الجمهورية العربية السورية

جامعة حماة

كلية الصيدلة

تحليل آلي

Instrumental Analysis

السنة الثالثة

د. تيسير العزام

Dr.TAYSER ALAZAM

الفهرس	2
مقدمة	8
توصيف مقرر التحليل الآلي	10
الفصل الأول:التحليل الطيفي	14
1-1-الإشعاع الكهرطيسي (الضوء)	14
1-2-الخواص الموجية للإشعاع الكهرطيسي	14
1-3-خواص الإشعاع الكهرطيسي كجسيم	16
1-4-تأثيرات الاشعاع الكهرطيسي على المادة	18
1-4-1-انعكاس الإشعاع الكهرطيسي	18
1-4-2-الانكسار	19
1-4-3- التبدد والتشتت	20
1-4-4- الاستقطاب	20
1-4-5- الانعراج	21
1-4-6- الامتصاص والاصدار	21
1-5- طرائق التحليل الطيفي	23
أولاً - الامتصاص الطيفي	23
1-الامتصاص الجزيئي للطيف المرئي وفوق البنفسجي	23
• طيف الامتصاص الجزيئي	23
• أنواع الروابط الكيميائية	23
• الانتقالات الالكترونية	24
• مولدات (حاملات) اللون	25
• الأوكسوكروم (معززات اللون)	29
• العوامل المؤثرة على طيف الامتصاص	30
أ- الترافق	30
ب- المذيب	31
جـ- درجة الـ pH	32
• التحليل الكمي باستخدام الأشعة فوق البنفسجية والمرئية	32
- قانون لامبيرت- بيير	32

– شروط التحليل الكمي	35
– طرائق التحليل الكمي	35
a –التحليل الكمي بوجود مادة عيارية	35
١– طريقة المحني العياري	35
٢– طريقة المقارنة	36
b– التحليل الكمي بغياب المادة العيارية	37
• التحليل النوعي باستخدام الأشعة فوق البنفسجية والمرئية	37
1–6–جهاز التحليل الطيفي الضوئي في المجالين UV–VIS	39
1–6–1–جهاز التحليل الطيفي أحادي الحزمة الضوئية	39
1–6–2– الجهاز الطيفي ثنائي الحزمة	39
1–7–أقسام جهاز التحليل الطيفي :	40
1–7–1– المنبع الضوئي	40
a) منابع الأشعة فوق البنفسجية:	41
b) منابع الأشعة المرئية	41
1–7–2– موحد طول الموجة (ناخب الضوء أحادي اللون)	42
1–7–3– .حجرة العينة (الخلية)	42
1–7–4–الكاشف	42
1–8–الطرائق التي تمكن من استخدام الامتصاص الجزيئي	42
1–8–1–الطرائق الطيفية المباشرة	43
1–8–2–ريقة تكوين مركب ماص	43
1–8–3–طرائق طيفية غير مباشرة:	43
1–8–4–الطريقة الطيفية الضوئية الحركية	43
1–8–5–المعايرات الطيفية	44
الفصل الثاني: مقياس الامتصاص الذري	49
2–1– سويات الطاقة الالكترونية الذرية والطيوف الذري	49
2–2– الخط الطيفي الطنيني	49
2–3– مبدأ الطريقة	49
2–4–أقسام الجهاز	50
2–4–1–المنبع الإشعاعي	50
a–المصباح ذو المهبط المجوف	50
b–مصباح التفريغ عديم الأقطاب	52

2-4-2- مولد البخار الذري (مولد الذرات الحرة):	53
a- اللهب	53
b- فرن الغرافيت	54
2-4-3- الموحد اللوني	55
2-4-4- الكاشف	55
2-4-5-مسجل	56
2-5- مقارنة بين استعمال اللهب والفرن للحصول على البخار الذري	56
2-6- ميزات مطيافية الامتصاص الذري	57
2-7-مساوئ جهاز الامتصاص الذري	58
2-8-تطبيقات الامتصاص الذري	58
2-9-مقارنة بين جهاز الإصدار الذري اللهبي وجهاز الامتصاص الذري	58
3-التحليل بالمطيافية تحت الحمراء	64
4-التحليل بطيف الطنين النووي المغناطيسي	65
الفصل الثالث-ثانياً-الإصدار الجزيئي (مطيافية التألق الجزيئي)	66
3-1- تعريف التألق والفسفرة	66
3-2- الفرق في العمليات الفيزيائية بين التألق والفسفرة	67
3-3- الطيف الناتج عن الإصدار الجزيئي	69
3-4-أقسام جهاز مطيافية التألق الجزيئي	69
3-5 -ميزات مقياس التألق	70
3-6-التألق والبنية الكيميائية	71
3-7-العوامل المؤثرة على التألق	72
7-3-1- الإنطفاء	72
7-3-2- تأثير الأوكسجين المنحل	72
7-3-3- تأثير الحرارة	73
7-3-4-تأثير اللزوجة	73
3-8- التحليل الكيفي والكمي للجزيئات العضوية اعتماداً على التألق	73
ثالثاً- التحليل الطيفي الكتلوي	73
الفصل الرابع طرائق التحليل الكهركيميائية	74
4-1- مقدمة	74
4-2- الخلية الكهركيميائية	74
4-3- تمثيل الخلايا الكهركيميائية	74

4-4-الخلايا الغلفانية وخلايا التحليل الكهربائي	75
4-5-حساب كمون الخلية	75
4-6-أنواع المساري أو الاكترودات	75
4-6-1- المساري المقارنة	76
1-المسرى الهيدروجيني العياري	76
2- مسرى الكالوميل المقارن	77
3-مسرى الفضة -كلوريد الفضة المقارن	78
4- 6-2-المساري الكاشفة	78
1- مسرى قياس درجة الحموضة	79
2-المساري الانتقائية الأيون	79
4-7-أنماط طرائق التحليل الكهربائي	80
4-8-التحليل بواسطة الناقلية الكهربائية	80
4-8-1-العوامل التي تؤثر على ناقلية المحلول	80
1-تركيز الأيونات المشكلة للمحلول	80
2-شحنة الأيون:	80
3- حركية الأيونات ضمن المحلول	81
4-8-2-المعايرات الحمضية – الأساسية بطريقة الناقلية	81
1-معايرة حمض كلور الماء بهيدروكسيد الصوديوم	81
2-معايرة حمض الخل بهيدروكسيد الصوديوم	82
3-معايرة مزيج حمضي من (CH3COOH+HCL)، بأساس قوي	83
4-8-3-معايرات تشكل المعقدات بالناقلية الكهربائية	83
4-8-4-معايرة الأكسدة الارجاع بالناقلية الكهربائية	84
4-8-5 معايرات الترسيب بالناقلية الكهربائية	84
4-8-6- مزايا المعايرة بالناقلية	84
4-9-التحليل بواسطة الطريقة الكمونية	85
4-9-1-أشكال منحنيات المعايرة الكمونية	88
أ- المنحنيات التكاملية	88
ب- المنحنيات التفاضلية من الدرجة الأولى	89
جـ- المنحنيات التفاضلية من الدرجة الثانية	90
4-10- طريقة التحليل الكولومترية	91
4-10-1- قانون فاراداي	92
4-10-2- التفاعلات التي تحصل على سطح المسرى	93
4-10-3- شروط الترسيب	93

4-10-4- جهاز مقياس الكولومتر	94
4-10-5- بعض التطبيقات على التحليل الكولومتري	96
a-التحليل في كمون ثابت	96
b-التحليل في تيار ثابت	97
4-10-6- المعايرة الكولونومترية	98
4-11-طرائق التحليل الفولط أمبيرومترية والاستقطابية	100
4-11-1- مقدمة نظرية	100
4-11-2- متطلبات استخدام التحليل الاستقطابي	102
4-11-3- أنواع منحنيات التحليل الاستقطابي	105
a- المنحني الكلاسيكي	105
b- المنحني التفاضلي	105
4-11-4-العوامل المؤثرة في التحليل الاستقطابي	106
a) تأثير الأكسجين المذاب في المحلول	106
b) تأثير المسرى	106
c) تأثير درجة الحرارة	106
d) تأثير الادمصاص	106
4-11-5- طرق حساب الكمية في التحليل الاستقطابي	107
١- طريقة الإضافات القياسية	107
٢- طريقة المنحني القياسي	107
4-11-6- سلبيات التحليل الاستقطابي	108
4-11-7- أقسام الطرائق الفولط مترية	109
1- الطريقة الحلقية	109
2- الطريقة المباشرة	110
3- الطريقة التراكمية	110
4-11-8- مقارنة الطريقة البولاروغرافية بالطريقة الكمونية	112
4-11-9- مقارنة بين التحليل الاستقطابي والتقنيات الأخرى	113
الفصل الخامس طرائق التحليل الكروماتوغرافية	114
5-1- تعريف الكروماتوغرافية	114
5-2- تصنيف الطرائق الكروماتوغرافية	114
5-3- المعاملات الأساسية في الكروماتوغرافيا	114
5-3-1- فعالية الفصل	114
5-3-2- التفريق (التباين)	115

5-3-3- الانتشار	116
5-3-4- ارتفاع الصفائح: قياس فعالية العمود	117
5-3-5- الكروماتوغرام	118
5-4- الكروماتوغرافيا السائلة ذات الضغط العالي HPLC	119
5-4-1- أقسام جهاز الكروماتوغرافيا السائلة	121
5-4-2- ميزات الكروماتوغرافيا السائلة	121
5-4-3- طرائق تدفق الطور المتحرك في نظام التحليل HPLC	121
5-4-4- شروط المذيب المستخدم كطور متحرك	122
5-4-5- الطور الثابت (الأعمدة في الكروماتوغرافيا السائلة HPLC)	123
5-4-6- الاحتياطات التي يجب مراعاتها عند اختيار الطور الثابت	123
5-4-7- الخصائص التي تستخدم لاختيار تقانة الفصل	124
5-4-8- التحليل الكيفي والكمي في الكروماتوغر افيا السائلة HPLC	124
5-4-9- طرائق التحليل الكمي	125
1- طريقة المقارنة	125
2- طريقة المنحني العياري	125
3- طريقة المنحني العياري ذو المعيار الداخلي	126
4- طريقة الإضافات القياسية	126
5-4-10- تحضير العينة	127
5-4-11- تطبيقات الكروماتوغرافيا السائلة	128
5-5-الكروماتوغرافيا الغازية	129
5-5-1- مقدمة نظرية	129
5-5-2- مبدأ الكروماتوغرافيا الغازية	130
5-5-3- أجزاء جهاز الكروماتوغرافيا الغازية السائلة	131
5-5-4-تطبيقات الكروماتوغر افيا الغازية	132
a)التحليل الكيفي	132
b) التحليل الكمي	133

التحليل الآلي

مقدمة: يصنف التحليل الكيميائي إلى تحليل كلاسيكي و تحليل آلي، حيث أن التحليل الكلاسيكي يعني التحليل القديم أو التقليدي. كالتحليل الوزني والتحليل الحجمي، و قد اقتصرت طرق التحليل حتى العشرينيات من القرن العشرين على طرق التحليل الكلاسيكية تقريباً وطوّر الباحثون طرقاَ كلاسيكية لتحليل معظم المواد التي لزم تحليلها في العصور السابقة وتقوم الطرق الكلاسيكية في التحليل على مبادئ التفاعل بين المواد ومبادئ التكافؤ الكيميائي حيث يتم التفاعل بين المادة المراد تحليلها (المحللة) مع مادة معروفة وفقاً لعلاقة كمية معروفة ليعطي ناتجاً كيميائياً معروفاً ومن خلال معرفة كمية الناتج أو ما يلزم من المادة ليتم التفاعل التام مع المادة المحللة في العينة يمكن معرفة كمية المادة المحللة .وتعتمد طرق التحليل الكلاسيكية على أجهزة وأدوات بسيطة كالأدوات الزجاجية الحجمية والميزان التحليلي وأفران التسخين.

أما التحليل الآلي فهو يتجاوز فكرة التكافؤ بين المواد إلى الاعتماد على الخصائص الفيزيائية للمحللة أو خاصية لتفاعل معروف بين المادة المحللة ومادة أخرى معروفة ومن هنا سميت طرق التحليل الكيميائي أيضاً بالطرق الفيزيوكيميائية. وتعتمد طرق التحليل الآلي على استخدام واسع لأجهزة متخصصة في تنفيذها كجهاز الكروماتوغرافيا الغازية وجهاز كروماتوغرافية السائل عالية الأداء HPLC على سبيل المثال لا الحصر .فالتحليل الآلي يعتمد اعتمادا كبيراً على الأجهزة وبدونها لا يمكن تنفيذه ولذا أطلق على هذا الصنف من التحليل بالتحليل الآلي .وللتحليل الآلي ميزات عديدة تجعله يتفوق على التحليل الكلاسيكي، فالتحليل الآلي عادة أسرع من طرائق التحليل الكلاسيكي وتقنياته قابلة للأتمتة أي أن عملية التحليل برمتها يمكن جعلها قابلة للسيطرة الآلية، كما أن طرق التحليل الآلي يمكن أن تطال تراكيز متناهية في الصغر لا يمكن تحليلها بطرق التحليل الكلاسيكية بحال من الأحوال. وهذا لا يعني ان الطرق الكلاسيكية أصبحت

مهجورة أو مهملة فبالرغم من المزايا المتفوقة لطرق التحليل الآلي على طرق التحليل الكلاسيكي إلا ان طرق التحليل الكلاسيكية ما زالت مستخدمة وذلك لجملة أسباب من أهمها:

1- بساطة الأدوات اللازمة لتنفيذ عملية التحليل بالطرق الكلاسيكية وإنخفاض كلفتها وتوافرها في المختبرات الكيميائية.

2 – قد تكون تراكيز المادة المراد تحليلها كبيرة وفي نطاق التراكيز التي يمكن تحليلها بطرق التحليل الكلاسيكي و عدد العينات المراد تحليلها قليل فلا حاجة حينئذ لطرائق التحليل الآلية المتقدمة.

3- يجري اختبار صحة طرق التحليل الآلي من خلال مقارنة نتائج التحليل بنتائج تحليل طرق أخرى وقد يكون من هذه الطرق طرق التحليل الكلاسيكية.

ولعل أهم أسباب استمرار طرائق التحليل الكلاسيكي هو بساطتها وقلة كلفتها وعدم حاجتها إلى مهارات متقدمة في إجراء عملية التحليل.

