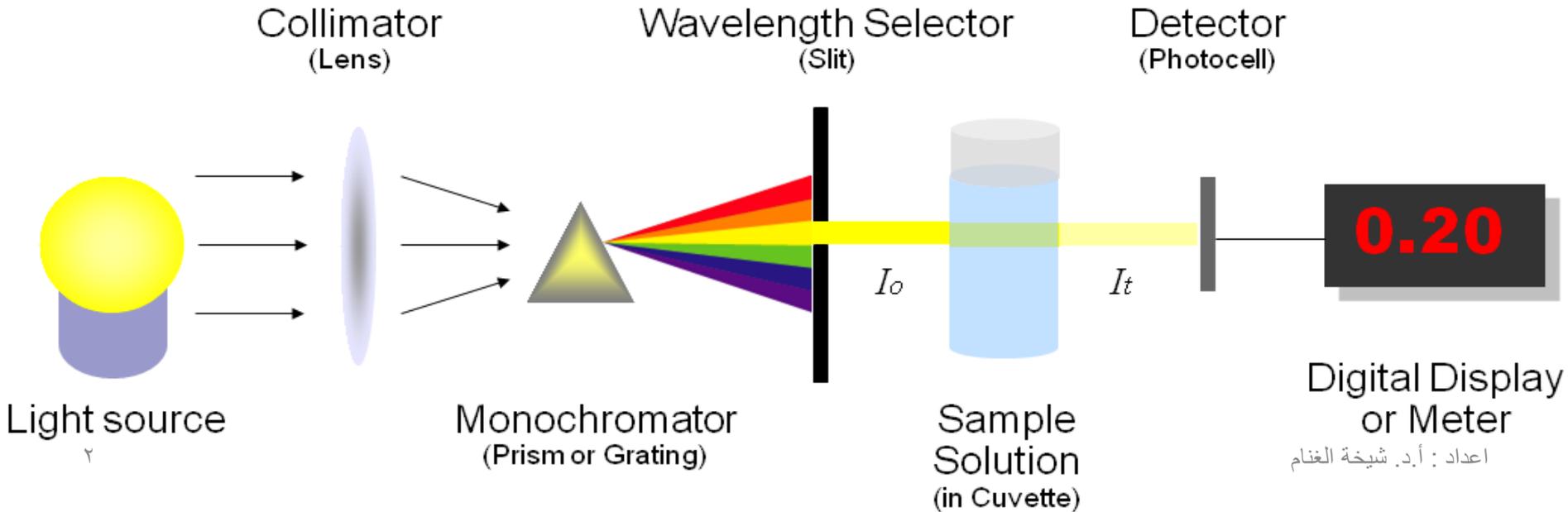


الفصل الثاني: طرق الامتصاص الجزيئي في المجال المرئي و فوق البنفسجي

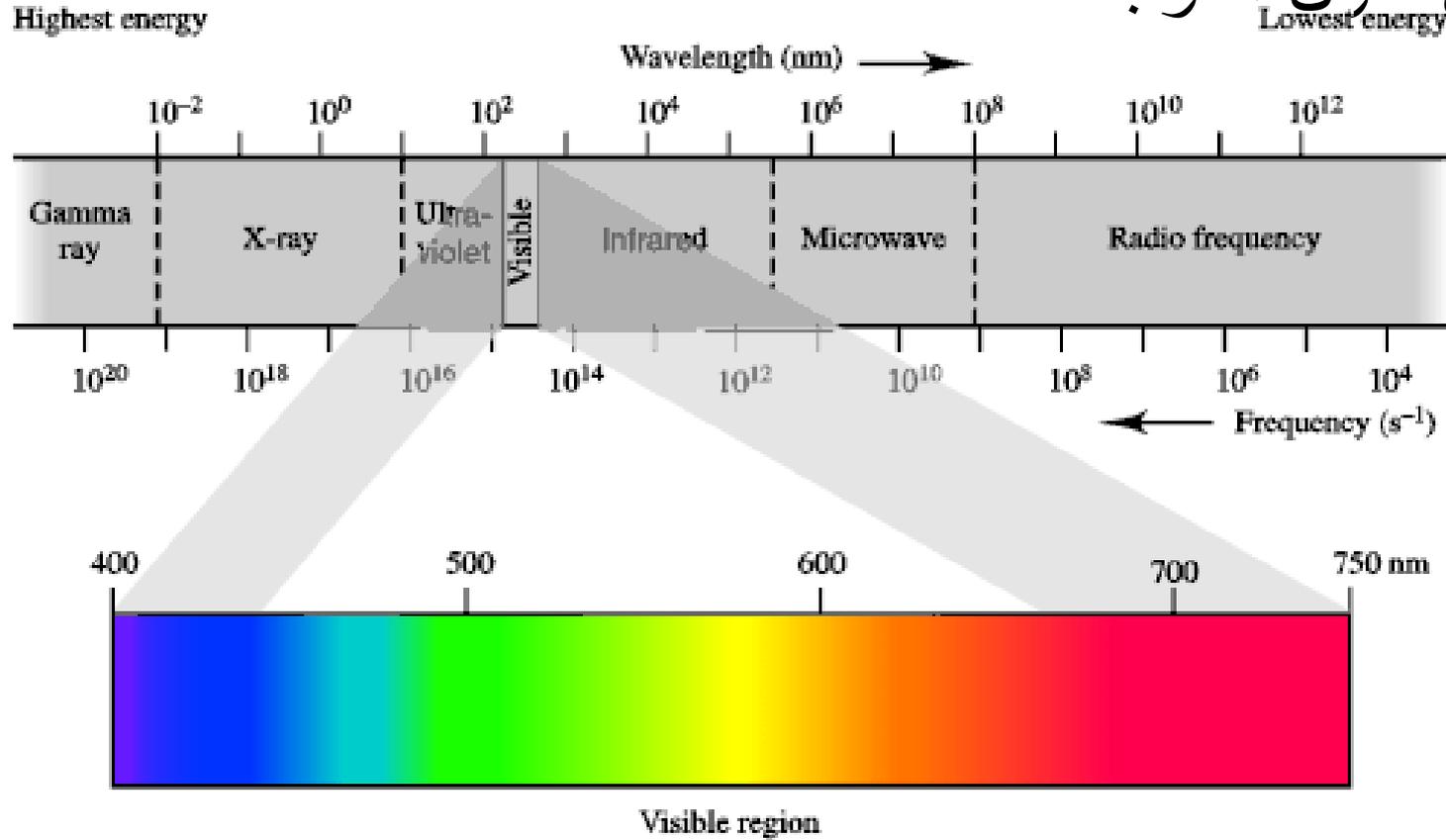
Chapter II: Ultraviolet-Visible Molecular Spectrophotometry



- تعتمد هذه الطرق على امتصاص الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية بواسطة جزيئات المادة في المحلول و يتناسب هذا الامتصاص تناسب طردي مع تركيز المادة
- تستخدم طريقة الامتصاص الجزيئي للطيف المرئي في تحليل المواد الملونة بناء على امتصاصها للأشعة المرئية
- تستعمل طريقة الامتصاص الجزيئي للطيف فوق البنفسجي في تحليل المواد التي تمتص في المجال فوق البنفسجي



- يتكون الضوء المرئي من عدة ألوان و كل لون له مداً معيناً من طول الموجة

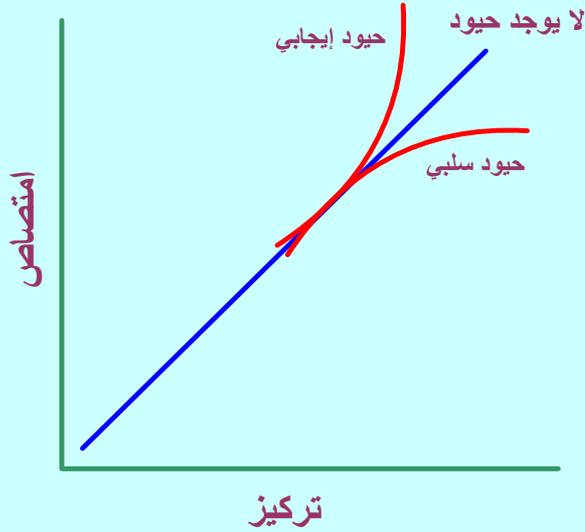


- يعتمد لون مادة ما على امتصاصها للون معين من ألوان الضوء المرئي و نفاذها لبقية الالوان

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

- يعتمد امتصاص الأشعة في المجال المرئي و فوق البنفسجي على عدد و طريقة ترتيب الإلكترونات الرابطة لجزيئات و أيونات المادة الماصة.
- لون المركبات العضوية الملونة ناتج عن وجود بعض المجاميع التساهمية غير المشبعة (حاملات الألوان).

أهم علاقة رياضية في التحليل الطيفي الكمي



- قانون بيير-لامبرت: يتناسب الإمتصاص طردياً مع تركيز المحلول ومع طول مسار الأشعة داخل المحلول .

$$A \propto l$$

$$A \propto C$$

- ودمج العلاقتين ينتج قانون بيير-لامبرت

$$A = \epsilon l C$$

$$A = a l C$$

- عند التعبير عن التركيز بوحدة (ppm or mg L⁻¹) و عن طول مسار الضوء بوحدات (cm) فإن a يعرف بمعامل الإمتصاص (absorptivity) وهو مميز للمادة عند ظروف معينة ووحدته L mg⁻¹ cm⁻¹.

- و عند التعبير عن التركيز بالمولية (mol L⁻¹) و عن طول مسار الضوء بوحدات (cm) فإن ε يعرف بمعامل الإمتصاص الجزيئي (Molar absorptivity) وهو مميز للمادة عند ظروف معينة ووحدته L mol⁻¹ cm⁻¹. وكلما كانت قيمة (ε) كبيرة كلما كانت الطريقة أكثر حساسية وبهذا يمكن تقدير تراكيز مخففة جداً من المادة المجهولة كذلك فان قيمته مميزة للمادة عند طول موجة معينة..

- ويراعي أن الإمتصاص عديم الوحدة (A is dimensionless)

النفاذية والإمتصاص

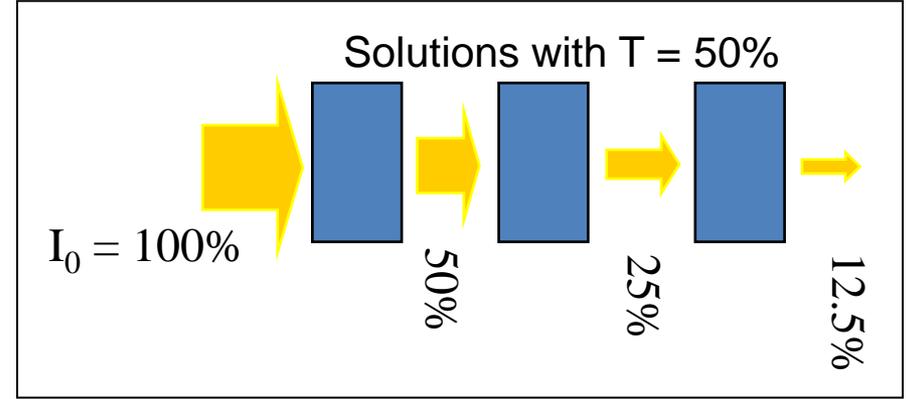
هناك دالتان تربطان تركيز المادة مع شدة الضوء قبل (I_0) وبعد (I_t) تفاعل الضوء مع المادة وهاتان الدالتان هما النفاذية (Transmittance, T) والإمتصاص (Absorbance, A).

$$I_0 = I_a + I_t$$

$$T = \frac{I_t}{I_0}$$

$$\%T = 100T = 100 \frac{I_t}{I_0}$$

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I_t} = \log \frac{1}{T} = 2 - \log(\%T)$$

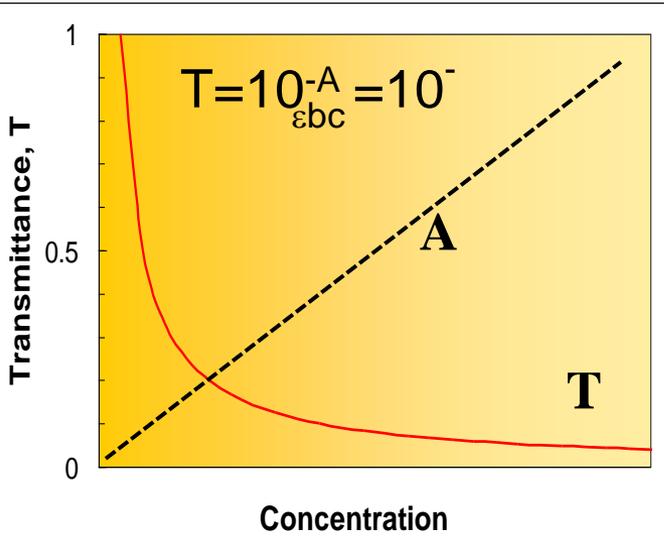


- إذا لم تمتص المادة أي ضوء فإن ($I_t = I_0$, $A = 0$, and $\%T = 100\%$)
- إذا امتصت المادة ٩٠% من الضوء الساقط عليها فسوف ينفذ ١٠% وفي هذه الحالة فإن

$$T = I_t / I_0 = 10 / 100 = 0.1 \quad \text{and} \quad A = -\log T = -\log 0.1 = 1$$

