

2022
فائز بتحدي
التأليف السريع ARAB

التحليل الكيميائي الآلي

Instrumental Chemical Analysis

د. عادل أحمد محمد سعيد



1445 هـ

2024 م

النحلل الكيمياءى الآلى

أألف

د. عااا أأما مأما سعىا

أساا الكىمىاء الأىواأألىة المأراك

كلىة العلموم-أامعة عاا

التحليل الكيميائي الآلي

جميع حقوق الطبع محفوظة ©

1445 هـ - 2024 م

الطبعة الأولى

اسم الكتاب: التحليل الكيميائي الآلي

د. عادل أحمد محمد سعيد

مقاس الكتاب: 7" * 10"

عدد الصفحات: 185

المدقق اللغوي: د. جميل محمد طربوش سعيد

التنسيق الفني: عدنان قلعه جي

رقم التسجيل الدولي ISBN :



arid.my | info@arid.my

رعاة الكتاب



المحفل العلمي الدولي
www.almahfal.org



منصة أريد العلمية
www.arid.my



جامعة أريد الدولية
university.arid.my



أكاديمية أريد لعلوم الفضاء والفلك
falak.arid.my



وقف الذكاء الاصطناعي
www.waqf.ai



القرية العلمية
sci-village.com



أبصر فايزر للمخيمات الافتراضية
www.abservisor.com



منصة الفتحة
www.fatiha.id



منصة أبناء العلماء
sos.arid.my



منصة قادرة
www.qadirah.com



أبصر للتعليم الإلكتروني
www.abser.org



بوابة فلسبي للدفع الإلكتروني
www.filspay.com



قَالَ تَعَالَى:

﴿يَرْفَعُ اللَّهُ الَّذِينَ ءَامَنُوا مِنكُمْ﴾

﴿وَالَّذِينَ أُوتُوا الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ﴾

المجادلة: ١١

بسم الله الرحمن الرحيم

بعدما اطلعت على كتاب "التحليل الكيميائي الآلي" ومحتوياته الذي قام بتأليفه زميلنا في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة عدن الأخ الدكتور عادل أحمد محمد سعيد أود الإشارة إلى ما يأتي:

وجدت أن الكتاب وضع بشكل مختصر ومبسط وغطى تقريبًا كل ما يحتاجه الطالب الجامعي في علم التحليل الآلي بطريقة حديثة وواضحة وسلسلة، يستطيع الطالب الجامعي الاستفادة منه بشكل كامل، حيث يعرض الكتاب الطرق والأجهزة الضرورية في علم التحليل الكيميائي الآلي الذي استخدمت فيه المعادلات والأشكال والرسوم التوضيحية الملونة وصور الأجهزة الحديثة المستخدمة في التحليل الآلي التي تسهل للطالب قراءتها ومتابعتها وفهمها من دون أي تعقيدات كثيرة، وهي التي غالبًا ما يواجهها الطلاب عند قراءتهم للكتب الجامعية وخاصة المتخصصة في علوم الرياضيات والعلوم التطبيقية والهندسية التي تأتي معظمها بالأسلوب الكثيف والمعقد. هذا الكتاب يمكن تدريسه في الكليات العلمية المختلفة لجامعة عدن، إلى جانب كلية العلوم، كليات التربية والصيدلة والزراعة والهندسة الكيميائية والبيئية.

إضافة إلى ذلك، وجدت أن عضو هيئة التدريس يستطيع تدريس مادة "التحليل الكيميائي الآلي" باستخدام هذا الكتاب من دون جهد كبير وتحضير متعب. كما أن طلاب الدراسات العليا (الماجستير والدكتوراه) ذات التخصصات والأبحاث العلمية التي تحتاج إلى التحليل الآلي لإجراء التحاليل العلمية الضرورية للحصول على نتائج للرسائل العلمية المختلفة سوف تجد أن هذا الكتاب قيمًا ومفيدًا جدًا، وسوف يساعدهم كثيرًا في فهم طرق التحليل الآلي للحصول على النتائج المرجوة لأبحاثهم. ولا ننسى أن كثيرًا من المتخصصين والباحثين والعاملين في المختبرات والمراكز البحثية يستخدمون أجهزة التحليل الآلي، سواء أكانت حكومية أم خاصة ستجد أن هذا الكتاب مفيد جدًا في فهم الجانب النظري، وأيضًا في تحليل البيانات الناتجة من تلك الأجهزة.

وفي الأخير أهني المؤلف على هذا العمل المتميز.

والله ولي التوفيق،،

أ.د. محمد صالح الكهالي
استاذ الكيمياء الفيزيائية

المحتويات

17مقدّمة الكتاب
18الفصل الأول- المفاهيم العامّة General Concepts
20أنواع الكيمياء التحليلية :Types of Analytical Chemistry
20التحليل النوعي أو الوصفي أو الكيفي Qualitative Analysis
20التحليل الكمي Quantitative Analysis
201- التحليل الوزني <i>Gravimetric Analysis</i>
212- التحليل الحجمي <i>Volumetric Analysis</i>
24الخطوات الأولية في التحليل First Steps in Analysis
24 تصنيف التّحليل الكيميائي الآلي : Classification of Instrumental Chemical Analysis
241- التّصنيف وفق كمّيّة العينة:
252- التّصنيف وفق هدف التّحليل:
253- التّصنيف وفق الخاصّيّة المقاسة:
25انبعاث الطاقة الضوئية Emission of Light Energy:
25امتصاص الطاقة الضوئية Absorption of Light Energy:
26الطرق الكهربائية:
26التحليل الكروماتوجرافي:
26طرق مختلفة أخرى <i>Other Methods</i> :
28 الفصل الثّاني- طرق الفصل الكيميائي Chemical Separation Methods
28من طرق فصل المواد:
28مبادئ الاستخلاص بالمذيبات
29اتزان الاستخلاص:

- 31: Extraction Systems أنظمة الاستخلاص
- 32: تطبيقات الاستخلاص
- 32: Chromatography Analysis التحليل الكروماتوجرافي
- 34 Gas Chromatography: كروماتوجرافيا الغاز
- 34: Carrier Gas (الغاز الحامل) الغاز الناقل
- 34: Sample Injection (حقن العينة) إدخال النموذج
- 35 الأعمدة
- 35 Detectors الكواشف
- 35 1- كاشف شعلة الهيدروجين
- 35 2- كاشف شعلة التأين (البلازما)
- 35 3- كاشف التوصيل الحراري
- 35 التحليل الوصفي وبارامترات الاحتجاز
- 36: (D) معامل التوزيع
- 36: زمن الاحتجاز (المكوث أو الاستبقاء)
- 36: (V_R) حجم الاحتجاز
- 36: حجم الاحتجاز النوعي
- 36: الاحتجاز النسبي
- 37: نظام معدل الاحتجاز
- 37 Gas Solid Chromatography (GSC) كروماتوجرافيا الغاز – صلب
- 37: التطبيقات
- 37 Partition Chromatography (Liquid-Liquid) كروماتوجرافيا التجزئية سائل – سائل
- 38 الساند الصلب
- 38 الطور السائل

38	عملية التجزئة (الأسس النظرية)
39	التطبيقات:
39	كروماتوجرافيا السائل في الأعمدة LC
39	كروماتوجرافيا سائل - صلب (الامتزاز):
39	صفات الطور المتحرك السائل في كروماتوجرافيا الامتزاز
40	التطبيقات:
40	الأساس العلمي الذي بنى عليه جهاز Gas Liquid Chromatography مع شرح مبسط لتركيب الجهاز
41	فكرة عمل جهاز GLC:
41	العوامل التي تؤثر على الفصل بواسطة GLC:
41	مكونات جهاز GLC:
42	التقدير الوصفي والكمي للعينات المفصولة Qualitative & Quantitative Analysis :
43	طريقة الكروماتوجرافيا عالية الكفاءة (عالية الأداء) للسوائل
43	High Performance Liquid Chromatography (HPLC):
47	الفصل الثالث- طرق الامتصاص الجزيئي في المجال المرئي وفوق البنفسجي
47	Uv-Vis Molecular Spectrophotometry Methods
47	طرق الامتصاص الجزيئي في المجال المرئي وفوق البنفسجي
49	قانون بير-لامبرت
50	الإثارة الإلكترونية
51	الأطياف الإلكترونية: Electronic Spectra
51	مكونات جهاز UV- Visible الأساسية
51	المصادر الضوئية:
52	خلية العينة Sample Cell :

52 Monochromator (موحد الطول الموجى) فارز الموجات
52 Detector الكشاف
53 المذىبات المستخدمة لتسجىل الأطىاف الإلكترونىة
53 أنواع أجهزة التحلىل الطىفى للأشعة المرئىة وفوق البنفسجىة
54 تطبىقات طىف الأشعة المرئىة وفوق البنفسجىة
56 النفاذىة والامتصاص
58 تحلىل مخلوط مكوّن من مادّتىن
60 كىف نختار الطول الموجى المناسب λ_{max} :
60 قصىور طرق التحلىل الطىفى:
61 Calibration Methods طرق التعىىر أو التقىىس
61 Standard Calibration Curve استخدام منحنى التعىىر القىاسى
63 Standard Addition Method استخدام طرىقة الإضافة القىاسىة
65 Methods of Quantitative Analysis طرق التحلىل الكىمى
65 Direct Method 1- طرىقة القىاس المباشر للمادة الماصّة
65 Absorbent Compound 2- طرىقة تكوىن مركب ماصّ
65 Indirect Methods 3- طرق غىر مباحرة
65 Replacment Methods (أ) طرق الاستبدال
66 Redox Reactions (ب) تفاعلات الأكسدة والاختزال
66 Catalytic Reactions (ج) التفاعلات المحفزة
66 Bleaching Methods (د) طرق تعتمد على اختفاء اللون
66 Determination of Excess Indicator (ه) طرق تعتمد على قىاس الكىمىة الزائدة من الكاشف
67 Spectrophotometric Titrations المعارىات الطىفىة

67	أهمّ مزايا المعايير الطيّفة:
69	طرق التحليل المعتمدة على تشتت الأشعة الضوئية Nephelometry & Turbidometry
70	الفصل الرابع- الانبعاث الجزيئي (التحليل الضيائي)
70	Molecular Emission (Molecular Luminescence)
73	التحليل التآلقي Fluorimetry
74	نظرية عمل مطياف التآلق
75	مكونات مطياف التآلق
	العوامل المؤثرة على شدة التآلق وتحليل البيانات Factors Affecting the Fluorescence
76	Spectroscopy & Data Analysis
76	1- تأثير التركيز Effect of Concentration
77	2- الاضمحلال أو الانطفاء التآلقي Fluorescence Quenching
77	3- تأثير الحرارة والمذيب Effect of Temperature & Solvent
77	4- تأثير الرقم الهيدروجيني Effect of pH
77	5- تأثير الأكسجين Effect of Oxygen
77	تحليل البيانات Data Analysis
78	طيف التآلق وطيف الإثارة Emission & Excitation Spectra
79	مميّزات التحليل التآلقي Advantages of Fluorescence Analysis
79	تطبيقات التحليل التآلقي Applications
80	التحليل الوميضي Phosphorimetry
82	بعض عيوب التحليل الضيائي
82	الخلاصة (انظر أيضًا جدول 8 وشكل 40)
86	الفصل الخامس- مطيافية تحت الحمراء IR Spectroscopy
86	نطاقات الأشعة تحت الحمراء

87	Infrared Spectrophotometer: جهاز طيف الأشعة تحت الحمراء
88	المصادر الضوئية:
89	تحضير العينات و أنواع الخلايا المستعملة
90	Theory النظرية
90	Types of Molecular Vibrations أنواع الاهتزازات الجزيئية
90	1. Stretching Vibrations الاهتزاز بالتمدد والانكماش
91	2. Bending Vibrations الاهتزاز بالانحناء
92	طريقة فحص العينات
92	1- العينات الغازية:
92	2- العينات السائلة:
93	3- العينات الصلبة:
94	الاستخدامات والتطبيقات
94	Infra-Red Spectra مطيافية تحت الحمراء
95	التحليل النوعي
95	Region Functional Groups منطقة المجموع الفعالة
101	Fingerprint Region منطقة بصمة الأصبع
101	Steps of Identification Process خطوات التعرف على عينة مجهولة
107	الفصل السادس- المطيافيات الذرية: الامتصاص، الانبعاث والتألق
107	Elemental Spectroscopy Absorption, Emission and Fluorescence
107	مقدمة
108	مراحل تكوين طيف الامتصاص أو الانبعاث عن طريق اللهب
	أولاً: الامتصاص الذري للعناصر بطريقة اللهب (Direct Flame Atomic Absorption)
110	(Aspiration Method)

- 110... Flameless Atomic Absorption 110... ثانياً: الامتصاص الذري للعناصر بطرق أخرى غير اللهب
- 110..... Graphite Furnace Method 110..... استخدام الأفران الكهربية
- 111.....Hydride Generation Method 111..... استخدام طريقة توليد الهيدريد
- 112..... Cold Vapor Method 112..... استخدام طريقة البخار البارد
- 113.....خطوات تحليل العناصر..... 113.....
- 114..... Single beam AAS 114..... 1- مطياف الامتصاص الذري أحادي الحزمة الضوئية
- 114..... Double beam AAS 114..... 2- جهاز الامتصاص الذري ثنائي الحزمة الضوئية
- 115.....مكونات مطياف الامتصاص الذري..... 115.....
- 115.....Light source 115..... 1- مصدر الضوء
- 117.....Sputtering 117..... أولاً: مرحلة الاختراق
- 117.....Excitation 117..... ثانياً: مرحلة الإثارة
- 117.....Emission 117..... ثالثاً: مرحلة الانبعاث
- 117.....Sample compartment 117..... 2- وحدة مقصورة العينة
- 118.....Nebulizer 118..... 1. المرذاذ
- 118.....Burner 118..... 2. الموقد
- 119.....Flame 119..... 3. اللهب
- 121.....Chopper 121..... 3- قاطع الضوء
- 122.....Monochromator 122..... 4- فارز الموجات
- 122.....Detector 122..... 5- الكشف
- 122.....Quantitative Analysis 122..... التقدير الكمي بواسطة مطياف الامتصاص الذري
- 123.....Sensitivity 123..... الحساسية
- 124.....Detection Limit 124..... حدود التقدير
- 125.....Preparation of Standard Solution 125..... تحضير المحاليل القياسية

127General Procedure الطريقة العامة للتقدير بمطياف الامتصاص الذري
128تجهيز العينات للتحليل بواسطة مطياف الامتصاص الذري
128طرق الهضم
1281. عملية الهضم الرطب أو الهضم بالأحماض Wet digestion
1292. عملية الهضم الجاف (الترميد) Dry digestion
129Chelation- extraction procedure طريقة الاستخلاص بالخطاف
130Chemical interference التداخلات الكيماوية أثناء التقدير
130Flame process المصدر الأول: عمليات الحرق في اللهب
131Matrix interference المصدر الثاني: تداخل نسيج العينة
131Stable compound formation المصدر الثالث: تكوين مركبات ثابتة
131Ionization interference المصدر الرابع: تداخل الأيونات
132Background interference المصدر الخامس: تداخل المذيب أو مواد أخرى غير العنصر
132Plasma البلازما
133مزايا وعيوب استخدام البلازما:
133البلازما المتولدة بالحث (ICP):
134خصائص الأداء
135تطبيق بلازما ارجون الحث المزدوج:
136مواصفات جهاز مطياف الحث المزدوج للبلازما:
136أجهزة بلازما الانبعاث الذري -مطياف الكتلة (ICP-MS)
137تعريف مطياف الكتلة (MS):
138استخداماته:
139مزايا وعيوب مطيافية الكتلة
140Electrochemical Analysis Methods الفصل السابع- طرق التحليل الكهروكيميائية

140	أولاً-طريقة التحليل الوزني الكهربائي
140	ثانياً-طرق التحليل الحجمي الكهروكيميائية
143	قوانين التحليل الكهربائي:
143	التحليل الكهربائي Electroanalysis
144	مكوّنات خلايا التحليل الكهربائي
145	التفاعلات الكيميائية
145	أنواع المواد الكهربائية
145	التطبيقات العملية للتحليل الكهربائي
145	طرق التحليل الكهروكيميائي Electrochemical Methods
145	1- الطرق الثابتة <i>Static Methods</i>
146	2- الطرق المتحركة <i>Dynamic Methods</i>
146	- الطرق الجهدية Potentiometric Methods
147	جهاز قياس الأس الهيدروجيني (شكل 71)
147	-الأقطاب الانتقائية
147	-الأقطاب الزجاجية
148	تعبير جهاز pH-meter والقطب الزجاجي
149	أولاً: الخطأ القاعدي:
149	ثانياً: الخطأ الحمضي:
149	المعايير الجهدية
150	تحديد نقطة التكافؤ
150	1- منحني الاشتقاق الأول <i>First derivative curve</i> :
150	2- منحني الاشتقاق الثاني <i>Second derivative curve</i> :
152	العلاقة بين القياسات الجهدية ومعادلة نيرنست

153	- كيف يتكون جهد قطب الدليل
153	- تطبيقات الطرق الجهدية
154	تعريف التوصيلية
155	قياس التوصيلية
155	مزايا وعيوب قياس الموصلية
155	وحدات الموصلية
156	قانون أوم والوحدات
157	العوامل المؤثرة على التوصيلية
158	المعايرات التوصيلية Conductometric Titrations
158	أهميتها
159	طريقة الفحص
159	معايرة الجهاز
159	الخلايا(الأقطاب)
160	الجهاز المستخدم
160	تطبيقات طريقة التحليل بواسطة التوصيلية
161	محددات استخدام طرق قياس التوصيلية
162	الخلاصة
163	الملاحق
175	المصادر

تقديم منصة أريد العلمية

الحمد لله الذي أنزل كتابه، ولم يجعل له عوجاً، وجعل السماء سقماً وبروجاً، والصلاة والسلام على رسوله الذي أرسله للعالم بشيراً ونذيراً وسراجاً، وعلى آله وصحبه أجمعين.. أما بعد:

إنّ فوز هذا الكتاب في "تحدي التأليف السريع خلال 24 ساعة" الذي نظّمته منصة أريد العلمية خلال الفترة من 1 إلى 3 تموز 2023، والإعلان عن نتائجه في فعاليات حفل ختام المحفل العلمي الدولي الثالث عشر يوم 3 نوفمبر 2023، يُعد شهادة على التزام المنصة بدعم العلم والمعرفة.

هذا الكتاب، بعنوان "التحليل الكيميائي الآلي"، يقدم رؤية معمقة لفهم وتطبيق المفاهيم الأساسية في مجالات متنوعة كالكيمياء التحليلية وطرق الفصل الكيميائي ومطيافية تحت الحمراء وغيرها من العلوم التي تتطلب التدقيق والفهم العميق.

يبدأ الكتاب بمقدمة توضح أهمية الكيمياء التحليلية وأنواع التحاليل المختلفة مثل التحليل النوعي والكمي، ويتطرق إلى تقنيات متقدمة مثل التحليل بالكروماتوغرافيا والامتصاص الجزيئي، ويختتم بمناقشة التقنيات المتقدمة في الكيمياء الكهروكيميائية.

إنّ التزام منصة أريد العلمية بتعزيز البحث العلمي ودعم المؤلفين الشباب يُظهر جلياً في تنظيم هذا التحدي الذي يُعطي الفرصة للمبدعين لإظهار قدراتهم وتسليط الضوء على مهاراتهم في الكتابة العلمية الرفيعة. ونأمل أن يكون هذا الكتاب مصدر إلهام للباحثين والطلاب على حد سواء لاستكشاف مزيد من الموضوعات العلمية والابتكار فيها.

وفي الختام، نسأل الله -تعالى- أن يجعل هذا العمل خالصاً لوجهه الكريم، وأن ينفع به؛ ليكون منارةً هاديّةً يضيء للآخرين مسالك العمل التطوعي، وممراتٍ للإبداع والابتكار فيه، وأن يُوفّقنا إلى ما يحبّ ويرضى، وما توفّقنا إلا بالله العليّ العظيم.

د. سيف السويدي

رئيس منصة أريد العلمية

مقدمة الكتاب

بسبب افتقار المكتبة العربية من المراجع والأدبيات العلمية المصاغة باللغة العربية ومن خلال تجربتي الطويلة في تدريس مساقات الكيمياء التحليلية وغيرها من فروع الكيمياء ظهرت الحاجة إلى إعداد هذا الكتاب لتزويد الطالب العربي بالمعلومات المتعلقة بجوانب التحليل الكيميائي الآلي.

جاءت مفردات هذا الكتاب منسجمة مع مفردات مساق كيمياء التحليل الآلي (باختلاف مسمياتها) المأخوذ في كليات التربية والعلوم والصّيدلة والمختبرات الطبّية والزّراعة، وهو بذلك يعدّ مرجعاً مهمّاً للطلّاب الدّارسين في هذه الكليّات ولمن أراد الاطلاع على أساسيات التحليل الآلي.

وعلى الرّغم من محدوديّة هذا الكتاب (احتوائه على سبعة فصول فقط) إلّا أنّه يغطّي الكثير من المفاهيم التي يحتاجها الطّالب والباحث معاً عند دراستهم النّظرية أو قيامهم بالتّجارب العمليّة باستخدام التّقنيّات والطّرق المذكورة في الكتاب.

تمّ الاعتماد في هذا الكتاب على الأساس العلمي الرّصين من خلال كتابته بلغة عربيّة فصحيّ سهلة في جملها وتعبيراتها، وباستخدام المصطلحات العلميّة المتعارف عليها مزدوجة بترجماتها الإنجليزيّة وهذا يتناسب مع مستوى الطّالب المبتدئ لفهم وإدراك المادّة العلميّة.

تمّ تقسيم الكتاب إلى سبعة فصول، استعرضت المبادئ العامّة للكيمياء التحليليّة والتحليل الآلي وأنواع وطرق التحليل والفروقات والميزات لها.

كما اشتمل الكتاب على الملاحق والمراجع المرتبطة بموضوع الكتاب.

وفي الختام أسأل الله العليّ القدير أن يكون هذا الكتاب عوناً لطلّابنا الدّارسين والباحثين وسأكون شاكرًا لكلّ من يقدّم لي آراءه ومقترحاته حول عرض المادّة، أو تسلسلها وكلّ ما من شأنه الارتقاء بمستوى هذا الكتاب.

وبالله التّوفيق

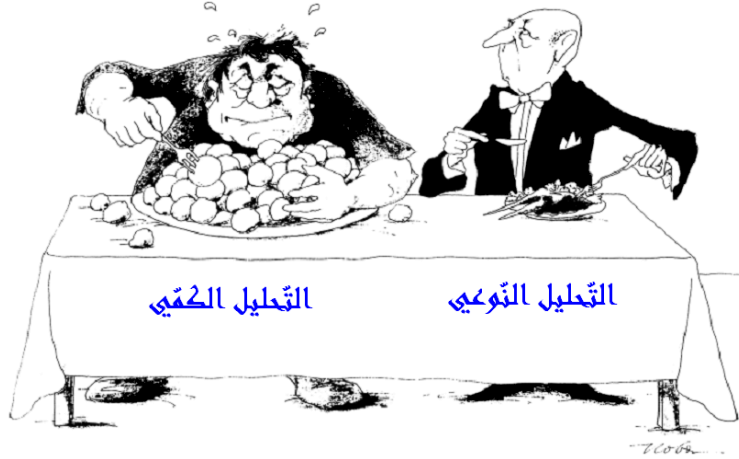
المؤلّف

2023م

الفصل الأول- المفاهيم العامة General Concepts

تتضمّن الكيمياء التحليلية الطّرق والأدوات اللازمة لفحص المواد بغرض الإجابة على أربعة أسئلة مهمّة: ماذا؟، أين؟، كم؟، وكيف ترتيب البناء أو الشّكل؟

الكيمياء التحليلية هي فرع من علم الكيمياء يهتم بالتقدير النوعي والكمي (شكل 1) للعناصر أو المركبات المكونة للمادة المراد تحليلها.



شكل (1): صورة تعبيرية للفرق بين التحليل النوعي والكمي

وينقسم هذا الفرع إلى عدة طرق وأساليب يمكن استخدامها ولكل منها استخداماته وأهميته منها:

- التحليل النوعي Analysis Qualitative.
- التحليل الكمي Quantitative Analysis.
- التحليل الحجمي Volumetric Analysis.
- التحليل الوزني Gravimetric Analysis.
- التحليل الحراري Thermal Analysis.
- التحليل الطيفي Spectroscopy Analysis.
- التحليل الكهربائي Electrochemical Analysis.

ويمكن لبعض هذه الطرق أن تكتشف وجود مركّب أو العناصر وبحساسية عالية قد تصل إلى تركيز أقلّ من جزء من بليون ppb.

موضوع الكيمياء التحليلية ومهامها Analytical Chemistry Subjects & Disciplines

إنّ طرق التحليل النوعي والتحليل الكمي متنوعة جدًا. ولهذا يمكن أن تدرس مادة ما بطرق مختلفة. ويطلق اسم الكيمياء التحليلية على العلم الذي يختص بطرق التحليل. وبمعنى أوسع، فإن الكيمياء التحليلية علم لا يقتصر على طرق تحليل تركيب عينة مراد تحليلها، بل يشمل أيضًا طرق الدراسة الكيميائية المتعددة الجوانب للمواد المحيطة بنا على الأرض والكواكب التي نستطيع مراقبتها.

وتساعد الكيمياء التحليلية على حلّ العديد من المسائل، منها:

✓ إيضاح طبيعة العينة المدروسة أو المادّة المحلّلة (Analyte)، أي إثبات ما إذا كانت المادة المعنية من منشأ عضوي أو لا عضوي.

✓ تحديد أشكال وجود المكونات المستقلة في العينة (مثال وجود S^0 ، أو S^{-2} ، أو SO_3^{-2} ، أو SO_4^{-2}) ودرجة أكسدة العناصر Fe^{+2} ، أو Fe^{+3} ، و Cr^{+2} ، أو Cr^{+3} ، وغيرها).

✓ تعيين تركيب وكمية كل من المكون الرئيس (الذهب على هيئة فلز مثلاً) والشوائب الغريبة فيه (النحاس والفضة في عينة الذهب مثلاً)، وكذلك كمية الشوائب الدقيقة (أي الموجودات بكميات ضئيلة جدًا) وتوزعها المحلي في عينات عالية النقاوة (كالبورون في الجرافيت والحديد وأشباه الموصلات وغيرها).

✓ تعيين صيغة مركب مجهول (كمعدن ما أو مادة مصطنعة من جديد أو مستحضر دوائي مستخلص من النبات وما شابه ذلك).

✓ الكشف في المركب المعني عن عناصر تركيبية معينة ومن ثم تحديد بناء هذا المركب (الكشف في المركب المدروس عن مجموعات هيدروكسيدية، أو كربوكسيلية، أو روابط ثنائية، أو شقوق هيدروكربونية معينة أو ما شابه ذلك).

تشكّل الكيمياء التحليلية جزءًا من علم الكيمياء، وذلك إلى جانب الكيمياء العامة والكيمياء غير العضوية والكيمياء العضوية والكيمياء الفيزيائية.

ومادة الكيمياء التحليلية هي نظرية وتطبيق طرق التحليل المختلفة. أما مهماتها فهي الآتي:

- التطوير المتعدد الجوانب لنظرية طرق التحليل،
- تحسين طرق التحليل الحالية وتعليلها علمياً،
- وضع طرق جديدة في التحليل تتفق ومتطلبات العلم المتطور والصناعة الحديثة،
- تحليل المواد الطبيعية والوسط المحيط (الجو وغلاف الأرض المائي واليابسة) وكذلك المواد التكنيكية،

- تأمين رقابة كيميائية تحليلية على الصناعة والأبحاث العلمية في مجال الكيمياء والصناعة الكيميائية والكيمياء الحيوية والكيمياء الزراعية والكيمياء الجيولوجية والميتالورجيا والبيولوجيا والطب وغيرها.

أهمية الكيمياء التحليلية *Importance of Analytical Chemistry*:

تقوم الكيمياء التحليلية في كثير من العلوم بدور مهم، وكذلك فهي لا غنى عنها أساسًا في علم الحياة، إذ يستفاد من التقنية التحليلية في دراسة المواد الحية وعمليات التمثيل الغذائي وغيرها، ولا يستطيع الأطباء تشخيص الأمراض دون الاستناد إلى نتائج التحليلات اللازمة لذلك. كما نجد أن تقسيم المعادن جاء بعد معرفة تامة بالمكونات الكيميائية له. ولا يستطيع الفيزيائيون تشخيص نواتج تصادم الدقائق ذات الطاقة العالية بدون استخدام التقنية التحليلية في الصناعة الحديثة. إن قيمة المواد الخام ومدى نقاوة منتج صناعي وملاءمته للاستعمال والسيطرة على العمليات الصناعية في مرحلة أو أكثر تحتاج إلى معرفة الكيمياء التحليلية للتأكد من جودة الإنتاج الصناعي.

أنواع الكيمياء التحليلية *Types of Analytical Chemistry*:

التحليل النوعي أو الوصفي أو الكيفي *Qualitative Analysis*

هو مجموعة العمليات التي يتم فيها الكشف عن تركيب المواد أو المركبات أو العناصر الداخلة في تركيب مادة معينة أو خليط من المواد سواء أكان في الحالة الصلبة أو محلول في مذيب معين ولا يتعرض هذا التحليل إطلاقًا إلى كميات هذه المكونات. وهو الذي يهتم بالمظهر الخارجي للمركب مثل اللون والرائحة والطعم

التحليل الكمي *Quantitative Analysis*

ويبحث في تقدير كميات المكونات أو العناصر الداخلة في تركيب المركب الكيميائي أو الخليط، ويتبين من هذا أن التحليل النوعي لمادة مجهولة التركيب يسبق عادة التحليل الكمي لها؛ لأنه لا يجوز تقدير مادة معينة تقديرًا كميًا ما لم يتأكد من وجودها وصفيًا. ويشمل التحليل الكمي على:

1- التحليل الوزني *Gravimetric Analysis*

ويتم التحليل الكمي بالوزن بترسيب المادة وتقديرها كميًا في هيئة عنصر منفرد أو مشتق معين معروف التركيب يفصل عن المحلول بالترسيب أو الطرد المركزي ثم غسله وتجفيفه ووزنه، فيحسب وزن المادة المراد تقديرها من معرفتنا لوزن الراسب وتركيبه بدقة. فمثلا يمكن تعيين نسبة الكلور في ملح الطعام مثلا بإذابة وزن معين من الملح في الماء ثم إضافة محلول نترات الفضة إليه فيترسب على شكل كلوريد الفضة، ثم يرشح الراسب ويغسل ويجفف ثم يوزن لمعرفة كمية الكلور ونسبته في الملح، ويضم التحليل الوزني الطرق التي يتم فيها تقدير أوزان المواد أو بعض مكوناتها بطريقتين هما:

1. الطريقة المباشرة Direct Method

وفيها يتم تحديد قياسات الأوزان لنواتج العملية التحليلية المعروفة التركيب. مثل عملية الترسيب . Precipitation processes

• الطريقة غير المباشرة Indirect Method

إذ تحدد بواسطتها قياسات الأوزان المفقودة أو الناقصة في الوزن بوصفها نتيجة لخاصية التطاير Volatilization بالعينة.

2- التحليل الحجمي Volumetric Analysis

تستعمل في هذه الحالة طرق مباشرة وغير مباشرة لتعيين أوزان المواد أو بعض مكوناتها وتشمل هذه الطرق ما يأتي:

• طريقة المعايرة الحجمية:

وتتضمن استعمال محاليل ذات تراكيز معلومة وقياس حجوم مثل هذه المحاليل التي تتفاعل كميًا مع محلول المادة المراد تقديرها لحد نقطة معينة تسمى نقطة التكافؤ أو نقطة انتهاء التفاعل التي يمكن الكشف عنها بواسطة الأدلة التي تتضمن تغيرًا حادًا في خواص المحلول كاللون أو التعكير الذي تلحظهما بالعين المجردة أو تقاس بالطرق الكيميائية الفيزيائية كقياس فرق الجهد أو التوصيل الكهربائي. ويسمى المحلول المعلوم التركيز بالمحلول القياسي وهو المحلول الذي يحتوي حجم معين منه على وزن معلوم من المادة المذابة. أما عملية إضافة المحلول القياسي من السحاحة إلى حجم معين من محلول المادة المجهولة التركيز في الدورق المخروطي أو العكس حتى يتم التفاعل فتسمى بعملية المعايرة. ومن قوانين التكافؤ الكيميائي وتحديد حجم المحلول القياسي المستعمل في المعايرة نستطيع أن نعين وزن المادة المجهولة أو النسب الوزنية لما فيها من مكونات سواء أكان بطرق مباشرة أو غير مباشرة.

• التحليل الغازي:

وتقاس بهذه الطريقة كمية الغازات المستهلكة وفيه تقدر المادة بتقدير حجم الغاز الذي قد يكون هو المادة المراد تقديرها أو ناتجًا عن تفاعل تلك المادة مع مواد أخرى بحيث تعطي غازًا يمكن تقديره. ويجب ألا يفهم بأن عمليات التحليل الكمي والنوعي لا يمكن أن تتم إلا عن طريق التفاعلات الكيميائية. وعمليات الفصل بالطرق الطبيعية لها أثرها الواضح في بناء أكثر مراحل التحليل الكروماتوجرافي لمكونات الخليط ثم يلي ذلك التمييز بطرق كيميائية. ومع أن طرق التحليل الحجمي تتطلب توفر شروط وخبرة لتجاوز الأخطاء أو العيوب فأنها تفضل في التطبيق العملي والاستعمال على طرق التحليل الوزني؛ على الرغم من دقة النتائج التي يمكن الحصول عليها عند استعمالها لكنها تتركز وتستغرق وقتًا طويلًا لإتمام التحليل،

التحليل الكيميائي الآلي

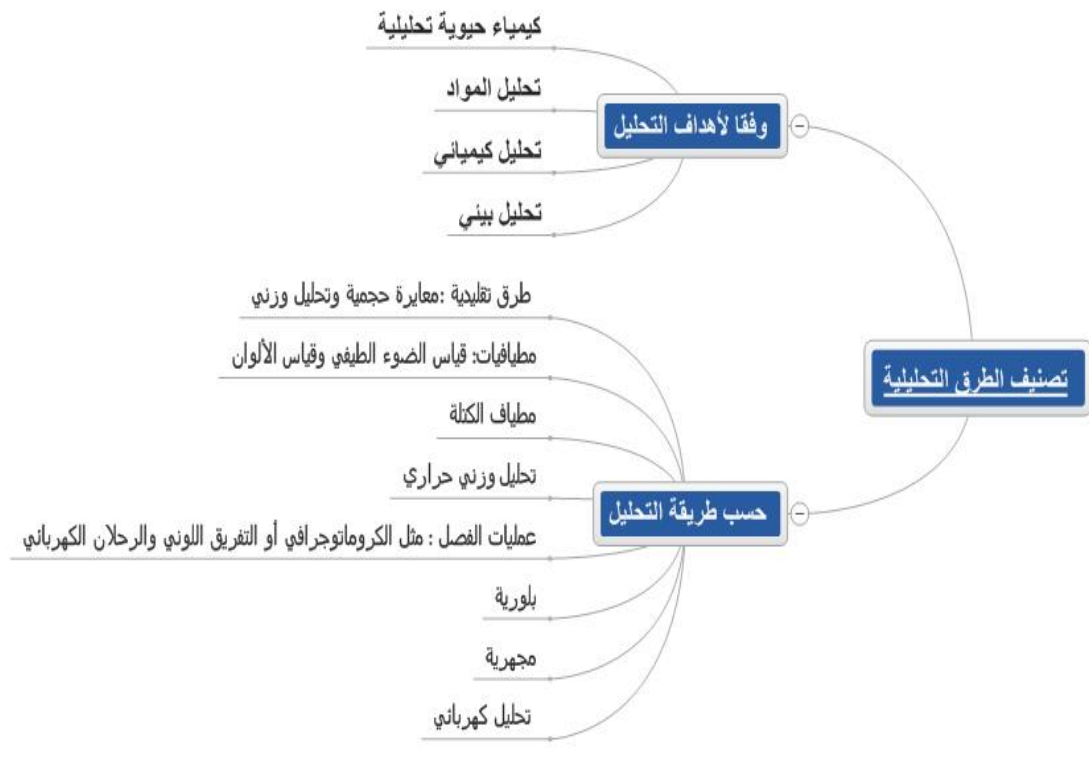
قد يتجاوز الانتظار للحصول على نتائجها عدة ساعات أو أيام، وهو ما لا يتفق والحاجة العملية خاصة في السيطرة الكيميائية على العمليات الصناعية لتوجيه التفاعلات إلى الوجهة الصحيحة للحصول على نتائج ذات مواصفات عالية الجودة.

التحليل الكيميائي الآلي هو تطور للكيمياء التحليلية، وعلى ذلك يفترض أن يكون الطالب ملماً بالمفاهيم الرئيسة للكيمياء التحليلية والحسابات الكيميائية.

المجالات الأساسية للتحليل الكيميائي الآلي هي طرق التحليل الطيفي (سبكتروفوتوميتر، الامتصاص الذري)، وطرق التحليل الكهروكيميائية (مثل مقياس pH وطرق الفصل (مثل الهجرة الكهربائية Electrophoresis و الكروماتوجرافيا). أما غاية أو استخدامات التحليل الكيميائي الآلي فهي التحليل الكيفي والتحليل الكمي.

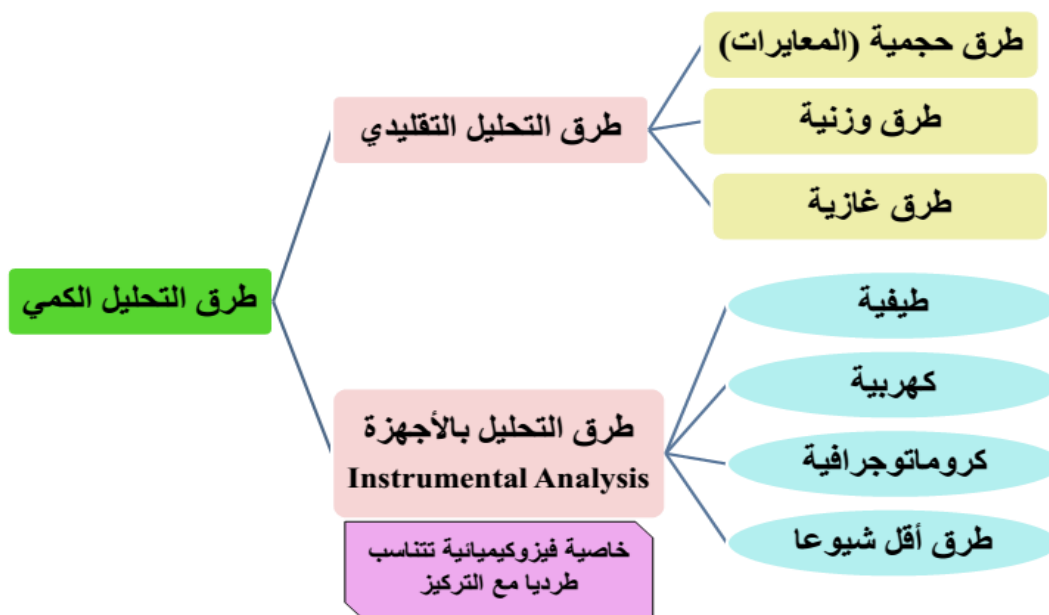
ملخص تصنيف الطرق التحليلية

يمكن تلخيص طرق التحليل كما في المخطط الآتي:



شكل (2): مخطط توضيحي لطرق التحليل

ينقسم التحليل الكمي إلى قسمين أساسيين (شكل 3):



شكل (3): طرق التحليل الكمي

ويوضّح الجدول الآتي أهم طرق التصنيف اعتمادًا على طريقة التحليل:

جدول (1): أهم الطرق التحليلية

التصنيف العام	التصنيف الدقيق	طريقة العمل ، طريقة القياس ، الكمية المقاسه
كميا	مباشر	وزن كمية من المادة
	غير مباشر	فقدان وزن المادة نتيجة لتطاير جزء من المكونات مع الوزن
حجميا	طرائق التسحيح	تحديد حجم المادة المستهلكة في التسحيح
	حجم الغاز	تقدير حجم الغاز المتكون أو المستهلك
بصرية (ضوئية)	مطياف الانبعاث	انبعاث الفوتونات بعد امتصاص الضوء
	مطياف الامتصاص	امتصاص الإشعاع بواسطة المكونات (المادة المراد قياسها)
	الاستقطابية	قياس دوران الضوء بواسطة المحلول
	التألق الكيميائي	قياس معامل الانكسار خلال المحلول
التحليل الكهربائي	التعكيرية والضبابية	قياس كمية الضوء المستطار بواسطة المكونات
	فرق الجهد	قياس فرق الجهد بين الخلية ومكونات المحلول
	التوصيلية	قياس مقاومة مكونات المادة
	كولومترية	قياس كمية التيار اللازمة للتفاعل
أخرى	بولاروغرافيا	قياس التيار المصاحب لتفاعل كيميائي
	مقياس الكتلة	قياس وزن المادة إلى الشحنة
	الأشعة السينية	انبعاث الأشعة السينية من مواد لها القابلية على امتصاص هذه الأشعة
	الإشعاعية	الانحلال الإشعاعي للمكونات (للعينة)
	الحرارية	تغير الصفات الفيزيائية مع الحرارة

يمكن أيضًا أن نضع تصنيف عام لطرق التحليل الكيميائي وميزاتها كما يأتي:

جدول (2): الطرق التحليلية وميزاتها

طرق التحليل الآلي Instrumental Methods	طرق التحليل التقليدي Classical Methods
محاسن طرق التحليل الآلي:	محاسن طرق التحليل التقليدي:
1- سرعة القياس تستغرق 1/100 من الثانية.	1- بساطة العمل.
2- كمية قليلة من العينة تكون كافية للتحليل.	2- رخص الأدوات المستعملة فيها.
3- التعامل مع المركبات أو المكونات المعقدة.	3- لا تحتاج إلى خبرة.
4- ذات حساسية عالية.	
5- نتائج مضبوطة ومعتمدة.	

الخطوات الأولية في التحليل First Steps in Analysis

- 1- اختيار طريقة التحليل المناسبة.
- 2- أخذ عينة تمثل مكونات المادة الأصلية المراد تحليلها.
- 3- تحضير العينة للتحليل (تحويل العينة إلى شكل مناسب للتحليل).
- 4- اختيار مذيب مناسب للعينة في حالة الحاجة إلى تحضير محاليل.
- 5- عزل العينة تحت الدراسة وذلك لمنع حدوث تداخلات.

تصنيف التحليل الكيميائي الآلي Classification of Instrumental Chemical Analysis :

1- التصنيف وفق كمية العينة:

يمكن تصنيف طرق التحليل الآلي إلى عدة أصناف اعتمادًا على الأساس المتبع في عملية التصنيف فمثلًا تصنف استنادًا إلى كمية وحجم العينة الخاضعة للتحليل كما يأتي:

جدول (3): تصنيف طرق التحليل الآلي حسب كمية العينة المأخوذة

الطريقة	وزن العينة (mg)	حجم العينة (μL)
ماكروية Macro	أكبر من 1000	أكبر من 1000
ميسوية Meso	أكبر من 100	أكبر من 100
شبه مايكروية Semimicro	10-100	50-100
مايكروية Micro	1-10	أقل من 50
تحت مايكروية Ultramicro	أقل من 1	--

2- التّصنيف وفق هدف التّحليل:

استنادًا إلى الغاية من التحليل إلى:

1- طرق التحليل النوعي الوصفي.

2- طرق التحليل الكميّ.

3- التّصنيف وفق الخاصيّة المقاسة:

تقدر المادة بقياس بعض من خواصها الفيزيائية أو الكيميائية مثل الكثافة واللون ومعامل الانكسار والتوصيلة الكهربائية والتغيرات الحرارية والكهربائية... الخ. وتعتمد هذه الطرق أساسًا على القياسات الآتية:

انبعاث الطاقة الضوئية Emission of Light Energy:

يتضمن هذا القياس إثارة المادة إلى مستويات عالية من الطاقة بالطاقة الضوئية أو الكهربائية ثم رجوعها إلى مستوى طاقة منخفض فينبعث منها من الطاقة الممتصة وتكون مقياسًا لكمية المادة وذلك بواسطة الطرق الآتية:

أ - طرق تسجيل الطيف الانبعاثي (Emission Spectrography)، حيث تثار المادة باستخدام القوس الكهربائي.

ب- المطياف الفوتومتري باللهب (Flame Photometry)، حيث تثار المادة باستخدام أنواع مختلفة من اللهب وبعد رجوع المادة إلى حدود طاقة منخفضة تقاس كمية الضوء المنبعثة.

ج- وميض الأشعة السينية (X-Ray Fluorescence) حيث تثار المادة بأشعة سينية ذات طول موجي معين وبعد رجوعها إلى حالة طاقة منخفضة تقاس الأشعة المنبعثة وهي التي تقوم بتمييز العنصر.

امتصاص الطاقة الضوئية Absorption of Light Energy:

ويتضمن قياس كمية الطاقة الضوئية عند طول موجة معينة تمتصها المادة المراد تحليلها، ولهذا يمكن استخدام ما يأتي:

أ - الطرق الطيفية اللونية.

ب - الطرق الطيفية في المنطقة فوق البنفسجية.

ج - الطرق الطيفية في المنطقة تحت الحمراء.

د - طريقة الأشعة السينية.

هـ - الرنين النووي المغناطيسي: تتضمن هذه الطريقة التفاعل بين موجات الراديو وأنوية الذرات التي تكون في مجال مغناطيسي.

الطرق الكهربية:

أ - التحليل بطريقة التوصيل الكهربائي حيث يقاس التغير في معامل التوصيل الكهربائي لمحلول النموذج.

ب - التحليل بقياس فرق الجهد حيث يقاس الجهد الكهربائي المتغير في أثناء التفاعل عند وضع القطب في المحلول ويمكن معرفة انتهاء التفاعل ومن ثم يمكن حساب تركيز المواد المتفاعلة.

ج- التحليل بقياس الكمية الكهربية حيث تقاس الكمية الكهربية بالكولوم اللازمة لإكمال التفاعل الكهروكيميائي.

د - البولاروجرافيا حيث تقاس قيمة التيار الكهربائي حيث تتناسب مع تركيز المادة التي تختزل أو تتأكسد في تفاعل كهروكيميائي عند القطب المايكروني.

التحليل الكروماتوجرافي:

يعتمد هذا النوع من التحليل على اختلاف المواد بعضها عن بعض في ميلها للامتزاز أو التجزئة أو التبادل خلال سطح مغلف بمذيب مناسب أو خلال مادة كيميائية ومن ثم يمكن أن تنفصل تلك المواد، وتنقسم طرق التحليل الكروماتوجرافي إلى:

- كروماتوجرافيا الادمصاص: ويقصد به التحليل الكروماتوجرافي عن طريق الادمصاص على السطح.
- كروماتوجرافيا التبادل الأيوني: ويقصد به التحليل الكروماتوجرافي عن طريق تبادل الأيونات بين مادة التقدير وبين أيونات السطح الذي يحدث عليه عملية التبادل وهي مادة كيميائية راتنجية.
- كروماتوجرافيا التجزئة: ويقصد به التحليل الكروماتوجرافي عن طريق الفصل التجزيئي لمخلوط من عدة مواد وتنقسم هذه الطريقة إلى كروماتوجرافيا العمود بالتجزئة ويتم فيها التحليل على عمود معبأ بمادة معينة.
- كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة: وفيه يتم التحليل الكروماتوجرافي بالادمصاص أو التوزيع على ألواح زجاجية تنثر عليها مادة مسامية يجرى عليها الفصل والتحليل.
- كروماتوجرافيا الأداء الفائق للسوائل HPLC .

طرق مختلفة أخرى *Other Methods*:

- التحليل باستخدام البولاروميتر: يقاس مقدار الانحراف الناتج عند مرور الضوء المستقطب خلال المحلول.
- التحليل بقياس انكسار الضوء: يقاس معامل الانكسار الذي يقوم بتعيين التركيب الكيميائي للمخيط.

النخليل الكيمياء الآلي

- مطياف الكتلة: يمكن بهذه الطريقة قياس النسبة بين شحنة كتلة أيونات مختلفة ناتجة من تكسير جزيئات كبيرة ومنه يمكن إيجاد الوزن الجزيئي والتركيز.
- التوصيل الحراري: وفيه يقاس التوصيل الحراري ويستدل منه على تركيب المادة.
- طرق تحليل المواد المشعة: وفيه تشع المادة لتصبح ذات نشاط إشعاعي ثم تعد الأشعة أو الجسيمات المتدفقة منها لغرض تقديرها كميًا.

الجدول 4 يتضمن مقارنة بين أهم الطرق المستخدمة وبعض الخواص والفروقات فيما بينها

جدول (4): مقارنة بين طرق التحليل المختلفة لعينات بتراكيز مولارية

اسم الطريقة	الحساسية التقريبية (mol/L)	السرعة	تستخدم لتقدير عينات
1	Gravimetry القياس الوزني	بطيئة	غير عضوية
2	Titrimetry المعايرة	متوسطة	عضوية، غير عضوية
3	Potentiometry فرق الجهد	سريعة	غير عضوية
4	طرق التحليل الكهربائي الأخرى Electrogravimetry, Coulometry	بطيئة-متوسطة	عضوية، غير عضوية
5	Voltammetry الفولتامترية	متوسطة	عضوية، غير عضوية
6	Spectrophotometry الطيفية	سريعة-متوسطة	عضوية، غير عضوية
7	Fluorometry التفلور	متوسطة	عضوية
8	Atomic Spectroscopy الطيف الذري	سريعة	غير عضوية، عناصر عديدة
9	Chromatography الكروماتوجرافيا	سريعة-متوسطة	عضوية، عناصر عديدة
10	Kinetic methods الطرق الحركية	سريعة-متوسطة	عضوية، غير عضوية، وإنزيمات

الفصل الثّاني- طرق الفصل الكيميائي Chemical Separation Methods

في طرق التّحليل توجد طرق انتقائيّة ولكن الكثير منها غير انتقائي، وهذا يعني أن التداخلات شائعة في معظم طرق التحليل.

يمكن التخلص من التداخلات عن طريق استخدام طرق فصل معيّنة لفصل المواد المتداخلة عن المادة المراد تقديرها أو لفصل المواد المراد تقديرها بعضها عن بعض.

أهميّة الفصل تكون عند تحليل مكونات عيّنة ما كمّيًا أو كيفيًا كذلك عند دراسة التركيب الكيميائي والخواص الفيزيائيّة لمادة ما حيث يجب أن يحصل على تلك المادة نقيّة وخالية من الشوائب.

من طرق فصل المواد:

- 1- التّقطير.
- 2- الدّيلزة (الأسموزيّة والانتشار).
- 3- التّبلور.
- 4- التّسامي.
- 5- التّرسيب الكيميائي.
- 6- التّرسيب الكهربائي.
- 7- التّبادل الأيوني.
- 8- الاستخلاص بالمذيبات.
- 9- الطّرق الكروماتوجرافيّة (طرق الاستشراب).
- 10- الهجرة الكهربائيّة.

وتعتمد طرق الفصل على وجود اختلاف في خاصيّة واحدة أو أكثر من الخواصّ الفيزيائيّة والكيميائيّة للمواد المراد فصلها. من هذه الخواصّ: الدّوبان، الامتزاز على سطح نشط، درجة الغليان، التّبادل الأيوني، حجم الجزيئات.

مبادئ الاستخلاص بالمذيبات

عند إضافة مذيب إلى مذيب آخر لا يمتزج معه فإن المذيب ذو الكثافة الأعلى سيشكل الطبقة السفلى (شكل 4).

يشترط في المذيب العضوي المستعمل في الاستخلاص:

- 1- أن يكون مذيبيًا جيّدًا للمذاب المراد استخلاصه.
- 2- أن ينفصل عن الماء بسرعة وبشكل كامل إذا ترك المخلول ليستقر.

الوزن النوعي للمذيب العضوي = كثافة المذيب العضوي \ كثافة الماء.

أمثلة المذيبات العضوية التي تستخدم في الاستخلاص:

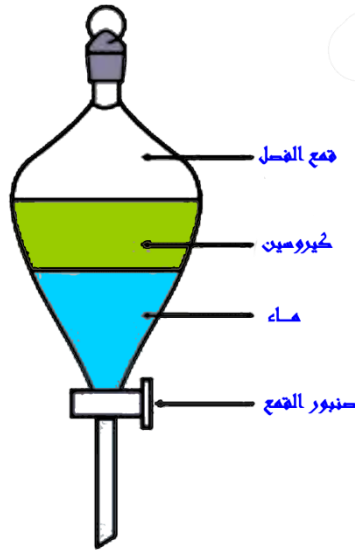
الكلوروفورم CHCl_3 (الوزن النوعي = 1.49).

رابع كلوريد الكربون CCl_4 (الوزن النوعي = 1.59).

البنزين C_6H_6 (الوزن النوعي = 0.88).

ثنائي ايثيل الايثر $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ (الوزن النوعي = 0.71).

أيزوبوتيل الكيتون $\text{CH}_3\text{COCH}_2(\text{CH}_3)_2$ (الوزن النوعي = 0.8).



شكل (4): الاستخلاص بالمذيبات باستخدام قمع الفصل - المذيب الأكثر كثافة سيقع أسفل القمع

اتزان الاستخلاص:

يشترط في التحليل الكيميائي أن يكون الاستخلاص تامًا.

إذا كان لدينا محلول مائي للمذاب A و أضفنا اليه مذيب عضوي لا يمتزج بالماء و بعد الرج والوصول إلى حالة الاتزان فإن التراكيز النسبية للمذاب في كل طبقة تكون ثابتة وتسمى نسبة التوزيع التركيزي Concentration distribution ratio (D_c).

= التركيز المولاري للمذاب في الطبقة المائية / التركيز المولاري للمذاب في الطبقة العضوية

$$D_c = \frac{[A]_o}{[A]_w}$$

Molarity = no. mmoles / volume(mL)

$$D_c = \frac{(mmoles A)_o / V_o}{(mmoles A)_w / V_w} = \frac{(mmoles A)_o \times V_w}{(mmoles A)_w \times V_o}$$

عدد ملليمولات المذاب في الطبقة العضوية = (mmoles A)_o.

عدد ملليمولات المذاب في الطبقة المائية = (mmoles A)_w.

حجم المذيب العضوي المستخدم بالمليتر = V_o.

حجم المذيب المائي المستخدم بالمليتر = V_w.

نسبة التوزيع الكتلي (D_m) mass distribution ratio

هي نسبة كمية المذاب في الطبقة العضوية إلى كميته في الطبقة المائية.

$$D_m = \frac{(mmoles A)_o}{(mmoles A)_w}$$

$$D_c = \frac{(mmoles A)_o \times V_w}{(mmoles A)_w \times V_o}$$

$$D_c = D_m \frac{V_w}{V_o}$$

- يمكن حساب جزء المذاب الذي لم يستخلص F (أي المتبقي في الطبقة المائية).

$$F = \frac{(mmoles A)_w}{(mmoles A)_o + (mmoles A)_w} = \frac{1}{D_m + 1}$$

الاستخلاص التكراري Multiple batch extraction هو تكرار الاستخلاص بعدد n من المرات بحيث

يستخدم كمية جديدة من المذيب العضوي في كل مرة.

$$F = \frac{1}{(D_m + 1)^n}$$

الخليل الكيميائي الآلي

تحسب النسبة المئوية للمذاب المستخلص Percent extracted (كفاءة الاستخلاص) %E في حالة تكرار الاستخلاص بعدد n من المرات عن طريق طرح الجزء المتبقي من المذاب في الطبقة المائية من واحد و ضرب الناتج في 100 كما يأتي:

$$\%E = 100 \left[1 - \frac{1}{(D_m + 1)^n} \right] = \frac{100 D_c}{D_c + V_w / V_o} = (1 - F)100$$

نستنتج أن كفاءة الاستخلاص لا تعتمد على التركيز الأصلي للمذاب فيمكن فصل التراكيز المخففة والمركزة.

انتقائية الاستخلاص: يعتمد فصل المذابين عن بعضهما على نسبة توزيعهما وتسمى هذه النسبة معامل الفصل β (بحيث إن $D_A > D_B$)

$$\beta = \frac{D_A}{D_B}$$

يمكن تحسين عملية الفصل عن طريق التحكم في حجم المحلول المائي V_w وحجم المذيب العضوي V_o ويمكن الحصول على أفضل نسبة لهذين الحجمين من العلاقة الآتية:

$$\frac{V_o}{V_w} = \left(\frac{1}{D_A D_B} \right)^{\frac{1}{2}}$$

أنظمة الاستخلاص Extraction Systems :

أهم الشروط الواجب توافرها في المذاب حتى يمكن استخلاصه من المحلول المائي أن يكون متعادلا حتى تقل قوى التجاذب بينه وبين الماء.

• هناك ثلاثة أنظمة لاستخلاص المواد المذابة من الوسط المائي:

1- النظام الأول: استخلاص الجزيئات المتعادلة التساهمية مثل I_2 أو C_6H_5COOH .

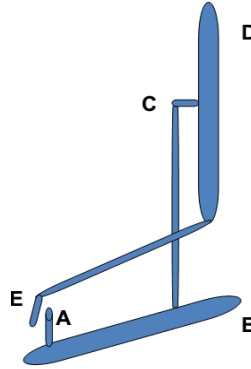
2- النظام الثاني: استخلاص المركبات الفلزية المعقدة المخيلية المتعادلة مثل معقدات الفلزات مع Dithiozone.

3- النظام الثالث: استخلاص المعقدات الأيونية المشتركة (المزدوجة) مثل استخلاص الحديد الثلاثي كأيون مزدوج مع أيون الهيدرونيوم $FeCl_4^- H_3O^+$.

طريقة كريج:

إذا كانت نسبة التوزيع كبيرة فإنه يمكن فصل المذاب بشكل كمي في عملية استخلاص واحدة أو تكرار الاستخلاص عدة مرات

إذا كانت نسب التوزيع للمواد المذابة متقاربة يلزم تكرار الاستخلاص بعدد كبير من المرات حتى يكون تامًا؛ لذلك نلجأ إلى طريقة كريج Craig discontinuous (شكل 5).



شكل (5): جهاز كريج

لحساب الجزء من المذاب في أي أنبوب من الأنابيب بعد عدد من الانتقالات نطبق المعادلة:

$$f(n,r) = \left(\frac{n}{r} \frac{1}{(n-r)} \right) \left(\frac{1}{D+1} \right)^{n-r} \left(\frac{D}{D+1} \right)^r$$

حيث إن: n تعبر عن عدد الانتقالات، r: رقم الأنبوب

مثال: إذا كان D = 1 فاحسب الجزء من المذاب في الأنبوب الثاني بعد ثلاث انتقالات.

تطبيقات الاستخلاص:

- يستخدم لفصل المادة المراد تحليلها عن الشوائب المحتمل تداخلها وذلك قبل التحليل.
- يمكن تقدير الفلزات في المواد الغذائية والبتروول والمعادن والنباتات بعد فصلها بالاستخلاص.
- تركيز كمّية الفلز في حجم صغير وهذا مفيد خاصة إذا كانت حساسية طريقة التحليل ليست جيدة.