نلجأ إلى الاعتماد على التحليل الآلي في الحالات التالية:

1- استحالة معايرة بعض المواد بالطرائق الحجمية.

2- عندما تكون كمية المادة المراد معايرتها قليلة جداً.

3- عند تحليل مزيج من المواد Simultaneous Analysis

4- عند القيام بإجراء عدد كبير من التحاليل

5- تحديد هوية المادة Identification Analysis

6- تحديد البنية الهيكلية Structure Analysis

يمكن استخدام التحليل الآلي بهدف التحليل الكيفي أو التحليل الكمي أو كليهما معاً.

توصيف مقرر التحليل الآلي

تقدر المادة بقياس بعض خواصها الفيزيائية أو الكيميائية مثل الكثافة واللون ومعامل الانكسار والتوصيلية الكهربائية والتغيرات الحرارية والكهربائية ..... الخ، يشمل التحليل الآلي الطرائق التالية:

الفصل الأول: طرائق التحليل الطيفي Spectrophotometric Method:

تعد من أكثر الطرق التحليلية استخداماً . تعتمد باختلاف أنواعها على تفاعل المادة مع الإشعاع الكهرطيسي(الضوء) فعندما يتعرض محلول مادة دوائية للإشعاع الكهرطيسي نكون أمام ثلاث حالات:

الاحتمال الأول	الاحتمال الثاني	الاحتمال الثالث
تكون المادة غير قادرة على التفاعل مع الشعاع الكهرطيسي (لاتملك خواص ضوئية) فلا يحدث تغير بالأشعة المسلطة عليها ولا يمكن معايرتها ضوئياً.	حدوث نقصان بالأشعة بعد نفوذها عبر محلول العينة فتحدث هنا ظاهرة الامتصاص الضوئي الجزيئي أو Absorption	حدوث تحريض للجزيئة أو الذرة فتقوم بعملية الإصدار الضوئي Emission كالتألق Fluorescence والإصدار الذري Atomic Emission

يقسم التحليل الطيفي إلى:

أولاً – الامتصاص الطيفي Absorption Spectrometry:

تعتمد هذه الطرائق على امتصاص المادة لجزء من الأشعة المسلطة عليها يسمى هذا الجزء من الاشعة بالامتصاصية وهي الاشارة التحليلية المدروسة وتتناسب طرداً مع تركيز المادة المدروسة ومن أهم هذه الطرائق:

1-الامتصاص الجزيئي للطيف المرئي وفوق البنفسجي

Molecular UV-Vis Absorption spectrometry.

يعتمد مبدأ هذه الطريقة على امتصاص جزيئات المادة المنحلة لجزء من الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية المسلطة عليها وتستخدم في التحليل الكمي للمواد المدروسة.

2- مطيافية الإمتصاص الذري Atomic Absorption Spectrometry

يعتمد مبدأ هذه الطريقة على امتصاص ذرات المادة الموجودة في الحالة الغازية لجزء من الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية المسلطة عليها فيحدث انتقال لالكترونات التكافؤ بين سويات الطاقة الإلكترونية لذرات المادة وتستخدم في التحليل الكمي للعناصر المعدنية.

3-الامتصاص الجزيئي لطيف الأشعة تحت الحمراء

Molecular Infra-red Spectrometry

يعتمد مبدأ هذه الطريقة على امتصاص جزيئات المادة للأشعة تحت الحمراء التي طاقتها غير كافية لإحداث انتقالات الكترونية فتسبب بتغيرات اهتزازية ودورانية فقط للجزيء الماص للأشعة. وتستخدم في التحليل الكيفي للمركبات العضوية. وتستخدم بشكل كبير من أجل تعيين هوية العديد من المواد الصيدلانية.

4-امتصاص الطيف الرنين النووي المغناطيسي

Nucolar Magnetic Resonance Spectrometry(NMR)

يعتمد مبدأ هذه الطريقة على امتصاص نويات الذرات المكونة لجزيئات المادة للأشعة الذي يحدث دوران مغزلي لنويات الجزيئات الماصة. وتستخدم في التحليل الكيفي والتركيبي للمركبات العضوية.

ثانياً - طرائق الإصدار(والتألق) الطيفي Emission Spectrometry :

تعتمد هذه الطرائق على إثارة ذرات أو جزيئات المادة إلى مستويات عالية من الطاقة بالطاقة الضوئية أو الكهربائية ثم رجوعها الى مستوى طاقة منخفض ومن ثم قياس شدة الأشعة المنبعثة من تلك الذرات أو الجزيئات المثارة نتيجة عودتها الى حالة الاستقرار وتشمل على الطرائق التالية

1-مطيافية التألق الجزيئي (الفلورة) Fluorimetry

عند تسليط حزمة من الإشعاع الكهرطيسي غالباً ما يكون في المجال فوق البنفسجي على جزيئات المادة المنحلة فإن هذه الجزيئات تمتص جزء من الاشعاع وتصبح مثارة، ثم تفقد

الطاقة المكتسبة على شكل أشعة مرئية تدعى بالتألق وهي تتناسب مع تركيز هذه الجزيئات بالمحلول

2-مطيافية التألق الذري Atomic Emission Spectrometry

عند تسليط حزمة من الإشعاع الكهرطيسي على المادة المنحلة فإن ذرات هذه المادة تمتص جزء من الاشعاع وتصبح مثارة ثم تفقد الطاقة المكتسبة على شكل أشعة.

3- التألق الذري باللهب flame photometry

حيث تثار المادة باستخدام أنواع مختلفة من اللهب وبعد رجوع المادة إلى طاقة منخفضة تقاس كمية الضوء المنبعثة.

4-التألق الذري للأشعة السينية X-ray fluorecene Spectrometry

حيث تثار المادة بأشعة سينية ذات طول موجي معين وبعد رجوعها إلى حالة طاقة منخفضة تقاس الأشعة المنبعثة وهي التي تقوم بتمييز العنصر.

الفصل الثاني: الطرائق الكهركيميائية Electrochemical Method

يقوم على اثارة تفاعل كيميائي ما وتسجيل ظاهرة فيزيائية (ناقلية، كمون، تيار) ملازمة لجريان هذا التفاعل وربطها بتركيب المادة وبالتالي فأن حدوث التفاعل الكهركيميائي (عملية مسروية) شرط أساسي لتوليد الإشارة التحليلة التي ترتبط بتركيز المادة المدروسة. وتشمل طرائق التحليل الكهركيميائي على:

1- طريقة الناقلية:

تعتمد على قياس ناقلية المحلول للتيار الكهربائي وهي الاشارة التحليلية المعتمدة التي تتناسب بشكل طردي مع تركيز المادة المدروسة.

2- الطريقة الكمونية:

تعتمد على قياس كمون المسرى العامل عند التوازن وايجاد العلاقة بين الكمون وتركيز المادة المدروسة. وهنا الاشارة التحليلية المعتمدة هي الكمون(E).

3- الطريقة الفولط امبيرومترية والبولاروغرافية:

تعتمد على قياس كمية التيار الكهربائي التي تتناسب بشكل طردي مع تركيز المادة التي ترجع أو تتأكسد في تفاعل كهروكيميائي.

4-الطريقة الكولونومترية

تعتمد على قياس كمية الكهرباء التي تتناسب بشكل طردي مع تركيز المادة التي تترسب في تفاعل كهروكيميائي.

-الفصل الثالث: الطرائق الكروماتوعرافية Chromatographic Methods .

تشمل مايلي:

كروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء (HPLC)

كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة Thin layer Chromatography(TLC)

كروماتوغرافيا الغازية Gas Chromatography (GC)

كروماتوغرافيا التبادل الأيوني Ion-exchange Chromatography

كروماتوغرافيا الامتزاز Adsorption Chromatography

الفصل الأول: التحليل الطيفي Spectrophotometric:

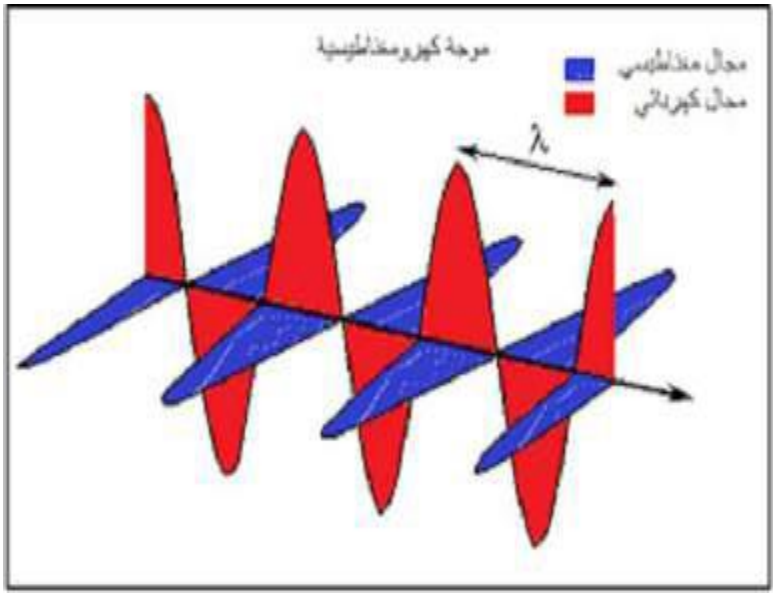
تعتمد كافة طرائق التحليل الطيفي على ظاهرة التأثير المتبادل بين الضوء والمادة ممثلة بذراتها (طيوف ذرية) أو جزيئاتها (الطيوف الجزيئية) وغالباً ما يكون هذا التأثير فيزيائياً أي أن المادة تحافظ على كافة خصائصها عندما يزول هذا التأثير المطبق عليها.

1-1-الإشعاع الكهرطيسي (الضوء):

هو شكل من أشكال الطاقة تشكل الشمس اهم مصدر له ويتمتع بخواص موجية و بخواص جسيمية (فوتون) بآن واحد حيث نتعامل معه كجسيمات عند دراسة تأثيره على المادة المسلط عليها من امتصاص واصدار .في حين يتم التعامل معه على أنه موجة عند دراسة خواصه الضوئية كالانكسار أو الانحراف أو الانعكاس.وسندرس كل من الخواص الموجية والجسيمية والعلاقة بينهما.

1-2-الخواص الموجية للإشعاع الكهرطيسي

وهنا يعرف الإشعاع الكهرطيسي بأنه عبارة عن مركبتين (حقلين) يسيران في الفضاء بشكل متعامد هما الحقل مغناطيسي والحقل الكهربائي، يوضح ذلك الشكل رقم (1).



١

الشكل رقم (1)

الخواص الموجية للضوء

تتلخص الخواص الموجية للإشعاع الكهرطيسي بالنقاط التالية:

1- **طول الموجة** (λ) wavelength وهي المسافة بين قمتين متتاليتين علويتين أو سفليتين على مسار الأشعة أو هي المسافة التي تقطع فيها الموجة دورة كاملة واحدة .وتستخدم الواحدات التالية لقياس طولها:

- الانغستروم $A^{\circ} = 10^{-10}$ m

- النانومتر $nm = 10^{-9}$ m وهي الأكثر استخداماً.

- الميكرومتر $\mu m = 10^{-6}$m

- السنتميتر $cm = 10^{-2}$ m

2- **التردد** (V) frequency وهو عدد الاهتزازات بالثانية ويعبر عنها بالهيرتز HZ

3- **العدد الموجي** ($\tilde{V}$) Wave Number وهو مقلوب طول الموجة ويعبر عنه بـ cm^{-1} .

4- **الدور** (t) period وهو الزمن اللازم لإتمام دورة واحدة كاملة ,أو الزمن الذي تتطلبه قمتان متتاليتان من الإشعاع الكهرطيسي للمرور عبر نقطة محددة بالفضاء .وواحدته ثانية.

5- **السعة الموجية** Wave Amplitude: تمثل ارتفاع اضطراب القمة عن المحور الأفقي

العلاقة التي تعبر عن الخواص الموجية للإشعاع الكهرطيسي:

$$\lambda = c/v$$

C = سرعة الضوء وتعادل 3×10^{10} cm/sec

وبما أن العدد الموجي مقلوب طول الموجة وبتعويض ذلك في العلاقة السابقة:

$$\tilde{V} = v/c$$

مسألة أحسب التواتر بالهرتز لما يأتي:

a- لشعاع X-Ray طول موجته. $2.65\ A^{\circ}$

b- الخط ذي طول الموجة 694.3 nm للإشعاع الياقوتي اللون.

c- عصابة الامتصاص تحت الحمراء عند 19.6μm.

الحل:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3.00\times10^{10}\,cm.s^{-1}}{\lambda cm} = \frac{3.00\times10^{10}}{\lambda}\ S^{-1}(Hz)$$

$$a)\nu = \frac{3.00\times10^{10}\,\mathrm{cm.s^{-1}}}{2.65\times10^{-8}cm} = 1.13\times10^{18}Hz$$

$$b)\nu = \frac{3.00\times10^{10}\,\mathrm{cm.s^{-1}}}{694.3\times10^{-7}\,\mathrm{cm}} = 4.32\times10^{14}Hz$$

$$c)\nu = \frac{3.00\times10^{10}\,\mathrm{cm.s^{-1}}}{19.6\times10^{-4}\,\mathrm{cm}} = 1.53\times10^{13}Hz$$

1-3- خواص الإشعاع الكهرطيسي كجسيم :

يمكن أن يعرف الشعاع الكهرطيسي على أنه حزمة من الجسيمات الصغيرة التي تحمل طاقة(فوتونات) وعندما يتم امتصاصها من قبل العينة فإنها تفرغ طاقتها في العينة وتزاد طاقتها مما يؤدي إلى حدوث تنقلات ينتج عنها ظواهر ضوئية مختلفة يمكن اعتمادها لمعايرة المادة الدوائية.