- إذا امتصت المادة ٩٩% من الضوء الساقط عليها فسوف ينفذ ١% فقط وفي هذه الحالة فإن

$$T = I_t / I_0 = 1 / 100 = 0.01 \quad \text{and} \quad A = -\log T = -\log 0.01 = 2$$



$$A = \log I_o/I_t = -\log I_t/I_o = -\log T = \epsilon l C$$

نستنتج مما سبق أن:

- كمية 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 و قلت النفاذية

(قانون بير)

كلما زاد طول مسار الأشعة داخل المحلول كلما زاد الامتصاص

(قانون لامبرت)

كلما زاد احتمال الانتقال الإلكتروني كلما زاد الامتصاص

احسبي امتصاص محلول اذا عرفت ان النسبة المئوية
لنفاذية ذلك المحلول $T = 89\%$ عند 500nm

$$T = 0.89$$

$$A = -\log T$$

$$= -\log 0.89$$

$$= 0.05$$

محلول ذو تركيز 4.5 ppm (4.5 mg/l) لمادة ملونة يعطي امتصاص $A = 0.3$ عند 520nm وباستخدام وعاء ذو مسار داخلي $l = 2\text{cm}$. احسبي معامل الامتصاص a

$$A = a l C$$

$$a = A / l C$$

$$= 0.3 / (2 \text{ cm})(4.5 \text{ mg/l})$$

$$= 3.3 \times 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

لنفترض ان لديك محلول لمادة ما يعطي امتصاص

$A = 0.2$ عند 510nm وفي وعاء ذو مسار

$l = 1\text{cm}$ فإذا كان معامل الامتصاص الجزيئي

يساوي

$\epsilon = 10 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ فاحسبي تركيز المحلول

$$A = \epsilon l C$$

$$C = A / \epsilon l = 0.2 / (10 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}) (1\text{cm})$$

$$= 2 \times 10^{-2} \text{ M}$$

لديك محلول للبرمجينات مجهول التركيز C_u و يعطي امتصاص $A_u = 0.5$ وباستخدام وعاء عينة ذو مسار مجهول. فاذا عرفت ان محلول اخر للبرمنجنات ذو تركيز $C_s = 1.0 \times 10^{-4} M$ يعطي امتصاص $A_s = 0.2$ وباستخدام نفس الوعاء فاحسبي التركيز المولاري للمحلول المجهول

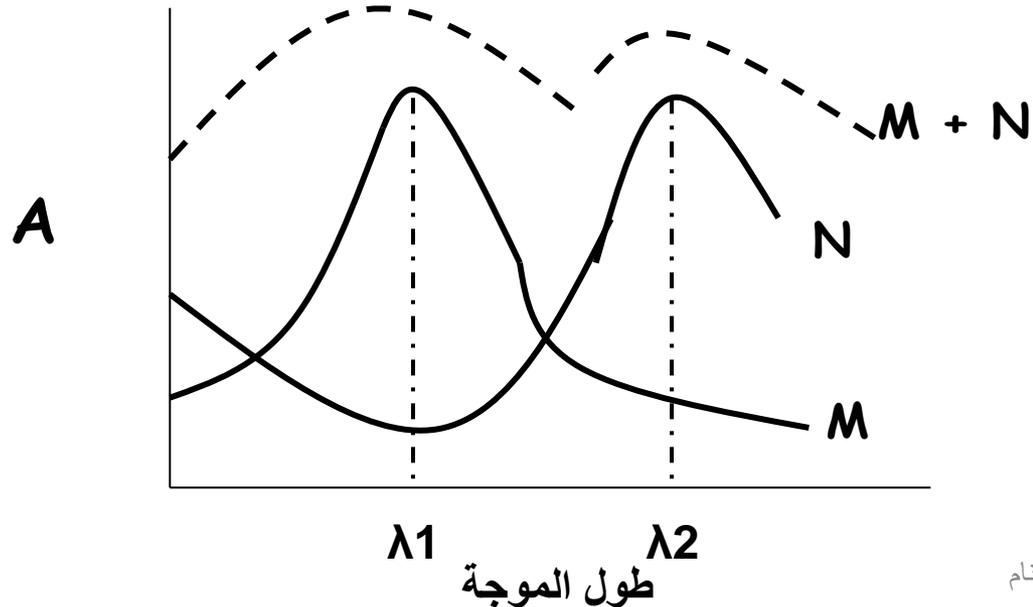
$$\frac{A_u}{A_s} = \frac{\epsilon l C_u}{\epsilon l C_s} = \frac{C_u}{C_s} \quad C_u = \frac{A_u}{A_s} C_s$$

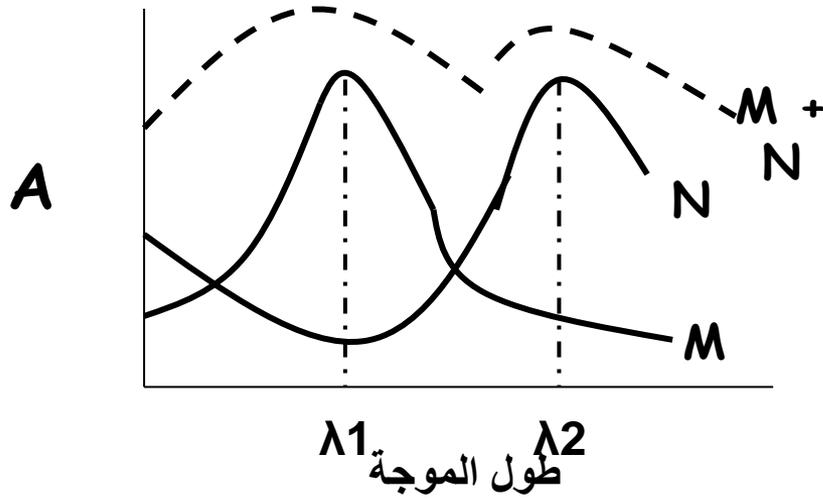
$$C_u = (0.5/0.2) \times 1 \times 10^{-4} M$$

$$= 2.5 \times 10^{-4} M$$

تحليل مخلوط مكون من مادتين

- يسهل التحليل اذا وجد طول موجة تمتص عندها فقط احدى المادتين و طول موجة اخرى تمتص عندها فقط المادة الاخرى
- يصعب تحليل المخلوط عندما يتداخل طيف المادتين وفي هذه الحالة نلجأ لمعادلتين من الدرجة الأولى في مجهولين وبحلها 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 ϵ^1_M ، ϵ^1_N ، ϵ^2_M ، ϵ^2_N عن طريق تحضير محاليل قياسية لكل من M و N كل على انفراد

A_1 و A_2 يحصل عليهما من القياس

C_M و C_N مجهولان

وبقياس قيم (A_1, A_2) يمكن حساب التراكيز المجهولة (C_N, C_M) فقط اذا كان لدينا معرفة سابقة بقيم $(\epsilon_{1M}, \epsilon_{1N}, \epsilon_{2M}, \epsilon_{2N})$ وهذه القيم الأربعة يمكن معرفتها عن طريق :

[١] تحضير محول قياسي للمادة N ثم قياس امتصاص هذا المحلول (A_1, A_2) عند (λ_1, λ_2) ثم التعويض في قانون بيير ، [٢] تكرار الخطوة السابقة مع محول قياسي للمادة M

ولتوضيح هذه العملية انظر المثال التالي:

احسب تركيز كلا من الصبغتين (Y, Z) في مخلوط لهما إذا علمت أنه عند قياس امتصاص محلولين لهما كل على انفراد ومن ثم قياس امتصاص مخلوط للصبغتين باستخدام نفس الوعاء حصلنا على النتائج التالية:

	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
Mixture (Y+Z)		0.957	0.559

نفرض أن مسار الضوء في الخلية = ١ سم $(\therefore \epsilon = A/C)$

	التركيز	$A_{475 \text{ nm}}$	$\epsilon_{475 \text{ nm}}$	$A_{670 \text{ nm}}$	$\epsilon_{670 \text{ nm}}$
Y	$1 \times 10^{-4} \text{ M}$	1.64	1.64×10^4	0.399	3.99×10^3
Z	$1 \times 10^{-4} \text{ M}$	0.387	3.87×10^3	0.642	6.42×10^3

وبالتعويض في المعادلتين من الشريحة رقم ٣٣ نجد أن:

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

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

ويمكن حل المعادلتين السابقتين معا بضرب المعادلة الأولى في ٦٤٢٠ والقسمة على ٣٨٧٠

فنحصل على المعادلة رقم (٣)

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

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 مثلا نجد أن

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

مثال ٢-٥ : يتفاعل كل من عنصر التيتانيوم (Ti) والفاناديوم (V) مع فوق أكسيد الهيدروجين في وجود حمض البيركلوريك ليعطي معقدين ملونين . فإذا أخذت ٥ ملجم من كل من هذين العنصرين كل على انفراد وعولجوا بالطريقة المذكورة في دورق عياري سعته ١٠٠ مل (محاليل قياسية). وإذا أذيب ١ جم من سبيكة

	$A_{410 \text{ nm}}$	$A_{460 \text{ nm}}$
Ti	0.76	0.513
V	0.185	0.250
السبيكة	0.715	0.657

تحتوي على التيتانيوم والفاناديوم وعولجت أيضا بنفس الطريقة . وكانت قيم الإمتصاص للمحاليل الثلاثة عند (410, 460 nm)

في وعاء ذو مسار ١ سم كالتالي:

فاحسب النسبة المئوية لكل من التيتانيوم والفاناديوم في العينة ؟

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

وبالتعويض في المعادلتين من الشريحة رقم ٣٣ نجد أن:

$$\text{at } 410 \text{ nm} \therefore A_1 = \epsilon_{1\text{Ti}} l C_{\text{Ti}} + \epsilon_{1\text{V}} l C_{\text{V}} \quad \therefore 0.715 = 730.8 C_{\text{Ti}} + 188.4 C_{\text{V}} \quad (1)$$

$$\text{at } 460 \text{ nm} \therefore A_2 = \epsilon_{2\text{Ti}} l C_{\text{Ti}} + \epsilon_{2\text{V}} l C_{\text{V}} \quad \therefore 0.657 = 493.3 C_{\text{Ti}} + 254.6 C_{\text{V}} \quad (2)$$

ويمكن حل المعادلتين السابقتين معا بضرب المعادلة الأولى في 254.6 والقسمة على 188.4

فنحصل على المعادلة رقم (٣)

$$\therefore 0.96624 = 987.6 C_{Ti} + 254.6 C_V \quad (3)$$

وبطرح المعادلة (2) من (3) نحصل على

$$\therefore 0.30924 = 494.3 C_{Ti} \quad (وإذا ظهرت إشارة سالبة إذا هناك خطأ ما) \quad \therefore C_{Ti} = 6.26 \times 10^{-4} M$$

