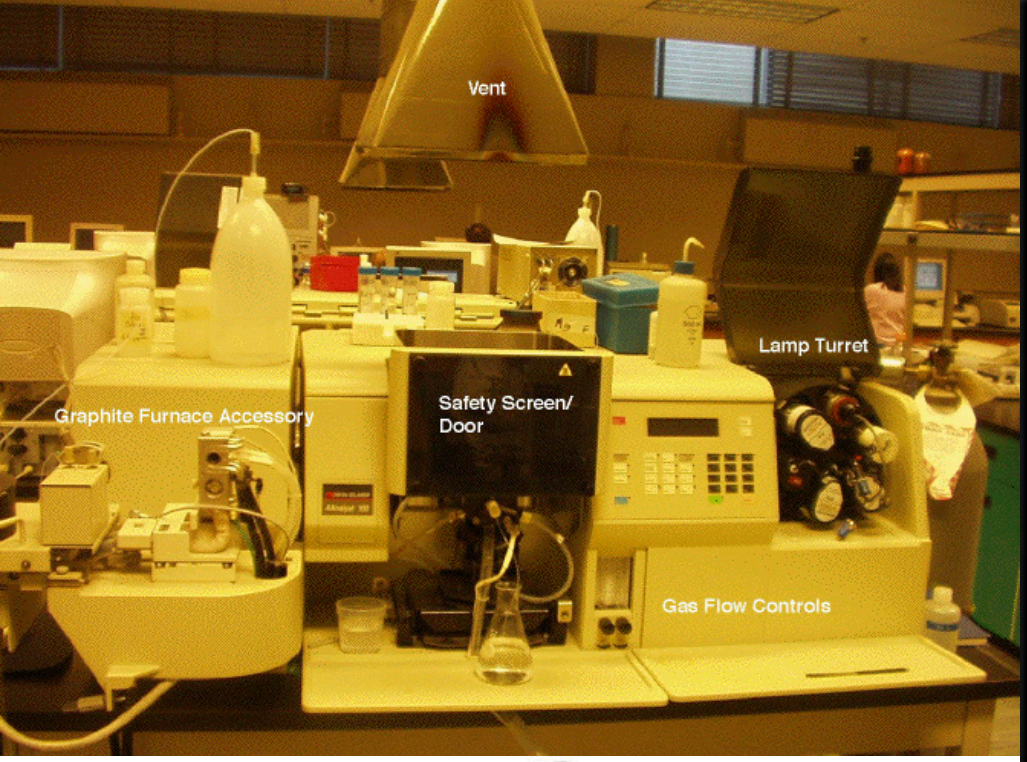


Waters LC 2690

إعداد: أ.د. شبكة الغنام

التحليل الكيميائي بالأجهزة
Instrumental Chemical Analysis
0815342 (342 Chem)

الكتاب المقرر : "الكيمياء التحليلية - التحليل الآلي" الطبعة الثالثة – د. ابراهيم الزامل –دار الخريجي للنشر والتوزيع – ١٤١٩ هـ"

Quantitative Chemical Analysis, D. C. Harris, 7th edition, W.H. Freeman: New York, 2007

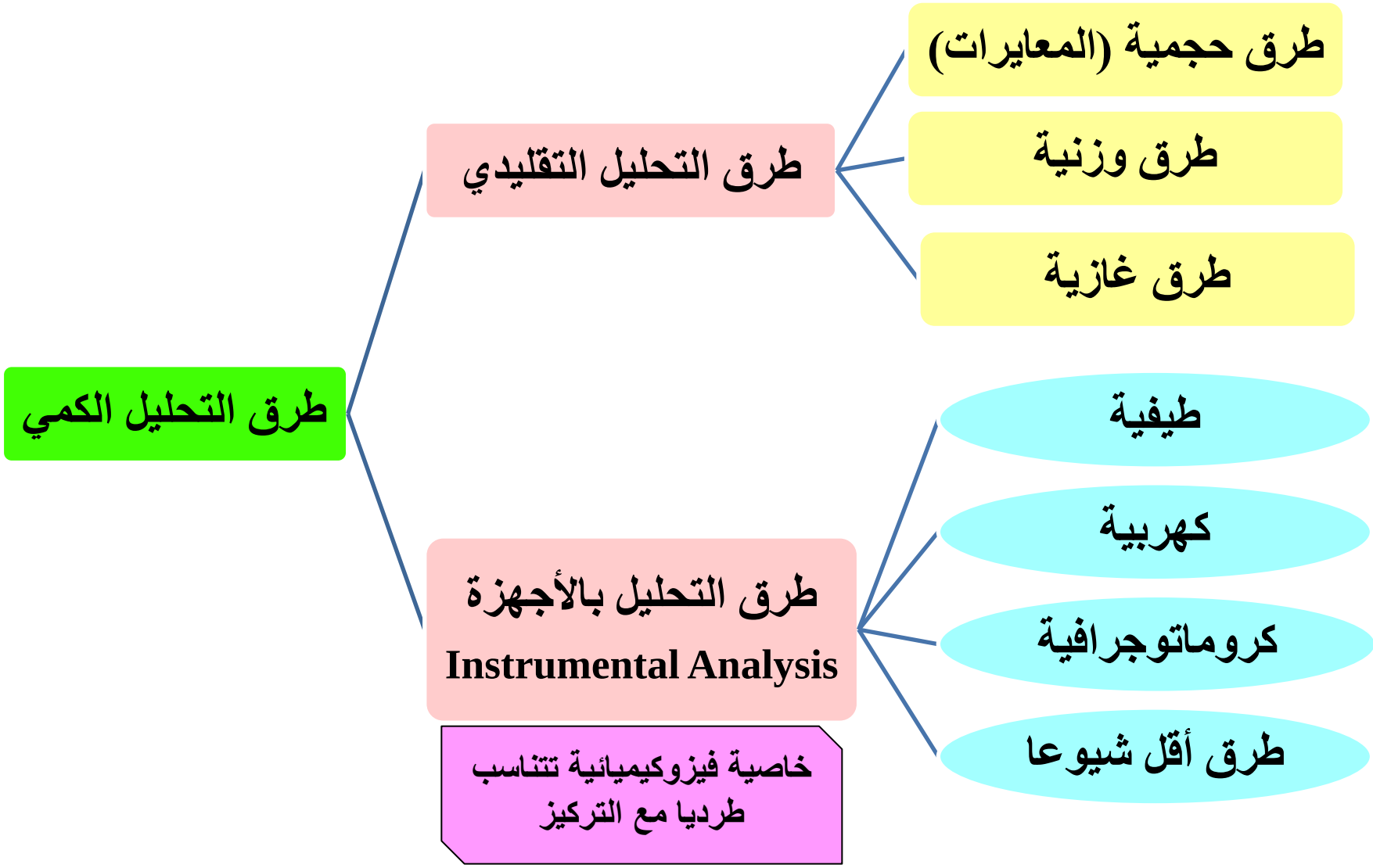
Principles of Instrumental Analysis, D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, Thompson, New York, 2006.

Analytical Chemistry, G. D. Christian, Wiley, New York, 2004.

طرق التقويم:

60 درجة "اختبارات فصلية (أول ١٥ + ثاني ١٥ + ثالث 15+ رابع ١٥)"

40 درجة اختبار نظري نهائي.


طرق التحليل الكمي
طرق التحليل التقليدي
طرق حجمية (المعايرات)
طرق وزنية
طرق غازية
طرق التحليل بالأجهزة
Instrumental Analysis
طيفية
كهربية
كروماتوجرافية
طرق أقل شيوعا
خاصية فيزوكيميائية تتناسب
طرديا مع التركيز

طرق التحليل الطيفي

Spectrochemical methods of analysis

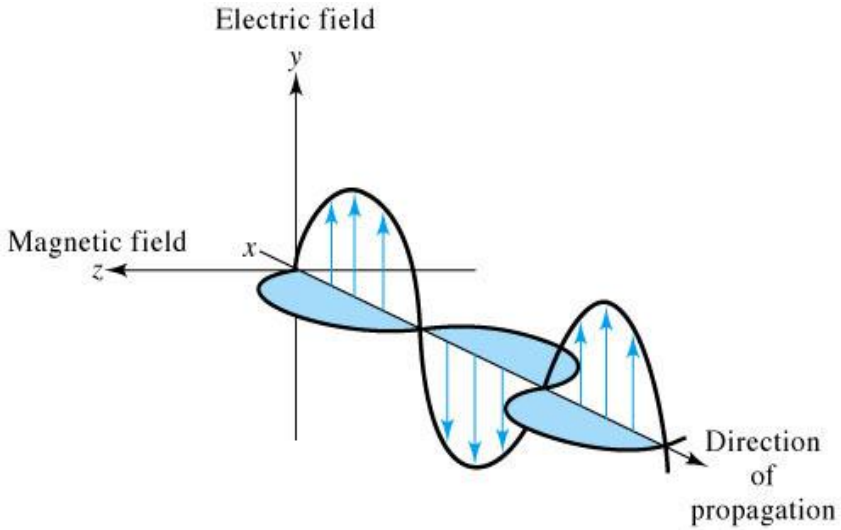
طرق التحليل الطيفي
(Spectrochemical methods of analysis)

- تعتمد هذه الطرق على إمتصاص أو إنبعاث الأشعة الكهرومغناطيسية بواسطة المادة المراد تحليلها (Analyte). وتتناسب شدة الأشعة الممتصة أو المنبعثة طرديا مع تركيز المادة (تحليل كمي)
- الطول الموجي للأشعة الممتصة أو المنبعثة يعطى فكرة عن نوع المادة المراد تحليلها (تحليل نوعي)
- طرق التحليل الطيفي هي الأكثر شيوعاً للمميزات التالية:
  - **قلة التكلفة و سهولة الإستخدام وإنتشار تطبيقاتها في التحليل النوعي والكمي**
  - **السرعة العالية و الدقة المقبولة والحساسية العالية وغالبا الإنتقائية المتميزة**

الاشعة الالكترومغناطيسية

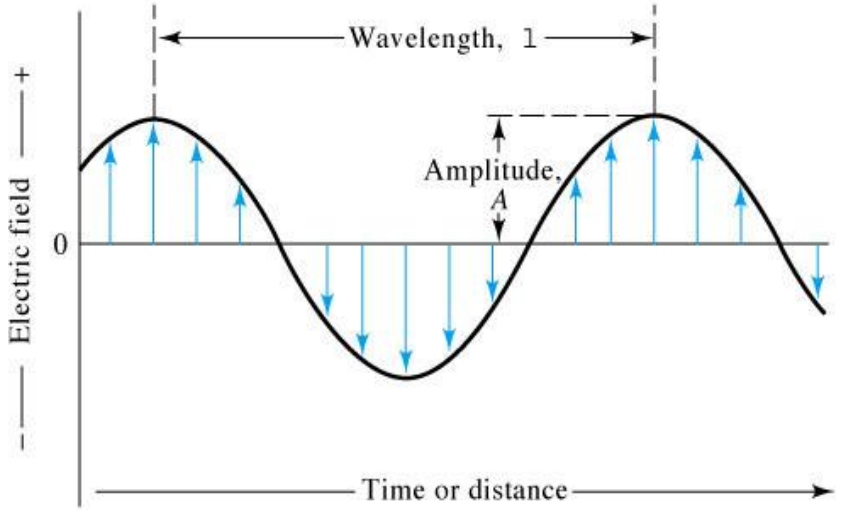
Electromagnetic Radiation

- هي نوع من أنواع الطاقة ذات خواص موجية حيث تهتز بشكل عامودي على اتجاه انتشارها.
- تتميز الاشعة بطول موجتها التي تمثل المسافة بين قمتين متتاليتين أو أي نقطتين متماثلتين متتاليتين على مسار الاشعة.