العلاقة التي تعطي طاقة الشعاع E = h.v

E: طاقة الفوتون تقدر بالجول.

h ثابت بلانك وتعادل : 6.626×10^{-34} جول.ثانية

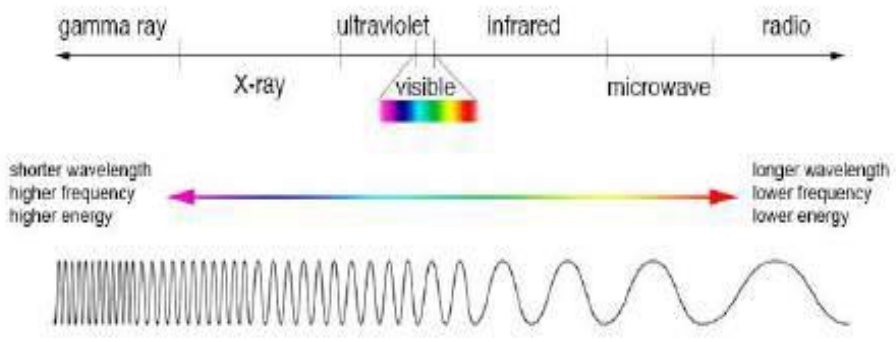
V: تردد الشعاع .

نعوض في العلاقة السابقة قيمة التردد من العلاقات السابقة فنحصل على العلاقة التالية

$$E = h.\ c/\lambda$$

نلاحظ أن العلاقة عكسية بين طول الموجة وطاقة الشعاع .. فكلما ازدادت طاقة الشعاع قصر طول موجته

يقسم الشعاع الكهرطيسي إلى عدة مناطق :كما يبين الشكل رقم (2)



الشكل رقم (2) يوضح مناطق الشعاع الكهرطيسي

1-أشعة غاما: أشعة ضارة جدا طاقتها عالية جداً وأطوال أمواجها قصيرة جداً أقل من0.01 nm تسبب انتقالات على مستوى النواة . ولا تستخدم في المعايرات التحليلية نهائياً.

2- الأشعة السينية: X-Ray أشعة ذات طاقة عالية وطول موجتها قصير0.01- 10nm تسبب انتقالات على مستوى الالكترونات الداخلية الموجودة بين النواة والالكترونات السطحية .

3- الأشعة فوق البنفسجية Ultra Violet : مجال أطوال أمواجها يتراوح بين 10- 380 nm تسبب انتقالاً على مستوى الالكترونات الخارجية السطحي (الكترونات التكافؤ).

تقسم هذه الأشعة إلى مجالين:

*الأشعة البنفسجية البعيدة FAR-UV: مجالها يتراوح بين 10-200nm قليلة الاستخدام صيدلانياً .

*الأشعة البنفسجية القريبة Near-UV: مجالها يتراوح بين200- 380nm الأكثر استخداما في التحاليل الطيفية ضمن مجال الUV.

4- الأشعة المرئية Visible: هي أشعة الضوء المرئي يتراوح أطوال أمواجها ضمن المجال nm 380 – 780 تسبب انتقالات على مستوى الكترونات التكافؤ السطحية.

فقد لاحظ نيوتن تحلل ضوء الشمس (الضوء الأبيض)إلى ألوان قوس قزح بعد اصطدامه بموشور حيث تبدأ بالشعاع البنفسجي وتنتهي بالأحمر.

5- الأشعة تحت الحمراء Infrared (IR): يتراوح مجال أطوال أمواج أشعتها بين – 400 µm 0.78 على عكس الأشعة المرئية والأشعة فوق البنفسجية غير قادرة على نقل الالكترونات السطحية من مدار إلى أخر لأن طاقتها قليلة جداً وطول موجتها كبير وإنما تملك القدرة على جعل الالكترونات تهتز بعدة حركات فتؤثر بذلك على الزمرة الوظيفية للمادة الدوائية .وبهذه الطريقة نتمكن من تحديد بصمة الإصبع لكل مادة دوائية حيث لا يوجد مادتان تملكان نفس البصمة.

6- أشعة الميكروويف (Microwave): أشعة ذات أطوال كبيرة 0.04-3 Cm تسبب هذه الأشعة دوران جزيئي وتستخدم حالياً بالطبخ.

7-الأشعة الراديوية (Radio Wave): تتمتع بأطوال أمواج أكبر من 3 Cm

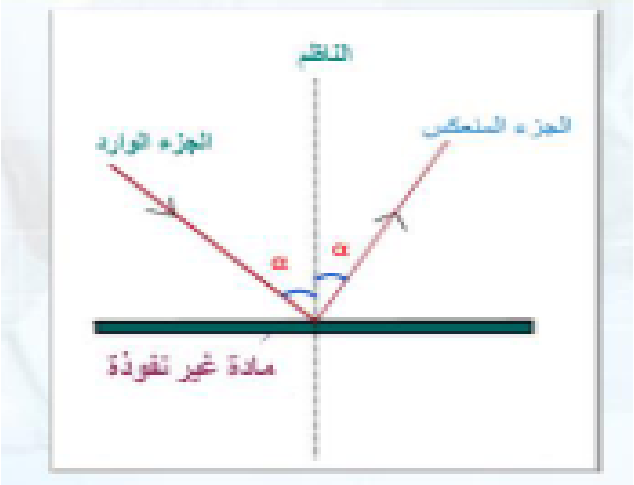
1-4-تأثيرات الاشعاع الكهرطيسي على المادة:

1-4-1-انعكاس الإشعاع الكهرطيسي:

عندما يسقط الإشعاع الكهرطيسي على سطح مادة وحيدة اللون بزاوية ورود فإنه ينعكس بزاوية مساوية لها مغيراً في اتجاهه دون أن يفقد أي جزء من طاقته (أي لا يتغير تردده أو طول موجته).

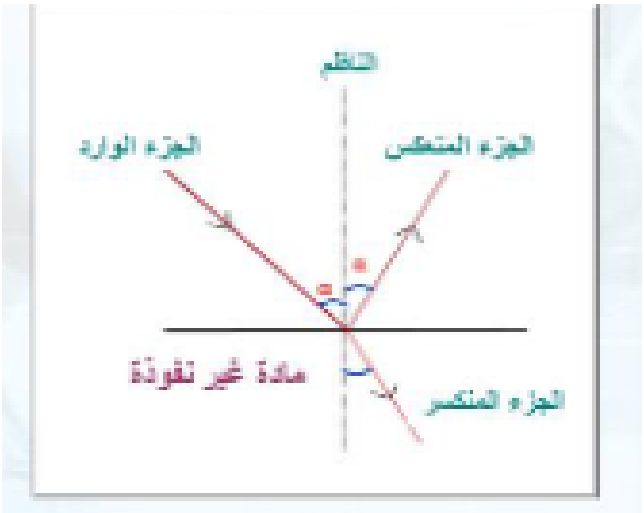
هنا نميز بين حالتين:

1- المادة صقيلة وغير نفوذة: في هذه الحالة ينعكس بنفس الزاوية التي ورد بها الشكل رقم (3)



الشكل رقم (3) **انعكاس الضوء على مادة صقيلة ونفوذة**

2- المادة صقيلة ونفوذة في هذه الحالة ينعكس جزء من الإشعاع بنفس زاوية الورود وينفذ الجزء الآخر عبر المادة ويتوقف على طبيعة المادة ويدعى الجزء النافذ بالحزمة المنكسرة والزاوية التي يصنعها مع الناظم بزاوية الانكسار الشكل رقم (4)



الشكل رقم (4)انعكاس الضوء على مادة صقيلة وغير نفوذة

لا يوجد طرائق طيفية كمية لتعيين المواد بالاعتماد على ظاهرة الانعكاس لكن تستخدم هذه الظاهرة في تصميم الأجهزة الطيفية وخاصة المرايا العاكسة.

1-4-2- الانكسار:

عندما يسقط الإشعاع الكهرطيسي على صفيحة شفافة بزاوية α ينكسر بزاوية β تدعى بزاوية الانكسار، تزداد زاوية الانكسار كلما اقترب طول موجة الشعاع المنكسر من طول الموجة الذي تمتصه المادة، و تزداد زاوية الانكسار كلما قل طول موجة الاشعاع.

مثال: زاوية الانكسار للإشعاع الواقع في المجال تحت الأحمر أقل بكثير من زاوية الانكسار للإشعاع الواقع في المجال UV عندما يمرر الإشعاع عبر الزجاج.

نميز مادة عن أخرى من خلال قدرتها على كسر الضوء بقرينة انكسار n_D^{20} وهي النسبة بين سرعة الضوء في الهواء على سرعته في العينة

$$n_D^{20} = \frac{\text{سرعة الضوء في الهواء}}{\text{سرعة الضوء في(العينة)}}$$

وهي قرينة كيفية كمية تعبر عن طبيعة المادة ودرجة نقاوتها، تتعلق قرينة الانكسار بعدة عوامل:

1- طبيعة المادة حيث لكل مادة قرينة انكسار خاصة بها.

2- تركيز المادة.

3- طول الموجة.

4- درجة الحرارة.

والرقم 20 يدل على درجة حرارة الوسط و D طول موجة الخط الطيفي المعتمد للمادة.

ويمكن تعيينها بدقة متناهية تصل حتى الرقم الرابع بعد الفاصلة.

قانون قرينة الانكسار:

$$n= FX +n_o$$

وهي معادلة خط مستقيم من الشكل: y=mx+b

حيث F: معامل يساوي تزايد قرينة الانكسار لدى زيادة التركيز بمقدار 0.01.

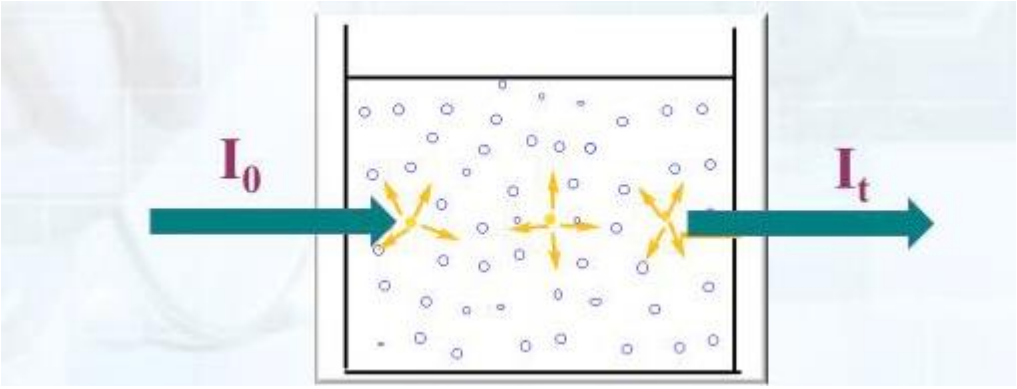
X: تركيز المحلول بالمئة وزناً.

n: قرينة انكسار المحلول(المتغيرة).

n_o: قرينة الانكسار لنفس المادة عند نفس درجة الحرارة وتركيز ثابت.

1-4-3- التبدد والتشتت:

عندما يسقط الشعاع الضوئي وحيد اللون على دقائق المادة الموجودة على شكل دقائق معلقة في محلول (أو محلول غروي) عندها سوف يتبدد أو يتبعثر الضوء بكافة الاتجاهات الشكل رقم (5). ويرافق ذلك ضياع في شدة الأشعة الواردة ويتناسب مع عدد الدقائق المبعثرة وتكون شدة الأشعة النافذة أقل من شدة الأشعة الواردة.

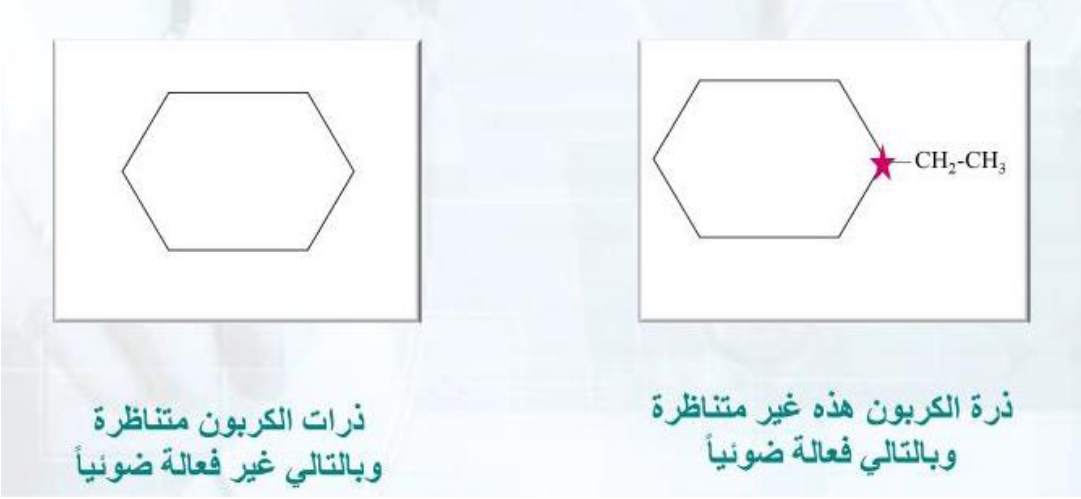


الشكل رقم (5) تبدد وتشتت الضوء

1-4-4- الاستقطاب:

عندما يسقط الضوء المستقطب على مادة فعالة ضوئياً يحدث انحراف أو دوران بمستوي الاستقطاب، قد يكون هذا الدوران بمستوي الاستقطاب قد يكون الدوران باتجاه عقارب الساعة ونقول أن المادة فعالة من النوع D أو +.

ويمكن أن يكون الدوران بعكس عقارب الساعة وعندها تكون المادة فعالة من النوع L أو –، وتكون المواد فعالة ضوئياً عندما تكون ذرات الكربون غير متناظرة بالجزيئة. وتكون غير فعالة ضوئياً عندما تكون ذرات الكربون متناظرة كجزيئة (حلقي هكسان).الشكل رقم (6).



الشكل رقم (6) استقطاب المواد العضوية للضوء

تستخدم هذه الطريقة الاستقطابية لتحليل السكريات والبروتينات والحموض الدسمة.

1-4-5- الانعراج:

عندما ينفذ الشعاع الضوئي من خلال شق صغير ضيق جداً فإنه ينعرج في كافة الاتجاهات مغيراً اتجاهه ويرافق ذلك تحلل الضوء إذا كان مركباً (أبيض). كما تحدث نفس الظاهرة عندما يسقط الضوء على سطح يحوي كماً هائلاً من الأثلام الضيقة والمتجاورة (الحزوز)، الشكل رقم (7).