وبالتعويض في المعادلة 1 مثلاً نجد أن

$$\therefore C_V = 1.37 \times 10^{-3} M$$

$$\text{Since } M = [\text{gm}/(\text{At wt} \cdot V_L)]$$

$$\therefore \text{gm} = M \times \text{At Wt} \times V_L$$

$$\therefore \text{gm (Ti)} = 6.26 \times 10^{-4} \times 47.9 \times 0.1 = 2.97 \times 10^{-3}$$

$$\therefore \% \text{ Ti} = 100 \times 2.97 \times 10^{-3} / 1 = 0.3\%$$

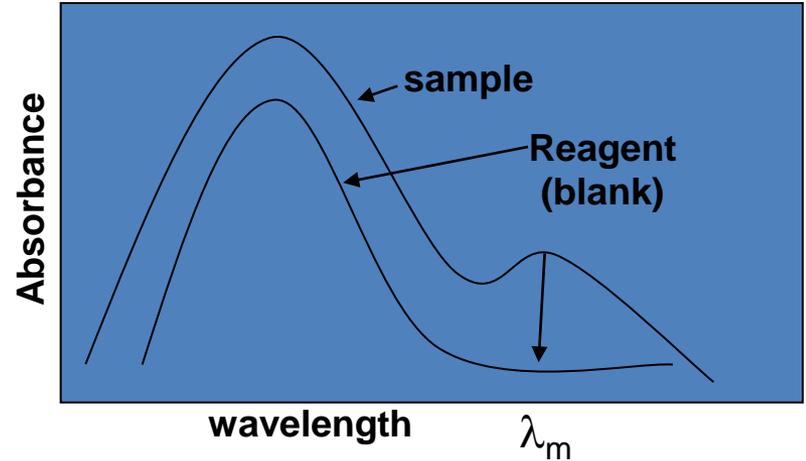
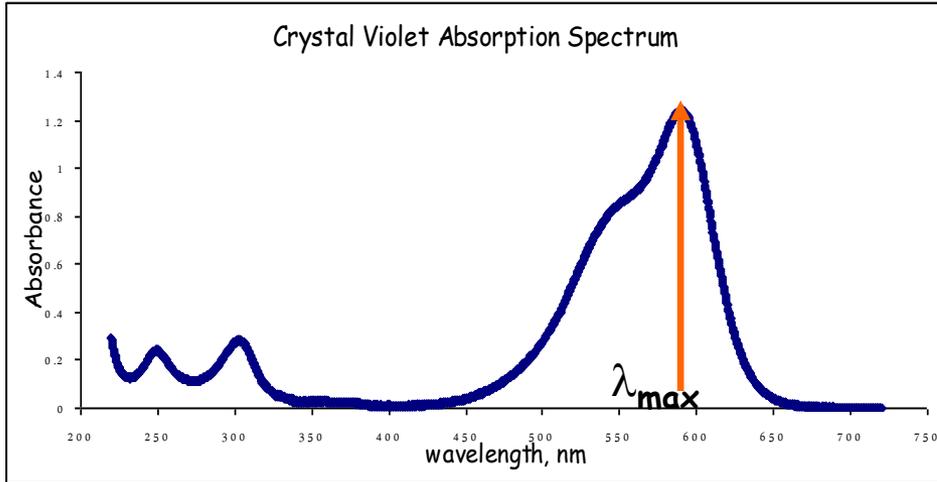
$$\therefore \text{gm (V)} = 1.37 \times 10^{-3} \times 50.94 \times 0.1 = 6.98 \times 10^{-3}$$

$$\therefore \% \text{ Ti} = 100 \times 6.98 \times 10^{-3} / 1 = 0.7\%$$

λ_{\max} - wavelength where maximum absorbance occurs

كيف نختار الطول الموجي المناسب (λ_{\max}):

- ١- تفضل القمم في الجال المرئي عن القمم في المجال فوق البنفسجي
- ٢- تفضل القمم ذات قيم الإمتصاص الأكبر
- ٣- تفضل القمم التي عندها إمتصاص البلائك أقل ما يمكن
- ٤- تفضل القمم غير الحادة عن القمم الحادة



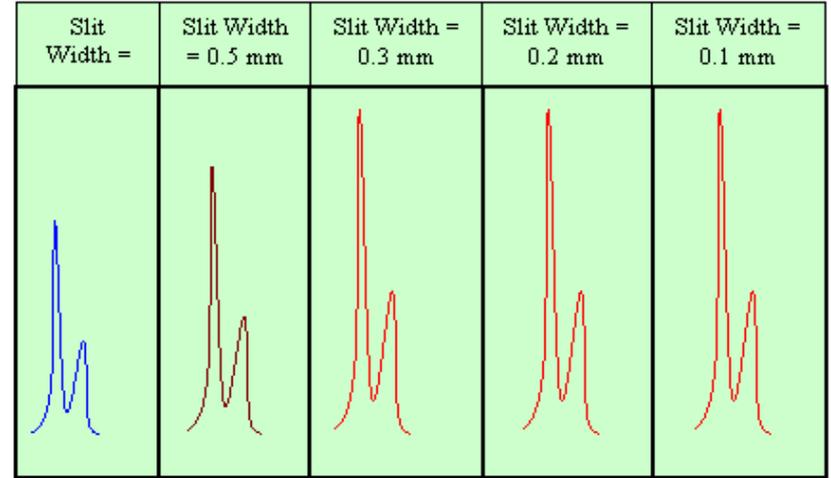
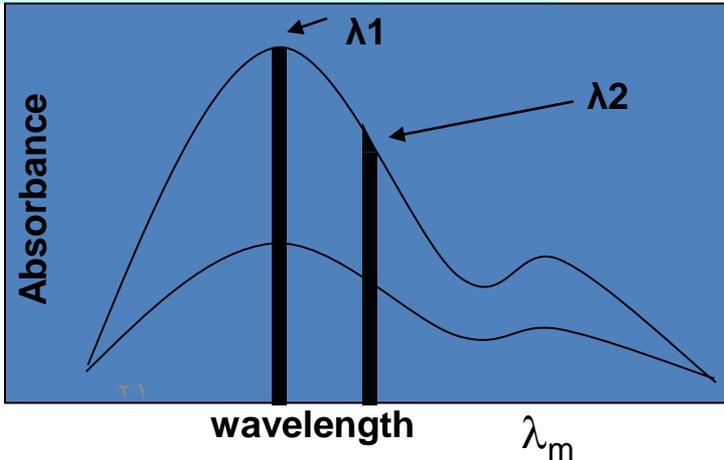
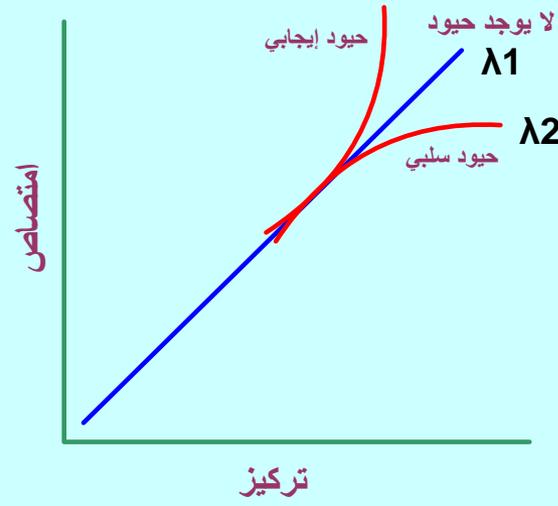
قصور طرق التحليل الطيفي

ما هي أسباب الحيود عن قانون بيير Deviation from Beer's Law:

١- الحيود الآلي Instrumental Deviation بسبب: (أ) الأخطاء الناتجة عن انعكاس وتشتت جزء من الأشعة على جدران كلا من الخلية و المقدر و تغير شدة أشعة المصدر و يمكن تلافيها باستخدام جهاز ثنائي الحزمة.

(ب) العرض الطيفي للممر (حيود سلبي)

(ج) استخدام أشعة متعددة الطول الموجي (حيود ايجابي)

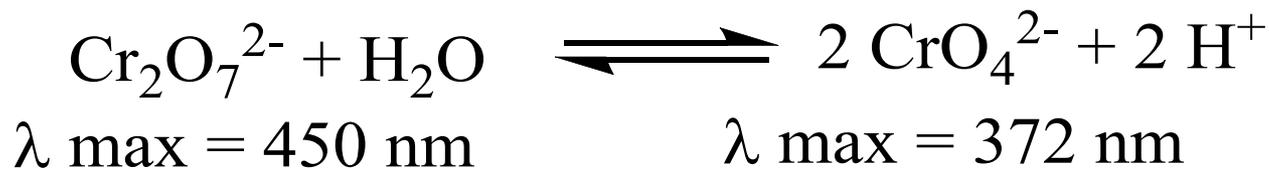


Wavelength

٢- الحيوذ الكيمياءى Chemical Deviation

يحدث بسبب عمليات كيمياءية مثل التفكك أو الاتحاد أو تكوين مركبات معقدة التركيب أو تفاعل المذاب مع المذيب ، ... الخ. فمثلا (أ) التغير فى التركيب الكيمياءى للجزئ مع التغير فى التركيز مثل عند تقدير الحديد الثلاثى بواسطة الثيوسيانات لتكوين FeSCN^{2+} , $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$ يمكن تلافى تكون عدة مركبات معقدة باستخدام كمية زائدة من عامل التعقيد.

(ب) الداىكرومات بتغيير الرقم الهيدروجينى تتحول للكرومات ذات الإمتصاص المختلف و لتلافى ذلك لابد أن يكون الوسط حمضى قوى أو قاعدي قوى.

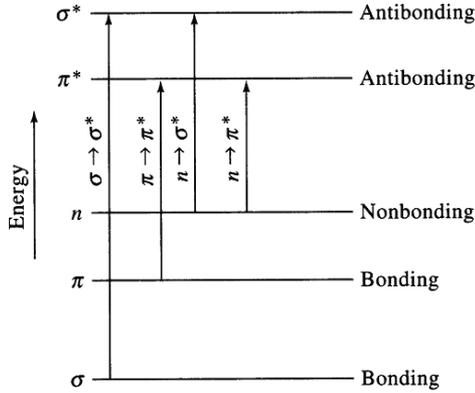


□ ماذا يحدث للأشعة الممتصة (What happened to absorbed radiation)؟

فترة نصف العمر للجزيئات المثارة غالبا ما يكون قصيرا للغاية ، حيث يعود معظم هذه الجزيئات للحالة الأرضية بفقد طاقة الاثارة في صورة حرارة عن طريق اهتزازات وتصادمات بين الجزيئات ، وكمية الحرارة المنطلقة غالبا ما تكون صغيرة للغاية ولهذا لا نشعر بالحرارة بسهولة . ثم تمتص الجزيئات في الحالة الأرضية قدرا من الضوء مرة ثانية وتتكرر العملية بصورة لا نهائية وهذا يفسر لماذا نرى بعض المواد ملونة .

□ العلاقة بين التركيب الجزيئي وامتصاص الأشعة (Electronic spectra and molecular structure):

يتم امتصاص الطاقة نتيجة انتقالات الكترونية من النوع

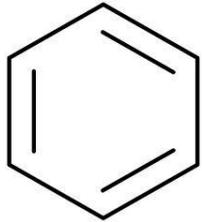


$\sigma-\sigma^*$	<	$\pi-\pi^*$	<	$n-\pi^*$
طاقة عالية		طاقة متوسطة		طاقة أقل
Far UV		UV		Visible

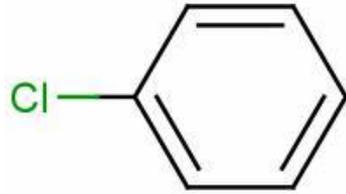
* المجموعات الفعالة ($C=C, C=O, C\equiv C, \dots$) المسؤولة عن الإمتصاص في الجزيء والتي تحتوي على الكترونات من النوع (n, π) تسمى بحاملات الألوان (chromophores). ويسمى الجزيء الذي يحتوي على هذه المجموعات بالـ (chromogen). وتعتمد طول الموجة و تزداد شدة الإمتصاص بوجود تباديل متعاقب ($Conjugation, C=C-C=C$) ، وبنوع المذيب ، وبوجود مجموعات استبدال قريبة من موقع حاملة اللون. والمجموعات التي لا تمتص بنفسها في منطقة (UV, visible) ولكنها تزيد من إمتصاص حاملات الألوان أو تسبب إزاحة في الطول الموجي لامتصاص حاملات الألوان تسمى مزيادات الألوان (auxochromes) مثل مجموعات ($-X, -OH, -NH_2$) والتي تحمل جميعها الكترونات حرة (n) يمكن أن تتبادل مع الالكترونات من نوع (π) في حاملات الألوان.

Chromophore	Example	Excitation	λ_{\max} , nm	ϵ	Solvent
C=C	Ethene	$\pi \rightarrow \pi^*$	171	15,000	hexane
C \equiv C	1-Hexyne	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10,000	hexane
C=O	Ethanal	$n \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$	290 180	15 10,000	hexane hexane
N=O	Nitromethane	$n \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$	275 200	17 5,000	ethanol ethanol
C-X X=Br X=I	Methyl bromide Methyl iodide	$n \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \sigma^*$	205 255	200 360	hexane hexane

- المركبات العطرية مثل الهيدروكربونات غير المشبعة التي تحتوي على روابط مضاعفة متبادلة تمتص في مجال UV .