(a)

© 2007 Thomson Higher Education



(b)

وحدة طول الموجة λ wavelength :

$$1\ m = 10^{-2}\ cm = 10^{-6}\ \mu m = 10^{-3}\ nm = 10\ A^{\circ}$$

- **يمكن وصف الاشعة بترددها.**
- **تردد الاشعة (ν) frequency :**

عدد الموجات المارة بنقطة معينة في الثانية الواحدة (Hz هيرتز)

$$E = h\nu$$

E =طاقة الاشعة

h = ثابت بلانك $(6.62\times10^{-34}\,J.s)$

ν= تردد الاشعة (موجة / ثانية)

$$\nu = c/\lambda$$

c=سرعة الضوء $3.0\times10^{10}\,cm/s$

λ= طول موجة الاشعة

$$E = hc/\lambda$$

العدد الموجي $\bar{\upsilon} = \frac{1}{\lambda}$

$$E = h\upsilon = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\upsilon}$$

يتضح من المعادلة السابقة أنه كلما قصر طول موجة الاشعة كلما زادت طاقتها و زاد ترددها.

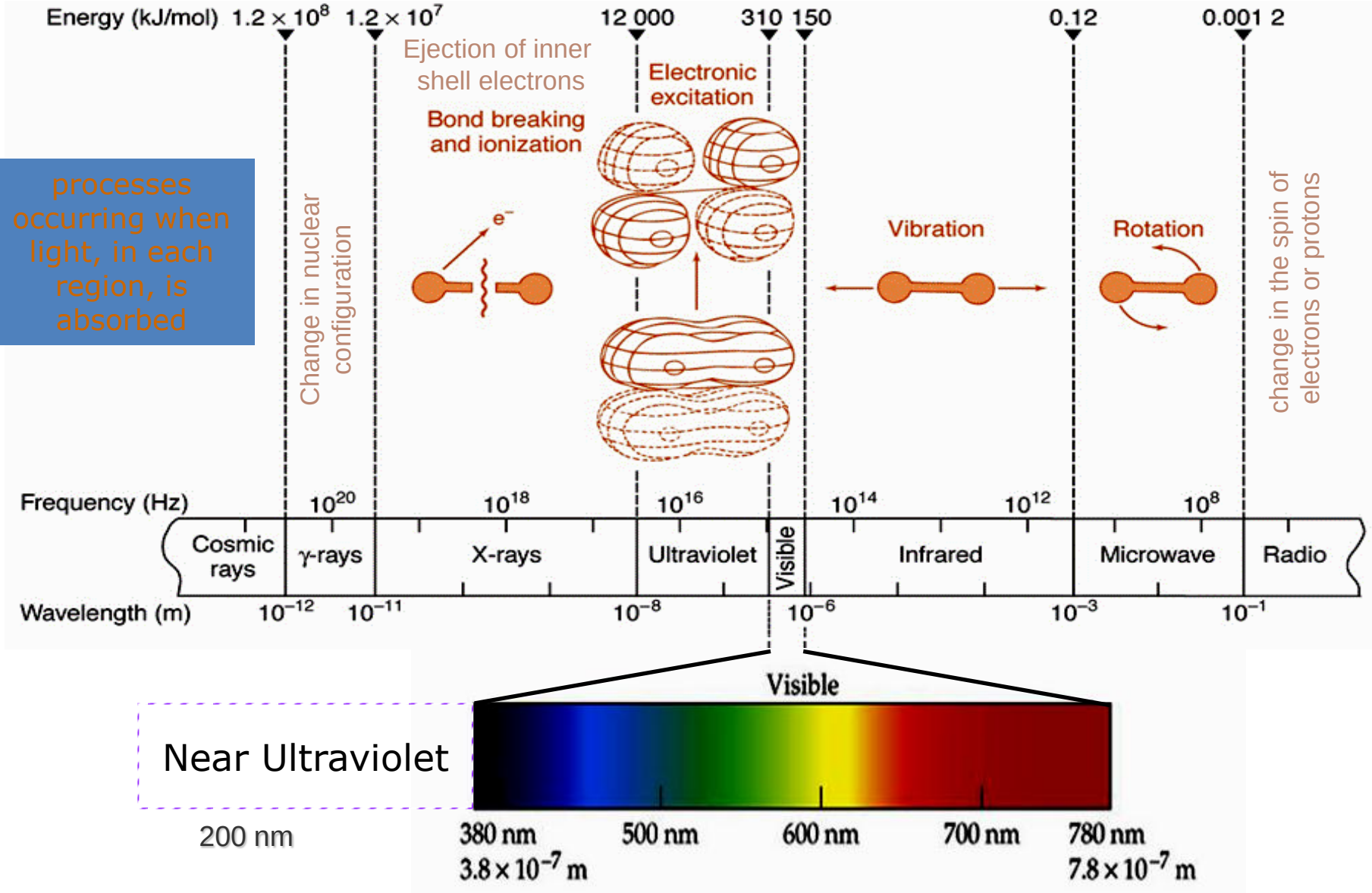
مثال ١: احسبي العدد الموجي لحزمة من الاشعة تحت الحمراء لها طول موجة مقداره $5.00\ \mu m$

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

مثال 2: احسبي الطاقة بالجول للاشعة في المثال السابق.

$$E = hc\bar{\upsilon} = 6.63\times10^{-34} J\cdot s \times 3.00\times10^{10} \frac{cm}{s} \times 2000 cm^{-1} = 3.98\times10^{-20} J$$

تسمى الانواع المختلفة من الاشعة بالطيف الالكترومغناطيسي



نوع الاشعة	مجال طول الموجة	طبيعة الانتقالات في المادة
أشعة جاما	0.01nm>	انتقالات نووية
الاشعة السينية	0.01-10nm	انتقال الالكترونات الداخلية
الاشعة فوق البنفسجية البعيدة	10-200nm	انتقال الالكترونات الخارجية
الاشعة فوق البنفسجية القريبة	200-380nm	))))))))))
الاشعة المرئية	380-780nm	))))))))))
الاشعة تحت الحمراء	0.780-400μm	انتقالات اهتزازية و دورانية للجزئ
أشعة الميكروويف	0.04-3cm	انتقالات دورانية و تغيرات في الدوران المغزلي للالكترون
أشعة الراديوويف	3cm<	تغيرات في الدوران المغزلي لنواة الذرة

تفاعل المادة مع الأشعة

- **عند تسليط حزمة من الأشعة على مادة ما فإن هذه الأشعة تتفاعل مع المادة بعدة طرق**
- **ويعتمد مقدار هذا التفاعل على عدد ذرات/جزيئات المادة المتفاعلة أي على التركيز**
- **وتصنف الأجهزة بناء على طريقة تفاعل الأشعة مع المواد كالتالي :**

– **إمتصاص (بواسطة الجزيئات أو الذرات)**

– **إنبعاث (بواسطة الجزيئات أو الذرات)**

– **إنكسار**

– **حيود**

– **تبعثر**

– **إستقطاب**

– **إنعكاس**

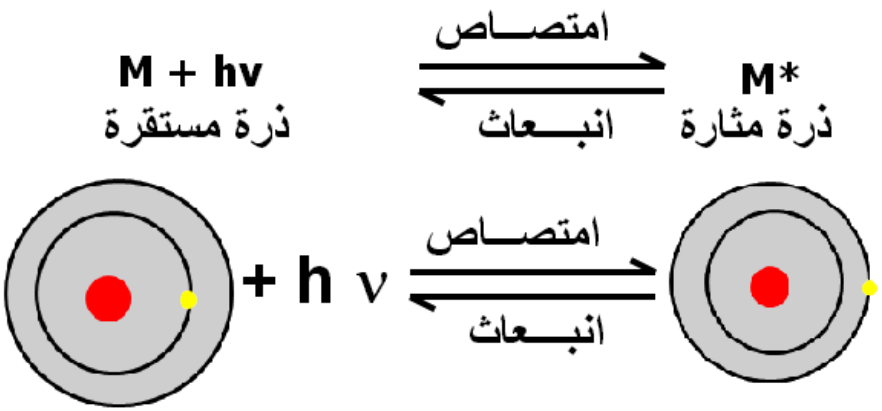
- **أكثر الطرق الشائعة هي الإمتصاص والإنبعاث والمبدأ عموماً واحد في فهم جميع الطرق الطيفية**

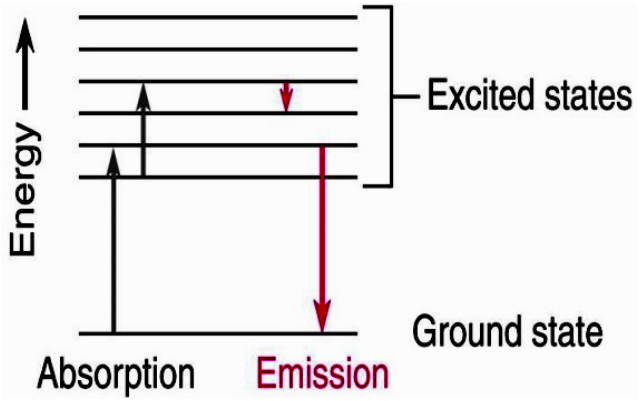
تفاعل المادة مع الاشعة

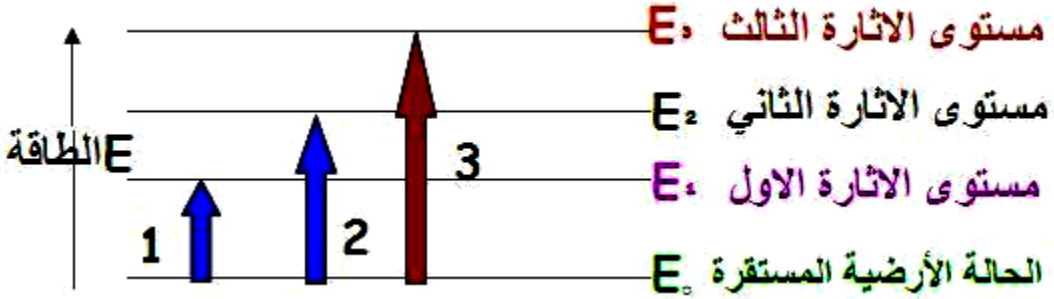
- اذا انتقل جزء من طاقة الاشعة الى المادة تسمى عملية امتصاص Absorption

- اذا تحول جزء من الطاقة الداخلية للمادة الى طاقة أشعاعية تسمى عملية انبعاث Emission

امتصاص وإنبعاث الأشعة
(Absorption & Emission of Light)