التحليل الكروماتوجرافي Chromatography Analysis :

أول المحاولات لطرق الفصل الكروماتوجرافي تعود إلى عالم النبات الروسي Michael Tswett الذي وصف فصل مواد الكلوروفيل ومواد أخرى في عصارة النبات باستخدام عمود كروماتوجرافي مملوء

التحليل الكيميائي الآلي

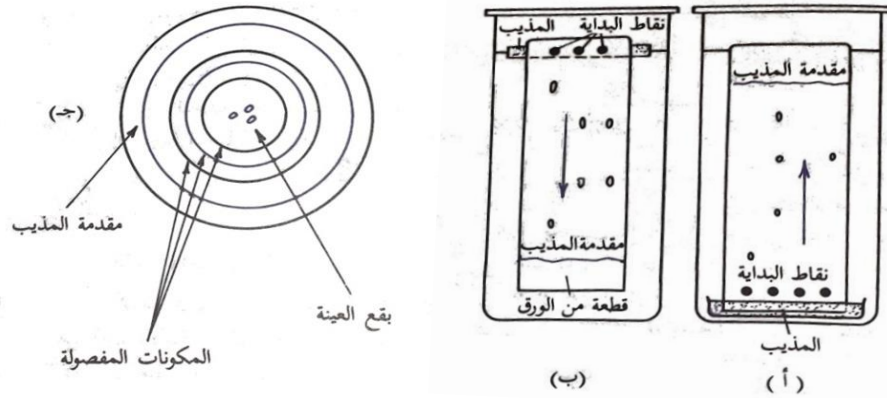
بكربونات الكالسيوم، حيث مرّر على هذا العمود محلولاً من الايثر البترولي المحتوي على مواد النبات ولاحظ أنّ المواد انفصلت إلى نطاقات لونية مختلفة؛ ولهذا أطلق على الطريقة اسم طرق الفصل اللونية Chromatography.

يمكن تقسيم التحليل الكروماتوجرافي إلى الأقسام الرئيسة الآتية (شكل 6):



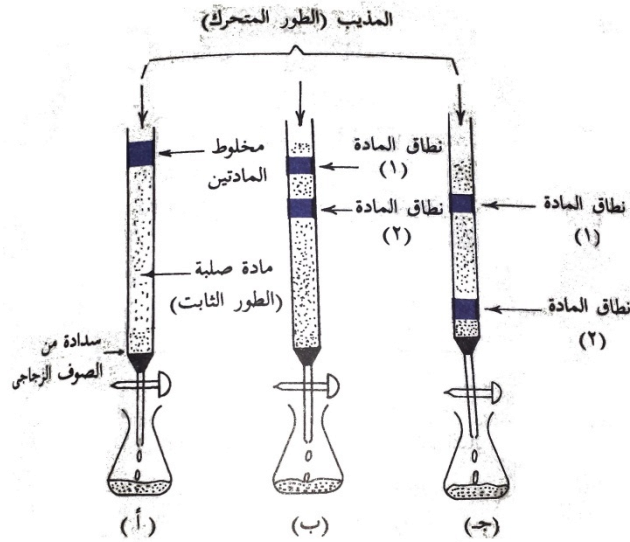
شكل (6): أنواع الكروماتوجرافيا

بعض الطرق المستخدمة لتطبيق كروماتوجرافيا الورقة (الكروماتوجرافيا المستوية (التجزئة)):



شكل (7): طريقة استخدام كروماتوجرافيا الورقة

الشكل الآتي يوضح فصل مخلوط مكون من مادتين باستخدام عمود كروماتوجرافي بسيط:



شكل (8): الفصل باستخدام كروماتوجرافيا العمود

(أ) بعد إضافة العينة (ب) بعد فترة قصيرة من مرور المذيب (ج) بعد فترة أطول من مرور المذيب

كروماتوجرافيا الغاز: Gas Chromatography

إن كروماتوجرافيا الغاز بخلاف كروماتوجرافيا السائل تتطلب نظامًا مغلقًا حيث يجهز الغاز الناقل من أسطوانة مكيفة الضغط، ويدخل النموذج إلى غرفة مسخنة وباستعمال محقنة إذا كان النموذج سائلًا أو بواسطة صمام خاص إذا كان النموذج غازًا.

الغاز الناقل (الغاز الحامل) Carrier Gas:

تستخدم الغازات الخاملة كيميائياً مثل He, N, H, Ar كغازات ناقلة وتمتاز بعدم خطورتها؛ لذلك فإنها لا يمكن أن يحدث تفاعل بينها وبين مكونات النموذج المراد فصله. يعتمد اختيار الغاز الحامل على درجة نقاوته وعلى حد الكشف الواطئ الذي يتحسس لتراكيز قليلة.

إدخال النموذج (حقن العينة) Sample Injection:

يجب إدخال النموذج بأقل مدة زمنية وبأصغر حجم ممكن، ويجب تسخين النموذج لتسريع تبخره إذا كان سائلًا، أما النماذج الصلبة فيجب أن تذاب في مذيب مناسب ثم تحقن داخل الجهاز.

الأعمدة

هنالك صنفان من الأعمدة المستعملة هي المعبأة والأنبوبة الشعرية فالأولى أسهل تحضيراً وأقل كلفة وأكثر إدامة.

أما الأعمدة الأنبوبية فلها هبوط ضغطي أقل وذات طول أكبر وذات عدد أكبر من الصفائح النظرية.

الكواشف Detectors

إن الكشف الذي يتم بالعمود يجب أن يتحسس بطريقة معينة ويجب أن يتحسس الكاشف الكميات الضئيلة من النموذج ويهمل الكميات الكبيرة من الغاز الناقل لذلك من خواص الكاشف الأساسية أن يكون سريع الاستجابة وذات حساسية عالية ومن أنواعها:

1- كاشف شعلة الهيدروجين

ويعد من أبسط أنواع الكواشف المستعملة حيث يستعمل الهيدروجين كغاز ناقل حيث يشتعل عند تدفقه من العمود ويمكن قياس زمن الاحتجاز (الاستبقاء) بواسطة ساعة توقيت أما كمية المادة فتتناسب مع ارتفاع اللهب.

2- كاشف شعلة التآين (البلازما)

يعتمد على مدى تأين المكونات عند دخولها الشعلة حيث لتكوين الشعلة يجب أن يكون الهيدروجين والأوكسجين والغاز الناقل سوية حيث تصل درجة حرارة الشعلة إلى 1200 °م وتسمى بالبلازما، وفي البداية لا توجد استجابة، ثم بعد ذلك تحقن المادة ويحصل الفصل فينتج لذلك أيونات فستكون الشعلة كأنما إلكترود وفوقها الجامع ومن ثم ستطلب تياراً كهربائياً بحدود 0.0001 أمبير، ومن ثم يكبر ويعطي قمة الموجة.

3- كاشف التوصيل الحراري

مبني على أساس إن الجسم الساخن مقدار ما يفقده من الحرارة يعتمد على تركيب الغاز المحيط به. وهو عبارة عن شبكة بها حفرتين متناظرتين، وفي كل حفرة يوجد سلك من النوع نفسه.

قبل فتح الجهاز يمرر الغاز الناقل فيدخل إلى الحفرة الأولى ويمرر خلال العمود ويحقن النموذج ويمرر في الحفرة الثانية. وعند حقن النموذج سيذهب إلى العمود حيث يحصل فصل له، وبعدها سيذهب إلى الحفرة الأولى وهنا سيحدث اختلاف في المقاومة وعندها سيعطي إشارة في قنطرة وينستن.

التحليل الوصفي وبارامترات الاحتجاز

يمكن استخدام تقنية كرموتوجرافيا الغاز في التحليل الوصفي للمواد المختلفة وذلك بالاعتماد على مجموعة من المعلمات الآتية:

معامل التوزيع (D):

وهو ثابت توازن خاص بالمادة والطور السائل الثابت بدرجة حرارة معينة؛ لذا يمكن أن يكون وسيلة للتعرف على المواد.

زمن الاحتجاز (المكوث أو الاستبقاء):

الزمن اللازم لعبور المادة (سرعة العبور r) عبر طول من العمود (L):

$$t_R = L/r$$

حجم الاحتجاز (V_R):

حجم الغاز الناقل الكافي لخروج المادة خلال عمود كروموتوجرافي في ظروف معينة ويعد من إحدى ثوابت المادة ويمكن حسابه من قراءة الكروموتوجرام أو من العلاقة الآتية:

$$V_R = t_R \times F_c$$

1. حجم الاستبقاء يساوي سرعة سريان حجم الطور المتحرك F_c مضروباً في زمن الاستبقاء.

$$V_R^* = (t_R - t_m) \times F_c$$

وبإدخال معامل الانضغاط واستخدامه لحساب حجم الاحتجاز الصافي من العلاقة الآتية:

$$V_n = V_R \cdot J$$

$$J = 3/2 \left((P_i/P_o)^2 - 1 / (P_i/P_o)^3 - 1 \right)$$

حجم الاحتجاز النوعي:

هو حجم الاحتجاز لكل جرام واحد من الطور السائل. ويعبر عنه بالعلاقة الآتية:

$$V_g = V_n / W_l = d_c - d_a / c_s \times F_c \times J \times 273 / T_c \times 1 / W_l$$

• في درجة الصفر المئوي يختزل الحد $T/273$.

الاحتجاز النسبي:

هو زمن احتجاز المادة إلى زمن احتجاز قياسي.

$$\alpha' = t_R - t_a / t_{R2} - t_a = V_{r1} - V_a / V_{R2} - V_a$$

$$= K_1 / K_2$$

نظام معدل الاحتجاز:

ويقصد به زمن احتجاز مادة معينة بالنسبة إلى البارافينات شرط أن يقع زمن احتجاز المادة المجهولة بين زمن احتجاز مادتين بارافينيتين.

$$I_x = 100 \times ((\log (t_R)_x - \log (t_R)_n / \log (t_R)_{n+1} - \log (t_R)_n)) + 100 n$$

حيث معامل الاحتجاز للبرافين العادي $n=100$ وللهكسان 600 وللهبتان 700

إذ إن معامل الاحتجاز يستخدم لمعرفة مدى قطبية الطور الثابت وانتقائته ويستخدم أيضاً لتشخيص المادة.

كروموتوجرافيا الغاز – صلب (GSC) Gas Solid Chromatography

إن عملية الفصل في هذه التقنية تشبه كثيراً عملية الفصل في GLC والفرق الأساس بين الاثنين هو التجزئة بسبب الامتزاز الانتقائي الجزيئي على سطح الطور الصلب الثابت بدلاً من قابلية الذوبان في الطور السائل.

إن عدد المواد المازة المستعملة في هذه التقنية قليلة جداً إذا ما قورنت بالعدد الكبير في كروموتوجرافيا السائل مثل الكربون والمنخل الجزيئي.

التطبيقات:

1. تحليل غازات الوقود
2. تحليل الغازات الملوثة للهواء
3. تحليل معقدات الفلزات المتطايرة
4. تحليل السوائل الحياتية كالدم والإدرار.

الكروموتوجرافيا التجزيئية سائل – سائل (Liquid-Liquid) Partition Chromatography

تتطلب هذه التقنية بان يكون الطور المتحرك والسائل سائل ولكن الطور الساكن مطلي على دقائق صلبة وميكانيكية الفصل تعتمد على تجزئة المادة بين الطورين أي تعتمد على الصفات الفيزيائية للطورين والمادة المراد فصلها. وهناك نقاط يجب توفرها في الطورين السائلين:

- أن يكون السائلين غير قابلين للامتزاج مع بعضهما.
- أن يكون للطور الثابت السائل القابلية للطلاء على الساند (مادة صلبة خاملة).
- الساند أن يكون حبيبي نفوذى ذات مساحة سطحية كبيرة نسبياً وخامل ولا يتداخل مع النموذج وان يقاوم الضغط في تقنية ال HPLC.

وهناك نوعين من الكروماتوجرافيا سائل - سائل:

1- العادي Normal LLC

2- المعكوس Reverse LLC

الأولى تستخدم لفصل المواد القطبية والمتوسطة القطبية.

الثانية تستخدم لفصل المواد المتوسطة القطبية وغير القطبية.

الساند الصلب

إن الساند الصلب يجب أن يمتلك الصفات الآتية:

يجب أن يكون ذات سطح نوعي عالي وغير فعال كيميائيا وذو استقرار حراري ومتانة ميكانيكية ومتوفر بحجوم منظمة وبشكل دقائق كروية.

الطور السائل

إن متطلبات الطور السائل الجيد هي:

- 1- يجب أن يكون غير قابل للتطاير
- 2- يجب أن يكون ثابتا حراريا
- 3- يجب أن يحصل على قيم K_d ملائمة
- 4- توفره بسهولة وذات وزن جزيئي معلوم
- 5- خامل تجاه المواد المراد فصلها.

عملية التجزئة (الأسس النظرية)

تعتمد على إذابة مكونات النموذج بين الطورين التي لا تحتوي على عملية امتزاز وتمتلك ثابت التوازن

للعلمية (Kd).

$$V_R = V_M + K_d V_s$$

$$K = K_d V_s / V_m$$

$$= (t_R - t_0) F / W_s / p$$

$$V_R^* = V_R - V_m$$

$$V_g = V_R - V_m / W$$

التطبيقات:

استخدمت كروموتوجرافيا سائل - سائل الاعتيادية لفصل المركبات ذات السلاسل الطويلة والقصيرة القطبية والمعوضة بالأوكسجين بينما استخدمت ذات الطور المعكوس لفصل المركبات الاليفاتية ذات السلاسل الطويلة.

ويمكن استخدامها بصورة عامة كأداة تحليلية وتحضيرية للمركبات التي يصعب تحليلها في كروموتوجرافيا الغاز وفي فصل المركبات البيولوجية الهشة.

كروموتوجرافيا السائل في الأعمدة LC

في هذا النوع من الكروموتوجرافيا يتطلب:

1. طور ثابت مسامي معبأ داخل عمود
2. طور سائل لتصفية النموذج وقد صنفت هذه التقنية إلى:
 1. التجزئة
 2. الامتزاز
 3. التبادل الأيوني
 4. الجل

إن كروموتوجرافيا السائل مفيدة جداً وخاصة في حالة النماذج التي تحتوي على جزيئات كبيرة أو مواد متآينة ذات ضغط بخاري واطئ أو المواد غير المستقرة حرارياً.

كروموتوجرافيا سائل - صلب (الامتزاز):

وفيها يملأ العمود بمادة صلبة مازة أي إن عملية الفصل تعتمد على طبيعة المادة المازة وفعاليتها السطحية. إذ إن الفعالية السطحية بصورة عامة تكون غير متجانسة وتتوقف على مدى تعرض الجزيئات السطحية للمادة المازة إلى الظروف المختلفة كالجو وغيرها.

وبما أن العملية الكروموتوجرافية هي عملية توازن ولا يمكن أن تتم هذه العملية إذا كانت المادة غير متجانسة لذلك يجب أن نجانس العمود بمادة الطور الثابت حتى نضمن التجانس السطحي.

أنواع الطور الثابت:

السيلكا جل، الألومينا، سليكات المغنيسيوم، كربونات الكالسيوم والفحم.

صفات الطور المتحرك السائل في كروموتوجرافيا الامتزاز

1. القطبية المناسبة
2. ذي لزوجة واطئة

3. التوافقية مع الكاشف
4. الاستقرار
5. التطاير

التطبيقات:

تستخدم هذه التقنية لفصل المواد غير القطبية وغير الذائبة بالماء والتي أوزانها الجزيئية أقل من 5000 وتعتبر طريقة خاصة لفصل إيزومرات مشتقات البنزين وتعتبر تقنية أكثر ملائمة لفصل المركبات نسبة إلى بقية أنواع الكروماتوجرافيا.

أما المزايا غير الجيدة لهذه التقنية فهي:

1. الحصول على القمم المذيبة.
2. صعوبة نشاط الطور الثابت.
3. في حالة ال Isocratic LSC قد يحصل الامتزاز اللاعكوسي للمذاب.

الأساس العلمي الذي بنى عليه جهاز Gas Liquid Chromatography مع شرح مبسط لتركيب الجهاز

هذا النوع من التحليل الكروماتوجرافي يستخدم أساساً في تحليل المواد المتطايرة والمواد التي يمكن تحويلها إلى الحالة الغازية أو تحضير مشتقات منها كالأسترات التي يمكن تحويلها إلى الحالة الغازية في درجات الحرارة العالية.

ويعد جهاز (GLC) من الأجهزة الحديثة والوسائل التي لا غنى عنها في تحليل المركبات وقد انتشر استعمال هذا الجهاز في الآونة الأخيرة لعدة أسباب.

- 1- يستخدم في فصل المركبات الصلبة والسائلة والغازية.
- 2- يستخدم في تحليل العديد من المركبات التي تتبع الأقسام المختلفة " أحماض دهنية – أحماض أمينية – سكريات الخ ". وذلك نظراً لوجود العديد من الأعمدة والـ Detectors وطرق الفصل.
- 3- عادة تفصل مكونات العينة فصلاً كاملاً بواسطة الغاز الخامل أي لا يحدث أي تغير في تركيبها وبالتالي يمكن جمع هذه المكونات لدراسة خواصها الطبيعية والكيميائية.
- 4- قدرة هذه الأجهزة في فصل مكونات العينات بدرجة عالية فمثلاً توجد استحالة في فصل الأحماض الدهنية $C_{18:2}$, $C_{18:3}$ وغيرها نظراً للاختلاف القليل في درجة غليانهم ولكن يمكن فصلهم بسهولة بواسطة جهاز GLC .
- 5 – أجهزة GLC تمتاز بالسهولة في التشغيل ويتم تفسير النتائج بسرعة.
- 6- يمتاز جهاز الـ GLC بسرعة إجراء التحليل والقدرة العالية على فصل المركبات المختلفة.

7- يمتاز الجهاز بحساسية عالية جدًا حيث يمكن استعمال كميات قليلة جدًا من المواد المراد تحليلها وفي نفس الوقت يمكن الحصول على نتائج دقيقة.

8- كما يمكن ربط الجهاز بالحاسوب ((Computer مما يوفر الفرصة لتحليل العديد من العينات أوتوماتيكيًا. كما يمكن توصيله بأجهزة أخرى مثل مطياف الكتلة Mass spectrometer.

فكرة عمل جهاز GLC:

تعتمد فكرة عمل هذه الأجهزة على تحرك مكونات العينة بين طورين أحدهما يسمى الطور المتحرك ويكون عبارة عن غاز خامل مثل الهيليوم أو الأرجون أو غازات أخرى مثل النيتروجين أو الأيدروجين أو خليط من هذه الغازات حيث يعمل الغاز الخامل على حمل جزيئات المركبات خلال عمود الكروماتوجرافي ومن ثم يسمى Carrier Gas بينما الطور الثابت يكون عبارة عن سائل ممسوك على مادة حاملة تعمل كدعامة Support موجودة في أنبوبة طويلة وضيقة أو يكون في صورة غشاء رقيق لأنبوبة قطرها صغير أو أنبوبة شعيرية.

العوامل التي تؤثر على الفصل بواسطة GLC:

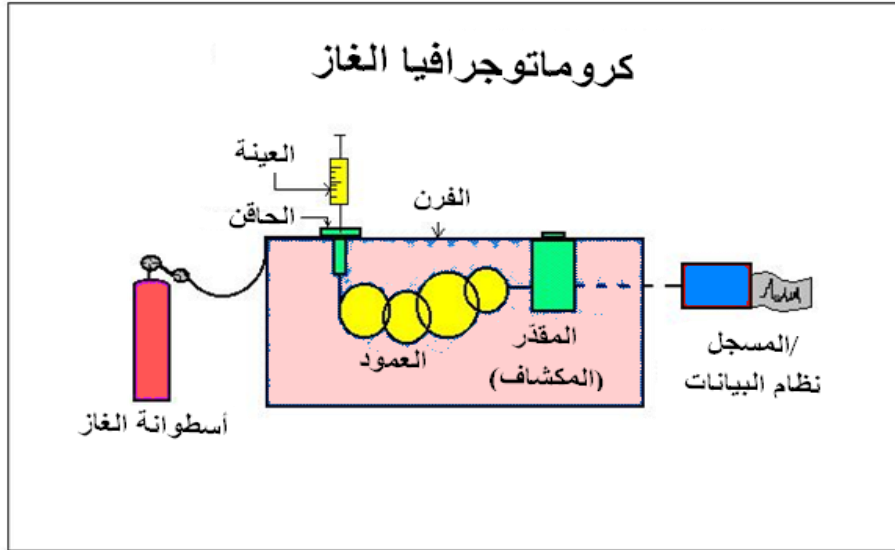
يعتمد فصل المركبات على اختلاف عدة عوامل:

1. سرعة وضغط الغاز الخامل Velocity and pressure of the carrier
2. معامل التوزيع بين الطورين السائل والغاز Partition coefficient
3. معدل الانتشار بين الطورين السائل والغاز.
4. نقل الكتلة عند سطح الالتقاء Mass transfer at the interface

مكونات جهاز GLC:

يتكون جهاز GLC (شكل 9) من:

- مصدر ضخ للغاز Gas stream.
- أعمدة الفصل Column Separator .
- أجهزة الكشف والإظهار Detectors.
- المسجل Recorder.



شكل (9): تركيب جهاز كروماتوجرافيا الغاز

التقدير الوصفي والكمي للعينات المفصولة Qualitative & Quantitative Analysis :

يمكن التعرف على نوع المركبات المفصولة في العينة وذلك عن طريق معرفتي قيمة ما يسمى زمن الاستبقاء (R_t) على شريط الورق الذي يسمى الكروماتوجرام Chromatogram والنتائج من المسجل Recorder حيث يعبر الـ (R_t) عن الوقت اللازم انقضاؤه من بدء حقن العينة حتى خروج المادة وظهور قمم المنحنى Peaks maximum على الكروماتوجرام (شكل 9).

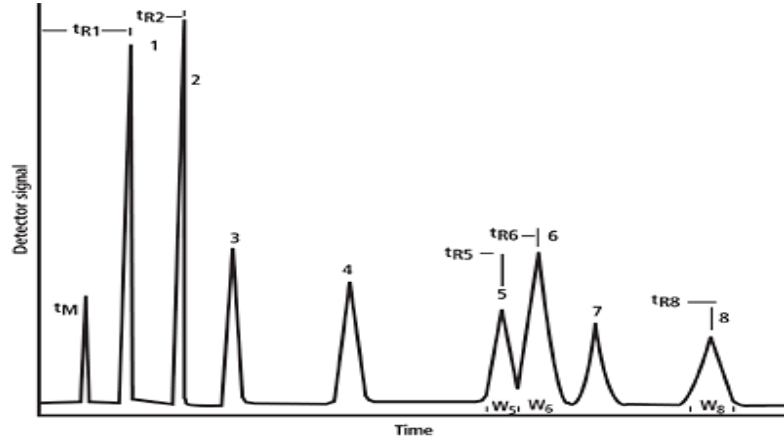
وتعد قيمة R_t قيمة ثابتة للمادة الواحدة في ظروف فصل ثابتة. وبمقارنة قيمة R_t للمادة المجهولة Unknown مع قيمة R_t لمركب معروف يستخدم كمرجع أو مقياس Reference or standard يمكن تحديد أنواع المركبات المختلفة المكونة للعينة.

كما يمكن تقدير مكونات العينة كميًا عن طريق عمل منحنى قياس يبين العلاقة بين التركيز وارتفاع القمة Peak كذلك يمكن تقدير تركيز المادة المجهولة بمعرفة ارتفاع القمة Peak ومقارنته بالمنحنى القياسي Standard curve.

وهناك طريقة أخرى تعتمد على قياس مساحة القمة عن طريق ضرب ارتفاع القمة في نصف قاعدة القمة باعتبار القمة مثلث.

من أهم مميزات GLC هو قدرته على التقدير الكمي. ويلاحظ أن مساحة كل قمة ما هي إلا تقدير كمية مكون موجود بالعينة وفي الحقيقة أن المساحة تحت القمة تتناسب طرديًا مع كمية المكون الموجود وتبعًا لذلك فإن التحليل الكمي يدور حول الطرق المختلفة التي تقدر ماهية القمة وتختلف طرق التقدير الكمي تبعًا للنقاط الآتية:

* أولاً: أشكال القمم: هل هي متناسقة، غير متناسقة، مستعرضة، خارج الكروماتوجرام، غير مفصولة، مفصولة جزئياً.



شكل (9): مخطط الكروماتوجرام

* ثانيًا: العينة: Sample دقة الكمية المحقونة، حدوث فصل كامل من داخل العمود، وكشف كامل بواسطة الـ Detector لكل مكون من مكونات العينة.

* ثالثًا: الجهاز: Instrument ثبات الـ Base line، استجابة الكاشف، ثبات الجهاز من ناحية معدل مرور الغازات ودرجات الحرارة.

طريقة الكروماتوجرافيا عالية الكفاءة (عالية الأداء) للسوائل

High Performance Liquid Chromatography (HPLC):

تعد هذه الطريقة أهم تطوير في طرق الفصل الكروماتوجرافي للسوائل وفيها يكون الوسط الساكن على هيئة جسيمات دقيقة الحجم ويدفع بالوسط المتحرك (السائل) خلال العمود المملوء بالوسط الساكن باستخدام مضخة عند ضغوط تصل إلى 8000 رطل على البوصة المربعة (Psi) وتستخدم المضخة لتيسير سريان الوسط المتحرك خلال العمود بسرعات تتراوح بين 0.05-50 مل/ دقيقة بالرغم من أن جسيمات الوسط الساكن يصل قطرها إلى عدة ميكرومترات فقط. وقد أمكن بالفعل الحصول على سرعات سريان تتراوح بين 4.1 مل/ دقيقة باستخدام أعمدة مملوءة بجسيمات يصل نصف قطرها إلى 5 ميكرومتر. وهذه الطريقة يمكن فصل المركبات صعبة التطاير أو تلك التي تتأثر بالحرارة. ويمكن في هذه الطريقة استخدام جسيمات دقيقة من مادة صلبة لها خاصية الادمصاص كوسط ساكن أو مواد لها خاصية الاستبدال الأيوني وكذلك المواد الهلامية ذات المسامات المحددة. ويمكن أيضاً استخدام سائل محمل على جسيمات دقيقة من مادة صلبة.

وهناك ثلاثة طرق عامة لتحضير الأوساط الساكنة التي تناسب العمل بهذه الطريقة وقد كان لاكتشاف هذه الطرق الفضل في سرعة انتشار استخدام هذه الطريقة وهذه الطرق هي:

النخليل الكيميائي الآلي

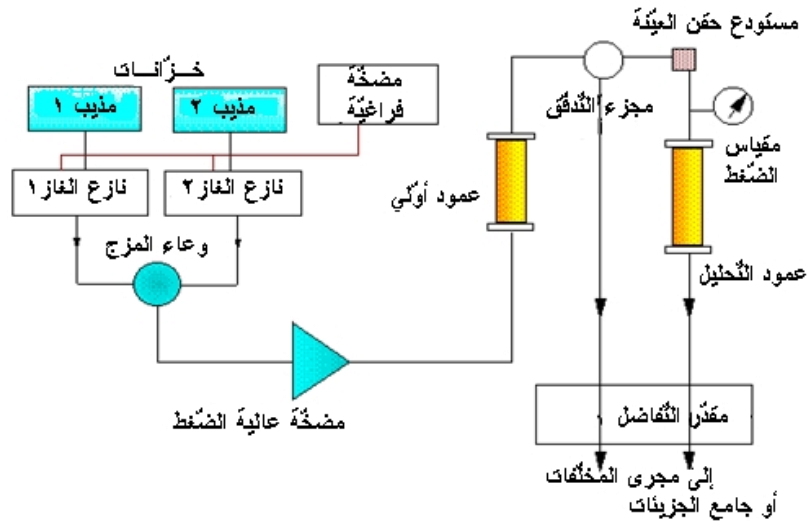
1- ربط السائل المستخدم كوسط ساكن برابطة كيميائية مع جسيمات المادة الصلبة الخاملة مثل رابطة C-Si التي تقاوم التمييه (Hydrolysis). وتستخدم هذه الطريقة لتحميل الهيدروكربونات المشبعة طويلة السلسلة والاثيرات المفلورة على هلام السليكا.

2 - تحميل الوسط الساكن كطبقة رقيقة جداً Pellicular stationary phase على سطح جسيمات المادة الصلبة وذلك لتقليل ممرات الانتشار والانتقال خلال الوسط الساكن، وهذا بالطبع يزيد من سرعة عملية الفصل. وقد أمكن باستخدام هذه الطريقة تحميل أوساط ساكنه على شكل طبقة رقيقة من مادة هلام السليكا أو مبادل أيوني أو سوائل مرتبطة كيميائياً مع الطبقة المسامية الخارجية. ولكن من عيوب هذه الطريقة قلة سعة الوسط الساكن (Capacity) مما يستلزم استخدام تركيزات منخفضة جداً من العينة لضمان عدم تحميل عمود الفصل فوق طاقته (Overloading).

3- استخدام الوسط الساكن على شكل جسيمات مسامية كروية منتظمة ذات أنصاف أقطار صغيرة جداً مثل 5، 10، 15، 20 ميكرومتر، وفي هذه الحالة يمكن استخدام أعمدة قصيرة (25.10 سم) حيث ثبت أن كفاءتها أعلى وسعتها أكبر من الأوساط الساكنة القشرية.

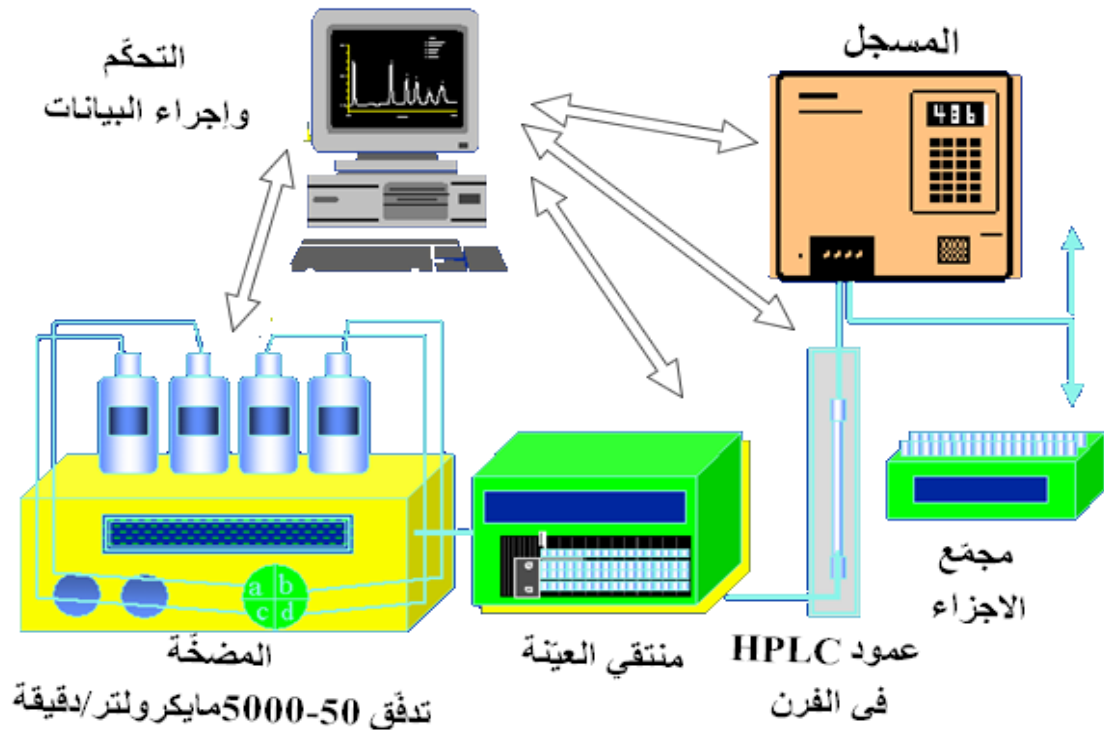
والمضخة المستخدمة لدفع الوسط المتحرك مصممة بحيث تعطي ضغطاً ثابتاً أو سرعة سريان ثابتة ويستخدم في نهاية العمود كشافات عالية الحساسية. ويتراوح طول أعمدة الفصل عادة من 25 سم إلى 2 متر، ونصف قطرها بين 5.1 مم، وهي تصنع إما من الزجاج أو من الحديد الصلب المقاوم عديم الصدأ. (Stainless steel) ويكشف عادة عن المكونات المفصولة من العمود بصورة مستمرة وذلك بملاحظة الامتصاص الطيفي لمحاليل المذابات المفصولة أو بمتابعة معامل انكسارها. كما يمكن استخدام كشاف يعتمد على خاصية تأين المذابات في اللهب (Flame ionization detector) وذلك بعد تبخير المذيب منها. وبالرغم من حداثة هذه الطريقة من طرق الفصل إلا أن استخدام ها ينتشر بسرعة كبيرة نظراً لكفاءتها المتميزة وسرعتها العالية. فمثلاً يمكن فصل خمس مركبات عطرية هيدروكسيلية في أقل من 60 ثانية. وتعتبر درجة الحرارة من المتغيرات التي يمكن التحكم فيها في هذه الطريقة للحصول على كفاءة أعلى للفصل. وقد نجحت هذه الطريقة في فصل العديد من المخاليط التي لم يكن فصلها سهلاً بالطرق العادية.

هنا بعض الرسومات التوضيحية لمكونات جهاز HPLC (شكل 10 و 11) وطريقة عمله:



شكل (10): خارطة مكونات جهاز HPLC

التحليل الكيميائي الآلي



شكل (11): مكونات جهاز HPLC

الفصل الثالث- طرق الامتصاص الجزيئي في المجال المرئي وفوق البنفسجي

Uv-Vis Molecular Spectrophotometry Methods

هناك العديد من تقنيات التحليل الطيفي والتي يعتمد عملها على الطاقة الضوئية (الكهرومغناطيسية) مثل:

- طرق الامتصاص الجزيئي في المجال المرئي وفوق البنفسجي.
- الانبعاث الجزيئي (التحليل الضيائي).
- طرق الامتصاص (أو الانعكاس) الجزيئي في المجال تحت الحمراء.
- الانبعاث الطيفي في اللهب.
- الامتصاص الذري.
- الانبعاث الذري الكهربائي.
- طرق التحليل بالأشعة السينية.
- طرق التحليل الإشعاعي الكيميائي.

طرق الامتصاص الجزيئي في المجال المرئي وفوق البنفسجي

تعتمد هذه الطرق على امتصاص الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية بواسطة جزيئات المادة في المحلول ويتناسب هذا الامتصاص تناسباً طردياً مع تركيز المادة. تستخدم طريقة الامتصاص الجزيئي للطياف المرئي في تحليل المواد الملونة بناءً على امتصاصها للأشعة المرئية. تستعمل طريقة الامتصاص الجزيئي للطياف فوق البنفسجي في تحليل المواد التي تمتص في المجال فوق البنفسجي.

يسلك الضوء المرئي سلوك الضوء فوق البنفسجي في كثير من مظاهره حيث إن كلاهما ينتج عن امتصاصه إثارة إلكترونية في الجزيئات. كما أن أغلب الأجهزة التي تستخدم في طرق التحليل الطيفي في مجال الأشعة المرئية هي نفسها التي تستخدم في طرق التحليل الطيفي في مجال الأشعة فوق البنفسجية. لذا فقد جرت العادة على دراستهما معاً. ويغطي هذان الطيفان المجال من 200 إلى 800 نانومتر (مللي ميكرون).

يتكون الضوء المرئي من عدة ألوان وكل لون له مدى معيناً من طول الموجة (جدول 5 وشكل 12).

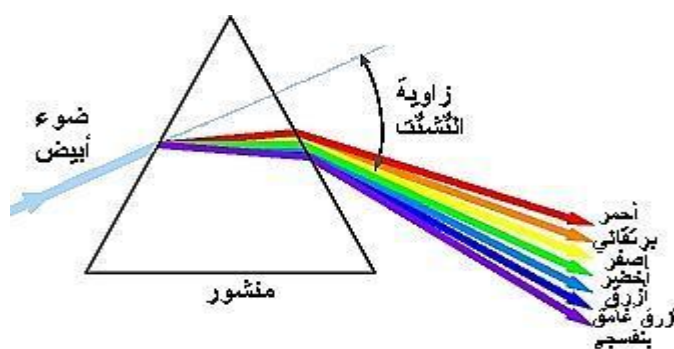
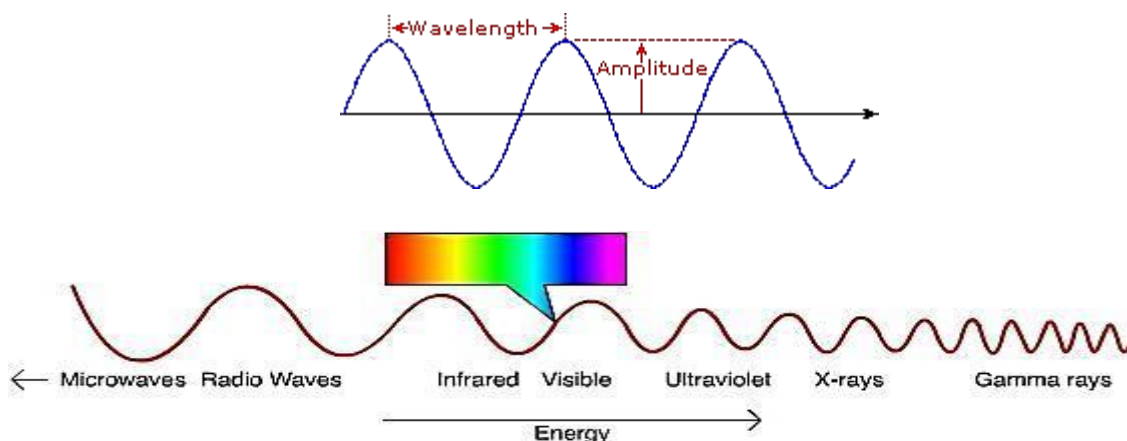
• يعتمد لون مادة ما على امتصاصها للون معين من ألوان الضوء المرئي ونفاذها لبقية الألوان.

يعتمد امتصاص الأشعة في المجال المرئي وفوق البنفسجي على عدد وطريقة ترتيب الإلكترونات الرابطة لجزيئات وأيونات المادة الماصة.

- لون المركبات العضوية الملونة ناتج عن وجود بعض المجموع التساهمية غير المشبعة (تعرف باسم حاملات الألوان أو كروموفور Chromosphere).

جدول (5): الأطوال الموجية وألوانها

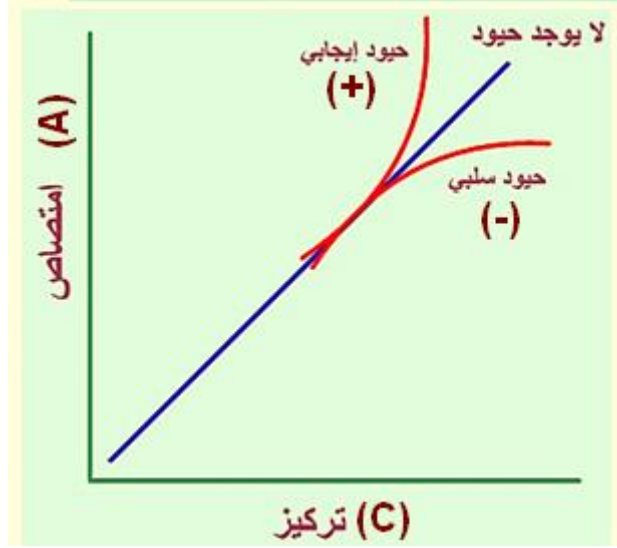
اللون المشاهد (اللون النافذ)	اللون الممتص	طول موجة اللون الممتص (nm)
----	الأشعة فوق البنفسجية البعيدة	10-200
----	الأشعة فوق البنفسجية القريبة	200-380
أخضر مصفر	بنفسجي	380-450
أصفر	أزرق	450-500
بنفسجي	أخضر	500-570
أزرق	أصفر	570-590
أزرق مخضر	برتقالي	590-620
أخضر مزرق	أحمر	620-780
----	تحت الحمراء	780<



شكل (12): شعاع الضوء وأطواله الموجية المرئية (الملوّنة) وغير المرئية (تحت الحمراء وفوق البنفسجية وغيرها)

قانون بير-لامبرت

أوجد العالمان بير ولامبرت أهم علاقة رياضية في التحليل الطيفي الكمي/النوعي تربط بين امتصاص الضوء وتركيز العينة (شكل 13).



شكل (13): منحنى العلاقة بين امتصاص الضوء وتركيز العينة

رياضيًا، يمكن تمثيلها بين كما يأتي:

$$\log 1/T = A = \log I_0/I_t = a.C \text{ (قانون بير Beer)}$$

حيث $C =$ تركيز المحلول

$$\log I_0/I_t = a. b \text{ (قانون لامبرت Lambert)}$$

حيث $a =$ طول مسار الضوء في الخلية

بدمج العلاقتين نحصل على قانون بير- لامبرت

$$A = a.l.C$$

ويعرف ثابت التناسب a بمعامل الامتصاص (absorptivity) وهو مميّز غالباً عند λ_{max} ويعتمد وحداته على وحدات التركيز. ففي حال استخدام التركيز بوحدات الجزيئية المولارية فإن a يعرف بمعامل الامتصاص الجزيئي ويرمز له بالرمز ϵ , ووحداته $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

مطيافية امتصاص فوق البنفسجية والمرئية UV and Visible Spectroscopy :

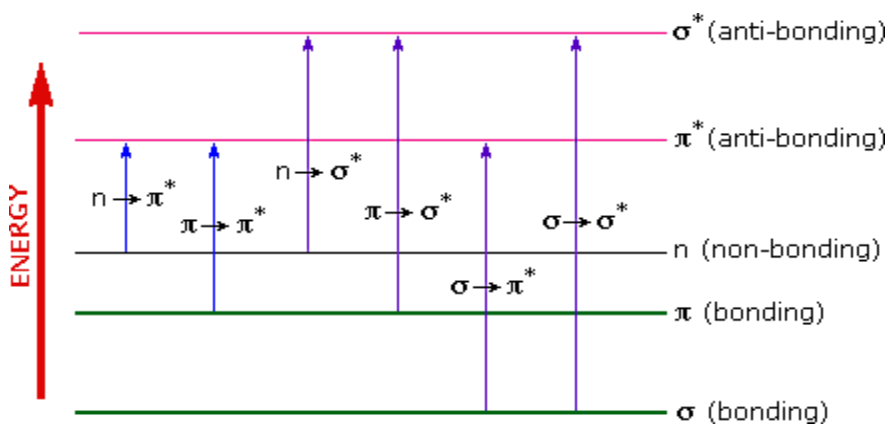
المطيافية الإلكترونية هي أحد أنواع الدراسات الطيفية والتي تعتمد على امتصاص الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية، ولقد سميت بهذا الاسم لأن امتصاص الأشعة في هاتين المنطقتين يؤدي إلى إثارة الإلكترونات في الجزيء الذي يمتص تلك الأشعة.

الإثارة الإلكترونية

كما هو معروف تتكون الجزيئات من ذرات كل منها يتألف من نواة ومن إلكترونات تدور حولها في مستويات طاقة محددة. فإذا امتصت الجزيئات طاقة معينة انتقلت الإلكترونات من مستوى الطاقة الأدنى (Ground state) إلى مستوى طاقة أعلى (Excited state) وهذا ما يدعى بالإثارة الإلكترونية (شكل 14). ولكي يسبب شعاع ضوئي إثارة إلكترونية ينبغي أن يكون هذا الشعاع في مجال الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية. وتردد الشعاع الممتص يرتبط بالطاقة بالعلاقة: $E = h\nu$. هذا ويوجد في الجزيئات العضوية ثلاث أنواع من الإلكترونات الأولى إلكترونات مشتركة في رابطة مشبعة كالرابطة بين الهيدروجين والكربون، والكربون والكربون في المركبات المشبعة وتسمى هذه الرابطة برابطة σ وكمية الطاقة اللازمة لإثارة الإلكترونات الرابطة σ أكبر بكثير من طاقة الأشعة فوق البنفسجية؛ لذا فإن المركبات المشبعة لا تمتص في هذا المجال لذا تستعمل عادة كمذيبات جيدة. والنوع الثاني من الإلكترونات تلك التي تشترك في رابطة غير مشبعة. وهذه المركبات تحتوي عادة على رابطة σ ورابطة π وكمثال على المركبات التي تحتوي على ثلاث روابط متناوبة (Conjugated) البنزين وهيكساترايين المتناوب.

والنوع الثالث من الإلكترونات هي التي لا تشترك بروابط بين الذرات وهذه تدعى بالإلكترونات n الحرة. والمركبات العضوية المشبعة لا تحوي إلكترونات n لأن كل الإلكترونات في المستويات الخارجية للكربون والهيدروجين تشترك في الروابط الكيميائية. أما المركبات العضوية التي تحوي النيتروجين والأكسجين والكبريت والهالوجينات فإنها تحتوي على إلكترونات n ويمكنها أن تمتص الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية لأن هذه الأشعة يمكنها إثارة إلكترونات n .

والخلاصة أن الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية يمكن أن يمتصها مركب يحتوي على ذرة نيتروجين أو أكسجين أو هالوجين أو كبريت أو يحوي على رابطة غير مشبعة وتسمى المجموعة التي تحوي ذلك بالمجموعة الماصة أو الكروموفور.



شكل (14): مستويات الطاقة الإلكترونية بعد عملية امتصاص الأشعة الكهرومغناطيسية

الأطياف الإلكترونية Electronic Spectra :

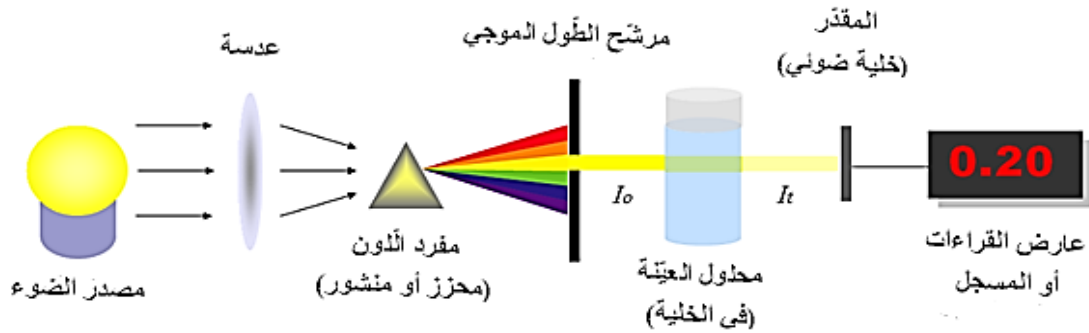
الطيف الإلكتروني لمركب ما عبارة عن منحنى يوضح تغير شدة الامتصاص (الامتصاصية) مع تغير طول موجة الأشعة المارة في محلول المركب تحت الدراسة. وبمنا من هذا المنحنى معرفة طول الموجة التي تكون عندها شدة الامتصاص أكبر ما يمكن ويرمز لها بالرمز λ_{max} وكذلك معامل الامتصاص المولي ϵ عند هذه الموجة.

ويعد كلٌّ من ϵ و λ_{max} من الثوابت الفيزيائية التي تميز المركبات العضوية عن بعضها. ولا تصلح هذه العلاقة في حالة التركيزات المرتفعة جدًا. لذا ينصح في التطبيق العملي استعمال المنحنى العياري (Calibration curve) للامتصاص بدلالة التركيز عند قمة الامتصاص الضوئي للمركب. كما يمكن تقدير الكثير من المواد التي لا تمتص الضوء مباشرة وذلك بإضافة مركبات معينة لتكون متراكبات ماصة للضوء أو تكون مجموعة امتصاص (حاملات اللون).

مكونات جهاز UV-Visible الأساسية

يتكون جهاز مطيافية فوق البنفسجي-المرئي (شكل 15) من الأجزاء الآتية:

1- المصدر الضوئي 2- خلية العينة 3- موحد طول الموجة 4- الكشاف 5- الشاشة.



شكل (15): مخطط توضيحي لجهاز الامتصاص

المصادر الضوئية:

وهنا يوجد نوعين من المصادر الضوئية الأول عبارة عن لمبة تنجستن (Tungsten-lamp) بالنسبة لقياس الأشعة المرئية (Visible) في المدى (350 – 800).

والمصدر الضوئي هو عبارة عن لمبة ديوتيريوم (D₂-lamp) وهي لمبة لا يفضل مشاهدتها بالعين المجردة لأنها يمكن أن تسبب العمى المؤقت نظرًا لقوة إشعاعها. هذا بالنسبة لقياس الأشعة فوق البنفسجية القريبة في المدى (200-350).

خلية العينة Sample Cell :

وهي إما أن تكون مصنوعة من الزجاج أو البلاستيك أو تكون مصنوعة من الكوارتز (شكل 16) والكوارتز أفضل لأن الخلية المصنوعة من الزجاج من ضمن مكونات صنعها الصوديوم الذي يمتص في مجال UV لذلك يفضل استخدام خلايا مصنوعة من الكوارتز وهذه الخلايا لا يكون من ضمن مكونات صنعها الصوديوم.



شكل (16): خلايا الكوارتز

فارزالموجات (موحد الطول الموجي) Monochromator

وهو عبارة عن المنشور الزجاجي وهذا المنشور كان يستخدم في الأجهزة القديمة أما حاليًا في الأجهزة الحديثة للتحليل الطيفي أصبح هنالك ما يسمى بالمحزوز ووظيفته أنه يقوم بفحص العينة لتحديد الطول الموجي الذي حدث عنده أعلى امتصاصية. فعندما يسقط الضوء سواءً ضوء من لمبة تنجستن لقياس الأشعة المرئية أو من لمبة ديوتيريوم لقياس الأشعة فوق البنفسجية تتجه لموحد طول الموجة حزم كثيرة من الضوء يقوم موحد طول الموجة بعملية استقبال الحزمة التي تكون زاوية سقوطها مناسبة على موحد طول الموجة ومن ثم يقوم موحد طول الموجة بعملية انعكاس للأشعة الساقطة عليه موجهًا إياها إلى فلتر يقوم هذا الفلتر باختيار الحزمة المناسبة بشكل دقيق جدًا ومن ثم يستمر انتقال الحزمة إلى مرآة عاكسة تقوم بإرسال الحزمة الضوئية الساقطة إلى خلية العينة ومن ثم إلى الكشاف.

الكشاف Detector

وهو الكشاف الذي يبين كمية الضوء الخارج من خلية العينة ويقوم بتوضيح ما إذا كانت كمية الضوء الخارج من خلية العينة مساوي لكمية الضوء الداخل للعينه فإذا حدث ذلك وكانت كمية الضوء الداخل للعينه مساوي لكمية الضوء الخارج من العينه أنه لم يحدث امتصاص وبالتالي لا نحصل إلا على خط مستقيم ليس به أي امتصاص. أما إذا حدث العكس وكان الضوء الخارج من خلية العينة أقل من الضوء الداخل للعينه نستدل من ذلك حدوث امتصاص.

المذيبات المستخدمة لتسجيل الأطياف الإلكترونية

لتسجيل الطيف الإلكتروني لمركب ما يجب استخدام محلول المركب تحت الدراسة في مذيب مناسب. والمذيبات المستخدمة لهذا الغرض يجب أن تتميز بامتصاصية ضعيفة جدًا أو لا تمتص على الإطلاق الأشعة في المنطقة التي يمتص فيها المركب. ومن أمثلة هذه المركبات الإيثانول، الإيثرات، السايكلوهكسان، والكلوروفورم.

أنواع أجهزة التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية

توجد هنالك العديد من هذه الأجهزة الحديثة (شكل 17) إلا أنّ فكرة عملها واحدة في كل المنتجات وتنقسم هذه الأجهزة إلى ثلاثة أقسام من حيث استخدامها:

1- أجهزة تقيس طيف الأشعة المرئية فقط

أو 2- تقيس طيف الأشعة فوق البنفسجية فقط:

وهي أجهزة وحيدة الشعاع. وهي نوعين النوع الأول يستخدم أنابيب (Test tube) في عملية التحليل والنوع الأخرى تستخدم خلايا (Cell) من الكوارتز أو الزجاج في عملية التحليل. وفكرة هذا الجهاز أنه لإجراء عملية التحليل لا بد في البداية من القيام بتصفير الجهاز ويتم ذلك باستخدام البلائك أو المذيب وبعد تصفير الجهاز ترفع أنبوبة البلائك أو خلية البلائك ويوضع في مكانها أنبوبة أو خلية العينة المراد إجراء القياس لها.

في الأجهزة التي تقيس فقط الأشعة المرئية المصدر الضوئي فيها عبارة عن لمبة تنجستن. بينما المصدر الضوئي في الأجهزة التي تقيس الأشعة فوق البنفسجية عبارة عن لمبة الديوتيريوم.

3-- أجهزة تقيس طيف الأشعة المرئية وطيف الأشعة فوق البنفسجية معًا في جهاز واحد:

وهي نوعان: أجهزة أحادية الشعاع وتحتاج لتغييرها بالبلائك وأجهزة ثنائية الشعاع وهذه الأجهزة ميزتها أنه لا تحتاج لعملية تصفير الجهاز يدويًا حيث يقوم الجهاز بذلك أتوماتيكيًا. كما أن هذه الأجهزة تحتوي على فتحتين الأولى لخلية البلائك والفتحة الثانية لخلية العينة المراد قياسها. فلو أردنا قياس الطيف المرئي في هذا الجهاز كل ما علينا فعله هو أن نقوم باختيار المصدر الضوئي المناسب وهو هنا لمبة التنجستن فقط ونضع خلية البلائك في فتحته الخاصة ونضع خلية العينة في الفتحة الثانية ونقوم بإجراء التحليل. أما إذا أردنا إجراء قياس الطيف فوق البنفسجي فقط فما علينا إلا أن نختار لمبة الديوتيريوم فقط.



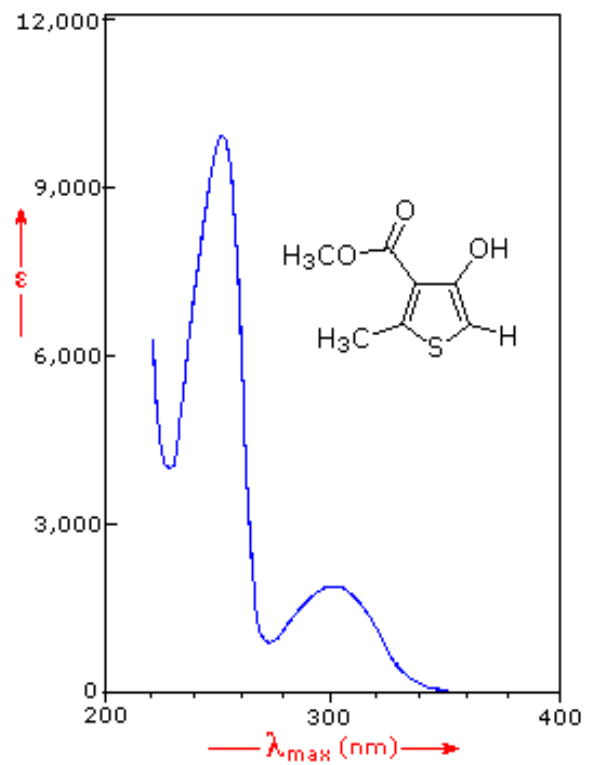
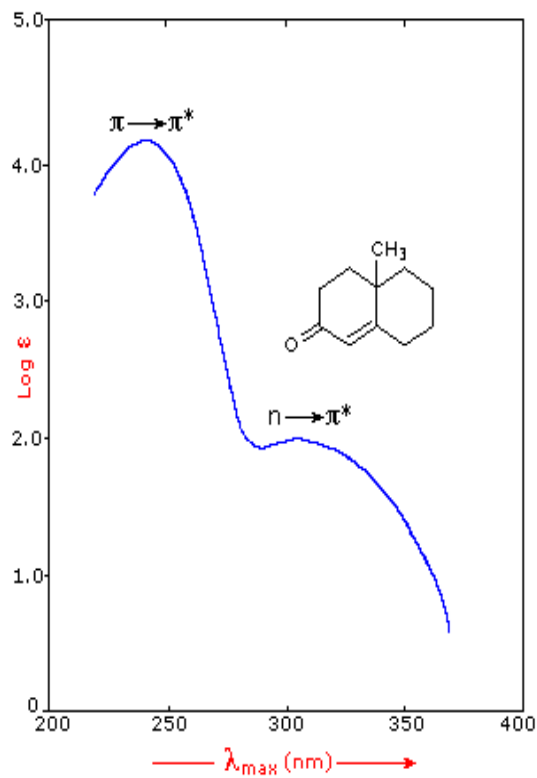
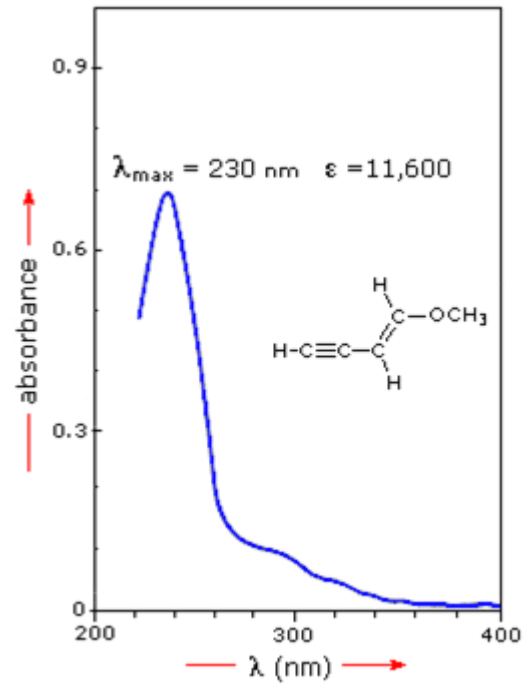
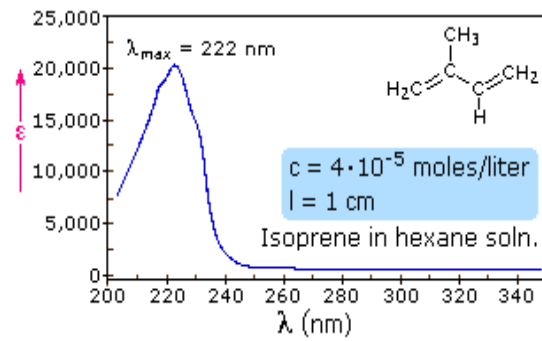
شكل (17): جهاز التحليل الطيفى للأشعة المرئية وفوق البنفسجية

تطبيقات طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية

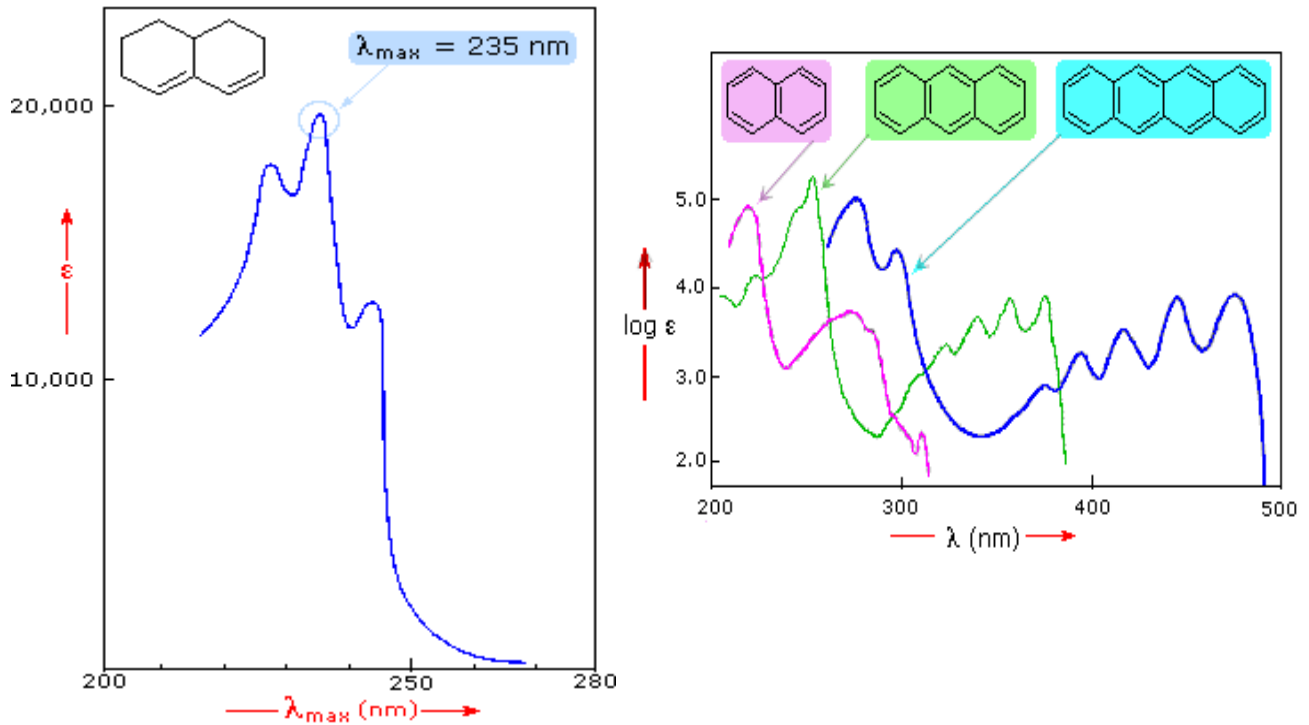
يعد طيف امتصاص الأشعة في المجال المرئي وفوق البنفسجي وسيلة مفيدة لتأييد دليل على تركيب بنائي معين لمركب ما ويندر وجود امتصاص مختار يعطي برهاناً قاطعاً على تفاصيل تركيب معين لكن بالطبع يمكن أن تساعد في ترجيح أحد الاحتمالات المتعددة. وعلى سبيل المثال فإن عدم وجود امتصاص في المجال 270 – 280 نانومتر يعد دليلاً قاطعاً على عدم وجود حلقة بنزين في المركب. كما أن انعدام الامتصاص من 210 نانومتر حتى المجال المرئي دليل قاطع على عدم وجود روابط ثنائية متناوبة. وإن عدم وجود الامتصاص حتى 180 نانومتر فإن هذا دليل على عدم وجود رابطة ثنائية في المركب.