200 nm



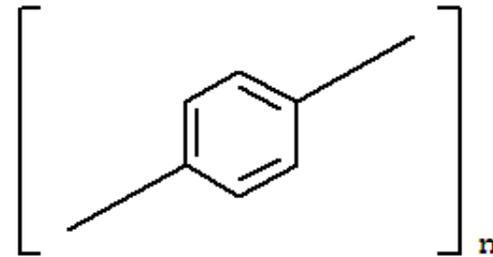
255 nm

يزداد الامتصاص



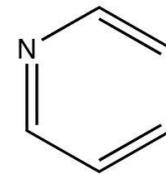
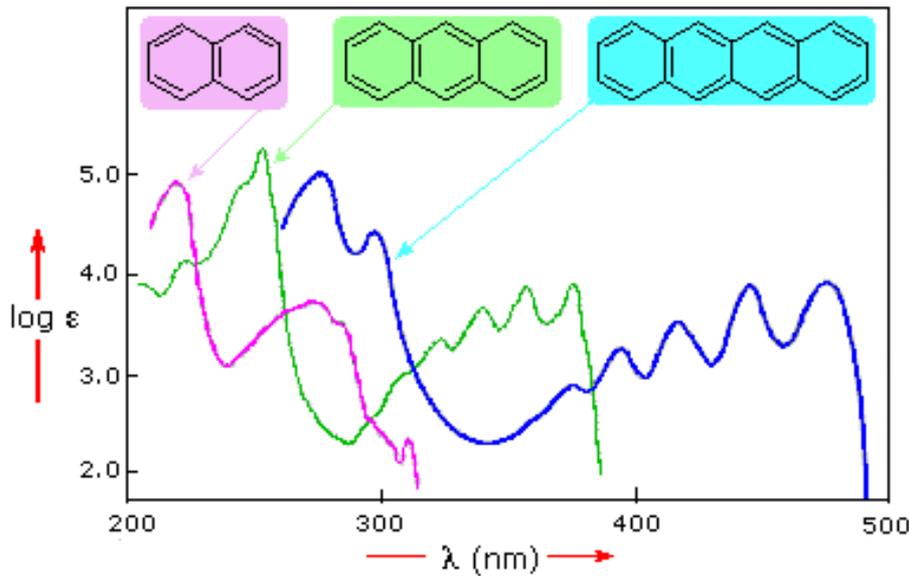
Polyphenyl para-linked

بزيادة n تزيد طول الموجة و شدة الامتصاص

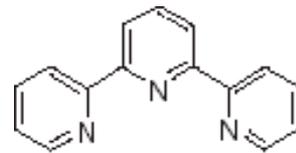


Polyphenyl meta-linked

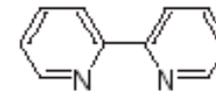
بزيادة n يزيد الامتصاص فقط



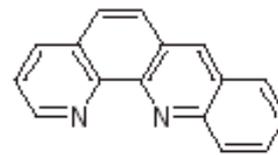
Pyridine



1 (tpy)



2 (bpy)



3

وبناء على ما سبق يكون لدينا أربعة أنواع من التغيرات :

- ❖ (bathochromic shift): إزاحة قمة الامتصاص لطول موجي أكبر (زيادة قيمة λ_{max}).
- ❖ (hypsochromic shift): إزاحة قمة الامتصاص لطول موجي أقصر (نقصان قيمة λ_{max}).
- ❖ (hyperchromic): زيادة في قيمة الامتصاص (A) وبالتالي زيادة في قيمة معامل الامتصاص الجزيئي (ϵ).
- ❖ (hypochromic): نقصان في قيمة الامتصاص (A) وبالتالي نقصان في قيمة معامل الامتصاص الجزيئي (ϵ).

□ هل يمكن تقدير بعض الأيونات أو المواد التي لا تمتص في منطقة الضوء المرئي أو فوق البنفسجي ؟

نعم يمكن ذلك ببساطة عن طريق تحويل هذه المواد غير الملونة لمشتقات أخرى ملونة مثل تفاعل الحديدك (أيون فلزي) غير الملون مع الثيوسانات (ليجاندا أو لاقط) غير الملونة لينتج معقد فلزي ملون تتناسب شدة امتصاصه مع تركيز الحديد غير الملون. وهناك ملايين الأمثلة !

□ لماذا تمتص بعض المعقدات الفلزية الضوء وتبدو ملونة ؟ يرجع ذلك لواحد أو أكثر من الأسباب التالية :

- 1- إثارة الأيون الفلزي و حدوث انتقالات الكترونية من النوع (d-d or f-f) والتي تزداد احتمالاتها في وجود الليجاندا . مثل المحاليل المائية للنحاس (أزرق) والكوبالت (وردي) والنيكل (أخضر) وغيرها ... [$\epsilon = 1-10^2$]
- 2- إثارة اللاقط أو الليجاندا العضوي و حدوث انتقالات الكترونية من النوع ($\pi-\pi^*$ or $n-\pi^*$) والتي تزداد احتمالاتها في وجود الأيون الفلزي . [$\epsilon = 10^2-10^3$]

3- انتقال الشحنة (charge transfer, CT complexes) : واهمها انتقالات الكترونية يشمل غالبا ما تكون من (أ) أيون الفلز إلى الليجاندا (σ -bonding orbital of M \rightarrow unoccupied π -orbital of L) أو (ب) من الليجاندا إلى الأيون الفلزي (n, π -orbital of L \rightarrow unoccupied d, f-orbital of M) وهذا النوع الأخير هو الأكثر شيوعا . ويصاحب عملية انتقال الشحنة عملية أكسدة واختزال غالبا ما يتم فيها اختزال الأيون الفلزي وأكسدة الليجاندا بدون تكسير للمعقد . وبزيادة التعاقب في الليجاندا (conjugation) تزداد سهولة عملية انتقال الإلكترونات ويزداد الطول الموجي وشدة الامتصاص للمعقد الفلزي الناتج . [$\epsilon = 10^3-10^5$]

المذيبات المستخدمة في التحليل الطيفي : عمليا نختار مذيب مناسب لاذابة العينة لتحليلها طيفيا ولا بد لهذا المذيب ألا يمتص في المجال الطيفي الذي تمتص عنده العينة وهناك حالات عديدة يتغير فيها امتصاص العينة بتغير قطبية المذيب. فالمواد التي امتصاصها ناتج عن $\pi^* \rightarrow n$ طيفها ينزاح الى الطول الموجي الاقصر بزيادة قطبية المذيب و العكس بالنسبة للانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$.

Lower Transparency Limit of Solvents in the Ultraviolet Region

Solvent	Cutoff Point (nm)	Solvent	Cutoff Point (nm) ^a
Water	200	Dichloromethane	233
Ethanol (95%)	205	Butyl ether	235
Acetonitrile	210	Chloroform	245
Cyclohexane	210	Ethyl propionate	255
Cyclopentane	210	Methyl formate	260
Heptane	210	Carbon tetrachloride	265
Hexane	210	<i>N,N</i> -Dimethylformamide	270
Methanol	210	Benzene	280
Pentane	210	Toluene	285
Isopropyl alcohol	210	<i>m</i> -Xylene	290
Isooctane	215	Pyridine	305
Dioxane	220	Acetone	330
Diethyl ether	220	Bromoform	360
Glycerol	220	Carbon disulfide	380
1,2-Dichloroethane	230	Nitromethane	380

^aWavelength at which the absorbance is unity for a 1-cm cell, with water as the reference.

طرق التعبير أو التقييس (Calibration) methods

- يمكن ايجاد تركيز محلول مجهول عملياً عن طريق استخدام:
أولاً: منحى التعبير القياسي

Standard Calibration Curve

ثانياً: طريقة الاضافة القياسية

Standard Addition Method

ثالثاً: طريقة النقطة الواحدة للتعبير

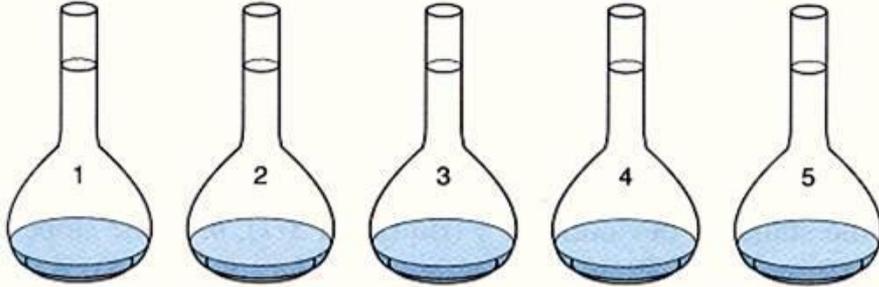
One Point Calibration Method

منحنى التعبير القياسي Standard Calibration curve

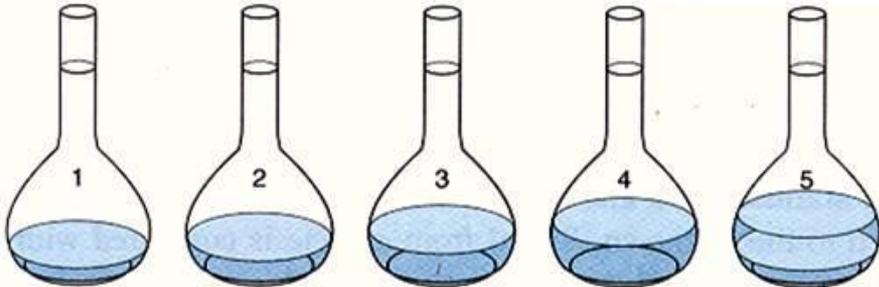
- يتم تحضير عدة محاليل قياسية للمادة المراد تحليلها مع مراعاة ان تكون هذه المحاليل القياسية مشابهة تماما لمحلول المادة المجهول التركيز من حيث المذيب و درجة الحرارة و الرقم الهيدروجيني و الشوائب،.....
- يقاس الامتصاص لكل محلول من المحاليل القياسية عند طول موجة معينة
- نرسم العلاقة بين تراكيز المحاليل القياسية و امتصاصها نحصل على خط مستقيم
- يستخدم هذا الخط لايجاد تراكيز المحاليل المجهولة لنفس المادة سواء من الرسم أو حسابيا من ميل الخط المستقيم وامتصاص المجهول.

لنفرض أننا نريد تقدير تركيز الحديد في ماء البئر وذلك بمفاعله مع كاشف الثيوسيانات المحمض والذي يعطي مع الحديد لون أحمر دموي تتناسب شدته مع تركيز الحديد

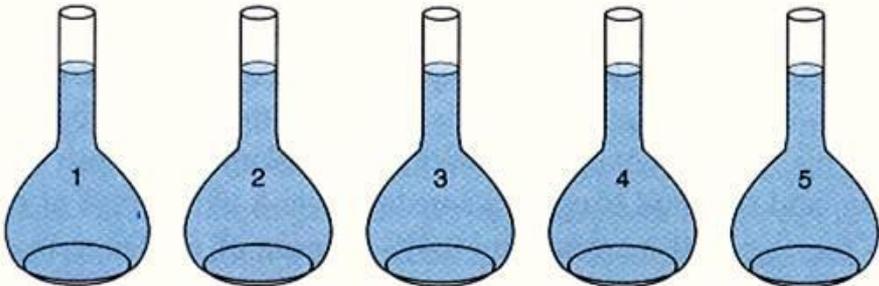
Add 5 mL of KSCN/HNO₃ coloring reagent to all flasks



Add 0, 5, 10, 15, or 20 mL of standard 100 ppm Fe(III)



Fill each flask to the 50-mL mark and mix



في جميع الدوارق ضع ٥ مل من الكاشف

البلاك

ضع في الدوارق على الترتيب

٠ ، ٥ ، ١٠ ، ١٥ ، ٢٠ مل من محلول

قياسي للحديد وليكن تركيزه ١٠٠ جزء

بالمليون) ثم أضف لدورق آخر ١٠ مل من

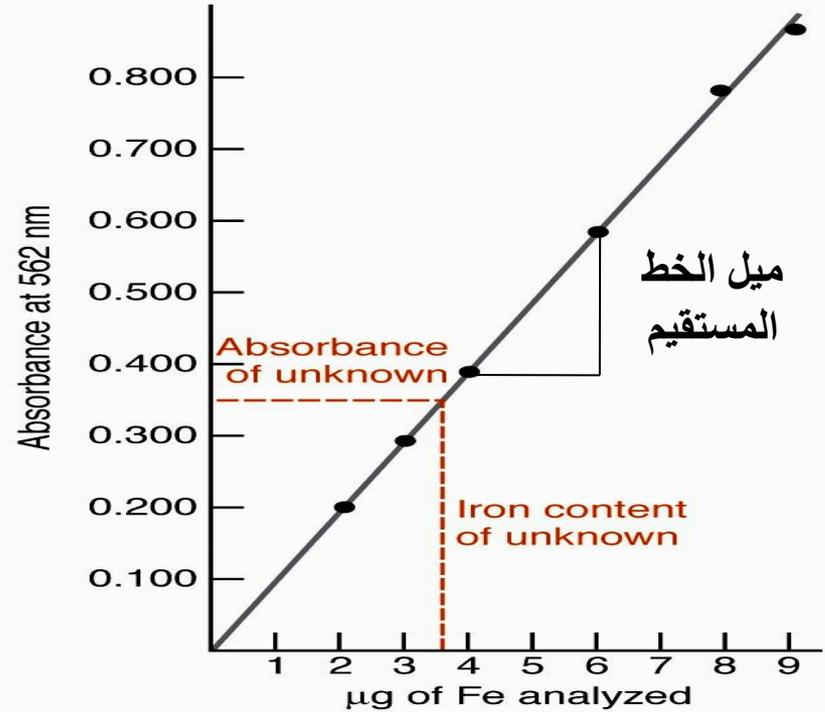
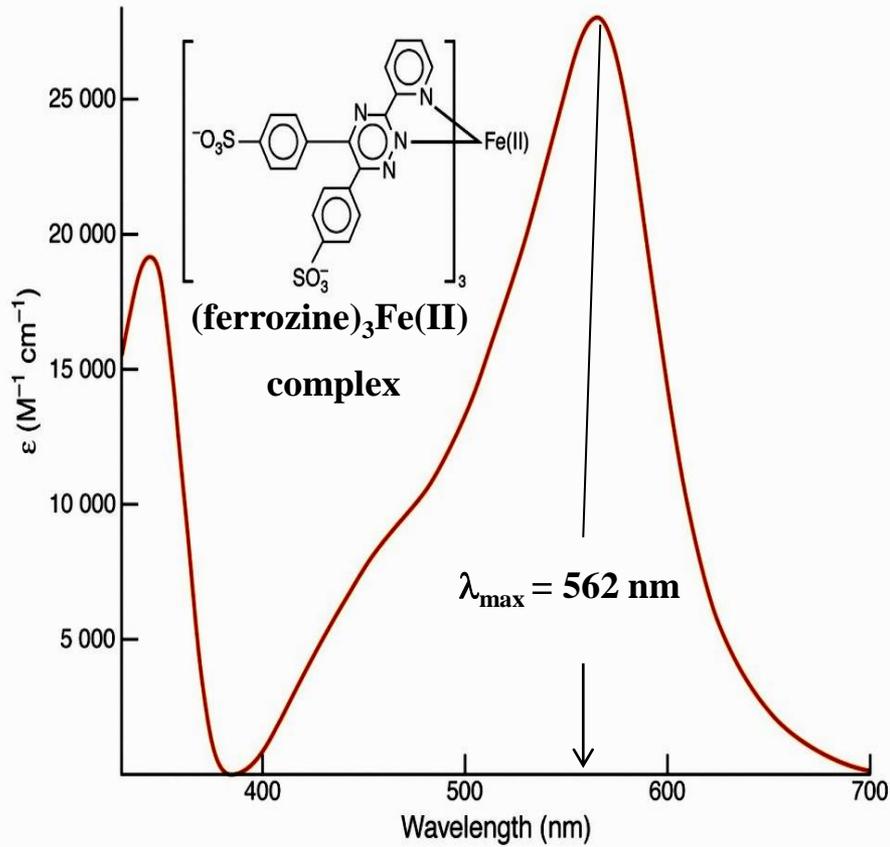
ماء البئر المراد تحليله