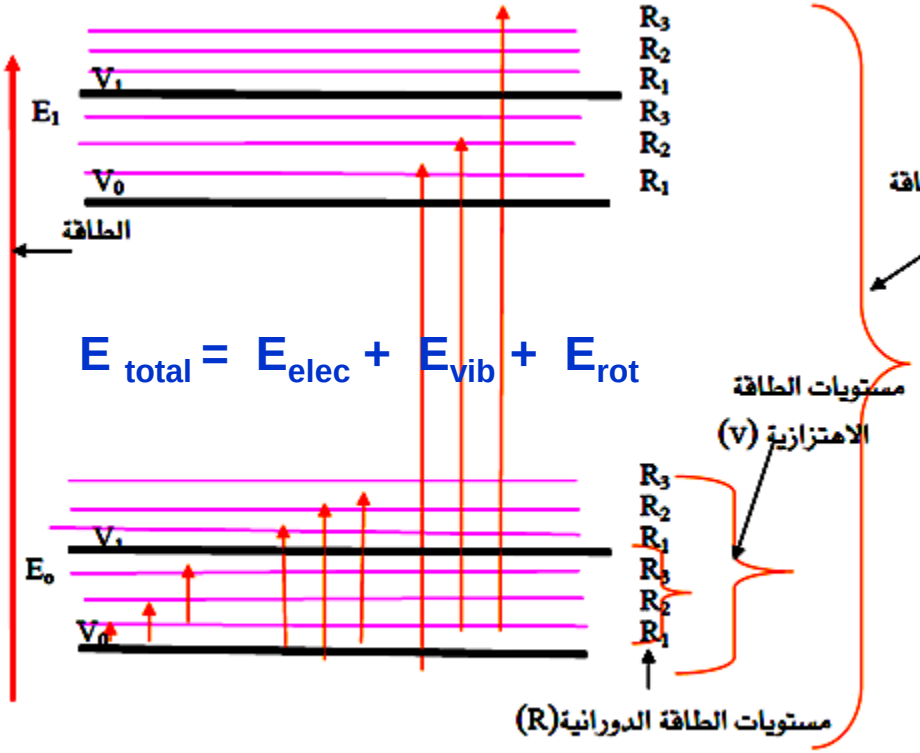




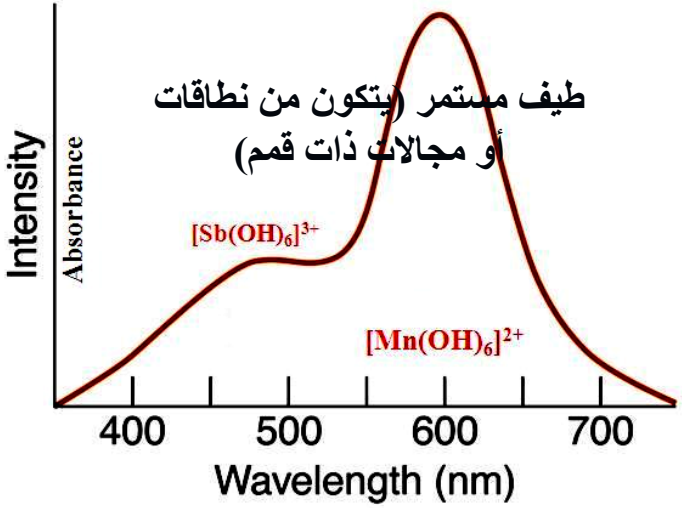
$$\Delta E = E^1 - E_\circ$$

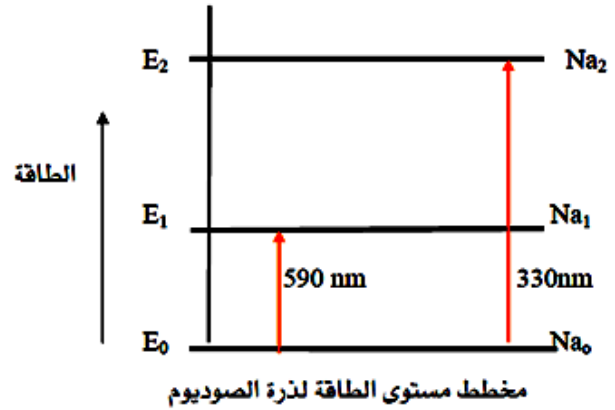
$$\Delta E = E^2 - E_\circ$$

$$\Delta E = E^3 - E_\circ$$



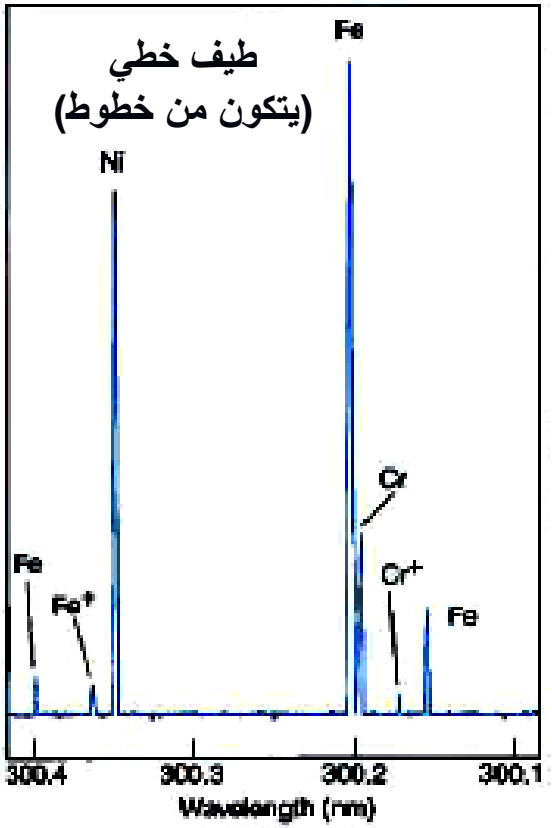
مستويات الطاقة في الجزيء





مخطط مستوى الطاقة لذرة الصوديوم

لاحظ أن عدد مستويات الإثارة (في ذرة الصوديوم وكذلك في أي ذرة أو جزيء) كبير للغاية ولكن الرسم يوضح مستويين فقط



Sodium Street Lamps

The Spectrum الطيف

- كل مادة تمتص أو تبعث أشعة عند جزء معين من الطيف الالكترومغناطيسي.
- تختلف شدة الاشعة الممتصة أو المنبعثة باختلاف طول الموجة.

- الطيف (Spectrum) عبارة عن رسم يوضح العلاقة بين طول الموجة (المحور السيني) وشدة الأشعة الممتصة أو المنبعثة (المحور الصادي)
- لكل ذرة طيف مختلف (بصمة اصبع) عن الذرات الأخرى عند نفس الظروف ويمكن التعرف على المادة أو إحدى خواصها بدراسة طيفها.
- تسلك الجزيئات نفس سلوك الذرات تقريبا عند امتصاص الأشعة

- طيف الامتصاص absorption spectrum للمادة هو ذلك الجزء من الطيف الالكترومغناطيسي الذي تمتص عنده المادة الاشعة
- طيف الانبعاث emission spectrum لمادة ما هو ذلك الجزء من الطيف الالكترومغناطيسي التي تبعث عنده المادة المثارة أشعتها

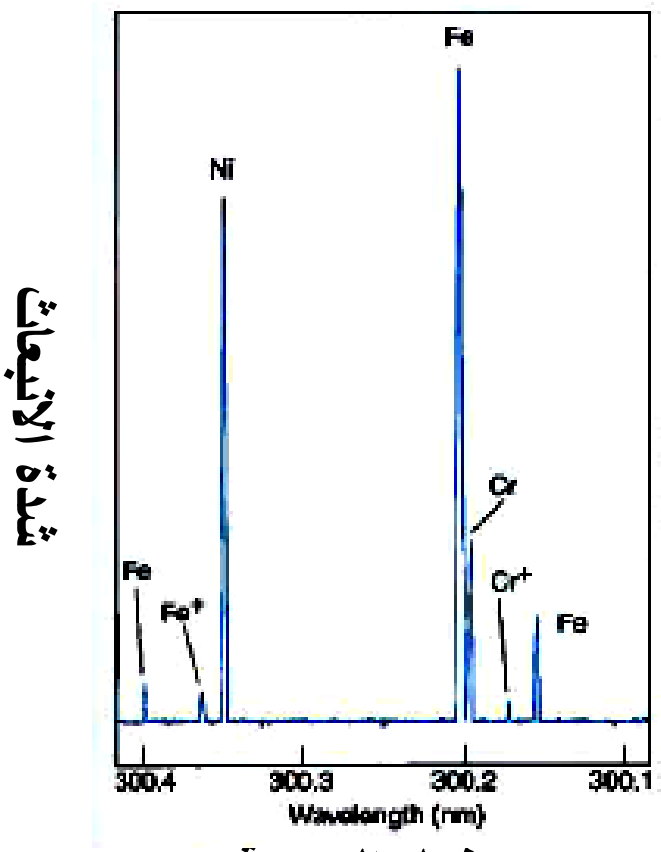
- **يختلف طيف الامتصاص أو الانبعاث باختلاف المادة أي يمكن تمييز المادة بناء على دراسة طيفها.**

انواع الطيف

- ✓ الطيف الذري atomic spectrum (الخطي) :
  هو الطيف الناتج عن امتصاص أو انبعاث أشعة بواسطة ذرات العنصر

- ✓ الطيف الجزيئي molecular spectrum :
  هو الطيف الناتج عن امتصاص أوانبعاث أشعة بواسطة جزيئات المادة

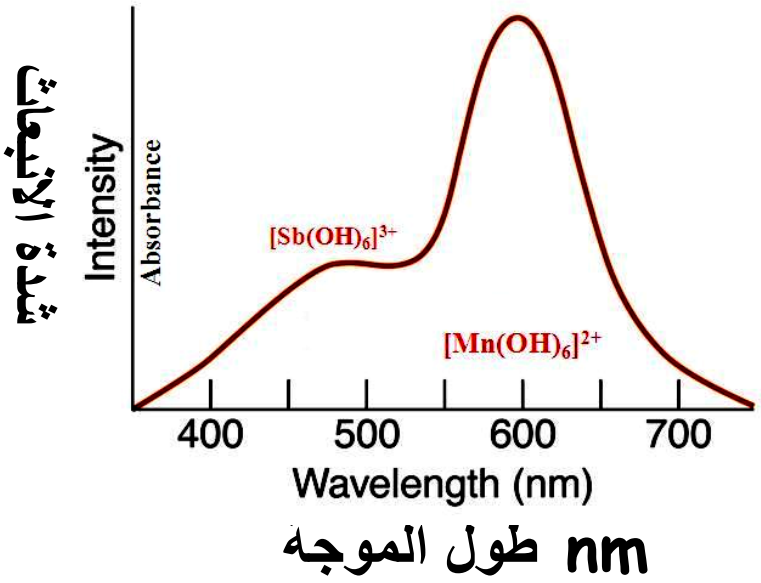
الطيف الذري (الخطي)



- ❖ يتكون من خطوط ضيقة عند أطوال موجات معينة
- ❖ كل خط يعبر عن انتقال الالكترون من مستوى الى اخر
- ❖ عدد و شدة كثافة هذه الخطوط تعتمد على نوع مصدر الاثارة

- ❖ شدة كثافة الخطوط تعتمد على احتمال الانتقال الالكتروني
- ❖ الخط الاكثر شدة يقابل طول الموجة المميزة للمادة (خط الرنين)

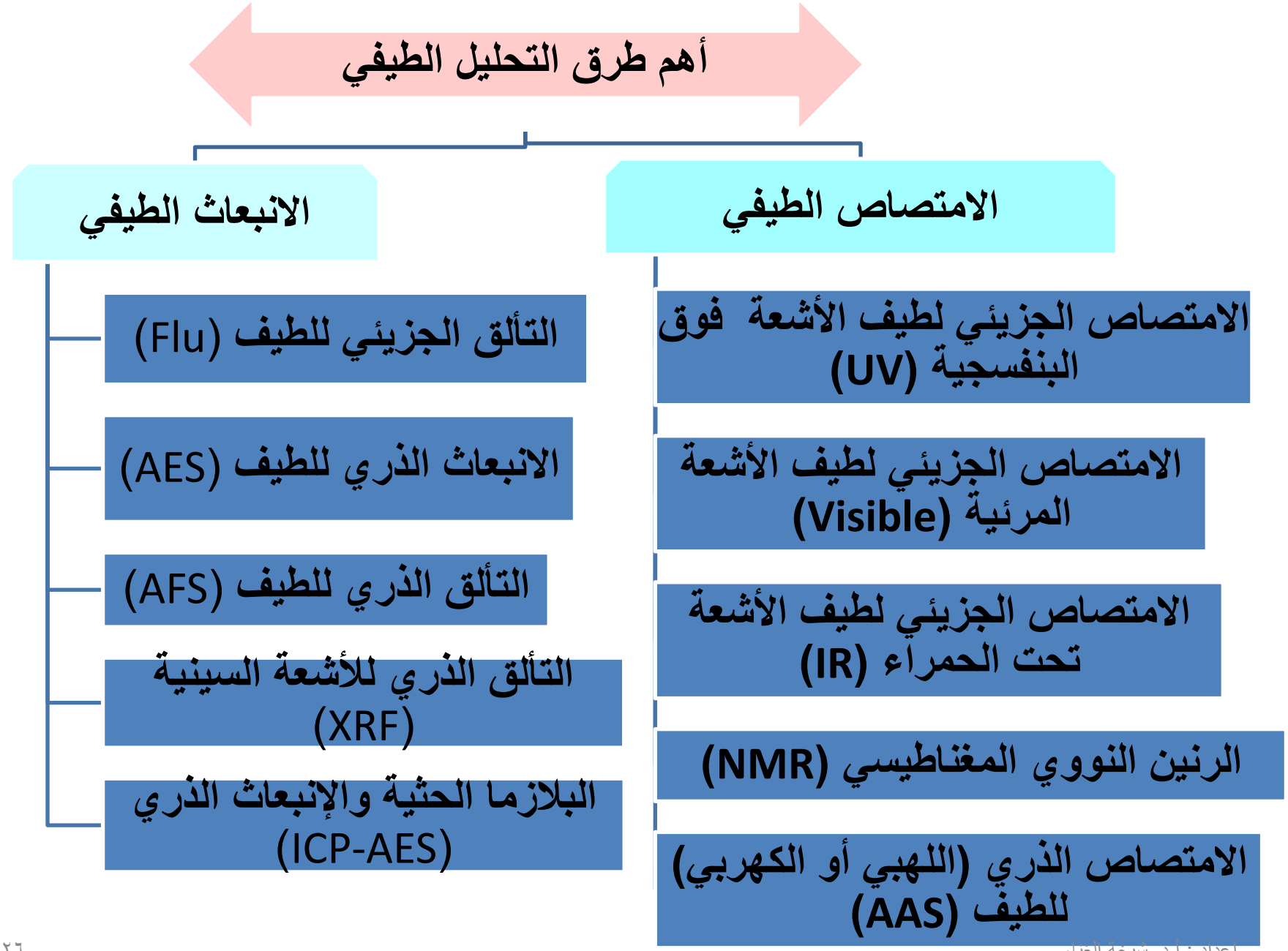
الطيف الجزيئي



- ❖ يتكون من عدد من النطاقات و كل نطاق يتكون من عدد كبير من الخطوط المتقاربة
- ❖ يمتص و يبعث الطاقة عن طريق الانتقالات الالكترونية مصحوبة بانتقالات اهتزازية و دورانية