في الأشكال التوضيحية الآتية (شكل 18) نلاحظ أن زيادة عملية الاقتران في المركب تؤدي إلى زيادة في الطول الموجي كما أن وجود أو دخول إحدى المجموعات الوظيفية على المركب تؤدي أيضاً إلى زيادة في الطول الموجي.

التحليل الكيميائي الآلي



التحليل الكيميائي الآلي

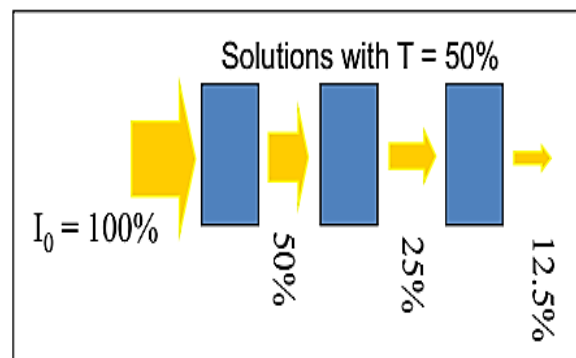
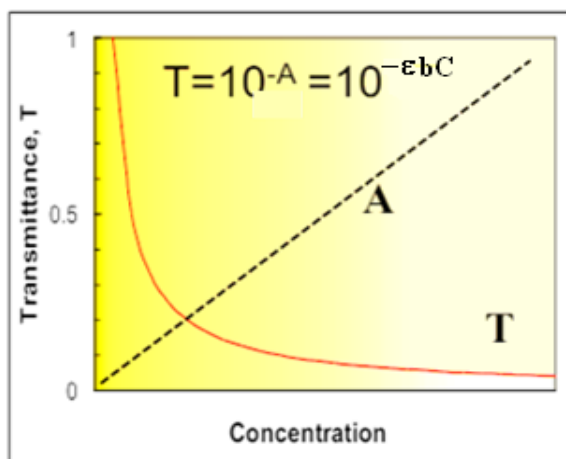


شكل (18): أمثلة لأطياف بعض المركبات العضوية

النفاذية والامتصاص

هناك دالتان تربطان تركيز المادة مع شدة الضوء قبل I_0 وبعد I تفاعل الضوء مع المادة وهاتان الدالتان هما الامتصاص (A) Absorbance والنفاذية (T) Transmittance (شكل 19) حيث:

$$A = 2 - \log T\%$$



شكل (19): العلاقة بين الامتصاص والنفاذية

إذا لم تمتص المادة أي ضوء فإن:

$$0=A \text{ و } \%100 = \%T \text{ أي: } I_t=I_0$$

■ إذا امتصت المادة 90% من الضوء الساقط عليها فسوف ينفذ 10% وفي هذه الحالة فإن:

$$T=I_t/I_0= 10/100=0.1 \text{ و}$$

$$A = -\log T = -\log 0.1 = 1$$

كم النفاذية المئوية والامتصاص إذا امتصت المادة 50% من الضوء الساقط؟

نستنتج من السابق:

- كميّة الأشعة الممتصة من قبل جزيئات أو أيونات مادة ما في المحلول تعتمد على عدد هذه الجزيئات أو الأيونات الموجودة في مسار الأشعة.
- كلما زاد التركيز كلما زاد الامتصاص وقلت النفاذية (قانون بير).
- كلما زاد طول مسار الأشعة داخل المحلول كلما زاد الامتصاص (قانون لامبرت).
- كلما زاد احتمال الانتقال الإلكتروني كلما زاد الامتصاص.

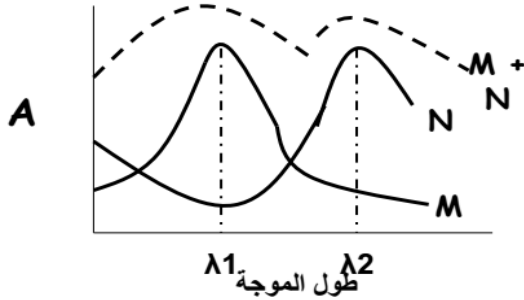
تمارين:

- احسب امتصاص محلول إذا عرفت أنّ النسبة المئوية لنفاذية المحلول 40% =T عند 440 nm.
- محلول ذو تركيز 4.5 mg/L (ppm) 4.5 ملوثة يعطي امتصاص A=0.3 عند 540 nm وباستخدام وعاء ذو مسار داخلي a = 2 cm احسب معامل الامتصاص ε.
- لنفترض أنّ لديك محلول لمادة ما يعطي امتصاص A=0.2 عند 510nm في خلية ذو مسار 1cm فإذا كان معامل الامتصاص الجزيئي $\epsilon = 10 \text{ L mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ احسب تركيز المحلول.
- لديك محلول للبرمنجنات مجهول التركيز X_u ويعطي امتصاص وباستخدام وعاء عينة ذو مسار مجهول. فإذا عرفت أنّ محلول آخر للبرمنجنات ذو تركيز $X_s = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ يعطي امتصاص =As 0.2 وباستخدام نفس الوعاء فاحسب التركيز المولاري للمحلول المجهول.

تحليل مخلوط مكون من مادتين

يسهل التحليل إذا وجد طول موجة تمتصّ عندها فقط إحدى المادتين وطول موجة أخرى تمتصّ عندها فقط المادة الأخرى.

لكن من الصعب تحليل المخلوط عندما يتداخل طيف المادتين وفي هذه الحالة نلجأ لمعادلتين من الدرجة الأولى في مجهولين وبحلّهما معا نحصل على التراكيز المجهولة المطلوبة:



$$A = \epsilon l C$$

$$\text{at } \lambda_1 \therefore A_1 = \epsilon_{1M} l C_M + \epsilon_{1N} l C_N$$

$$\text{at } \lambda_2 \therefore A_2 = \epsilon_{2M} l C_M + \epsilon_{2N} l C_N$$

نوجد قيم معاملات الامتصاص المولاري ϵ_{1M} , ϵ_{1N} , ϵ_{2M} , ϵ_{2N} عن طريق تحضير محاليل قياسية لعينات M, N كل على انفراد (غير مخلوطة) وقياس:

$$1- \text{امتصاص } A_1, A_2 \text{ محلول N عند } \lambda_1, \lambda_2$$

$$2- \text{امتصاص } A_1, A_2 \text{ محلول M عند } \lambda_1, \lambda_2$$

A_1, A_2 يتم ايجادهما من الجهاز بنما X_M, X_N تراكيز مجهولة في الخليط.

وبقياس قيم A_1, A_2 يمكن حساب X_M, X_N فقط إذا كان لدينا معرفة مسبقة بالقيم ϵ_{1M} , ϵ_{1N} ,

ϵ_{2M} , ϵ_{2N} ثم التعويض بقانون بير-لامبرت.

تمرين: احسب تركيز كلا من الصبغتين (Y,Z) في مخلوط لهما إذا علمت أنه عند قياس امتصاص محلولين لهما كلاً على انفراد ومن ثمّ قياس امتصاص خليط للصبغتين باستخدام نفس الوعاء (نفس المسار) حصلنا على النتائج الآتية:

المحلول	التركيز	$A_{475 \text{ nm}}$	$A_{670 \text{ nm}}$
Y	0.0001 M	1.64	0.399
Z	0.0001 M	0.387	0.642
(Y+Z) الخليط		0.957	0.559

الحل:

نوجد ϵ عند الأطوال الموجية المختلفة لكلا المحلولين

المحلول	التركيز	$A_{475\text{nm}}$	$\epsilon_{474\text{nm}}$	$A_{670\text{nm}}$	$\epsilon_{670\text{nm}}$
Y	0.0001 M	1.64	1.64×10^4	0.399	3.99×10^3
Z	0.0001 M	0.387	3.87×10^3	0.642	6.42×10^3

$$\text{at } 475 \text{ nm} \therefore A_1 = \epsilon_{1Y} l C_Y + \epsilon_{1Z} l C_Z \quad \therefore 0.957 = 16400 C_Y + 3870 C_Z \quad (1)$$

$$\text{at } 670 \text{ nm} \therefore A_2 = \epsilon_{2Y} l C_Y + \epsilon_{2Z} l C_Z \quad \therefore 0.559 = 3990 C_Y + 6420 C_Z \quad (2)$$

وبالتعويض في المعادلتين:

ويمكن حلّ المعادلتين السابقتين معا بضرب المعادلة الأولى في 6420 والقسمة على 3870 فنحصل

على المعادلة (3)

$$\therefore 1.5876 = 27206.2 C_Y + 6420 C_Z \quad (3)$$

وبطرح المعادلة (2) من (3) نحصل على:

$$\therefore 1.0286 = 23216.2 C_Y \quad (\text{وإذا ظهرت إشارة سالبة إذا هناك خطأ ما}) \quad \therefore C_Y = 4.43 \times 10^{-5} \text{ M}$$

وبالتعويض في المعادلة 1 مثلاً نجد أن

$$\therefore C_Z = 5.95 \times 10^{-5} \text{ M}$$

تمرين: يتفاعل كلاً من عنصر التيتانيوم (Ti) والفاناديوم (V) مع H_2O_2 في وجود HClO_4 ليعطي معقدين ملونين. فإذا أخذت 5 mg من هذين العنصرين كلاً على انفراد وتمت معالجتها بالطريقة المذكورة في دورق قياسي سعة 100 ml (محاليل قياسية). وإذا أذيب 1 g من سبيكة تحوي Ti, V وعولجت بنفس الطريقة. وكانت قيم الامتصاص للمحاليل الثلاثة عند (460, 410 nm) في وعاء ذو مسار 1 cm على النحو الآتي:

العنصر	$A_{410\text{nm}}$	$A_{440\text{nm}}$
Ti	0.76	0.513
V	0.185	0.250
السبيكة	0.715	0.657

الخليل الكيميائي الآلي

العنصر	التركيز (مول / لتر)	A_{410nm}	ϵ_{410nm}	A_{460nm}	ϵ_{460nm}
Ti	$M=[(5 \times 10^{-3})/(47.9)(0.1)]= 1.04 \times 10^{-3} M$	0.76	730.8	0.513	493.3
V	$M=[(5 \times 10^{-3})/(50.94)(0.1)]= 9.82 \times 10^{-4} M$	0.185	188.4	0.250	254.6

احسب النسبة المئوية لكل من التيتانيوم والفانديوم في العينة.

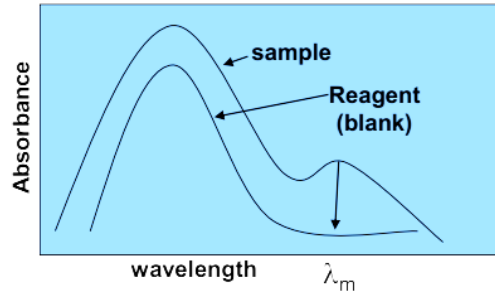
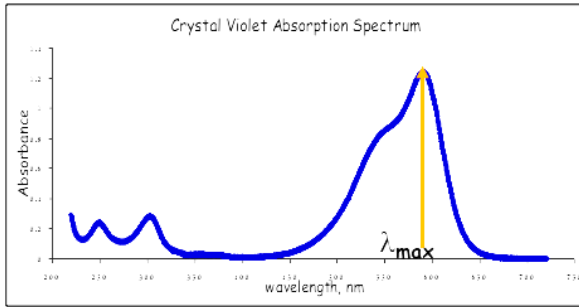
كيف نختار الطول الموجي المناسب λ_{max} :

1- تفضّل القمم في المجال المرئي عن القمم في المجال فوق البنفسجي (شكل 20).

2- تفضّل القمم ذات قيم الامتصاص الأكبر.

3- تفضّل القمم التي عندها امتصاص البلائك أقل ما يمكن.

4- تفضّل القمم غير الحادة عن الحادة.



شكل (20): كيفية التعرّف على أنسب طول موجي

قصور طرق التحليل الطيفي:

- الانحرافات عن قانون بير-لامبرت (أخطاء آلية انحراف وتشتت الأشعة على جدران الخلية والمقدّر وتغيّر شدة أشعة المصدر - انحرافات ناجمة عن الكيمائيات المستخدمة: اختلاف حالة أكسدة العينة، الأس الهيدروجيني، تفكك أو ترابط العينة مع المذيب وطبيعة المذيب المستخدم).
- هل يمكن تقدير بعض الأيونات أو المواد التي لا تمتص في منطقة الضوء المرئي أو فوق البنفسجي؟ نعم يمكن وذلك من خلال تحويل المشتقات غير الملونة إلى ملونة عبر التفاعل المناسب (مثل تكوين معقد ملون للحديد (III) غير الملون مع الثايوسينات غير الملون).
- لماذا تمتص بعض المعقدات الفلزية الضوء وتبدو ملونة؟

طرق التعيير أو التقييس Calibration Methods

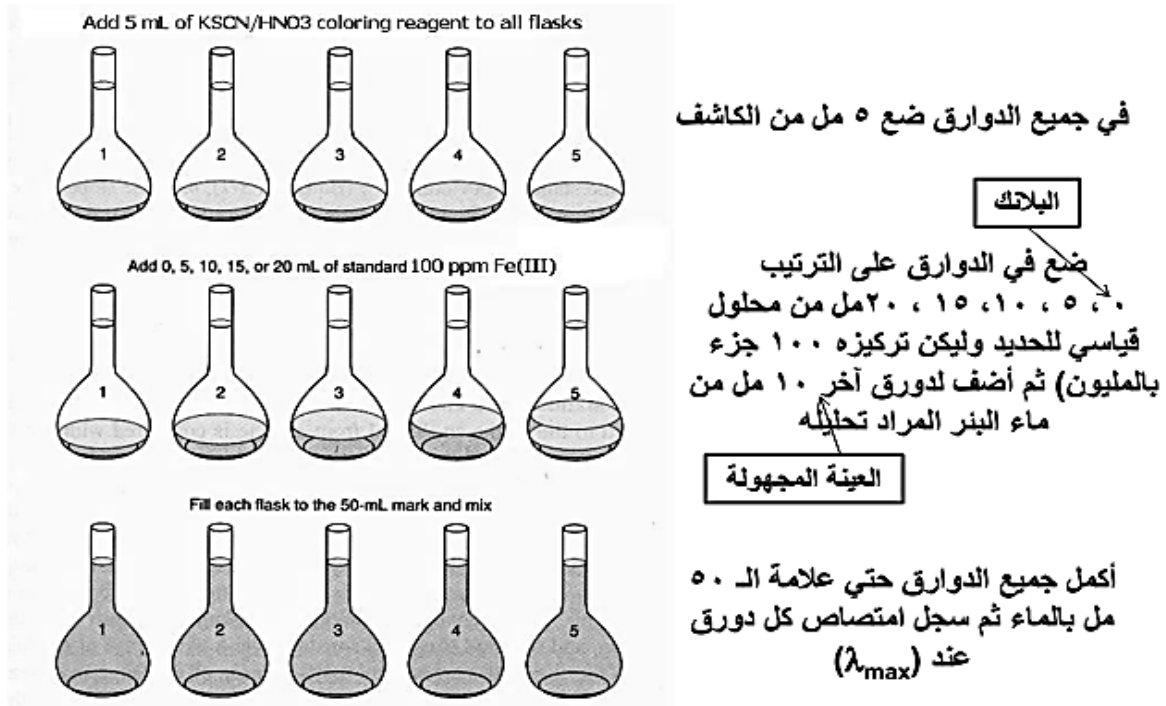
عملياً يمكن إيجاد تركيز محلول مجهول عن طريق: استخدام منحى التعيير القياسي Standard calibration curve، طريقة الإضافة القياسية Standard addition method، طريقة النقطة الواحدة للتعيير One point calibration method:

استخدام منحى التعيير القياسي Standard Calibration Curve

لنفرض أننا نريد تقدير تركيز الحديد في ماء البئر وذلك بمفاعله مع كاشف الثيوسيانات المحمض والذي يعطي مع الحديد لون أحمر دموي متناسب شدته مع تركيز الحديد (شكل 21).

- يتم تحضير سلسلة من المحاليل القياسية للعيينة المراد تحليلها مع مراعاة التشابه بين المحاليل القياسية والعيينة من حيث المذيب، درجة الحرارة والأمس الهيدروجيني والشوائب.

- يقاس الامتصاص لكل محلول من المحاليل القياسية عند طول موجة معينة.



شكل (21): خطوات طريقة منحى التعيير لمحلول ملون

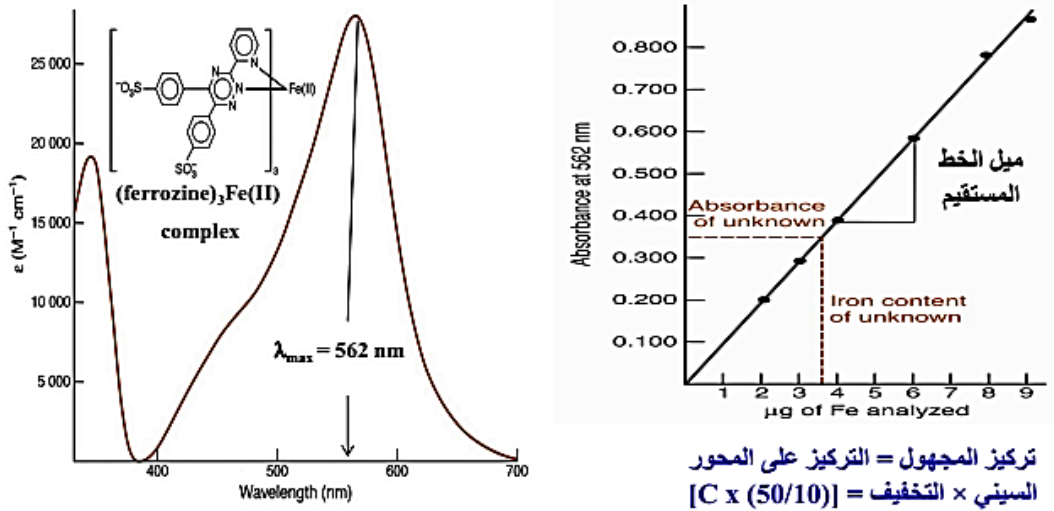
ميل خط أو منحى التعيير يعبر عن حساسية الطريقة بالنسبة للمادة

$$\text{Slope} = A/C = \epsilon Cl/C = \epsilon l \quad \text{and} \quad \text{Slope}/l = \epsilon l/l = \epsilon$$

- نرسم العلاقة بين تراكيز المحاليل القياسية وامتصاصها نحصل على خط مستقيم (شكل 22).

التحليل الكيميائي الآلي

- يستخدم هذا الخط لإيجاد تراكيز المحاليل المجهولة لنفس المادة سواء من الرسم أو حسابياً من ميل الخط المستقيم وامتصاص المجهول.



شكل (22): أقصى امتصاص لمعقد فيروزين الحديد (II)؛ ومنحنى الامتصاص-التركيز

مثال:

يتم تقدير الكالسيوم بمفاعله مع الكاشف الطيفي أرسين أزو 3 (Arsenazo III) حيث يتكوّن مركب بنفسجي ($\lambda_{\max} = 590 \text{ nm}$)، وعند تحضير محاليل قياسية للكالسيوم وقياس امتصاصها مقابل المحلول الخالي (Blank) حصلنا على النتائج الآتية في خلية ذات مسار 1 cm:

التركيز	2×10^{-5}	6×10^{-5}	10×10^{-5}	14×10^{-5}
الامتصاص	0.142	0.416	0.698	0.985

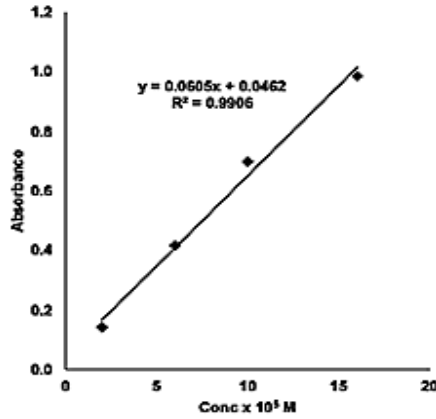
فإذا أخذنا 10 ملّ من عينة الكالسيوم وتمّ معالجتها بنفس طريقة المحاليل القياسية في دورق حجري سعته 50 ملّ وأعطت العينة مع الكاشف امتصاصاً قدره (0.512) فاحسب تركيز الكالسيوم في العينة؟

الحل: يمكن تقدير التركيز المجهول من الرسم أو من معادلة الخط المستقيم:

$$\text{Conc.} = [(0.512 - 0.046) / 0.06] = 7.917 \times 10^{-5} \text{ M}$$

ولكن هذا التركيز في الدورق لذا يجب أن نضربه في معامل التخفيف:

$$\text{Conc.} = 7.917 \times 10^{-5} \text{ M} \times 25/5 = 3.958 \times 10^{-4} \text{ M}$$



شكل (23): منحى التركيز-الامتصاص لتقدير الكالسيوم

استخدام طريقة الإضافة القياسية Standard Addition Method

تستخدم هذه الطريقة في الحالات التي يصعب فيها تحضير منحى التعبير القياسي وذلك لعدم معرفة تركيب محلول العينة المراد تحليلها أو لكون العينة ملوثة أو تحتوي على شوائب تتداخل مع طريقة التقدير. في هذه الطريقة (شكل 24 و 25) يقاس امتصاص المحلول المجهول وليكن A_u ثم يضاف إلى نفس المحلول كمية معروفة وقياسية من نفس المادة المراد تحليلها ولتكن C_s ثم يقاس الامتصاص مرة ثانية وليكن A_s .

يمكن إيجاد التركيز المجهول C_u من المعادلة الآتية: $A_u/A_s = C_u/(C_u + C_s)$

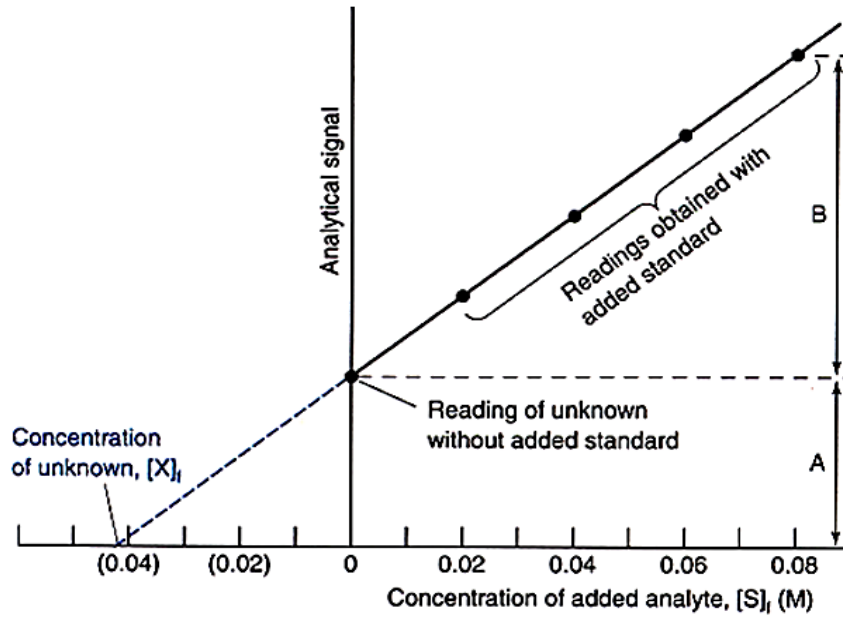
ولكن ثبت أن الأفضل هو عدم الاعتماد على نقطة واحدة فقط بل يجب اعتماد عدة نقاط كما في حال تقدير تركيز أيون الحديد في ماء بئر مع تقدير تركيز المجهول من الخط الممتد ليقاطع المحور x على النحو الآتي:

ضع ٥ مل من المجهول في كل دورق عياري

ضع في الدورق على الترتيب ٠، ٥، ١٠، ١٥، ٢٠ مل من محلول قياسي للحديد وليكن تركيزه ١٠٠ جزء بالمليون

أضف ٥ مل من كاشف الثيوسينات المحمض الذي يعطي لون أحمر دموي مع الحديد ثم أكمل جميع الدورق حتى علامة الـ ٥٠ مل بالماء ثم سجل امتصاص كل دورق عند (λ_{max})

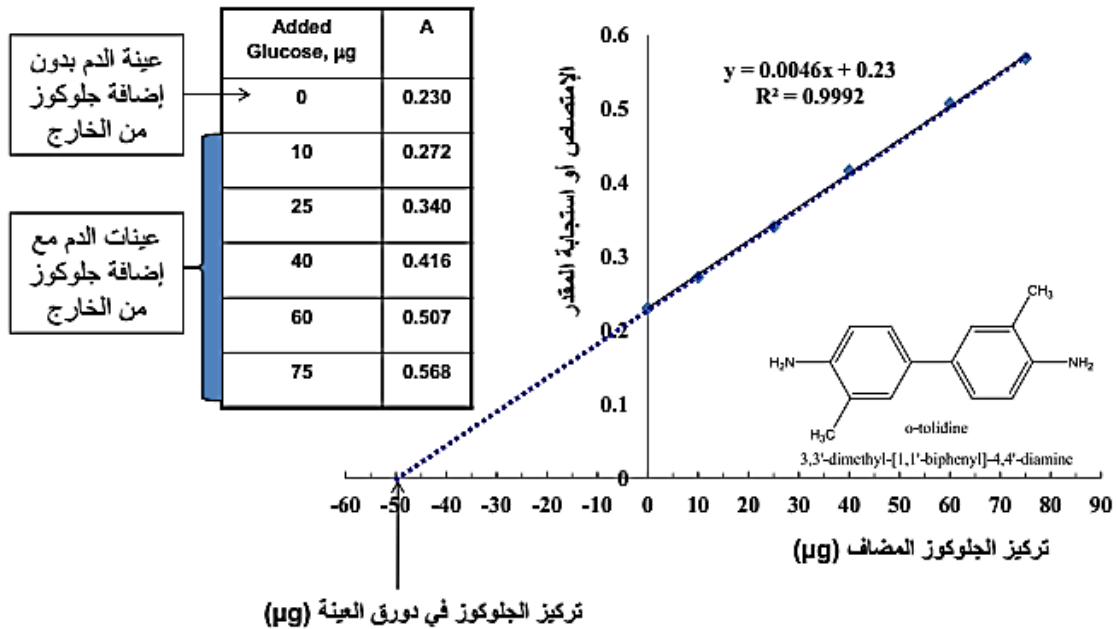
شكل (24): خطوات طريقة الإضافة القياسية



شكل (25): منحنى الإضافات القياسية لإيجاد تركيز محلول مجهول

مثال آخر:

- يتم تقدير الجلوكوز (في الدم) بمفاعله مع كاشف أورثوتوليدين (o-tolidine) ليعطي معقدًا ملونًا (شكل 26) تتناسب شدة لونه مع تركيز الجلوكوز وسوف نستخدم هذا التفاعل لشرح طريقة الإضافات القياسية طبقًا للمعلومات الواردة في الجدول الآتي:



شكل (26): منحنى إيجاد تركيز الجلوكوز في عينة الدم

طرق التحليل الكمي Methods of Quantitative Analysis

هناك العديد من الطرق التي يمكن بواسطتها تعيين تركيز المادة عن طريق قياس الامتصاص أو النفاذية في المجال المرئي أو فوق البنفسجي.

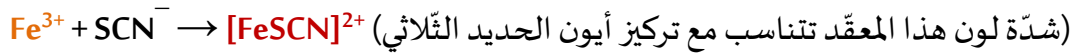
للمادة الواحدة هناك العديد من الطرق التي يمكن استخدامها:

1- طريقة القياس المباشر للمادة الماصة Direct Method

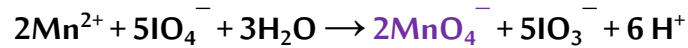
إذا كانت المادة المراد تحليلها تظهر في المجال المرئي مثل البرمنجنات أو الديكرومات أو الأصباغ أو في المجال فوق البنفسجي مثل المحتوية على مجاميع حاملات اللون مثل مجاميع الداينينات المقترنة أو مجموعة الأزو ...

2- طريقة تكوين مركب ماص Absorbent Compound

إذا كانت المادة المراد تحليلها غير ملونة فقد يضاف كاشف إليها مركب يسمى الكاشف الطيفي والذي يكون معها مركب (معقد) ملون، بحيث يتناسب امتصاص هذا المعقد مع تركيز المادة الأصلية مثل:



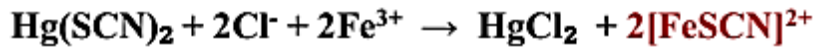
مثال آخر عند تقدير نسبة المنجنيز في الحديد الصلب يتم أكسدة المنجنيز ليعطي البرمنجنات بنفسجية اللون:



3- طرق غير مباشرة Indirect Methods

(أ) طرق الاستبدال Replacment Methods

مثل تقدير أيون الكلوريد



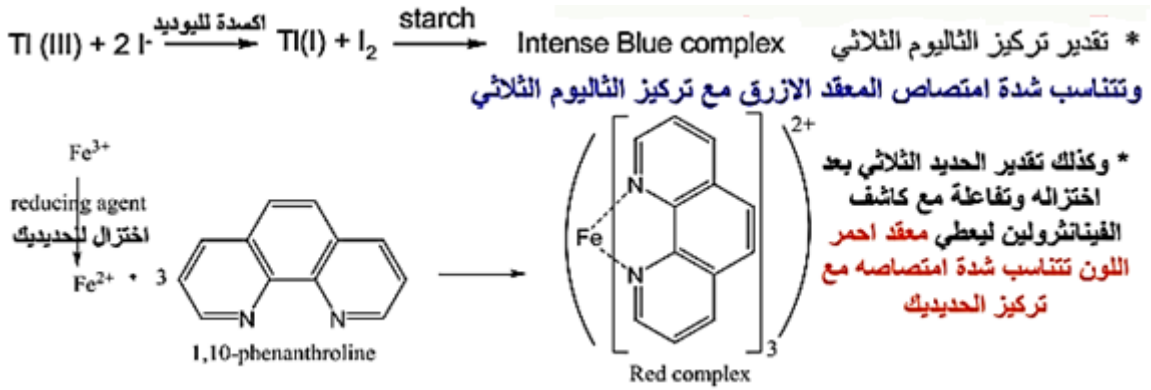
عديم اللون
وشحیح الذوبان

عديم اللون
وذائب

معقد أحمر
دموي ذائب

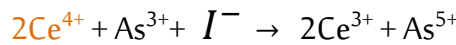
يتناسب امتصاص ثيوسيانات الحديد مع تركيز أيون الكلوريد في العينة المجهولة

(ب) تفاعلات الأكسدة والاختزال Redox Reactions



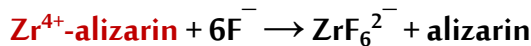
(ج) التفاعلات المحفزة Catalytic Reactions

هناك تفاعلات بطيئة للغاية يتم زيادة معدلاتها بإضافة عوامل حفازة (Catalysts)، وكذلك توجد تفاعلات سريعة للغاية يتم خفض معدلاتها بإضافة عوامل مثبطة (Inhibitors) ويتم تقدير تراكيز العوامل المساعدة (المحفزة أو المثبطة) عن طريق قياس الامتصاص لأحدى المواد الداخلة في أو الناتجة عن التفاعل فمثلا التفاعل البطيء للسيريوم الرباعي (برتقالي اللون) مع الزرنيخ الثلاثي يتم تحفيزه بتراكيز ضئيلة للغاية من أيونات اليود (بجزء من البليون) لينتج السيريوم الثلاثي والزرنيخ الخماسي عديهي اللون كما يأتي:



(د) طرق تعتمد على اختفاء اللون Bleaching Methods

تعتمد على زوال لون معقد ما نتيجة لتفاعله مع المادة المراد تحليلها مثل تعيين تركيز أيون الفلوريد وفقاً للتفاعل الآتي:

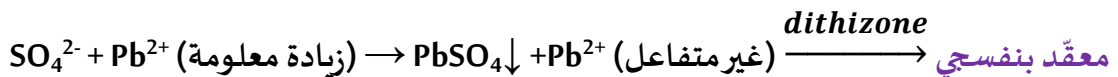


لون أصفر خفيف عديم اللون لون أحمر داكن

مقدار النقص في شدة اللون الأحمر تتناسب مع تركيز أيون الفلور.

(هـ) طرق تعتمد على قياس الكمية الزائدة من الكاشف Determination of Excess Indicator

يضاف إلى المادة غير الملونة المراد تحليلها كمية زائدة وثابتة من كاشف بحيث يكون معها مركب غير ذائب (راسب) وبعد فصل الكمية الزائدة من الكاشف (بالترشيح) تعالج ثم يقاس امتصاصها. ويتناسب الامتصاص عكسيًا مع تركيز المادة الأصلية مثل تقدير تركيز أيون الكبريتات:



امتصاص المعقد البنفسجي يتناسب عكسيًا مع تركيز أيون الكبريتات.

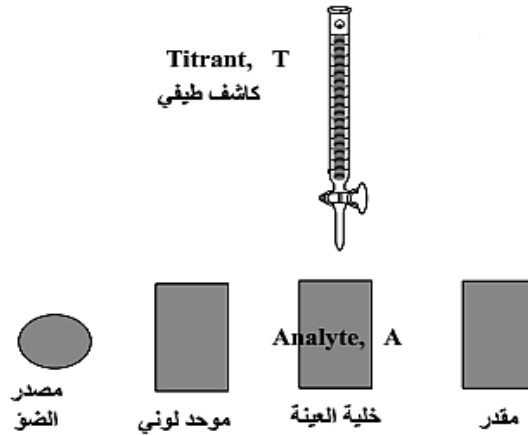
المعايير الطيفية Spectrophotometric Titrations

يمكن استخدام التغير في الامتصاص أثناء المعايرة (شكل 27) لتحديد نقطة النهاية في المعايرات التي فيها إحدى المواد المتفاعلة أو إحدى المواد الناتجة من التفاعل لها القدرة على الامتصاص في المجال UV-Vis.

رسم العلاقة بين A وحجم المحلول القياسي المضاف يعطي خطين مستقيمين ذا ميلين مختلفين يتقابلان عند نقطة التكافؤ. هناك

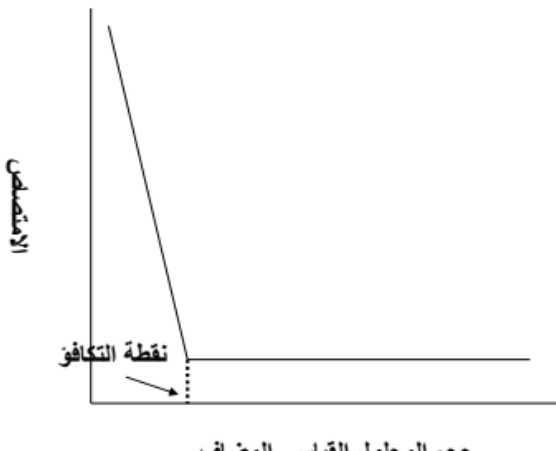
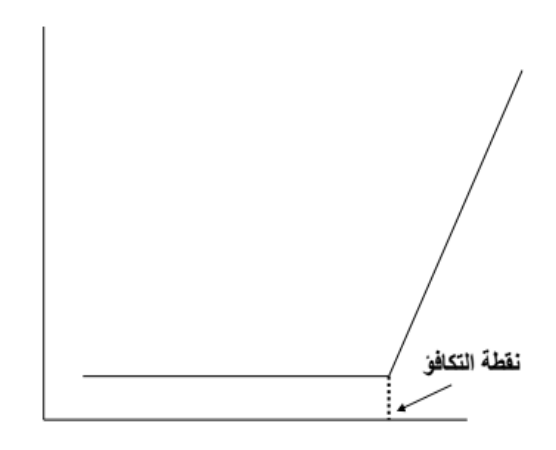
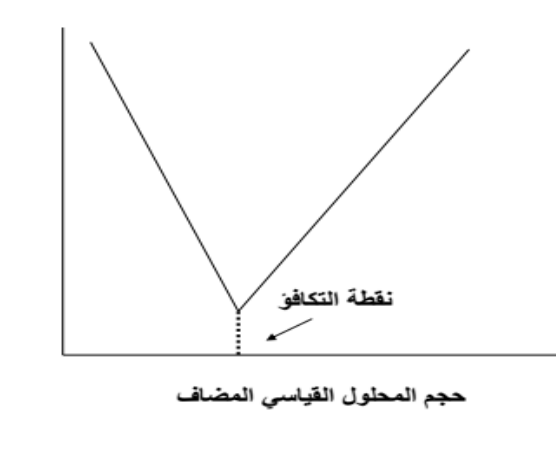
أهمّ مزايا المعايرات الطيفية:

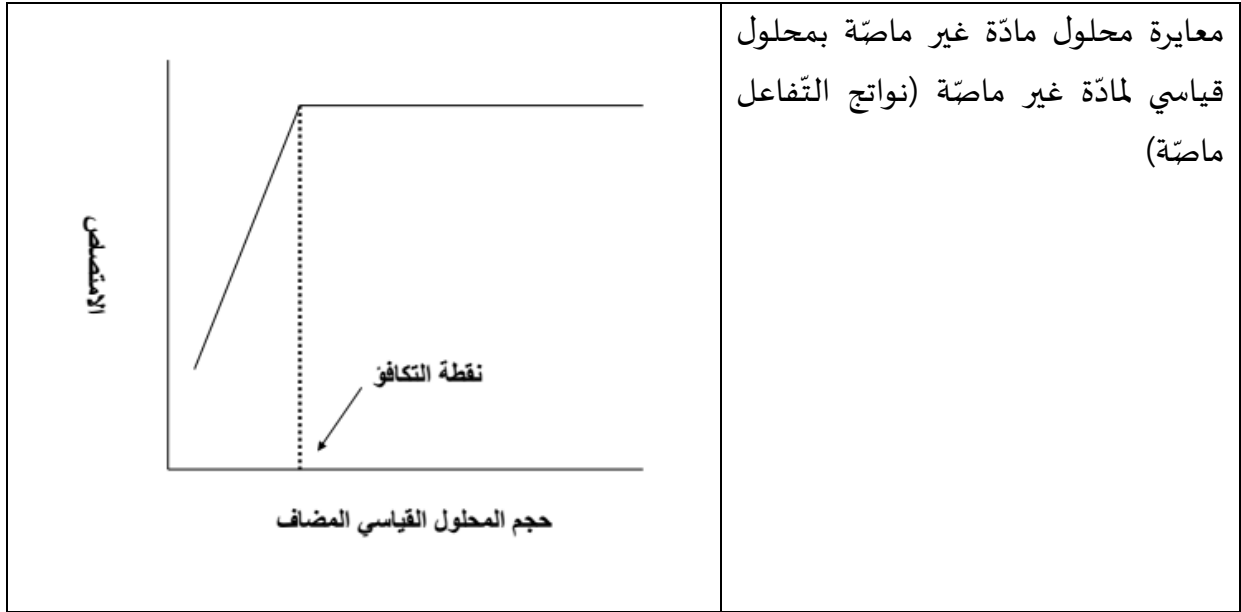
- وجود مواد أخرى قابلة للامتصاص لا يؤثر على النتيجة.
- لا يشترط أن يكون التفاعل تامًا.
- لا يشترط أن تمتص المادة المراد معايرتها.
- دقتها أفضل من طرق الامتصاص المباشرة.
- تستخدم في المحاليل المعتمة.



شكل (27): مخطط توضيحي لاستخدام طريقة المعايرة الطيفية

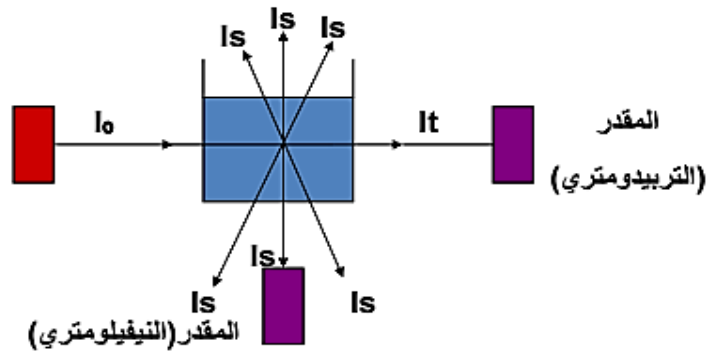
جدول (6): أنواع المعايرة الطيفية ومنحنياتها

منحنى المعايرة	نوع المعايرة
 <p>الامتصاص</p> <p>نقطة التكافؤ</p> <p>حجم المحلول القياسي المضاف</p>	<p>معايرة محلول مادّة ماصّة بمحلول قياسي لمادّة غير ماصّة (نواتج التفاعل غير ماصّة)</p>
 <p>الامتصاص</p> <p>نقطة التكافؤ</p> <p>حجم المحلول القياسي المضاف</p>	<p>معايرة محلول مادّة غير ماصّة بمحلول قياسي لمادّة ماصّة (نواتج التفاعل غير ماصّة)</p>
 <p>الامتصاص</p> <p>نقطة التكافؤ</p> <p>حجم المحلول القياسي المضاف</p>	<p>معايرة محلول مادّة ماصّة بمحلول قياسي لمادّة ماصّة (نواتج التفاعل غير ماصّة)</p>



طرق التحليل المعتمدة على تشتت الأشعة الضوئية Nephelometry & Turbidometry

عند سقوط حزمة من الأشعة المرئية على محلول يحتوي على راسب ذو حبيبات معلقة غير شفافة فإن جزء من هذه الأشعة يتشتت في جميع الاتجاهات (ظاهرة تندال) وجزء آخر ينفذ خلال المحلول (شكل 28).



شكل (28): تحليل العينة المعكّرة باستخدام الترييدومتريّة و النيفيلومتريّة

شدة الأشعة المشتتة I_s أو النافذة I_t تتناسب مع كمية الراسب المعلق.

طريقة النيفيلومتريّة أكثر حساسيّة من الترييدومتريّة خاصّة إذا كانت نسبة الأشعة النافذة أكبر من 95% أي عند استعمال معلقات غروية مخففة التركيز.

$$S = \log I_0/I_t = KCl \quad \text{يتم هنا تطبيق قانون بير كما يأتي:}$$

حيث: S = التّعكير، I_0 = شدة الأشعة الساقطة، I_t = شدة الأشعة النافذة، K = معامل التّعكير، C = التركيز بالجرام/ لتر.

الفصل الرابع- الانبعاث الجزيئي (التحليل الضيائي)

Molecular Emission (Molecular Luminescence)

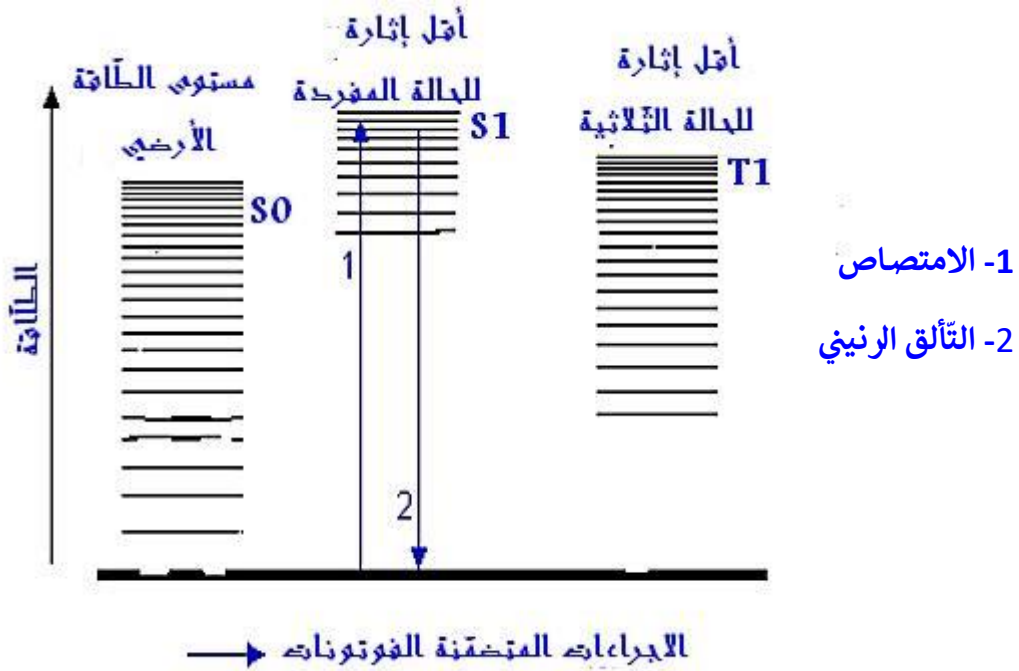
عند تسليط حزمة من الأشعة فوق البنفسجية على جزيئات المادة في المحلول فإن هذه الجزيئات تمتص جزء من الطاقة الإشعاعية وتصبح مثارة وتفقد الطاقة المكتسبة على هيئة أشعة مرئية (الضياء Luminescence).

شدة الأشعة المنبعثة من الجزيئات المثارة تتناسب مع تركيز الجزيئات في المحلول.

عندما يمتص الجزيء جزءاً من الطاقة الإشعاعية المسلطة عليه تنتقل الإلكترونات من مستوى الطاقة الإلكتروني السفلي إلى مستوى الطاقة الإلكتروني الأعلى (10^{-15} من الثانية) يكون مصحوباً بتغيرات اهتزازية ودورانية في الجزيء (حالة الإثارة تستمر 10^{-8} من الثانية).

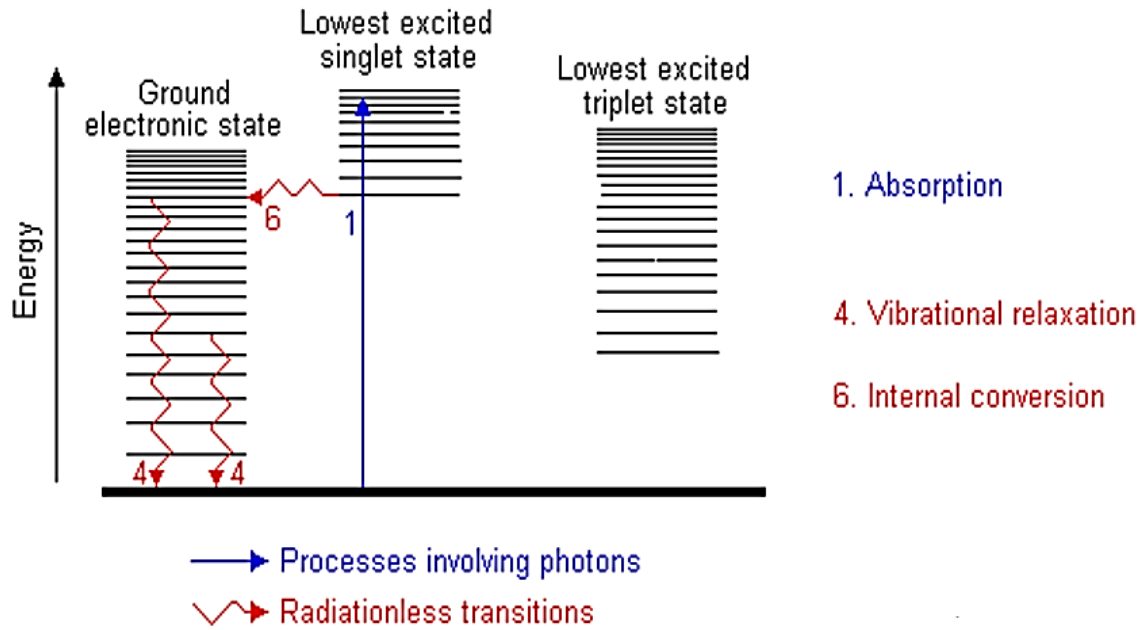
ويفقد الجزيء طاقته بعدة طرق:

1- يفقد كل الطاقة المكتسبة على هيئة أشعة تالقة (Fluorescence) (طول موجة الأشعة الممتصة = طول موجة أشعة التالقة) (التالقة الرتيبي) كما هو موضح في شكل 29.



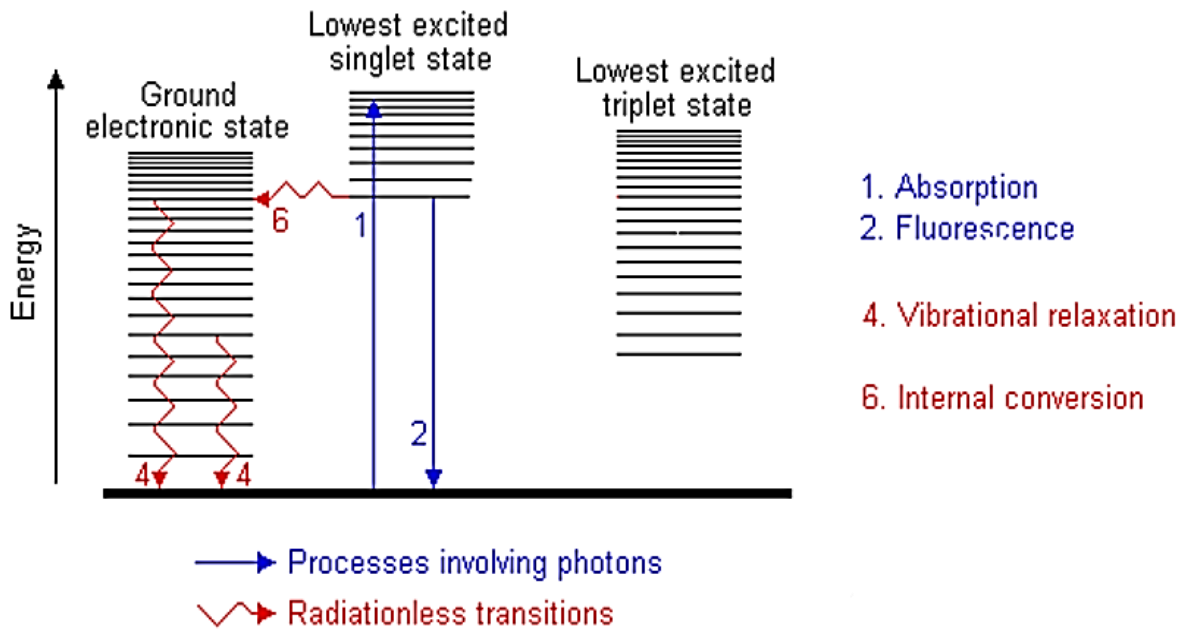
شكل (29): أحد مخططات جابلونسكي Jablonski- حدوث التالقة الرتيبي

2- يفقد الجزيء طاقته على هيئة حرارة أو قد تنتقل طاقته كلها إلى جزيئات أخرى أثناء التصادم (التحول الداخلي أو انطفاء التآلق أو الانتقال غير المشع) (شكل 30).



شكل (30): مخطط جابلونسكي Jablonski- حدوث الاسترخاء الاهتزازي (4)، والتحول الداخلي (6)

3- قد يفقد الجزيء جزء من طاقته على هيئة حرارة أثناء تصادمه مع جزيئات المذيب (انتقال غير مشع) والجزء المتبقي يفقد على هيئة تآلق (طول موجة التآلق أطول من طول موجة الأشعة الممتصة) (التآلق غير الرتبيني) (شكل 31).



شكل (31): مخطط جابلونسكي Jablonski- حدوث التآلق غير الرتبيني (2)

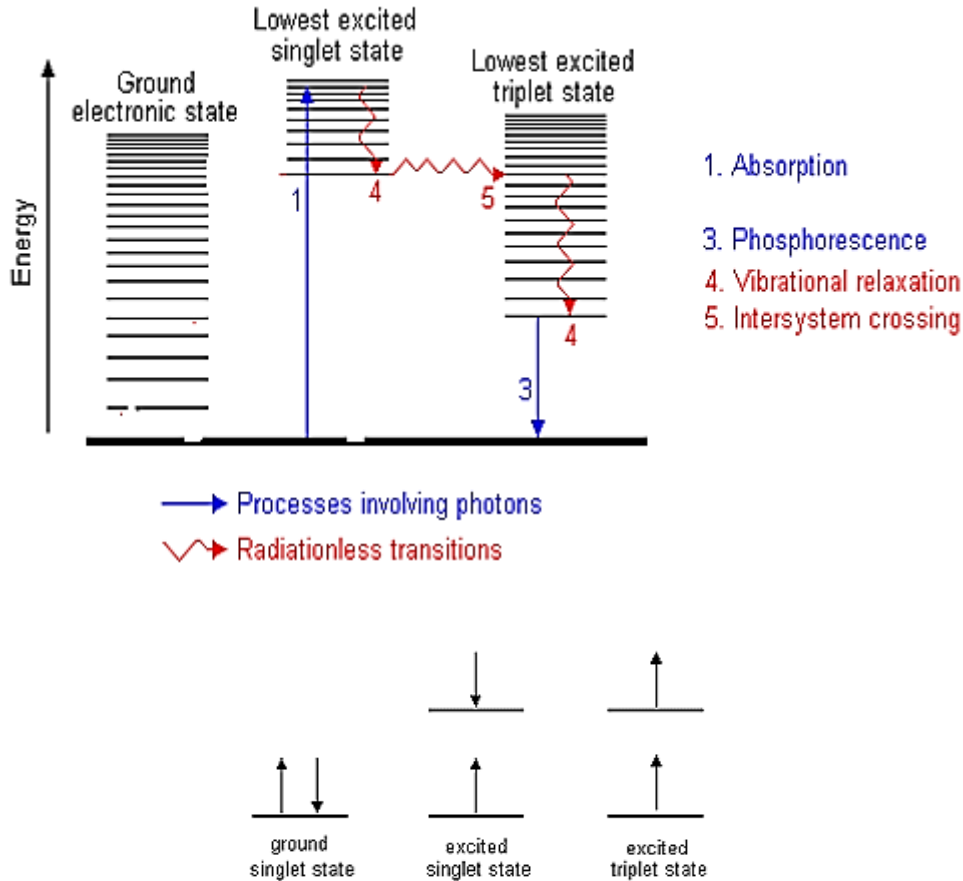
الخليل الكيميائي الآلي

- يحدث التآلق بسرعة فائقة أي بعد 10^{-6} - 10^{-9} من الثانية من وصول الجزيء إلى حالة الإثارة لذا يصعب قياسه بعد قفل مصدر الأشعة ولهذا يقاس أثناء عملية الإثارة.

- التآلق الرنيني أكثر حساسية من التآلق غير الرنيني؛ لأن شدة الأشعة المنبعثة من الأول أكبر من الثاني.

- في عملية التآلق فإن الإلكترون ينتقل من مستوى الإثارة الأحادي إلى السفلي دون أن يحدث تغير في اتجاه دورانه المغزلي.

4- قد يحدث في بعض الجزيئات انتقالاً غير مشعاً للإلكترون من مستوى الطاقة الأحادي إلى مستوى الطاقة الثلاثي ويحدث تغيراً في اتجاه دورانه المغزلي (العبور الداخلي (5))، وبعد ذلك ينتقل الإلكترون من مستوى الطاقة الثلاثي إلى مستوى الطاقة السفلي مغياً اتجاه دورانه المغزلي ويبعث أشعة وميضية (تفسر Phosphorescence (3)) ذات طول موجة أطول من الأشعة الممتصة (شكل 32).



شكل (32): مخطّط جابلونسكي Jablonski- حدوث الوميض أو التفسفر (3) والعبور داخل النظام (5)

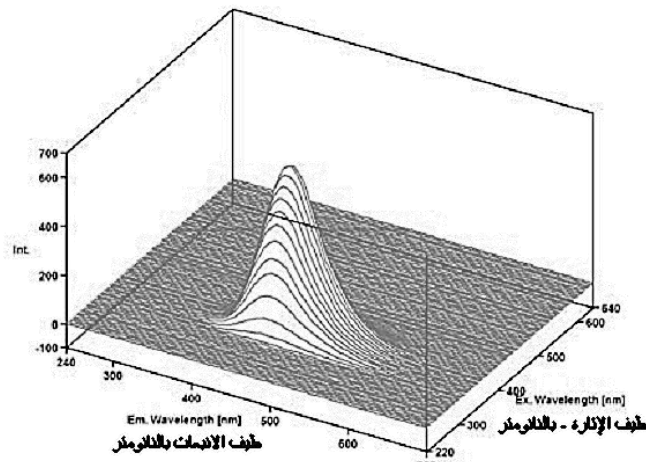
التحليل التآلقي Fluorimetry

يتم إجراء التحليل الفلوري باستخدام جهاز مطياف التآلقي Spectrofluorimeter أو Fluorimeter. هذا المطياف يحلّل الاستضواء الناتج عن العينة عند امتصاصها قدر من الطاقة، ثم تعيد بثه مرة أخرى.