الشكل رقم (7) انعراج الضوء

وتستخدم ظاهرة الانعراج بالأجهزة الطيفية لتحليل الضوء المركب للأطوال الموجية المؤلفة له وهو ما يعرف بشبكات الانعراج. وهناك نوعان من الشبكات:

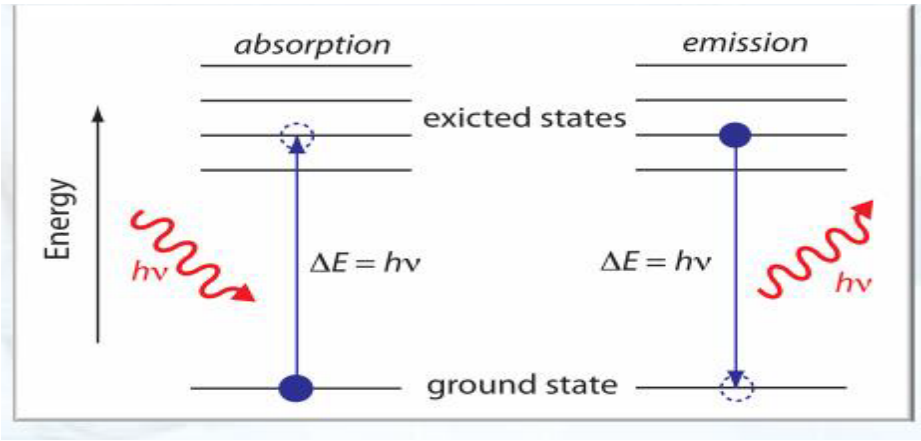
- شبكات انعراج عاكسة: تحوي كم كبير من الحزوز المتماثلة والمتوازية والمتجاورة 300- 1500 حز.
- شبكات انعراج نافذة: تحوي على سطحها شقوق دقيقة متماثلة ومتوازية. وتستخدم شبكات الانعراج كموحدات طول الموجة

1-4-6- الامتصاص والاصدار

عند تسليط حزمة من الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية على المادة (ذرة أو جزيء)، فإن جزء من الطاقة ينتقل إلى الذرة وتصبح الذرة في حالة غير مستقرة

$$h\nu + M \rightleftarrows M^*$$

أي ينتقل الالكترون من سوية الطاقة المستقرة إلى سوية طاقة أعلى نتيجة اكتساب الطاقة وتسمى هذه العملية بالامتصاص. الطاقة الممتصة ΔE هي الفرق بين مستويي الطاقة الذي حصل بينهما الانتقال الالكتروني ويسمى عادة بكمون الإثارة، الشكل رقم (8).



الشكل رقم (8) امتصاص واصدار الضوء

ΔE تمثل الحد الأدنى للطاقة اللازمة للذرة أو الجزيء للانتقال إلى مستويات طاقة أعلى. وهذه الكمية تكون خاصة بكل مادة حسب طبيعتها وطبيعة الروابط التي تحتوي عليها ومن هنا نقول أن كل مادة تمتص طول موجة معينة من أجل الانتقال لمستوى طاقي أعلى، أما الحالة العكسية أي عندما ينتقل الالكترون من سوية الإثارة إلى سوية الاستقرار، أي عندما يفقد الالكترون الطاقة مؤدياً لعودة الالكترونات لحالتها المستقرة من جديد مصدرة أطيافا مناسبة وتسمى هذه العملية بالإصدار وينجم عن كل ذلك أن لكل ذرة أو جزيئة طيفاً خاصاً بها يميزها عن غيرها.

وبالتالي يعرف طيف الامتصاص (Absorption Spectrum) للمادة: هو ذلك الجزء من الطيف الكهرطيسي الذي تمتص عنده المادة الأشعة الساقطة عليها عند أطوال الموجات المختلفة ويختلف طيف الامتصاص حسب نوع المادة وتركيزها. $A=f(\lambda)$

وطيف الاصدار (Emisssion Spectrum) للمادة: هو ذلك الجزء من الطيف الكهرطيسي الذي تصدر عنده المادة الأشعة ويتعلق بطول الموجة و نوع المادة وتركيزها.

$$I=f(\lambda)$$

1-5- طرائق التحليل الطيفي Spectrophotometric Method:

يقسم التحليل الطيفي إلى:

أولاً - الامتصاص الطيفي Absorption Spectrometry:

تعتمد هذه الطرائق على امتصاص المادة لجزء من الأشعة المسلطة عليها يسمى هذا الجزء من الاشعة بالامتصاصية وهي الاشارة التحليلية المدروسة وتتناسب طرداً مع تركيز المادة المدروسة ومن أهم هذه الطرائق:

1- الامتصاص الجزيئي للطيف المرئي وفوق البنفسجي:

طريقة تحليلية طيفية كمية وكيفية تقوم على تسجيل طيف الامتصاص الجزيئي للمادة الفعالة طيفياً ضمن مجال (UV-VIS) وايجاد العلاقة بين شدته وتركيز المادة الفعالة من خلال قانون بيير لامبرت.

- **طيف الامتصاص الجزيئي:**

هي طيوف ناتجة عن انتقالات الكترونية بين السويات الطاقية (نتيجة امتصاص المادة للأشعة أي إثارتها) والتي تكون مصحوبة بانتقالات اهتزازية ودورانية لذلك يكون الطيف الجزيئي على شكل عصابة امتصاص عريضة وكلما كان المركب الكيميائي معقداً كان الطيف أكثر تعقيد. عندما ترتبط ذرتين لتشكيل جزيء تتداخل المدارات الذرية لتشكيل مدارات جزيئية وتقسم بدورها إلى ثلاثة أنواع:

١- المدار الجزيئي الرابط Bonding Orbital: وفيه تكون الالكترونات أقرب إلى نوى الذرات عما كانت عليه قبل الارتباط(.طاقتها منخفضة.)

٢- المدار الجزيئي المضاد للارتباط Antibonding Orbital: وفيه تكون الالكترونات أبعد عن النويات للذرات مما كانت عليه قبل الارتباط ولذلك تكون طاقتها عالية.

٣- المدرارات الغير مرتبطة Non-bonding Orbital: تشغلها الالكترونات الحرة الخارجية وتكون طاقتها مختلفة عن المدارات السابقة.

- **أنواع الروابط الكيميائية:** سنذكر الأكثر شيوعاً

١- الروابط التساهمية (التشاركية)الأحادية: σ سيغما وهي رابطة قوية جداً توجد في المركبات العضوية المشبعة.

٢- الروابط التشاركية المضاعفةπ: تضم الروابط الثنائية أو الثلاثية.

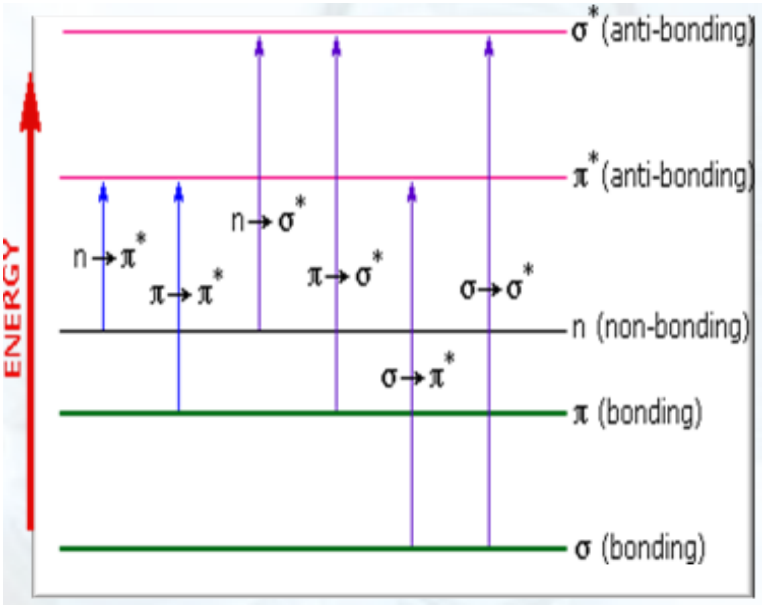
- **الانتقالات الالكترونية :**

- معظم المركبات الدوائية التي تعاير بالطريقة الطيفية هي جزيئات عضوية تكون مداراتها المرتبطة وغير المرتبطة مملوءة بالإلكترونات بينما المدارات المضادة للارتباط تكون فارغة. فعند إثارة الجزيئة تنتقل الالكترونات إلى هذه المدارات .ويشار إلى المدار المثار بـ (*)

- عندما تتعرض الرابطة سيغما لإشعاع كهرطيسي ذو طاقة كافية فإنها تنتقل إلى الحالة المثارة وتنتقل الكتروناتها من مدارها المأهول σ ذو الطاقة الأدنى إلى المدار المضاد للارتباط الموافق والذي طاقته أعلى، ويرمز له بالرمز σ* ونرمز لهذا التنقل بالرمز σ σ* وهو يحدث في المجال UV البعيد أي λ < 200 nm ولهذا المركبات الهيدروكربونية المشبعة التي يحدث فيها هذا الانتقال لا تمتص في المجال المرئي وفوق البنفسجي وبالتالي تستخدم كمذيبات مثل الالكانات المشبعة والحلقية. مثال: الميتان λ= 120nm.

- وكذلك الأمر بالنسبة للرابطة π حيث يتم الانتقال من المدار المأهول π إلى المدار الغير مأهول π*.ونحصل على الانتقال ππ* يحتاج إلى طاقة في مجال الأشعة البنفسجية البعيد وهو الانتقال الأكثر حدوثاً والذي يولد لنا طيوفاً جزيئية قابلة للاستخدام التحليلي. الشكل رقم (9) مثال: الايتلين

- لا تملك الالكترونات السطحية غير المرتبطة n مداراً مضاداً وبالتالي عند إثارتها تنتقل إلى المدار المضاد الأقرب لها σ* أو π* فنحصل على التنقل nσ* أو nπ*.



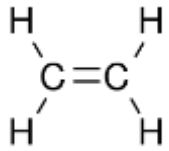
الشكل رقم (9) الانتقالات الالكترونية

الأعلى طاقة بين التنقلات σ σ* يليها طاقة التنقلات nσ* يليها طاقة ππ* وأخيراً nπ*.

أمثلة لشرح أنواع التنقلات الالكترونية:

مثال1 :

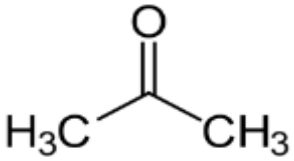
1- ماهي التنقلات التي تحدث في جزيئة الإيتلين عند تعرضها للإشعاع الكهرطيسي؟



تحتوي جزيئة الإيتلن على رابطة مضاعفة π وبالتالي عندما نوجه شعاع كهرطيسي ذو طاقة كافية E= h.v ستحرر الفوتونات وتطلق الطاقة التي تحملها ويحدث التنقل *ππ.

وأثناء حدوث هذا التنقل تكون المادة قد امتصت أكبر كمية ممكنة من الطاقة والتي تعبر عن طول موجة الامتصاص الأعظمي λ_{max}

2-ماهي التنقلات التي تحدث في جزيئة الأستون عند تعرضها لإشعاع كهرطيسي؟



نلاحظ في جزيئة الأستون وجود رابطة مضاعفة بين ذرة الأوكسجين والكربون فعند التحريض سيحدث الانتقال *ππ. كما تحتوي ذرة الأوكسجين على الكترونات حرة فعند التحريض ستكتسب طاقة ويحدث انتقال من النمط *nπ. إضافة إلى التنقل *σσ لكن لا نلاحظه ضمن المجال المرئي والـUV.

ملاحظة: لم نذكر تنقلات *σσ في الأمثلة السابقة نظرا للطاقة العالية التي تحتاجها , فلا نلاحظ هذه التنقلات في المعايرات الضوئية.

- **مولدات (حاملات) اللون Chromophores:**

هي الزمر الوظيفية المسؤولة عن امتصاص الطاقة (الضوء) (حدوث تنقلات الكترونية) في المادة الدوائية، وهي المجموعات الحاوية على الكترونات π و n

1- المجموعات الوظيفية المسؤولة عن التنقل*σσ :

شروط حدوث هذا النوع من التنقلات:

*يحتوي جزيء المادة على روابط أحادية مشبعة وخالية من الذرات التي تملك زوجاً الكترونياً (N- O -S).

*تحتاج طاقة عالية جداً أطوال أمواج أصغر من 150 nm . لذلك لا يلاحظ هذا التنقل ضمن المجال المرئي ومجال الـ UV .

2- المجموعات الوظيفية المسؤولة عن التنقل*nσ:

شروط حدوث هذا النوع من التنقلات:

*يحتوي جزيء المادة روابط أحادية مشبعة أحد طرفيها ذرات تملك أزواجاً الكترونية حرة (N – S – O أو هالوجين).

*تحتاج طاقة عالية ولكن أقل من الطاقة اللازمة للتنقل*σσ حيث تحتاج لأطوال أمواج مابين 150– 260 nm

إذا كانت طول موجة الامتصاص الأعظمي الخاصة به أقل من 200 nm فلا نستطيع ملاحظة التنقل.

3–المجموعات الوظيفية التي تسبب التنقل*ππ:

شروط حدوث هذا التنقل:

*تحتوي جزيئات المادة على روابط غير مشبعة (ثنائية أو ثلاثية)

*تحتاج إلى طاقة أقل من سابقاتها حيث تتراوح أطوال الأمواج بين .180–500 nm أي أننا نلاحظ هذه التنقلات ضمن المجال المرئي والuv.

4–المجموعات الوظيفية التي تسبب التنقل *nπ:

شروط حدوث هذا التنقل:

*تحتوي جزيئات المادة على روابط غير مشبعة(ثنائية أو ثلاثية) أحد طرفيها مرتبط بذرات تملك أزواجا الكترونية حرة مثل S – O – N أو هالوجين.

*تكون طاقتها الأقل بين التنقلات الأربعة حيث تحتاج إلى أطوال أمواج تتراوح بين 225 – 600 nm) إي من المؤكد نستطيع قياسها بمجال الـ uv القريب والمجال المرئي.

ملاحظة: كلما ازدادت الكثافة الالكترونية التي تفصل بين الكترون التنقل الخارجي والنواة كلما ازدادت سهولة تنقله وبالتالي قلت الطاقة اللازمة لذلك , والعكس صحيح.