العينة المجهولة

أكمل جميع الدوارق حتي علامة الـ ٥٠

مل بالماء ثم سجل امتصاص كل دورق

عند (λ_{max})



تركيز المجهول = التركيز على المحور
السيني × التخفيف = $[C \times (50/10)]$

ميل خط أو منحنى التعبير يعبر عن حساسية الطريقة بالنسبة للمادة

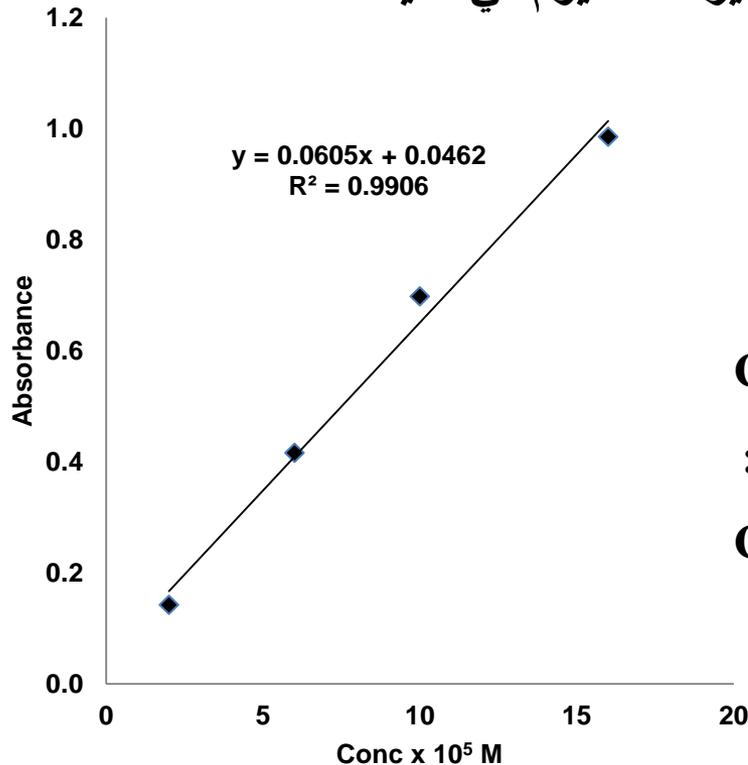
$$\text{Slope} = A/C = \epsilon C l / C = \epsilon l$$

$$\text{and Slope}/l = \epsilon l / l = \epsilon$$

يتم تقدير الكالسيوم بمفاعله مع الكاشف الطيفي (arsenazo III) حيث يتكون مركب بنفسجي ($\lambda_{\max} = 590 \text{ nm}$). وعند تحضير محاليل قياسية للكالسيوم وقياس امتصاصها مقابل المحلول الخالي (blank solution) حصلنا على النتائج التالية في خلية ذات مسار ضوء 1 سم.

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

فإذا أخذنا 5 مل من عينة للكالسيوم وتم معالجتها بنفس طريقة معالجة المحاليل القياسية في ورق عياري سعته 25 مل و أعطت العينة مع الكاشف امتصاصا قدره (0.512) فاحسب تركيز الكالسيوم في العينة؟



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

$$\text{Conc} = [(0.512 - 0.046) / 0.060] = 7.917 \times 10^{-5} \text{ M}$$

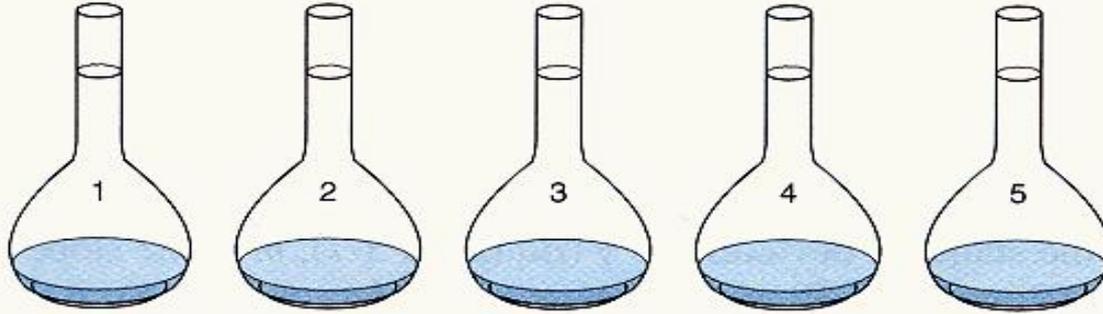
ولكن هذا هو التركيز في الدورق ويجب أن نضربه في معامل التخفيف:

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

طريقة الاضافة القياسية Standard addition method

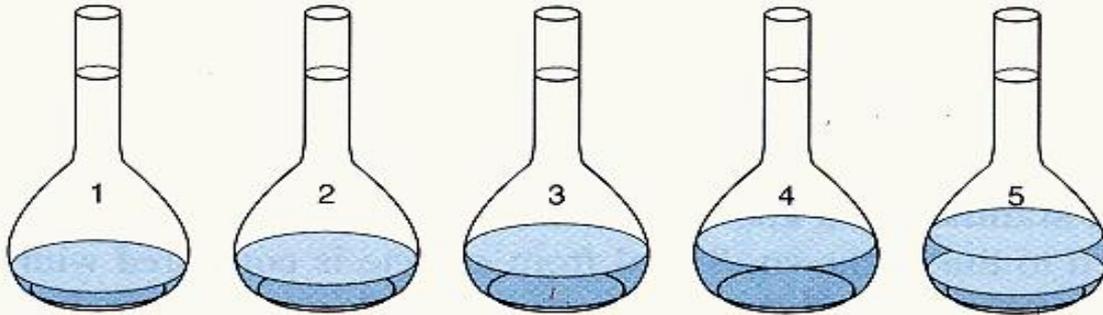
- تستخدم هذه الطريقة في الحالات التي يصعب فيها تحضير منحني التعبير القياسي وذلك لعدم معرفة تركيب محلول العينة المراد تحليلها أو لكون العينة ملونة أو تحتوي على شوائب تتداخل مع طريقة التقدير .
- في هذه الطريقة يقاس امتصاص المحلول المجهول و ليكن A ثم يضاف الى نفس المحلول كمية معروفة و قياسية من نفس المادة المراد تحليلها و لتكن C' ثم يقاس الامتصاص مرة ثانية و ليكن A'
- يمكن ايجاد التركيز المجهول C من المعادلة التالية
$$A/A' = C/(C+C')$$
- ولكن ثبت أن الأفضل هو عدم الإعتماد على نقطة واحدة فقط بل يجب إعتماد عدة نقاط وسنأخذ مثال تقدير تركيز أيون الحديد في ماء البئر مع تقدير تركيز المجهول من الخط الممتد ليقاطع المحور السيني كالتالي :

Place 5 mL of unknown in each flask



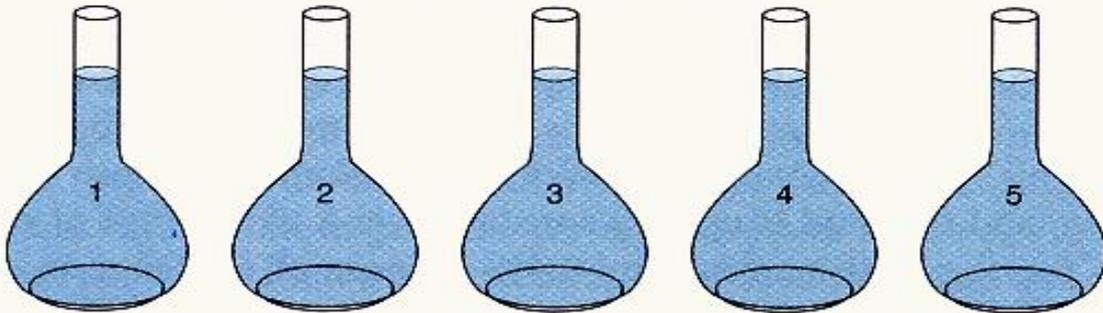
ضع ٥ مل من المجهول في كل دورق
عياري

Add 0, 5, 10, 15, or 20 mL of standard



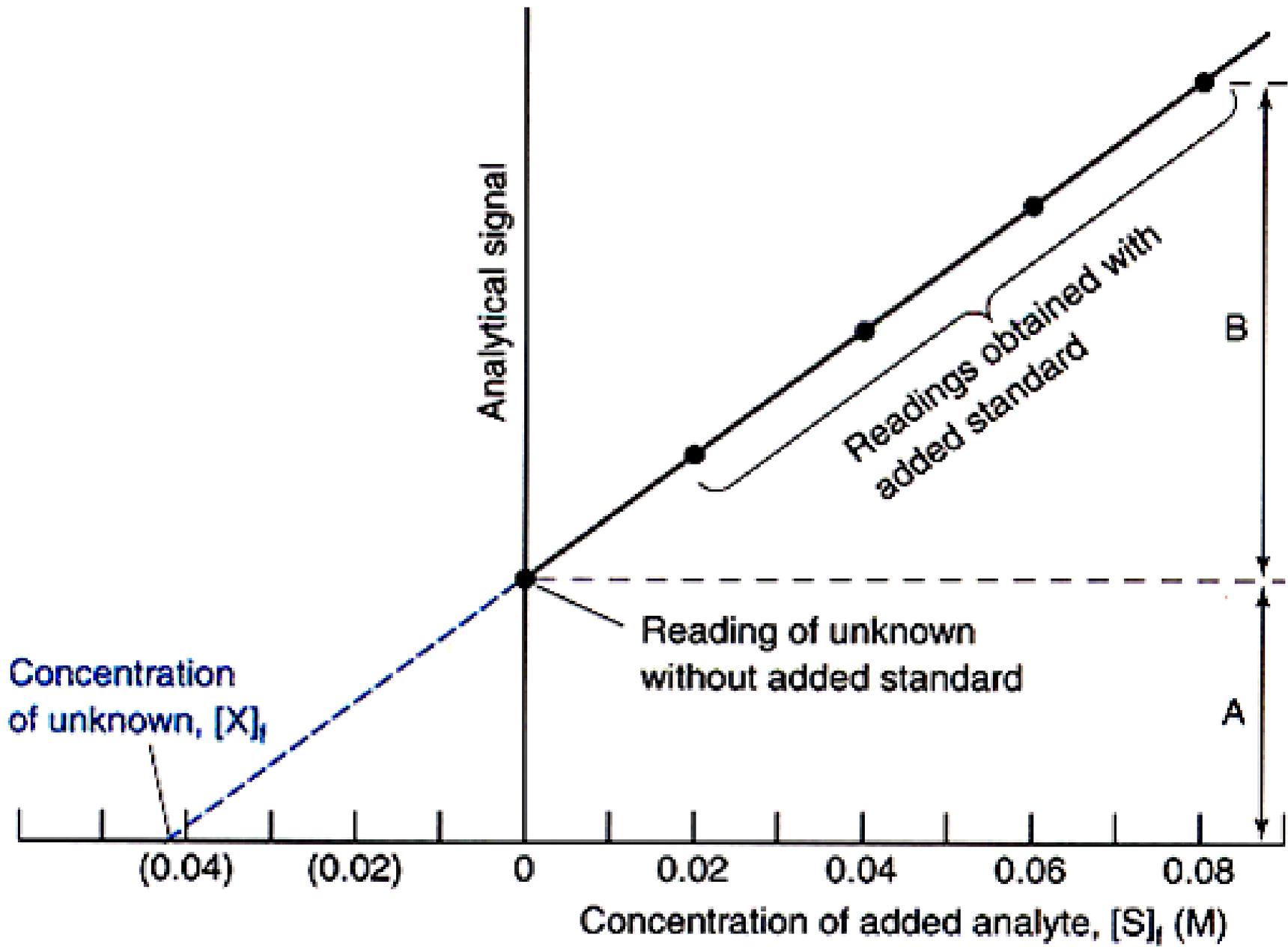
ضع في الدورق على الترتيب
٠ ، ٥ ، ١٠ ، ١٥ ، ٢٠ مل من محلول
قياسي للحديد وليكن تركيزه ١٠٠ جزء
بالمليون