وفي هذا المطياف يتم استخدام حزمة من الضوء - عادة ما تكون في نطاق الأشعة فوق البنفسجية - تمر هذه الحزمة على العينة، فيحدث امتصاص absorption لهذا الطيف مما يترتب عليه حدوث إثارة للإلكترونات Excitation في جزيئات المركب نتيجة الطاقة الممتصة ثم تعود هذه الإلكترونات إلى الحالة المستقرة مرة أخرى Ground state وذلك عن طريق إعادة بث أو انبعاث الطاقة الممتصة مرة أخرى Emission في صورة تآلق Fluorescence ولكن الطاقة المنبعثة تكون أقل من الطاقة الممتصة، وكذلك يكون طول موجة الطيف المنبعث أكبر من طول موجة الطيف الممتص، فبينما يكون الطيف الممتص في نطاق الأشعة فوق البنفسجية نجد أن الطيف المنبعث قد يصل إلى نطاق الطيف المرئي الذي يتم كشفه بواسطة كشاف التآلق.

من التحدّيات التي تعيق استخدام قياسات الفلورة هي تقدير الأطوال الموجية المثلى للإثارة وكذا الانبعاث لعينة جديدة غير معروفة. لكن يمكن التغلّب على هذه التحدّيات من خلال المعلومات الضخمة التي توفرها تقنيات الفلورة المرتبطة ببرامج مطوّرة مخصّصة لذلك مثل استخدام برامج قياسات الفلورة ثلاثية الأبعاد D-3 التي تحدّد الأطوال الموجية المثلى لاستخدامها للعينات المجهولة.

مثال استخدام مركّب الكينين (مركّب متفلور قوي) في الماء ويتمّ استخدام محاليله كمرجع للامتصاص شكل (33).



شكل (33): طيف فلورة ثلاثي الأبعاد لمركّب الماء المنشط

نظرية عمل مطياف التآلق

يوجد عدد قليل نسبياً من المركبات التي لها خاصية التآلق أو الاستضاءة، مثل: مركبات الأفلاتوكسينات Aflatoxins، والريبوفلافين Riboflavin، والمركبات الهيدروكربونية الأروماتية العديدة الأنوية Polynuclear aromatic hydrocarbons. وهذه المركبات يمكن كشفها بواسطة مطياف التآلق.

أما المركبات التي لا تمتلك خاصية التآلق، مثل: الأمينات الأليفاتية Aliphatic amines، أو الأحماض Acids يمكن تحويلها إلى مشتقات فلوريسينية Fluorescent derivatives بإضافة مجموعة فلوروفور إليها Fluorophore group.

وقد ساهم استخدام هذا المطياف بنجاح في الكشف عن العديد من المركبات العضوية الأروماتية العديدة الأنوية في المياه المتخلفة عن المصانع Waste water، في تقدير المواد الفعالة في الأدوية والعقاقير، وفي رصد وتتبع السموم الفطرية Mycotoxins في الفول السوداني ومنتجاته وكذلك منتجات الحبوب المخزونة والتوابل والأعلاف الحيوانية وغيرها.

وعموماً يستخدم مطياف التآلق في مجال الأبحاث الكيميائية، والبيوكيميائية، والطبية لتحليل المركبات العضوية، كما يستخدم في تمييز الأورام الجلدية الحميدة والخبيثة.

ولكي نفهم ميكانيكية حدوث ظاهرة التآلق في مثل هذه المركبات نجد أنه عند انتقال إلكترونات الذرة من حالة الثبات Electronic ground state (E_0 إلى حالة الإثارة E_1) (Electronic excited state) فإنها تمر بمستويات اهتزازية (v_0, v_1, v_2, v_3) في الحالة الإلكترونية المستقرة، ثم تمر بمستويات اهتزازية أخرى (v_0, v_1, v_2, v_3) في الحالة الإلكترونية المثارة.

أي أنّ حدوث انتقال إلكتروني إلى مستوى طاقي عالٍ نتيجة الإثارة يصاحبه في الوقت نفسه انتقال اهتزازي عالي الطاقة، وكذلك يصاحبه انتقالات دورانية.

وفي مطياف التآلق تمتص المادة المراد دراستها فوتونات ضوئية فيحدث لها إثارة من الحالة الإلكترونية المستقرة إلى واحدة من الحالات الاهتزازية المختلفة في الحالة الإلكترونية المثارة.

وحدوث تصادم بين الجزيئات المثارة والجزيئات الأخرى يسبب فقد الطاقة الاهتزازية حتى تصل الجزيئات المثارة إلكترونياً إلى أدنى مستوى اهتزازي لها في الحالة الإلكترونية المثارة (v_0, v_1, v_2)، ثم تهبط مرة أخرى إلى مستويات اهتزازية منخفضة في الحالة الإلكترونية المستقرة (v_0, v_1, v_2) مؤدية إلى انبعاث فوتونات.

وبما أن الجزيئات يمكنها أن تهبط إلى أي مستوى من المستويات الاهتزازية العديدة في الحالة الإلكترونية المستقرة فإن الفوتونات المنبعثة يكون لها طاقات وترددات مختلفة بعضها عن بعض.

التحليل الكيميائي الآلي

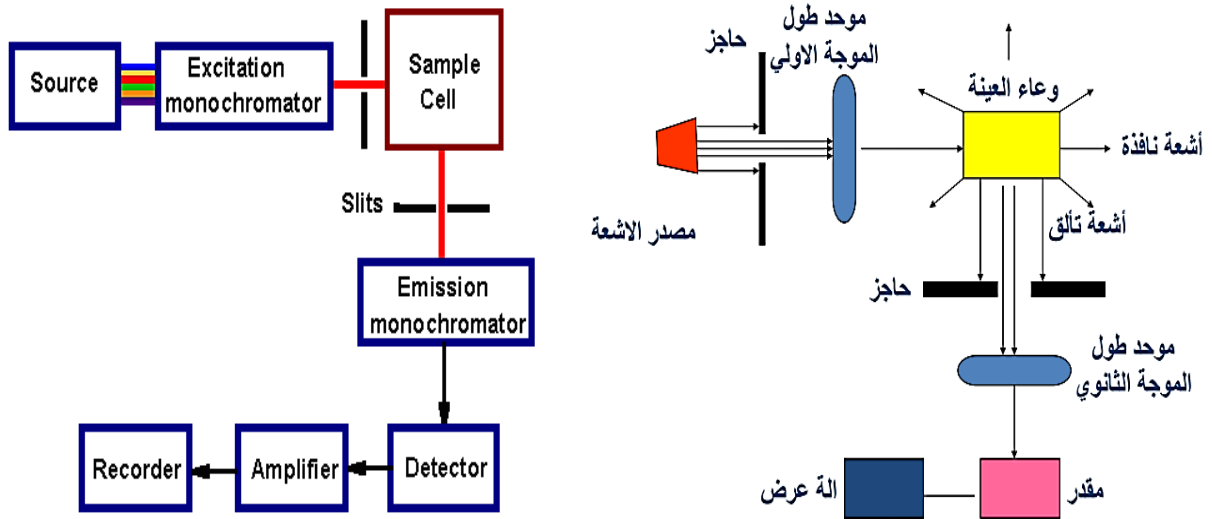
ولذلك فإنه بتحليل الترددات المختلفة للضوء المنبعث مع الكثافة النسبية لكل تردد بواسطة طيف التحليل الضيائي (الاستضاءة) يمكن تقدير تركيب المستويات الاهتزازية المختلفة في الجزيء.

وبالتجربة يمكن قياس الترددات المختلفة للضوء المنبعث من العينة في صورة استضاءة Fluorescent light وذلك بتثبيت طول موجة الشعاع المسبب لعملية الإثارة Excitation light ويطلق على هذه العملية تسجيل طيف الانبعاث Emission spectrum، أما قياس طيف الإثارة Excitation spectrum فإنه يتم عن طريق تسجيل عدد من أطيف الانبعاث عند أطوال موجية مختلفة من طيف الإثارة.

مكونات مطياف التآلق

يتكون مطياف التآلق من الوحدات الآتية (شكل 34):

مصدر للطاقة Energy Source، موحد موجات الإثارة Excitation monochromator، خلية العينة Sample cell، موحد موجات الانبعاث Emission monochromator، الكشاف Detector، المسجل Recorder.



شكل (34): رسم تخطيطي لمطياف التآلق A general schematic of a fluorimeter

العوامل المؤثرة على شدة التآلق وتحليل البيانات Spectroscopy & Data Analysis

1- تأثير التركيز Effect of Concentration

شدة أشعة التآلق تتناسب طردياً مع شدة الأشعة الممتصة.

شدة الأشعة الممتصة تتناسب طردياً مع التركيز.

شدة أشعة التآلق تتناسب طردياً مع التراكيز المنخفضة وعند التراكيز المرتفعة تقل شدة التآلق.

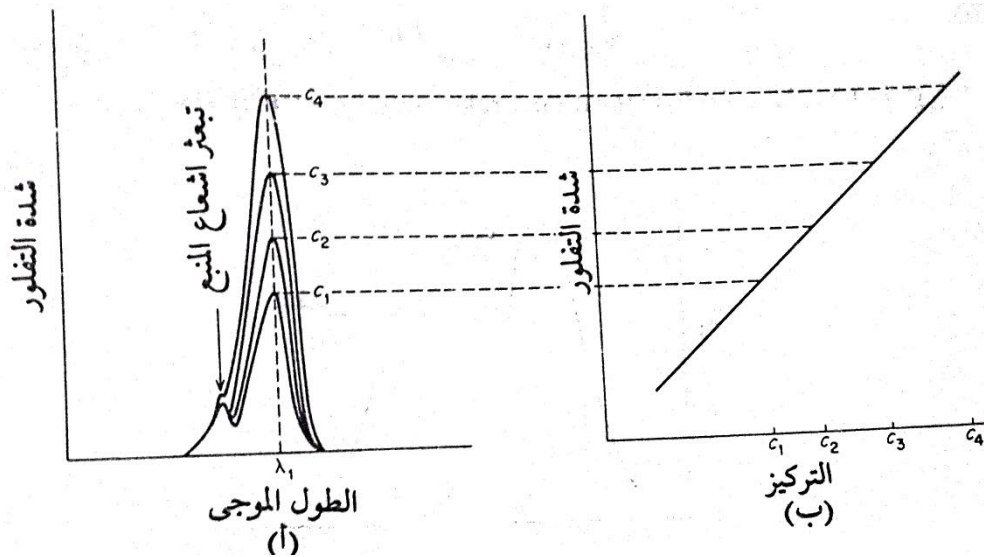
ويمكن قياس شدة انبعاث التآلق عند تراكيز منخفضة حتى $10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$.

$$I_F = 2.303 \Phi_F I_0 abc$$

حيث: I_F تدل على شدة التآلق، Φ_F هي المردود الكمي، I_0 هي قوة الشعاع الساقط، a عبارة عن ثابت، b هو طول المسار، c هو التركيز.

والجدير بالذكر أنّ حاصل الكم Φ_F هو مقياس الكفاءة لتوليد إشعاعات الفلورة Fluorescence Radiation ويعبر عنه: $\Phi_F = \text{عدد الفوتونات المنبعثة} \backslash \text{عدد الفوتونات الممتصة}$.

وإذا تمّ قياس أطيف الفلورة (التفلور) لسلسلة من المحاليل تتدرّج تراكيزها في الزيادة ($C_1 < C_2 < C_3 < C_4$) فإنّ خطوطاً بيانية كالمبيّنة بالشكل 35 سيحصل عليها. وعند رسم قيم النهايات العظمى لشدة التفلور عند الطول الموجي المعطى λ_1 ضدّ التركيز، فإنّه سيحصل على منحنى تعبير على النحو المبين.



شكل (35): العلاقة بين (أ) شدة التفلور والطول الموجي، (ب) شدة التفلور والتركيز

2- الاضمحلال أو الانطفاء التآلقي Fluorescence Quenching

ظاهرة كيميائية أو فيزيائية ينتج عنها تقليل شدة التآلق. ويحدث ذلك بسبب وجود بعض المواد التي تتنافس مع المادة المتآلقة على الطاقة الإلكترونية للإثارة مما يجعل الجزيئات المثارة تفقد طاقتها بطرق غير مشعة فيقل تبعاً لذلك المردود الكمي للتآلق.

3- تأثير الحرارة والمذيب Effect of Temperature & Solvent

خفض درجة الحرارة واستخدام مذيبات أكثر لزوجة يقلل من حركة الجزيئات ويقلل من فقد الطاقة بالتصادمات والاهتزازات (طرق غير مشعة لفقد الطاقة) ويزيد من شدة التآلق.

تقوم قطبية المذيب بدور مهم في التأثير على أطراف الامتصاص و/أو الانبعاث حيث إن المذيب ذا القطبية الأعلى ينتج عنه إزاحة أكبر نحو الأطوال الموجية الأعلى لأطياف انبعاث التآلق؛ ويرجع ذلك إلى زيادة التذواب Solvation بين الجزيئات للحالة المثارة التي تقلل فقده للطاقة بطرق غير مشعة.

4- تأثير الرقم الهيدروجيني Effect of pH

تعتمد شدة التآلق على الرقم الهيدروجيني لذلك لا بد من إيجاد الرقم الهيدروجيني المناسب. يتأثر تآلق الجزيئات العطرية (الأروماتي) المستبدلة بمجموعة حمضية أو قاعدية تأثيراً واضحاً بدرجة الحموضة حيث تختلف الصورة المتأينة وغير المتأينة للجزيء المتآلق Fluorophore، ويرجع ذلك التغير في الانبعاث إلى عدد مختلف من أنواع الرنين التي ترتبط بالإشكال الحمضية والقاعدية.

5- تأثير الأكسجين Effect of Oxygen

وجود جزيئات الأكسجين مع جزيئات المادة المتآلقة يؤدي إلى زيادة العبور الداخلي Intersystem crossing للجزيئات المثارة للتحوّل إلى الحالة الثلاثية المثارة، وبالتالي يمكن أن تعود الجزيئات المثارة من الحالة الثلاثية المثارة إلى حالة الاستقرار بوساطة عملية غير إشعاعية مما يؤثر على كفاءة التآلق.

تحليل البيانات Data Analysis

عند التركيزات المنخفضة يتناسب شدة التآلق طردياً مع تركيز الفلوروفور Fluorophore وقد تحدث أخطاء في القياس بسبب العينة نفسها، ولذلك فإن بعض سمات العينة يجب أن تؤخذ في الحسبان.

1- التحطم الضوئي للعينة Photodecomposition قد يخفض من شدة الاستضاءة مع مرور الوقت.

2- تشتت الضوء Scattering of light يسبب استرخاء للجزيء ويغير من المستوى الاهتزازي.

التحليل الكيميائي الآلي

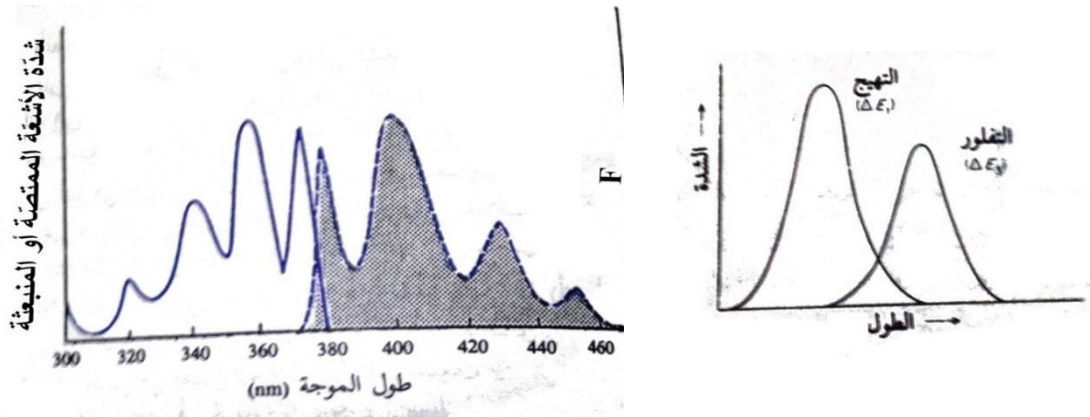
3- في طيف الاستضواء نرى دائماً اختلافاً نسبياً للعدد الموجي لطيف الإثارة عند عدد موجي ثابت، على سبيل المثال نجد منحنى peak عند عدد موجي 3600 cm^{-1} أقل من طيف الإثارة في جزيء الماء.

وعموماً يمر الضوء الصادر عن مصدر الإثارة Excitation source خلال المرشح أو موحد الموجات ويصطدم بالعينة، فتمتص العينة جزءاً من هذا الضوء الساقط Incident light ويحدث استضواء Fluorescence لبعض الجزيئات في العينة.

وينبعث ضوء الاستضواء Fluorescent light في جميع الاتجاهات، يمر جزء من ضوء الاستضواء خلال المرشح الثاني أو موحد الموجات الثاني ويصل إلى الكشاف الذي يكون موضوعاً عمودياً أي بزاوية 90° بالنسبة لحزمة الضوء الساقط عليه وذلك لتفادي وصول الضوء النافذ أو المنعكس عن الضوء الساقط إلى الكشاف.

طيف التآلق وطيف الإثارة Emission & Excitation Spectra

طيف التآلق يشبه طيف الإثارة وطيف الامتصاص باستثناء أنه مزاح إلى ناحية الموجات الطويلة، أي أن طول موجة الإثارة أقصر من طول موجة التآلق كما يوضح ذلك طيف الإثارة وطيف التآلق للانتراسين في الشكل الآتي (شكل 36):



شكل (36): طيف الإثارة وطيف التآلق للمركب العضوي الانتراسين

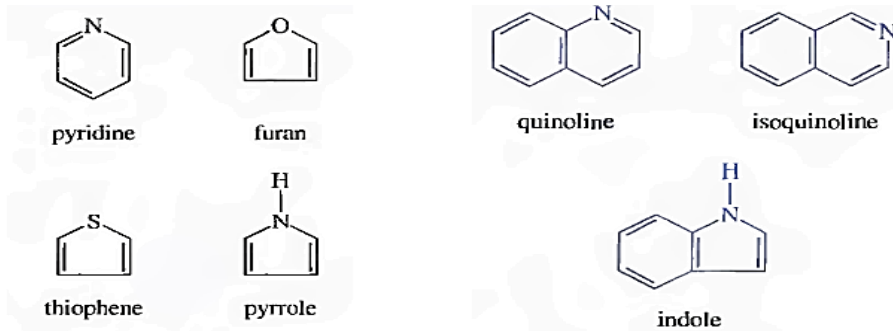
وليس غريباً أن يحدث هذا التشابه نظراً لأن الأشعة الممتصة بواسطة الجزيء هي نفسها التي أثارها الجزيء كما أن أشعة التآلق عبارة عن انبعاث للأشعة الممتصة. ويجدر الإشارة إلى أن التآلق غالباً ما يقع في المجال المرئي إلا إذا كانت الأشعة الممتصة في المجال الأقصر من 300 nm ففي هذه الحال تقع أشعة التآلق في المجال فوق البنفسجي.

مميزات التحليل التآلقي Advantages of Fluorescence Analysis

- 1- زيادة شدة الأشعة الساقطة تزداد الأشعة المنبعثة وبالتالي فإن طرق الانبعاث الجزيئي تعتبر 10-1000 مرة أكثر حساسية من طرق الامتصاص الجزيئي (في طرق الامتصاص الجزيئي، شدة الأشعة الممتصة لا تعتمد على شدة الأشعة الساقطة).
- 2- يستعمل لتقدير التركيز في حدود جزء من البليون.
- 3- العلاقة بين شدة التآلق والتركيز خطية عبر مجال واسع من التركيز.
- 4- التحليل التآلقي أكثر انتقائية من طريقة الامتصاص الجزيئي بسبب استخدام موحد طول موجة للإثارة وموحد آخر للانبعاث. (في طرق الامتصاص الجزيئي، نستخدم موحد طول موجة واحداً للأشعة الساقطة فقط).

تطبيقات التحليل التآلقي Applications

- 1- المركبات التي تبعث أشعة تآلقيية هي المركبات العضوية ذات التركيب الحلقي التي تحتوي على روابط مضاعفة متبادلة.
- 2- المركبات الحلقيية غير المتجانسة مثل البيردين والفيوران والثيوفين والبيروول لا تبعث أشعة تآلق، أما المركبات الملتحمة المحتوية على هذه المركبات الحلقيية غير المتجانسة فإنها تبعث أشعة تآلق (شكل 37).



مركبات أروماتية لا تبعث أشعة تآلق مركبات أروماتية تبعث أشعة تآلق

شكل (37): أمثلة على المركبات العطرية ومقدرتها على بعث أشعة التآلق

- 3- وجود مجاميع معطية للإلكترونات مثل $-NH_2$, $-OR$, $-OH$ في جزئ المركب يزيد من شدة تآلقه (جدول 7).
- 4- وجود مجاميع ساحبة للإلكترونات مثل $-Br$, $-I$, $-NO_2$, $-SO_3H$, $-COOH$ يقلل أو يمنع انبعاث التآلق (جدول 7).
- 5- يمكن لعدد من الفلزات غير العضوية أن تبعث أشعة تآلقيية عن طريق التبريد مثل اليورانيوم السداسي والسيريوم الثلاثي والرصاص والقصدير.

النحليل الكيمياءى الآلى

6- يمكن تحلل أيونات الفلزّات عن طريق مفاعلتها مع كواشف عضوية مكوّنة مركبات معقدة قادرة على بعث أشعة تآلقية.

7- يمكن تحلل الأيونات غير العضوية اللافلزية عن طريق تأثيرها الانطفائي على بعض المركبات التآلقية حيث تتناسب شدة التآلق عكسيًا مع تركيز الأيون.

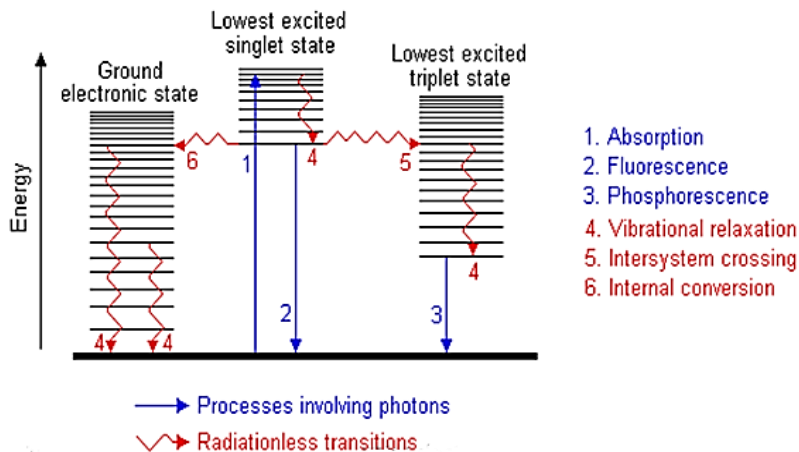
جدول (7): تأثير المعوضات على تفلور مشتقات البنزين

Compound	Relative Intensity of Fluorescence
Benzene	10
Toluene	17
Propylbenzene	17
Fluorobenzene	10
Chlorobenzene	7
Bromobenzene	5
Iodobenzene	0
Phenol	18
Phenolate ion	10
Anisole	20
Aniline	20
Anilinium ion	0
Benzoic acid	3
Benzonitrile	20
Nitrobenzene	0

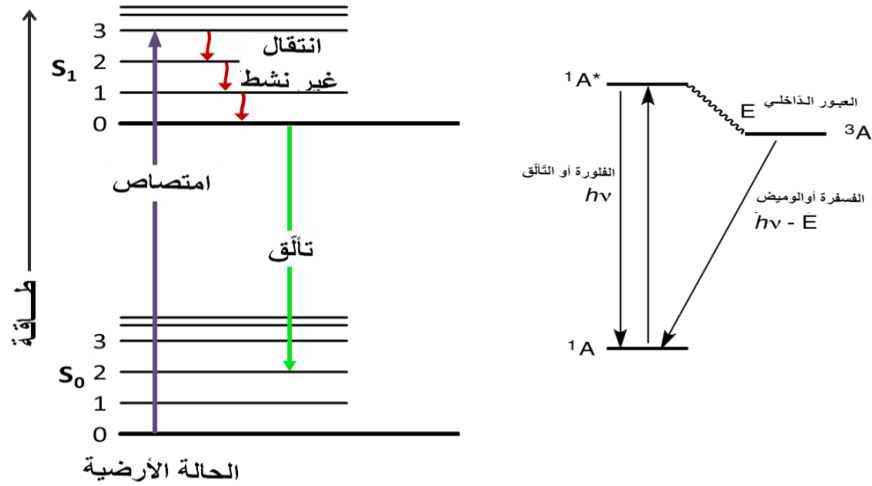
التحليل الوميضى Phosphorimetry

يمكن أن يحدث التحليل الوميضى وفق الخطوات الآتية (شكل 38 و39):

- احتمال حدوث العبور الداخلى وبالتالي انبعاث الأشعة الوميضية يكون كبيرًا إذا كان الفرق بين مستوى الطاقة الأحادي ومستوى الطاقة الثلاثى في الجزيء صغيرًا، وزمن بقاء حالة الإثارة الأحادي طويلًا.
- يستمر الوميض لمدة أطول بعد إطفاء أشعة المصدر لأنّ الإلكترونات الموجودة في حالة الإثارة الأحادية أقلّ ثباتًا من الإلكترونات الموجودة في حالة الإثارة الثلاثية.

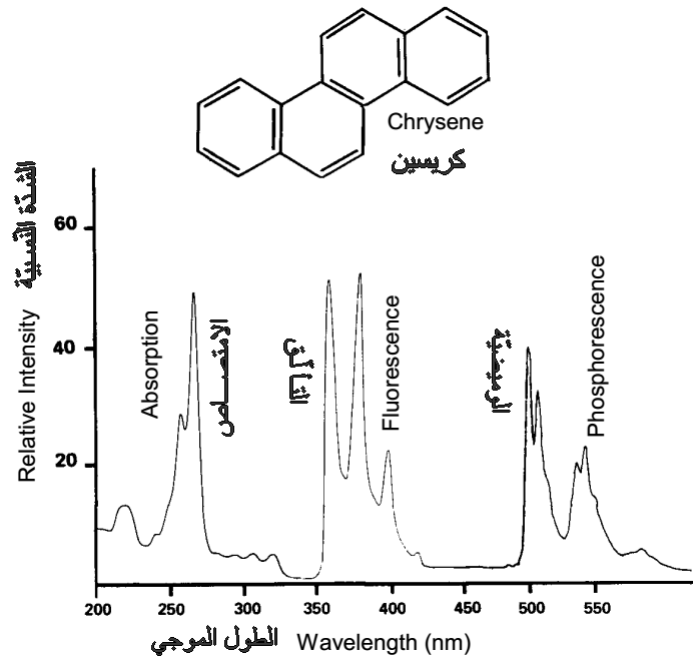


التحليل الكيميائي الآلي



شكل (38): مخطّط جابلونسكي ويظهر فيه الامتصاص، التألق، التفاسفر

- عدد المركبات التي تصدر أشعة وميضية عند درجة الحرارة العادية محدودة.
- تبريد المحلول يزيد من شدة الوميض.



شكل (39): تمثيل الأطياف الثلاث: الامتصاص، التفلور والتفسفر لمركّب الكريسين

بعض عيوب التحليل الضيائي

- 1- كثير من الشوائب تسبب انطفاء الانبعاث التآلقي أو الوميضي.
- 2- تستخدم في التحليل التآلقي تراكيز مخففة جداً؛ لذلك قد تنشأ أخطاء نتيجة لعدم ثبات المحاليل المخففة (تفكك أو امتزاز أو تأكسد).

الخلاصة (انظر أيضاً جدول 8 وشكل 40)

- انبعاث إشعاع الضوء من مصدر غير حراري وعند درجة حرارة منخفضة يعرف باسم الضياء Luminescence. يتم الانبعاث بعد استقرار الجزيء لبعض الوقت في حال الإثارة Excited state.

ميكانيكية الإثارة Excitation mechanism ممكن تحدث وفق ما يأتي:

- الضياء الفوتوني Photoluminescence – امتصاص الضوء ثم (تفلور Fluorescence و مبيض Phosphorescence).

- الضياء الكيميائي Chemiluminescence – من تفاعل كيميائي.

- الضياء الحراري Thermoluminescence – عبر التسخين.

- الضياء الكهربائي Electroluminescence – تحدث عند مرور التيار الكهربائي.

- يستخدم تعبير فلوروفور Fluorophore لوصف المجاميع الوظيفية المرتبطة بالتفلور. وتقابل هذه الكلمة كلمة كروموفور Chromophore.

- التآلق أو التفلور (Fluorescence) تعرف بشكل عام بأنها إصدار ضيائي لمادة عندما يتوافق طول موجة الشعاع الساقط عليها مع مستويات الطاقة لذرات أو جزيئات تلك المادة. يحدث أن تثار تلك المستويات للطاقة، ثم تحدث ظاهرة الفلورية فتصدر المادة الإصدار الضيائي المميز لها، حيث يكون أحمرًا أو أخضرًا أو أصفرًا أو غير ذلك. ويتوقف هذا الإصدار فجأة عندما تتوقف الطاقة المحفزة (الشعاع المحفز).

- الوميضية أو الفسفورية (Phosphorescence) هي نوع من الإضاءة الباردة. وهي تختلف عن مثيلتها المسماة الظاهرة الفلورية بأن الإضاءة الفلورية تنتهي بمجرد اختفاء الضوء المحفز، وهي تختفي أثناء 1 على مليون من الثانية. أما الفسفورية فتستمر في الإشعاع بعد انطفاء مصدر الضوء المحفز، وقد تستمر الفسفورية لمدة تختلف من عدة ثوان إلى ساعات. وتبدو تلك المواد التي تسمى موادا فسفورية كما لو أنها تخزن الضوء.

- بعض المواد يظهر ظاهرة الفلورية ويمكن للإلكترون المثار العودة إلى الحالة الأرضية (حالة الاستقرار) مباشرة وسريعا يصدر شعاع ضوء له طاقة $h\nu$. كما توجد مواد لها خاصية

النخليل الكيميائي الآلي

الفسفورية (الوميض) ويتمّ فيها انتقال الإلكترون المثار إلى مستوى طاقة وسطي في الذرة أو الجزيء (E_3) يفقد خلال انتقاله هذا الطاقة E ويبقى في ذلك المستوى الوسطي فترة زمنية أطول، وبعدها يعود إلى حالته الأرضية مُصدرًا شعاع ضوء له الطاقة $(h\nu - E)$.

- يستغرق هذه الانتقالات فترة زمنية بين جزء من الثانية إلى ساعات - حسب نوع المادة - ولهذا تسمى تلك الظاهرة بالظاهرة الفسفورية.

- سميت الفسفورية باسم عنصر الفسفور الذي عرفت به. ويرجع سبب إضاءة الفسفور الأبيض إلى تفاعل أكسجين الجو معه، ويعد هذا النوع من الضياء بالضياءية الكيميائية Chemiluminescence، وهي تعتمد على تفاعل كيميائي غير متعاكس. ويمكن صناعة مواد إضاءة فسفورية بخلطها بالفسفور.

- من المواد المستخدمة ذات الخواص الفوسفورية مادة كبريتيد الزنك وألومينات السترونشيوم. ويرجع بدء استخدام كبريتيد الزنك للاستخدامات في أدوات الأمان والوقاية من الحوادث مثل الملابس المضيئة إلى عام 1930. ثم ابتكرت ألومينات أكسيد السترونشيوم التي تتميز بشدة إضاءة تبلغ 10 أضعاف إضاءة سلفيد الزنك، ومنذ ذلك الحين استعيض بألومينات السترونشيوم عن سلفيد الزنك. وتستخدم الدهانات المحتوية على ألومينات أكسيد السترونشيوم في إضاءة مخارج الصالات العامة والسينمات، ولتحديد اتجاه الطرق وملابس العاملين في بناء الطرق والشوارع وعمال المناجم.

- أنّ أشعة التآلق تنتج عن انتقال الإلكترون من مستوى الإثارة الأحادي إلى المستوى السفلي دون حدوث دوران مغزلي للإلكترون بينما تحدث الأشعة الوميضية نتيجة انتقال الإلكترون من مستوى الإثارة الثلاثي إلى السفلي مع حدوث الدوران المغزلي.

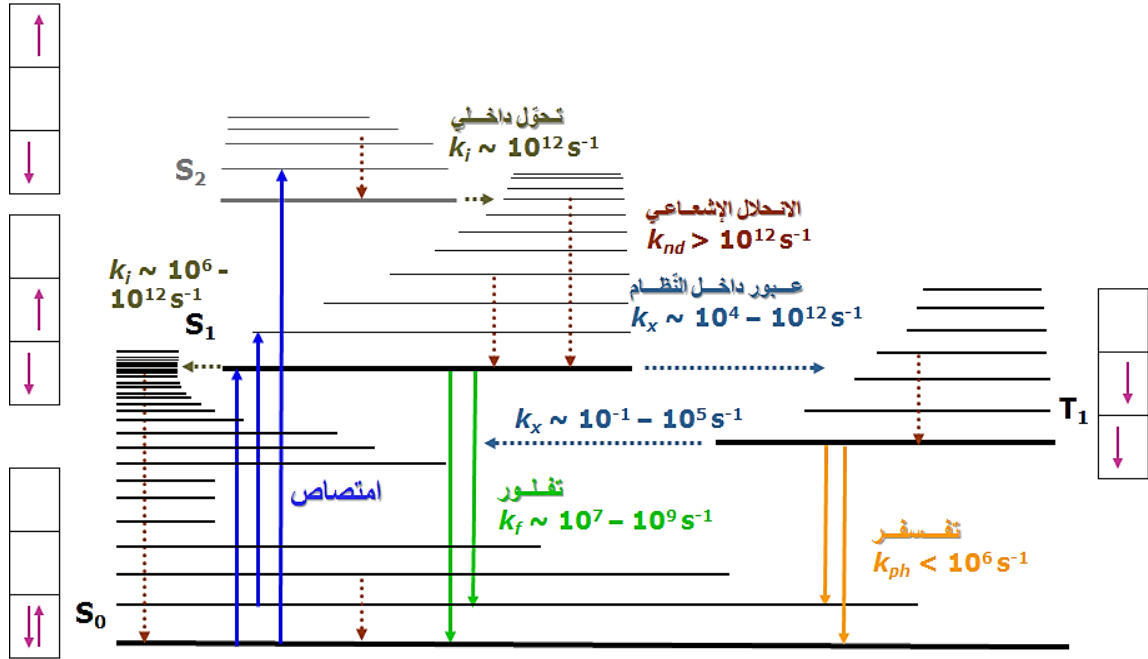
- كلّ من التآلق والوميض يقعان في المجال المرئي غالبًا وطيفهما يشبه طيف الامتصاص الجزيئي.

- الوميض غالبًا ما يصدر عن المواد الصلبة بينما التآلق يصدر عن المواد الصلبة والذائبة.

جدول (8): مقارنة بين بعض أنواع التحاليل الجزيئية

الامتصاص الجزيئي	التحليل التآلقي	التحليل الوميضي
1- أقل حساسية: لأنها تقيس النسبة بين شدة الأشعة الساقطة والنافذة والتي تعتمد على المقدرة في التفريق بين هاتين الشدتين	1- أكثر حساسية: نقيس الفرق بين صفر وعدد معين فالحساسية تعتمد على شدة أشعة المصدر.	1- أقل حساسية من التآلق لأن طول موجته أطول وبالتالي طاقته أقل.
2- يستعمل لتقدير تراكيز في حدود أجزاء من المليون	2- يستعمل لتقدير تراكيز في حدود أجزاء من البليون.	2- يستعمل لتقدير تراكيز في حدود أجزاء من البليون.
3- العلاقة بين شدة الامتصاص والتركيز خطية عبر مجال نسبيا.	3- العلاقة بين شدة التآلق والتركيز خطية عبر مجال واسع من التركيز.	3- العلاقة بين شدة الوميض والتركيز خطية عبر مجال متوسط.
4- أقل انتقائية ولا يمكن تحسينها بتغيير طول الموجة.	4- متوسط الانتقائية وتحسن عن طريق التحكم بموحد طول الموجة الأولي والثانوي.	4- أكثر انتقائية.
5- يمكن أن يحدث امتصاص للشوائب ويمكن تجنبه باستخدام محلول المرجع.	5- يمكن أن يحدث انطفاء للشوائب بسبب الشوائب.	5- يمكن أن يحدث انطفاء للشوائب بسبب الشوائب.
6- الامتصاص يستغرق 10^{-18} من الثانية.	6- التآلق يحدث بعد 10^{-9} من الثانية لأن الإلكترونات أقل ثباتا في حال الإثارة الأحادية لذا يصعب قياسه بعد قفل مصدر الأشعة.	6- الوميض يستمر لأكثر من 10^{-10} من الثانية لأن الإلكترونات أكثر ثباتا في حالة الإثارة الثلاثية.
7- تنتج من انتقال الإلكترون من مستوى الطاقة السفلى إلى المستوى الأعلى.	7- تنتج عن انتقال الإلكترون من مستوى الإثارة الأحادي إلى السفلي دون أن يتغير اتجاه دورانه المغزلي.	7- تنتج من انتقال الإلكترون من مستوى الإثارة الثلاثي إلى السفلي مع تغير اتجاه دورانه المغزلي.

التحليل الكيميائي الآلي



شكل (40): مخطط جابلونسكي كاملاً ويظهر مدّة حالة الإثارة الإلكترونية خلال تحقيق الضيائية

تمارين:

- عدد من المحاليل، تحتوي على تراكيز متعدّدة من أيونات الزنك، ولقد تمّ تعقّد هذه الأيونات بإضافة كمّيّة فائقة من 8-هيدروكسي كينيولين hydroxyquinoline-8، واستخلص كلّ منها إلى 100 ملّ كلوروفورم. ثمّ عيّنت شدّة التّفلور لكلّ من هذه المحاليل كما هو مبين:

قراءة التّفلور (% إنفاذية)	Zn (mg/100 mL)	قراءة التّفلور (% إنفاذية)	Zn (mg/100 mL)
61.0	12	15.2	3
72.3	14	20.1	4
85.7	16	31.0	6
95.3	18	39.8	8
100	20	51.1	10

عولج المحلول المجهول بالطريقة نفسها التي عولجت بها المحاليل القياسية، ووجد أنّ قراءة التّفلور 37% إنفاذية. احسب تركيز الزنك: (1) بالمجرام / 100 ملّ، (2) بالمول / لتر.

- افترض أنّ قراءة التّفلور لعينة تحتوي على 10.3 ميكروجرام تتراسايكلين / ملّ مصّل هي 40.2% إنفاذية. احسب قراءة التّفلور لعينات تحتوي على 7.0، 4.3، 3.5 ميكروجرام / ملّ من المصل.

الفصل الخامس- مطيافية تحت الحمراء IR Spectroscopy

تعرف الأشعة الكهرومغناطيسية (EMR) Electromagnetic radiation في المجال تحت الحمراء (IR) Infrared بأطياف تحت الحمراء. تعطي هذه الأطياف معلومات قيمة عن السمات الأساسية للجزيء، طبيعة الذرات، الترتيب المكاني...إلخ.

الدراسات التحليلية تحت الحمراء تشمل امتصاص (أو انعكاس) الأشعة الكهرومغناطيسية في المجال

1000-1 μm

اتفق الكيمائيون العاملون في نطاق مطيافية الأشعة تحت الحمراء على وحدة يستخدمونها في عملهم. فهم لا يستخدمون السنتيمتر مثلاً أو وحدة أنجستروم للتعبير عن طول موجة الشعاع، وإنما يستخدمون رقم الموجة، وهي عدد الموجات في 1 سم. فمثلاً، الميثيل له ترددات عند 1260/سم، و 1380/سم، و 2870/سم، والمواد العطرية لها ترددات عند 700/سم، و 750/سم، و 860/سم و 900/سم، وغيرها.

تعدّ هذه التقنية واحدة من أشهر التقنيات الطيفية المستخدمة لوصف وتقدير تركيز المركبات في العديد من العينات.

نطاقات الأشعة تحت الحمراء

يمكن تقسيم مجال طيف تحت الحمراء إلى ثلاث نطاقات:

1- الأشعة تحت الحمراء القريبة **Near Infrared**: وهذه الأشعة هي الأقرب إلى الأشعة المرئية وبالتحديد الطيف الأحمر في النطاق المرئي وتعمل هذه الأشعة في المدى الآتي:

$$0.75 - 2.5 \mu\text{m} \quad \text{or} \quad 14,000 - 4,000 \text{ cm}^{-1}$$

2- الأشعة تحت الحمراء البعيدة **Far Infrared**: وهذه الأشعة هي الأبعد من الأشعة المرئية ولكنها الأقرب إلى أشعة المايكروويف وتعمل في المدى الآتي:

$$15 - 500 \mu\text{m} \quad \text{or} \quad 650 - 20 \text{ cm}^{-1}$$

3- الأشعة تحت الحمراء الوسطى **Mid Infrared**: وهذه الأشعة تقع بين الأشعة تحت الحمراء القريبة والأشعة تحت الحمراء البعيدة وتعمل في المدى الآتي:

$$2.5 - 15 \mu\text{m} \quad \text{or} \quad 4,000 - 650 \text{ cm}^{-1}$$

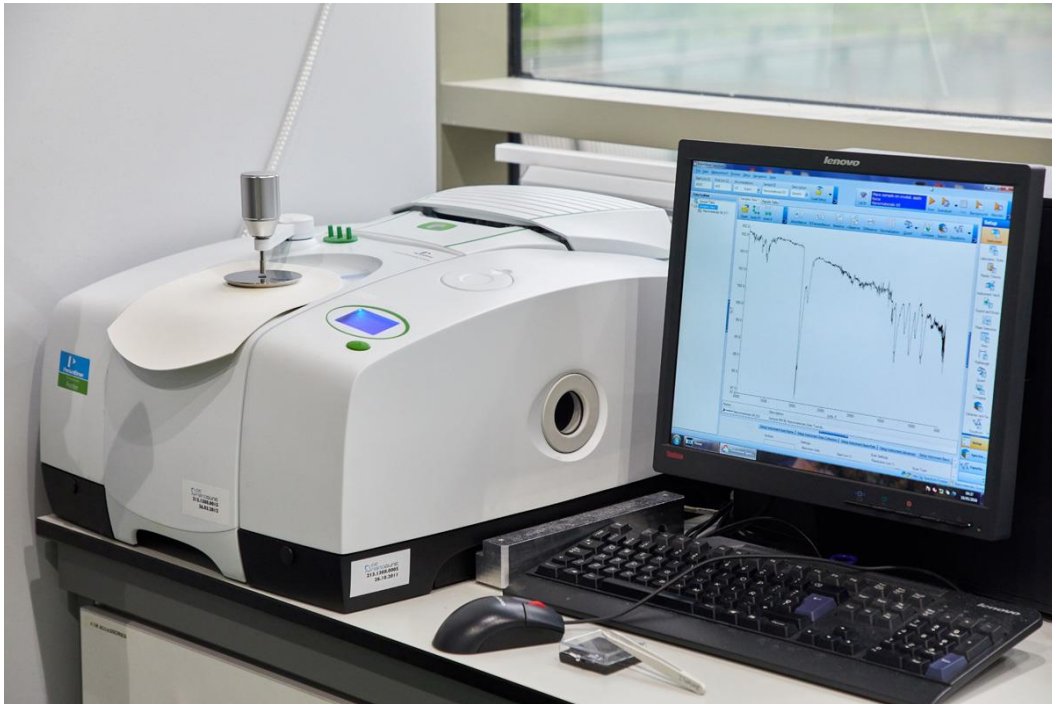
وتعد منطقة الأشعة تحت الحمراء الوسطى Mid IR أكثر المناطق استخدامًا في أجهزة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء.

جهاز طيف الأشعة تحت الحمراء: Infrared Spectrophotometer

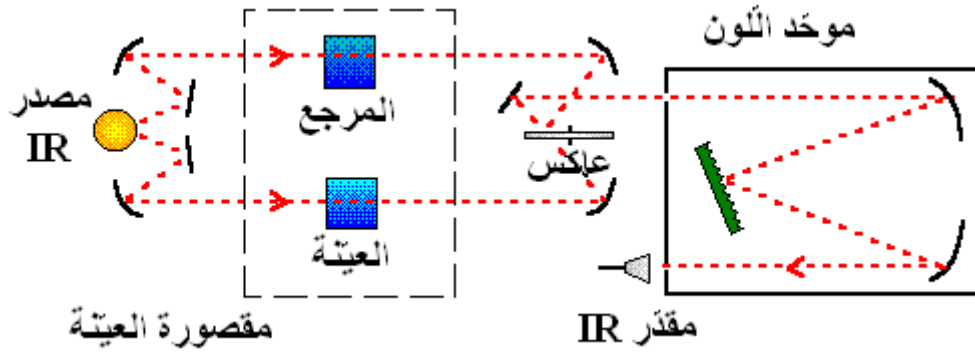
هو أحد أجهزة تحاليل الطيف (شكل 41 و 42) وتستخدم به مرايا محدبة ومقعرة عاكسة على سطحها الأمامي، ولهذه المرايا العديد من المميزات، فهي ليس لها معامل انكسار (Chromatic aberration)، ويمكن صنعها من مواد صلبة وقاسية دون النظر إلى النفوذية الضوئية كما أنه من السهل تثبيتها في الأجهزة.

أما النوافذ الضوئية كالتى تحمي الكشاف (Detector) وخلية العينة والمنشور، فينبغي أن تصنع من مادة بلورية صلبة تسمح للضوء ذو طول الموجة المعنية بالنفاذ بصورة كاملة. إذا استعمل المنشور كمحدد لطول الموجة فينبغي أن تحكم حمايته من الرطوبة مع وضع مجفف ليضمن عدم وصول الرطوبة إليه. لا يمكن استعمال المحاليل المائية في خلايا العينات ولكن تأثر الخلية بالماء ليس السبب الوحيد في عدم إمكانية استعمال المحاليل المائية فالماء ذاته يمتص الأشعة تحت الحمراء بصورة كبيرة؛ ولذا لا يمكن استعماله كمذيب.

هذا وينبغي أن تحفظ خلايا العينات في مجفف في حال عدم استعمالها.



شكل (41): جهاز مطياف تحت الحمراء



شكل (42): مخطط مبسط لمكونات جهاز مطياف تحت الحمراء

المصادر الضوئية:

إن المصادر الضوئية الأكثر استعمالاً هما مصباح نيرنست المتوهج (Nernst) ومصباح جلوبير المتوهج (Globar) الأول عبارة عن قضيب مكون من أكاسيد الزركونيوم والسيريوم والثوريوم يسخن كهربائياً إلى درجة حرارة تتراوح بين 1000-1800 درجة مئوية. أما الثاني فيتكون من قضيب من كربيد السيليكون (Sintered Silicon Carbide) الذي يسخن إلى نفس درجة المصباح الأول. وعند هذه الدرجة المرتفعة يبت كل من هذين المصدرين الأشعة تحت الحمراء. وكلا المصدرين يحققان مطلبان هامين في المصدر الضوئي وهما عدمذبذبة الشعاع الضوئي وثبات شدته لفترة طويلة. ولكن نجد عملياً أن شدة الأشعة الضوئية ليست هي نفسها عند كل الترددات المستخدمة.

الكشافات

أكثر الكشافات استعمالاً في أجهزة الأشعة تحت الحمراء هي مقياس الطاقة الحرارية (Bolometer) والمزدوج الحراري (Thermocouple) والمقاوم الحراري (Thermistor):

1- مقياس الطاقة الحرارية (Bolometer): وهو عبارة عن مقاومة حساسة جداً للحرارة يستعمل لقياس الأشعة الحرارية. ويتكون من طبقة رقيقة من معدن موصل وعندما تسقط عليه الأشعة تحت الحمراء ترتفع درجة حرارته وبالتالي تتغير مقاومته وهذا التغير هو مقياس لشدة الأشعة الساقطة عليه.

2- والمزدوج الحراري (Thermocouple): ويصنع من سلكين معدنيين مختلفين متصلين عند أطرافهما، فإذا أصبحت إحدى نقطتي الاتصال أكثر حرارة وتسمى نقطة الاتصال الحارة (Hot junction) من نقطة الاتصال الأخرى التي تسمى نقطة الاتصال الباردة (Cold junction) فإنه سيحدث فرق بسيط في الجهد بين نقطتي الاتصال.

وفي جهاز الأشعة تحت الحمراء تعزل نقطة الاتصال الباردة لتبقى عند درجة حرارة ثابتة بينما تعرض نقطة الاتصال الحارة للأشعة تحت الحمراء المراد قياس شدتها. وفرق الجهد الناتج في السلك يعتمد على الفرق بين درجة حرارة نقطتي الاتصال الذي يتناسب مع شدة الأشعة تحت الحمراء الساقطة على نقطة الاتصال الحارة.

3- المقاوم الحراري (Thermistor): يتكون المقاوم الحراري من مزيج من الأكاسيد المعدنية المصهورة تزيد مقاومتها عند ازدياد درجة الحرارة وهذه الظاهرة تستعمل لقياس شدة الأشعة تحت الحمراء الساقطة عليها.

وهناك كشافات أخرى مستعملة في أجهزة الأشعة تحت الحمراء منها كشاف جولي (Golay) الذي يعتمد على تغير ضغط الغاز في حيز محصور عندما تسقط عليه الأشعة تحت الحمراء، ومن الكشافات المستعملة الخلية الضوئية التي هي عبارة عن مقاومة حساسة جداً للأشعة الساقطة عليها. كما استعمل شبه الموصل (Semiconductor) ككشاف للأشعة تحت الحمراء حيث إن مقاومته تتغير عند سقوط الأشعة عليه وميزته أنه حساس جداً وله سرعة تجاوب كبيرة.

تحضير العينات وأنواع الخلايا المستعملة

يستعمل طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لتعيين هوية المركبات الصلبة والسائلة والغازية ومن الطبيعي أن تعامل العينات بطرق مختلفة تتناسب مع حالة كل منها.

- 1- في العينات الصلبة تسحق ثم تجعل على شكل عجينة مع مادة سائلة عالية اللزوجة مثل زيت البرافين -النيوجل (Nujol) أو شحم كلورو فلوروكربون ثم توضع كمية بسيطة من هذه العجينة بين قرصين من بروميد البوتاسيوم أو كلوريد الصوديوم لتكون طبقة رقيقة جداً.
- 2- في العينات السائلة فأبسطها هي التي يمكن أن توضع مباشرة في خلية من كلوريد الصوديوم أو بروميد البوتاسيوم أو بروميد الثوريوم ثم يسجل طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للمادة المراد دراستها. وفي الجهاز ثنائي الشعاع تستعمل خلية مماثلة تحوي على مادة قياسية (Reference material) كالمذيب مثلاً. وينبغي حماية الخلايا من الرطوبة كما ينبغي تجفيف المذيبات العضوية قبل استعمالها كما أنّ وجود كميات قليلة من الماء تؤثر على جدار الخلية مما ينتج عليه أخطاء كبيرة وهذه الطريقة مناسبة للتحاليل الكيفية والكمية. كما يمكن وضع قطرة من العينة بين قرصين من بروميد البوتاسيوم أو كلوريد الصوديوم لتكون طبقة رقيقة جداً ويسجل الطيف لها. ولكن هذه الطريقة لا تصلح إذا كانت المادة سريعة التبخر كما أنّها لا تصلح للتحليل الكمي.

3- في العينات الغازية توضع في خلايا كبيرة غالبًا ما يكون طولها 10 سم وتصنع نهاياتها من كلوريد الصوديوم أو بروميد البوتاسيوم.

النظرية Theory

لكي يكون الجزيء فعال في مطيافية الأشعة تحت الحمراء، بمعنى أن يكون له طيف في هذه المنطقة من أطوال الموجة، يجب أن يمتلك الجزيء عزم ثنائي قطب. وعند تسليط الأشعة تحت الحمراء على الجزيء يحدث تداخل بين المجال الكهربائي للأشعة تحت الحمراء مع المجال الكهربائي المتولد عن عزم ثنائي قطب. وإذا توافق تردد المجال الكهربائي لشعاع من الأشعة تحت الحمراء مع تردد المجال في الجزيء، فإن الجزيء يمتص هذا الشعاع.

عندئذ يحدث امتصاص الجزيء للطاقة ينقله من مستوى اهتزازي واطئ إلى مستوى اهتزازي أعلى. وعند فقدان الطاقة ورجوع الجزيء إلى مستوى اهتزازه "الأرضي" (ليس مثارا) يحصل انبعاث للضوء تحت الأحمر يمكن لكاشف حساس تسجيله. وتسجل تلك البيانات على جهاز يرسمها على ورق بياني تمثل صورة طيف الأشعة تحت الحمراء.

أنواع الاهتزازات الجزيئية Types of Molecular Vibrations

1. الاهتزاز بالتمدد والانكماش Stretching Vibrations

ينشأ الاهتزاز بالامتطاط (التمدد والانكماش) بين ذرتين مرتبطتين معًا، ويكون هذا التمدد والانكماش على نفس محور الرابطة بين الذرتين Along the bond axis أي تغيير المسافة بين الذرتين دون تغيير المحاور أو الزوايا بين الروابط (شكل 43).

ويمكن تشبيه هذا الاهتزاز بين ذرتين في جزيء ما بحركة كرتين متصلتين بزنبك مرن بحيث يمكن أن يسمح للذرتين أن تبتعدا عند شدّ السلك وتقتربا عند تركه.

وينقسم الاهتزاز بالتمدد والانكماش إلى نوعين:

1- تمدد وانكماش اهتزازي بسيطاً أو معزول Isolated Stretching

هذا النوع يشمل تمدد رابطة واحدة فقط، مثل: الرابطة الفردية في جزيء حمض الهيدروكلوريك H-Cl أو الرابطة الكربونيلية C=O في الأستون.

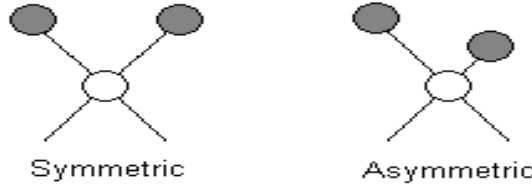
2- تمدد وانكماش اهتزازي مزدوج Coupled Stretching

هذا النوع يشمل تمدد رابطتين أو أكثر في نفس الوقت، مثل: تمدد الرابطتين في جزيء الميثيلين H-C-H حيث نجد ذرة كربون ترتبط بذرتي هيدروجين أي رابطتين.

وهنا يحدث نوعين من التمدد والانكماش الاهتزازي المزدوج:

1- تمدد وانكماش مزدوج متماثل (V_s) Symmetrical stretching، وفيه يحدث تمدد أو انكماش للرابطين في نفس الوقت.

2- تمدد وانكماش مزدوج غير متماثل (V_{As}) Asymmetrical stretching وفيه تتمدد إحدى الروابط بينما تنكمش الأخرى في نفس اللحظة وبطريقة متزامنة.



شكل (43): أشكال الاهتزاز الجزيئي بالتمدد والانكماش

2. الاهتزاز بالانحناء Bending Vibrations

هذه الترددات يتغير فيها زوايا الروابط (الزاوية بين الرابطين)، مما يؤدي إلى حركة الذرات في اتجاه آخر غير اتجاه محور الرابطة، وقد تكون حركة الذرات في مستوى الرابطين أو خارج مستوى الرابطين (شكل 44).

وينقسم الاهتزاز بالانحناء إلى أربعة أنواع:

أ. اهتزاز Rocking

حيث تتأرجح الوحدة التركيبية إلى الخلف وإلى الأمام في نفس مستوى الاتزان In the same plane.

ب. حركة مقص Scissoring

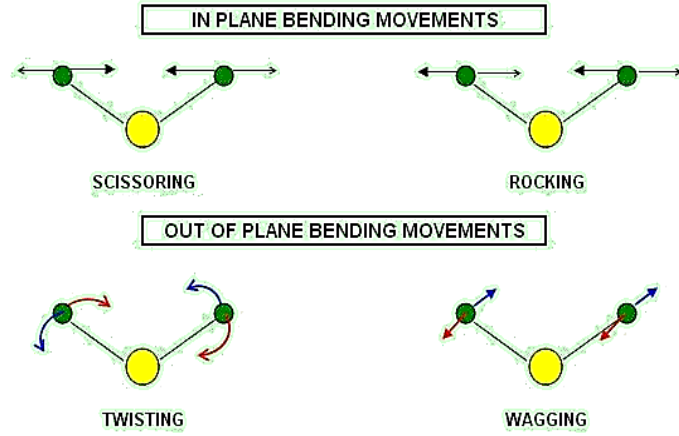
حيث تتقارب وتتباعد الذرتان غير المرتبطتين سوياً بالنسبة لبعضهما بحركة تشبه حركة المقص في نفس مستوى الاتزان In the same plane.

ج. تأرجح Wagging

حيث تتأرجح الوحدة التركيبية (غير الخطية) ثلاثية الذرة إلى الخلف وإلى الأمام خارج مستوى الاتزان المشكل من الذرة وروابطها Out of plane bending.

د. التواء Twisting

حيث تلف الذرات حول الرابطة بينها وبين باقي الجزيء خارج مستوى الاتزان Out of plane.



شكل (44): أشكال الاهتزاز بالانحناء Bending Vibrations

وفي إطار الجزيئات المتعددة الذرات تتردد هذه الذبذبات المختلفة بقيمة محددة، أي أن ترددات التمدد والانحناء الجزيئي مقننة quantized. وعند تعرض الجزيء للأشعة الكهرومغناطيسية ذات نفس تردد الذبذبة الجزيئية يحدث الامتصاص، وتتوافق الموجات وتزداد سعة التردد، وعندما يعود الجزيء إلى الاستقرار، فإن الطاقة الفائضة تتسرب على هيئة حرارة.

طريقة فحص العينات

1- العينات الغازية:

تستعمل خلية بشكل أنبوب أسطواني بطول 10 سم تحتوي على مرآة عاكسة ويكون الأنبوب ذو نوافذ شفافة للأشعة تحت الحمراء تصنع من أملاح بروميد البوتاسيوم وكلوريد الصوديوم ومجهّز بمسالك لتفريغ الهواء أثناء القياس. ويمرّ الشعاع بقوة P_0 وينفذ بقوة P ويسجل طيف الامتصاص.

2- العينات السائلة:

يكون التركيز المناسب للقياس % 0.5 - 10 وزناً، ويوضع جزء قليل في خلية الامتصاص التي سمكها b ، ويجب أن يكون سمك الخلية قليلاً؛ لأنّ ذلك سوف يعطي قمماً حادة ومتباعدة في مخطط الطيف، بينما تؤدي زيادة سمك الخلية إلى زيادة الامتصاص وتكون قمم متعددة ومتداخلة وغير واضحة.

يمكن تخفيف العينات بمذيب مناسب مثل CCl_4 و $CHCl_3$ تستخدم مذيبات خالية من روابط الهيدروجين التي تتداخل في 3300 cm^{-1} بينما يكون CCl_4 شفافاً عند 4000 - 1335 ويكون CS_2 شفافاً عند 1350 - 625.

النخليل الكيميائي الآلي

كذلك لا يستخدم الماء كمذيب، كما لا تقاس العينات التي تحتوي على الماء لأنه يحتوي على أواصر الهيدروجين التي تسبب تداخلا، إضافة إلى أن خلايا مطياف الأشعة تحت الحمراء مصنوعة من بلّورات أملاح العناصر القلوية مثل NaCl و KBr و CsBr وليس الزجاج، وهذه الأملاح شديد التأثير بالماء ويجب أن تبقى جافة.