تطبيقات على ماسبق:

1– ماهو نوع التنقل الالكتروني الذي يحدث في جزيء cyclopenten لدى تعرضه للشعاع الكهرطيسي ؟ ومانوع المجموعة الحاملة للون ذات الطاقة الأقل؟

التنقلات الالكترونية الممكنة هي *σσ لوجود الروابط الأحادية, *ππ لوجود رابطة مضاعفة. والمجموعة الحاملة للون ذات الطاقة الأقل هي*ππ .

2–ماهي المجموعة الحاملة للون التي تحتاج أقل طاقة للتنقل في كل من السيكلوبنتن و الميتانول CH3OH عند تعرضها لشعاع كهرطيسي ؟

في الميتانول نوع التنقل من النمط $n\sigma^*$ و $\sigma\sigma^*$.

في السيكلوبنتن نوع التنقل من النمطين $\sigma\sigma^*$ و $\pi\pi^*$.

نختار المجموعة الوظيفية التي تحتاج لطاقة أقل. ففي الميتانول نختار $n\sigma^*$ وفي السيكلوبنتن نختار $\pi\pi^*$.

3- تحتوي المركبات الثلاثة التالية على الرابطة سيغما وجميعها تقوم بالتنقل $n\sigma^*$ ولكننا نلاحظ عندما نقوم بمسح طيفي لها بأن طول موجة الامتصاص الأعظمي لهذه المركبات مختلفة فما سبب ذلك؟

المركب	طول موجة الامتصاص الأعظمي
CH_3cL	nm172
CH_3I	nm 258
CH_3Br	nm 204

يعود الاختلاف بطول الموجة بين المركبات الثلاثة هو الاختلاف بالكثافة الالكترونية الموجودة بين النواة والكترونات التكافؤ لكل هالوجين ,فإذا رأينا الترتيب أو التوزع الالكتروني للذرات في المركبات السابقة نجد أنه كالتالي:

CL: لديها ثلاث مدارات 2-8 -7

Br: لديها أربعة مدارات حولها 2-8 – 18 -7

I: لديها خمس مدارات حولها 2- 8 – 18 – 18 -7

وبالتالي نلاحظ أن اليود يملك الكثافة الكترونية الأكبر فطاقة التنقل تكون الأقل بينهم فطول موجة الامتصاص الأعظمي الأصغر.

طيف الامتصاص Absorbance Spectrum: هو المنحني البياني الذي يربط قيمة امتصاص العينة للشعاع الكهرطيسي مقابل طول الموجة .حيث لكل مادة طيف خاص بها. حيث يمثل على محور السينات طول الموجة وعلى محور العينات الامتصاص.

قمة الامتصاص: هي أعلى قيمة للامتصاص يبديها المركب عند طول موجة الامتصاص الأعظمي λ_{max}. حيث عندها تمتص المجموعة الحاملة للون الموجودة في المادة أعلى كمية ممكنة من الضوء نتيجة حدوث تنقل الكتروني معين.

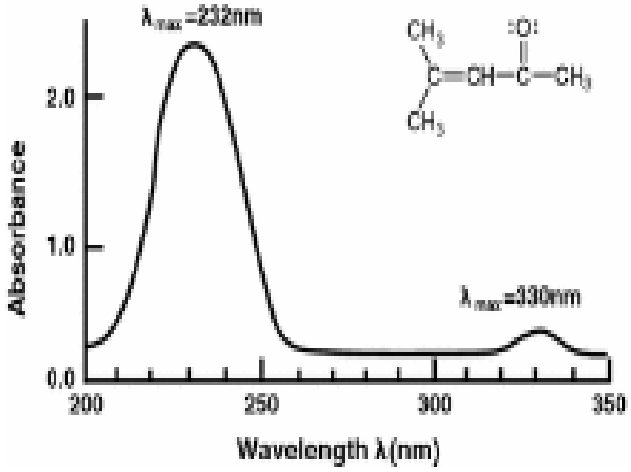
أمثلة:

1-عند إجراء مسح طيفي للمادة التالية في المجال فوق البنفسجي كان طيف الامتصاص كما في الشكل رقم (10)

نلاحظ قمتي أمتصاص أعظميتين توافق الأطوال الموجية التالية:

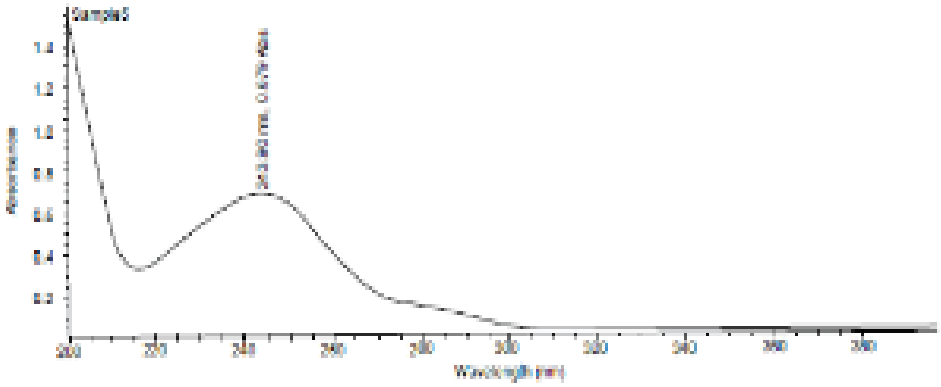
$\lambda_{max\ 1}$ = 232 nm تقابل التنقل من النمط $\pi\pi^*$

$\lambda_{max\ 2}$ = 330 nm تقابل التنقل من النمط $n\pi^*$.



الشكل رقم (10) طيف الامتصاص أحد الكيتونات

2-عند إجراء مسح طيفي لمادة الباراسيتامول في المجال فوق البنفسجي كان طيف الامتصاص كما في الشكل رقم (11)



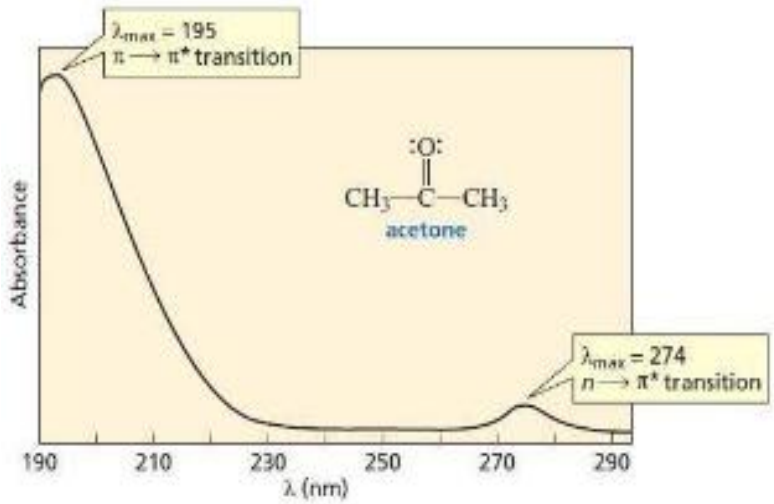
الشكل رقم (11) طيف الامتصاص لمادة الباراسيتامول

λ_{max}= 244 nm تقابل التنقل $\pi\pi^*$

3-عند إجراء مسح طيفي للأسيتون ضمن المجال فوق البنفسجي كما في الشكل رقم (12) نلاحظ قمتي امتصاص تقابل طول موجتين أعظميتين

$\lambda_{max\ 1}$ = 195 nm تقابل التنقل من النمط $\pi\pi^*$.

$\lambda_{max\ 2}$ = 274 nm تقابل التنقل $n\pi^*$.



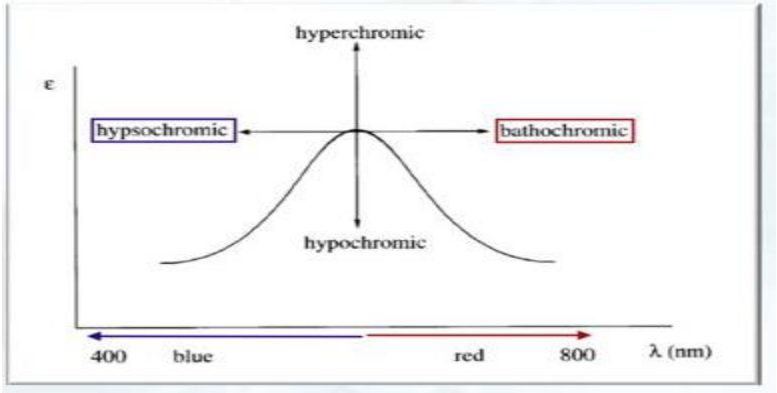
الشكل رقم (12) طيف الامتصاص لمادة الأسيتون

– عادة ماتكون قيمة امتصاص التنقل $\pi\pi^*$ دائما أكبر من شدة الامتصاص الذي يبديه التنقل $n\pi^*$ لذلك نفضل الاعتماد على التنقلات $\pi\pi^*$ في القياس لأنها تكسبنا حساسية أكبر ب 100 مرة مما يسمح لنا بمعايرة كميات وتراكيز صغيرة جداً.

نلاحظ أن الامتصاص الأعظمي المقابل لطول الموجة الأصغر مقابلة للتنقل $\pi\pi^*$ في حين أن القمة ذات الامتصاص الأعلى المقابلة لطول الموجة الأكبر مقابلة للتنقل $n\pi^*$ لأن التنقل $\pi\pi^*$ طاقته أعلى من التنقل $n\pi^*$. وتزداد طاقة الشعاع كلما قصر طول الموجة.

• **الأوكسوكروم (معززات اللون)** auxochrome: يطلق اسم مجموعة اوكسوكرومية على مجموعة مشبعة تحتوي ذرة مغايرة ذات ثنائية الكترونية حرة (الكترونات n) مثل مجموعات الهيدروكسي والأمين والهالوجينات. وهي لا تمتص الأشعة في المجال المرئي ومافوق البنفسجي إذا وجدت بمفردها في الجزيء لكنها تزيد من امتصاص حاملات اللون أو تغير من طول موجة الامتصاص.

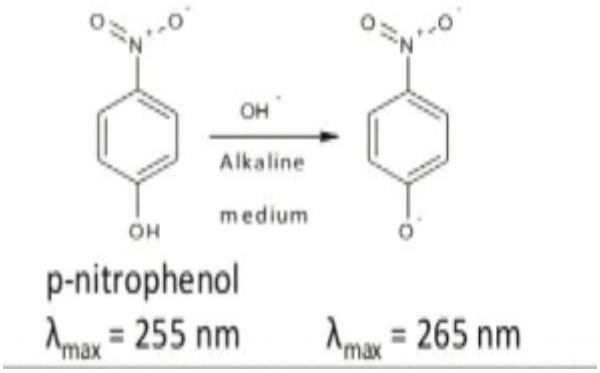
يؤدي ارتباط مجموعة أوكسوكرومية بكروموفور إلى إزاحة امتصاصات الكروموفور كما يبين الشكل رقم (13) وذلك حسب الفعلين التاليين:



الشكل رقم (13) تأثير الفعلين الباثو كرومي والهيبثو كرومي على انزياح قمة الامتصاص

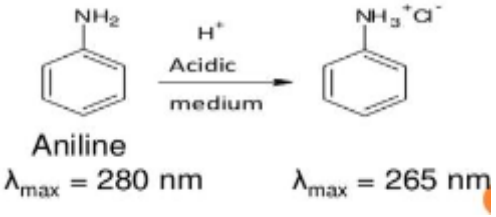
1- الفعل الباثو كرومي: Bathochromic shift هو الفعل الذي يؤدي إلى انزياح العصابة المميزة لحامل اللون نحو الأطوال الموجية الأطول (نحو الأحمر).ويرافقه زيادة في شدة الامتصاص ونقصان في الطاقة.

مثال: مركب نترو فينول في وسط قلوي يظهر الفعل الباثو كرومي لأن شحنة شاردة الأوكسجين السالبة أكثر فاعلية في انزياح الأطوال الموجية من الزوج الالكتروني غير المشترك في ذرة الأوكسجين.



2- الفعل الهيبثو كرومي: Hypsochromic shift هو الفعل الذي يؤدي إلى انزياح العصابة المميزة لحامل اللون نحو الأطوال الموجية الأقصر (نحو الأزرق).ويرافقه نقصان في شدة الامتصاص وزيادة في الطاقة

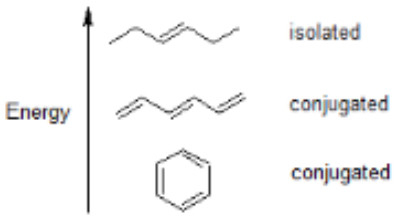
مثال: الأنيلين في وسط حمضي يؤدي الى انزياح نحو الأطوال الموجية الأقل لأن الترافق اصبح اقل .



- **العوامل المؤثرة على طيف الامتصاص:**

أ- الترافق (conjugated system):

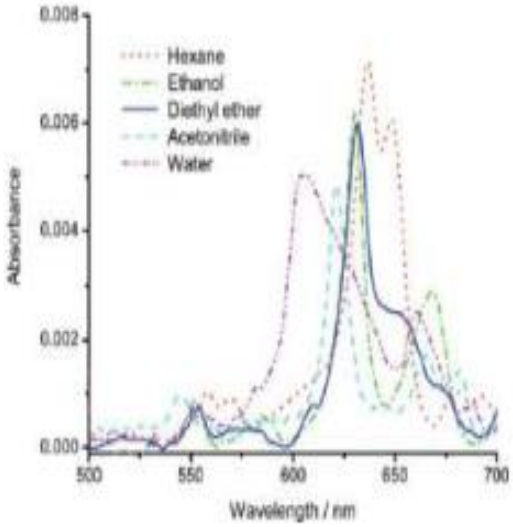
الترافق هو التناوب بين الروابط المضاعفة والروابط الأحادية. وهذا التناوب يؤدي إلى تكوين مدارات جديدة بحيث يصبح المدار π أقرب إلى المدار π* مقارنة بالوضع العادي قبل التبادل، مما يؤدي إلى جعل طاقة التنقل أقل وبالتالي تتجه نحو أطوال أمواج أعلى.



ب- المذيب solvent: للمذيب أهمية كبيرة بتأثيره على الامتصاص وخاصة عندما يوجد تنقلات $\pi\pi^*$ و$n\pi^*$ عادة ما يستخدم الماء كمذيب في المجال المرئي، والمركبات الهيدروكربونية المشبعة في المجال الـUV.