Fill each flask to the 50-mL mark and mix

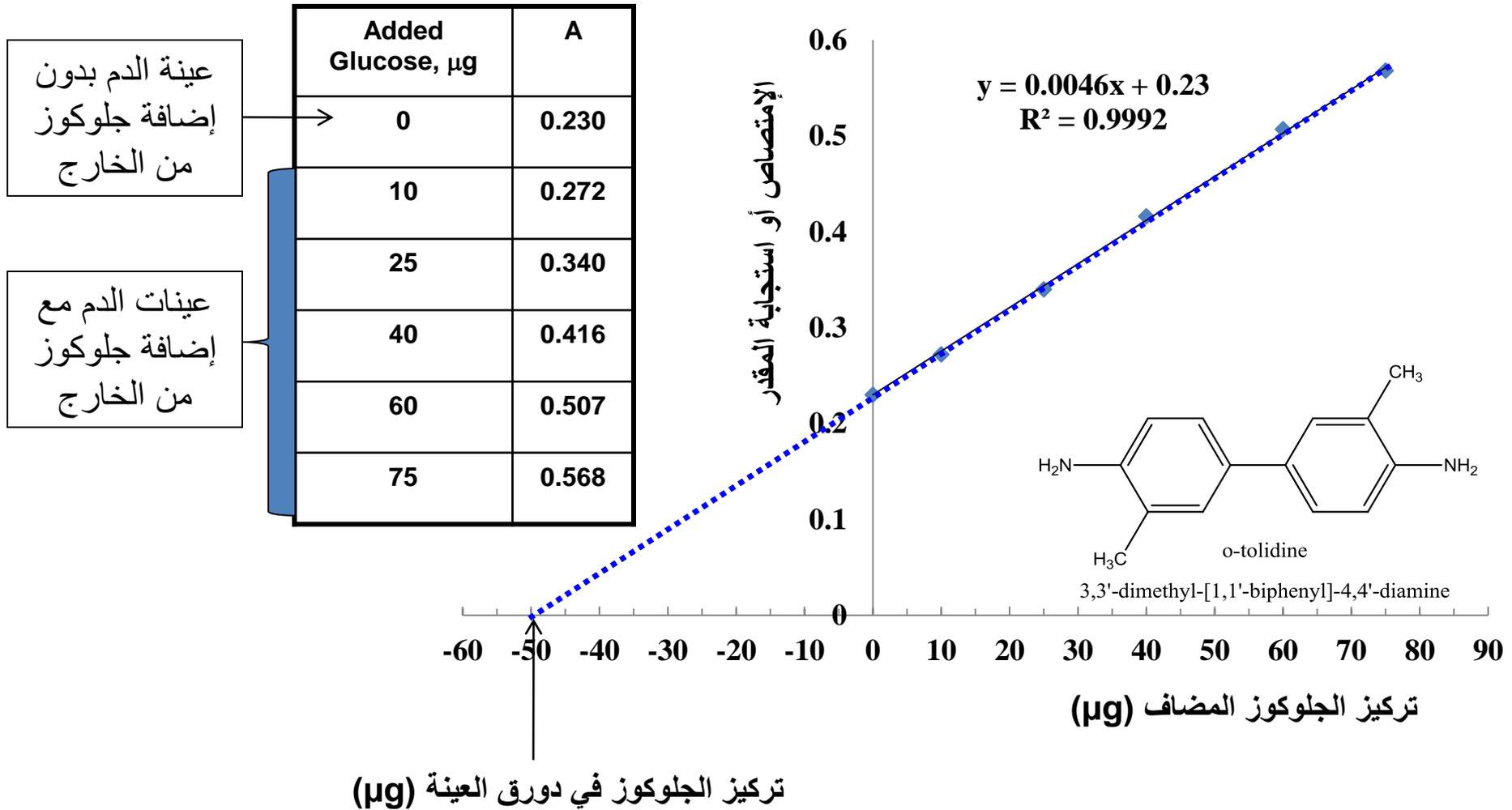


أضف ٥ مل من كاشف الثيوسيانات
المحمض الذي يعطي لون أحمر دموي
مع الحديد ثم أكمل جميع الدورق حتي
علامة الـ ٥٠ مل بالماء بالماء ثم
سجل امتصاص كل دورق عند

(λ_{max})



□ يتم تقدير الجلوكوز (في الدم) بمفاعله مع كاشف (o-tolidine) ليعطي معقد ملون تتناسب شدة لونه مع تركيز الجلوكوز وسوف نستخدم هذا التفاعل لشرح طريقة الإضافات القياسية طبقاً للمعلومات الواردة بالجدول التالي:



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

طرق التحليل الكمي (Methods of quantitative analysis)

١] طريقة القياس المباشر للمادة الماصة Direct Methods

إذا كانت المادة المراد تحليلها ملونة يمكن ان تمتص في المجال المرئي مباشرة مثل البرمنجنات أو الدايكرومات أو الأصباغ الملونة

إذا كانت المادة المراد تحليلها غير ملونة ولكنها تحتوي على مجاميع حاملة للالوان تمتص في المجال فوق البنفسجي مثل مجموعات (Azo, Conjugated dienes, ...etc)

٢] طريقة تكوين مركب ماص

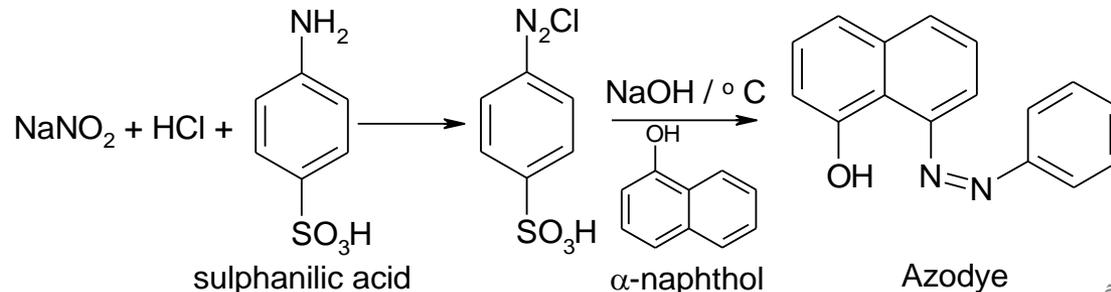
إذا كانت المادة المراد تحليلها غير ملونة فقد يضاف إليها مركب يسمى الكاشف الطيفي والذي يكون معها مركب (أو مترابك) ملون ، بحيث يتناسب امتصاص هذا المترابك مع تركيز المادة الأصلية مثل :



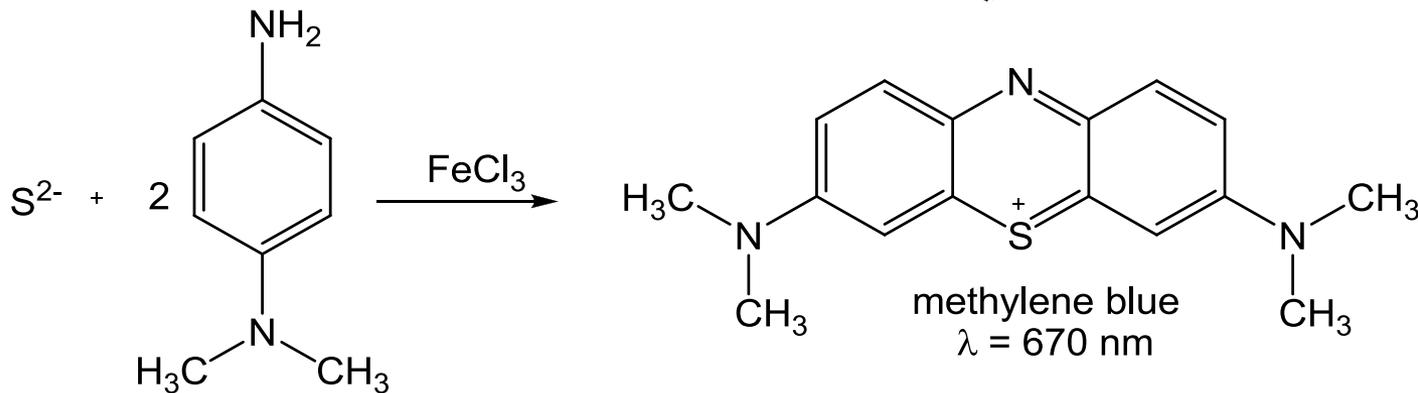
* ومثلا عند تقدير نسبة المنجنيز في الحديد الصلب يتم أكسدة المنجنيز ليعطي البرمنجنات بنفسجية اللون



* وكذلك عند تقدير تركيز أيونات النيتريت في عينات السوسيس واللحوم المحفوظة يتم مفاعلة النيتريت مع حمض السلفونيك في وجود حمض الكلور (خطوة دسترة) ثم يضاف محلول قاعدي من الالفاناثول (خطوة إتحاد) لتتكون صبغة حمراء اللون يتناسب شدة إمتصاصها مع تركيز أيونات النيتريت.



* وكذلك عند تقدير التراكيز الضئيلة من أيونات الكبريتيد بطريقة أزرق الميثيلين التي تعتمد على مفاعلة الكاشف *p*- amino-*N,N*-dimethyl aniline والذي يقاس امتصاصه عند 670 nm وترجع أهمية هذه الطريقة إلى حساسيتها وانتقائيتها العاليتين، ومن الجدير بالذكر أن هناك مئات الألوف من الأمثلة الآخري ومن الكواشف الطيفية.

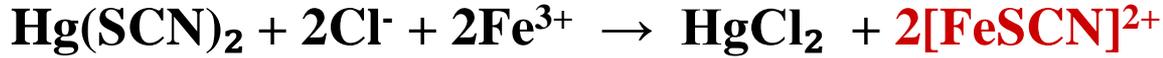


ماهي الشروط الواجب توافرها في الكاشف الطيفي المثالي لكي يكون مناسباً للتحليل؟

- ١- ان يكون انتقائياً (لا يتأثر بالمتداخلات أو الأيونات الغريبة أو الشوائب)
 - ٢- ان يكون حساساً (يعطي لونا واضحا مع التراكيز الضئيلة من المراد تقديرها)
 - ٣- ان يكون المركب الملون الناتج ثابتا ولا يتأثر بالتغيرات الطيفية في ظروف التفاعل مثل الرقم الهيدروجيني
 - ٤- يفضل ألا يمتص الكاشف في نفس منطقة امتصاص المركب الملون الناتج
 - ٥- ان يتفاعل الكاشف الطيفي مع المادة المراد تقديرها تفاعلا كيميا (> 95%) وسريعا
 - ٦- يجب أن تكون العلاقة بين امتصاص المركب الملون و تركيز المادة يخضع لقانون بير
- هناك عدة عوامل لابد من دراستها تؤثر على الامتصاص مثل ترتيب اضافة المواد-الرقم الهيدروجيني-تركيز الكاشف الطيفي-درجة الحرارة-القوة الايونية- التداخلات ولهذا نلجأ لاستخدام عوامل حجب مناسبة أو التحكم في الرقم الهيدروجيني أو استخدام محلول المرجع نلجأ لعملية فصل مسبق للمادة المراد تقديرها أو للمادة المسببة للتداخل سواء بالترسيب أو بالاستخلاص أو بالطرق الكروماتوجرافية

Indirect Methods الطرق غير المباشرة [٣]

(أ) طرق الاستبدال Replacement Methods (مثل تعيين تركيز أيون الكلوريد)