ولا تستخدم المذيبات القطبية مثل الكحولات في هذه المنطقة لأنها تمتص بقوة في منطقة الأشعة تحت الحمراء فضلاً عن تفاعلها مع هاليدات العناصر القلوية التي تصنع منها خلايا الامتصاص.

3- العينات الصلبة:

يتم تهيئة العينات الصلبة بثلاث طرق هي:

- طريقة القرص

يتم طحن 1-5 ملي جرام من العينة الصلبة مع 5 جرام من KBr أو CsBr في هاون خزفي، ويستعمل قرص شفاف (باستعمال مكبس) خال من الأخداح ويوضع في المطياف للقياس.

- طريقة العجينة

يتم مزج بضع ملي جرامات من العينة مع عشرة أمثالها من زيت هيدروكربوني معدني مثل Nujol في هاون خزفي ويؤخذ قليلا من الناتج ويوضع على إحدى صفيحتي القياس الملحية، ثم توضع عليهما الصفيحة الأخرى.

- طريقة الفلم

يتم تحضير فلم للمادة باستعمال مذيب مناسب لها على أقراص خلايا الامتصاص حيث يضاف المحلول قطرة فقطرة ويترك ليجف حتى يتكون فلم رقيق للمادة الصلبة ويقاس بعد ذلك في المطياف.

فيما يأتي جدول 9 يوضّح بعض المواد التي تعطي والتي لا تعطي إشارة في مجال IR.

جدول (9): المواد التي تعطي والتي لا تعطي إشارة في مجال تحت الحمراء

لا	نعم
العناصر الكيميائية النقيّة في الجزيئات أو الحالة البلّورية مثل: Ar, O ₂ , O ₃ , N ₂ , Cl ₂ , S ₈ , السيليكون, الجرافيت, الأماس...	الجزيئات التي تمتلك رابطة قطبيّة. هذا يعني الجزيئات التي تمتلك ذرّات مختلفة مثل: المركّبات العضويّة وكذا المركّبات غير العضويّة (H ₂ O, CO ₂ , NO ₂ , HCl) والأملاح...).

الاستخدامات والتطبيقات

تستعمل مطيافية الأشعة تحت الحمراء في تعيين العناصر الكيميائية في المركبات قيد الدراسة حيث تستخدم بشكل واسع في الأبحاث والصناعة كوسيلة بسيطة وموثوقة وفعالة للقياس، وضبط الجودة.

كما تستخدم بصفة رئيسة في علم الفلك لمعرفة عناصر المواد الموجودة في مناطق معينة من الكون، كما لها استخدامات أخرى في نطاق التحليل الكيميائي. فبواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء يمكن التعرف على، مثلاً الميثيلين والتفرقة بين الألكينات والمواد العضوية العطرية.

يتم كذلك استخدام طيف تحت الحمراء في مختبرات الجمارك في المراكز الحدودية وذلك لفحص عينات من المركبات المشتبه بها " مثال على ذلك المخدرات " فإن تطابقت مع طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لهذه المركبات كان دليلاً قاطعاً على أنّ العينة المشتبه بها تحتوي على مادة الهيروين مثلاً... وهكذا.. فهي تستخدم بشكل خاص في التحليل الجنائي في القضايا المدنية وقضايا الجرائم، حيث تمكن من تعيين نوع البوليمر على سبيل المثال. وقد تعد أكثر الطرق استخداماً في المطيافية التطبيقية.

أصبحت أدوات المطيافية الآن صغيرة، ويمكن نقلها، واستخدامها في التجارب الميدانية. ومع زيادة التقدم في مجال تقنية الحاسوب ومعالجة البيانات، يمكن قياس العينات في المحاليل بدقة (إلا أنّ له امتصاص كبير للأشعة، مما يجعل الأطياف غير مقروءة دون معالجتها باستخدام الحاسوب). بعض الأجهزة تعطينا تلقائياً نوع المادة المقاسة من خلال مقارنتها مع آلاف الأطياف المرجعية المخزنة في ذاكرة الحاسوب.

يمكن قياس درجة التبلر في صناعة البوليمر وذلك بقياس التغيرات في طبيعة أو كمية روابط معينة عند تردد معين مع مرور الزمن.

يمكن لأدوات البحث الحديثة قياس الأشعة تحت الحمراء لعينات تكون محل اهتمامنا بتكرار 32 مرة في الثانية. ويمكن أن يتم ذلك في وقت واحد أثناء القياس باستخدام تقنيات أخرى، وهذا يجعل من مراقبة التفاعلات الكيميائية والعمليات أسرع وأكثر دقة.

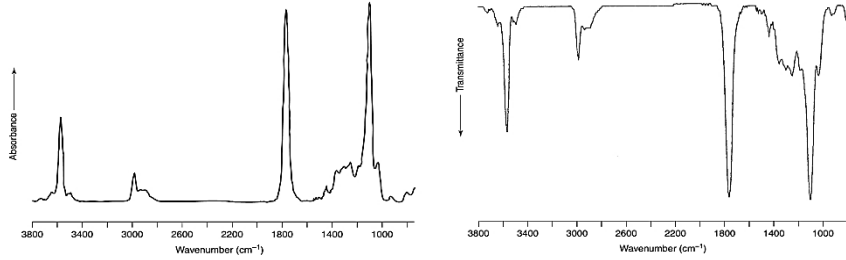
استخدمت مطيافية الأشعة تحت الحمراء بنجاح كبير في كل من الكيمياء العضوية وغير العضوية. كما استخدمت أيضاً بنجاح في مجال الإلكترونيات الدقيقة لأشباه الموصلات. وعلى سبيل المثال، يمكن تطبيق مطيافية الأشعة تحت الحمراء على أشباه الموصلات مثل السليكون، وزرنيخيد جاليوم ثلاثي، ونتريد جاليوم ثلاثي، وسيلينيد الزنك، والسليكون غير المتبلور، ونتريد السليكون، الخ.

مطيافية تحت الحمراء Infra-Red Spectra

يمكن تمثيل طيف تحت الحمراء برسم العلاقة بين المحور السيني معبراً عن العدد الموجي بوحدات (cm^{-1}) والمحور الصّادي معبراً عن الامتصاصية A أو النفاذية المئوية %T حيث 100% تكون في أعلى

التحليل الكيميائي الآلي

الطيف ويخضع الأمر لتفضيل الباحث لكن تقليدياً يستخدم %T عند التحليل النوعي وتفسير ظهور المجاميع بينما يتم استخدام الامتصاص عند التحليل الكمي.



شكل (45): طيف تحت الحمراء لحمض اللاكتيك معبراً عنه بالامتصاصية A والنفاذية المئوية %T

التحليل النوعي

هو التحليل الكمي للكثير من المركبات العضوية في حالتها النقية أو في مزيج منها. كما أن تردد الشعاع الذي يمتصه جزيء من مادة ما تردد ثابت وهذا يعني إمكانية معرفة وجود ذلك الجزيء إذا عين طيف امتصاص ه حيث يوجد ارتباط وثيق بين قمم الامتصاص الاهتزازي وتركيب المجاميع الوظيفية المسؤولة عن هذا الامتصاص، ومنه يمكن الاستدلال على وجود هذه المجاميع في المركب؛ ويتم تشخيص المركب العضوي بالاعتماد على منطقتين متميزتين في طيف المادة، هما منطقة ترددات المجاميع ومنطقة ترددات العنصر النقي (بصمة الأصابع للعنصر).

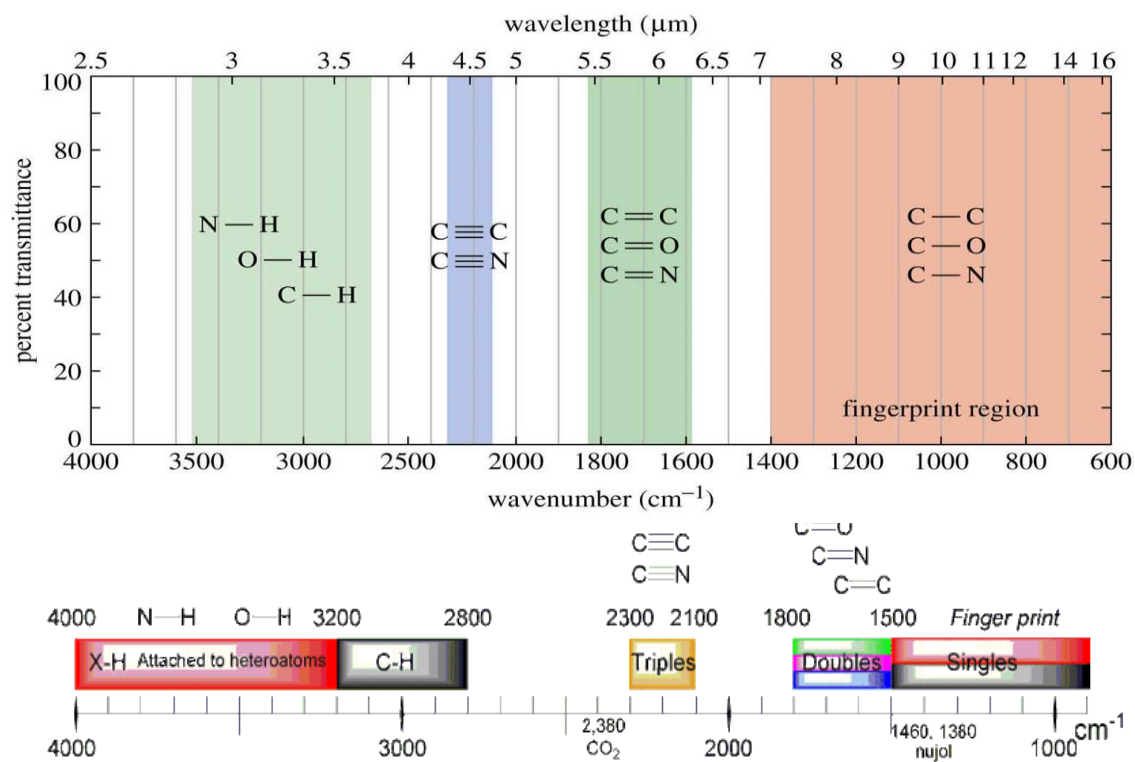
منطقة المجاميع الفعالة Region Functional Groups

يمكن أن تسلك سلوكاً وكأنها كتل منفصلة وتعطي طيف امتصاص محدد لها. وهذه الحقيقة تمكننا من التعرف على العديد من المجموعات الفعالة المهمة في المركبات العضوية بواسطة مقارنة طيف المركب المجهول بأطياف المجموعات الفعالة.

تقع عند الطول الموجي 8 - 2.5 مايكرومتر أي العدد الموجي $4000 - 1450 \text{ cm}^{-1}$ ويكون الامتصاص ناتجاً عن مجاميع تتكون من ذرتين فقط وليس امتصاص الجزيئة ككل. وهذه الاهتزازات تكون من النوع الامتطاطي وتستخدم للكشف عن هذه المجاميع، ويمكن أن يتأثر موقع المجموعة الواحدة في هذه المنطقة حسب موقع المجموعة أو المجاميع المجاورة لها وكذلك العوامل الفراغية.

التحليل الكيميائي الآلي

ويمكن الاطلاع على جدول الارتباط لمطيافية الأشعة تحت الحمراء الذي يبين خصائص مواد عديدة يمكنها إصدار وامتصاص أشعة تحت الحمراء تميزها. ويوضح الشكل 46 والجدول 10 الأتيان الترددات والأطوال الموجية التي تظهر عندها بعض المجموعات الوظيفية الشائعة:



شكل (46): الأطوال الموجية والترددات لعدد من الروابط الكيميائية

جدول (10): أنواع الروابط وتردداتها ومدى قوتها

المظهر	ذروة الامتصاص	النوع الدقيق للرابطة	نوع الرابطة	الرابطة
قوية	1260 cm ⁻¹	مثيل	ألكيل	C—H
ضعيفة	1380 cm ⁻¹			
متوسطة إلى قوية	2870 cm ⁻¹			
متوسطة إلى قوية	2960 cm ⁻¹	ميثيلين		
قوية	1470 cm ⁻¹			
متوسطة إلى قوية	2850 cm ⁻¹			
متوسطة إلى قوية	2925 cm ⁻¹			
ضعيفة	2890 cm ⁻¹	ميثين		

التحليل الكيميائي الآلي

قوية	900 cm ⁻¹			
متوسطة	2975 cm ⁻¹	C=CH ₂		
متوسطة	3080 cm ⁻¹			
متوسطة	3020 cm ⁻¹	C=CH		
قوية	900 cm ⁻¹	ألكينات أحادية الاستبدال	فاينيل	
قوية	990 cm ⁻¹			
قوية	670–700 cm ⁻¹	ألكينات مزدوجة الاستبدال		
قوية	965 cm ⁻¹	ألكينات مزدوجة الاستبدال مفروقة		
قوية إلى متوسطة	800–840 cm ⁻¹	ألكينات ثلاثية الاستبدال		
ضعيفة	3070 cm ⁻¹	بنزين	عطرية	
قوية	700–750 cm ⁻¹	بنزين أحادي الاستبدال		
قوية	690–710 cm ⁻¹			
قوية	750 cm ⁻¹	ortho-disub. benzene		
قوية	750–800 cm ⁻¹	meta-disub. benzene		
قوية	860–900 cm ⁻¹			
قوية	800–860 cm ⁻¹	para-disub. benzene		
متوسطة	3300 cm ⁻¹	any	ألكاين	
متوسطة	2720 cm ⁻¹	any	ألدهيدات	
	2820 cm ⁻¹			
متوسطة	1645 cm ⁻¹	ألكينات أحادية الاستبدال	لا حلقي C—C	C—C
متوسطة	1655 cm ⁻¹	1,1-disub. alkenes		
متوسطة	1660 cm ⁻¹	cis-1,2-disub. alkenes		
متوسطة	1675 cm ⁻¹	trans-1,2-disub. alkenes		
ضعيفة	1670 cm ⁻¹	trisub., tetrasub. alkenes		
قوية	1600 cm ⁻¹	دايين	نظام مترافق C—C	
قوية	1650 cm ⁻¹			
قوية	1625 cm ⁻¹			

التحليل الكيميائي الآلي

قوية	1600 cm ⁻¹		مع C=O
متوسطة	1640– 1680 cm ⁻¹	كلها	C=C (both sp ²)
ضعيفة إلى قوية	1450 cm ⁻¹		عطرية C=C
	1500 cm ⁻¹		
	1580 cm ⁻¹		
	1600 cm ⁻¹		
ضعيفة	2100– 2140 cm ⁻¹	ألكينات طرفية	C≡C
	2190– 2260 cm ⁻¹	ألكينات ثنائية الاستبدال	
ضعيفة جدًا (متعدرة التمييز غالبًا)			
	1720 cm ⁻¹	saturated aliph./cyclic 6-membered	ألدهيد/كيتون
	1685 cm ⁻¹	α,β-unsaturated	
	1685 cm ⁻¹	كيتونات عطرية	
	1750 cm ⁻¹	cyclic 5-membered	
	1775 cm ⁻¹	cyclic 4-membered	
تأثير النظام المترافق (كما في الكيتونات)	1725 cm ⁻¹	ألدهيدات	
	1710 cm ⁻¹	حموض كربوكسيلية مشبعة	C=O
	1680– 1690 cm ⁻¹	حموض كربوكسيلية عطرية/غير مشبعة	
تتأثر بالنظام المترافق وحجم الحلقة العطرية (كما في الكيتونات)	1735 cm ⁻¹	حموض كربوكسيلية/مشتقاتها استرات و لاكتونات	
	1760 cm ⁻¹	أنهيدريدات	
	1820 cm ⁻¹		
	1800 cm ⁻¹	أسيل هاليد	

التحليل الكيميائي الآلي

أميدات مترافقة	1650 cm ⁻¹	<u>أميدات</u>		
	1550– 1610 cm ⁻¹	<u>كربوكسيلات</u> (الأملاح)		
	3610– 3670 cm ⁻¹	تركيز منخفض	<u>كحولات، فينولات</u>	O—H
عريضة	3200– 3400 cm ⁻¹	تركيز عالي		
	3500– 3560 cm ⁻¹	تركيز منخفض	حموض كربوكسيلية	
عريضة	3000 cm ⁻¹	تركيز عالي		
قوية	3400– 3500 cm ⁻¹	كلها	أمينات أولية	N—H
قوية	1560– 1640 cm ⁻¹			
ضعيفة إلى متوسطة	>3000 cm ⁻¹	كلها	أمينات ثانوية	
عدة ذرى عريضة	2400– 3200 cm ⁻¹	كلها	أيونات الأمونيوم	
قوية عريضة	1040– 1060 cm ⁻¹	أولية	<u>كحولات</u>	C—O
قوية	~1100 cm ⁻¹	ثانوية		
متوسطة	1150– 1200 cm ⁻¹	ثالثية		
	1200 cm ⁻¹	كلها	فينولات	
	1120 cm ⁻¹	<u>أليفاتي</u>	<u>إيثرات</u>	
	1220– 1260 cm ⁻¹	<u>عطري</u>		
	1250– 1300 cm ⁻¹	كلها	حموض كربوكسيلية	

النحلل الكيمائي الآلي

رابطتان (يمكن تمييزها عن الكيتون، الذي لا يملك رابطة C—O)	1100– 1300 cm ⁻¹	كلها	استرات	
تتراكب غالبًا	1020– 1220 cm ⁻¹	كلها	أمينات أليفاتية	
تأثيرات مشابهة للنظام المترافق في C=O	1615– 1700 cm ⁻¹	كلها	C=N	
متوسطة	2250 cm ⁻¹	unconjugated	C≡N (نتريلات)	C—N
متوسطة	2230 cm ⁻¹	conjugated		
	2165– 2110 cm ⁻¹	كلها	R—N—C (إيزوسيانيد)	
	2140– 1990 cm ⁻¹	كلها	R—N=C=S	
	1000– 1100 cm ⁻¹	ordinary	fluoroalkanes	C—X
حزمتان قويتان عريضتان	1100– 1200 cm ⁻¹	trifluoromethyl		
ضعيفة إلى متوسطة	540–760 cm ⁻¹	كلها	chloroalkanes	
متوسطة إلى قوية	500–600 cm ⁻¹	كلها	bromoalkanes	
متوسطة إلى قوية	500 cm ⁻¹	كلها	iodoalkanes	
قوية	1540 cm ⁻¹	aliphatic	مركبات نتروية	N—O
أضعف	1380 cm ⁻¹			
lower if conjugated	1520, 1350 cm ⁻¹	عطرية		

ومن خلال الجدول السابق نلاحظ أنماطاً للاهتزازات:

** اهتزازات الروابط التي تصل الذرات الأخف تقع عند ترددات أعلى من تلك التي تصل ذرات أثقل.

** اهتزازات الامتصاص تحتاج إلى طاقة أكبر " تردد أعلى " مما تحتاجه اهتزازات الشبي.

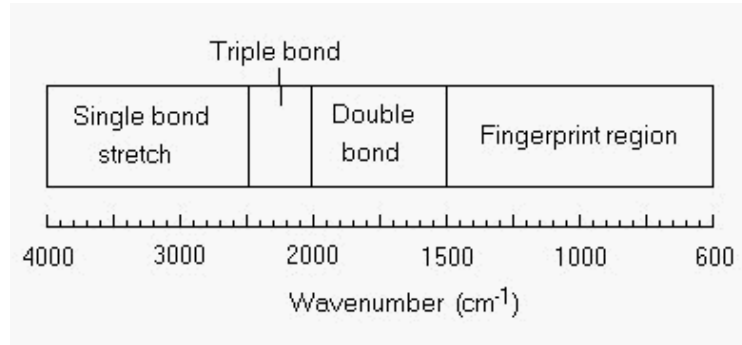
** أن تردد الروابط الثنائية أكبر من تردد الروابط الأحادية مع وجود نفس الذرات.

النحلل الكيميائي الآلي

** وكلما زاد تركيب الجزيء تعقيدًا كلما زاد عدد حزم الامتصاص في رسمه الطيفي الأمر الذي يجعل نسبة بعض حزم الامتصاص إلى روابط معينة أمرًا بالغ الصعوبة.

منطقة بصمة الأصبع Fingerprint Region

تقع عند الطول الموجي 8 - 15 مايكرومتر أي العدد الموجي $650 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ (شكل 47). وهي اهتزازات انحنائية ويكون الامتصاص ناتجًا عن اهتزاز الجزيء ككل، وتستخدم هذه المنطقة لإثبات نوع الجزيء أو المركب وتشكل دليلًا تشخيصيًا على ماهية المركب.

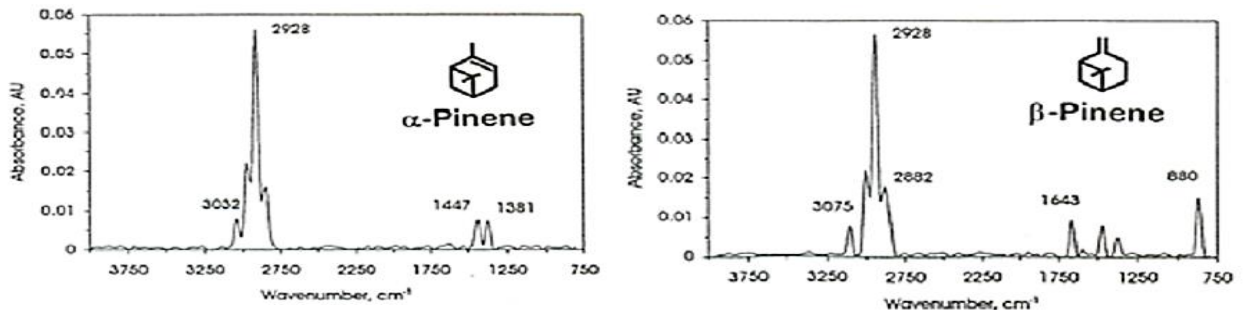


شكل (47): منطقة بصمة الأصبع

وسُميت بهذا الاسم وذلك تشبيهًا ببصمات الأصابع التي تميّز الشخص عن غيره. فإذا وضع طيفان أحدهما لمركب معروف والآخر لعينة مجهولة، ووجد أنهما يتطابقان في هذه المنطقة فبالتأكيد ستكون لمركب واحد، ذلك أنه لا يوجد مركبان يتطابق فيهما طيفا IR دون أي فروق.

خطوات التعرف على عينة مجهولة Steps of Identification Process

يمكن التعرف على عينة ما من خلال اتباع الخطوات المذكورة في المثال التوضيحي الآتي لمركبات



البينين: $C_{10}H_{16}$

شكل (48): أطياف تحت الحمراء لمركب البينين

النحلل الكيمائي الآلي

من الشّكل (48) السّابق نلاحظ التّشابه الكبير بين طيفي ألفا وبيتا- بينين في مجال التّردّد التّشخيصي (تقريبًا متطابقين) في مجال القريب 3000 cm^{-1} لكن مختلفان تمامًا في مجال بصمة الأصبع.

1- ابحث عن المجاميع الوظيفيّة المميّزة للتّردّدات (بالرجوع إلى الجداول الخاصّة بذلك).

2- التّحقّق بالرجوع إلى نتائج اختبارات أخرى مثل:

- التّحليل العنصري للمركّب ← لتحديد الصّيغة الحسابيّة للمركّب.

- تقدير الكتلة الجزيئيّة (من خلال تقنية الطّيف الكتلي)

← الصّيغة الجزيئيّة للمركّب

← حساب رقم عدم التّشبع Unsaturation index:

$$U = 1 + 0.5 (2 \cdot \text{number of C} + \text{number of N+P} - \text{number of H} - \text{number of halogen atoms})$$

لا توجد روابط متعدّدة أو حلقة $U=0 \rightarrow$

رابطة مزدوجة واحدة أو حلقة واحدة $U=1 \rightarrow$

رابطتان مزدوجتان أو رابطة ثلاثيّة واحدة أو رابطة مزدوجة واحدة + حلقة واحدة $U=2 \rightarrow$

ثلاث روابط مزدوجة أو ثلاث حلقات أو رابطة ثنائيّة + ثلاثيّة أو رابطتان ثنائيّة + حلقة واحدة $U=3 \rightarrow$

أو رابطة مزدوجة واحدة + حلقتان أو رابطة ثلاثيّة + حلقة واحدة

3- رسم كلّ الصّيغ المحتملّة الممثّلة لوجود المجاميع، الصّيغ الجزيئيّة ورقم عدم التّشبع.

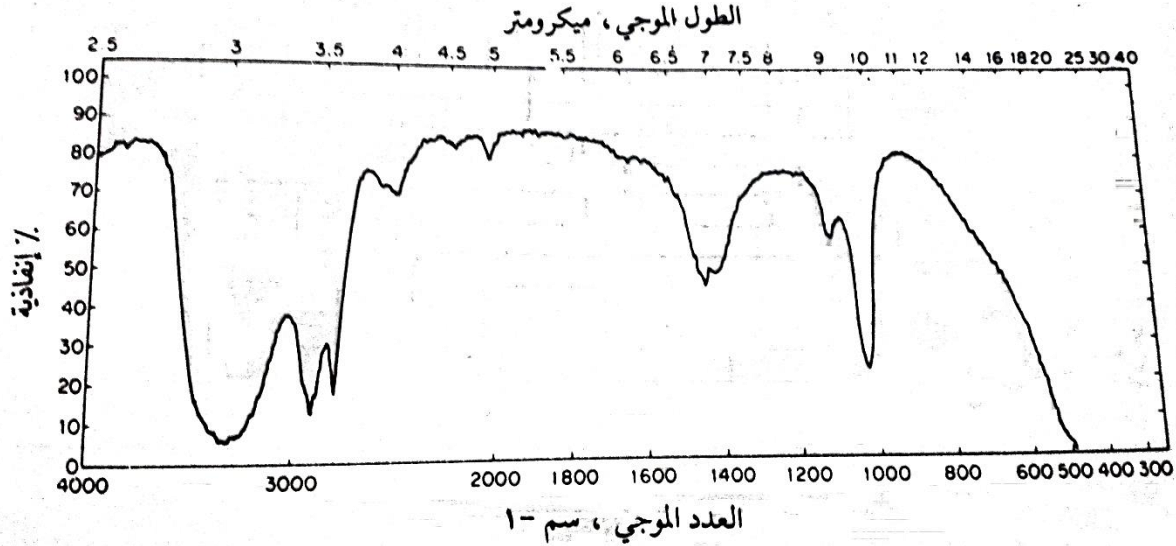
4- مقارنة طيف تحت الحمراء المقاس مع المركّبات المقترحة الموجودة في الأطلس أو قاعدة بيانات الأطياف

← التّحديد Identification.

5- التّحقّق من هويّة المركّب/بات المدروس/ة باستخدام طرق الطّيف الأخرى (MS, NMR).

مثال:

عينة مجهولة لا تمتص في المنطقتين، فوق البنفسجية والمرئية. وسجل طيفها في المنطقة تحت الحمراء، حيث يظهر في الشكل (49) الآتي. ما المعلومات التي يمكن أن تستنتج حول تركيب هذه المادة المجهولة؟



شكل (49): طيف تحت الحمراء لمركب مجهول الهوية

الحل:

بالرجوع إلى قائمة التَّحَقُّق التمهيدية، فإنه يمكن إدراج البيانات في جدول خاص كما هو مبين في

الآتي:

الطيف	التَّحَقُّق (μm)	تحديد المجموعات
1- شريط عريض عند $3\mu\text{m}$		OH أو NH (مرتبطة برابطة هيدروجينية)
لا يوجد امتصاص	5.7-6.1	ليس حامضياً
لا يوجد امتصاص	5.9-6.7	ليس أميدا
$9.8\mu\text{m}$	7.5- 10.0	من المحتمل -O-
$16\mu\text{m}$		من المحتمل، أمين أولي (-NH ₂)
2- لا يوجد امتصاص	3.2-3.33	المجموعات اللامشعبة غير موجودة
		ليس أروماتياً
3- أشرطة عند 3.4 و 3.55		إليفاتي C-H
ميكرومتر		
شريط عند $7.5\mu\text{m}$		CH ₂ - أو CH ₃

CH ₃	7.1-7.4	7.0 μm
ينفي وجود -(CH ₂) ₄ -	13.3-13.9	لا يوجد امتصاص
		4- لا يوجد أشرطة ضعيفة
		عند 3.4-3.7 μm
ليس ألدهيدا أو كيتونا	5.7-6.1	لا يوجد امتصاص
	4.00-5.0	5- لا يوجد امتصاص
	5.4-5.8	6- لا يوجد امتصاص
	5.7-6.1	7- لا يوجد امتصاص
-O-		8- شريط عند 9.8 μm
كحول، إيثر	11.0-15.0	9- لا يوجد امتصاص

من البيانات التي يحصل عليها حتى هذه اللحظة، يمكن استبعاد عدد من المجموعات الوظيفية مثل الألدهيدات والكيتونات والأحماض والنتريلات والهالوجينات. كذلك فإنّ الجزيء في هذه المادة ليس أروماتي أو غير مشبّع Unsaturated، وذلك لغياب الامتصاص في المنطقتين فوق البنفسجية وتحت الحمراء. ومن الممكن القول بأنّ الجزيء يحتوي على CH (من المحتمل على شكل CH₃) وكذلك على مجموعة OH أو NH المرتبطة برابطة هيدروجينية. هذا ومن الضروري الآن التمييز بين NH وOH. فمن الممكن أن يظهر من مخططات وجداول المضاهاة (للمجاميع الوظيفية) أنّ مجموعتي NH وOH تظهران في الطيف عند الأطوال الموجية الآتية:

O-H (أولي)	NH
2.6-3.3	2.6-3.3
6.8-7.3	5.7-6.3
7.4-7.8	7.7-11.4
9.5-10	11.4-14.5

وبالرجوع إلى الطيف، فإنّه يتطابق أكثر مع كحول أولي Primary alcohol عن كونه أمين أولي Primary amine.

نستنتج من هذا أنّ الجزيء هو لكحول أولي مشبّع.

هذا ويلزم معلومات إضافية لتعيين التركيب المضبوط للجزيء. وهكذا فقد أدرجت فيما يأتي بعض الخواص الطبيعية الأخرى مثل الوزن الجزيئي، درجة الغليان، درجة الانصهار، الحالة الطبيعية، التحليل الأولي:

32.03	الوزن الجزيئي
64.7 °C	درجة الغليان
سائل صافي عند درجة حرارة الغرفة	الحالة الطبيعيّة
12.6	C%
37.5	H%
49.9	O%
100%	

الصيغة الأولى (التجريبية) CH_4O

من البيانات الإضافية يصبح من الواضح أنّ الجزيء المجهول هو الميثانول.

تمارين:

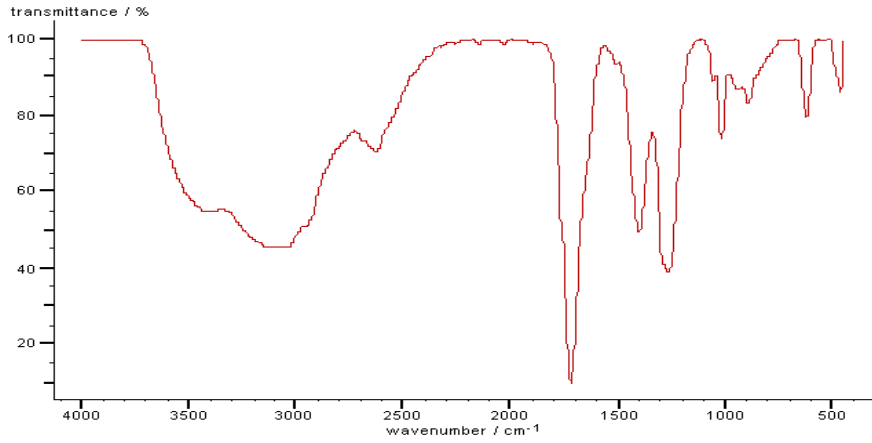
- في حال تحليل عينة غاز باستخدام مطيافية IR، ماهي العلاقة الرياضية المناسبة للتعبير عن امتصاصية الغاز للأشعة.
- وجد أنّ محلول الهكسانول بتركيز 1.0 % (w/v) يمتلك امتصاصية تحت الحمراء تساوي 0.37 عند العدد الموجي 3660 cm^{-1} في خلية 1.0 mm. احسب معامل الامتصاص المولاري للمحلول عند هذا العدد الموجي.
- من أمثلة التحليل الكمي المبسطة باستخدام مطيافية تحت الحمراء تحليل مركب الأسبرين المذاب في الكلوروفورم. يعطي الأسبرين أفضل ذروة لمجموعة الكربونيل $C=O$ حزمة امتصاصية عند 1764 cm^{-1} بحيث لا يحدث تداخل مع طيف المذيب. باستخدام خلية كلوريد الصوديوم 0.1 mm لقياس امتصاص محاليل قياسية أظهرت النتائج الآتية:

التركيز (mg ml^{-1}) Concentration	الامتصاص عند 1764 cm^{-1}
0	0.000
25	0.158
50	0.285
75	0.398
100	0.501

النحلل الكيمائي الآلي

وعند تحليل عيّنة مجهولة من الأسبرين وجد أنّ الامتصاصيّة لمجموعة الكربونيل عند 1764 cm^{-1} تساوي 0.351. جد تركيز العيّنة المجهولة.

- عيّنة مجهولة تمّ تحليلها باستخدام مطيافية تحت الحمراء فأظهرت الشكل الآتي:



ماهي هذه العيّنة إذا علمت أنّها تمتلك ذرّي كربون فقط؟

الفصل السادس- المطيافيات الذرية: الامتصاص، الانبعاث والتألق

Elemental Spectroscopy Absorption, Emission and Fluorescence

مقدمة

يتم الامتصاص على المستوى الجزيئي في مطياف الأشعة المرئية، ومطياف الأشعة فوق البنفسجية، ونتيجة لهذا الامتصاص الطاقى تحدث انتقالات إلكترونية في الذرات داخل الجزيئات، وكذلك يتم الامتصاص على المستوى الجزيئي في مطياف الأشعة تحت الحمراء مسببا اهتزازات داخل الجزيئات ويحدث انتقال الجزيء من المستوى الاهتزازي الصفري إلى المستويات الاهتزازية العالية الطاقة مما يؤدي إلى تمدد أو انكماش في الروابط الكيماوية بين الذرات أو يحدث تغيير في الزوايا بين الروابط المكونة للجزيئات، بينما في حالة مطياف الامتصاص الذري للعناصر يتم الامتصاص على المستوى الذري فقط وليس على مستوى الجزيء، ولذلك لا بد من تحويل العنصر المطلوب قياسه في الجزيء إلى الحالة الذرية.

وهناك العديد من الطرق التي يمكن بها إثارة ذرات العناصر ونقلها من الحالة المستقرة Ground state إلى الحالة المثارة Excited state، وأبسط الطرق لإثارة المادة هي أن: - تسخن العينة إلى درجة حرارة عالية، مما يؤدي إلى حدوث إثارة نتيجة للتصادمات التي تحدث بين ذرات العينة، وهذه الطريقة مستعملة في مطياف الامتصاص والانبعاث عن طريق اللهب Flame atomic absorption and Flame atomic emission spectrometer

ويعمل مطياف الامتصاص الذري Atomic absorption spectrometer على فحص أطوال موجات الفوتونات الممتصة أثناء إثارة ذرات العناصر، بينما يعمل مطياف الانبعاث الذري Atomic emission spectrometer على فحص أطوال موجات الفوتونات المنبعثة من الذرات أثناء انتقالها من الحالة المثارة إلى الحالة المستقرة أو ذات الطاقة الأقل، ومن المعروف أن كل عنصر يبعث مجموعة مميزة من الأطوال الموجية المنفصلة طبقا لتركيبه الإلكتروني، وبدراسة هذه الأطوال الموجية يمكن معرفة العناصر المكونة للعينة.

تقوم مطيافيات الامتصاص والانبعاث الذري بتقدير العناصر في محاليلها كطريقة من طرق القياسات الطيفية Spectroscopy، وتعتمد فكرة التقدير على تحويل محلول العينة إلى رذاذ Atomization، ثم خلط الرذاذ مع مخلوط من الغازات مثل الأسيثيلين والهواء أو الأسيثيلين، وأكسيد النيتروز ويتم حرق العنصر بواسطة اللهب الناتج عن خلط هذه الغازات ويتحول العنصر إلى الصورة الذرية والتي تتعرض إلى لمبة كاثود مجوّفة Hollow cathode lamp خاصة بالعنصر المراد قياسه.

وتعطي لمبة الكاثود الخاصة بكل عنصر ضوء ذو تردد معين مشابه للطيف الذري للعنصر المطلوب قياسه، فتمتص ذرات العنصر قدر من هذا الضوء يتناسب مع تركيزها في اللهب أي أنه كلما كان عدد

الخليل الكيميائي الآلي

ذرات العنصر أو تركيز ذرات العنصر في اللهب عاليًا فإنه يحدث امتصاص لقدر كبير من الطاقة، وعن طريق مقارنة كمية الطاقة الممتصة (أو المنبعثة) بواسطة تركيزات معلومة من العنصر بكمية الطاقة الممتصة (المنبعثة) بواسطة العينات المجهولة التركيز لنفس العنصر يتم التقدير.

مراحل تكوين طيف الامتصاص أو الانبعاث عن طريق اللهب

هناك عدة مراحل تحدث للعينات خلال تكوين طيف الامتصاص أو الانبعاث عن طريق اللهب:

1. التبخير Evaporation

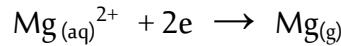
يحدث تجفيف Dehydration للعينات المحتوية على المعدن بسبب حرارة اللهب ويتبخر المذيب.

2. مرحلة التكسير Dissociation

وفيها تتحول الجزيئات إلى ذرات.

3. التحويل إلى ذرات Atomization

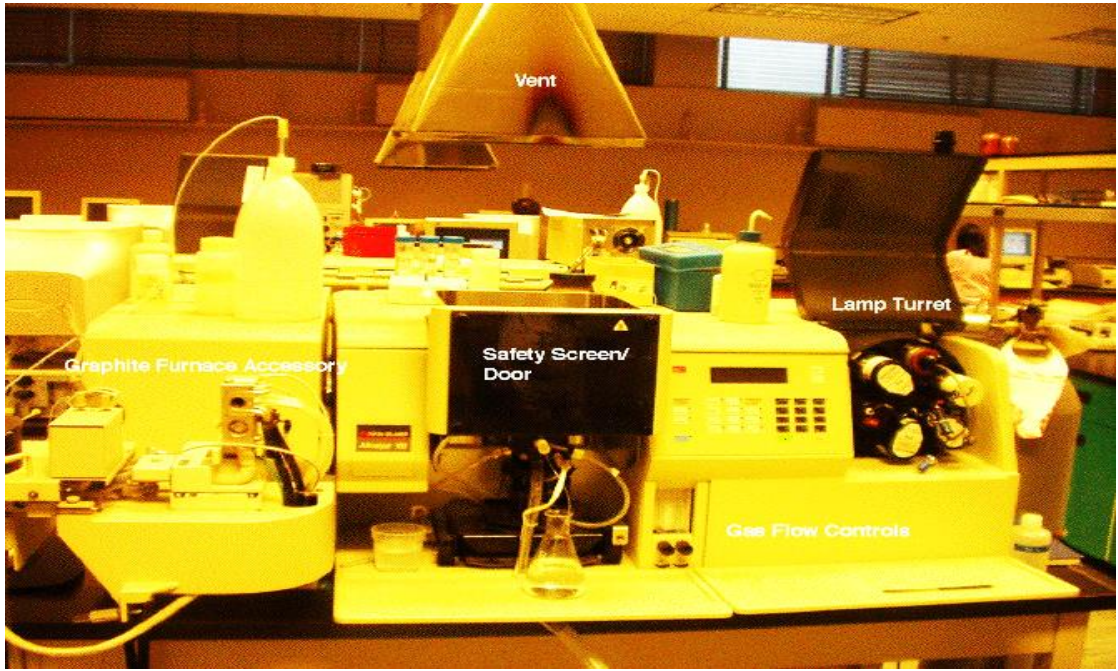
يتم اختزال أيونات المعدن التي كانت ذائبة في مذيب العينات إلى ذرات المعدن، على سبيل المثال تحول أيونات المغنسيوم إلى ذرات المغنسيوم



4. الإثارة Excitation

تمتص إلكترونات المعدن الطاقة من حرارة اللهب وتنتقل بذلك إلى مستويات طاقة أعلى، أي يحدث لها إثارة. وتتوقف كمية الطاقة الممتصة على قوى التجاذب الإلكترونية-ستاتيكية بين الإلكترونات السالبة الشحنة ونواة الذرة الموجبة الشحنة والتي بدورها تتوقف على عدد البروتونات داخل النواة. وتنتقل الإلكترونات بعد امتصاصها للطاقة إلى مستويات طاقة أعلى وتصبح في حالة مثارة.

وهنا يمكن قياس الطاقة اللازمة لحدوث هذه الإثارة أي قياس الطاقة الممتصة وذلك بواسطة مطياف الامتصاص Flame absorption spectrometer (شكل 50)، أو أنه نتيجة أن الذرات أصبحت مثارة فهي تكون غير مستقرة ولكي تعود مرة أخرى وبسرعة إلى الحالة المستقرة فإنها تبتث الطاقة التي امتصتها في شكل انبعاث إشعاعي، وبذلك تقاس الطاقة اللازمة للرجوع من هذه الحالة المثارة إلى الحالة المستقرة أي قياس الطاقة المنبعثة وذلك بواسطة مطياف الانبعاث Flame emission spectrometer (شكل 51).



شكل (50): مطياف الامتصاص الذري عن طريق اللهب



شكل (51): مطياف الانبعاث عن طريق اللهب

التحليل الكيميائي الآلي

وهذا الامتصاص أو الانبعاث الإشعاعي يكون في نطاق الطيف المرئي لبعض المعادن. ولأن إلكترونات الذرة أساساً في مستويات طاقة مختلفة فإنها كلها تمتص ضوء اللهب، وبذلك ينبعث خليط من الأطوال الموجية المختلفة للذرة الواحدة.

وببساطة شديدة يمكن ملاحظة طيف الانبعاث عن طريق اللهب وذلك باستخدام موقد بنزن Bunsen burner وعينات من المعادن، فمثلاً عند وضع معدن الصوديوم على اللهب فإنه يتوهج باللون الأصفر بينما يتوهج معدن الكالسيوم باللون الأحمر والنحاس باللون الأخضر.

وسوف نخص بالشرح مطياف الامتصاص الذري على أساس أنه الأوسع استخداماً وانتشاراً.

مطياف الامتصاص الذري (AAS) Atomic Absorption Spectrometer

طرق تقدير الامتصاص الذري

يوجد أكثر من تقنية (Technique) لتقدير الامتصاص الذري للعناصر، وهي تختلف على حسب نوع، وتركيز العنصر المراد تقديره في العينة.

أولاً: الامتصاص الذري للعناصر بطريقة اللهب (Flame Atomic Absorption (Direct Aspiration Method)

وهنا يتم تحويل العنصر إلى الحالة الذرية عن طريق اللهب حيث يتم تسليط حزمة ضوئية من لمبة كاثود - مصنوعة من نفس العنصر المراد تقديره - خلال اللهب إلى موحد الموجات ثم إلى كشف لقياس كمية الضوء الممتص بواسطة اللهب، ويعتمد الامتصاص على وجود ذرات حرة في حالتها المستقرة في اللهب، ويتم تقدير العناصر بهذه الطريقة في حدود تركيزات من العنصر بالجزء في المليون ppm.

ثانياً: الامتصاص الذري للعناصر بطرق أخرى غير اللهب (Flameless Atomic Absorption)

وهنا يتم تحويل العنصر إلى الحالة الذرية بطرق أخرى غير اللهب، مثل: - استخدام الأفران الكهربائية، أو الاعتماد على بعض التفاعلات الكيماوية مثل توليد هيدريدات الغازات المتطايرة volatile gaseous hydrides لبعض العناصر مثل الزرنيخ، والسيلينيوم، والأنتيمون، والقصدير عن طريق إضافة مادة مختلطة، أو على بعض الخصائص الكيماوية مثل ظاهرة التسامي لتقدير بعض العناصر مثل الزئبق الذي يتحول فيها العنصر إلى بخار بدون تسخين سواء باللهب أو بالأفران الكهربائية.

استخدام الأفران الكهربائية Graphite Furnace Method

وهي طرق أكثر حساسية من استخدام اللهب حيث يصل فيها التقدير إلى حدود تركيزات بالجزء في البليون ppb، وهنا توضع العينة في أنبوبة من الجرافيت داخل الفرن الكهربائي حيث يتم تبخيرها حتى الجفاف وحرقتها وتحويلها إلى الحالة الذرية وهنا يكون نسبة الذرات التي تتبخر وتتحلل وتصبح جاهزة

الخليل الكيميائي الآلي

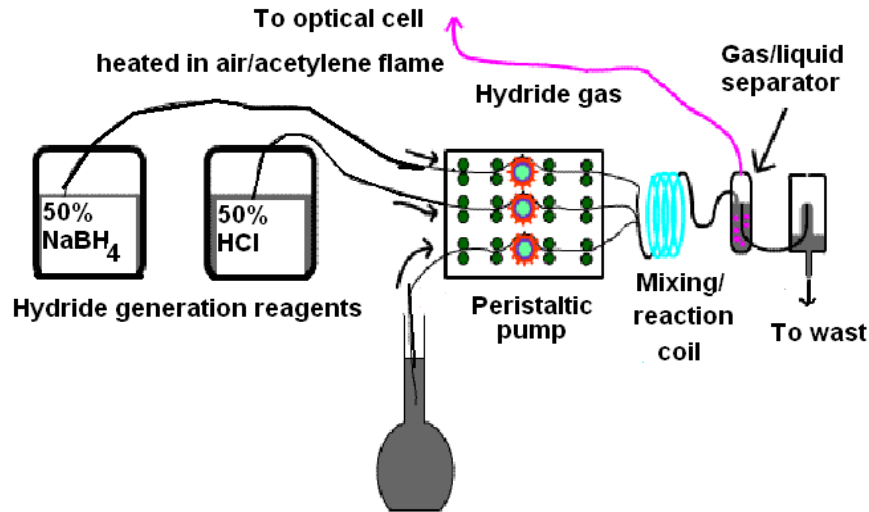
لامتصاص الطاقة أكبر مما هو في حالة اللهب المباشر مما يجعل هذه الطريقة مناسبة لتقدير التركيزات الضئيلة من العناصر، وفكرة التقدير هنا مماثلة تمامًا لما يحدث في حالة اللهب المباشر ما عدا أن الفرن هنا هو الذي يقوم بتحويل محلول العينة إلى ذرات بدلا من اللهب المباشر (شكل 52).



شكل (52): استخدام الأفران الكهربائية

استخدام طريقة توليد الهيدريد Hydride Generation Method

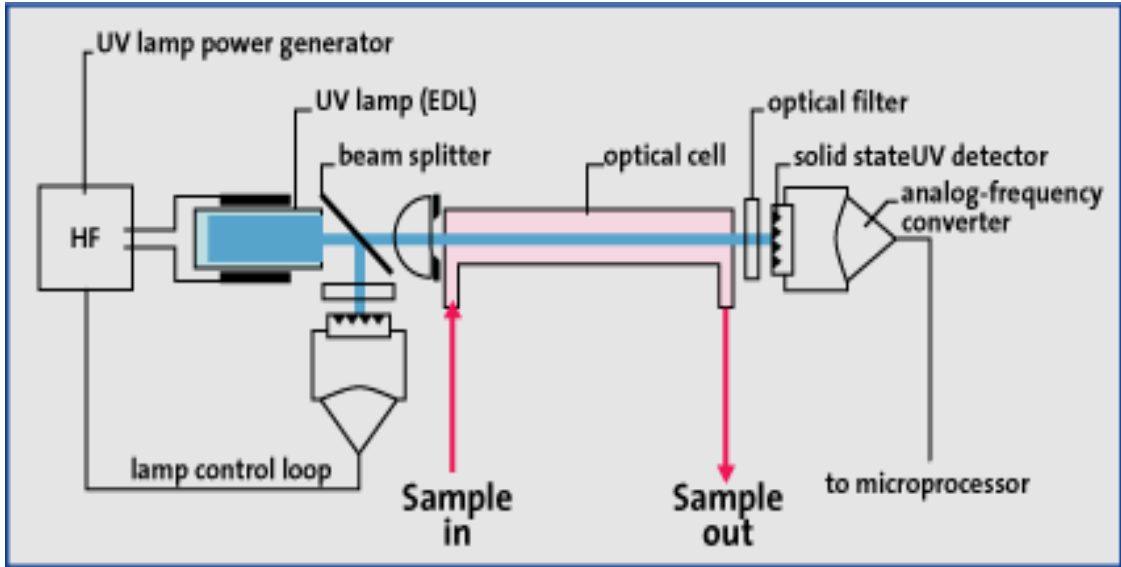
وهي طريقة قديمة تستخدم في جهاز الامتصاص الذري للعناصر لأخذ عينة كبيرة وفصل هيدريدات الغازات المتطايرة Volatile gaseous hydrides لبعض العناصر، مثل: الزرنيخ arsenic، والسيلينيوم Selenium، والأنتيمون Antimony، والقصدير Tin، وهنا يتم إضافة مادة مختزلة Reducing agent مثل مادة بوروهيدريد Borohydride أو مادة ليثيوم - ألومنيوم هيدريد Lithium aluminum hydride إلى حجم كبير من العينة وحمل الهيدريد المتطاير Volatile hydride إلى رأس الموقد Burner head في وحدة الامتصاص الذري للعناصر وتلك العملية تسمى توليد الهيدريد Hydride generation ويسمى الجزء الذي يجري فيه هذا التفاعل الكيماوي مولد الهيدريد Hydride generator (شكل 53).



شكل (53): طريقة توليد الهيدريد

استخدام طريقة البخار البارد Cold Vapor Method

وهي طريقة كيميائية تستخدم في تقدير عنصر الزئبق، وهي تعتمد على ظاهرة التسامي لهذا العنصر حيث يتحول فيها الزئبق من الصورة الصلبة إلى البخارية مباشرة. وفيها يتم عزل بخار الزئبق الذري من محاليل العينة المائية. فيستخدم كلوريد القصديروز Stannous chloride كمادة مختزلة لتحرير الزئبق من المحلول كما يستخدم غاز الأرجون أو الهواء لغسل Flushes البخار الذري وامتصاصه خلال خلية من الكوارتز Flow-through absorption 150 mm quartz cell محمولة Mounted على رأس الموقد Burner head في جهاز الامتصاص الذري (شكل 54).



شكل (54): استخدام طريقة البخار البارد

خطوات تحليل العناصر

إن تحليل العناصر - بصرف النظر عن الطريقة المستخدمة - سواء باللهب المباشر، أو بطرق لا يستخدم فيها اللهب مثل الفرن الكهربى أو التسامى، يتم عن طريق:

- عمل محلول قىاسى محمض للعنصر Standard solution
- تحضير سلسلة تركيزات فى مدى معين فى حدود الجزء فى المليون فى حالة استخدام اللهب المباشر أو فى حدود الجزء فى البليون فى حالة استخدام الفرن تحضير العينة فى صورة محلول مائى محمض (مثلاً محلول 10% حمض نيتريك مذاباً فى ماء مقطر ومنزوع الأيونات / Redistilled/ deionized water .

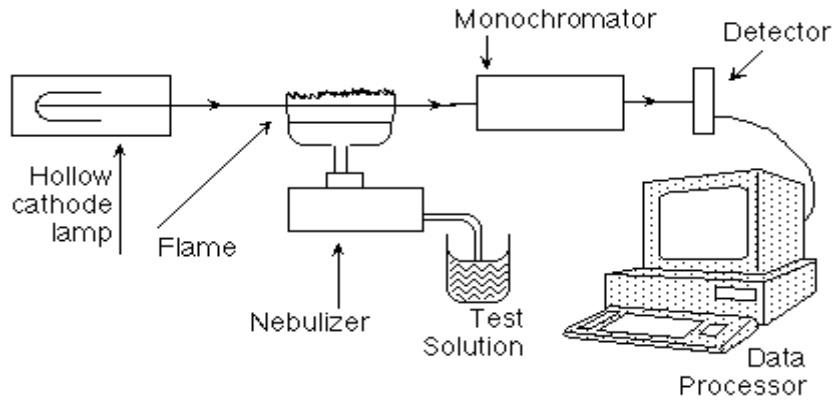
- يتم إدخال البلانك الخاص بالمحلول القياسي ثم المحلول القياسي للعنصر إلى الجهاز.
- يتم بعد ذلك إدخال البلانك الخاص بالعينات ثم محلول العينات المطلوب تقدير تركيز نفس العنصر فيها إلى الجهاز عن طريق إدخال أنبوبة سحب المحلول المتصلة بالجهاز في داخل المحلول المراد قياسه حيث يسحب جزء من المحلول ويحول إلى رزاز ثم يخلط الرزاز مع الغازات وهكذا.

أنواع مطياف الامتصاص الذري للعناصر

1- مطياف الامتصاص الذري أحادي الحزمة الضوئية Single beam AAS

وتعتمد القياسات في مطياف الامتصاص الذري أحادي الحزمة الضوئية على مرور شعاع منفرد على العينة في اللهب.

ومن عيوب هذا المطياف أن القراءات تتأثر بأي أخطاء أو أي تذبذب يحدث في مصدر الضوء. وللتغلب على هذا التذبذب في شدة الضوء يتم تسخين لمبة الكاثود قبل بدء القياسات ولكن ذلك أيضاً يؤثر على العمر الافتراضي للمبة الكاثود (شكل 55).



شكل (55): مطياف الامتصاص الذري أحادي الحزمة الضوئية

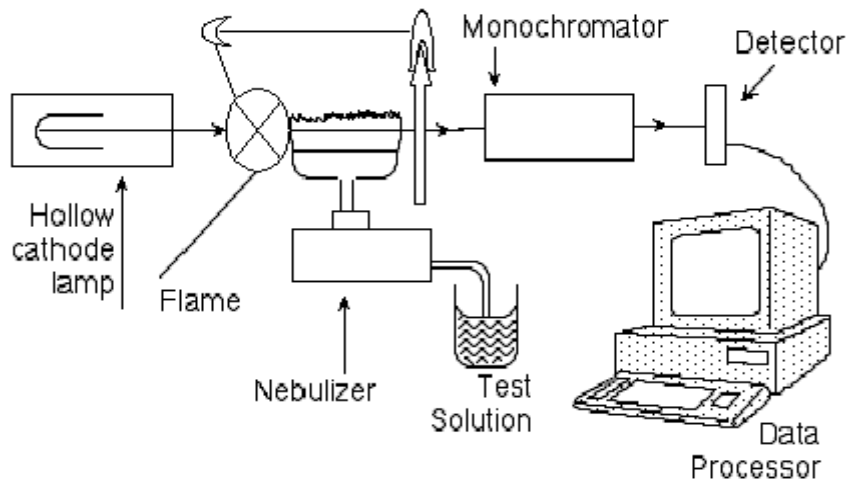
2- جهاز الامتصاص الذري ثنائي الحزمة الضوئية Double beam AAS

تعتمد القياسات في جهاز الامتصاص الذري ثنائي الحزمة الضوئية على أن الأشعة الناتجة من مصدر الضوء تنقسم إلى جزئين، جزء من الشعاع يمر على العينة في اللهب Sample beam وجزء آخر من الشعاع يدور حول اللهب ولا يمر به Reference beam ويستخدم هذا الشعاع المرجع كدليل على شدة مصدر الضوء (شكل 56).

ويتميز مطياف الامتصاص الذري ثنائي الحزمة عن المطياف أحادي الحزمة الضوئية فيما يأتي:

التحليل الكيميائي الآلي

- أن القراءة الناتجة في حالة الجهاز ثنائي الحزمة الضوئية Double beam عبارة عن نسبة بين شدة الشعاع الذي يمر على العينة sample beam والشعاع المرجع Reference beam وذلك يعني أن التذبذب في شدة مصدر الضوء لا يؤثر على القراءات في أجهزة Double beam. بينما في حالة المطياف أحادي الحزمة الضوئية Single beam فان القراءة تعطي شدة الشعاع المنفرد التي تتأثر بأي تذبذب في مصدر الضوء.
- وتمتاز الأجهزة ذات النظام الثنائي أيضًا بأنها أكثر دقة حيث يمكن التخلص من التداخلات الطيفية عن طريق إضافة كمية مناسبة من المواد المتداخلة في كلا الوعائين.
- أن صفر الجهاز والذي نضبط عليه قراءة البلانك Blank يكون أكثر ثباتًا، وذلك لأن التذبذب في شدة مصدر الضوء لا يؤثر على القراءات.
- لا نحتاج إلى تسخين لمبة الكاثود في أجهزة الامتصاص الذري ثنائي الحزمة الضوئية قبل بدء القياسات كما يحدث في المطياف الأحادي الحزمة مما يطيل من العمر الافتراضي لها.



شكل (56): مطياف الامتصاص الذري ثنائي الحزمة الضوئية

مكونات مطياف الامتصاص الذري

يتكون مطياف الامتصاص الذري للعناصر من الوحدات الأساسية الآتية:-

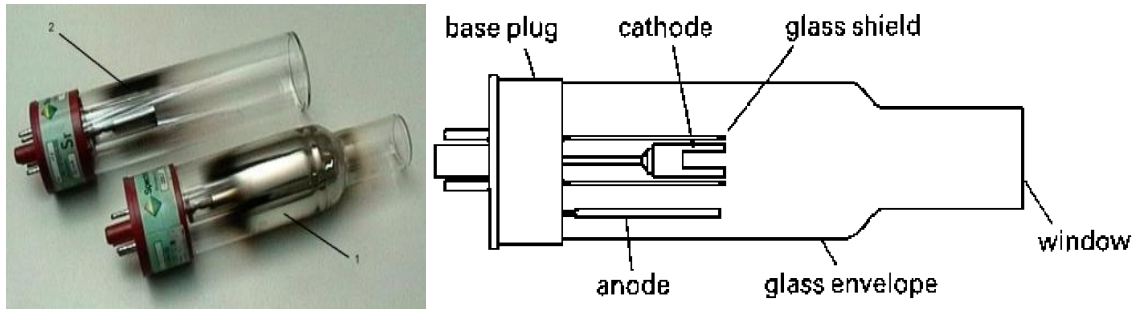
1- مصدر الضوء Light source

مصدر الضوء في مطياف الامتصاص الذري للعناصر هو لمبة الكاثود المجوف Hollow Cathode Lamp، وهي تعطي طيفًا في المدى 190 – 800 nm، كما أن كل عنصر له لمبة خاصة به تمثل مصدر للضوء، ويشع مصدر الضوء الطيف الذري للعنصر المراد تقديره ويسمى مصدر الضوء باسم العنصر

التحليل الكيميائي الآلي

نفسه، أي لمبة الرصاص تستخدم لتقدير عنصر الرصاص. ولمبة النحاس تستخدم لتقدير عنصر النحاس وهكذا.