كما يجب ألا يبدي موجة امتصاص أعظمية قريبة من موجة الامتصاص الأعظمي للمادة المراد معايرتها .الأكثر أهمية في المذيب قطبيته.

نلاحظ في الشكل رقم (14) تأثير تغيير المذيب على طيف المادة وطول امتصاص الأعظمي:



الشكل رقم (14) تأثير تغيير المذيب على طيف المادة

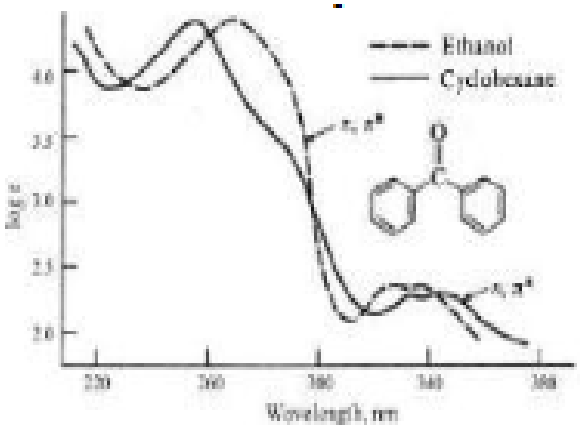
تأثير قطبية المذيب:

على التنقل $\pi\pi^*$: كلما ازدادت قطبية المذيب انزاح λ_{MAX} المقابل لهذا التنقل نحو الزيادة في الطول (Bathochromic)

على التنقل $n\pi^*$: كلما ازدادت قطبية المحل انزاح λ_{MAX} المقابل لهذا التنقل نحو النقصان في الطول (Hypsochromic).

مثال :طلب منا دستور الأدوية حل البنزوفينون بالسيكلوهكسان ,ولنفرض إننا لم نجده في المخبر فقمنا باستبداله بالإيتانول فما التغير الحاصل في طيف الامتصاص؟

الإيتانول أكثر قطبية من السيكلوهكسان. فنلاحظ حدوث Bathochromic للتنقل $\pi\pi^*$ وحدوث Hypsochromic للتنقل $n\pi^*$. كما يظهر بالشكل رقم (15)



الشكل رقم (15)

يبين تغير طيف البنزوفينون عند تغير المذيب من السيكلوهكسان إلى الايتانول

جـ- درجة الـ pH: تؤثر درجة الـ pH في القدرة المعطية أو المكتسبة للإلكترونات لبعض الوظائف الموجودة ضمن المركب.

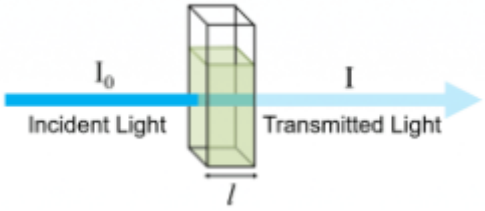
أمثلة: الفينول :حمض ضعيف يملك بروتون ممكن أن يتخلى عنه في الوسط القلوي ويتحول إلى فينات فنلاحظ حدوث Bathochromic , Hypochromic

- **التحليل الكمي باستخدام الأشعة فوق البنفسجية والمرئية:**

حساسية الطريقة عالية حيث أنها قادرة على تعيين تراكيز منخفضة جداً من المادة وحد الكشف لهذه الطرائق يتراوح بين 10^{-4} -10^{-6} مول.

- قانون لامبير بيير Lambert & Beer`s Law:

من المعروف أنه عندما نجعل الضوء (الشعاع الكهرطيسي) يجتاز محلولا لعينة ما تتمتع بصفات ضوئية فإنها ستمتص جزءاً من الضوء الوارد ويبقى الجزء الآخر دون ان يمتص وينفذ كما في الشكل رقم (16).



الشكل رقم (16).امتصاص العينة للاشعاع الوارد

من المنطق لمعرفة الكمية الممتصة من الضوء الوارد ($I_0 = P_0$) نحسب قيمة الامتصاص A والتي تساوي طرح الشعاع النافذ (I) من الشعاع الوارد:

$$A = I_0 - I$$

ولكن لايمكن رياضياً حساب القيمة السابقة مما جعل العلماء يلجؤون للقيمة T (النفاذ) وهي النسبة بين الشعاع الوارد والشعاع النافذ.

$$T = I / I_0$$

الامتصاص هو اللوغاريتم السالب للنفاذ وفق العلاقة:

$$A = - \text{Log } T = \text{Log } 1 / T$$

النفوذية المئوية: $T\% = I / I_0 .100$

وجهاز السبيكتروفوتوميتر يحسب الامتصاص رياضياً وفق الطريقة السابقة.

عندما يكون النفاذ 0% يكون الامتصاص 2 حسب مايلي:

$$A = \text{Log } 100 - \text{Log } 0 = 2 - \text{Log}0 = 2$$

تهمل قيمة لوغاريتم الصفر لأنه منطقيا يعبر عن النفاذ فنتجاهله تجاوزاً.

عندما يكون النفاذ % 100 يكون الامتصاص صفر حسب مايلي:

$$A = \text{Log}100 - \text{Log } 100 = 0$$

وبالتالي أعلى قيمة للامتصاص 2 وأقل قيمة 0 وما بينهما يمكن الحصول عليها من القانون:

النسبة المئوية $A = \text{Log}100/$

قانون لامبير Lambert:

قام العالم الفرنسي لامبير بتثبيت تركيز محلول المادة C وجعل سماكة الخلية b بتزايد مستمر (ووضعه على محور السينات) وبدأ بقياس الامتصاص A (ووضعه على محور العينات). فوجد أن قيمة الامتصاص تتزايد بزيادة سماكة الخلية أي يتناسب معه طرداً.

قانون بيير Beer :

قام العالم الألماني بتثبيت سماكة الخلية، وقام بتغيير التركيز تدريجياً (سلسلة عيارية) فوجد أنه كلما زاد التركيز (على السينات) ازداد الامتصاص(على العينات) إلى حد معين ، أي أن الامتصاص يتناسب طردا مع التركيز.

ومن القانونين السابقين نلاحظ العلاقة التالية:

$$A = a. b. C$$

A = الامتصاص

a = ثابتة تعبر عن التناسب الطردي .

b =عرض الخلية وهو 1 cm عالمياً وفقاً لدساتير الأدوية

C = التركيز.

الثابتة a يجب أن تكون متناسبة مع طريقة التعبير عن التركيز ,وتبعا لذلك يوجد لدينا ثلاث حالات:

1- الامتصاصية المئوية (1%, 1cm) A:

وهي الامتصاص الذي يبديه محلول عياري من المادة الدوائية نفسها تركيزه 1g/100mL

يتم قياسها بخلية عرضها1 cm عند طول موجة معينة ..يعبر حينها التركيز بواحدة g/100mL

2-الامتصاصية المولية ε:

وهي امتصاص يبديه محلول عياري تركيزه 1 mol / L يتم قياسه بخلية عرضها 1 cm عند طول موجة معينة. يعبر حينها عن التركيز بواحدة mol / L

3- الامتصاصية النوعية Absorpitivity:

وهي امتصاص يبديه محلول عياري تركيزه 1 g/ L يتم قياسه بخلية عرضها 1 cm عند طول موجة معينة. يعبر حينها عن التركيز بواحدة g/L.

تطبيقات:

1- احسب امتصاص محلول نفاذه المئوي 89 T% عند طول الموجة. 499 nm

النفاذ المئوي = النفاذ× 100

النفاذ = النفاذ المئوي/ 100

100 / 89=

0.89=

A = − log T = − log 0.89 = 0.0506

2- إذا كان نفاذ محلول % 90 عند طول موجة 310 nm فما هو الامتصاص عند طول الموجة نفسها؟

النفاذ = 90 / 100 = 0.9

A= − log 0.9 = 0.0457

- شروط التحليل الكمي:

عند إجراء التحاليل الكمية باستخدام الطريقة الطيفية في المجال المرئي أو uv لا بدَ لنا من تثبيت كافة الشروط التالية للعينة و للمحلول العياري على حدً سواء.

1- عدم التبديل بالمحلات.

2- ثبات درجة الحرارة.

3- ثبات الـ pH.

4- ثبات زمن التفاعل.

5- تثبيت العوامل الأخرى الضرورية لتحضير العينة والتي يمكن أن تغير تركيب المعقد ومكان امتصاصه وكيفيته.

6- يجب أن تكون كافة الشروط الجهازية واحدة سواء بالنسبة للعياري أو للعينة المجهولة التركيز.

7- يجب قراءة الامتصاص عند طول موجة الامتصاص الأعظمي λmax لأننا نحصل على:

- أعلى استجابة وأفضل حساسية ممكنة للطريقة.
- أقل حدود كشف ممكنة.
- تخفيف الأخطاء في المعايرة إلى حدها الأدنى كلما ابتعدنا عن λ_{max} ازداد الخطأ.
- القياسات ضمن مجال النفاذ 20- 80 % لتحقيق خطية العلاقة بين الامتصاص والتركيز.

- طرائق التحليل الكمي:

a -التحليل الكمي باستخدام مادة عيارية.

b -التحليل الكمي بغياب مادة عيارية.

a -التحليل الكمي بوجود مادة عيارية:

من أجل التحديد الكمي للمادة المراد تحليلها نقوم بما يلي:

1- نقوم بتحضير المحاليل القياسية (العياري) للمادة المدوسة.

2- نجري المسح الطيفي لتحديد طول موجة الامتصاص الأعظمي.

3- نحضر سلسلة عيارية للمادة المدروسة (طريقة المنحني العياري) وذلك بعد تحديد الشروط المثلى للقياس من طبيعة المذيب، تركيز الكاشف المضاف إن وجد والرقم الهيدروجيني.

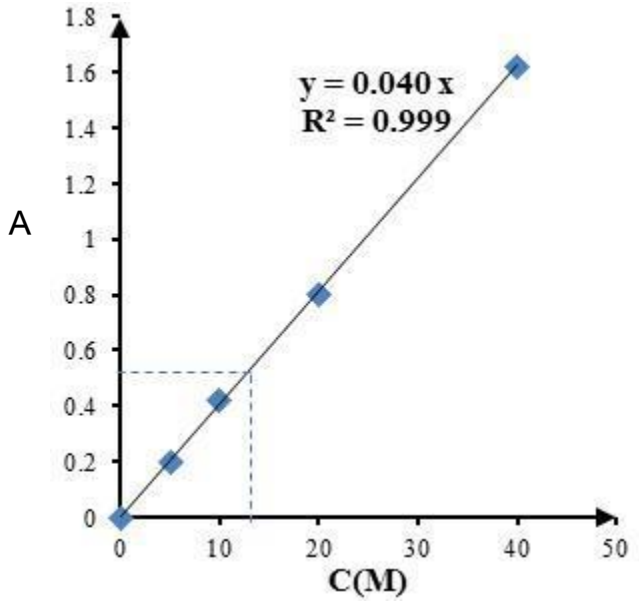
4- نحضر العينة أصولاً.

١- طريقة المحني العياري

ولإنشاء منحني المعايرة واستخدامه في معرفة تركيز المادة في عينة مجهولة، يتم تحضير محاليل قياسية، ويراعى أن تكون هذه المحاليل مشابهة تماماً للمحلول المجهول ويتم أيضاً

تحضير المحلول الشاهد(البلانك) هو « خلفية العينة » يمثل خلفية السلسلة العيارية يحوي كافة المواد المضافة إلى السلسة العيارية أو العينة عدا المادة المدروسة.

ومن الطيف نستطيع تحديد طول الموجة الذي يحصل عنده أعلى امتصاص، نثبت الجهاز على طول الموجة الأعظمي ونقوم بقياس امتصاص كل من المحاليل القياسية المختلفة التراكيز بعد أن نقوم بتصفير قراءة البلانك ثم نرسم العلاقة بين الامتصاص والتركيز، وتكون هذه العلاقة خطية إذا ماكانت المحاليل المستخدمة ممددة، كما في الشكل رقم (17). ومن هذا الشكل نستطيع تعيين تركيز المادة المجهولة حيث نقوم بتحضير العينة ونقيس قيمة الامتصاصية العائدة A_x لها ثم نعوض قيمة A_x ونسقطها على الخط ونوجد تركيز العينة المجهولةC_x



الشكل رقم (17).المنحن العياري للتحليل الكمي

٢- طريقة المقارنة:

امتصاصية تركيز مجهول من مادة معينة عند طول موجة الامتصاص الأعظمي:

$$A_x = \varepsilon . b . C_x$$

امتصاصية تركيز عياري من نفس المادة وعند نفس طول الموجة:

$$A_s = \varepsilon . b . C_s$$

بما أن المادة واحدة وطول الموجة واحد← ε يكون له نفس القيمة في الامتصاصين السابقين،

$$b = 1 \text{ cm} .$$

بنسب العلاقتين السابقين لبعضهما سنحصل على العلاقة التالية:

$$A_s / A_x = C_s / C_x$$

يستخدم هذا القانون فقط في حالة توافر مادة عيارية نقية من المادة المراد معايرتها.

ويكون ذلك قابل للتطبيق في حالة معايرة العوالم الحيوية بالجسم كالغلكوز والكوليسترول .... تتوافر موادها العيارية بشكل نقي ورخيص الثمن. عكس المواد الدوائية، فالمواد العيارية منها تكون غالية الثمن جداً.

مثال تطبيقي:

عند معايرة غلكوز المصل لمريض تبين أن قيمة امتصاص عينته تساوي 0.85 عند طول موجة 500nm وامتصاص عينة عياري خضعت لنفس المعاملة 0.36. فإذا علمت أن تركيز المحلول العياري 100 mg/dL فماهو تركيز الغلكوز ؟

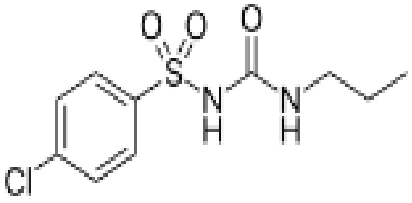
$$A_s / A_x = C_s / C_x$$

$$0.36 / 0.85 = 100 / Cx \rightarrow Cx = 236 \text{ mg/dL}$$

b- التحليل الكمي بغياب المادة العيارية:

في معظم الأحيان عندما نريد إجراء معايرات للمواد الدوائية سواء كانت أولية أو بأشكالها الصيدلانية فإنه يصعب توفر مواد عيارية لها إما بسبب عدم توفرها أو بسبب ثمنها الغالي جداً. وهنا نجد دساتير الأدوية قدمت لنا ثابتة الامتصاصية المئوية A (1%.1cm) أو ثابتة الامتصاص المولية ε حيث يتم استخدام هذه الثوابت في قانون لامبيير للوصول إلى تحديد تركيز المادة المطلوبة.