لكل مادة مستويات طاقة مميزة لها و هذه المستويات تحدد نوع مجال الاشعة(طول الموجة) التي تمتص أو تنبعث من قبل هذه المادة

الطيف الذري (الخطي) Atomic Line (Spectrum)	الطيف الجزيئي Molecular (Band) Spectrum
خاص بعنصر معين	خاص بجزئ معين
يتكون من خطوط ضيقة (lines) عند أطوال موجية معينة	يتكون من عدة نطاقات (bands) وكل نطاق يتكون من عدد كبير من الخطوط المتقاربة
كل خط يعبر عن إنتقال الإلكترون من مستوى معين إلى مستوى آخر	كل نطاق يعبر عن إنتقالة إلكترونية (Electronic transions) مصحوبة بإنتقالات إهتزازية (Vibrational transitions) ودورانية (Rotational transitions)
لا بد من تحويل الذرات إلى الحالة الغازية ويتم التذرر بالتسخين باللهب (Flame)، أو بالأفران الكهربائية (Electrothermal)، أو باللازما الحثية (ICP, Inductively coupled plasma) ثم تثار هذه الذرات عن طريق الأشعة أو التسخين فتمتص قدرا من الطاقة وقد تفقد جزءا من طاقة الإثارة في صورة طيف منبعث	غالبا ما يتم الإمتصاص (الإنبعاث) الجزيئي لمحلول المادة المجهولة بعد إذابتها في مذيب مناسب دون الحاجة لتحويلها إلى الحالة الغازية كما هو الحال في الأطياف الذرية


أهم طرق التحليل الطيفي
الامتصاص الطيفي
الانبعاث الطيفي
الامتصاص الجزيئي لطيف الأشعة فوق البنفسجية (UV)
الامتصاص الجزيئي لطيف الأشعة المرئية (Visible)
الامتصاص الجزيئي لطيف الأشعة تحت الحمراء (IR)
الرنين النووي المغناطيسي (NMR)
الامتصاص الذري (اللهبي أو الكهربي) للطيف (AAS)
التألق الجزيئي للطيف (Flu)
الانبعاث الذري للطيف (AES)
التألق الذري للطيف (AFS)
التألق الذري للأشعة السينية (XRF)
البلازما الحثية والإنبعاث الذري (ICP-AES)

طريقة الامتصاص الجزيئي للطيف فوق البنفسجي (UV Absorption Spectrophotometry)

- تعتمد على امتصاص جزيئات المادة في المحلول للأشعة فوق البنفسجية المسلطة عليها.
- يستخدم لتقدير تراكيز الجزيئات غير الملونة في المحلول.

طريقة الامتصاص الجزيئي للطيف المرئي (Visible Absorption Spectrophotometry)

- تعتمد على امتصاص جزيئات المادة في المحلول للطيف المرئي المسلط عليها.
- يستخدم لتقدير تراكيز الجزيئات الملونة في المحلول.

طريقة الامتصاص الجزيئي لطيف الأشعة تحت الحمراء (IR Absorption Spectrophotometry)

- تعتمد على امتصاص جزيئات المادة للأشعة تحت الحمراء حيث ينتج تغيرات اهتزازية ودورانية فقط للجزي
- تستخدم على نطاق واسع في التحليل الكيفي (Qualitative analysis) والتركيبي (Identification analysis).

طريقة الرنين النووي المغناطيسي (NMR Absorption, MRI)

- تعتمد على امتصاص نويات الذرات المكونة لجزيئات المادة لأشعة الراديوويف حيث ينتج تغير في اتجاه الدوران المغزلي لنويات ذرات الجزيئات الماصة.
- تستخدم على نطاق واسع في التحليل الكيفي (Qualitative analysis) والتركيبي (Identification analysis).

طرق الامتصاص الذري للطيف (Atomic Absorption)

- تعتمد على امتصاص ذرات المادة في الحالة الغازية للأشعة المرئية أو فوق البنفسجية.
- يتم انتقال الكترونات التكافؤ بين مستويات الطاقة الالكترونية لذرات المادة الماصة.
- تستخدم في التحليل الكمي للتراكيز الضئيلة من الفلزات (Trace element analysis).

وتنقسم هذه الطرق إلي :

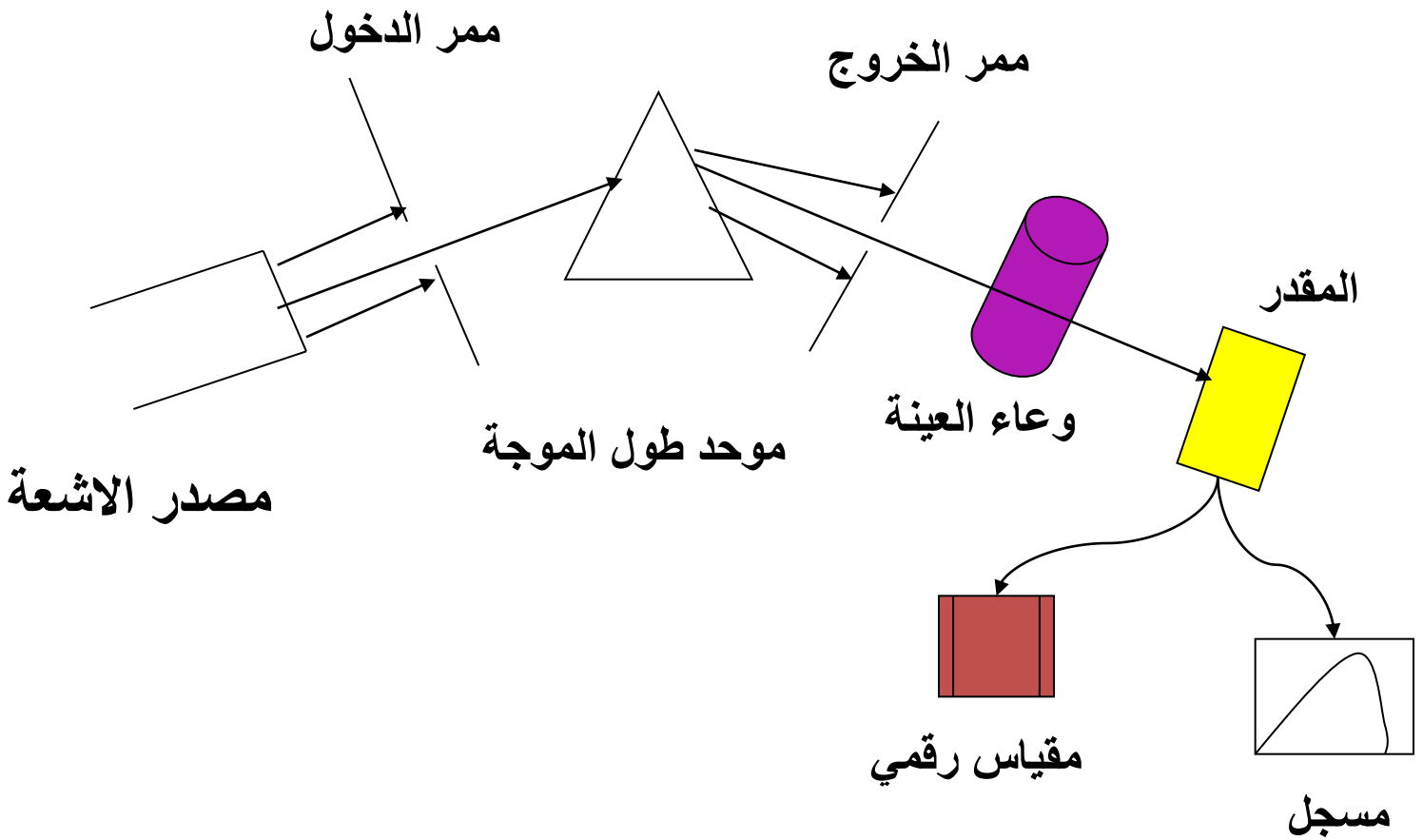
- الإمتصاص الذري اللهبي (Flame Atomic Absorption, FAAS) (وفيها يتم التذرر بواسطة التسخين في اللهب و الاثارة بواسطة مصادر أشعة خطية)
- الإمتصاص الذري الكهربي (Electrothermal Atomic Absorption, ETAAS) (وفيها يتم التذرر بواسطة التسخين الكهربي في أفران خاصة وصغيرة وغالبا ما تكون من الجرافيت ثم تثار الذرات بواسطة أشعة أحادية التردد من لمبات خاصة (HCL) مصنوعة من نفس مادة الفلز المراد تقديره مما يعطي هده الطرق لإنتقائية عالية)

طرق التألق الجزيئي للطيف:

- تتم اثارة الجزيئات الذائبة في المحلول بتعريضها لحزمة من الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية وعند عودة الجزيئات المثارة للحالة السفلية ينبعث ضوء.
- قياس شدة الأشعة المنبعثة من المادة خلال 10^{-12} – 10^{-9} ثانية من بعد عملية الاثارة وتسمى هذه العمليةالتألق (**Fluorescence, Flu**).
- قياس شدة الأشعة المنبعثة من المادة خلال زمن أكبر من 10^{-9} ثانية وتسمي العملية الوميض (**Phosphorescence, Phos**).