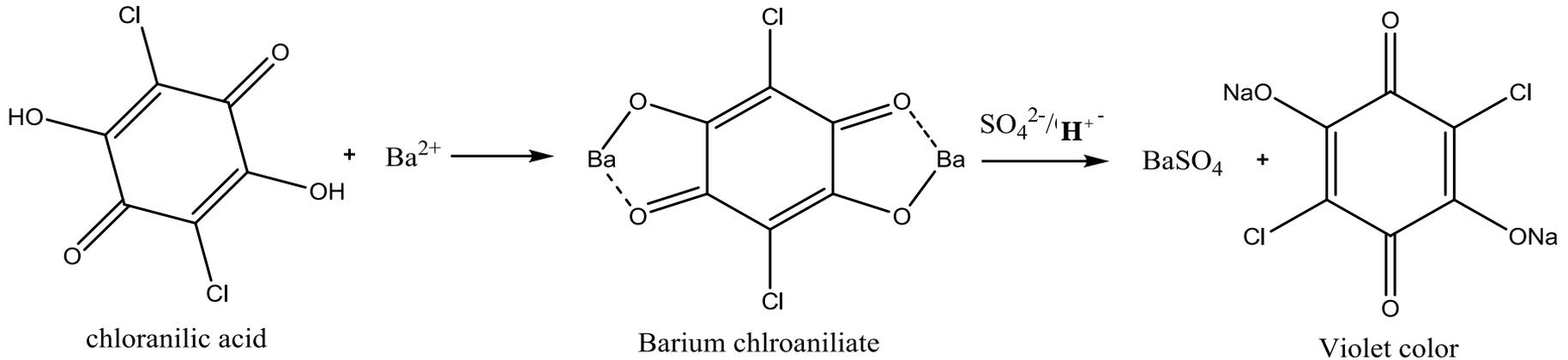
عديم اللون
وشحیح الذوبان

عديم اللون
وذائب

معقد أحمر
دموي ذائب

يتناسب امتصاص ثيوسيانات الحديد مع تركيز أيون الكلوريد في العينة المجهولة

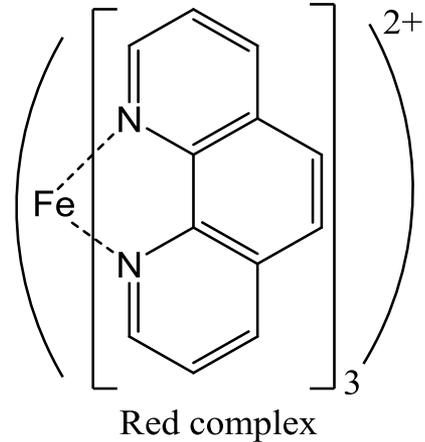
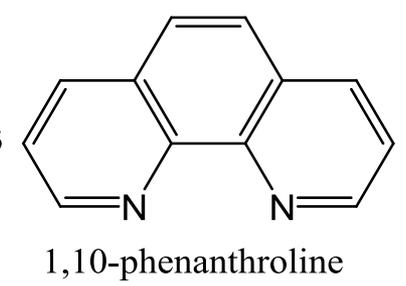
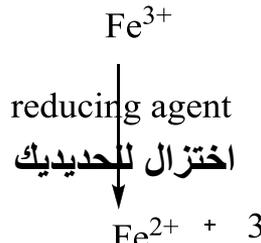
ولتقدير تركيز أيون الكبريتات في ماء البحر مثلا يضاف للعينة كتلة معلومة من راسب كلورانيات الباريوم لتتفاعل مع أيونات الكبريتات التي تطرد أيونات الكلورانيات (البنفسجية اللون) وتعطي راسب أبيض مع الباريوم ، وتتناسب شدة اللون البنفسجي للمحلول مع تركيز أيونات الكبريتات



(ب) تفاعلات الاكسدة و الاختزال Redox Reactions



وتتناسب شدة امتصاص المعقد الازرق مع تركيز الثاليوم الثلاثي



* وكذلك تقدير الحديد الثلاثي بعد
اختزاله وتفاعله مع كاشف
الفينانثرولين يعطي معقد احمر
اللون تتناسب شدة امتصاصه مع
تركيز الحديد

(ج) التفاعلات المُسَاعِدَة (Catalytic Reactions)

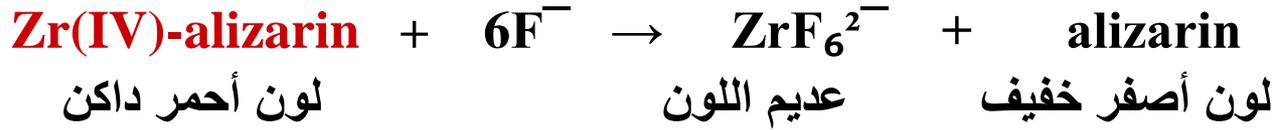
هناك تفاعلات بطيئة للغاية يتم زيادة معدلاتها بإضافة عوامل حفازة (catalysts) ، وكذلك توجد تفاعلات سريعة للغاية يتم خفض معدلاتها بإضافة عوامل مثبطة (inhibitors) ويتم تقدير تراكيز العوامل المساعدة (المحفزة أو المثبطة) عن طريق قياس الامتصاص لاحدى المواد الداخلة في أو الناتجة عن التفاعل فمثلا التفاعل البطيئ للسيريوم الرباعي (برتقالي اللون) مع الزرنيخ الثلاثي يتم تحفيزه بتراكيز ضئيلة للغاية من أيونات اليوديد (على مقياس الجزء بالبليون) لينتج السيريوم الثلاثي والزرنيخ الخماسي عديمي اللون:



ويتناسب مقدار النقص في امتصاص Ce(IV) مع تركيز العامل الحفاز

(د) طرق تعتمد على زوال اللون (bleaching methods)

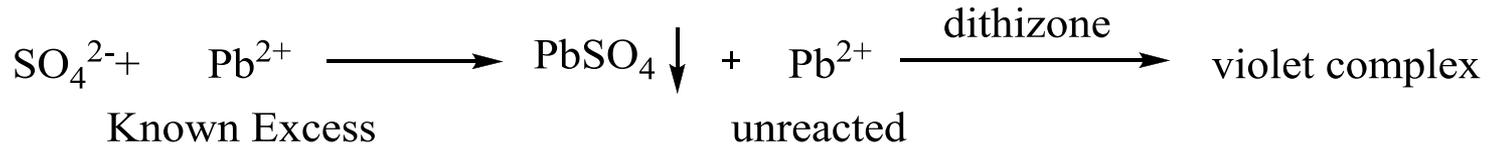
تعتمد على زوال لون معقد ما نتيجة لتفاعله مع المادة المراد تحليلها مثل تعيين تركيز أيون الفلوريد



مقدار النقص في شدة اللون الأحمر تتناسب مع تركيز الفلوريد

(هـ) طرق تعتمد على قياس الكمية الزائدة من الكاشف:

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



امتصاص المعقد الوردي يتناسب عكسيا مع تركيز أيون الكبريتات

وينبغي أن نشير إلي ترك ص ٧٦-٨١ والمتعلقة بدراسة تكوين المعقدات وتفكك الليجانادات للجزء العملي

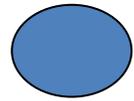
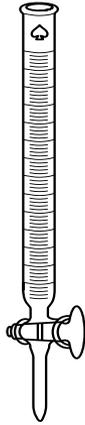
المعايرات الطيفية Spectrophotometric Titrations

- استخدام التغير في الامتصاص أثناء المعايرة لتعيين نقطة النهاية في المعايرات التي فيها احدى المواد المتفاعلة أو احدى المواد الناتجة من التفاعل لها المقدرة على الامتصاص في المجال المرئي أو فوق البنفسجي
- رسم العلاقة بين الامتصاص المقاس أثناء المعايرة و حجم المحلول القياسي المضاف يعطي خطان مستقيمان ذا ميلين مختلفين يتقابلان عند نقطة النهاية