مثال: معايرة الكلوربروباميد Chlorpropamide في شكلها الصيدلاني مضغوطات 250 mg باستخدام طيف الأشعة فوق البنفسجية.



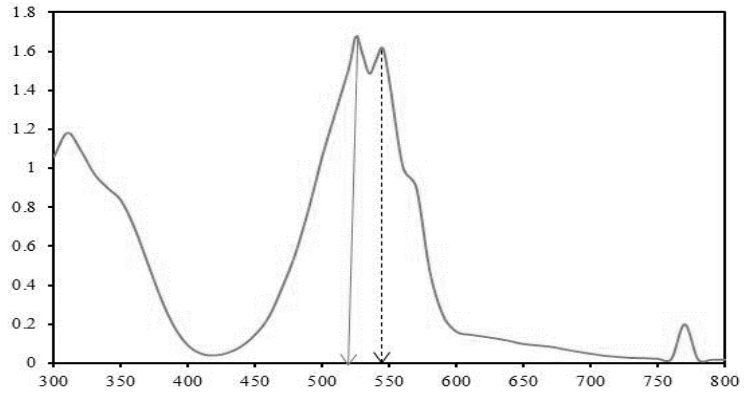
نلاحظ من الشكل السابق أن الكلوربروباميد يملك عدد من حاملات اللون من النمط $n\pi^*$ و $\pi\pi^*$ لذلك من المنطقي أنه يملك طول موجة امتصاص اعظمية في مجال الـ .uv.

حدد الدستور البريطاني طريقة تحليلية لمعايرته وحدد قيمة A (1%.1cm) = 598 عند طول موجة 232 nm. فنعتمد على هذه الثابتة في عملية الحساب بتطبيق قانون لامبير بير لعدم توفر عياري نقي بسهولة.

- **التحليل النوعي باستخدام الأشعة فوق البنفسجية والمرئية**

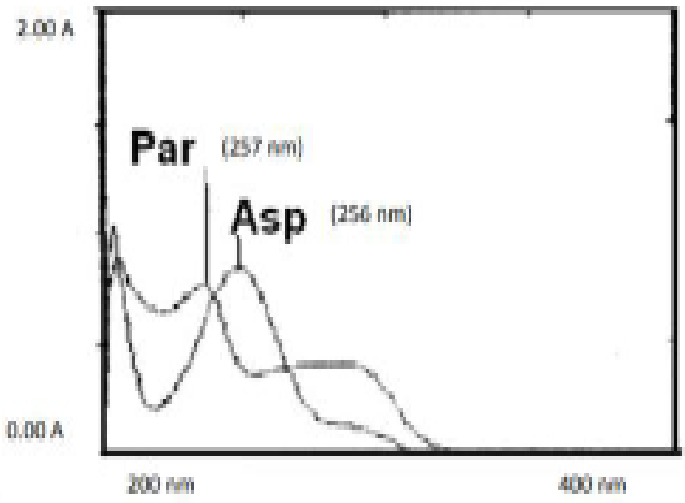
تحدد المواد المختلفة نوعياً من خلال سحب طيفها ومقارنة عصابات الامتصاص مع أطلس الطيوف للمواد فمثلاً يمتلك برمنغنات البوتاسيوم عصابتي امتصاص عند الموجتان التاليتيين: عصابة عظمى عند طول الموجة 525 nm تليها عصابة عند545 nm أصغر من

الأولى كما يبين ذلك الشكل رقم (18). فإذا سحبنا طيف لمادة ما بين 200–800 nm ووجدنا أن الطيف يحوي على نفس عصابات الامتصاص وبنفس الشكل قلنا أن هناك برمنغنات في المحلول المدروس.



الشكل رقم (18) طيف الامتصاص لبرمنغنات البوتاسيوم

لكن أحياناً لا نستطيع تمييز هوية المادة من خلال الأطلس عندما تكون متداخلة مع مواد أخرى وتكون قيم عصابات الامتصاص قريبة جداً لذلك نلجأ لطرائق طيفية أخرى للتحديد النوعي مثال: التداخل الطيفي بين الاسبرين والباراسيتامول كما في الشكل رقم (19).



الشكل رقم (19) التداخل الطيفي بين الاسبرين والباراسيتامول

المسح الطيفي: دراسة العلاقة بين المتصاصية وطول الموجة ضمن المجال (200–800nm) للحصول على طول موجة المتصاص الأعظمي.

طول الموجة الأعظمي λmax: هو الطول الموجي الموافق لأعلى قيمة للامتصاص وتكون عندها حساسية الطريقة أعلى ما يمكن.

يتم إجراء المسح الطيفي من الأطوال الأعلى إلى الأطوال الموجية الأقل لأن طاقة الإشعاع تتناسب عكساً مع طول الموجة .لأن الطاقة العالية يمكن أن تخرب المادة أو تغير في بنيتها.

1-6-جهاز التحليل الطيفي الضوئي في المجالين UV-VIS

هو مقياس طيفي يعمل ضمن المجالين المرئي وفوق البنفسجي ويسمىSpectrophotometer ويتألف من الأقسام الرئيسية التالية:

1- المنبع أو المصدر الضوئي source

2- .موحد (ناخب) طول الموجة. λ selector

3- خلية العينة (المحفد). Cuvette

4- التحري Detector

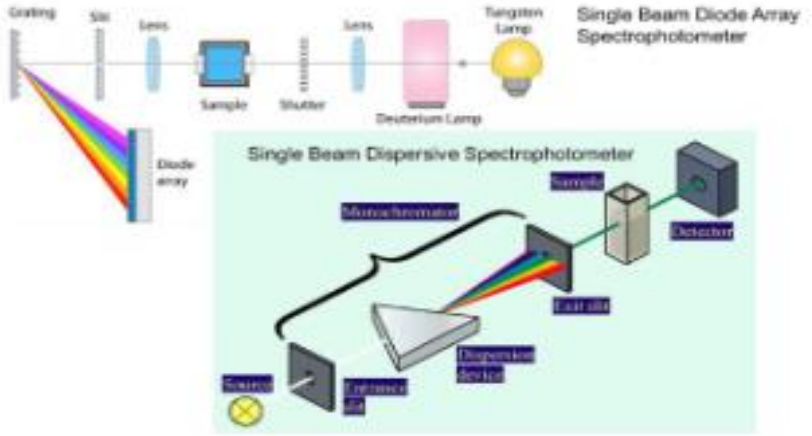
5-القارئ Readout.

يمكن التمييز بين نوعين من الأجهزة الطيفية:

1-6-1-جهاز التحليل الطيفي أحادي الحزمة الضوئية:

حيث تسير الأشعة في هذا النوع من الأجهزة من المنبع الضوئي إلى الناخب مباشرة ضمن مسار واحد حيث يوجد حجرة واحدة للقياس كما يظهر في الشكل رقم (20).

- مشكلة هذا الجهاز أنه لابَد من وضع الشاهد Blank في كل مرة لجعل امتصاصه صفراً ونفاذه 100 % ومن ثم تتم إزالة الشاهد وتوضع عينة المادة المراد تحديد تركيزها بحيث إننا لا نستطيع أن نقيس العينة بآن واحد مع وجود الشاهد.
- وكما نعلم فإن المعايرة الكمية باستخدام الأشعة الكهرطيسية تعتمد على قياس الأشعة قبل وبعد مرورها عبر خلية العينة ولذلك احتمال الخطأ كبيراً في حال عدم ثبات شدة الحزمة الضوئية، مما أدى إلى انحسار استخدام هذا الجهاز بشكل كبير واستبداله بالجهاز ثنائي الحزمة.



الشكل رقم (20) جهاز التحليل الطيفي أحادي الحزمة الضوئية

1-6-2- الجهاز الطيفي ثنائي الحزمة:

- تنشطر الحزمة الضوئية الواردة إلى حزمتين متساويتين: تمر الأولى من خلال الشاهد (Blank) في حين تمر الأخرى من خلال العينة.

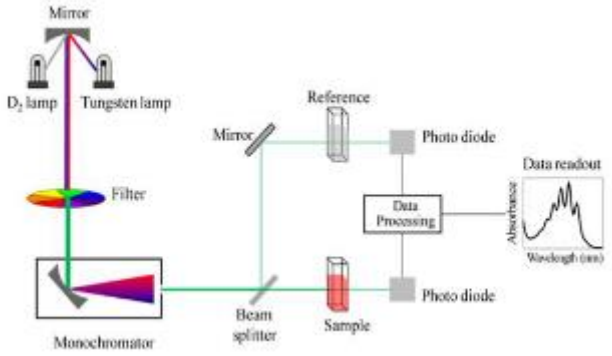
– وتلتقي الحزمتان بعد عبورهما للخلايا ويفاضل الجهاز بينهما لكي يستبعد ما تم امتصاصه من الشاهد (أي يتم طرح ما امتصه البلانك مما امتصته العينة).

– عادة يوجد في هذا النوع من الأجهزة أكثر من مكان لوضع العينات (ست أو سبع أماكن) حيث يمكننا قياس جميع العينات مباشرة واحدة تلو الأخرى

– ولكن بالتجربة وجد العلماء أن انقسام حزمة الأشعة إلى قسمين متساويين غير محقق عملياً وصعب . لذلك قام بعض العلماء بتطوير الجهاز حيث يعتمد على تقسيم الأشعة زمنياً وليس عيانياً. حيث وجدوا أن توزيع الأشعة يصبح متساوياً عندما نمرر الأشعة نفسها على الشاهد وعلى العينة بالتناوب بفترات زمنية ثابتة ثم يتم التفاضل بينهما وسميت حينها الأجهزة ثنائية الحزمة بالوقت Double Beam in Time spectrophotometer.

– تتمتع هذه الأجهزة ثنائية الحزمة الضوئية بدقة عالية.

–يوضح الشكل (21) الرسم التخطيطي:



الشكل (21) مخطط يوضح أجزاء جهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة

1-7-أقسام جهاز التحليل الطيفي :

1-7-1- المنبع الضوئي:

تتألف منابع الإشعاع الكهرطيسي من مواد قابلة للتهيج، إما:

– بفعل تغريغ كهربائي ذو فرق كمون عالي.

– أو بالتسخين الكهربائي إلى درجات حرارة عالية.

– وكما نعلم فإنه عندما تعود المواد المتهيجة إلى حالتها المستقرة فإنها تصدر فوتونات ذات طاقات مميزة مساوية ΔE

–وتمتلك بعض المواد مستويات طاقة متعددة ومتقاربة من بعضها البعض بحيث أن الأطوال الموجية للإشعاع الصادر تأخذ هيئة إشعاع مستمر يمتد ليغطي منطقة واسعة من الطيف الضوئي.

– ومن صفات المصدر الإشعاعي المثالي أنه يبعث طيفاً صفاته: مستمر، ذو شدة عالية، منتظم ليغطي مدى أطوال الأمواج المطلوبة وتزيد.

a) منابع الأشعة فوق البنفسجية:

– مصباح الهيدروجين ومصباح الديتيريوم: من أهم المصادر الإشعاعية المستخدمة في المجال فوق البنفسجي القريب.

يتألف كل منهما من زوج من الأقطاب الموجودة في أنبوب زجاجي محكم الإغلاق مجهز بنافذة من الكوارتز ويملأ بغاز الهيدروجين أو الديتيريوم تحت ضغط منخفض .أثناء تطبيق فرق كمون عالي وثابت على القطبين يحدث تفريغ إلكتروني يؤدي إلى إثارة في جزيئات الغاز إلى حالة طاقية عالية جداً لا تلبث أن تعود إلى حالتها المستقرة مصدرة طاقة على شكل إشعاع مستمر من 200 لـ 380 nm. كما هو موضح بالشكل رقم (22).

يبلغ عمر مصباح الديتيريوم التجاري حوالي 600 ساعة وهو غالي الثمن يقاس عمره بعدد ساعات العمل وليس بالوقت الزمني . لذلك لابَد من اطفاء مصباح ال uv عند العمل بالمجال المرئي.

الشكل رقم (22) مصباح الهيدروجين أو الديتيريوم

b) منابع الأشعة المرئية:

– يعد مصباح التنغستين Tungsten: من أكثر المصادر الضوئية استخداماً حيث تعتمد على تسخين سلك التنغستين بتيار مستمر ومستقر مما يؤدي إلى إثارة الكترونات السلك ومن ثم إصدار إشعاع مستمر يمتد من 380 إلىnm 2200، كما هو موضح بالشكل رقم (23).ويتميز هذا المصدر بكونه رخيص الثمن وشبيه جداً بالمصباح العادي.

الشكل رقم (23).مصباح التنغستين

1-7-2- موحد طول الموجة (ناخب الضوء أحادي اللون):

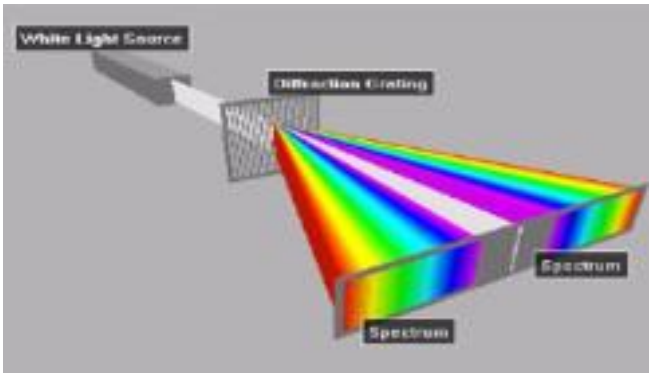
تكمن أهميته في فصل الأشعة الساقطة حسب طول موجتها، من أجل الحصول على إشعاع أحادي اللون وذلك لزيادة حساسية الطريقة التحليلية من جهة ولمنع حدوث انحراف عن قانون لامبيير بيير من جهة أخرى.

هناك ثلاثة أنواع للموحد اللوني:

- المراشح filters: تصنع من مواد خاصة لا تسمح بالنفاذ إلا لمناطق محددة في حين تمتص معظم الإشعاع ذو الأطوال الموجية الأخرى.