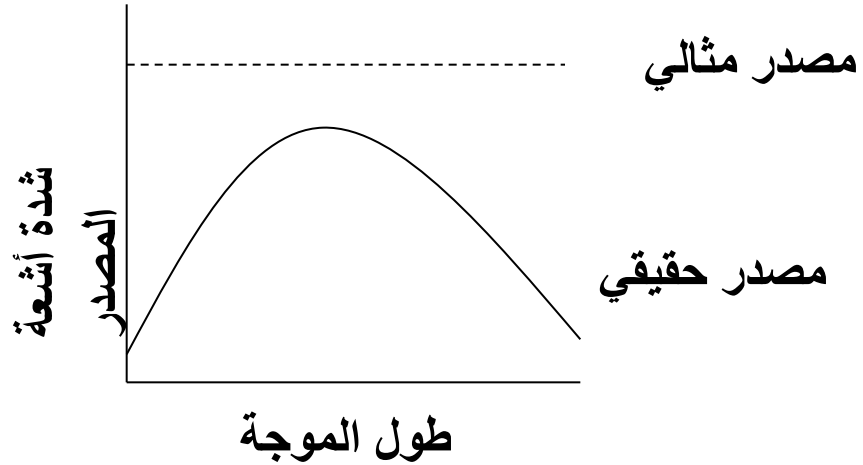
الانبعاث الذري الكهربائي للطيف	الانبعاث الذري اللهبي للطيف	التألق الذري للطيف	التألق الذري للأشعة السينية
تتحول المادة بالتسخين الكهربائي إلى الحالة الغازية ثم تتذرر	تتحول المادة بالتسخين باللهب إلى الحالة الغازية ثم تتذرر	تتحول المادة بالتسخين باللهب أو الكهربائي إلى الحالة الغازية ثم تتذرر	تثار ذرات المادة مباشرة بالأشعة السينية أو أشعة جاما أو بقذفها بسيل من الإلكترونات
ثم تثار الذرات بالطاقة الكهربائية	ثم تثار الذرات باللهب	ثم تثار الذرات بالاشعة المرئية او فوق البنفسجية	
تتحرك الإلكترونات المثارة في الأغلفة الخارجية فقط			تتحرك الإلكترونات المثارة في الأغلفة الداخلية
تقاس شدة الأشعة المنبعثة من الذرات المثارة في المجال المرئي أو فوق البنفسجي			تقاس شدة الأشعة المنبعثة من ذرات المادة في مجال الأشعة السينية
للتحليل الكيفي والكمي للفلزات وبعض اللافلزات	للتحليل الكمي للفلزات وخاصة القلوية والقلوية الأرضية	للتحليل الكمي للفلزات	للتحليل الكيفي والكمي للعناصر الأثقل من N

مكونات جهاز الطيف



مصدر الاشعة
Radiation Source

- يبعث أشعة ذات أطوال موجات مطابقة لطيف المادة
- ان تكون شدة الاشعة عالية و ثابتة عند أطوال الموجات المختلفة
- تتكون من مواد يمكن اثارتها الى مستويات طاقة عليا و عندما تعود الى حالة الاستقرار تبعث أشعة مميزة طاقتها ΔE



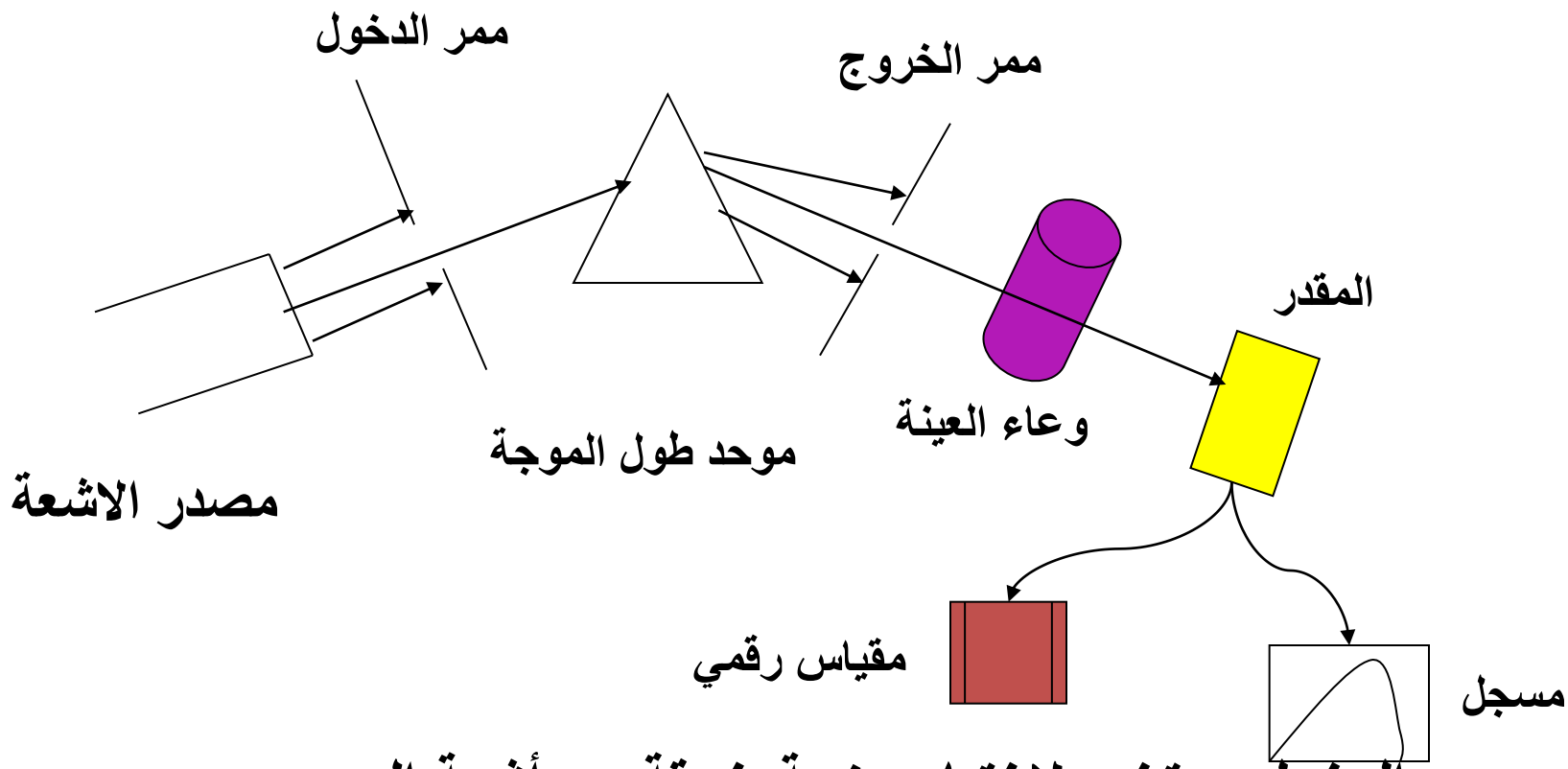
المصادر المستمرة (Continuous Sources)	المصادر الخطية (Line Sources)
▪ تعطي أشعة ذات مجال واسع من طول الموجة (طرق الطيف الجزيئي) ▪ مصباح الهيدروجين أو الديتريوم(في المجال فوق البنفسجي 200-400nm) ▪مصباح التنجستن (في مجال الاشعة المرئية -W, W-I_2 lamp 320 2500nm) ▪مصباح الزينون (في المجال المرئي و فوق البنفسجي)	▪ تعطي أشعة ذات مجال ضيق جدا من طول الموجة (طرق الإمتصاص الذري) ▪ مصباح المهبط الجوف (HCL) ▪ أشعة الليزر

موحد طول الموجة Monochromator

- وظيفته فصل الاشعة الساقطة عليه الى حزمة ضيقة حسب طول موجتها
- تفصل الاشعة الى حزمة ضيقة لسببين: الاول ان حساسية طريقة الطيف أفضل عندما نستعمل طول الموجة التي عندها تمتص المادة المراد تحليلها بشكل قوي، ثانيا ان الاشعة غير المرغوب فيها قد تتداخل في عملية القياس (تمنع التداخلات)
- هناك ثلاثة أنواع من موحدات طول الموجة:

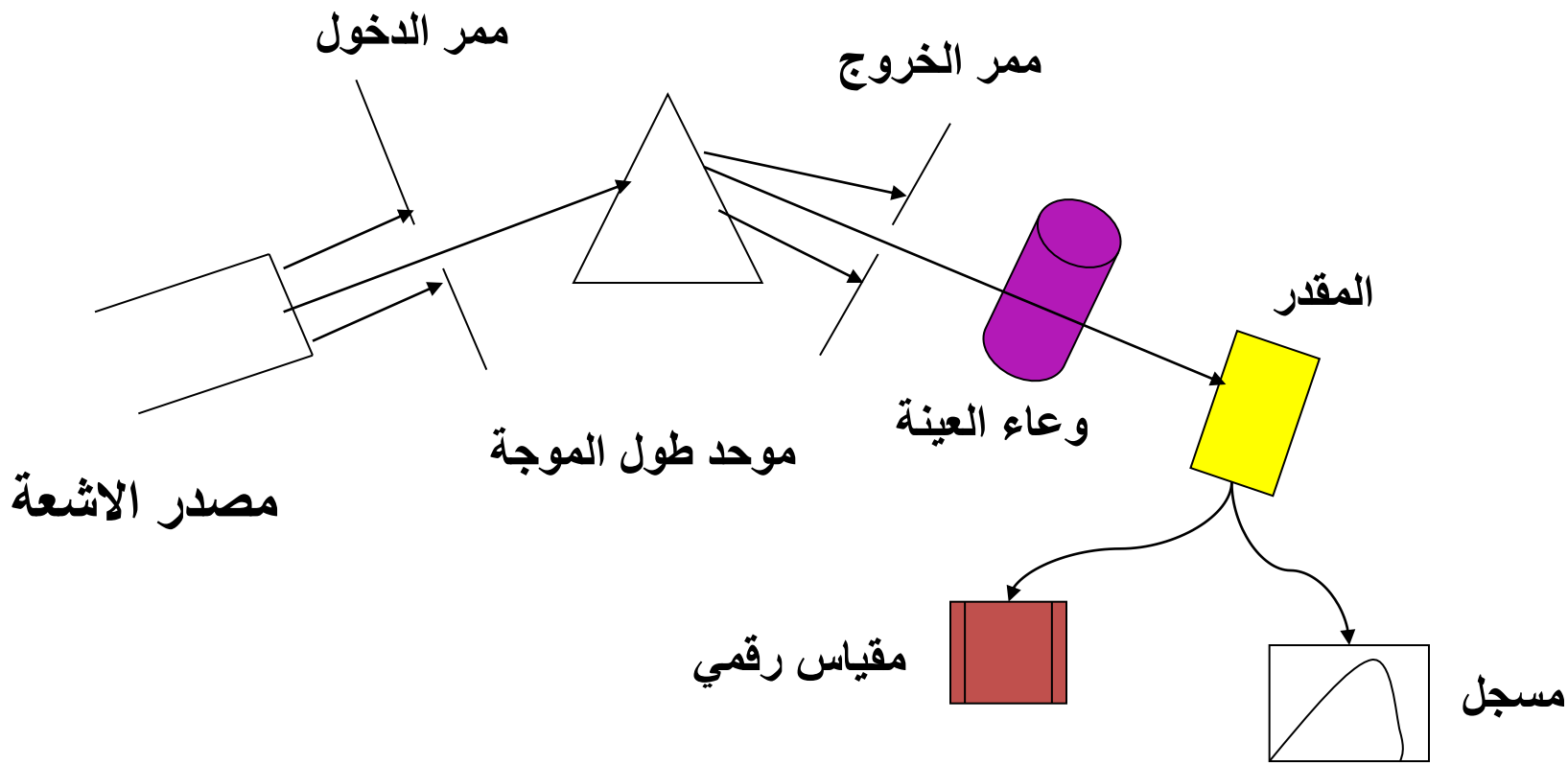
المرشح (Filter)	المنشور (Prism)	محزوز الحيود (Grating)
شريحة زجاجية ملونة تسمح بنفاذ لون واحد فقط وتمتص باقي الأطياف ، يوجد مرشح لكل طول موجة معين (لون) قوة فصله ضعيفة للغاية (20-50 nm)	يفرق الضوء الأبيض لسبعة ألوان وحسب قوة التفريق يمكن أن يفرق كل لون لمكوناته الأبسط قوة فصله معقولة (20 nm)	شريحة زجاجية محززة بالليزر لتعطي عدد كبير من المناشير المتلاصقة فيما يشبه عمل المحراث (١٢٠٠ حز/سم٢)، قوة فصله ممتازة (0.1 nm)
Colorimeter	Photometer	Spectrophotometer