أهم مزايا المعايير الطيفية

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

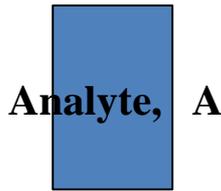
Titrant, T
كاشف طيفي



مصدر
الضوء



موحد لوني



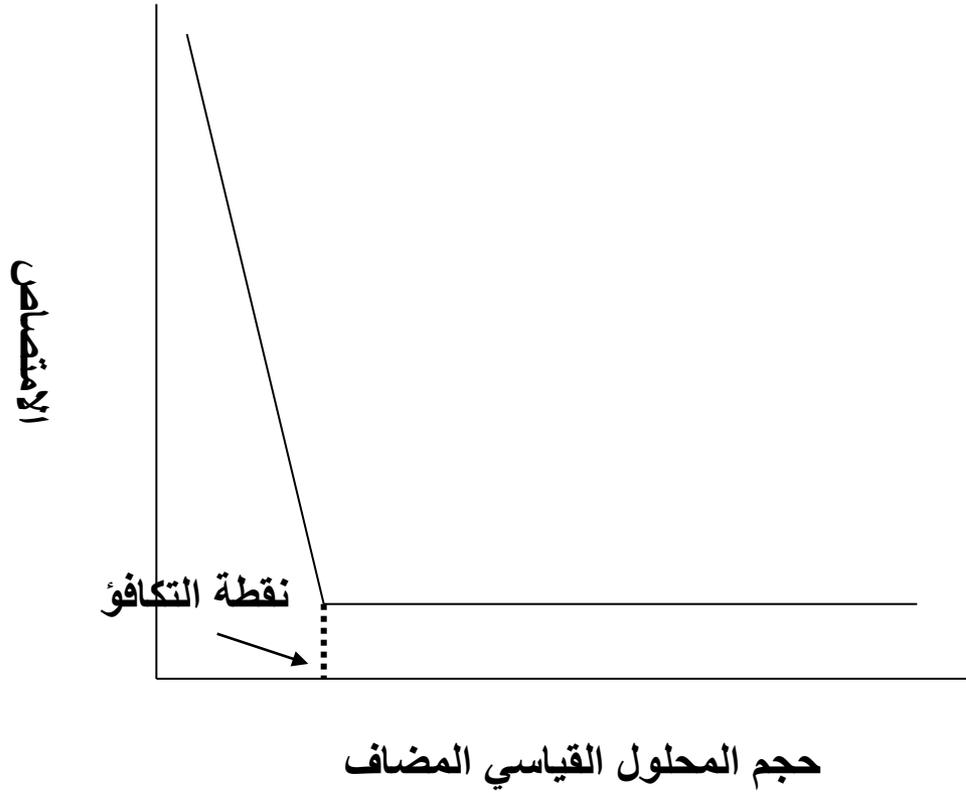
Analyte, A

خلية العينة

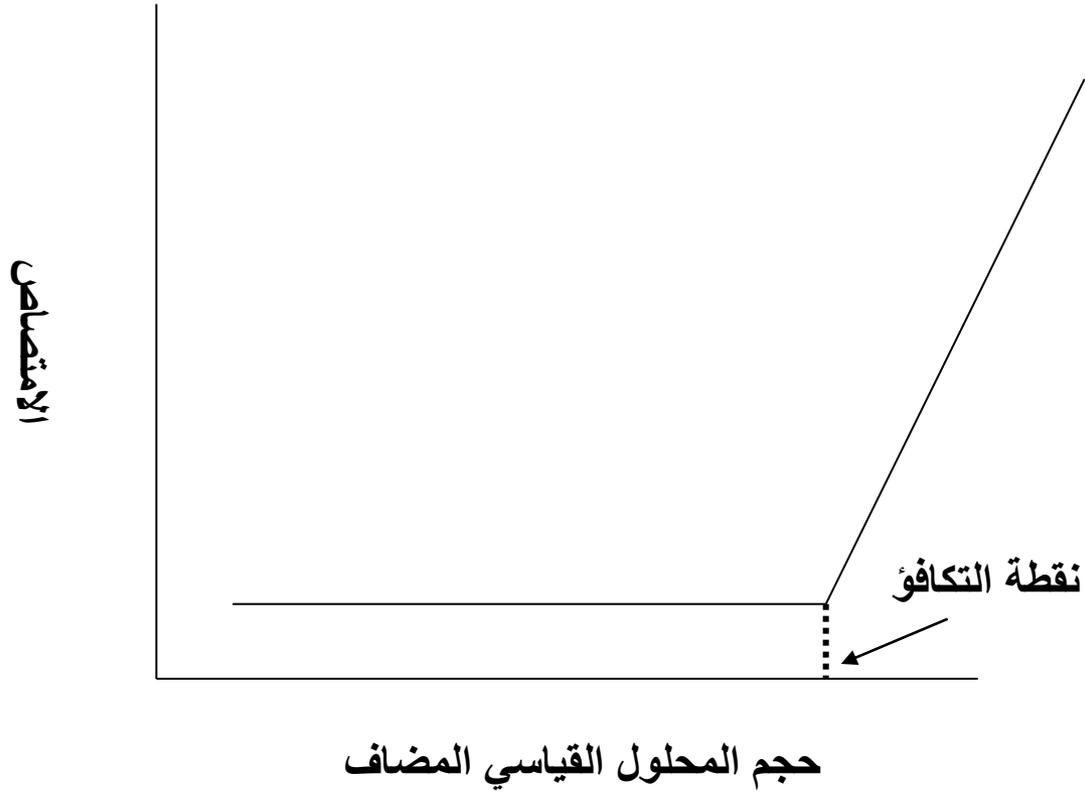


مقدر

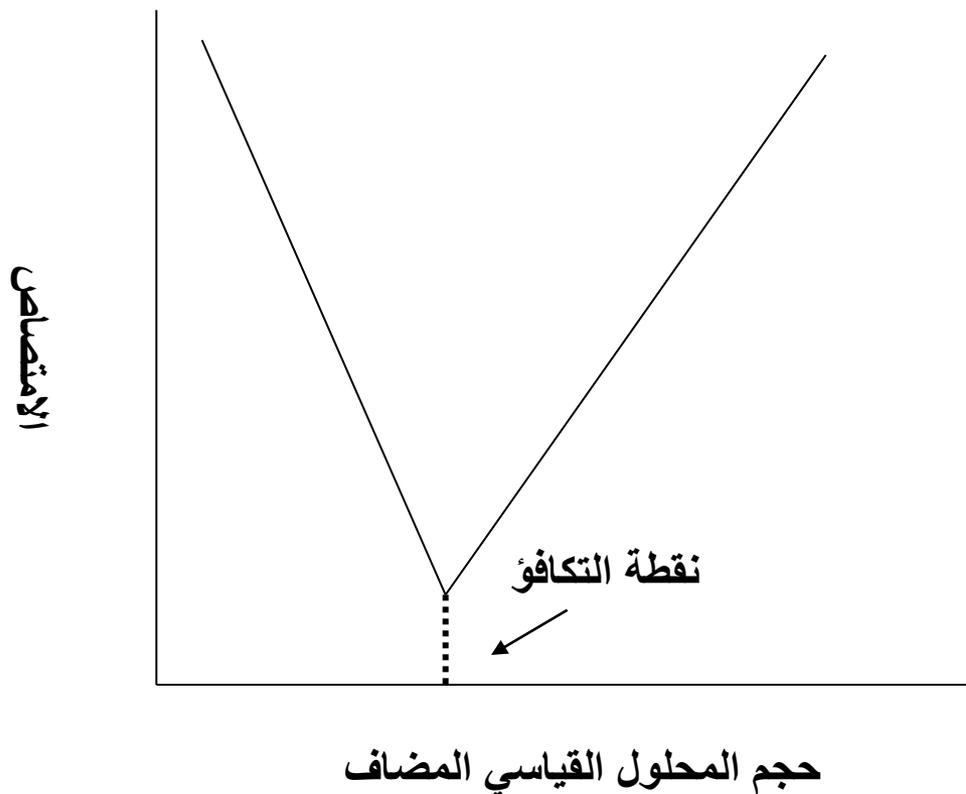
معايرة محلول مادة ماصة بمحلول قياسي لمادة غير ماصة (نواتج التفاعل غير ماصة)



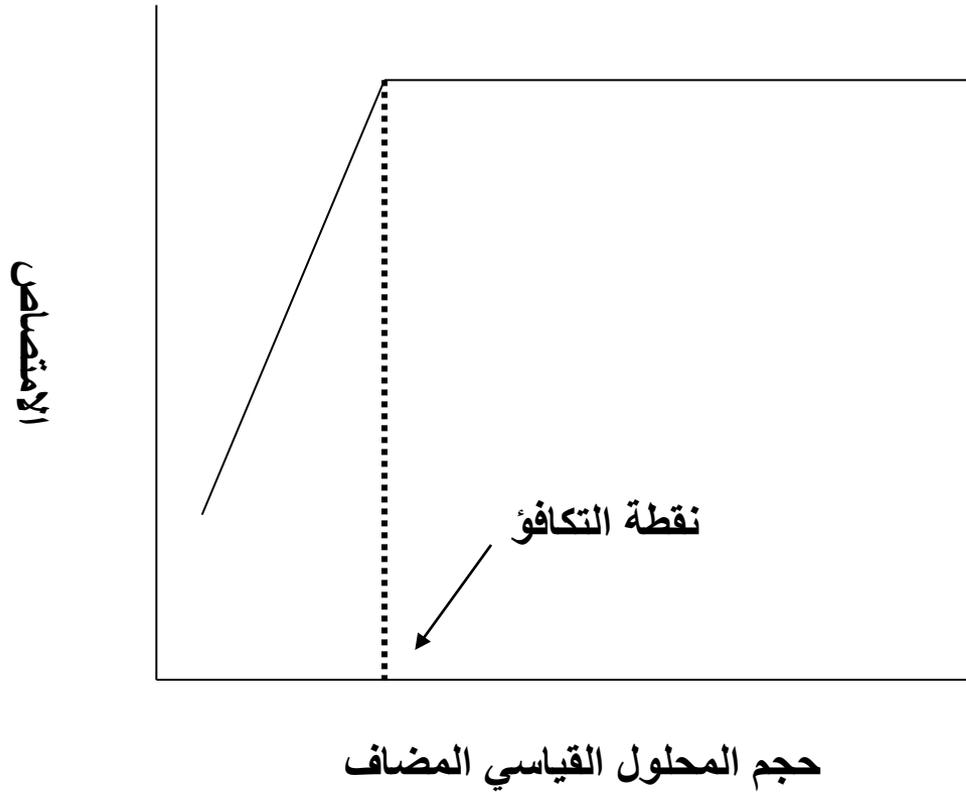
معايرة محلول مادة غير ماصة بمحلول قياسي لمادة ماصة (نواتج التفاعل غير ماصة)



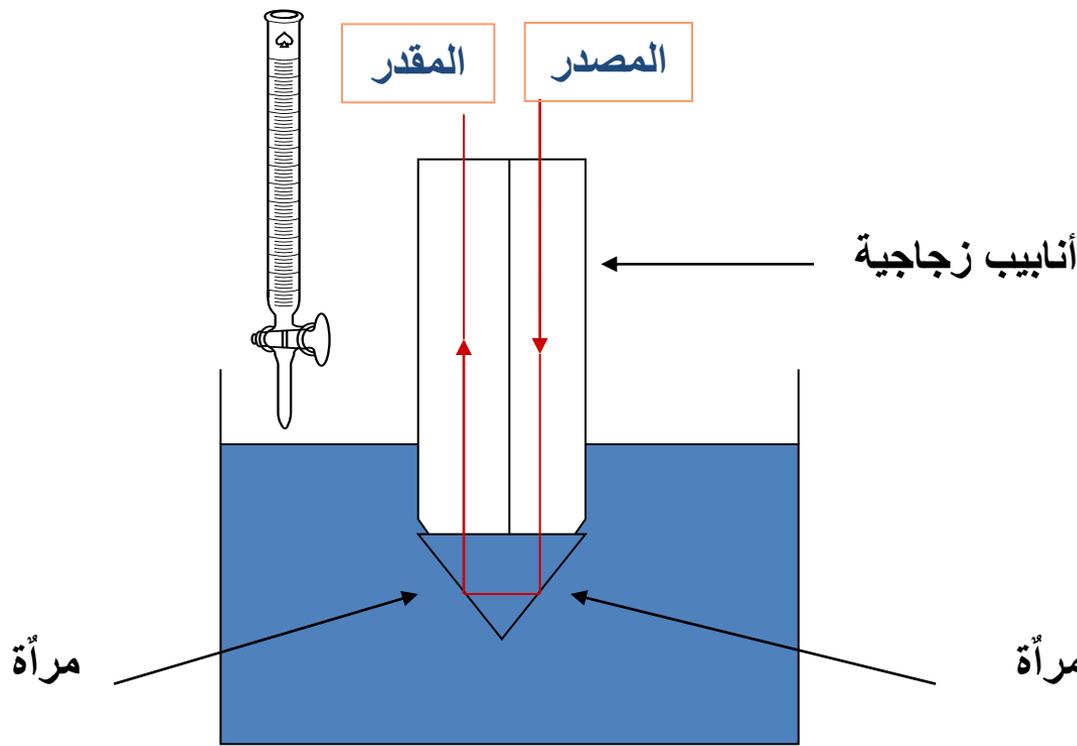
معايرة محلول مادة ماصة بمحلول قياسي لمادة ماصة (نواتج التفاعل غير ماصة)



معايرة محلول مادة غير ماصة بمحلول قياسي لمادة غير ماصة (نواتج التفاعل ماصة)



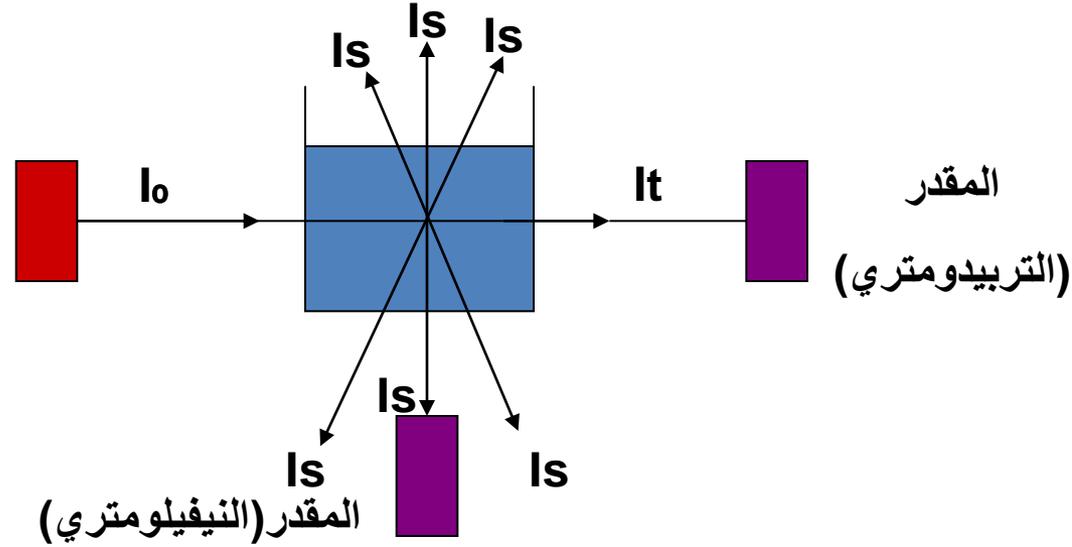
المعايرة الطيفية



- يقاس امتصاص المحلول أثناء المعايرة
- تستخدم أنابيب زجاجية تمر عبرها حزمة الأشعة المطلوبة
- ثم توجه الأشعة خلال انبوب اخر بواسطة مرآة عاكسة الى المقدر
- يوضع محلول العينة في خلية خاصة و يسمح لمحلول الكاشف بالنزول الى خلية العينة و يبطئ ثم يقاس الامتصاص مع كل اضافة
- يقوم الجهاز برسم العلاقة بين حجم الكاشف المضاف و الامتصاص

طرق التحليل الطيفي المعتمدة على تشتيت الاشعة

Nephelometry and Turbidometry



- عند سقوط حزمة من الاشعة المرئية على محلول يحتوي على راسب ذو حبيبات معلقة غير شفافة فان جزء من هذه الاشعة يتشتت في جميع الاتجاهات (ظاهرة تبدال) و جزء اخر ينفذ خلال المحلول.
- شدة الاشعة المشتتة I_s أو النافذة I_t تتناسب مع كمية الراسب المعلق.
- طريقة النيفيلومتري أكثر حساسية من التربيدومتري خاصة اذا كانت نسبة الاشعة النافذة أكبر من ٩٥% أي عند استعمال معلقات غروية مخففة التركيز.

الشروط الواجب توافرها في الراسب الغروي

- ويشترط في هذه الطرق أن يكون الراسب الغروي ذو حبيبات صغيرة الحجم وكثيرة العدد، لأنه كلما انتشر الراسب في المحلول كلما نقصت شدة الأشعة النافذة وزادت شدة الأشعة المشتتة و بالتالي كلما زادت حساسية كلا الطريقتين ، ولذلك نستخدم مواد غروية حافظة (protective colloids) مثل الجيلاتين أو الصمغ للحصول على معلق غروي ثابت لأن هذه المواد تعمل على انتشار حبيبات الراسب وتمنع تجمعها واستقرارها في قاع الخلية
- شدة الأشعة المشتتة والنافذة تعتمد على تركيز الراسب كذلك تعتمد على شكل وحجم وعدد حبيبات الراسب مما يستلزم ظروف ترسيب متشابهة تماما للعينة وللمحاليل القياسية وهذا مطلب صعب التحقيق ، ويعتبر عيبا كبيرا لهذه الطرق مما يحد من استخداماتها

• في طريقة الترييدوميتري يمكن تطبيق قانون بير

$$S = \log I_0 / I_t = KCl$$

$$S = \text{التعكير}$$

$$I_0 = \text{شدة الاشعة الساقطة}$$

$$I_t = \text{شدة الاشعة النافذة}$$

$$K = \text{معامل التعكير}$$

$$l = \text{طول مسار الاشعة}$$

$$C = \text{التركيز بالجرام/ لتر}$$

الواجب

- حل التمارين صفحة ٨٧ - ٩٠ من ١ - ١٤