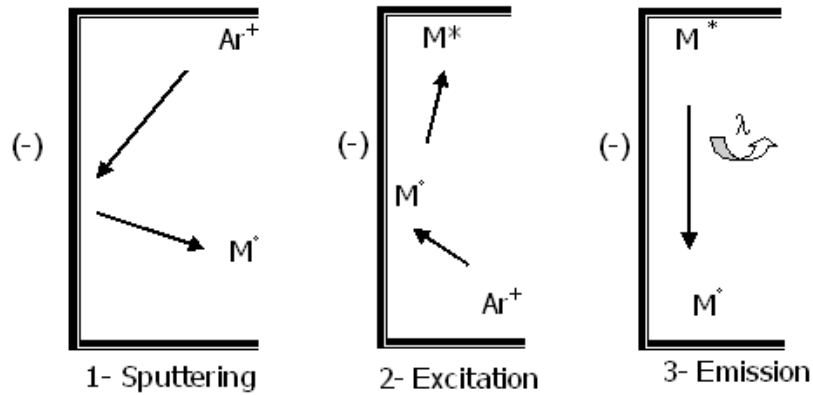
وتتكون لمبة الكاثود - كما هو موضح بالرسم (شكل 57) - من أنبوبة زجاجية مفرغة تحت ضغط يصل إلى 2 mm Hg، وهذه الأنبوبة تملأ بغاز حامل مثل النيون أو الأرجون، ويوجد في أحد طرفيها نافذة يمر منها الضوء وعند الطرف الآخر يوصل التيار الكهربائي حيث ينتهي هذا الطرف بسلكين من مصدر التنجستن أحدهما يعمل أنود والآخر يعمل كاثود وهو متصل بأسطوانة مفرغة ومغطاة بطبقة من المعدن (نحاس - قصدير - نيكال أو أي عنصر آخر).



شكل (57): لمبة الكاثود المجوّف

ويمكن استخدام لمبة لأكثر من عنصر وتسمى Multi-element lamp، واللمبات التي تستخدم لعنصر واحد فقط Single element تكون أفضل في الاستخدام لأنها أرخص في الثمن، وإذا تلفت الللمبة لأي سبب من الأسباب تكون لعنصر واحد فقط مما يسهل شراء غيرها.

وينبعث الضوء من الللمبة على ثلاث مراحل process كما هو موضح بشكل (58) وهي:-



شكل (58): مراحل انبعاث الضوء

أولاً: مرحلة الاختراق Sputtering

عند توصيل التيار الكهربائي يحدث فرق في الجهد بين الأنود والكاثود فينتج عنه تأين لبعض جزيئات الغاز الخامل الموجود داخل اللمبة.

ثانياً: مرحلة الإثارة Excitation

تنجذب أيونات الغاز الخامل الموجبة إلى سطح الكاثود المحمل بشحنة سالبة وتصطدم به وينشطر بعض ذرات العنصر المراد فحصه التي تعمل كطبقة تغطي سطح الكاثود.

ثالثاً: مرحلة الانبعاث Emission

بعض ذرات العنصر المنشطرة من سطح الكاثود تكون مثارة وبالتالي تعود تلقائياً إلى حالة الاستقرار وينبعث منها أشعة لها نفس التردد والطول الموجي الخاص بطيف العنصر المراد قياسه. يمتص جزء من هذه الأشعة عند مرورها على ذرات العنصر في اللهب ويقاس تركيز هذه الذرات بمقدار كمية من الطاقة الممتصة.

العوامل التي تؤثر على كفاءة تشغيل اللمبة

1- يتم تشغيل اللمبة باستخدام تيار مباشر DC لا يزيد عن 20-30 ملي أمبير ويمكن تشغيل اللمبة لمدة 6 أشهر أو لفترة اضاءة اجمالية 5000 ساعة، وبما أن التشغيل ينتج عنه ازالة أو تآكل جزء من الكاثود، فإن اللمبة تستهلك بعد فترة، ويتوقف معدل استهلاك المهبط على مقدار شدة التيار المستخدم، وعلى نوع العنصر - حيث إن العناصر الطيارة يكون فيها استهلاك المهبط بمعدل أعلى.

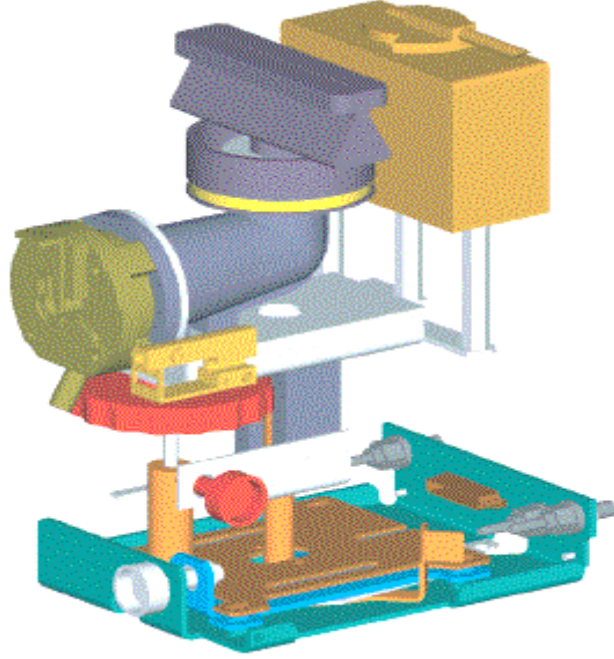
2- عدم تشغيل اللمبة لفترات طويلة يؤدي إلى تلفها، لأنه يحدث ادمصاص لجزيئات الغاز على الجدار الداخلي الخاص باللمبة، وبالتالي لا يحدث تأين لغاز الأرجون أو النيون المائل عند التشغيل.

2- وحدة مقصورة العينة Sample compartment

يتم تقدير العنصر في صورة بخار ذري، ليحدث للعينة اختزال فتصبح جسيمات ذرية متعادلة neutral atoms ثم تتبخر Vaporized وتتفرق Dispersed في حزمة الأشعة.

وتتكون وحدة مكونات العينة من مرذاذ Nebulizer، وموقد Burner، واللمبة Flame كما هو موضح

في شكل (59).



شكل (59): مكوّنات وحدة العينة

1. المرذاذ Nebulizer

وظيفة المرذاذ Nebulizer هي سحب محلول العنصر المطلوب تقديره وتحويله إلى رذاذ دقيق، ويمكن أن يسحب حجم من العينة حوالي 3-4 مل/دقيقة مما يجعل الاستجابة سريعة وتظهر القراءة بعد ثانية واحدة فقط من عملية السحب.

ويصنع المرذاذ من مادة غير قابلة للتآكل حيث إن العينات تحتوي على أحماض متخلفة عن عملية الهضم وكذلك أحماض مستخدمة في تخفيف العينات وإذابتها، ويتم سحب العينات خلال أنبوبة شعرية توضع في المحلول تحت تأثير ضغط الهواء إلى داخل غرفة خلط الغازات بالموقد وتكون العينة في صورة رذاذ دقيق ويصرف بقية الرذاذ المتبقي إلى الخارج من فتحة أسفل المرذاذ Nebulizer أو يتم تكسيدها إلى حبيبات أدق لزيادة حجم العينة المستخدمة في القياس التي لا تزيد عن 10% من الكمية المستخدمة من العينة.

ومن أهم عيوب المرذاذ حدوث انسداد في الأنبوبة الشعرية بسبب وجود أي رواسب في العينة، لذلك يجب الترشيح والتأكد من تجانس العينة.

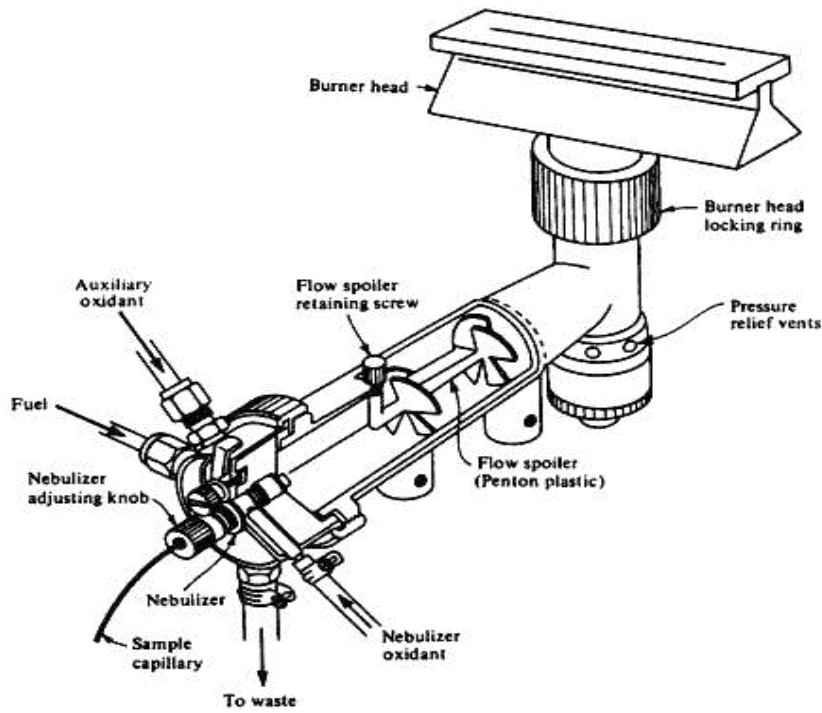
2. الموقد Burner

ويوجد نوعان من الموقد وهما:

1- الموقد سابق الخلط Pre-mix type

2- الموقد كامل الاحتراق Total combustion type

ويتم خلط كل من العينة والوقود والمادة المؤكسدة في النوع الأول - الموقد سابق الخلط - قبل الوصول إلى اللهب في غرفة خلط الغازات (شكل 60)، حيث يتم سحب المحلول داخل المرذاذ ويدفع في صورة رذاذ دقيق في غرفة خلط الغازات التي تحتوي على فتحتين أحدهما يدخل منها الوقود، والأخرى العامل المؤكسد لحدوث الاشتعال، ويدفع تيار الغاز حبيبات الرذاذ معه إلى رأس الموقد Burner head فيتم الاشتعال والاحتراق، ويتم تحويل العنصر إلى ذرات. ويصنع رأس الموقد من مادة غير قابلة للتأكسد في درجات الحرارة العالية.



شكل (60): طريقة خلط العينة والوقود والمادة المؤكسدة

3. اللهب Flame

يشتد في أجهزة Flame atomic absorption أن تكون حرارة الشعلة 2000 درجة مئوية أو أكثر ولهذا يتم اشعال الغاز مع عامل مؤكسد، مثل الهواء، أو أكسيد النيتروز، أو الأكسجين مخلوطاً مع النيتروجين أو الأرجون.

ويوجد عدة مخاليط من الغازات تعطي لها ذو درجات حرارة مختلفة تناسب وخواص العناصر تحت التقدير للحصول على أعلى حساسية من المحلول المستخدم في القياس (جدول 11).

جدول (11): مخاليط الغازات المستخدمة في تكوين اللهب ودرجات الحرارة المقابلة لكل خليط منها.

الغاز الوقود	الغاز المؤكسد	الحرارة
Acetylene	Air	2300 °C
Acetylene	Nitrous oxide	2900 °C
Hydrogen	Air	2200 °C
Hydrogen	Nitrous oxide	2900 °C
Propane	Air	1900 °C
Propane	Nitrous oxide	3000 °C

ويجب مراعاة ضبط سرعة سريان غاز الاشتعال والغاز المؤكسد حيث يكون أحياناً معدل سريان غاز الاشتعال هو الأعلى، وأحياناً أخرى يكون سريان الغاز المؤكسد هو الأعلى.

ويمكن استخدام الأسيتيلين التجاري كغاز اشتعال Commercial grade acetylene، كما يمكن استخدام الهواء المدفوع Compressed air من مضخة Laboratory compressor (شكل 61)، أو من خلال اسطوانة بها هواء مضغوط كغاز مؤكسد.



شكل (61): مضخة دفع الهواء وعدادات ضبط سرعة الغازات

ويعد مخلوط الهواء مع الأسيتيلين Air-Acetylene هو أفضل أنواع المخاليط حيث يعطي درجة حرارة لهب مناسبة لتقدير حوالي 39 عنصراً.

عند استخدام غاز الأسيتيلين كوقود في مطياف الامتصاص الذري يجب مراعاة ما يأتي:

- عدم انخفاض المخزون في اسطوانة غاز الأسيتيلين عن 5 Kg/cm^2 وبخاصة إذا استخدمنا غاز الأسيتيلين التجاري المستخدم في اللحام. لأنه غالباً ما يكون مخلوطاً بالأسيتون، مما يقلل من دقة النتائج، فعند انخفاض الضغط يخرج الأسيتون مخلوطاً مع الأسيتيلين، وبالتالي يؤثر الأسيتون على بعض الوصلات في الجهاز والمصنوعة من المطاط.

الخليل الكيميائي الآلي

- عدم زيادة ضغط غاز الأسيتيلين الخارج من الأسطوانة عن 0.8:1 كجم/سم² حتى لا يحدث تحلل للغاز يعقبه انفجار.

وبصفة عامة المواصفات القياسية لأسطوانة الأسيتيلين هي:

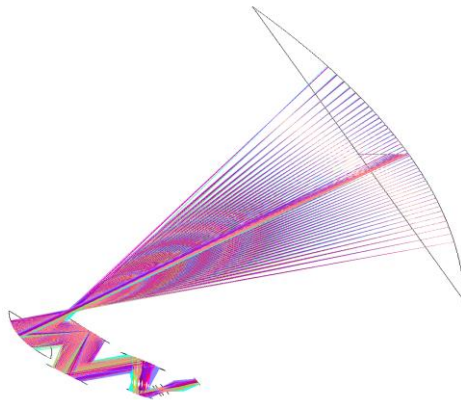
- سعة الأسطوانة حوالي 8500 لتر.
- الضغط الابتدائي للغاز حوالي 17 كجم/سم² ولا يتم تشغيلها إذا انخفض الضغط إلى 5 كجم/سم²

يستخدم مخلوط غاز أكسيد النيتروز مع الأسيتيلين في تقدير العناصر التي تحتاج إلى حرارة عالية مثل الفوسفور والكالسيوم والسيليكون والألومنيوم، حيث إن هذه العناصر تكون ثابتة عند درجة الحرارة التي يوفرها مخلوط الهواء مع الأسيتيلين (2300 °C) ولكن عند رفع درجة الحرارة إلى 2900 °C يسهل تفكك ذرات هذه العناصر وتحويلها إلى الصورة الذرية المستقرة.

أما تقدير العناصر باستخدام الفرن الكهربائي Furnace فإننا هنا لا نحتاج إلى غاز أسيتيلين أو أكسيد النيتروز أو إلى الهواء لأننا لا نحتاج إلى لهب، ولكن نحتاج فقط إلى غاز الأرجون لعمليات التبريد حيث إن حرق العينات يتم في الفرن الكهربائي بعد سحبها بطريقة أوتوماتيكية بواسطة Auto sampler.

3- قاطع الضوء Chopper

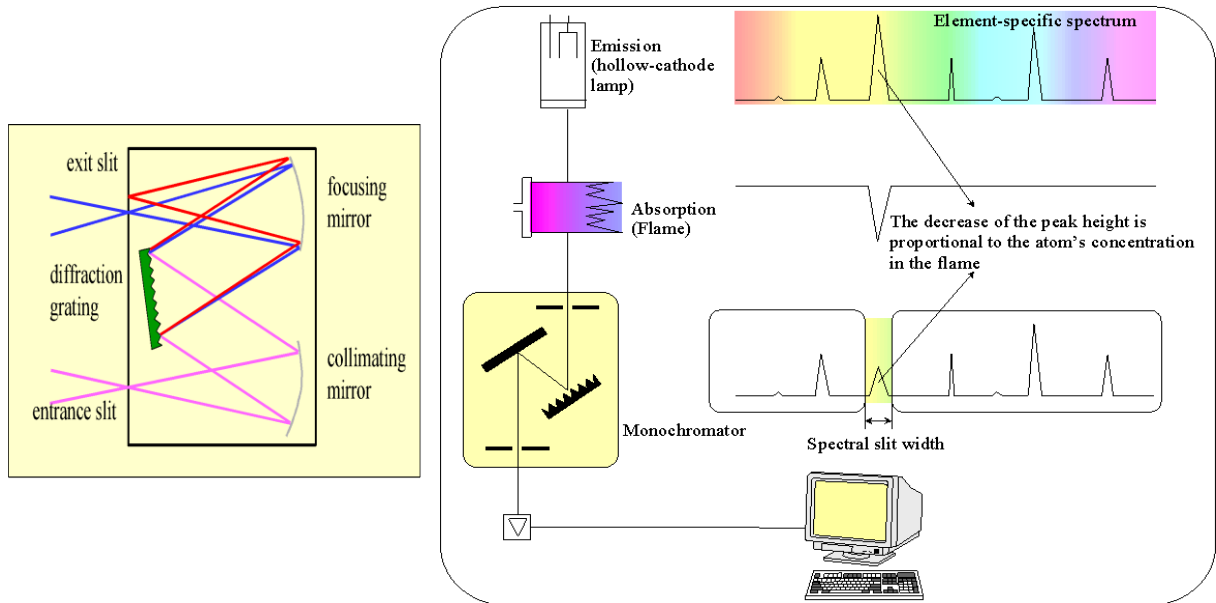
يقوم بالتحكم في مرور الأشعة Modulate the radiation source حيث يمنع ثم يسمح بمرور الأشعة الناتجة من مصدر الضوء إلى اللهب بسرعة ثابتة على التوالي (Switched on and off)، مما يؤدي إلى تكبير الأشعة الناتجة من مصدر الضوء في فترة السماح بمرور هذه الأشعة وعدم السماح بمرور الضوء المنبعث من اللهب في فترة الظلام شكل (62).



شكل (62): قاطع الضوء Chopper

4- فارز الموجات Monochromator

يستخدم المحزوز grating كموحّد للموجات في مطياف الامتصاص الذري لتمييز الأطوال الموجية المنبعثة من مصدر الضوء والمارة باللهب وذلك للسماح فقط بمرور الأطوال الموجية المطلوبة دون مرور الموجات الأخرى لتصل إلى الكشاف (PMT) حيث تدخل الحزمة الضوئية المنبعثة من اللبنة والمارة باللهب من فتحة دخول موحد الموجات فتصل إلى مرآة عاكسة لتعكس الحزمة الضوئية على المحزوز Grating الذي يعمل على تفريق وتمييز الموجات الساقطة عليه ثم تعكسها على مرآة عاكسة أخرى موضوعة بزوايا معينة بحيث تسمح فقط بمرور الأطوال الموجية المرغوب فيها من فتحة الخروج إلى الكشاف (شكل 63).



شكل (63): موحد الموجات في مطياف الامتصاص الذري

5- الكشاف Detector

تستخدم أنابيب تكبير الضوء Photomultiplier tube للكشف عن شدة الشعاع الساقط عليها وذلك بتحويلها إلى تيار كهربائي يعتمد في شدته على شدة الضوء الساقط على الخلية الضوئية. ثم يتم تكبير التيار الكهربائي الناتج من الخلية الضوئية ويحول إلى قياسات تدل على مقدار امتصاص العينة من الضوء Absorbance على شاشة رقمية تتراوح قراءتها بين 0.000 – 1.999 على أساس قانون Beer، وفي الأجهزة الحديثة تحول القراءة مباشرة إلى تركيز العنصر في العينة معبرا عنها بوحدة mg/L (ppm).

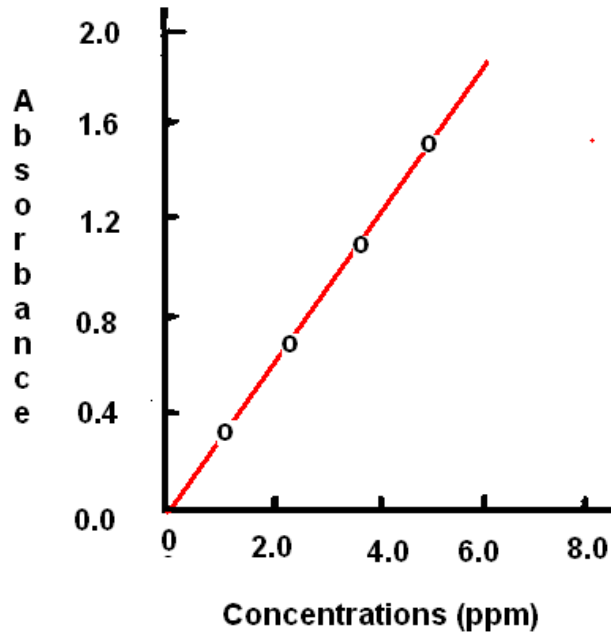
التقدير الكمي بواسطة مطياف الامتصاص الذري Quantitative Analysis

النحليل الكيمياءى الآلى

يمكن تقدير كمىة العنصر المراد الكشف عنه باستخدام قانون Beer- Lambert law

حىث يتم تمثىل العلاءة بىن الامتصاص وتركىز العنصر المراد تقديره فى صورة معادلة خط مستقىم وتوقىعها بىانىا (شكل 64).

توقع A على المحور الصادى بحد أقصى 2 أى عندما يحدث امتصاص كامل للضوء الساقط، وتوقع C على المحور السىنى وىعبر عن التركىزات المآلفة للعنصر المراد قىاسه بوحدات ppm. وىجب أن تقع القراءات فى خط مستقىم حتى ىنطبق عليها صورة معادلة الخط المستقىم.



شكل (64): العلاءة بىن الامتصاص وتركىز العنصر المراد تقديره

الحساسىة Sensitivity

هى تركىز العنصر المراد تقديره فى المحلول بوحدات مللىجرام /لتر (mg/L) والذى ىمتص ما ىوازى 1 % من الأشعة الآتىة من مصدر الضوء الخاص بالعنصر.

أو هى تركىز العنصر (mg/L) الذى يعطى امتصاص ىساوى 0.0044 تبعاً لقانون Lambert – Beer

$$A = \log 100 - \log \%T$$

$$\%A = 100 - \%T \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$\%T = 100 - \%A, \quad \%A = 1$$

$$\%T = 100 - 1 = 99 \quad \dots\dots\dots(2)$$

ومن معادلة (1) و (2):

$$A = \log 100 - \log 99 = 2 - 1.9956 = 0.0044$$

وفي النهاية يمكن القول أن الحساسية Sensitivity هي التركيز الذي يقابل امتصاص قدره 0.0044 أو 1 % من الشعاع الساقط.

حدود التقدير Detection Limit

هو أقل تركيز من العنصر يمكن تقديره بحد ثقة Confidence limit يصل إلى 95 % أو هو أقل تركيز يعطي إشارة مميزة عن ال Back ground noise وهي تعادل ضعف قيمة تذبذب قراءة البلاتك على الجهاز (Signal to noise ratio).

أو هي تركيز العنصر الذي يعطي امتصاص يساوي ثلاثة أضعاف قيمة الانحراف القياسي لسلسلة من القياسات.

الاحتياطات الواجب اتباعها عند استخدام وتداول العينات للتحليل باستخدام جهاز الامتصاص الذري للعناصر

إن تلوث العينات أو فقد جزء منها أثناء التقدير يعد مهمًا جدًا خاصة عند تحليل تركيزات ضئيلة منها. ومن مصادر تلوث العينات في معامل التحليل:

- 1- الأتربة والغبار Dust الموجودة في هواء المعمل
- 2- الشوائب Impurities الموجودة في الكيماويات المستخدمة في التحضير
- 3- الشوائب والأتربة الموجودة على الأجهزة الموجودة بالمعمل
- 4- في حالة العينات السائلة فإن الأوعية التي توضع فيها العينات Sample containers يمكن أن تسبب خطأ في القياس، وقد يكون هذا الخطأ بالزيادة Positive error أو بالنقص Negative error حيث يمكن أن يحدث انتقال للملوثات من الجدار الداخلي للأوعية إلى محلول العينات فيزيد التركيز أو العكس قد يحدث ادمصاص لبعض العناصر من محلول العينات على جدار أوعية العينات.
- 5- يمكن استخدام أوعية العينات Sample bottle المصنوعة من زجاج السليكا Borosilicate glass أو من البولي ايثيلين Polyethylene أو من البولي بروبيلين Polypropylene أو من التيفلون Teflon وذلك بعد تنظيفها على النحو الآتي:

- غسلها جيدًا بالماء العادي والصابون
- غسلها بمحلول من حمض النتريك والماء العادي بنسبة 1:1

- غسلها بمحلول من حمض الهيدروكلوريك والماء العادي بنسبة 1:1
- غسلها بماء مقطر منزوع الأيونات Deionized distilled water
- يمكن استخدام حمض الكروميك في الغسيل لإزالة المتبقيات العضوية من الزجاج ولكن يجب الغسيل جيدا بالماء للتخلص من آثار الكروم وخاصة إذا كنا نرغب في تقدير عنصر الكروم في العينات.

تحضير المحاليل القياسية Preparation of Standard Solution

يتم التحضير باستخدام معادن عالية النقاوة High purity metals أو أكاسيدها Metal oxides أو أملاح المعادن النقية Non hygroscopic reagent grade salts باستخدام ماء مقطر منزوع الأيونات Deionized distilled water وأحماض النيتريك أو الهيدروكلوريك بعد تقطيرها Redistilled nitric or Hydrochloric acids وينصح بتجنب حمض الكبريتيك والفوسفوريك. وعموما تستخدم الآن أحماض عالية النقاوة دون الحاجة إلى تقطيرها.

يتم تحضير تركيز 1000 ppm من العنصر المراد تحليله، ويمكن استخدام المحاليل القياسية المحضرة تجاريا Commercially standard solutions.

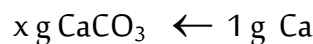
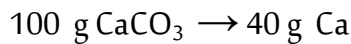
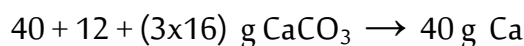
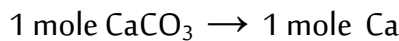
يتم تجهيز محاليل قياسية للمعايرة Calibration standards بتخفيف تركيز المعدن الأصلي عند وقت التحليل ويجب أن يتم ذلك عند كل تحليل ويهمل ما يتبقى من تلك المحاليل المخففة للمعايرة ولا تستخدم في المرة التالية للتحليل.

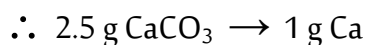
يجب تحضير بلانك blank وعلى الأقل أربعة تركيزات Calibration standards متدرجة التخفيف في المدى المناسب للقياس وهو المدى الخطي Linear range أي الذي يكون فيه علاقة تضاعف طردية بين التركيز والامتصاص.

مثال: لتحضير محلول قياسي من الكالسيوم في المدى المسموح به لقراءات الجهاز.

يستخدم ملح كربونات الكالسيوم ويذاب في أقل كمية من حمض HCl لتحضير تركيز 1000 ppm على أساس الكالسيوم

$$1000 \text{ ppm} = 10^3 \text{ g} / 10^6 \text{ mL} = 1 \text{ g Ca} / \text{L}$$





2.5 جرام من كربونات الكالسيوم مذابة فى لتر لإعطاء 1000 جزء فى المليون كالسيوم.

ىتم إعداد محلول مركز ثانوى بتركيز 10 جزء فى المليون من خلال المعادلة التالية:

$$1000 \text{ ppm} \times V_{\text{ml}} = 10 \text{ ppm} \times 500 \text{ mL}$$

$$V_{\text{ml}} = 5 \text{ mL}$$

يؤخذ 5 مل وتخفف إلى 500 مل لتعطي 10 جزء فى المليون ثم نحضر منها سلسلة التركيزات المطلوبة

وهى 1 ، 2 ، 4 ، 5 جزء فى المليون فى حجم 100 مل .

$$10 \text{ ppm} \times V_{\text{ml}} = 5 \text{ ppm} \times 100 \text{ mL}$$

$$V_{\text{ml}} = 50 \text{ ml}$$

$$10 \text{ ppm} \times V_{\text{ml}} = 4 \text{ ppm} \times 100 \text{ mL}$$

$$V_{\text{ml}} = 40 \text{ mL}$$

$$10 \text{ ppm} \times V_{\text{ml}} = 2 \text{ ppm} \times 100 \text{ mL}$$

$$V_{\text{ml}} = 20 \text{ mL}$$

$$10 \text{ ppm} \times V_{\text{ml}} = 1 \text{ ppm} \times 100 \text{ mL}$$

$$V_{\text{ml}} = 10 \text{ mL}$$

وكل عنصر من العناصر له مدى من التركيزات التى يكون فيها الاستجابة خطية فى حالة القياس بطريقة اللهب وفى حالة القياس بالأفران الكهربية وكذلك حدود التقدير تختلف فى كل طريقة (جدول 12).

جدول (12): الحساسية وحدود التقدير للعناصر باستخدام مطياف الامتصاص الذرى

تقنية الفرن		تقنية اللهب			العنصر
أفضل مدى لتركيز $\mu\text{g/L(ppb)}$	حد الكشف $\mu\text{g/L}$ (ppb)	أفضل مدى لتركيز mg/L (ppm)	الحساسية mg/L (ppm)	حد الكشف mg/L (ppm)	
200 - 20	3	50 - 5	1	0.1	Al
300 - 20	3	40 - 1	0.5	0.2	Sb
200 - 10	2	20 - 1	0.4	0.1	Ba

التحليل الكيميائي الآلي

10	-	0.5	0.1	2	-	0.05	0.025	0.005	Cd
100	-	5	1	5	-	0.5	0.2	0.05	Co
100	-	5	1	5	-	0.2	0.1	0.02	Cu
100	-	5	1	5	-	0.3	0.12	0.03	Fe
100	-	5	1	20	-	1	0.5	0.1	Pb
-	-	-	-	0.5	-	0.02	0.007	0.001	Mg
30	-	1	0.2	3	-	0.1	0.05	0.01	Mn
-	-	-	-	0.01	-	0.0002	-	0.0002	Hg
50	-	5	1	5	-	0.3	0.15	0.04	Ni
-	-	-	-	2	-	0.1	0.04	0.01	K
100	-	5	2	0.02	-	0.002	-	0.002	Se
25	-	1	0.2	4	-	0.1	0.06	0.01	Ag
-	-	-	-	1	-	0.03	0.015	0.002	Na
300	-	20	5	300	-	10	4	0.08	Sn
4	-	0.2	0.05	1	-	0.05	0.02	0.005	Zn

الطريقة العامة للتقدير بمطياف الامتصاص الذري General Procedure

1. نختار لمبة الكاثود المناسبة للعنصر المطلوب تقديره.
2. يسمح للمبة أن تسخن على الأقل 15 دقيقة في حالة الأجهزة أحادية الشعاع Single beam أو يمكن استخدامها مباشرة في حالة أجهزة ثنائية الشعاع Double beam .
3. يتم ضبط الجهاز بتحديد طول الموجة المستخدم وتحديد اتساع الفتحة التي تخرج منها حزمة الأشعة Slit width وضبط شدة التيار للمبة Lamp current على حسب توصيات الشركة المصنعة للمبة.
4. ضبط سرعة سريان الغازات في الموقد والمرداذ لكي نحصل على أعلى نسبة امتصاص مع ثبات القراءات.
5. نرسم المنحنى القياسي Calibration curve الذي يربط العلاقة بين التركيز والامتصاص باستخدام المحاليل القياسية.
6. يتم قياس العينة وتقدير تركيزها مع إدخال المحاليل القياسية للتقدير بعد كل عدد من العينات للتأكد من ثبات الجهاز.

تجهيز العينات للتحليل بواسطة مطياف الامتصاص الذري

عند تقدير التركيزات الضئيلة من المعادن فإنه يجب الحذر من حدوث تلوث للعينات أو حدوث فقد في العينات ولذلك فإن جمع العينات ومعاملتها قبل التقدير غاية في الأهمية وتحتاج إلى دقة عالية.

عند تقدير مكونات ذائبة في العينة Dissolved constituents فإنه يجب ترشيح العينة بواسطة مرشح دقيق 0.45 Membrane filter للبعد جمع العينات مباشرة ثم يتم تحميض المرشح بواسطة محلول حمض النتريك: الماء (1:1) حتى الوصول إلى رقم الحموضة $pH > 2$

وعادة يكفي إضافة 3 مل من محلول حمض النتريك: الماء (1:1) لكل لتر من العينة وذلك يكون كافيًا لحفظ العينات Preserving وإذا تكون أي راسب بعد التحميض فإنه يجب إجراء عملية هضم للعينات Digestion.

عند تقدير معادن معلقة Suspended metals في العينات فإنه يجب أخذ حجم معلوم من العينة قبل إضافة أي شيء إليها ونرشحها ونأخذ الراسب المتبقي على المرشح ونجري له عملية هضم.

عند تقدير عينات صلبة مثل الخضروات أو الفواكه أو الحبوب أو غيرها يجب هرسها أو طحنها وتجفيفها في فرن كهربائي على درجة 105 درجة مئوية لمدة 24 ساعة ثم إجراء عملية الهضم.

طرق الهضم

عمومًا يوجد طريقتين للهضم:

1. عملية الهضم الرطب أو الهضم بالأحماض Wet digestion

- توضع وزنة معينة (1-5 جرام) من العينة المراد هضمها في كأس Griffin beaker حجمه 250 مل ثم يضاف إليها 3 مل من حمض النتريك المركز ثم يغطى الكأس بزجاجة ساعة Watch glass ويتم التسخين الهادئ على سخان كهربائي Hot plate.
- ترفع درجة الحرارة تدريجياً لإتمام عملية الهضم وعندما يصل المخلوط إلى قرب الجفاف نترك الكأس يبرد.
- يضاف 3 مل أخرى من حمض النتريك المركز ونغطي الكأس ونستمر في عملية التسخين حتى انتهاء عملية الهضم والتي تعرف بالحصول على مخلوط رائق ملون بلون خفيف ويسمى Light colored digestive.
- يتم التبخير حتى قرب الجفاف ويضاف 5 مل من محلول حمض الهيدروكلوريك مع الماء (1:1) ونجري عملية تدفئة لإذابة العينة المتبقية بعد الهضم ثم يضاف ماء مقطر منزوع الأيونات Deionized distilled water لأخذ كل العينة.
- يتم الترشيح للتخلص من أي مواد غير ذائبة حتى لا يحدث انسداد في ال Atomizer.

التحليل الكيميائي الآلي

- يتم ضبط حجم المحلول على حسب التركيز المتوقع في العينات إلى حجم 100 مل أو 50 مل أو أقل وبذلك تصبح العينة جاهزة للتحليل بواسطة مطياف الامتصاص الذري.
- ويوجد مخاليط للأحماض يمكن استخدامها في الهضم بدلاً من حامض واحد مثل استخدام مخلوط من حمض النتريك المركز Nitric acid: حمض الكبريتيك المركز Sulfuric acid: حمض البيركلوريك المركز Perchloric acid بنسبة (3 : 1 : 1) .
- يؤخذ وزنة معينة من العينة ويضاف إليها حوالي 10 مل من مخلوط الأحماض في كأس ويتم التسخين بواسطة سخان كهربي على درجة 110 درجة مئوية لمدة ساعتين .
- نرفع درجة الحرارة حتى 250 درجة مئوية لمدة 2-3 ساعة حتى الوصول إلى مخلوط رائق ملون بلون خفيف بحجم حوالي واحد مل.
- يخفف المتبقي بواسطة محلول 10 % من حمض الكبريتيك.

2. عملية الهضم الجاف (الترميد) Dry digestion

- يؤخذ حوالي 5 جرام من العينة وتوضع في بوتقة من الصيني Crucible.
- يضاف إلى العينة 3-4 نقطة drop من حمض النتريك المركز للمساعدة في عملية الترميد Ashing . aid
- تتم عملية الترميد في فرن الترميد Muffle furnace وذلك بزيادة درجة الحرارة تدريجياً حتى 550 درجة مئوية .
- تترك العينة داخل فرن الترميد على درجة 550 درجة مئوية لمدة 4 ساعات.
- تترك العينة تبرد ويتم نقلها كميًا بواسطة محلول واحد جزيئي من حمض النتريك.
- يتم الترشيح للتخلص من المواد غير الذائبة .
- يضبط حجم الراشح إلى حجم 25 أو 50 مل بواسطة محلول حمض النتريك السابق وبذلك تصبح العينة جاهزة للتحليل.
- بعض المعادن مثل الأنتيمون والزرنيخ والذهب والزنثيق والسيلينيوم والفضة تحتاج إلى تحويلات معينة modifications في عملية الهضم.

طريقة الاستخلاص بالخطاف Chelation- extraction procedure

- تستخدم هذه الطريقة لبعض المعادن عندما يكون تركيز المعدن ضئيل جدًا جدًا لدرجة لا تسمح بتقديره أو عندما تحتوي العينات على مواد صلبة أخرى ذائبة فيها فان بعض المعادن يمكن خطفها Chelated واستخلاصها من هذه العينات بمذيبات عضوية معينة.

التحليل الكيميائي الآلي

يستخدم مركب أمونيوم بيروليدين داي ثيوكربامات Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate (APDC) مذابا في ميثيل أيزوبوتائل كيتون Methyl isobutyl ketone (MIBK) كمادة خالبة على نطاق واسع.

وهذه الطريقة مفيدة في حالة تقدير عنصر الكروم Cr والرصاص Pb والفضة Ag والنحاس Cu والمنجنيز Mn والحديد Fe والكاديوم Cd والزنك Zn.

أيضاً يمكن استخدام المشتق الحامضي له APDC-Ammonium pyrrolidine dithiocarbamic acid مذابا في الكلوروفورم، وهو أفضل لأنه أكثر ثباتا ويمكن حفظه في زجاجات بنية اللون لعدة شهور داخل الثلاجة.

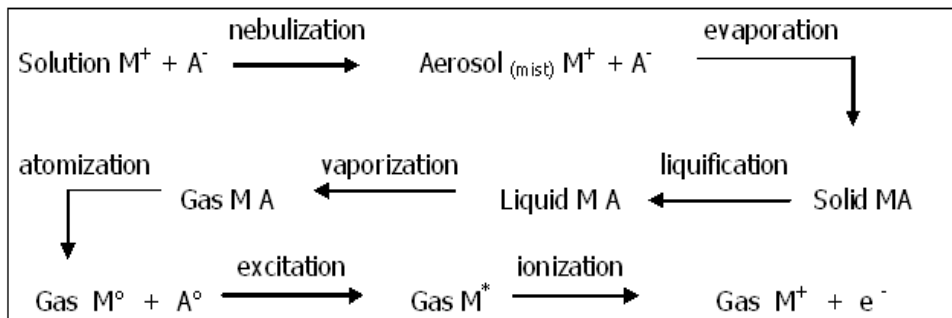
التداخلات الكيماوية أثناء التقدير Chemical interference

توجد مصادر عديدة تسبب التداخلات الكيماوية في جهاز الامتصاص الذري منها:

المصدر الأول: عمليات الحرق في اللهب Flame process

تبدأ عمليات الحرق في اللهب على النحو الآتي:

- يتحول محلول العنصر في اللهب إلى رذاذ تحت تأثير سحبه بتيار من الهواء.
 - يخلط الرذاذ مع الغازات ويخرج من رأس الموقد إلى اللهب وفيه يحدث تجفيف للمحلول بتبخير الماء تاركا العنصر في صورة ملح صلب.
 - يتحول الملح الصلب إلى سائل ثم يتحول السائل إلى غاز ثم يتفكك الغاز إلى ذرات مستقرة A° , M° .
 - بعد ذلك تمتص الذرات المستقرة الضوء فتتحول إلى ذرات مثارة M^* .
- فاذا كانت حرارة اللهب أعلى من المطلوب فإن ذلك يؤدي إلى تحول بعض الذرات خطأ إلى أيونات M^+ مما يؤثر على عملية التقدير (شكل 65).



شكل (65): عمليات اللهب

النخليل الكيميائي الآلي

من ذلك يتضح أن العلاقة بين عدد الذرات في اللهب وتركيز العنصر في المحلول محكومة بعمليات اللهب السابق شرحها، وعلى ذلك فإن أي مكون في العينة حدث له أي تأخير في أي عملية من عمليات اللهب عن تلك التي تحدث في المحلول القياسي Standard solution يحدث ما يسمى بالتداخلات Interference وبالتالي نحصل على قراءات خاطئة لتركيز العنصر.

المصدر الثاني: تداخل نسيج العينة Matrix interference

ويحدث هذا التداخل في أثناء عملية تكوين الرذاذ Nebulization ويأتي من ارتفاع في لزوجة الوسط في العينات عن المحلول القياسي أو تركيز المذيب مما يقلل من معدل سحب العينة عن المحلول القياسي فتعطي قراءة أقل من الحقيقة ويمكن التغلب على هذا الخطأ بالتخفيف.

المصدر الثالث: تكوين مركبات ثابتة Stable compound formation

تتكون مركبات ثابتة لا تتفكك على درجة الحرارة الناتجة عن استخدام مخلوط الهواء مع الأسيتيلين وبالتالي يقل عدد ذرات العنصر التي تمتص الضوء المنبعث من لمبة الكاثود وبالتالي نحصل على قراءات أقل من الحقيقة ويحدث ذلك في خطوة ال Atomization في اللهب.

عند قياس الكالسيوم فإنه يتأثر بوجود الفوسفور الذي يتفاعل معه ويكون فوسفات الكالسيوم وهو مركب ثابت لا يتفكك على درجة حرارة حرق الهواء – الأسيتيلين وبالتالي يقل تركيز الكالسيوم المتاح للتقدير في العينة قبل الحرق إلى حوالي 80 % من قيمته الحقيقية .

وللتغلب على هذا الخطأ يمكن اتباع أمرين:

1. استخدام مادة كلوريد اللانثانيوم Lanthanum chloride عند تقدير الكالسيوم في وجود الفوسفور على اعتبار أنها مادة تقوم بتحرير الكالسيوم من الفوسفور ويطلق عليها Releasing reagent فعند إضافتها بتركيز عالي يتحد كلوريد اللانثانيوم مع الفوسفور وينفرد الكالسيوم والذي يتم تقديره.

2. استخدام لهب يعطي درجة حرارة حرق عالية مثل مخلوط غازات أكسيد النيتروز – الأسيتيلين حيث إن درجة حرارته تصل إلى 2900 درجة مئوية مما يؤدي إلى تفكك فوسفات الكالسيوم وتحرير الكالسيوم.

المصدر الرابع: تداخل الأيونات Ionization interference

يحدث تداخل الأيونات عند درجات الحرارة المرتفعة حيث نجد أن بعض ذرات المحلول لا تصل إلى صورة ذرات مستقرة بل تحولها إلى ذرات مثارة ثم إلى أيونات وبالتالي لا يحدث امتصاص للضوء من لمبة الكاثود لأن الامتصاص يتوقف على عدد الذرات المستقرة وبذلك يقل الامتصاص.

الخليل الكيميائي الآلي

ويمكن التغلب على ذلك باستخدام مخلوط غازات يعطي درجة حرارة أقل أو إضافة عنصر آخر سهل التأين مثل الصوديوم أو البوتاسيوم وبتراكيزات مرتفعة بحيث إنه يتأين ويرفع تركيز الشحنة السالبة في اللهب مما يقلل من تأين العنصر تحت التقدير.

المصدر الخامس: تداخل المذيب أو مواد أخرى غير العنصر Background interference وجود مذيبات في اللهب قد يسبب امتصاص للضوء في مدى واسع من الطيف وبالتالي يكون الامتصاص راجع إلى العنصر والمذيب معا، أما وجود مواد صلبة في اللهب يؤدي إلى حدوث تشتت للضوء وبالتالي يقل الامتصاص.

وللتخلص من هذا التداخل أو الخطأ في التقدير لا بد من قياس Background absorption ثم طرح من الامتصاص الكلي للتقدير وبالتالي يكون الامتصاص راجعاً للعنصر المطلوب تقديره فقط.

تمرين:

من النتائج الآتية، أوجد (أ) نسبة العنصر في العينة إذا علمت أن 1.0g من العينة مذاب في 100 mL من المحلول. (ب) حد التقدير (ج) الحساسية.

تركيز العنصر ($\mu\text{g/mL}$)	الامتصاص
0.0	0.001
1.0	0.009,0.012,0.011,0.013,0.012
2.0	0.021
3.0	0.033
4.0	0.042
5.0	0.056
العينة	0.038

البلازما Plasma

تعرف البلازما بأنها حالة متميزة من حالات المادة يمكن وصفها بأنها غاز متأين تكون فيه الإلكترونات حرة وغير مرتبطة بالذرة أو الجزيء. فإذا علمنا ان المادة توجد في الطبيعة في ثلاث حالات: صلبة وسائلة وغازية فإنه بالإمكان تصنيف البلازما على الحالة الرابعة التي يمكن أن توجد عليها المادة.

البلازما هو مصطلح يطلق على الخليط المتجانس من الذرات والأيونات والإلكترونات الموجودة عند درجات حرارة عالية جداً قد تصل إلى 10000 درجة كلفن.

مزايا وعيوب استخدام البلازما:

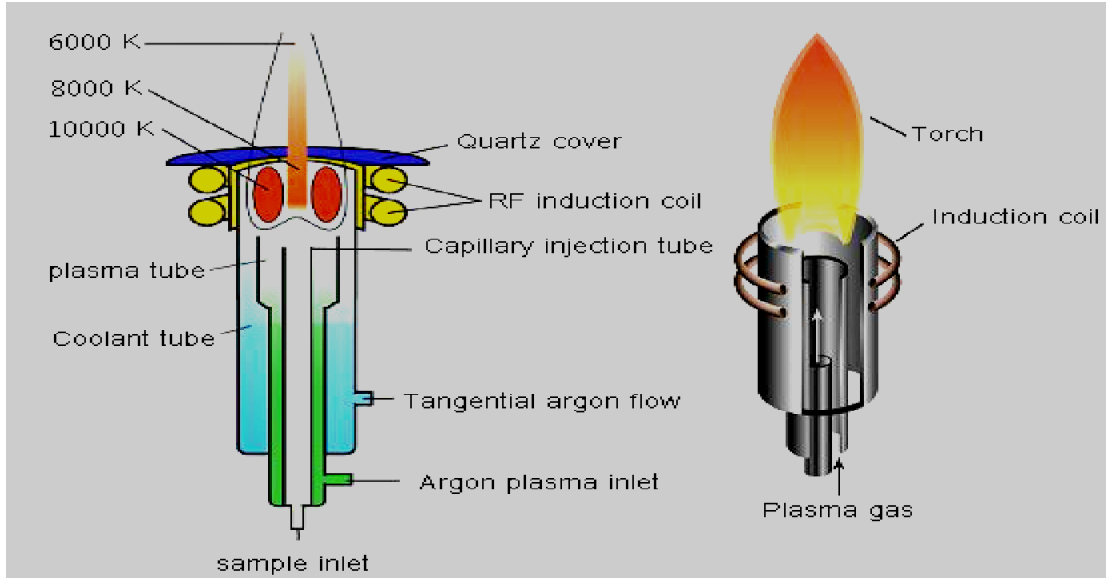
تتميز طريقة البلازما بكفاءتها العالية، إذ يمكن بواسطتها تعيين تراكيز لعناصر عدة في التجربة نفسه ويصل حد التعيين لهذه الطريقة إلى الجزء من البليون ويرجع سبب هذا الكفاءة إلى درجات الحرارة العالية التي تنتج من استخدام البلازما. ويفيد استخدام طريقة البلازما في تعيين العناصر ذات الأكاسيد الثابتة حرارياً مثل التنجستن والبورون التي يصعب تعيينها بجهاز الامتصاص الذري كما أن العناصر التي جهد إثارتها عالية كالزنك والكاديوم يمكن تعيينها بسهولة باستخدام جهاز البلازما ويمكن باستخدام جهاز البلازما التخلص من كثير من التداخلات الكيميائية مثل تأثير أيون الفوسفات على تعيين الكالسيوم الذي يعد عالي الثبات إلا أن هذا التأثير يتم التغلب عليه في البلازما نظراً لارتفاع درجة الحرارة الذي يؤدي إلى تفكك هذا المركب ومن ثم إلى تحرير ذرات الكالسيوم دون الحاجة إلى أيون مخلص لابد من استخدامه في حالة استخدام الامتصاص الذري .

والبلازما المشهورة نوعان:

- البلازما المتولدة بالحث (ICP)
 - البلازما المتولدة بفعل التيار المستمر (DCP)
- وسنركز في دراستنا على النوع الأول.

البلازما المتولدة بالحث (ICP):

وتتكون من ثلاثة أنابيب من الكوارتز متحدة وعلى نهايتها العلوي ملف حث كهربي يستخدم الأنبوبة الخارجية منها حوالي الترددات عند شدة عالية للغاية- في مدى ترددات الراديو، كما يتم ضخ غاز الأرجون من الأسفل، بغرض توليد البلازما، ومن الجانب بغرض تبريد السطح بالذات العلوي ومن المعلوم أن مرور تيار شديد في الملف يولد مجالاً مغناطيسياً قوياً عمودياً على اتجاه سريان التيار في الملف، وفي حالة وجود أي شحنة في هذا المجال فإنها تدور في اتجاه عمودي على اتجاه المجال. والآن عند تقريب شرارة كهربية كافية لتأيين الأرجون، فإن الأرجون المتأين يبدأ بالدوران عمودياً على اتجاه المجال المغناطيسي، وأثناء دوران أيونات الأرجون تتولد حرارة هائلة نتيجة للمقاومة التي تواجهها أيونات الأرجون المتسارعة، مما يرفع درجة الحرارة إلى حوالي 10000 درجة كلفن، وتقل الحرارة كلما اتجهنا إلى أعلى. ونتيجة لهذه الحرارة الهائلة يتم إثارة ذرات وأيونات الأرجون، فيتوهج (ICP) كاللهب، مكوناً ما يعرف بالبلازما (شكل 66).



شكل (66): توليد البلازما

خصائص الأداء

تتميز البلازما المتولدة بالحث كمصدر حراري في أجهزة طيف الانبعاث الذري بخصائص هامة، منها:

1- درجة حرارة هائلة تصل إلى 6500 درجة كلفن في منطقة القياس (منطقة مرور الشعاع)، وهي درجة عالية جدًا وكافية لتحويل كافة المواد إلى ذرات، وإثارة نسبة كبيرة منها.

2- أيضًا، بسبب الحرارة العالية، لا يتوقع وجود مركبات تستعصي على التكسر أو مواد صلبة، أو مواد جزيئية غازية، وبالاتي:

أ) التداخلات الكيميائية قليلة جدًا (إن كانت موجودة) حتى التداخل الذي قد ينشأ نتيجة لتأين بعض الذرات يعد قليلًا جدًا، خاصة وأن تأين غاز الأرجون في البلازما ينتج عنه كميات هائلة من الإلكترونات التي تعمل على تثبيط تأين ذرات العناصر (على الرغم من الحرارة الهائلة).

ب) التداخلات الطيفية لا تكاد تذكر، إلا من تداخلات الخطوط المختلفة التي تزداد بزيادة عدد الخطوط، التي هي نتيجة مباشرة لرفع درجة الحرارة. لكن تعلمنا سابقًا أنه من السهل التخلص من هذا النوع من التداخلات الطيفية.

3. منحني المدى الخطي واسع عادة، ويفوق في مداه الاتساع الذي نحصل عليه من الطرق المعتمدة على اللهب.

4. الأرجون غاز خامل، وبالتالي فإن التحليل يتم في بيئة خاملة، مما يؤدي إلى استبعاد تكون مركبات الأكاسيد.

5. الأرجون يتميز بعدد قليل من خطوط الانبعاث الخاصة به، وبالتالي يعد غازًا مثاليًا لتقليل التداخلات الخطية.

6. عادة؛ لا تحتاج بلازما الحث المزدوج إلى صيانة متكررة، وهي تشبه اللهب في شكلها (لهذا يطلق عليها Plasma Torch) وبالتالي فهي مألوفة للعاملين في هذا المجال.

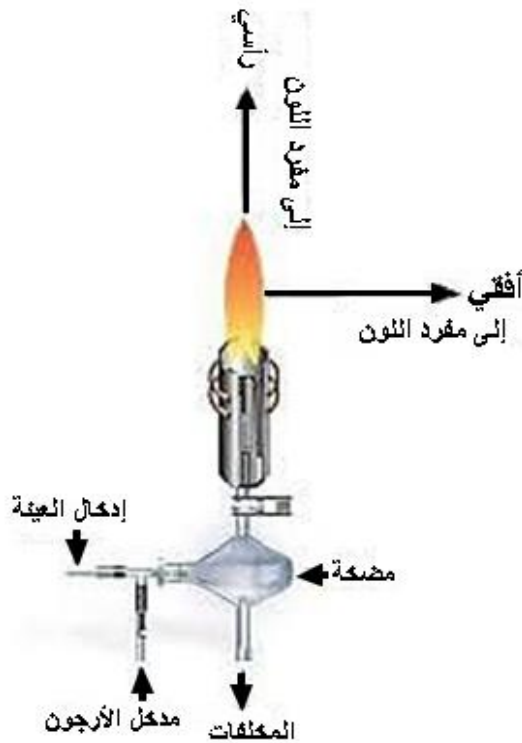
7. أكثر سهولة في تطويعها لتحليل أكثر من عنصر في نفس الوقت وذلك لعدم حاجتنا إلى مصدر إضاءة خاص بكل عنصر، كما هو الحال في أجهزة طيف الامتصاص الذري.

8. للأسف، يحتاج تشغيل ICP إلى كميات كبيرة من الأرجون (قد تصل إلى 17 لتر في الدقيقة)، كما تحتاج إلى فترة تشغيل تحضيرية طويلة للحصول على بلازما ثابتة الحرارة (من نصف ساعة إلى ساعتين)، مما يزيد من الكلفة التشغيلية.

9. تستهلك كمية كبيرة من الطاقة قد تصل إلى 2 كيلو واط في الساعة.

تطبيق بلازما أرجون الحث المزدوج:

يتم في هذا النوع من المذرات إثارة ذرات العنصر بامتصاص الطاقة العالية الموجودة في البلازما، ولا تزال مكونات البلازما مجهولة للعلماء، حيث لا توجد أجهزة تتحمل درجات الحرارة التي قد تصل إلى (10000 كلفن) ولذا تعرف البلازما بشكل بسيط بانها مزيج من الأيونات والإلكترونات تكون درجة حرارتها أعلى بكثير من درجة اللهب المستخدم في جهاز الامتصاص الذري، والشكل الآتي يوضح بلازما الأرجون الناتج من الحث المزدوج حيث ينتشر غاز الأرجون في الأنابيب الثلاثة المتداخلة وفوق الأنابيب يوجد ملف نحاسي موصول بمولد ذي تردد عال ونتيجة لمرور التيار المتردد يتكون أيضا مجال مغناطيسي متردد. وعند الشروع في تكوين البلازما يتم اشعال شراره تعمل على تأين الأرجون فيصبح هناك خليط من الإلكترونات وأيونات الأرجون الموجبة، وهذا الخليط سيتأثر في المجال المغناطيسي المتردد الناتج من مرور التيار في الملف النحاسي. وهذا المجال سيأثر في حركة الخليط من الإلكترونات، وهذه ستتحرك تحت تأثير المجال المغناطيسي بطريقة معينة، وينتج عن هذا الحركة احتكاك ونتيجة لهذا الاحتكاك تتولد الحرارة العالية ويقوم الأرجون المار من خلال الأنابيب الخارجية بتبريد الأنبوب الأوسط ولا بد من استمرار مرور الأرجون لضمان بقاء البلازما. ويتم إدخال العينة مع الأرجون في الأنبوب الداخلي (شكل 67) وعند وصول العينة إلى البلازما فإن المذيب سيتبخر والمركبات ستتكسر وبذلك سنحصل على ذرات حرة في البلازما.



شكل (67): بلازما أرجون الحث المزدوج

مواصفات جهاز مطياف الحث المزدوج للبلازما:

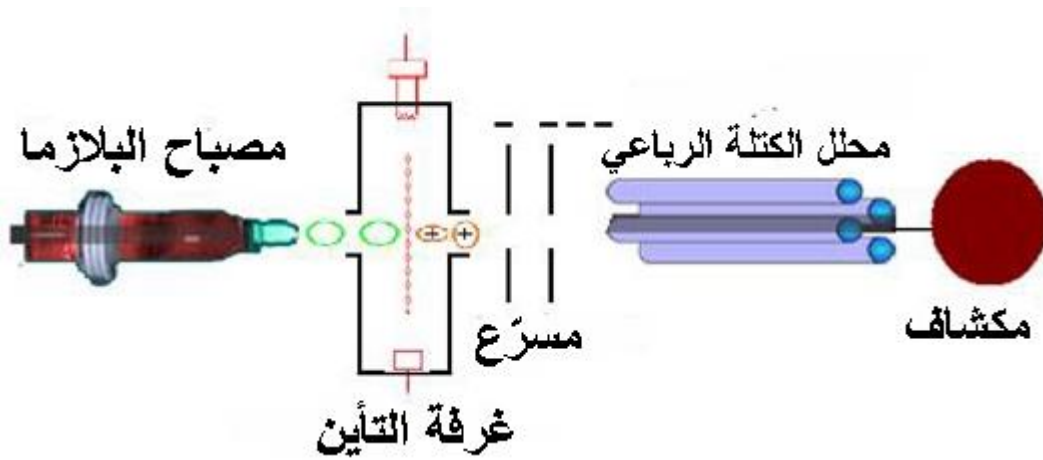
- تلقائى يقيس مجموعة من العناصر ف نفس الوقت ويقيس تركيزات تصل إلى 0.01 جزء/بليون دون تداخل.
- وحدة تبريد مناسبة يمكن وضعها بعيدا عن الجهاز او تبريد داخلى بنظام ذبذبات الراديو.
- تحكم آلى بالكمبيوتر فى البلازما.
- مدى الطيف 167-847 نانومتر أو أكثر.
- يمكن استخدام غاز الأرجون او النيتروجين.
- سهولة فك وإعادة تركيب أجزاء الجهاز لكي يتم تنظيف الجهاز بسهولة.
- يسمح بالرؤية المحورية والافقية.
- يمكن استخدامه فى قياس تركيز جميع الكاتيونات والأنيونات.

أجهزة بلازما الانبعاث الذرى-مطياف الكتلة (ICP-MS)

ويعد هذا النوع أيضاً من أنواع الأجهزة التابعة حيث يتم استخدام مطياف الكتلة كمكشاف، إضافة إلى استخدام مطياف الكتلة فائق الدقة High resolution mass spectrometer لإضافة تأكيد أعلى ودقة أكبر فى قياس العناصر المختلفة، حيث تتوجه الذرات والأيونات من لهب البلازما Plasma

النحليل الكيمائي الآلي

torch إلى مطياف الكتلة، الذي يبدأ بغرفة التأين في مطياف الكتلة. Mass spectrometer. ومن ثم إلى المسرع، وبعدها إلى أداة تحليل الكتلة (مثل Quadruple mass analyzer) وأخيرًا إلى مكشاف حساس للغاية يشبه كثيرًا الـ MT ويضاهيه في الحساسية ويزيد (Electron multiplier detector) وكل ذلك عند ضغط منخفض قد يصل إلى 8-10 torr أما كيف يمكن تمييز العناصر بعضها من بعض، وبالتالي التعرف عليها وعلى تركيزاتها، فببساطة يتم ذلك من خلال التحكم بمحلل الكتلة Mass analyzer بحسب طبيعته وآلية عمله، فمثلًا في حالة استخدام محلل الكتلة الرباعي Quadruple mass analyzer يتم التحكم بالجهد الثابت والمتردد، المطبق على أزواج الإلكترونات المتعامدة، وذلك لتمرير كتلة ذرية معينة، وهكذا. والرسم الآتي يوضح مكونات الجهاز:



شكل (68): مطياف الكتلة (MS)

تعريف مطياف الكتلة (MS):

هو تقنية تحليلية لتحديد العناصر المكونة لمادة أو جزيء مطياف الكتلة هو جهاز اخترعه (فرانسيس أستون) ويعتمد مبدأ عمله على أن الجسيمات المشحونة عندما تدخل مجالاً مغناطيسياً منتظماً، بحيث يتعامد اتجاهه مع اتجاه حركتها فإنها تأخذ مسارات دائرية تتناسب أنصاف أقطارها مع كتلة الجسيم المشحون. ويمكن بواسطة هذا الجهاز قياس نسبة الكتلة للشحنة وفصل الجسيمات المختلفة بهذا المقدار عن بعضها سواء أكانت ذرات أو أيونات أو جزيئات.