نظام الممرات Slits



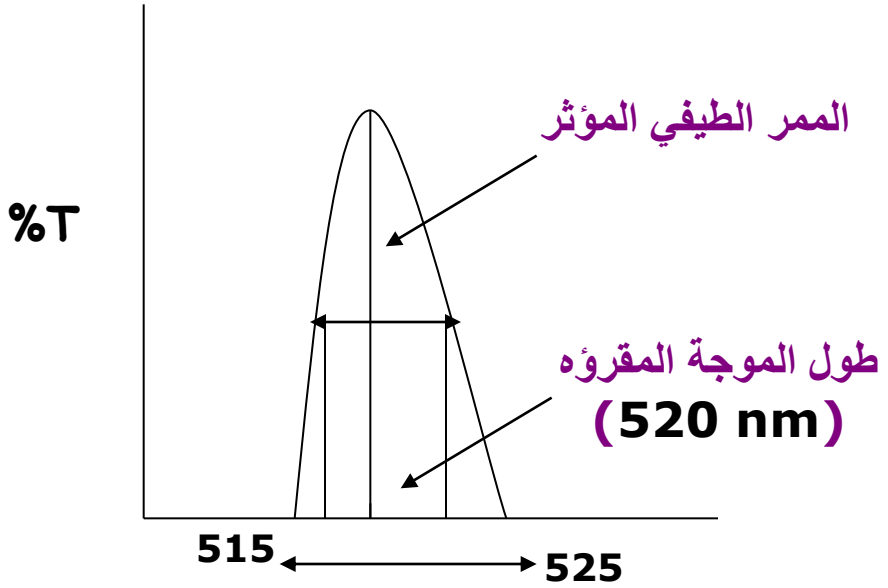
- ممر الدخول يستخدم لاختيار حزمة ضيقة من أشعة المصدر
- ممر الخروج يسمح لنوع معين من الاشعة المفصولة أن تسقط على العينة
- أنواع الاشعة الاخرى تمنع من المرور عن طريق اصطدامها بالحاجز

نظام الممرات Slits



- المسافة بين الحافة العلوية و السفلية للممر تسمى عرض الممر
- العرض الطيفي للممر هو مدى طول موجة الاشعة العابرة من ممر الخروج ويمكن التحكم به

العرض الطيفي المؤثر للممر هو المدى من طول الموجة الذي تكون عنده نفاذية الاشعة العابرة من ممر الخروج تساوي على الاقل نصف قيمتها العظمى (اتساع المجال عند منتصف الإرتفاع)

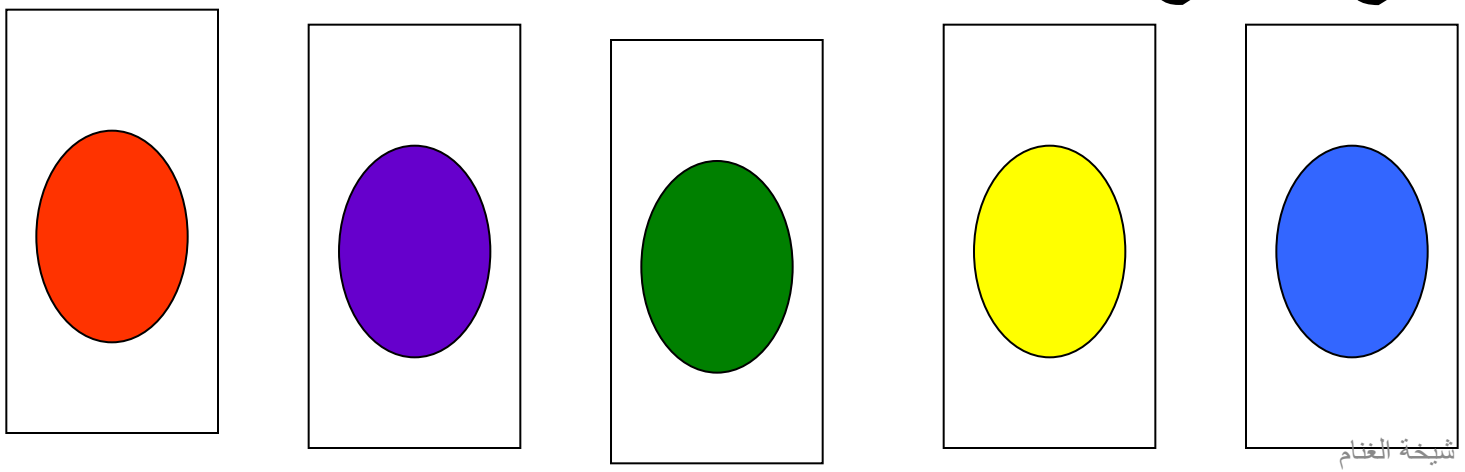


عرض الممر الطيفي 10nm

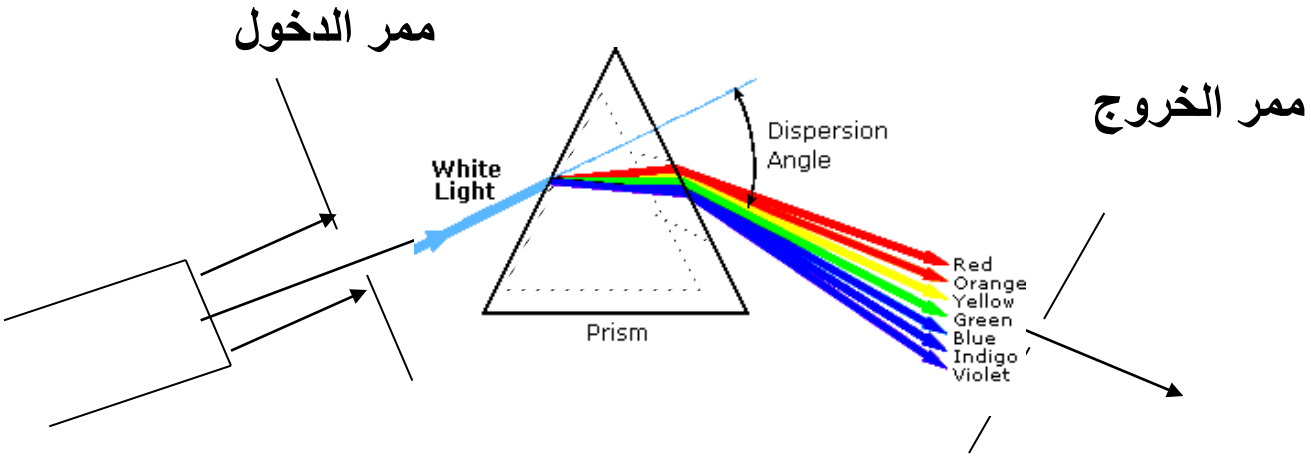
طول الموجة

Filter المرشح

- زجاج ملون يسقط عليه أشعة مستمرة ذات أطوال موجات متعددة فتمتص جميع الاشعة باستثناء الاشعة ذات طول الموجة المرغوبة حيث تسمح بتمريرها
- ليس له القدرة على تمرير حزم ضيقة جدا أي ان قوة فصله ضعيفة جدا و يتراوح العرض الطيفي للممر 20-50nm
- تحتاج مرشح لكل طول موجة معين



Prism المنشور

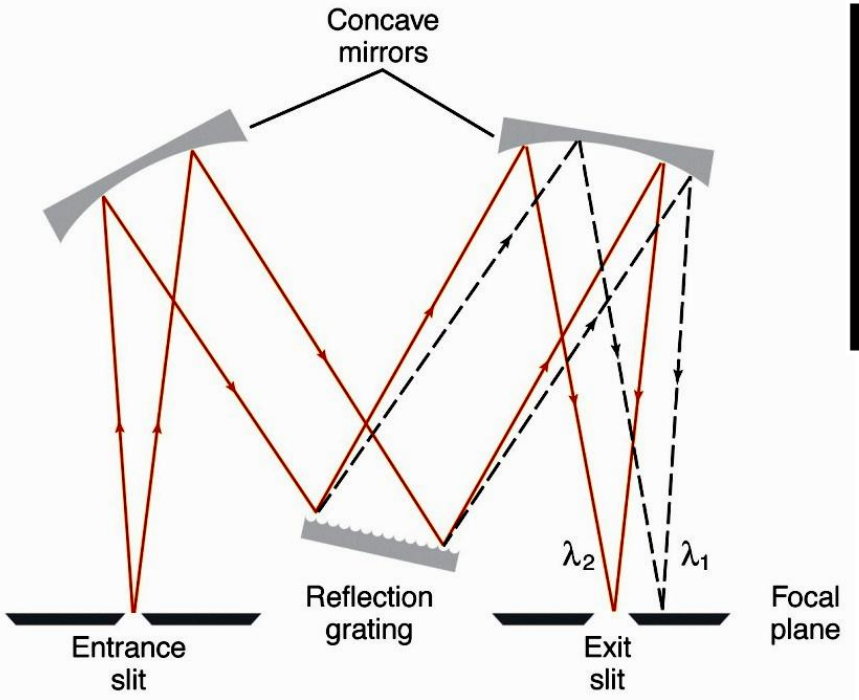


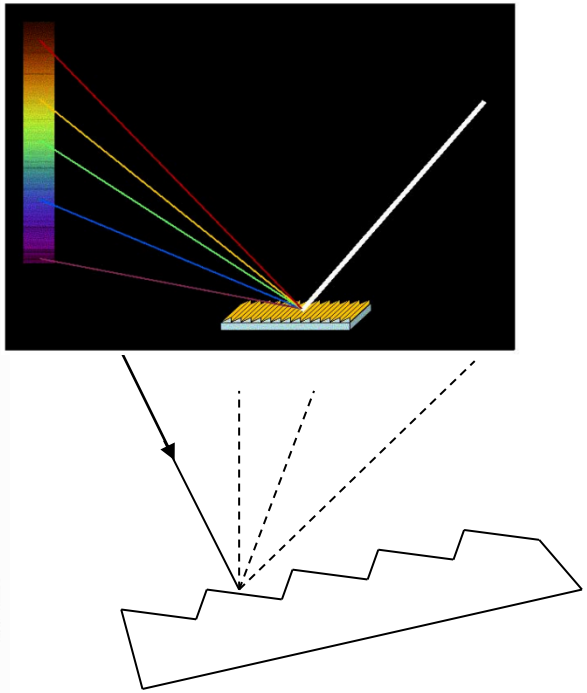
- عندما تمر حزمة من الاشعة المستمرة خلال المنشور فانها تنكسر من مسارها الاصلي حسب طول موجتها بحيث ان الاشعة ذات الموجات القصيرة تكسر بشكل أكبر من الاشعة ذات الموجات الطويلة لان معامل انكسار المنشور يتناسب عكسيا مع طول موجة الاشعة المارة خلاله

- **العيب الرئيسي للمنشور ان قوة فصله تختلف باختلاف طول الموجة أي تزداد قوة فصل المنشور كلما قربت طول موجة الاشعة الساقطة عليه من طول الاشعة التي تمتص عندها المادة التي يصنع منها المنشور.**

- **كلما قرب طول موجة الاشعة الساقطة على المنشور من طول الموجة التي تمتص عندها مادته كلما قلت شدة الاشعة النافذة لذلك لابد من استخدام ممرات واسعة نوعا ما.**

Diffraction Grating محزوز الحيود





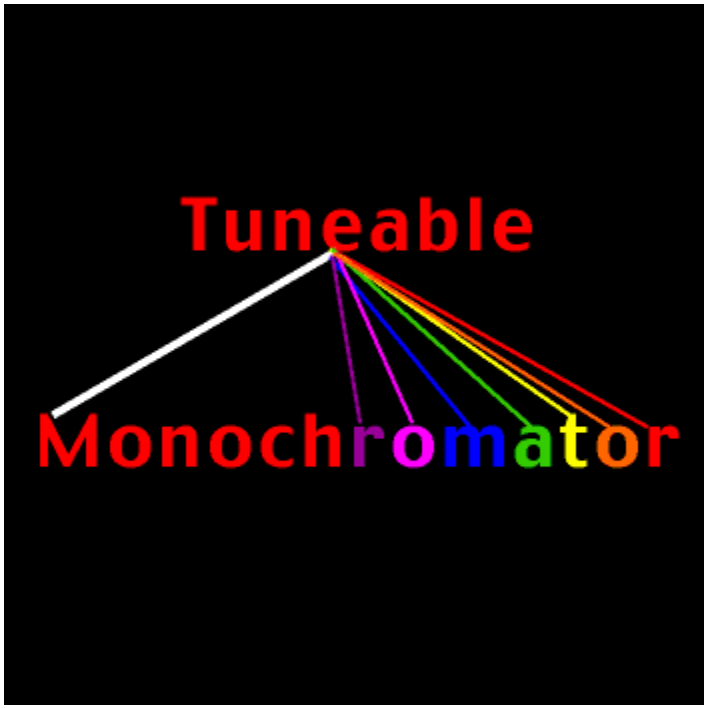
١. يتكون محزوز الحيود من مجموعة من الحزوز المتشابهة تماما ذات المسافات الضيقة والثابتة بينها ويغطي سطح المحزوز بطبقة رقيقة للغاية من الألمنيوم تجعل سطحه عاكسا .

٢. عند سقوط ضوء عديد الأطوال الموجية على المحزوز يعمل كل حز على أنه منشور صغير يحلل الضوء لمجالات ذات مدى أصغر وكل مجال يدخل في المنشور المجاور ليتحلل بدوره لمجال أصغر وهكذا حتي نحصل على مجال ضيق للغاية من الأطوال الموجية .

٣. بتحريك المحزوز (إلكترونيا) تعمل المرايا العاكسة في اعلى الرسم لليمين على توجيه مجال ضيق للغاية من الأطوال الموجية المرغوب فيها (λ_2) للمرور عبر ممر خروج الأشعة لدخول خلية العينة .

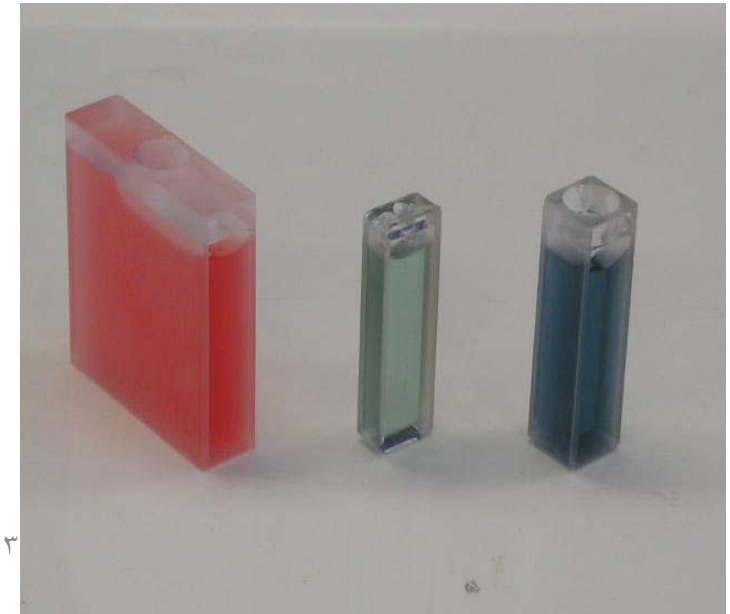
٤. تسمي مجموعة المرايا العاكسة وممرات الأشعة والمحزوز مجتمعين بمحزوز الحيود الإنعكاسي.

Diffraction Grating محزوز الحيود

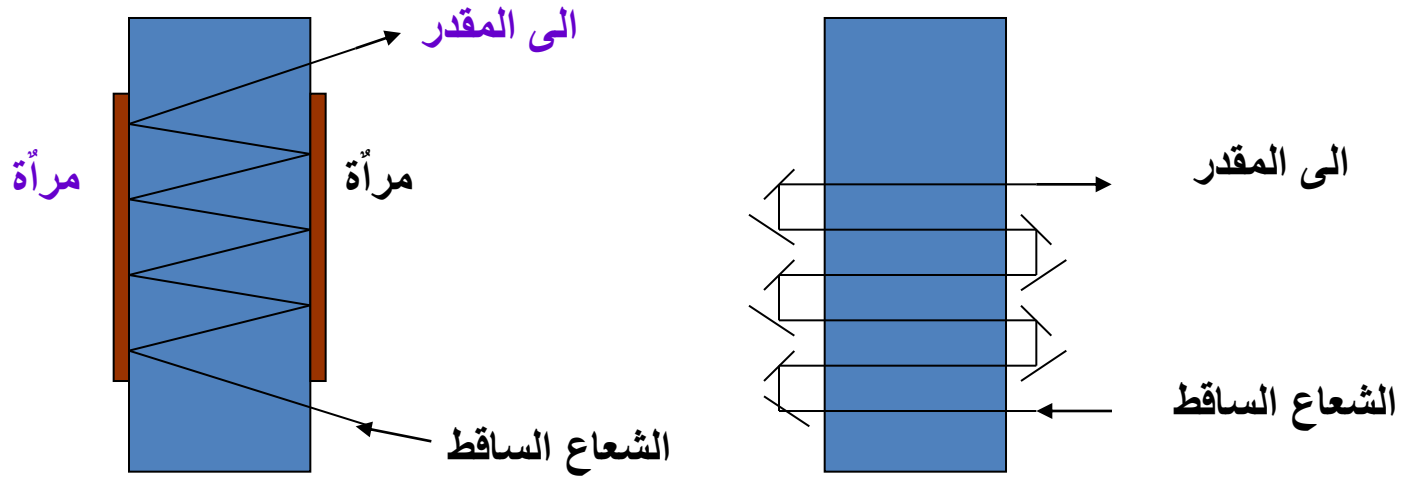


وعاء العينة الخلية Sample Cell

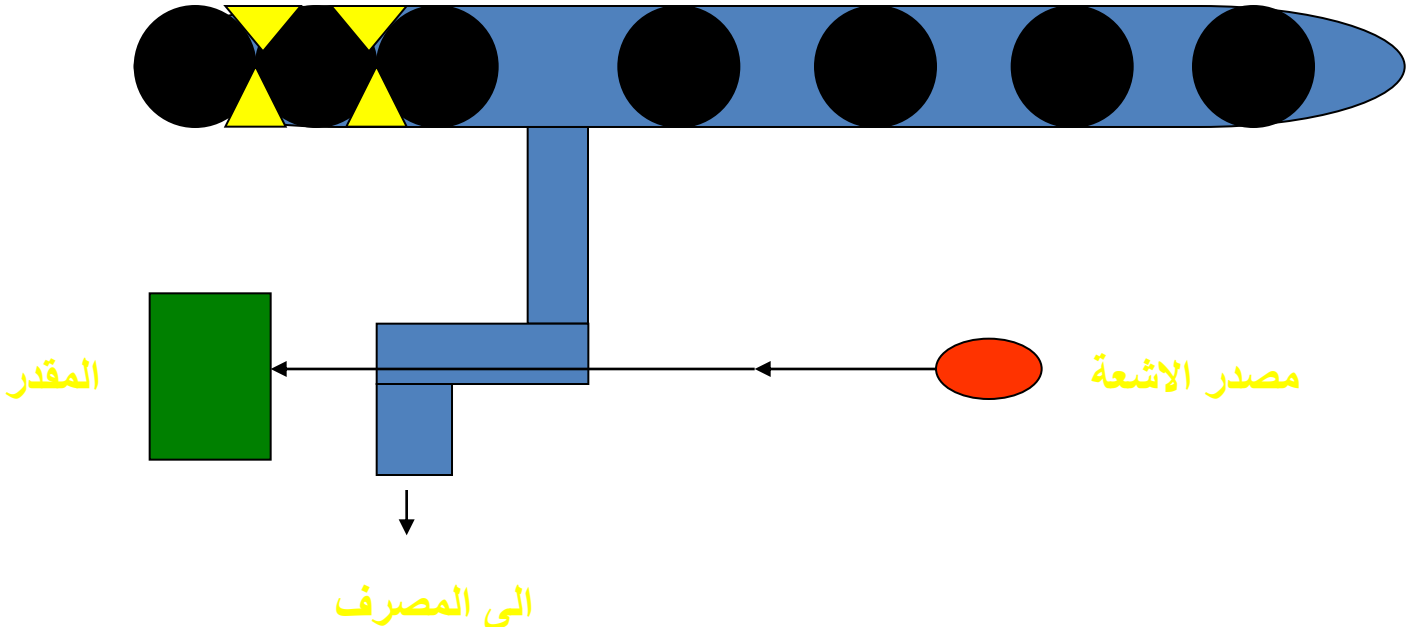
- تستخدم الاوعية المصنوعة من الكوارتز أو السليكا في المجال المرئي و فوق البنفسجي
- تستخدم الاوعية المصنوعة من الزجاج العادي في المجال المرئي فقط
- يتراوح طول مسار الاشعة داخل الاوعية ما بين ١-١٥ سم
- لابد ان يكون وعاء العينة نظيف
- يمكن زيادة حساسية الطريقة عن طريق استعمال اوعية ذات مسار طويل



- الامتصاص يتناسب طردياً مع طول مسار الاشعة داخل وعاء العينة حسب قانون بير



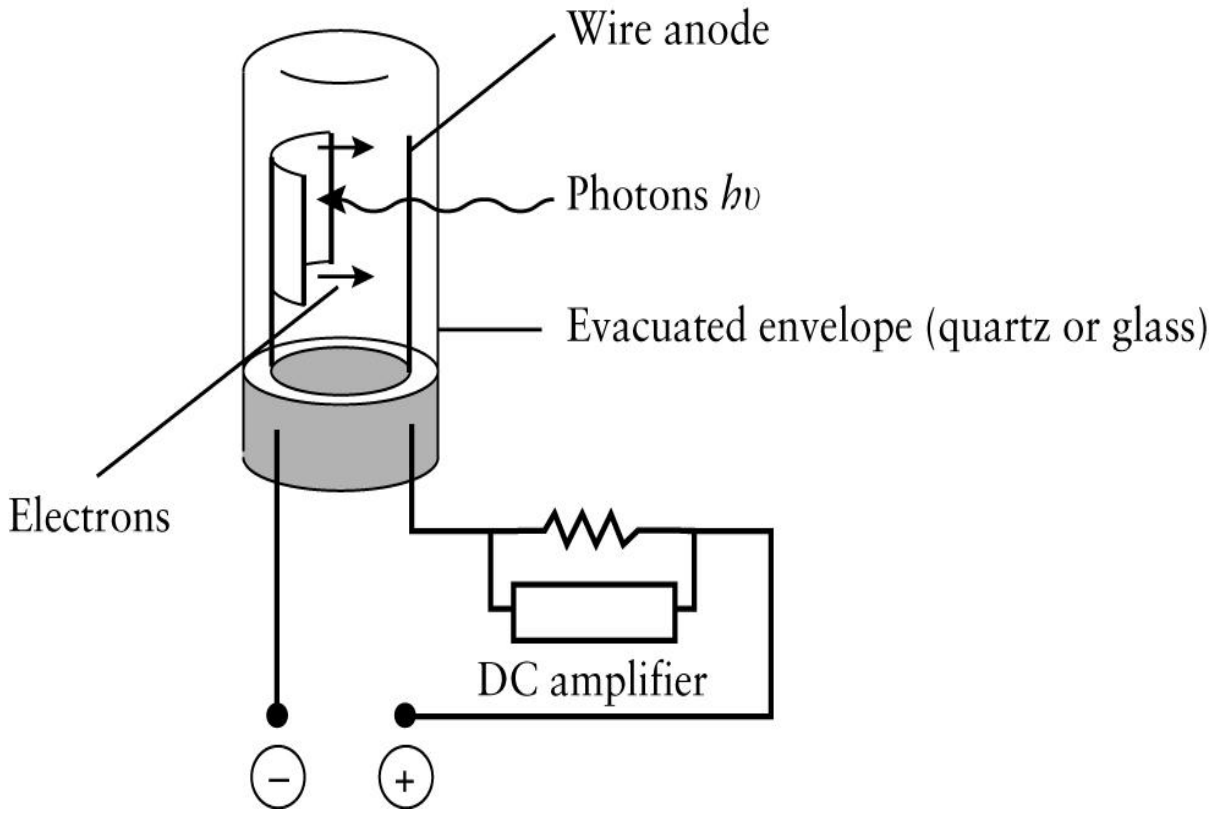
- الوعاء المستخدم في أجهزة الطيف الذاتية يكون بشكل معين بحيث يكون التحليل مستمر و يتم فصل العينات عن بعضها باستخدام فقاعات هواء