وهو يسمح بقياس m/n لذرة متأينة (حيث M كتلة الأيون و q شحنته) وتحديد كتلة الذرة، وقد قامت المطيافية بدور كبير في دراسة النظائر أكثر من الأيونات الأثقل نتيجة تأثير القوى المغناطيسية.

تمر تيارات الأيونات المتولدة من محلل الكتلة إلى الكاشف، الذي يسجل التوافر الطبيعي النسبي لكل نوع من الأيونات.

التحليل الكيميائي الآلي

تستخدم هذه المعلومات لتحديد التركيب الكيميائي للعناصر المكونة للعينة المدروسة، والتركيب النظائرية لمكوناتها (نسبة Cl^{35} إلى Cl^{37}).

ويستخدم أيضاً لتوضيح البنى الكيميائية للجزيئات مثل الببتيدات والمركبات الكيميائية الأخرى يعتمد مبدئ عمل مطياف الكتلة على تشريد المركبات الكيميائية لتوليد جزيئات مشحونة وقياس نسبة كتلتها إلى شحنتها.

تجري العملية في مطياف الكتلة بوضع العينة في الجهاز حيث تأين المركبات بطرق مختلفة (مثلاً بنسبها بحزمة إلكترونية) مما يشكل الأيونات المشحونة.

تحتسب نسبة الكتلة لهذه الجزيئات من حركة هذه الأيونات ضمن حقول كهرومغناطيسية.

يتكون جهاز مطياف الكتلة من ثلاث وحدات:

1. منبع للأيونات يشطر جزيئات العينة إلى أيونات وجهاز تحليل يفرز الأيونات بحسب كتلتها عن طريق تطبيق حقول كهرومغناطيسية.
2. مكشاف لقياس قيمة مؤشر الكمية وبذلك تعطي بيانات لحساب وفرة الأيونات الملتقطة.
3. محلل الكتلة.

استخداماته:

نوعية

- معرفة هوية المركب أو الجزئي غير المعروف.
- مراقبة شظايا المركب لمعرفة بنيته.
- معرفة التركيب النظائرية لعنصر الجزئي.

كمية

- معرفة كمية مركب ما في مادة معينة.

تطبيقات أخرى

1. يستخدم الفلكيون جهاز مطياف الكتلة لمعرفة العناصر لدراسة الرياح الشمسية ولمعرفة العناصر والنظائر التي تحتويها.
2. الأطباء التخدير يستخدمون جهاز مطياف الكتلة في العمليات الجراحية لقياس معدلة الأيض في الخلايا الحية في المريض ولمعرفة إن كانت الخلايا تتلقى كمية كافية من الأكسجين.
3. في الاحياء يستخدم لمعرفة تركيب الجزيئات البيولوجية المعقدة.

4. يستخدمه علماء البيئة لمعرفة نوع السموم في الأسماك الملوثة.

مزايا وعيوب مطيافية الكتلة

مزايا مطياف الكتلة

إننا نستطيع الحصول على طيف الكتلة لجميع المركبات العضوية السائلة والصلبة والغازية باستخدام كمية ضئيلة جداً من المادة.

عيوبها

تكمن في عدم قدرتنا على استرجاع المادة بعد التجربة لأنها تتكسر... كما أن هذه الأجهزة غالية الثمن لا تتوفر في كثير من المختبرات.

الجدول التالي يلخص التشابه والفرق بين أجهزة الطيف المختلفة:

جدول (13): مقارنة عامة بين اداء أجهزة الطيف الذري المختلفة

ARC AES	FAAS	GFAAS	ICP-OES	ICP-MS	الخاصية
منخفضة نسبياً	متوسطة	عالية	عالية	عالية جداً	الحساسية
منخفضة	جيدة	منخفضة	عالية	عالية جداً	السرعة
متوسطة	عالية	متوسطة	عالية	عالية	الدقة
قليلة	قليلة	عالية	قليلة	قليلة جداً	التداخلات الكيميائية
متوسطة	قليلة	عالية	قليلة	غير موجودة	التداخلات الطيفية
لا تأثير	لا تأثير	لا تأثير	لا تأثير	عالية للكتل الصغيرة	تأثير كتلة العنصر
لا تأثير	عالية	قليلة نسبياً	قليلة نسبياً	عالية	تأثير الاملاح الذائبة
العينة صلبة	كبير	قليل جداً	متوسط	قليل	حجم العينة اللازم
غير ممكن	غير ممكن	غير ممكن	غير ممكن	ممكن	تحليل النظائر
مهمة	بسيط	مهمة	مهمة	مهمه	الحاجة إلى خبرة
قليلة	قليلة	متوسطة	عالية	عالية	المصاريف الجارية
متوسط	أقل من المتوسط	متوسط	عالٍ	عالٍ جداً	ثمن الجهاز

الفصل السابع- طرق التحليل الكهروكيميائية Electrochemical Analysis Methods

تعتمد هذه الطرق على القياسات الكهربائية التي تشمل التيار والمقاومة والجهد في الخلايا الكهروكيميائية، لذا يمكن استخدام هذه الخواص (تيار، جهد، مقاومة) والتي تعتمد بدورها على المحاليل المكونة للخلايا الكهروكيميائية، في التحليل الكمي والنوعي.

تنسب إلى مجموعة طرق التحليل الكيميائية الكهربائية:

1. طريقة التحليل الوزني الكهربائي (Electrogravimetric Analysis).
2. طريقة التحليل الكولوميتري (Coloumetric Analysis).
3. طريقة التحليل القطبية والفولتاميتري (Voltammetry & Polarographic Analysis).
4. طريقة التحليل الجهدية (Potentiometric Analysis).
5. طريقة التحليل التوصيلي (Conductometric Analysis).

وغيرها من الطرق الحديثة.

إن الطريقة الأولى من هذه الطرق طريقة وزنية. أما الطرق الأخرى فهي طرائق حجمية.

أولاً-طريقة التحليل الوزني الكهربائي

في التحليل الوزني الكهربائي العنصر المراد تحليله يتم طلاؤه كميًا على قطب بلاتين موزون مسبقًا، ومن الزيادة الناتجة على وزن هذا القطب يمكن حساب تركيز المادة. التحليل الوزني الكهربائي يعتمد على الخلية الإلكتروليتية والتي بدورها تعتمد على مصدر خارجي لكي تعمل. التفاعلات التي تصاحب الخلية الإلكتروليتية تكون غير تلقائية عكس ما يحدث في الخلية الجلفانية.

ثانياً- طرق التحليل الحجمي الكهروكيميائية

تقوم طرق التحليل هذه على قياس حجم الكاشف ذي التركيز المعلوم واللازم للتفاعل مع الكمية المعنية من المادة المدروسة.

تجرى المعايرة هنا كالمعتاد أي بواسطة السحاحة. أما نقطة التكافؤ فلا تتعين في هذه الطرائق بمراقبة تغير لون الأدلة وإنما تستخدم لهذا الغرض أجهزة بصرية أوتوماتية أو نصف أوتوماتية.

تقاس بواسطتها الخواص الكيميائية الكهربائية للجملعة المعنية (كالموصلية الكهربائية، وجهد القطب المغمر، وكمية الكهرباء المستهلكة في التحليل الكهربائي لكمية معينة من المادة المدروسة).

من هذه الطرق الآتي:

1- الطريقة الكولوميتريّة *Coloumetric Method*

يتم في الطريقة الكولوميتريّة قياس كمية الشحنة الكهربائيّة (إلكترونات) اللازمة لتحويل المادة المراد تحليلها كميًا إلى حالة تأكسدية مختلفة. تشترك كل من طرق التحليل الكولوميتريّة والتحليل الوزني الكهربائي في ميزة أن ثابت التناسب بين الكمية المقاسة ووزن المادة المراد تحليلها مشتقة من ثوابت فيزيائية معلومة بدقة عالية وبالتالي لا نحتاج إلى تعيير هذه الأجهزة. طرق التحليل الكولوميتريّة أسرع من طرق التحليل الوزني الكهربائي ولا يحتاج وزن ناتج المادة المحللة كهربائيًا كمادة صلبة. تمتاز هذه الطرق على طرق التحليل الوزني والحجمي بالدقة وبإمكانية جعلها طرق آليّة. Automated.

2- الفولتاميتري والبولاروجرافي *Voltammetry & Polarographic*

في الطريقة الفولتاميتريّة يقاس التيار (تيار الانتشار) كدالة الجهد المطبق من بطارية خارجية على قطب صغير جدًا *Microelectrode* من الفضة أو البلاتين أو الكربون وعندما يكون القطب من الزئبق تسمى الطريقة بالبولاروجرافي.

وبما أن القطب صغير جدًا نجد أن التيار الذي يسري نتيجة الجهد المطبق يكون صغيرًا جدًا ومحددًا في زمنه وبالتالي لا يحدث تغيرًا ملحوظًا في تركيب المادة المراد تحليلها، أي أن المادة التي لا تُستهلك أثناء التحليل لذا يمكن إجراء التجربة لأكثر من مرة لنفس العينة. في المقابل نجد في الطرق الكولوميتريّة أن المادة المراد تحليلها تتحول تمامًا إلى مادة أخرى أثناء التحليل (تُستهلك).

3- طريقة التحليل الجهديّة *Potentiometric*

التحليل الكهربائي بواسطة جهاز الـ *pH*:

التحليل الكهربائي عملية يمر فيها تيار كهربائي خلال سائل فيحدث تفاعلًا كيميائيًا فإذا كان السائل هو الماء فإنه يتحلل إلى عنصره الهيدروجين والأكسجين أمّا إذا كان السائل محلولًا يحتوي على فلز ماء فإن التحليل الكهربائي يؤدي تفكك المحلول بحيث يترسب الفلز. والتحليل الكهربائي للمحاليل الفلزية وسيلة مفيدة في تغليف بعض المواد بأغلفة فلزية وفي تكرير وتنقية الفلزات.

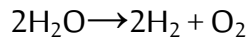
كيف يعمل التحليل الكهربائي؟

يتجمع غاز الهيدروجين أثناء عملية التحليل الكهربائي للماء بالكاثود بينما يتجمع غاز الأكسجين عند الأنود تبين الأسهم اتجاه سريان الإلكترونات يوضع موصلان كهربائيان كقضيبين من الجرافيت أو فلز مثلًا في سائل يسمى هذان القضيبان قطبين كهربائيين يوصل القطبان إلى أطراف بطارية أو مولد تيار

التحليل الكيميائي الآلي

مستمر باسلاك ولا بد ان يحتوي السائل على إلكتروليت يمكنه من حمل التيار وإكمال الدائرة الكهربائية فعلى سبيل المثال لا يمكن تحليل الماء المقطر كهربائيا إلا إذا اضيف إليه قليل من ملح الطعام (كلوريد الصوديوم) وهو إلكتروليت معروف.

يكون القطبان الكهربائيان والسائل و الوعاء الذي يجمعها ما يسمى بخلية التحليل الكهربائي ويسمى القطب الكهربائي الموصول إلى قطب البطارية السالب بالكاثود وهو يحمل الإلكترونات من البطارية إلى خلية التحليل الكهربائي بينما يسمى القطب الموصول إلى قطب البطارية الموجب بالأنود وهو يحمل الإلكترونات من خلية التحليل الكهربائي إلى البطارية عندما يسري التيار الكهربائي خلال خلية التحليل الكهربائي تحدث تغيرات كيميائية عند سطح كل من القطبين فعند الكاثود يتحد السائل المتحلل مع الإلكترونات القادمة من البطارية وتسمى هذه العملية بالاختزال أما عند الأنود فإن السائل يفقد إلكترونات يعطيها للمصعد وتسمى هذه العملية بالأكسدة وفي عملية التحليل الكهربائي للماء يختزل الماء عند الكاثود إلى هيدروجين باتحاد مع الإلكترونات بينما يفقد الماء عند الأنود إلكترونات وبذلك يتأكسد متحولاً إلى غاز الأكسجين وغالباً ما يبلغ حجم الهيدروجين الناتج ضعف حجم الأكسجين نظراً لأن الماء يحتوي على ذرتي هيدروجين لكل ذرة أكسجين المعادلة الكيميائية الدالة على العمليات التي تحدث عند التحليل الكهربائي للماء هي:



في التحليل الكهربائي للمحاليل المحتوية على أيونات (ذرات مشحونة) يؤدي اختزال الفلز عند الكاثود الترسيب بعض الفلزات مثل النحاس والفضة مما يسبب طلاء الكاثود به استخدام التحليل الكهربائي. يؤدي التحليل الكهربائي دورا هاما في الصناعة فينتج فلز الصوديوم مثلا بتحليل كلوريد الصوديوم المنصهر وينتج أيضا في هذه العملية غاز الكلور عند الأنود ولكل من فلز الصوديوم وغاز الكلور استخدامات صناعية وكيميائية مهمة.

ينتج التحليل الكهربائي لكلوريد الصوديوم الذائب في الماء مادة كيميائية مهمة أخرى هي هيدروكسيد الصوديوم (الصودا الكاوية) ينتج المغنسيوم والألومنيوم وبعض الفلزات الأخرى تجارياً بالتحليل الكهربائي فيتم الحصول على فلز الألومنيوم بوساطة التحليل الكهربائي للألمنيوم الذائبة في معدن الكريوليت المنصهر ويلقى النحاس وغيره من الفلزات بالتحليل الكهربائي فإذا كان الأنود قضيبياً من نحاس غير نقي وكان الكاثود قضيبياً من نحاس نقي فإن القضيب غير النقي يذوب أثناء التحليل الكهربائي في أيونات النحاس Cu^{+2} يترسب النحاس النقي من هذا القضيب على سطح الكاثود بينما تترسب كل الشوائب الموجودة في المصعد إلى قاع خلية التحليل الكهربائي ويمكن إزالتها بعد ذلك تشمل المواد الكيميائية المنتجة تجارياً عند استخدام التحليل الكهربائي ثاني أكسيد المنجنيز وبيروكسيد الهيدروجين

والكلورات والبيركلورات ويستخدم كل من بيروكسيد الهيدروجين والبيركلورات في وقود الصواريخ كما يستخدم التحليل الكهربائي أيضًا في الود سطوح الفلزات لزخرفتها أو لجعلها أكثر مقاومه للتآكل.

قوانين التحليل الكهربائي:

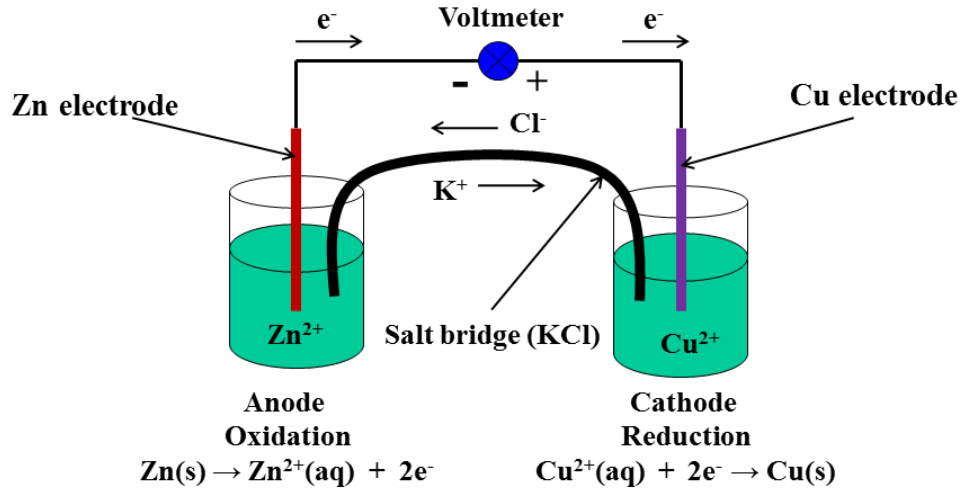
كان الكيميائي الإنجليزي مايكل فارادي واحدًا من أوائل العلماء الذين بحثوا في التحليل الكهربائي وقد استطاع بعد كثير من التجارب والحسابات الدقيقة أن يحدد القوانين الثلاثة الآتية التي تحكم عملية التحليل الكهربائي:

- 1- لا تعتمد قدرة التيار كهربائي على إحداث التحليل الكهربائي على مسافة بين القطبين الكهربائيين.
- 2- تتناسب كمية المادة المتحللة كهربائيًا مع كمية الكهرباء المستخدمة.
- 3- تتناسب كمية المادة المتحللة كهربائيًا أيضًا مع المكافئ الكيميائي للمادة المكافئ الكيميائي لفلز يساوي الوزن الذري (بالجرامات) مقسومًا على التكافؤ.

وجد فارادي أن تحليل المكافئ الواحد لأي فلز يتطلب 96.500 كولوم من الكهرباء. وعلى سبيل المثال فإن الوزن الذري لنحاس هو 63,54 وتكافؤ النحاس 2 وعلى هذا يصبح المكافئ الكيميائي للنحاس هو 31,77 جم. هذه الكمية من النحاس سوف تترسب على الأنود عندما تمر كمية من الكهرباء مقدارها 96,500 كولود في المحلول. ويقاس عدد الكولومات الذي يناسب في كل ثانية بوحدات تسمى الأمبير، ويمكن اعتبار الفولتية (فرق الجهد أو الجهدية) مشابهًا للضغط الكهربائي الذي يدفع كمية الكهرباء خلال الدائرة. وللفولتية في عملية التحليل الكهربائي نفس أهمية التيار. ولا بد من وجود حد أدنى من الجهدية لإجراء عملية التحليل الكهربائي لمادة معينة. فتحليل الماء إلى هيدروجين وأكسجين عند درجة حرارة 25 درجة مثلًا يتطلب 1.23 فولت.

التحليل الكهربائي Electroanalysis

سبق أن تعرفنا على تفاعلات الأكسدة والاختزال بأنها تنتج طاقة كهربائية، وأنها تحدث بشكل تلقائي كالخلية الجلفانية (شكل 69)، ماذا سيحصل لو زدنا تلك التفاعلات بطاقة كهربائية؟ بالتأكيد سيحدث تفاعلات كيميائية باتجاه معاكس لاتجاه حدوثه التلقائي. هذا ما يسمى التحليل الكهربائي (شكل 70).

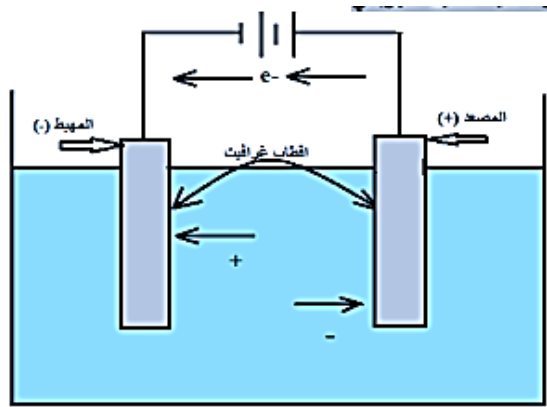


شكل (69): خلية Zn-Cu الجلفانيّة

خلايا التحليل الكهربائي: هي تلك الخلايا التي يتم فيها تحويل الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية (شكل 70).

مكوّنات خلايا التحليل الكهربائي

تتكوّن خلية التحليل الكهربائي من قطبين خاملين (جرافيت أو بلاتين) وهي أقطاب لا تشارك في تفاعل التأكسد والاختزال وتقتصر وظيفتهما على إدخال الإلكترونات إلى الخلية أو إخراجها منها وهما:



شكل (70): خلية التحليل الكهربائي

- 1- المصعد (الأنود): - هو القطب التي تحدث عنده عملية الأكسدة وعن طريقه تخرج الإلكترونات من الخلية وشحنته موجبة في خلية التحليل الكهربائي.
- 2- المهبط (الكاثود): القطب التي تحدث عند عملية الاختزال وعن طريقه تدخل الإلكترونات إلى الخلية وشحنته سالبة في خلية التحليل الكهربائي.
- 3- أسلاك توصيل بين القطبين.

4- بطارية (أو مصدر تيار مستمر).

التفاعلات الكيميائية

هي التي تحدث على الاقطاب خلال التوصيل الكهربائي هي تفاعلات غير تلقائية لأنها تحتاج إلى طاقة ليتم حدوثها، لذلك قيمة فرق الجهد " E " لخلية التحليل يكون سالبا.

أنواع المواد الكهربائية

المواد الكهربائية هي المركبات التي لا توصل التيار الكهربائي وهي في حالة الصلابة، لكن محاليلها المائية ومصاهيرها موصلة للتيار الكهربائي.

- 1- الحموض: مثل حمض الهيدروكلوريك وحمض النيتريك.
- 2- القواعد: هيدروكسيد الصوديوم وهيدروكسيد البوتاسيوم.
- 3- الأملاح: مثل كلوريد الصوديوم " ملح الطعام " وكبريتات البوتاسيوم.
- 4- المركبات غير الكهربائية: هي المركبات التي لا توصل التيار الكهربائي سواء أكانت صلبة أو سائلة، وتتواجد على شكل جزيئات متعادلة وعند إذابتها في الماء تتفكك إلى جزيئات متحركة في المحلول ومن أمثلتها السكر "الجلوكوز".

التطبيقات العملية للتحليل الكهربائي

- 1- الحصول على بعض العناصر والمركبات المفيدة لنا.
- 2- تحضير الكلور وهيدروكسيد الصوديوم والهيدروجين.
- 3- الحصول على عناصر فلزية نقية من خامتها مثل النحاس، المغنسيوم، الصوديوم، وغيرها.
- 4- تستخدم في عمليات الطلاء الكهربائي كطلاء الفضة بالذهب، طلاء الحديد بالكروم.

طرق التحليل الكهروكيميائي Electrochemical Methods

يتبين من تقسيم الخلايا الكهربية إلى خلية جلفانية وخلية إلكتروليزية، وبناء على هذا الأساس نقسم طرق التحليل الكهروكيميائي إلى نوعين هما:

1- الطرق الثابتة *Static Methods*

وتتميز هذه باعتماد مبدأ الخلية الجلفانية، وأن التفاعلات الكيميائية على كل من المصعد والمهبط تؤدي إلى سريان التيار داخل الخلية. وعليه فباستطاعتنا قياس جهد القطب الذي يتغير تبعاً لتركيز المادة المراد تحليلها، ويسمى هذا القطب الدليل، ولكي يتم القياس جهد هذا القطب لا بد من استخدام قطب آخر يتميز بجهد ثابت، لا يتغير في أثناء سير التفاعل، ويسمى القطب المرجع. ومن متابعة جهد قطب الدليل نستطيع تعيين تركيز المادة المراد تحليلها، ومن الأمثلة على طرق التحليل الكهروكيميائية الثابتة، الطرق الجهدية.

2- الطرق المتحركة *Dynamic Methods*

وهذه تعتمد في تطبيقها على مبدأ الخلية الإلكتروليتية، ولا بد من وجود مصدر خارجي للتيار الكهربائي، ونتيجة للطاقة الداخلية للخلية من هذا المصدر يحصل تفاعل كهروكيميائي على قطب العامل Working electrode. ونتيجة لتغيير الجهد المستخدم من المصدر باستمرار على سطح القطب العامل، مع بقاء الجهد القطب المرجع ثابتاً، فقد يصل جهد القطب العامل إلى قيمة يحدث عندها تفاعل كهروكيميائي، وهذا التفاعل إما أن يكون أكسدة أو اختزالاً حسب قيمة الجهد المستخدم ونوع القطب العامل ونتيجة لهذا التفاعل تتم أكسدة واختزال المادة على سطح القطب العامل. وباستخدام التيار الناتج يمكن معرفة تركيز المادة المراد تحليلها، وتعد طريقة الفولتاميتري أحد أهم الطرق الكهروكيميائية المتحركة.

- الطرق الجهدية *Potentiometric Methods*

تعد الطرق الجهدية إحدى طرق التحليل الكهروكيميائي المعتمدة على الخلية الجلفانية. حيث يتم قياس الجهد للمحلول المراد تحليله باستخدام أجهزة مثل جهاز قياس الجهد (جهاز الرقم الهيدروجيني أو جهاز الأيون ميتر) تحت ظروف محكمة باستخدام نوعين من الأقطاب وهما:

1- الأقطاب الانتقائية (أقطاب الأدلة) *Indicator electrodes*:

يعتمد جهد هذا النوع (E_{ind}) على تركيز أيون معين ومن أمثلة هذا قطب الزجاج الذي يتابع أيون الهيدروجين وهناك أقطاب أخرى مثل قطب النترات والكلوريد والفلوريد.

2- الأقطاب المرجعية *Reference electrodes*:

جهد هذا النوع (E_{ref}) ثابت ولا يعتمد على تركيز المادة المراد تحليلها ويستخدم لتكملة الدائرة الكهربائية ومن أمثلة هذا النوع قطب الكالوميل المشبع يكون ضمن هذا القطب المكون الثالث والمهم في الطرق الجهدية وهي القنطرة الملحية والتي تمنع اختلاط محلول المادة المراد تحليلها مع محلول قطب المرجع.

الاستخدامات التحليلية الشائعة للقياسات الجهدية:

1- القياس المباشر لتركيز الأصناف:

يمكن قياس تركيز الأصناف (مثلاً الأيون الغازي) في المحلول مباشرة من قياس الجهد المتولد من الخلية المتضمنة للصنف المعني ومن استخدام معادلة نيرنست بشكل مباشر.

2- القياسات غير المباشرة (المعايير الجهدية):

في هذا النوع من المعايير يمكن معرفة نقطة التكافؤ للتفاعل من التغير المفاجئ في الجهد عند قياسه أثناء المعايرة بعد كل إضافة وبذلك يمكن الاستغناء عن استخدام الدلائل أو استخدام ها في المعايير التي لا يتوفر لها دليل مناسب. وتتم متابعة التفاعل في المعايرة الجهدية بقياس تركيز واحد أو أكثر من الفصائل الموجودة في المحلول.

جهاز قياس الأس الهيدروجيني (شكل 71)

-الأقطاب الانتقائية

تستخدم الأقطاب في جهاز قياس الأس الهيدروجيني وهي عبارة عن أقطاب تستجيب لأيون معين بصورة انتقائية في وجود الأيونات الأخرى أي أن القطب الانتقائي يعتمد جهده على تركيز أيون معين وعليه يكون لكل أيون قطب خاص به. هذه الأقطاب تسمى بأقطاب الأدلة Indicator electrodes. وتأتي هذه الأقطاب تحت مجموعة رئيسة وهي الأقطاب الزجاجية والأقطاب الترسيبية وأقطاب السوائل وأقطاب الغازات وأقطاب الأنزيمات.



شكل (71): جهاز قياس الجهد/ تركيز الأيون

-الأقطاب الزجاجية

هنالك العديد من الأقطاب الزجاجية التي تستجيب لأيونات مختلفة منها البوتاسيوم والصوديوم والهيدروجين وهذا الأخير يعرف بقطب الزجاج. Glass electrode بتغير مكونات الزجاج يمكن تغير انتقائية القطب تجاه أيون معين فمثلاً قطب الهيدروجين الذي يستخدم لقياس الرقم الهيدروجيني يتكون من حوالي 22% أكسيد الصوديوم Na_2O و 6% أكسيد الكالسيوم CaO و 72% أكسيد السليكون SiO_2 .

طريقة عمل قطب الزجاج:

عند وضع أي غشاء بين محلولين مختلفين في التركيز فإنه ينشأ جهد عبر هذا الغشاء. ففي حالة قطب الزجاج عند تثبيت تركيز أيون الهيدروجين في الطرف الداخلي بواسطة محلول منظم فإن الجهد الذي ينشأ يعتمد على تركيز أيون الهيدروجين في المحلول الخارجي (المحلول المراد قياس رقمه الهيدروجيني).

كيفية التعامل مع القطب الزجاجي:

1- يجب تخزين القطب دائماً في الماء المقطر أو محلول منظم حتى لا يجف لأنه يتأثر بالظروف الخارجية وإذا ترك ليحفظ يجب أن ينقع في 0.1MHCl.

2- في حال فشل القطب في القراءة يجب تغييره.

3- يجب تجفيف الأقطاب الزجاجية بالمناديل الورقية الناعمة دون احتكاك.

4- لا تقم بإخراج قطب الزجاج دون الدورق أثناء المعايرة.

تعيين جهاز pH-meter والقطب الزجاجي

لتعيين جهاز pH-meter والقطب الزجاجي نتبع الخطوات الآتية (مع ملاحظة احتمالية اختلاف خطوات التعيين باختلاف الشركة المصنعة):

اضغط CAL حتى تظهر 1 Ct ثم قم بتغذية الحرارة يدوياً إن لم يكن لديك مجس.

اغسل القطب بالماء المقطر وأغمره بالمحلول الأول $pH=4.00$ واضغط Enter ستجد علامة AR والتي ستظل تومض مما يدل على أن الجهاز مشغول بالقراءة انتظر حتى ينتهي الوميض ثم تظهر 2 Ct أي كرر العمل مع $pH=7.00$ بعد ذلك تظهر القراءة بـ mv وكان الجهاز انتهى من التعيين هنا أمامنا عدة خيارات:

1- بالإمكان التوقف حيث قمنا بتعيين الجهاز بمحلولين بالتالي نضغط على M.

2- إذا أردنا الاستمرار في التعيين واستخدام المحلول الثالث نضغط على Enter سيظهر 3 Ct نغمس القطب بعد غسله بالماء في المحلول الثالث $pH=10.00$ ثم نضغط Enter نجد AR تومض.. ننتظر حتى توقف الوميض وظهور القراءة بـ mv/pH. نضغط Enter ثم M للتحويل إلى pH وبذلك نكون قد انتهينا من التعيين.

هناك بعض العوامل التي تؤثر على أداء قطب الزجاج تجاه أيون الهيدروجين وتسمى بالأخطاء القاعدية والحامضية.

أولاً: الخطأ القاعدي:

في المحاليل القاعدية يستجيب قطب الزجاج لتركيز كل من أيون الهيدروجين وأيونات فلزات المجموعة الأولى ويؤدي هذا إلى أخطاء سلبية (أي أن الـ pH المقاس أقل من القيمة الحقيقية) وهذه دلالة على أن القطب يستجيب لأيونات الصوديوم والهيدروجين معاً. في pH أقل من 9.0 يكون الخطأ بسيطاً ويمكن تجاهله ولكن عند أرقام هيدروجينية أعلى من 9.0 أي عندما يكون تركيز الهيدروجين منخفضاً نجد أن القطب يستجيب لأيونات الصوديوم. يمكن تفادي هذا الخطأ بتصحيح قراءات الـ pH بمعرفة تركيز أيونات الصوديوم أو بزيادة نسبة أكسيد الليثيوم Li_2O في تركيبة الزجاج بدلاً من أكسيد الصوديوم.

ثانياً: الخطأ الحمضي:

وهذا يعرف بخطأ النشاط المائي ويكون ملحوظاً في المحاليل عالية الحمضية وهذا الخطأ أيضاً يمكن ملاحظته بوجود تراكيز عالية من الأملاح أو بعض المذيبات العضوية مثل الميثانول.

المعايير الجهدية

هي المعايير التي نستدل فيها على نقطة النهاية عن طريق قياس فرق الجهد بين زوج من الأقطاب أحدهما معلوم الجهد مغموس في المحلول المعيار ويستخدم فيها جهاز مقياس الجهد الكهربائي لدلالة على قيمة الجهد الكهربائي مقاساً بالملي فولت mv أو بالأس الهيدروجيني pH عند إضافة أي نقطة من الكاشف.

تعد المعايير التقليدية باستخدام الأدلة الملونة سهلة جداً غير أنه في بعض الحالات والذي يكون فيها المحلول مخففاً جداً أو ملوناً يصعب فيها استخدام الأدلة وهنا نلجأ إلى المعايير الجهدية ذات الدقة والحساسية العالية حيث يمكن من خلال متابعة التغير في الجهد أثناء المعايرة تحديد نقطة النهاية.

تعتمد المعايير الجهدية على تتبع جهد الكاشف المغمور في المحلول المجهول التركيز والمطلوب تقدير أيوناته مع حجم المادة المستخدمة في المعايرة.

وحيث إن الجهد يتغير مع تركيز أيونات الإلكتروليت أو إذا كانت الأيونات تتفاعل مع المادة المستخدمة في المعايرة وعلى هذا فإن تركيز أيونات الإلكتروليت يكون دالة في حجم المادة المستخدمة في المعايرة وبالتالي فإن جهد القطب المستخدم يكون دالة في حجم المادة المضافة أو المستخدمة في المعايرة وإذا تم رسم العلاقة بين تغير جهد الخلية (V) مع حجم المادة المستخدمة في المعايرة أمكن تعيين نقطة النهاية للتفاعل وعند بداية المعايرة نجد أن (V) للخلية تتأثر قليلاً بإضافة المحلول القياسي المستخدم في المعايرة، ولكن

النحليل الكيميائي الآلي

عند نقطة النهاية نجد تغيرًا حادًا (Sharp Rise) في جهد الخلية مع إضافات القاعدة وبعد هذه النقطة نجد أن تغير جهد الخلية يكون تقريبًا ثابتًا.

تحديد نقطة التكافؤ

في بعض الحالات يكون فيها التغير في الجهد عند نقطة التكافؤ غير حاد (في حالة التفاعلات العضوية البطيئة مثلًا) ولهذا يصعب تحديد نقطة التكافؤ باستخدام منحني المعايرة البسيط.

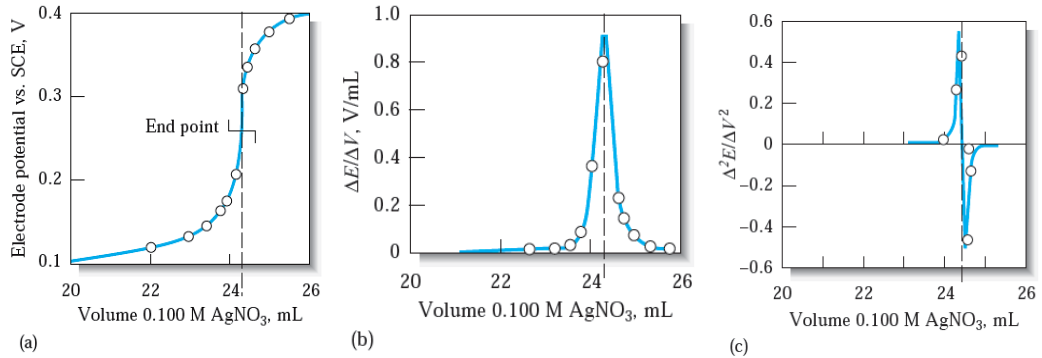
ولهذا نلجأ إلى إحدى الطريقتين:

1- منحنى الاشتقاق الأول *First derivative curve* :

نحصل عليه برسم العلاقة بين ميل المنحنى البسيط مقابل حجم المحلول القياسي المضاف V حيث هي الفرق بين قراءتين متتاليتين على المحور الرأسي والفرق بين حجمين متتالين على المحور الأفقي وعند النهاية العظمى لتلاقي المنحنيين تسقط منها عمودًا رأسيًا على المحور الأفقي لإيجاد نقطة التكافؤ.

2- منحنى الاشتقاق الثاني *Second derivative curve* :

نحصل عليه عن طريق رسم العلاقة بين ميل منحنى الاشتقاق الأول مع معدل الحجم المضاف ونقطة التكافؤ هي النقطة التي يكون فيها الميل = Zero أي النقطة التي ينتقل منها المنحنى من (+) إلى (-) أي تقاطعه مع المحور السيني (شكل 72).



شكل (72): منحنيات المعايرة الجهدية وطرق إيجاد نقطة التكافؤ بيانيًا

العلاقة بين التحليل الكهربائي و pH-مقياس درجة الحموضة pH-Scale

عرفنا أن قيمة ثابت التفكك للماء:

$$K_w = [H^+] [OH^-]$$

النخليل الكيمياء الآلي

وعلى هذا الأساس فإن تركيز كل من أيون الهيدروجين أو أيون الهيدروكسيد يمكن أن يتغير من 1.0 مولار أو أكثر إلى 1×10^{-14} .

ومن الصعب رسم منحني بين تركيز أيون الهيدروجين أو الهيدروكسيد وأي متغير آخر إذ إن التغير في تركيز أيون الهيدروجين مثلاً تأخذ المدى من 10.0×10^{-1} إلى 1.0×10^{-13} مولار وهذا المدى في تغير التركيز لأيون الهيدروجين أو الهيدروكسيد يكون شائعاً في عمليات المعايرة لذا وجد من الأفضل استخدام مقياس pH :

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

من ثابت تفكك الماء

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

إذا أخذنا لوغاريتم الطرفين ثم ضربنا المعادلة بالسالب:

$$-\log K_w = -\log [\text{H}^+] - \log [\text{OH}^-] = \log (1.0 \times 10^{-14})$$

ومنها:

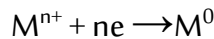
$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

وحسب هذا المقياس فإن درجة الحموضة pH تتغير من الصفر إلى 14 وذلك عندما يكون المحلول قاعدياً لدرجة أن تركيز أيون الهيدروجين.

وهذا المقياس لدرجة الحموضة من 0-14 خاص فقط بالمحاليل المائية ولا نستطيع قياس درجة الحموضة إذا استخدمنا مذيبات غير الماء أو خليطاً من الماء ومذيبات أخرى.

معادلة نيرنست The Nernst Equation

لقد وجد عملياً أن هناك متغيرات معينة تؤثر في قيمة جهد نصف الخلية وهذه المتغيرات تتضمن درجة الحرارة وتركيز الأيونات في المحلول وكذلك عدد الإلكترونات المنتقلة. وقد تم التعبير عن العلاقة بين جهد نصف الخلية والمتغيرات المذكورة آنفاً بصيغة رياضية سميت بمعادلة نيرنست على شرف عالم الكيمياء الكهربائية في القرن التاسع عشر. والصيغة الرياضية لمعادلة نيرنست لنصف خلية من فلز في تماس مع محلول أيوناته تفاعله هو:



تكون على النحو الآتي:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \ln \frac{[\text{الناتجة}]}{[\text{المتفاعلة}]}$$

حيث إن:

E = جهد نصف الخلية (أو القوة الدافعة الكهربائية (e.m.f)).

E_0 = جهد نصف الخلية القياسي تحت ظروف قياسية (جهد القطب القياسي).

R = ثابت الغاز (8.3 J/C) و T = درجة الحرارة المطلقة.

n = عدد الإلكترونات المنتقلة خلال التفاعل (ويساوي أيضاً التغير في عدد تأكسد العنصر).

F = عدد فارادي 96,493 كولومب ويشير إلى التراكيز المولارية.

وعند إدخال قيم R و T وعند 25 درجة مئوية وتحويل \ln إلى \log تصبح المعادلة بشكلها المبسط الآتي:

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{n} \log \log \frac{[\text{الناتجة}]}{[\text{المتفاعلة}]}$$

وبدلالة صورتها التأكسد والاختزال يمكن إعادة كتابة المعادلة على النحو الآتي:

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{n} \log \log \frac{[M^{\circ}]}{[M^{n+}]}$$

وعلى ذلك فإن جهد القطب يعتمد على النسبة بين درجة تركيز الصورة المختزلة $[M^0]$ والصورة المؤكسدة $[M^{n+}]$ في نصف التفاعل. أن لهذه العلاقة أهمية كبيرة بسبب كونها أساساً لتقنيات تحليلية عديدة.

العلاقة بين القياسات الجهدية ومعادلة نيرنست

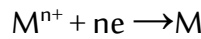
ذكرنا سابقاً أن معادلة نيرنست تعطي العلاقة بين التركيز للأيون والجهد (e.m.f) الناتج من نصف الخلية المعنية بذلك الأيون. ويهتم موضوع القياسات الجهدية بتطبيق هذه المعادلة بصورة مباشرة من خلال قياس الجهد الناتج كمقياس للتركيز تحت ظروف يكون التيار فيها صفراً إذ أن السماح بمرور تيار خلال قياس الجهد يعني تغيراً في قيمة الجهد الواقعي.

يمكن قياس جهد نصف الخلية المعنية بالتحليل بربطها إلى نصف خلية مرجعية (قياسية) ليكون خلية جلفانية كاملة. أن الفرق بين جهد الخلية الكلية وجهد نصف الخلية القياسية يمثل جهد نصف الخلية المطلوب:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ref}} + E_{\text{sample}}$$

حيث تشير E_{cell} إلى جهد الخلية المقاس و E_{ref} إلى جهد القطب المرجع المعلوم القيمة E_{sample} هو جهد نصف الخلية المعنية بالتحليل. وللحصول على جهد الخلية الكلي يتم طرح الجهد الأكثر سالبية من الأكثر إيجابية دائمًا حسبما متفق عليه.

يمكن تعيين جهد نصف الخلية المعنية بالتحليل من حساب تركيز أيونات النصف في محلوله باستخدام معادلة نيرنست التي سبق ذكرها. وللفلز M المغمور في محلول أيوناته M^{n+} يكون الجهد عند 25°C .

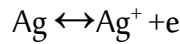


$$E_{\text{sample}} = E_0 - 0.0591/n \log (1/[M^{n+}])$$

إن هذه المعادلة هي تعبير بسيط للعلاقة بين جهد نصف الخلية وتركيز أيونات الفلز في المحلول ولغالبية أنظمة الفلزات تكون قيم E^0 و n معلومة وعليه من مقياس E_{sample} يمكن حساب تركيز أيونات الفلز M في المحلول.

- كيف يتكون جهد قطب الدليل

في حالة القطب المعدني كقطب الفضة مثلا وعند غمره في المحلول المحتوي على أيونات الفضة، تتكون على سطح القطب طبقه مزدوجة (Double layer) يسمى الجزء الملاصق منها للقطب الطبقة المضغوطة (Compact layer) وهذه قليلة السمك، ويتم عبرها انتقال الإلكترونات من أيونات المحلول إلى سطح القطب أو بالعكس. وتلي الطبقة المضغوطة طبقة أكثر سمكا وتسمى طبقة الانتشار، حيث تترتب فيها الأيونات حسب تأثيرها بالشحنة التي على القطب. وفي حالة قطب الفضة وفي وجود أيونات الفضة فإن هذه الأيونات تترتب في طبقة الانتشار هذه، وتنشأ حالة اتزان بين الأيونات في طبقة الانتشار وبين سطح القطب.



ويتميز هذا الاتزان بوجود جهد على القطب الفاعل، ويسمى هذا الجهد القياسي E^0 .

- تطبيقات الطرق الجهدية

تستخدم الطرق الجهدية في مراقبة التلوث مثل تعيين السيانيد، الكلوريد، النترات، وفي الزراعة لتعيين أيون النترات، وأيون الأمونيوم، وفي الصناعات الغذائية في تعيين أيون النترات، وأيون النيتريت NO وتعيين أيون الفلوريد في مياه الشرب، وأيون البوتاسيوم في الفواكه. وتعيين الكالسيوم في منتجات

الألبان، بالإضافة إلى تطبيقات أخرى عديدة. وتستخدم الطرق الجهدية بدلاً عن طرق المعايرة الحجمية حينما تكون المحاليل غروية وبها بعض التعكير، حيث يصعب تحديد تغير لون الدليل وذلك لمعرفة نقطة التعادل بدقة وتتميز الطرق الجهدية بأنها تستخدم في بعض الحالات في تعيين أكثر من مادة في وقت واحد مثل معايرة أيوني الكلوريد والأيوديد بنترات الفضة في الوقت نفسه.

- طريقة التحليل التوصيلية Conductometric Analysis Method

تم قياس التوصيلية الكهربائية عملياً لأكثر من 100 عام ولا تزال تمثل معلمة تحليلية مهمة وتستخدم على نطاق واسع اليوم. إن الموثوقية العالية والحساسية والرد السريع والانخفاض النسبي في تكلفة المعدات يجعل من التوصيلية الكهربائية أداة ذات قيمة وسهلة الاستخدام لمراقبة الجودة. وتمثل التوصيلية الكهربائية مجموعة غير محددة من الأنواع الأيونية المذابة (أملاح وأحماض وقواعد ومواد عضوية) في المحلول. وهذا يعني أن هذه التقنية غير قادرة على التفريق بين أنواع مختلفة من الأيونات. تعتبر القراءة متناسبة مع التأثير المشترك لجميع الأيونات في العينة. ولهذا، فإنها تعتبر أداة مهمة لمراقبة أنواع مختلفة من المياه ورصدها على نطاق واسع (المياه النقية، مياه الشرب، المياه المعالجة، وغير ذلك) والمذبات الأخرى. وتستخدم أيضاً في تحديد تركيزات المواد الكيميائية ذات التوصيلية الكهربائية (دليل نظرية التوصيلية).

تعريف التوصيلية

التوصيلية الكهربائية هي القدرة التي تكمن في مادة تحمل تياراً كهربياً.

وكذلك تعرف أيضاً الموصلية (أو الموصلية الكهربائية بالتحديد) بأنها قدرة مادة ما على إمرار التيار الكهربائي.

يمكن استخدام مصطلح التوصيلية الكهربائية أيضاً في سياقات أخرى (مثل التوصيلية الحرارية). بهدف التبسيط، يُستخدم مصطلح "التوصيلية" دائماً في مستشعر التوصيلية الكهربائية.

يستلزم نقل الكهرباء خلال المواد دائماً وجود جزيئات مشحونة.

يمكن تصنيف الموصلات إلى مجموعتين رئيسيتين بناءً على طبيعة الجزء المشحون:

* تتألف الموصلات الموجودة بالمجموعة الأولى من شبكة من الذرات ومدار خارجي من الإلكترونات. قد تنفصل الإلكترونات الموجودة في هذه "السحابة الإلكترونية" بحرية من ذراتها وتنقل الكهرباء خلال الشبكة وبالتالي خلال المواد أيضاً. تنتمي المعادن والجرافيت وقليل من المركبات الكيميائية الأخرى إلى هذه المجموعة.

* يُطلق على الموصلات في المجموعة الثانية الموصلات الأيونية. وعلى النقيض من موصلات المجموعة الأولى، فإن تدفق التيار لا ينشأ بسبب الإلكترونات التي تتحرك بحرية وإنما بسبب الأيونات. وبالتالي، فإن نقل الشحن في إلكتروليات يرتبط دائماً بنقل الأشياء. تتألف الموصلات في المجموعة الثانية من أيونات مشحونة ومنقولة كهربياً ويُطلق عليها اسم إلكتروليات. يحدث التأين بسبب الذوبان في مذيبات قطبية (مثل المياه) أو خلال الذوبان (دليل نظرية التوصيلية).

قياس التوصيلية

يمكن قياس هذه الموصلية بسهولة تامة عن طريق الوسائل الإلكترونية، وهذا يوفر اختباراً بسيطاً يمكنه معرفة الكثير عن جودة الماء أو تركيبة المحلول. يتوفر خط عريض من معدات الموصلية لقياس السوائل التي تتراوح من الماء النقي للغاية (الموصلية المنخفضة) إلى الجداول الكيميائية المركزة (عالية).

مزايا وعيوب قياس الموصلية

بشكل عام، توفر الموصلية وسيلة سريعة وموثوقة وغير مدمرة وغير مكلفة ودائمة لقياس المحتوى الأيوني للعينة. الموثوقية والتكرار ممتازة.

العيب الرئيس للتوصيل هو أنه قياس غير محدد؛ لا يمكن التمييز بين أنواع مختلفة من الأيونات، مع إعطاء قراءة تتناسب مع التأثير المشترك لجميع الأيونات الموجودة. لذلك يجب تطبيقه مع بعض المعرفة المسبقة بتكوين المحلول أو استخدام هـ في محاليل نقية نسبية (أحادية الذوبان) لتكون ناجحة.

وحدات الموصلية

تعد وحدات القياس المستخدمة لوصف الموصلية والمقاومة أساسية جداً وغالباً ما يتم الخطأ في استخدامها.

الوحدة الأساسية للمقاومة هي أوم. المواصلة هي المقاومة المتبادلة، ووحدتها الأساسية هي السيمنز، التي كانت تسمى سابقاً (mho). تستخدم وحدات سيمنز / سم (S/cm). والوحدات الأصغر لها (μS/cm) و (mS/cm) بشكل شائع لوصف توصيلية المحاليل المائية. المصطلحات المقابلة للمقاومة المحددة (أو المقاومة) هي أوم-سم (Ω-cm)، كيلو أوم-سم (kΩ-cm) وميجاوات-سم (MΩ-cm).

يفضل مستخدم المياه فائقة النقاء استخدام وحدات المقاومة من Ω-cm، لأن القياس في هذه الوحدات يميل إلى نشر المقياس في نطاق الاهتمام. يستخدم هؤلاء المستخدمون أنفسهم بشكل متكرر k-cm عند التعامل مع كميات أقل من المياه النقية مثل ماء الصنبور. بينما يستخدم آخرون وحدات μS/cm و mS/cm عند التعامل مع أي تيار من المحاليل الكيميائية شديدة النقاء إلى المحاليل شديدة التركيز.

قانون أوم والوحدات

ىنص قانون أوم على أن شدة التيار (I) المقاس بالأمبىر والمار خلال موصل ىتناسب طردىًا مع الجهء الكهبرى المطبق (E) المقاس بالفولت، وىتناسب مع المقاومة (R) المقاسة بالأوم (Ohm) حسب العلاقة:

$$I = E/R$$

حىث يُعرف مقلوب المقاومة (R/1) بالتوصىل (G) وىقاس بوحدء Ohm^{-1} ، وحاىلًا تستخدء وحدء سىمنس Siemens, S,

وتعطى مقاومة محلول متجانس ذو الأبعاء: طول (L) ومساحة مقطع (a) من العلاقة:

$$R = P \times L/a$$

حىث تمثل P المقاومة النوعىة ومنه نجد أن المقاومة النوعىة P تساوى:

$$P = R \times a/L$$

وحدء P هى Ohm. cm.

ومقلوب المقاومة النوعىة هى التى تُعرف الآن بالتوصىلىة K:

$$K = \frac{1}{P} = \frac{L}{Ra}$$

حىث وحدء K: S.m^{-1} أو S.cm^{-1} .

العوامل المؤثرة على التوصيلية

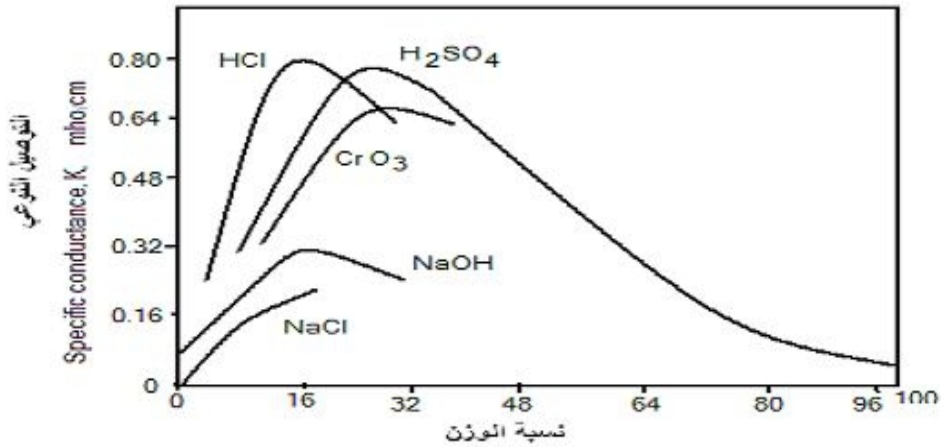
1. شحنة الأيون:

وتكون العلاقة طردية أي كلما زادت الشحنات التي يحملها الأيون تزداد التوصيلية، مثلاً: Fe^{+2} أقل توصيلاً من Fe^{+3} .

2. سرعة حركة الأيون:

وتعتمد على:

- 1- درجة الحرارة: تزداد سرعة حركة الأيونات بزيادة درجة حرارة المحلول وبالتالي زيادة التوصيل الكهربائي، والذي يزداد بمقدار 2% عند زيادة درجة الحرارة بمقدار درجة مئوية واحدة.
- 2- اللزوجة: يقل التوصيل الكهربائي عند زيادة لزوجة المحلول بسبب بطء سرعة حركة الأيونات.
- 3- التركيز: التوصيل الكهربائي هو مساهمة جميع الأيونات في المحلول ويتناسب التوصيل الكهربائي طردياً مع التركيز إلى حد معين ثم يثبت أو يقل عند زيادة التركيز بسبب التجاذب الأيوني البيني Inter-ionic attraction الذي يعيق حركة الأيونات في المحلول (شكل 73).
- 4- حجم الأيون: عندما يكون حجم الأيونات كبيراً تكون سرعة الأيونات أبطأ ويقل التوصيل.



شكل (73): منحنى التوصيل- التركيز لبعض الأيونات

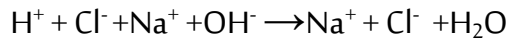
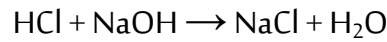
المعايرات التوصيلية Conductometric Titrations

أهميتها

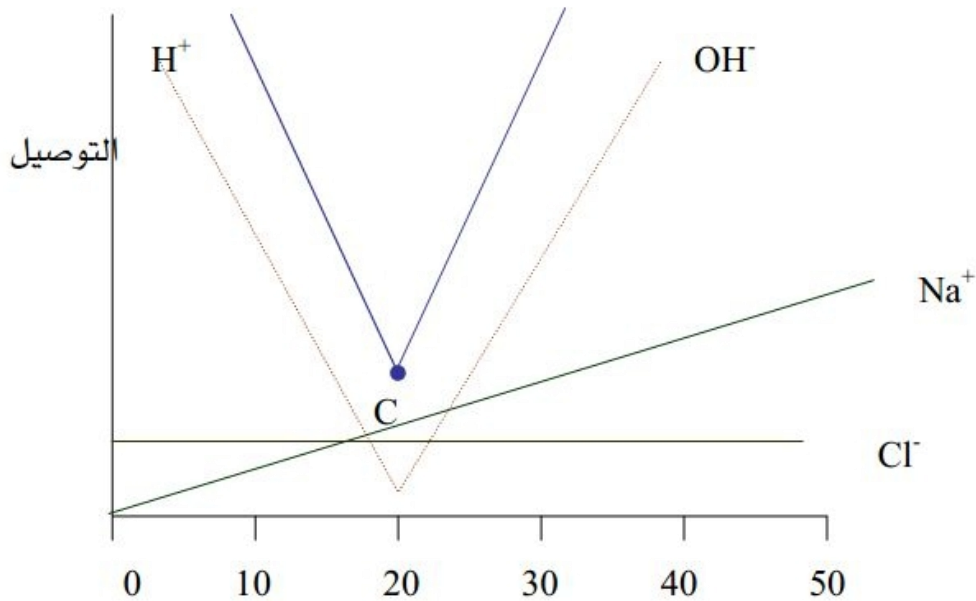
أن قياس التوصيلية تعتبر ذو أهمية كبيرة في تصنيف المياه وبالذات مياه الري فمثلاً: إذا كانت التوصيلية أقل من $700 \mu\text{S} / \text{cm}$ تعتبر هذه المياه من الدرجة الأولى، من $700-3000 \mu\text{S} / \text{cm}$ تعد من الدرجة الثانية وأكثر من $3000 \mu\text{S} / \text{cm}$ تعد من الدرجة الثالثة.

تعتمد هذه المعايرات على قياس الموصلية الكهربائية للمحاليل التي تتغير بنتيجة التفاعلات الكيميائية. حيث تقاس التوصيلية بعد كل إضافة من المحلول المعيار، ثم يرسم مخطط بياني لعلاقة الموصلية الكهربائية لمحلول المادة المدروسة بتركيز هذا المحلول. فبعد تعيين الموصلية الكهربائية للمحلول المدروس، نحصل من المخطط البياني على تركيز المادة المعنية.

لنأخذ مثلاً معايرة حمض قوي مع قاعدة قوية:



يوضع محلول HCl في الكأس والذي يحتوي على أيونات الكلوريد والهيدروجين في الماء وباستمرار إضافة NaOH من السحاحة يقل تركيز H^+ لأنه يتفاعل مع OH^- وفي نفس الوقت يزداد تركيز Na^+ بينما يظل تركيز Cl^- ثابتاً ويبين الشكل الآتي منحنى المعايرة:



شكل (74): منحنى المعايرة التوصيلية

الخليل الكيميائي الآلي

حيث إنه من البداية وحتى النقطة C يقل توصيل H^+ أما توصيل Cl^- يظل ثابتًا طوال المعايرة وعند النقطة C والتي تمثل نقطة التكافؤ تختفي أيونات H^+ من المحلول نتيجة تحولها إلى ماء بعد هذه النقطة يزداد التوصيل لزيادة تركيز OH^- و Na^+ .

نستنتج من ذلك أنه يمكننا أن نقيس التوصيل عند ثلاث نقاط قبل نقطة التكافؤ وثلاث بعدها ونحصل بذلك على مستقيمين وبتمديدهما نجد أنهما يلتقيان عند نقطة التكافؤ C. تجدر الإشارة أنه لا يمكن قياس توصيل الأيونات كلاً على انفراد وإنما الذي يقاس عملياً هو التوصيل الإجمالي للمحلول وقد رسمت منحني التوصيل للأيونات للتوضيح فقط. أما الذي نحصل عليه عملياً فهو المنحنى الأعلى الموضح بالرسم أعلاه.

وتوجد شروط توجد شروط لإجراء هذه المعايرات ومنها:

- ثبات درجة الحرارة لأن التوصيلية تزداد بنسبة 2% بزيادة درجة مئوية واحدة.
- لا تكون هناك تفاعلات على سطوح الأقطاب.
- حصول تغير في الحجم عند إضافة الكاشف ويقل التركيز وتقل التوصيلية ويؤدي ذلك إلى خطوط معايرة غير مستقيمة وللتخلص منها تضرب في معامل التخفيف وفق العلاقة الآتية:

$$\text{معامل التخفيف} = \frac{\text{حجم الكاشف المضاف} + \text{الحجم الأولي}}{\text{الحجم الأولي}}$$

طريقة الفحص

يتم القياس بواسطة جهاز التوصيلية الكهربائية عن طريق غمر قطب الجهاز في العينة بعد غسل القطب بماء مقطر ثم ماء من نفس العينة واخذ القراءة مباشرة من شاشة الجهاز وتسجيل قيمة التوصيلية الكهربائية عند درجة 25 درجة مئوية.

معايرة الجهاز

لمعايرة جهاز التوصيلية الكهربائية يتم تحضير محلول قياسي من كلوريد البوتاسيوم بوزن 745.6 مليجرام منه وإذابته في لتر ماء حيث تكون التوصيلية الكهربائية له عند درجة حرارة 25 درجة مئوية 1412 مايكروموز/سم (= مايكروسيمنز/سم) أو استخدام المحاليل القياسية التي تورد مع الجهاز.