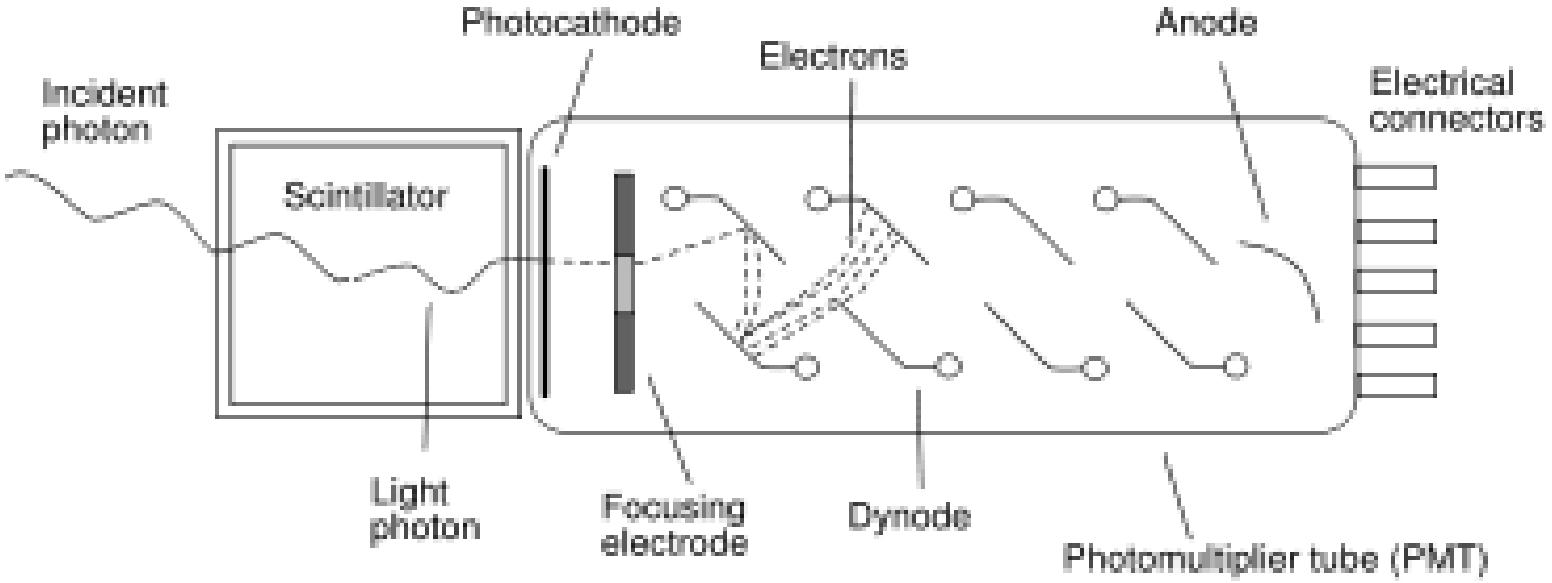
المقدر Detector

- يستخدم المقدر لقياس شدة الاشعة الساقطة عليه بعد عبورها من خلال محلول العينة
- ان تكون استجابته ثابتة و حساسة و ممثلة للاشعة الساقطة عليه
- ان تكون استجابته للمؤثرات الاخرى منخفضة
- ان يكون زمن استجابته قصير
- يعتمد على تحويل الطاقة الاشعاعية الى طاقة كهربائية

Phototube الخلية الضوئية



Photomultiplier الخلية الضوئية المضاعفة Tube

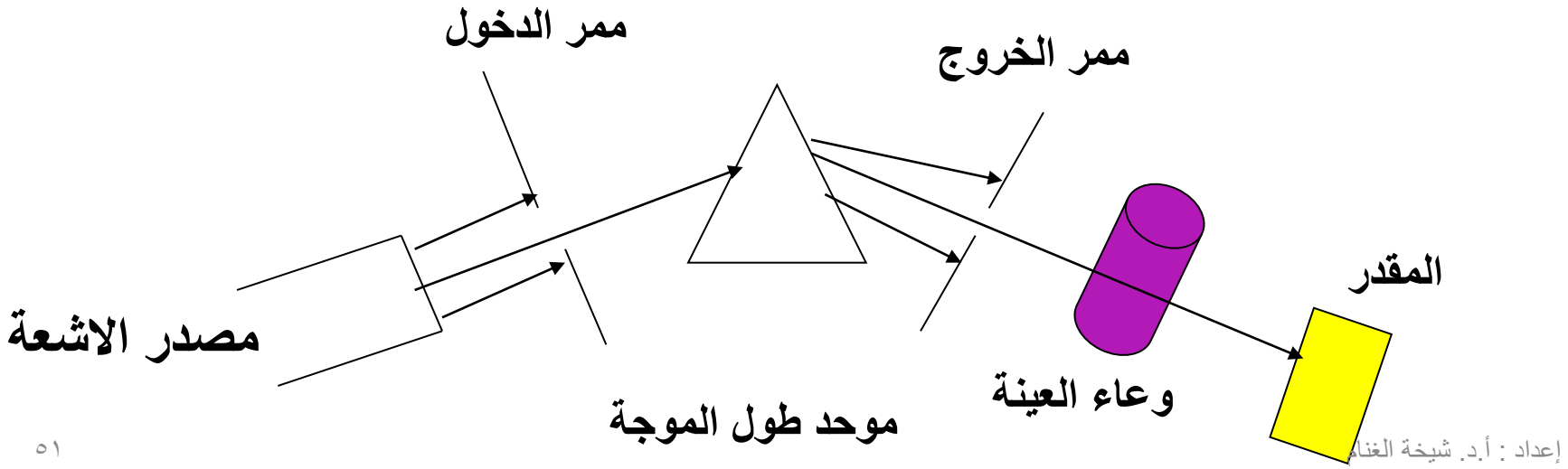


Photomultiplier الخلية الضوئية المضاعفة Tube

Photomultiplier Tube الخلية الضوئية المضاعفة

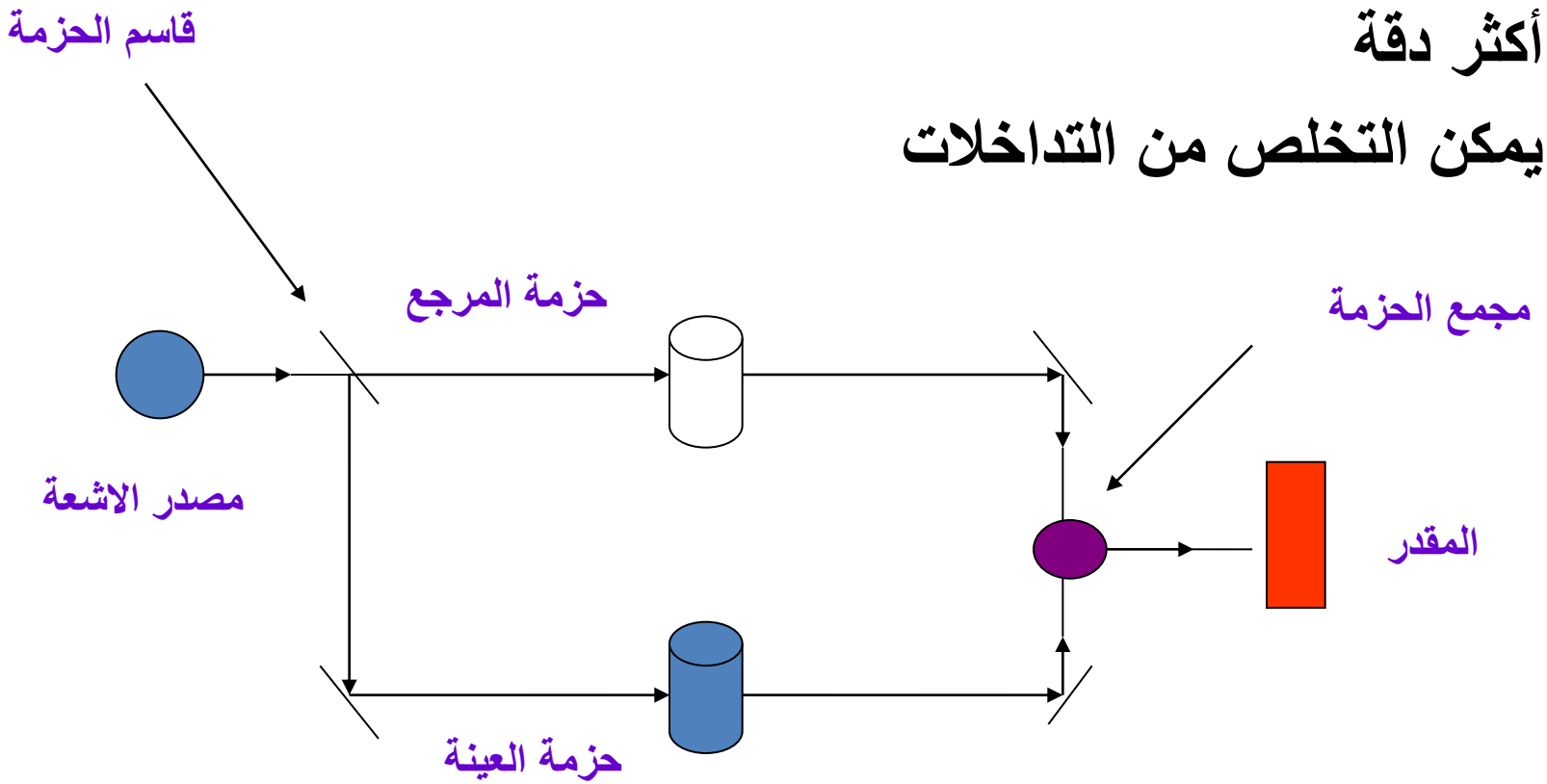
النظام الاحادي الحزمة Single Beam System

- في هذا النظام يتم ترتيب أجزاء جهاز الطيف عبر مسار واحد
- يستعمل هذا النظام مع طرق الانبعاث الطيفي
- ١- هذا النظام يقيس مجموع الاشعة المفقودة و الممتصة معا
- ٢- في هذا النظام لا يمكن تلافي الخطأ الناتج من عدم ثبات شدة أشعة المصدر



Double Beam System النظام ثنائي الحزمة

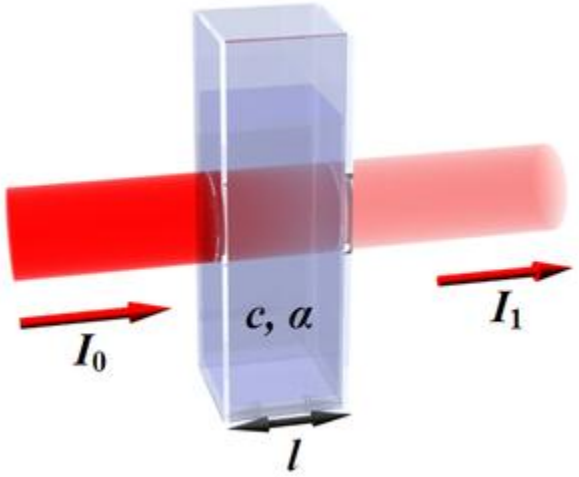
- تستخدم في طرق الامتصاص الطيفي
- أكثر دقة
- يمكن التخلص من التداخلات



Spect.mov

- لا يمكن للجهاز قياس القيم المطلقة لشدة حزمة المرجع و شدة حزمة العينة لعدة أسباب أهمها:
- جزء من الاشعة الساقطة قد ينعكس على جدران الوعاء أو يمتص بواسطة المذيب لذا المقدر يقيس النسبة

$$\frac{Io}{It}$$



الامتصاص $$A = \log \frac{Io}{It}$$

النفاذية % $$T = \frac{It}{Io} \times 100$$