الخلايا (الأقطاب)

تصنع أقطاب خلية القياس من البلاتين المطلي بطبقة إسفنجية خشنة من البلاتين الأسود للأسباب الآتية:

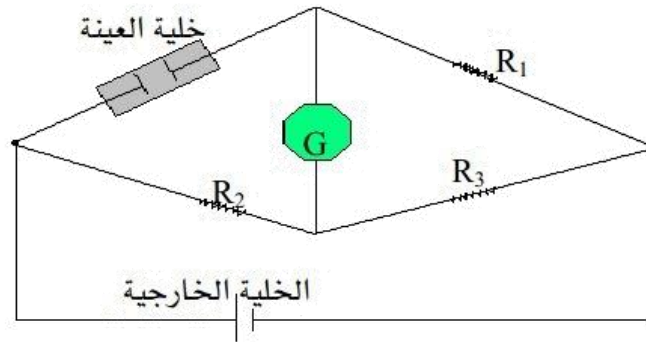
- زيادة المساحة السطحية a، ولزيادة كفاءة الخلية.

- إعطاء مقاومة جيدة للخلية.
- اختزال تأثير الاستقطاب الذى يحصل نتيجة مرور التيار بين القطبين.

الجهاز المستخدم

يستخدم فى جهاز التوصيلية قنطرة ويتستون لقياس التوصيل الكهربائى، حيث تمثل الخلية أحد مقاومات القنطرة كما فى الشكل أدناه (75).

وتتم باستعمال التيار المتناوب AC بدلاً من التيار المستمر DC لأنه يمنع تجمع الغازات على أقطاب خلية التوصيل ويزيل استقطابها فضلاً عن تجنب التعقيدات الإلكترونية.



شكل (75): قنطرة ويتستون

المقاومة R_1 تثبت عند قيمة معينة أما المقاومتان R_2 و R_3 يتم التحكم بهما للحصول على نقطة الخمود ويشير عندها مؤشر الجلفانوميتر إلى الصفر دالاً على عدم مرور التيار الكهربائى وعند هذه النقطة نجد أن:

$$\frac{R_2}{R_3} = \frac{\text{مقاومة خلية العينة}}{R_1}$$

وعليه عند هذا الاتزان يمكن التعرف على مقاومة الخلية وبالتالى التوصيلية.

تطبيقات طريقة التحليل بواسطة التوصيلية

- يستخدم جهاز التوصيلية فى قياس الأملاح الكلية الذائبة.
- يستخدم جهاز التوصيلية فى قياس المقاومة النوعية.
- يستخدم جهاز التوصيلية فى قياس درجة الحرارة.
- يستخدم أيضاً فى المعايير التوصيلية.

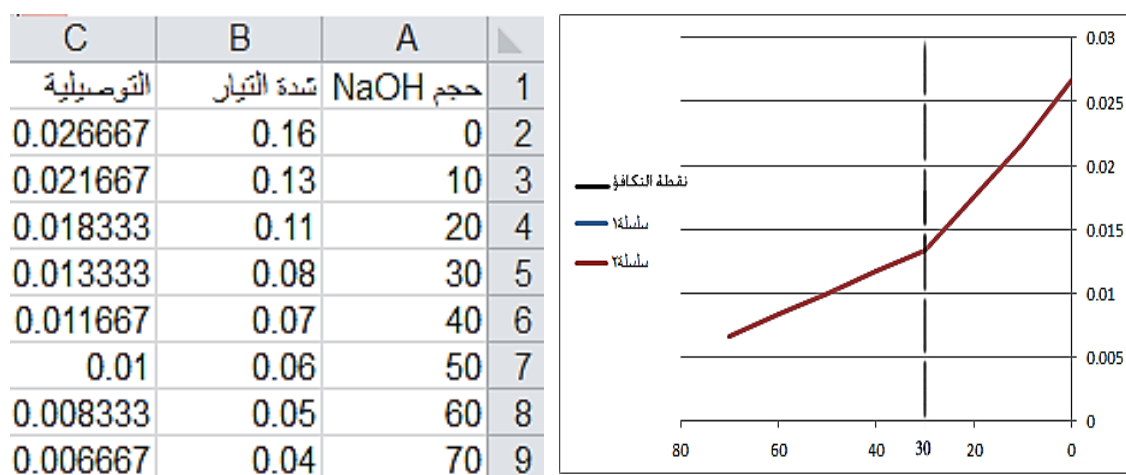
- في حسابات القوة الأيونية للمحاليل.
- وفي اختيار الأملاح الملائمة لصناعة الجسور الملحية.

محددات استخدام طرق قياس التوصيلية

- المحاليل القاعدية والمحاليل ذوات التركيز العالي تهاجم وتلوث الأقطاب.
- يجب إجراء قياسات التوصيلية الواطئة (مثل الماء عالي النقاوة) في جو خالي من ثاني أكسيد الكربون لأنه يذوب في الماء ويزيد التوصيلية.

المعايرة عن طريق قياس التوصيلية: معايرة حمض قوي-قاعدة قوية

مثال: معايرة 50 مل حمض (HCl) مع قاعدة (NaOH) بتركيز 0.1 M ويمكن إجرائها في خلية توصيل ومتابعة التغير في التوصيل الكهربائي أثناء إضافة القاعدة إلى الحمض (شكل 76).



نقطة الانكسار عند 30 مل

شكل (76): منحنى معايرة توصيلية حمض-قاعدة قويان

الجدول الالى يلخص الطرق الكهروكيميايئة المختلفة.

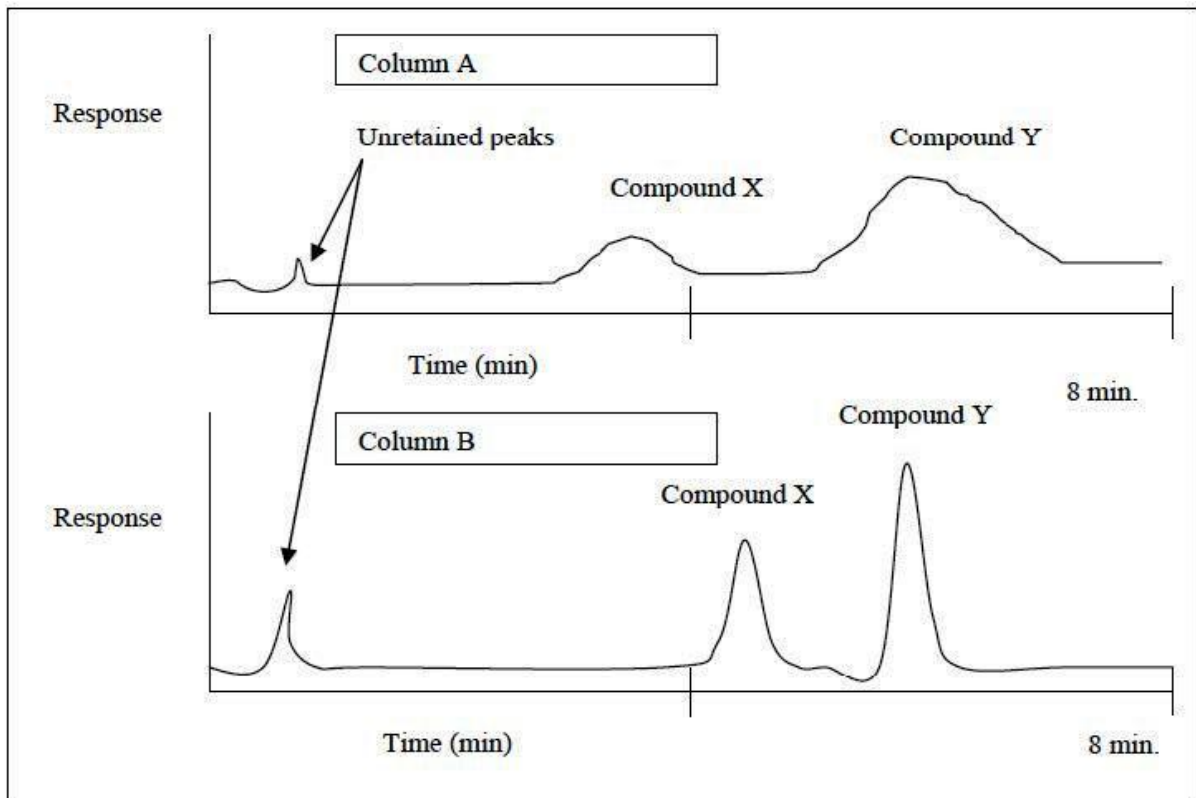
جدول (14): الطرق الكهروكيميايئة والخاصية المقاسة والمتحكم فيها

م	اسم الطريقة	الخاصية المقاسة	الخاصية المتحكم فيها	نوع التحليل
1	الطرق الجهدية باستخدام الاقطاب الانتقائية Ion Selective Potentiometry	الجهد E	التيار = صفر	مباشر
2	الطرق الجهدية بالمعايير Potentiometric Titrations	الجهد مقابل الحجم المضاف	التيار = صفر	غير مباشر
3	التحليل الوزنى الكهربائى Electrogravimetry	وزن المادة المفصولة (المرسبة على المهبط)	الجهد	مباشر
4	فولتاميتري Voltammetry	التيار مقابل الجهد المطبق	التركيز	مباشر
5	المعايير التيارية Amperometric Titration	التيار مقابل الحجم المضاف	الجهد	غير مباشر
6	الكولوميتري Coulometry	كولمب (التيار x الزمن)	الجهد	مباشر
7	التوصيل Conductance	المقاومة R (التوصيل R/1)	التركيز	مباشر
8	المعايير التوصيلية Titrations Conductometric	التوصيل مقابل الحجم المضاف	التركيز	غير مباشر

الملاحق

ملحق (1) بعض المسائل المحلولة

1- بالرجوع لأطىاف الكروماتوجرام الآتية:



- أى عمود له كفاءة أكبر؟

الجواب:

من الواضح أنه بدون حسابات: يتمتع العمود B بكفاءة أكبر.

- أى عمود يعطى عامل انتقائىة أكبر لـ X و Y؟

الجواب:

يعطى العمود A عامل انتقائىة أفضل

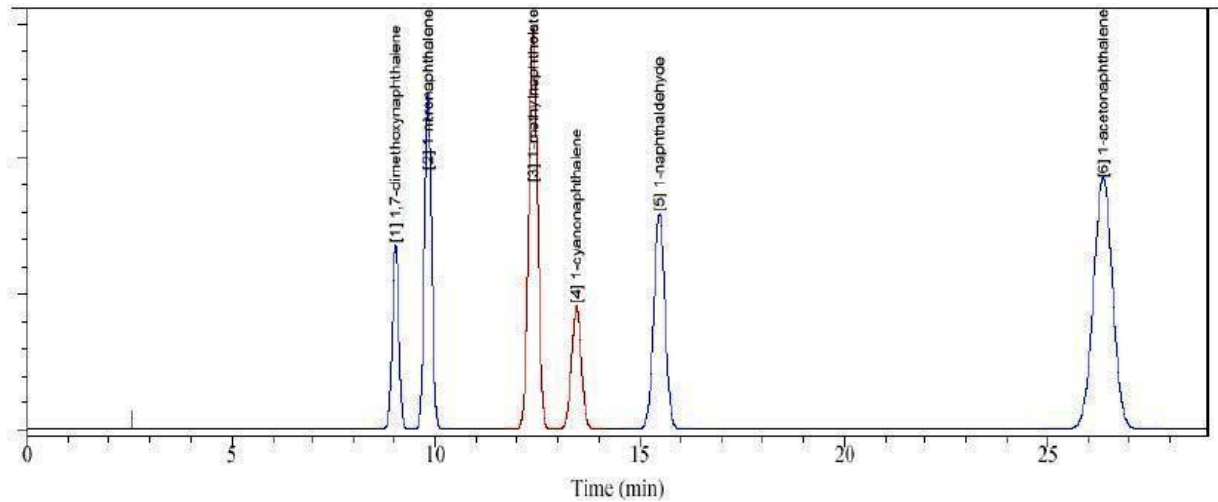
- أى عمود يعطى دقة أكبر بين X و Y؟

الجواب:

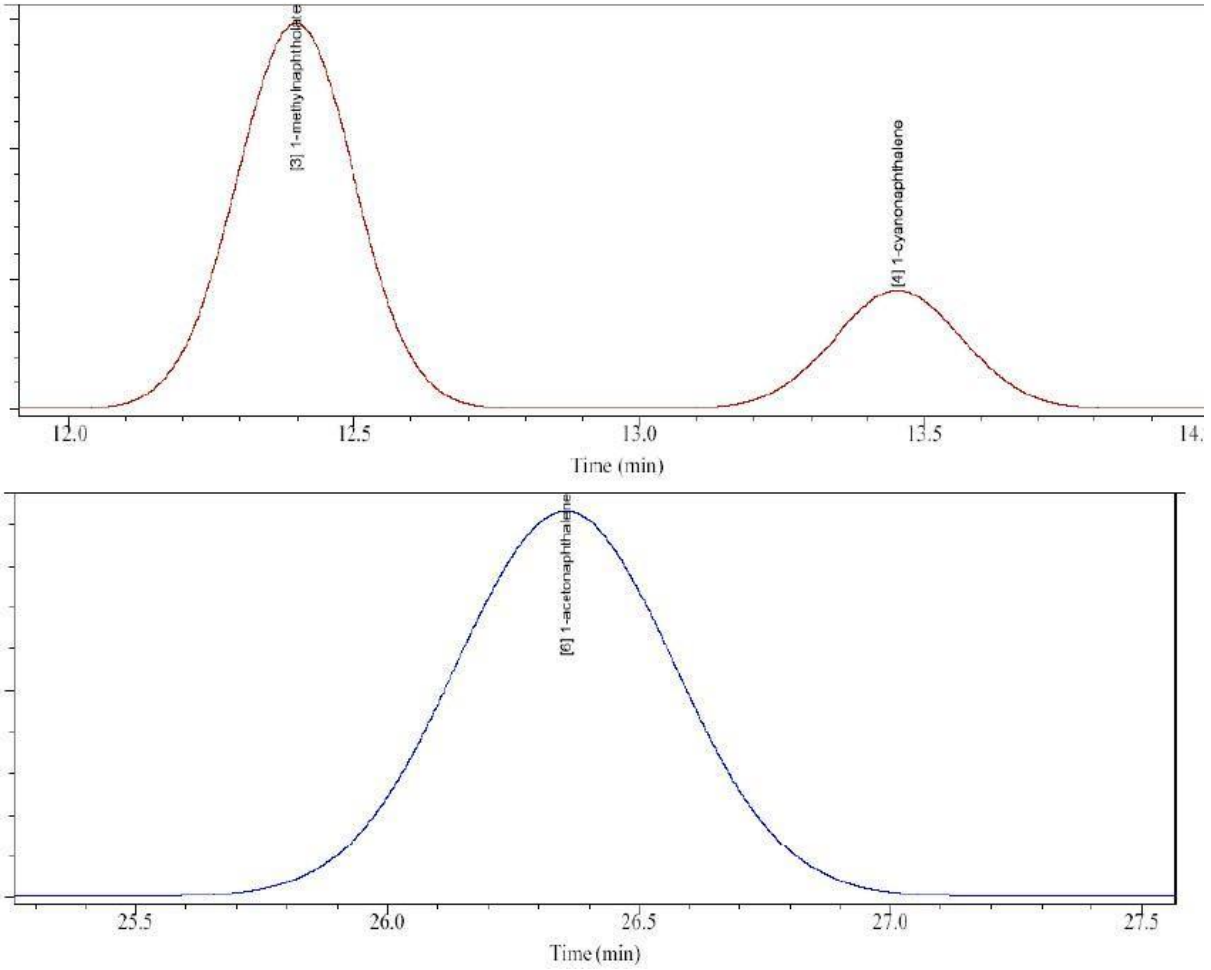
يعطى العمود B دقة أفضل، بسبب عرض الذروة الأصغر بكثير

- بالنظر إلى مخططات الكروماتوجرام أدناه (فى الواقع مخطط كروماتوجرام واحد مع جزئين موسعين)،

أجب على الأسئلة الآتية.



النحليل الكيمياءى الالى



احسب دقة أول مركبين.

الجواب:

$$R = 2\Delta t_R / (W_A + W_B)$$

احسب عامل الاستبقاء للذروة الأخيرة (يشار إلى وقت التوقف (t_M) بواسطة "علامة التجزئة" الرأسية على خط الأساس في مخطط الكروماتوغرام)

الجواب:

$$K' = (t_R - t_M) / t_M = (26.35 - 2.5) / 2.5 = 9.54$$

(رقم طبقة العمود) من آخر ذروة مزال.

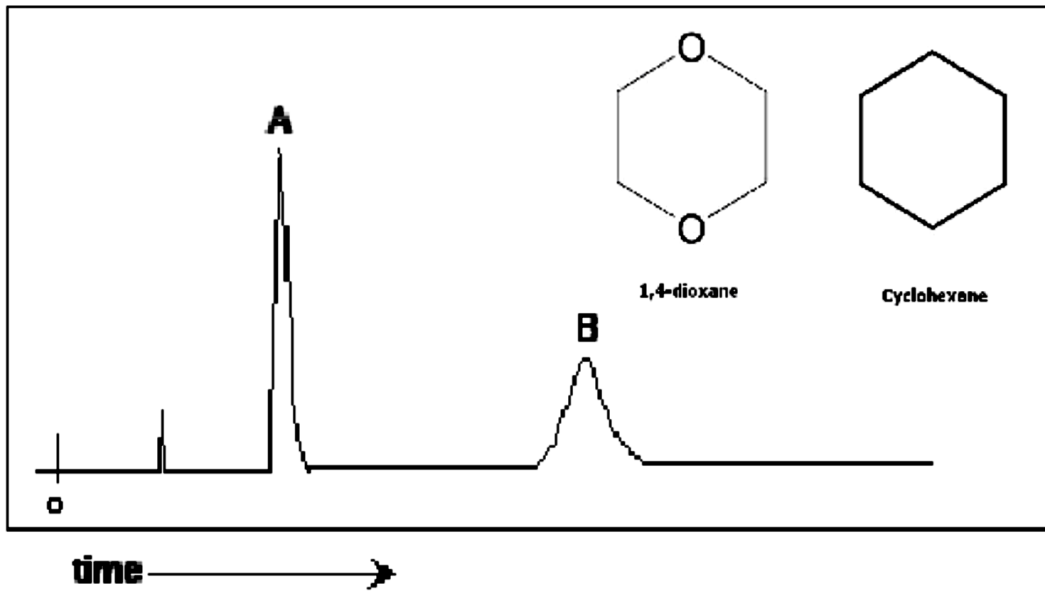
$$\text{العدد} = 2 (0.5 / 26.35) 9.54 \approx 15386 \text{ طبقة}$$

- هل وقت التحلل طوئل بلا داع؟ لماذا؟

الجواب:

نعم. لىب نقل ذروة التصفية الأخيرة بسهولة إلى أوقات استبقاء أقل (حوالى 17 دقيقة)

- استخدم مخطط الطيفى للغاز التالى لمزيج من الديوكسان الحلقى والهكسان الحلقى فى عمود غير قطبى للإجابة على السؤالين الآتىين.



- ما هى هوية المادة التى تحمل علامة الذروة A؟ اشرح كيف استنتجت هذا.

الجواب:

الذروة A= ديوكسان،

التفسير: نظرًا لأنه أكثر قطبى، وبالتالى سيتم فصله مبكرًا فى مرحلة ثابتة غير قطبية.

- المساحة المقاسة للذروة A هى 2 سم² والمساحة المقاسة للذروة B هى 3 سم². بافتراض أن استجابة

الكاشف هى نفسها لكلا المادتين، احسب نسبة المول٪ من A فى الخليط.

الجواب

$$\text{مول.} \% A = 2/5 = 40\%$$

النخليل الكيمائي الآلي

- تم إعطاؤك عينة مكونة من ثلاثة مركبات، ABC ذات الأقطاب المختلفة. تم تحميل العينة على عمود 18C وتم التصفية التتابعية بنسبة 30٪ ميثانول / ماء. بعد التصفية-التصفية باستخدام 10 مل من المذيب وتجميع 1 مل من الكسور، تم العثور على المركبين A و B في الكسرين الثالث والسادس، على التوالي.

-أي مركب أكثر قطبية، A أم B؟

الجواب:

A أكثر قطبية من B

-هل المركب C أكثر أم أقل قطبية من المركبين A و B؟

الجواب:

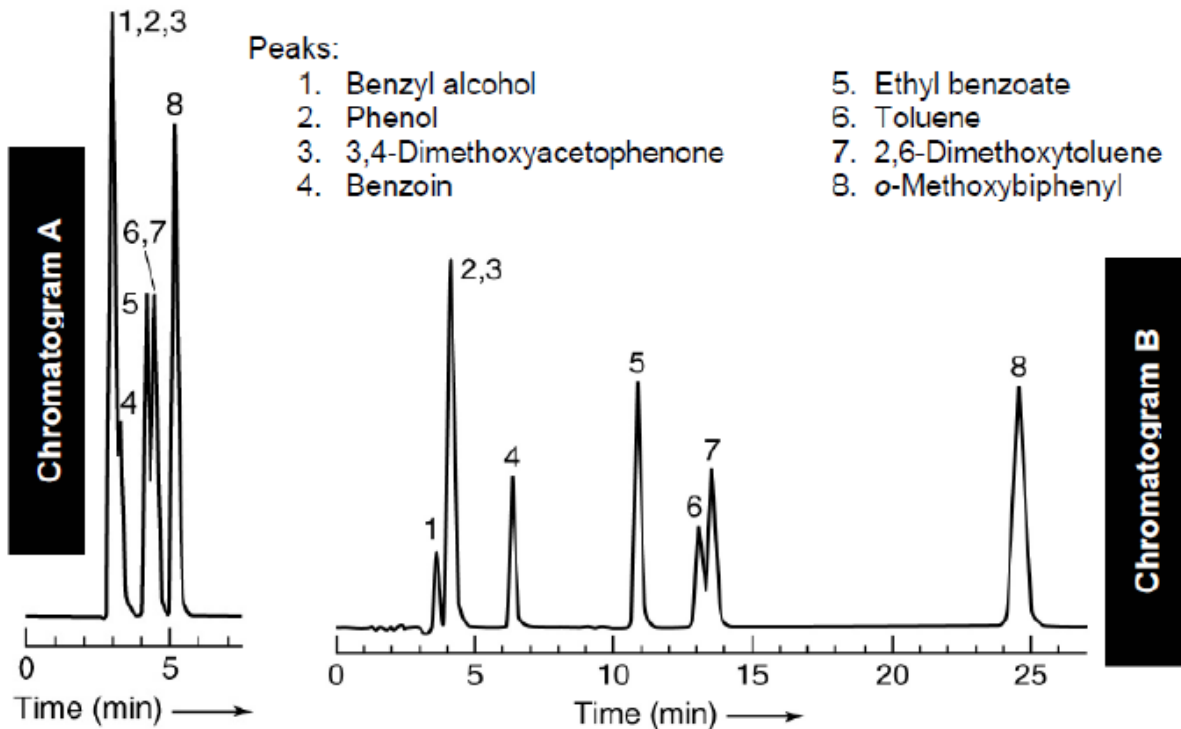
المركب C أقل قطبية من A أو B

- بعد التصفية-التصفية باستخدام 10 مل أخرى من 30٪ ميثانول / ماء، لا يزال المركب C غير مزال. صف كيف ستحصل على المركب C.

الجواب:

يجب زيادة كمية الميثانول في الطور المتحرك من أجل التخلص من الكربون

-يشير هذا السؤال إلى اثنين من الكروماتوجرام الموضح أدناه



تم تسجيل كروماتوجرام C باستخدام HPLC المرحلة العكسية.

- أعطِ مثالاً عن الطور المتحرك الذي يمكن استخدامه لهذا النوع من الفصل (أي الطور العكسي).
الجواب:

ماء / ميثانول، ماء / أسيتونتريل، إلخ.

- أعطِ مثالاً للكاشف الذي يمكن استخدامه لهذه المركبات.
الجواب:

امتصاص الأشعة فوق البنفسجية - كلها مركبات عضوية أروماتية

- أعطِ مثالاً لمرحلة ثابتة يمكن استخدامها لعمليات الفصل هذه.
الجواب:

Phenyl و 4C , 8C , (ODS) C18 كلها مقبولة.

- تم تسجيل كروماتوجرام B على نفس العمود وبنفس عينة كروماتوجرام A، لكن الفصل مختلف تمامًا. هذا بسبب تغيير المرحلة المتنقلة بين فترتي الفصل. اشرح كيف تم تغيير المرحلة المتنقلة لتؤثر على الفصل بشكل كبير. كن دقيقًا.
الجواب:

تم تسجيل الكروماتوجرام B باستخدام طور متحرك مع قوة شطف أقل من الكروماتوجرام B. على سبيل المثال، قد يكون مخطط الكروماتوجرام A قد تم تسجيله في 90٪ ميثانول و 10٪ ماء، بينما قد تم تسجيل كروماتوجرام B في 50٪ ميثانول و 50٪ ماء .

يجب أن تذكر أن المعدل العضوي٪ في الكروماتوجرام A أكبر من المعدل في الكروماتوجرام B.

- عولجت عينة من الدم بحجم 5.00 مل بحمض ثلاثي كلورو أسيتيك لترسيب البروتينات. بعد الطرد المركزي، تم إحضار المحلول الناتج إلى الرقم الهيدروجيني 3 وتم استخلاصه باستخدام جزأين ساعة 5 مل من ميثيل أيزوبوتيل كيتون يحتوي على عامل معقد الرصاص العضوي APCD. تم استنشاق المستخلص مباشرة إلى لهب أسيتيلين هوائي مما أدى إلى امتصاص 0.454 عند 283.3 نانومتر. تمت معالجة قسامات خمسة مليلتر من المحاليل القياسية المحتوية على 0.240 و 0.475 جزء في المليون من الرصاص بنفس الطريقة وأنتجت امتصاصًا 0.412 و 0.642.

احسب تركيز الرصاص (جزء في المليون) في العينة بافتراض اتباع قانون بير.

الجواب:

الخطوة 1. يتم الحصول على الامتصاصية 0.412 و 0.642 بمعالجة 5 مل من المحلول القياسي من 0.240 جزء في المليون و 0.475 جزء في المليون من الرصاص. يجب حساب تركيز الرصاص في جزء في المليون باتباع قانون بير.

الخطوة 2. قانون بير لامبرت

العلاقة بين امتصاص العينة وتركيزها يحددها قانون بير لامبرت. لحساب التركيز، استخدم معادلة الخط المستقيم كما يأتي:

$$y=mx+c$$

هنا، y هو الامتصاص، m هو منحدر الرسم البياني المرسوم بين التركيز والامتصاص، x هو التركيز، c هو التقاطع من الرسم البياني

الامتصاصية للتركيز 0.240 جزء في المليون $Pb = 0.412$ الامتصاصية للتركيز 0.475 جزء في المليون
 $0.642 = Pb$

استبدل القيم أعلاه في المعادلة الواردة في الخطوة 2 على النحو الآتي:

$$(1) \dots c + m 0.240 = 0.412$$

$$(2) \dots c + m 0.475 = 0.642$$

اطرح المعادلتين أعلاه: -

$$m 0.235 = 0.23$$

$$0.979 = m$$

استبدل القيمة 0.979 في المعادلة (1) على النحو الآتي: -

$$c + 0.979 \times 0.240 = 0.412$$

$$0.23496 - 0.412 = c$$

$$0.17704 =$$

النحلل الكيمائي الآلي

- تركيز محلول غير معروف تبلغ امتصاصه 0.454 عند 283.3 نانومتر.

$$0.17704 + 0.979x = 0.454$$

$$x \cdot 0.979 = 0.17704 - 0.454$$

$$x = 0.283 \text{ نانومتر}$$

ملحق (2) بعض الأسئلة المتعلقة بموضوعات الكتاب
أولاً- صحّ أم خطأ مع تصحيح الإجابة الخاطئة:

- [1] من أسباب الانحراف عن قانون بير-لامبرت درجة لون المحلول.
- [2] يستخدم قطب فضة-كلوريد الفضة كقطب مرجع داخلي في قطب الكالوميل المشبع.
- [3] من أنواع التحليل الكروماتوجرافي: كروماتوجرافيا الامتزاز.
- [4] تتكوّن لمبة الكاثود المجوّف (HCL) من أنبوبة زجاجية تحوي الرّئبق بصورة غاز.
- [5] يستخدم جهاز HPLC ضغط عالي يصل إلى 800 رطل على البوصة المرّبع الواحدة.
- [6] في مخطّط جابلونسكي تحدث التّحوّلات الدّاخلية بين $S \leftarrow 1S2$ أو بين $S0 \leftarrow S1$
- [7] من عيوب البخّاخ (nebulizer) حدوث انسداد في الأنبوبة الشّعريّة.
- [8] من العوامل المؤثّرة على شدّة التألّق وجود مواد أخرى تتنافس مع المادّة المتألّقة على الطّاقة الإلكترونيّة.

- [9] منطقة بصمة الأصبع هي المنطقة المؤكّدة لنوع الجزيء.
- [10] تعدّ طريقة التحليل البولاروجرافي من طرق التحليل الكهربائيّ.
- [11] في الاستخلاص التكراري، يتمّ تكرار الاستخلاص باستخدام أنواع مختلفة من المذيبات.
- [12] تستخدم معادلة نيرنست لإيجاد درجة حموضة المحاليل.
- [13] في أجهزة كروماتوجرافيا غاز-سائل (GLC) يكون الطّور المتحرّك هو غاز حامل والطّور الثّابت هو سائل.

- [14] تستخدم الطّرق الحركيّة لتقدير العينات العضويّة فقط.
- [15] يمكن تقدير العينة غير الممتصّة للأشعّة في المجال المرئي-فوق البنفسجي باستخدام جهاز الامتصاص UV-Vis. تمتاز الطّرق التّقليديّة برخص الأدوات المستعملة فيها.
- [16] في كلّ الطّروف، يعطي جهد قطب الكالوميل المشبع قيمة 0.242 فولت.
- [17] من التّدخلات الكيميائيّة التي تحدث عند استخدام جهاز الامتصاص الذّريّ (AAS) عدم تفكّك المركّبات بالّهب المستخدم.

- [18] الأقطاب التّرسبيّة هي أقطاب انتقائيّة للأيونات.
- [19] يمكن استخدام العلاقة بين الامتصاص والعدد الموجي لرسم منحنى طيف تحت الحمراء (IR) في التقدير الوصفي.

- [20] من أقسام الكيمياء التّحليليّة التّحليل الحراري.
- [21] تعتبر طريقة قياس التوصيليّة الكهربائيّة مقابل التّغيّر في الحجم من طرق التحليل المباشر.
- [22] يحدث جهد التقاء السائل (E_j) بسبب اختلاف تراكيز محلولين لنفس المركّب عند الحدّ الفاصل بينهما.

- [23] تكتب معادلة نيرنست كما يأتي: $E = E^0 + 0.0592/n \log [Ox]^a/[Red]^b$

- [24] تندرج الكيمياء الحيوية التحليلية والتحليل البيئي ضمن طرق الكيمياء التحليلية.
- [25] يمكن التعرف على نوع المركبات المفصولة بالكروماتوجرافيا من خلال معرفة زمن الاستبقاء (R_f) .
- [26] التسمي طريقة كيميائية من طرق فصل المواد.
- [27] تعدّ طريقة التحليل بالأشعة السينية من طرق التحليل الكهروكيميائي.
- [28] تسمى طريقة التحليل بالطريقة الميسوية إذا كانت العينة تساوي 100 mg أو 100 μ L .
- [29] في المعايرة الطيفية يتم متابعة التغير في اللون مقابل الحجم المسقط.
- [30] من مكونات مطياف التآلق وجود مصدر للأشعة فوق البنفسجية.
- [31] في كروماتوجرافيا سائل-صلب فيها الطور المتحرك هو الصلب.
- [32] عند استخدام الأفران الكهربائية في جهاز الامتصاص الذري نستطيع تقدير تراكيز في حدود ppb.
- [33] يحدث التفلور الرتبني عندما يفقد الجزيئي كل الطاقة الممتصة.
- [34] من مكونات جهاز الطيف المرئي مصباح الديوتيريوم (D_2).
- [35] تقع الأشعة تحت الحمراء القريبة في المدى 4000-14,000 cm^{-1} .
- [36] الفرق بين الانبعاث الذري والتآلق الذري هو خطوة الإثارة.
- [37] يحدث في جهاز الامتصاص الذري تداخلات طيفية، كهربائية، وحيوية.
- [38] يستخدم جهاز طيف IR للكشف عن الهيروين.
- [39] من العوامل المؤثرة على شدة التفلور تأثير الحرارة والمذاب.
- [40] يعتمد التحليل غير المباشر في الطرق الكهروكيميائية على قياس الخاصية الكهربائية أثناء المعايير.
- [41] مصدر الأشعة في جهاز الامتصاص الذري (AAS) هو مصدر خطي.
- [42] في المعايير التوصيلية يتم قياس التوصيلية مقابل التركيز.
- [43] الفرق بين الانبعاث الذري والتآلق الذري هو خطوة التقدير.
- [44] في المعايرة الطيفية يتم رسم العلاقة بين النفاذية مقابل الحجم.
- [45] في الانبعاث الجزيئي تستخدم حزمة من الأشعة فوق البنفسجية.
- [46] للتحليل باستخدام مطياف تحت الحمراء (IR) يتم تحضير العينة الصلبة بسحقها وعجنها مع ماء مقطر.
- [47] يستخدم جهاز الامتصاص الذري لتقدير المركبات.
- [48] يمكن استخدام كروماتوجرافيا غاز-صلب لتحليل السوائل الحيوية كالدم والبول.
- [49] من أمثلة الخلايا الجلفانية: $Cu^{2+} | Cu || Zn | Zn^{2+}$
- [50] من طرق فصل المواد: الفصل باستخدام خاصية الطفو.
- ثانياً- الحسابات المتعلقة بالتحليل الكيميائي الآلي:

التحليل الكيميائي الآلي

[1] احسب كمّيّة ملح كربونات البوتاسيوم اللازمة لتحضير 1000 ppb لإعداد محلول قياسي من البوتاسيوم في المدى 1-5ppb اللازمة لاستخدامها في قياس عنصر البوتاسيوم في التفّاح الأخضر بجهاز الامتصاص النّوْري.

[2] من أمثلة التّحليل الكميّ المبسطة باستخدام مطيافية تحت الحمراء تحليل مركّب الأسبرين المذاب في الكلوروفورم. يعطي الأسبرين أفضل ذروة لمجموعة الكربونيل C=O حزمة امتطاطيّة عند 1764 cm^{-1} بحيث لا يحدث تداخل مع طيف المذيب. باستخدام خلية كلوريد الصّوديوم 0.1mm لقياس امتصاص محاليل قياسيةّ أظهرت التّنتائج الآتية:

التركيز (mg. ml^{-1}) Concentration	الامتصاص عند 1764 cm^{-1}
0	0.000
15	0.158
40	0.285
65	0.398
90	0.501

وعند تحليل عيّنة مجهولة من الأسبرين وجد أنّ الامتصاصية لمجموعة الكربونيل عند 1764 cm^{-1} تساوي 0.351. جد تركيز العيّنة المجهولة.

[3] تمّت معايرة جهديّة لعيّنة قاعدية بمحلول حمضي قياسي وتمّ الحصول على القيم الآتية:

24	20	18	16	15.	15	14.	13.	13.	12.	12	11	8	4	2	0	الحجم (mL)
				5		5	8	4	5							
93	92	91	89	86	84	80	68	23	13	12	11	9	7	6	5	الجهد (mV)
6	2	1	3	9	2	4	2	7	9	8	2	0	3	4	6	

جد نقطة التّهيّة باستخدام علاقة المشتقة الثانية.

[4] محلول مائيّ حجمه 50 ml ويحتوي على (4.1 mmole, butyric acid) تم رجّه مع 25 ml من الايثر وبعد فصل الطبقتين وتقديره بطريقة المعايرة وجد إن المتبقي من الحمض في الوسط المائي يعادل 0.60 mmole. احسب معدل التوزيع D والنسبة المئوية للاستخلاص %E.

النحلل الكيمائي الآلي

[5] تحت ظروف معينة يمكن استخلاص 66.2% من اليورانيوم من المحلول المائي لحمض النيتريك إلى حجم مساوي من مذيب عضوي معين؛ احسب عدد مرات الاستخلاص اللازمة لاستخلاص 99.5% من اليورانيوم باستخدام حجم مساوي من المذيب العضوي في كل مرة.

[6] افترض أنّ قراءة التفلور لعينة تحتوي على 11.3 ميكروجرام تتراسايكلين / ملّ مصّل هي 39.5% إنفاذيه. احسب قراءة التفلور لعينات تحتوي على 3.5، 5.0، 7.5 ميكروجرام / ملّ من المصل.

[7] في حال تحليل عينة غاز باستخدام مطيافية تحت الحمراء، ماهي العلاقة الرياضيّة المناسبة للتعبير عن امتصاصيّة الغاز للأشعة؟

المصادر

- [1] إبراهيم زامل الزامل، الكيمياء التحليلية: التحليل الآلي، الطبعة الثالثة دار الخريجي للنشر والتوزيع 1998م.
- [2] دونالد. ج. بيترزك و كلايد و. فرانك، ترجمة عبدالمطلب جابر و سليمان سعسع، الطبعة الأولى منشورات مجمع اللغة العربية الأردني، 1884م.
- [3] مؤيد قاسم العباي ومحمد صالح عبد القادر، التحليل الآلي في الكيمياء التحليلية، الطبعة الأولى الدار العلمية الدولية للنشر والتوزيع، 2002.
- [4] الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج، طرق التحليل الكهروكيميائي، المؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني-السعودية، 1429 هـ.
- [5] مواقع الانترنت.
- [6] Christian, Gary D., Analytical Chemistry, seventh edition, University of Washington, Purnendu K. (Sandy), 2014.
- [7] Harvey, D., Modern Analytical Chemistry, first edition, The McGraw-Hill Companies, Inc., 2000.
- [8] Skoog, D. A., Holler F J. and Crouch S. R., Principles of Instrumental Analysis, sixth edition, Thomson Brooks/Cole, USA, 2007.
- [9] Skoog, D. A., West D. M., Holler F J. and Crouch S. R., Fundamentals of Analytical Chemistry, eightieth edition, Thomson Brooks/Cole, USA, 2004.
- [10] Robinson J. W., Frame E.M.S. and Frame G.M., Undergraduate Instrumental Analysis, seventh edition, CRC Press, Taylor & Francis Group, USA, 2014.
- [11] Harris D. C., Exploring Chemical Analysis, fourth edition, W. H. Freeman and Company, USA, 2009.
- [12] Lundanes E., Reubsæet L., Greibrokk T., Chromatography: Basic Principles, Sample Preparations and Related Methods, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany, 2014.
- [13] Monk P., Fundamentals of Electroanalytical Chemistry, John Wiley & Sons Ltd, England, 2005.
- [14] Surat B., Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, Ltd., India, 2004.
- [15] Gauglitz G. and Vo-Dinh T. (Editors), Handbook of Spectroscopy, Vol 1, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.

- [16] Tasumi M. and Sakamoto A. (Editors), Introduction to Experimental Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Practical Methods, Laserwords Private Limited, Chennai, India, 2015.
- [17] Bruno T. J., Handbook of Basic Tables for Chemical Analysis, second edition, CRC Press, LLC, USA, 2003.
- [18] Fifield F.W. and Kealey D., Principles and Practice of Analytical Chemistry, fifth edition, Blackwell Science Ltd, UK, 2000.
- [19] Pavia D.L., Lampman G. M., Kriz G. S., and Vyvyan J.R., Introduction to Spectroscopy, fourth edition, Thomson Brooks/Cole, USA, 2009.

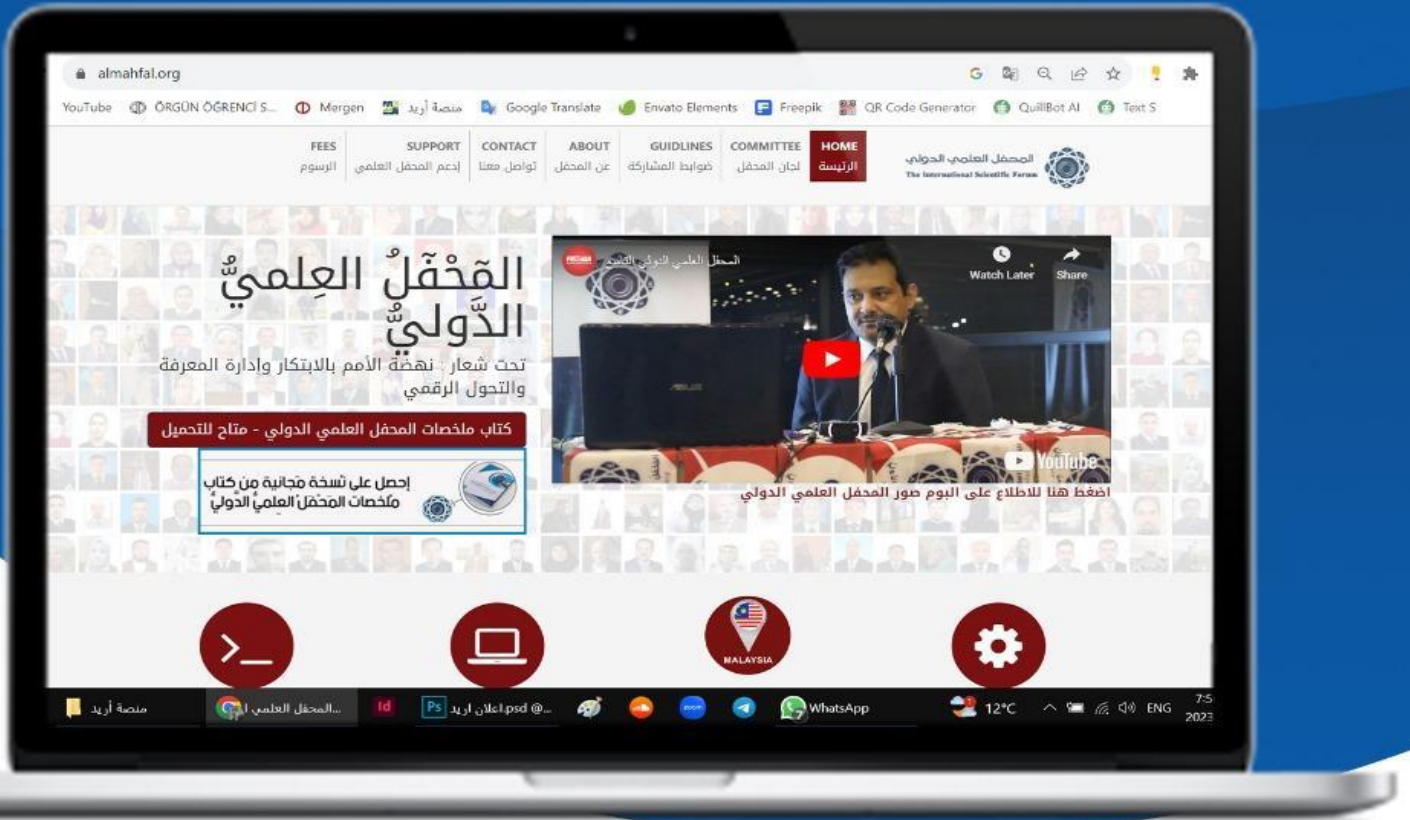
السيرة الذاتية للمؤلف



- أ. مشارك د. عادل أحمد محمد سعيد
- من مواليد 1972م - عدن / اليمن
- بكالوريوس في العلوم والتربية تخصص كيمياء جامعة عدن عام 1996م وماجستير كيمياء بحثة 2007م ودكتوراه 2016م كلية العلوم-عليجار/ الهند.
- التّعيين كمعيد (جامعة عدن) 1997م.
- خبرات تدريسيّة أكثر من 25 سنة: تدريس سيمينارات وعملي ونظري لمساقات كيمياء مختلفة عربي/انجليزي (كيمياء تحليليّة، عامة، غير عضويّة، فيزيائيّة، كيمياء حيويّة..... في (1) جامعة عدن –كليات: التربية، العلوم، الهندسة وكلية العلوم الصحيّة، (2) جامعة العلوم والتكنولوجيا و(3) جامعة ابن خلدون و (4) الجامعة الوطنية.
- عضو إداري في الجمعية الكيمائية اليمنية 1999م- حتّى اليوم.
- عضو في لجنة الدّراسات العليا في قسم الكيمياء 2017م- حتّى اليوم.
- مدير هيئة تحرير مجلّة جامعة عدن الإلكترونيّة 2018م- حتّى اليوم.
- توصيف مساقات كيمياء مختلفة: بكالوريوس، ماجستير ودكتوراه.
- شارك في عدد من الندوات والمؤتمرات العلميّة المحليّة والخارجيّة.
- لديه العديد من الأوراق البحثيّة المنشورة محليًا وخارجيًا.
- أشرف على عدد من طلاب الدّراسات العليا (ماجستير ودكتوراه).
- شارك في نقاش عدد من طلاب الدّراسات العليا (ماجستير كيمياء).
- رئيس قسم الكيمياء – كلية التربية/ جامعة عدن (2018م).
- رئيس قسم الكيمياء – كلية العلوم/ جامعة عدن (2022م).



المحفل العلمي الدولي



يُعد "المحفل العلمي الدولي" وعاءً علميًّا خاصًّا بأعضاء منصة أريد، يستوعب ما يمكنهم القيام به من أنشطة وفعاليات علمية، وثقافية، وفكرية، وتواصلية، تُحقِّق الفائدة للمنصة وأعضائها في ضوء ما أقرّه أعضاء اللجنة التحضيرية لهذا المحفل من قيم، ورسالة، ورؤية.

منصة أريد العلمية

ARID Scientific Platform



منصة أريد هي منظمة غير ربحية تتيح التسجيل المجاني لتحقيق أهداف علمية متعددة الأوجه. تم تأسيسها من قبل باحثين وخبراء مهتمين بتطوير البحث العلمي.

مقرات المنصة: بريطانيا - ماليزيا - العراق - تركيا (13467806) ARID SCIENTIFIC LTD
All rights reserved - Address: 128 City Road, London, EC1V 2NX

● WWW.ARID.MY للتسجيل مجاناً في المنصة



Arid



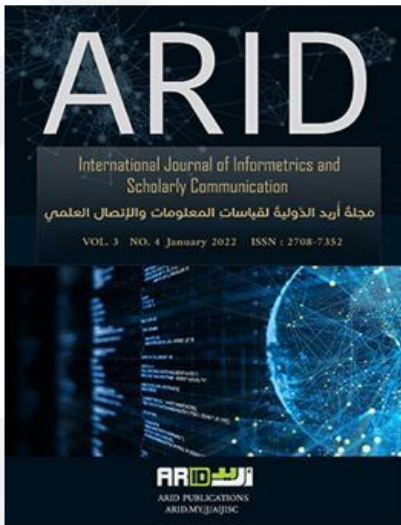
Arid

مجلات أريد الدولية

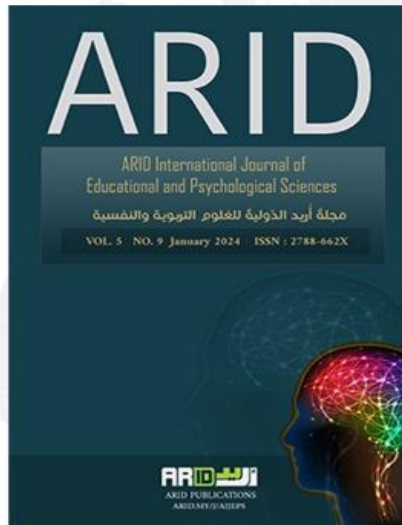
مجلات علمية تهدف الى الرقي بالمستوى العلمي
لناطقين باللغة العربية

WWW.ARID.MY

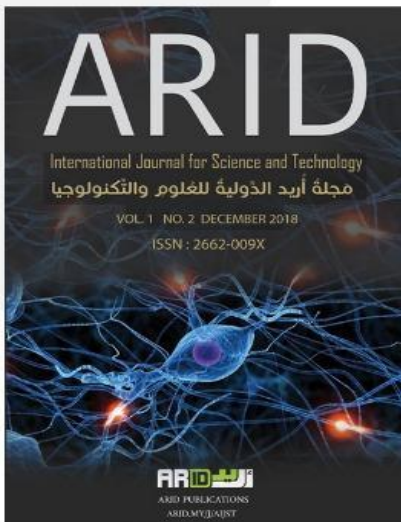
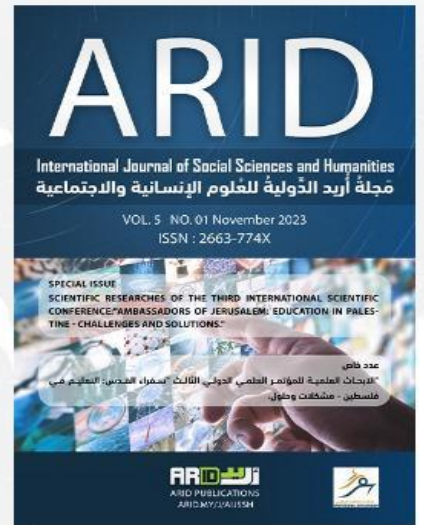
مجلة أريد الدولية لقياسات
المعلومات والاتصال العلمي



مجلة أريد الدولية للعلوم
التربوية والنفسية



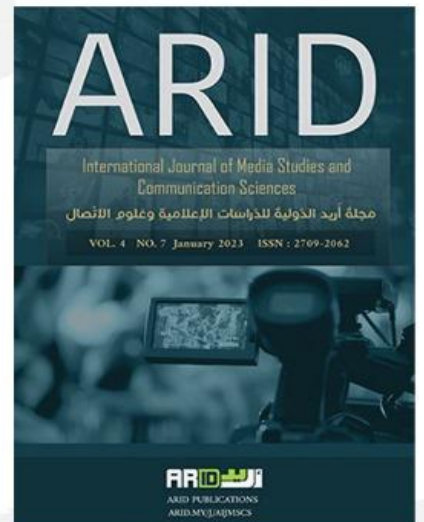
مجلة أريد الدولية للعلوم
الإنسانية والاجتماعية



مجلة أريد الدولية للدراسات
الإعلامية وعلوم الإتصال

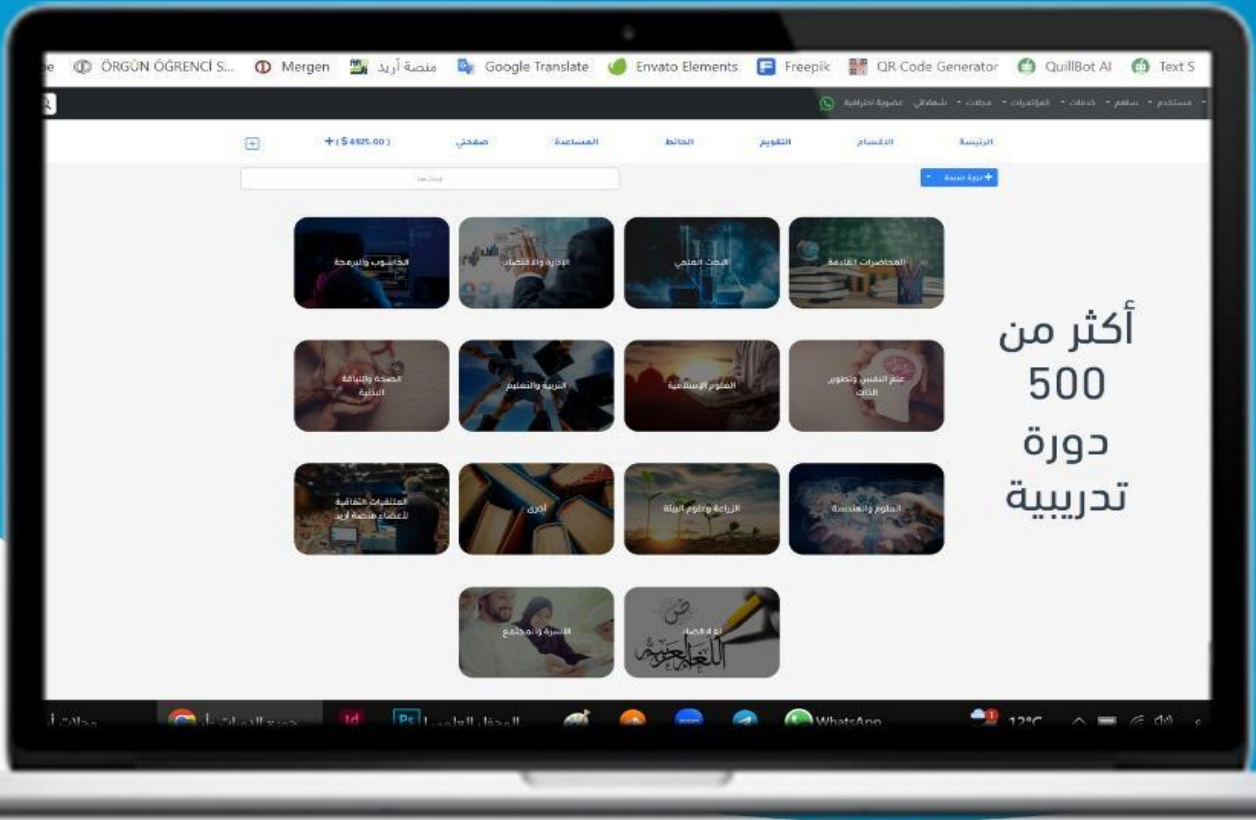


مجلة أريد الدولية للعلوم
والتكنولوجيا



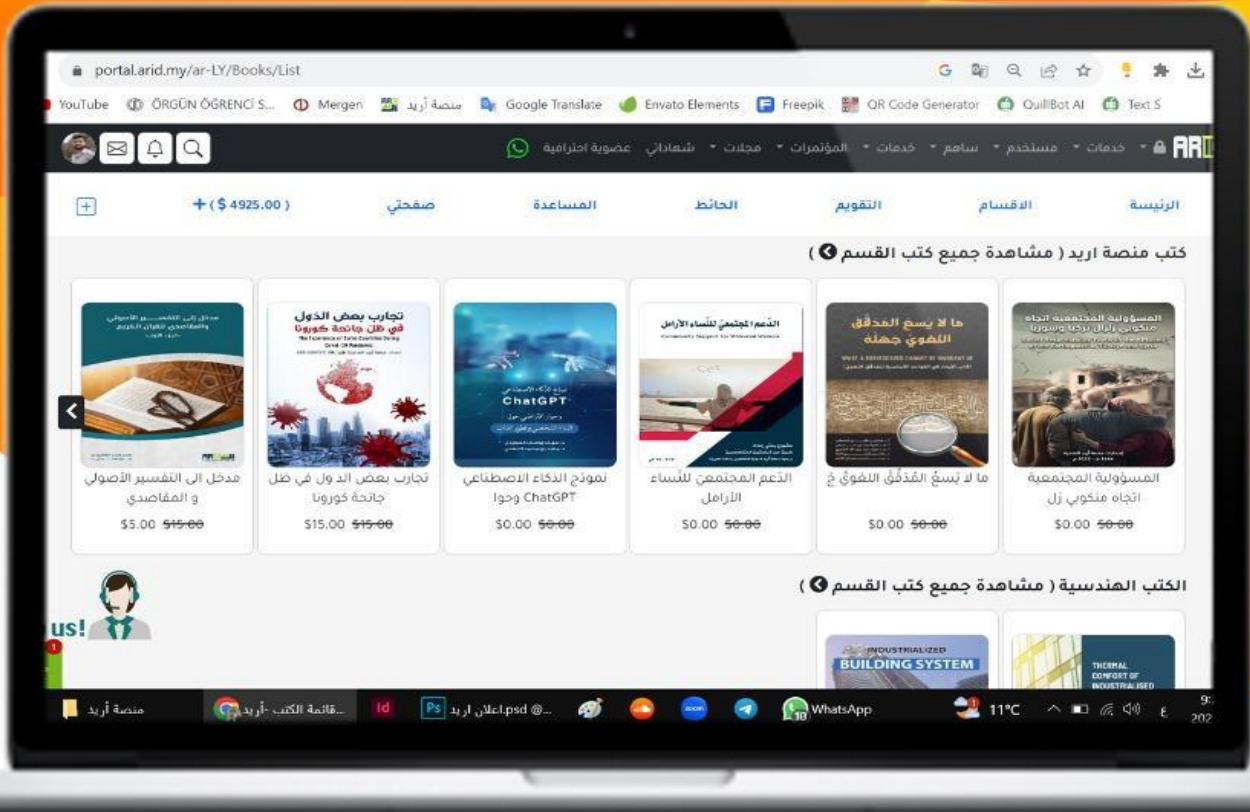
نظام عليم للتعليم الالكتروني في منصة أريد العلمية

أكثر من 500 دورة تدريبية ومحاضرة علمية



المكتبة الرقمية في منصة أريد

مكان واحد لجميع إصدارات أريد العلمية



تجربتي في التأليف
مع اشرف العزوي
[كتاب اصدار في مطبعة (مترجم)
بر طه احمد العزوي
بمبادرة اريد العلمية رابطة اريد
الرقمية
www.arid.my
9789953000000

تجربتي في التأليف
\$5.00 ~~\$10.00~~

استراتيجيات
التسويق الالكتروني
العلمي والتجربة العملية
في التسويق والتجارة الالكترونية
المؤلف: اشرف العزوي
الطبعة الاولى
www.arid.my
9789953000000

استراتيجيات تسويق
أنماط
الفهم الخطأ
\$10.00 ~~\$15.00~~

كيف تُؤلف كتاباً في 10 أيام ؟
مكتبة تولف مكتاباً
في عشرة أيام ؟
www.arid.my
9789953000000

كيف تُؤلف كتاباً في 10 أيام ؟
\$10.00 ~~\$15.00~~

المسؤولية الجنائية
الناشئة عن الجرائم الإلكترونية
www.arid.my
9789953000000

المسؤولية الجنائية
عن الجرا
\$5.00 ~~\$10.00~~

سيكولوجية الألوان
www.arid.my
9789953000000

سيكولوجية الألوان
\$5.00 ~~\$10.00~~

الإنسانيات الرقمية
والأبحاث العلمية
www.arid.my
9789953000000

كتاب الانسانيات الرقمية
والبحوث الع
\$5.00 ~~\$15.00~~

الموقع الرسمي للمكتبة الرقمية

portal.arid.my/ar-LY/Books/List



أريد
Arabic Researcher ID

WWW.ARID.MY

أوسمة منصة أريد العلمية

سجل في منصة أريد العلمية واحصل على الأوسمة العلمية مع الشواهد وكتب التأييد

التحليل الكيميائي الآلي

Instrumental Chemical Analysis

د. عادل أحمد محمد سعيد

يغطي الكتاب تقريبا كل ما يحتاجه الطالب الجامعي في علم التحليل الآلي بطريقة حديثة وواضحة وسلسلة، يستطيع الطالب الجامعي الاستفادة منه بشكل كامل، حيث يعرض الكتاب الطرق والأجهزة الضرورية في علم التحليل الكيميائي الآلي الذي استخدمت فيه المعادلات والأشكال والرسوم التوضيحية الملونة وصور الأجهزة الحديثة المستخدمة في التحليل الآلي التي تسهل للطالب قراءتها ومتابعتها وفهمها من دون أي تعقيدات كثيرة، وهي التي غالبًا ما يواجهها الطلاب عند قراءتهم للكتب الجامعية وخاصة المتخصصة في علوم الرياضيات والعلوم التطبيقية والهندسية التي تأتي معظمها بالأسلوب الكثيف والمعقد هذا الكتاب يمكن تدريسه في الكليات العلمية المختلفة لجامعة عدن إلى جانب كلية العلوم كليات التربية والصيدلة والزراعة والهندسة الكيميائية والبيئية.