- المواشير prism: تستخدم لتبديد اللون، ومن خلال تدوير الموشور بزوايا معينة نستطيع تحديد الموجة المحددة.

- شبكة الانحراف Diffraction Grating: يستخدم فيها لوحة زجاجية أو معدنية مملوءة بأخاديد تتبع نظاماً خاصاً يعتمد على قوانين الانحراف على تلك الأخاديد، كما هو واضح بالشكل رقم (24). تستخدم هذه الطريقة في الأجهزة الحديثة.



الشكل رقم (24) موحد طول الموجة من نوع شبكة انحراف

1-7-3- .حجرة العينة (الخلية) cuvette:

يتم صنع الخلية من مواد لا تمتص الأشعة الضوئية في المجال الذي نعمل به. ففي مجال الأشعة فوق البنفسجية تستخدم محافد مصنوعة من الكوارتز أو من السيليكا المصهورة لأنها الوحيدة التي لا تمتص أشعة الـ uv، في حين في المجال المرئي نستخدم محافد مصنوعة من البلاستيك أو الزجاج وممكن استخدام الكوارتز أيضاً.

1-7-4-الكاشف Detector:

هو القسم من الجهاز الذي يعمل على تحويل الاستجابة (الشعاع الضوئي النافذ) إلى إشارة مقروءة قابلة للقياس تعبر عن كمية أو تركيز المادة يوجد ثلاث أنواع من المتحريات في مجال الأشعة المرئية وفوق البنفسجية.

1-8-الطرائق التي تمكن من استخدام الامتصاص الجزيئي:

تقسم طرائق التحليل بواسطة مطيافية الامتصاص الجزيئي إلى:

1-8-1- الطرائق الطيفية المباشرة :إذا كانت المادة ملونة يمكن أن تمتص في المجال المرئي مباشرة مثل برمنغنات البوتاسيوم

1-8-2- ريقة تكوين مركب ماص: إذا كانت المادة المراد تحليلها غير ملونة فقد يضاف إليها مركب يدعى الكاشف الطيفي والذي يكون معها مركب ملون، بحيث يتناسب امتصاص المركب الناتج مع تركيز المادة الأصلية.

مثال:1

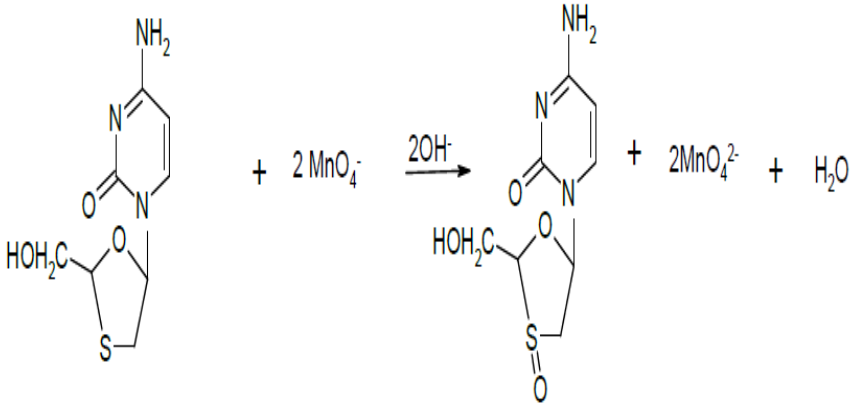
$$Fe^{3+}+SCN^{-}\longrightarrow[FeSCN]^{2+}$$

لونه أحمر أجري

كل تفاعل يجرى على المادة دون أن يؤدي إلى تخربها أو شطرها، وإنما يعتمد على تغيير وظيفة جانبية أو إدخال جذر صغير أو الارتباط بوظيفة جانبية موجودة في المركب كمجموعة OH أو COOH أو NH_2 بحيث تحصل على مركب ملون وتتناسب شدة اللون مع تركيز المادة في الوسط وبالتالي نستطيع معايرتها.

1-8-3- طرائق طيفية غير مباشرة : منها تفاعلات الأكسدة والإرجاع:

مثال :تحديد المادة الدوائية lamivudine من خلال أكسدتها بمادة برمنغنات البوتاسيوم في وسط قلوي من هيدروكسيد الصوديوم



1-8-4-الطريقة الطيفية الضوئية الحركية:

تتمتع بانتقائية عالية وإزالة التداخلات الناتجة عن المواد التي توجد مع المادة المدروسة التي تؤثر في الطرائق الطيفية الضوئية المباشرة، وهي طريقة تحليلية طيفية كمية تعتمد على دراسة العلاقة بين الإشارة التحليلية (الامتصاصلية) والزمن.

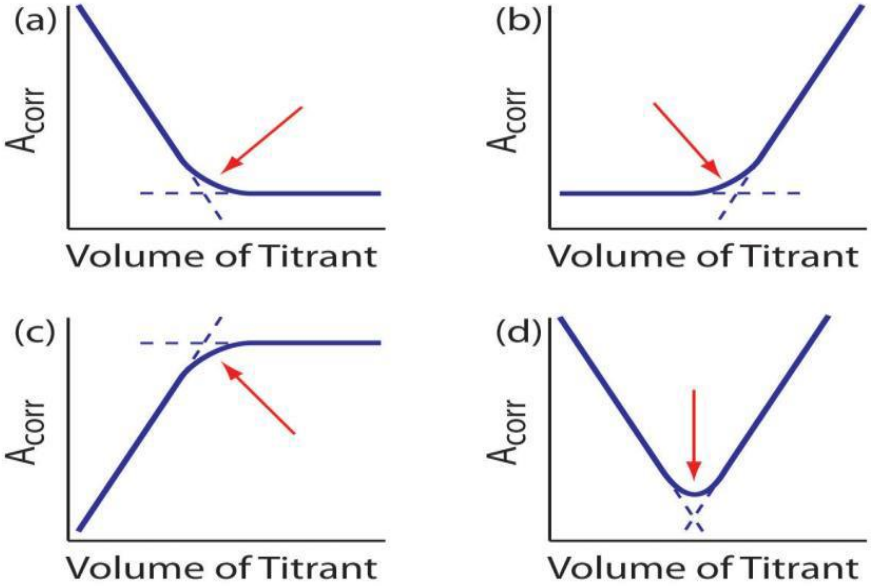
$$A=f\ (t)$$

يتم الحصول على الإشارة التحليلية إما لطيف المادة المدروسة أو لناتج التفاعل من خلال تشكيل معقد ملون

1-8-5-المعايرات الطيفية

هي دراسة تغيرات امتصاصية محلول العينة لدى إضافة المحلول المعاير به وذلك للكشف عن نقطة نهاية المعايرة وذلك لإحدى المواد المتفاعلة أو إحدى المواد الناتجة عن التفاعل والتي لها المقدرة على الامتصاص في المجال المرئي أو فوق البنفسجي.

إن رسم العلاقة ما بين الامتصاص المقاس أثناء المعايرة وحجم المحلول المعاير به المضاف $A= f (V_T)$ يعطي خطان مستقيمان لهما ميلان مختلفان يتقابلان عند نقطة النهاية كما في الشكل رقم (25). كما تتغير هذه الأشكال لنفس المحلول المعاير تبعا لطول الموجة المستخدم أثناء القياس.



الشكل رقم (25)

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

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

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

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

أمثلة:

1- المركبات الفينولية تعطي مع أملاح الحديد $Fecl_3$ معقد بنفسجي اللون يمكن قياس امتصاصه ضمن المجال المرئي. 330 – 350 nm

2- الأمينات لها كواشف خاصة تتفاعل معها هي: 1- كلورو 4 ، 2- دي نتروبنزن يعطي معها لون أصفر يقاس. 450 nm

نتروبنزن – ديزول 7 فلور NDBF يتفاعل مع الأمينات ويقاس عند طول موجة 465nm.

3- المعادن الأساسية ممكن أن تكون مادة فعالة في الدواء أو في السوائل الحيوية للجسم .لذلك ممكن أن نضطر إلى معايرتها فسنذكر بعض الأمثلة لكواشف تتفاعل مع المعادن وتعطي مركبات ملونة ممكن قياسها بطريقة الامتصاص الضوئي علما أن أفضل طريقة لمعايرة المعادن هي الإصدار الذري أو الامتصاص الذري . ولكن في حال عدم توفر هذه الأجهزة ممكن أن تعاير ضوئياً بعد اجراء الاشتقاق المناسب عليها.

مسألة: عند طول موجة الامتصاص الأعظمي (λ_{max}=580nm) للمعقد $Fe(SCN)^{2+}$ ، تبلغ قيمة معامل الامتصاص الجزيئي . $7.00\times10^{3}L.cm^{-1}.mol^{-1}$ أحسب:

1- أحسب امتصاصية محلول للمعقد تركيزه $3.40\times10^{-5}M$ عند λ_{max} في خلية1cm.

2- امتصاصية محلول تركيزه ضعف التركيز في الطلب الأول.

3- نفوذية المحلولين السابقين.

4- امتصاصية محلول نفوذيته تساوي نصف نفوذية المحلول الموصوف في الطلب الأول.

الحل:

$$1)A=\varepsilon lc=7.00\times10^{3}L.cm^{-1}.mol^{-1}\times1cm\times3.40\times10^{-5}M=0.238$$

$$2)A=\varepsilon lc=7.00\times10^{3}\times1\times2\times3.40\times10^{-5}=0.476$$

$$3)T=10^{-A}$$

$$T_1=10^{-0.238}=0.578$$

$$T_2=10^{-0.476}=0.334$$

$$4)A=-logT=-\log(0.578/2)=0.539$$

مسألة 2: يراد تحليل مزيج من برمنغنات البوتاسيوم وثنائي كرومات البوتاسيوم طيفياً بعد فصلهما بالطريقة الكروماتوغرافية حمل لهذه الغاية من محلول المزيج 2ml على عمود كروماتوغرافي والمطلوب: 1- ما هو الطور الثابت، الطور المتحرك المعتمد، ألية الفصل؟

2- أي من المادتين تخرج أولاً من العمود؟

-جمعت المحاليل العائدة لكل مكون من مكونات المزيج في دوارق سعة 100ml ومددت حتى العلام بمحلول الإزاحة ثم قيست الامتصاصية الجزيئية عند الأطوال الموجية الموافقة فكانت 0.079 للبرمنغنات، 0.459 لثنائي كرومات البوتاسيوم.

حضرت سلسلتان عياريتان من البرمنغنات وثنائي كرومات البوتاسيوم بالتراكيز التالي:

1.25×10^{-6}, 2.5×10^{-6}, 5×10^{-6},1×10^{-5}

وقيست الامتصاصيات العائدة لها فكانت:

0.052, 0.129, 0.283, 0.59 للبرمنغنات

0.312, 0.606, 1.24, 2.466 لثنائي الكرومات.

1- احسب التركيز الأصلي لبرمنغنات البوتاسيوم وثنائي الكرومات بواحداتM/l, g/lm mg/l

2- احسب وزن كل من البرمنغنات وثنائي الكرومات البوتاسيوم لتحضير 1000ml من المزيج بالتركيز الأصلي علما أن نقاوة الملحين. 96.5%

3- عند أي طول موجة تقاس امتصاصيتي برمنغنات البوتاسيوم وثاني كرومات البوتاسيوم وهل يمكن الاستغناء عن عملية الفصل الكروماتوغرافي برأيك ولماذا؟

الوزن الجزيئ للبرمنغنات البوتاسيوم 158.04 g/mol

ثنائي كرومات البوتاسيوم 294.19 g/mol

1- الطور الثابت :السيليكاجيل

الطور المتحرك :حمض الكبريت 0.4M

ألية الفصل :امتزازية

2- البرمنغنات تخرج أولاً من العمود لأن قطبيتها أقل من قطبية ثنائي الكرومات وبالتالي قوى الامتزازية أقل مع السيليكاجيل.

-حساب التركيز الأصلي للبرمنغنات في المزيج:

$$A= m \cdot C$$

نحسب ميل العلاقة الخطية العائدة للبرمنغنات أولا:

$$m_1= \frac{A}{C} = \frac{0.052}{1.25\times10^{-6}} = \mathbf{0.0416\times10^{+6}}$$

$$m_2= \frac{A}{C} = \frac{0.129}{2.5\times10^{-6}} = \mathbf{0.0516\times10^{+6}}$$

$$m_3= \frac{A}{C} = \frac{0.283}{5\times10^{-6}} = \mathbf{0.0566\times10^{+6}}$$

$$m_4= \frac{A}{C} = \frac{0.59}{1\times10^{-5}} = \mathbf{0.59\times10^{+5}} = \mathbf{0.059\times10^{+6}}$$

$$\bar{m}= \frac{\sum m}{4}$$

$$\bar{m}= \mathbf{0.0522\times10^{+6}}$$

نحسب تركيز البرمنغنات في المزيج:

$$C_x= \frac{A}{m} = \frac{0.079}{0.0522\times10^{+6}} = \mathbf{1.5134\times10^{-6}}M$$

نحسب التركيز بواحدة g/l و mg/l:

$$C_x= \mathbf{1.5134\times10^{-6}}\times158.04 = \mathbf{239.18\times10^{-6}} = 0.2391\times10^{-3}\ g/l$$

$$C_x= 0.2391\times10^{-3}\times1000 = 0.2391\ mg/l$$

لحساب تركيز البرمنغنات الأصللي في المزيج نحسب عدد مرات التمديد:

$$\mathbf{n}= \frac{100}{2} = \mathbf{50}$$

التركيز الأصلي $C_x= 0.2591 \times 50 = 12.955\ mg/L$

نحسب ميل العلاقة الخطية العائدة لثنائي الكرومات:

$$m_1= \frac{A}{C} = \frac{0.312}{1.25 \times 10^{-6}} = 0.2496 \times 10^{+6}$$

$$m_2= \frac{A}{C} = \frac{0.606}{2.5 \times 10^{-6}} = 0.2424 \times 10^{+6}$$

$$m_3= \frac{A}{C} = \frac{1.24}{5 \times 10^{-6}} = 0.2480 \times 10^{+6}$$

$$m_4= \frac{A}{C} = \frac{2.466}{1 \times 10^{-5}} = 0.2466 \times 10^{+6}$$

$$\overline{m}= \frac{\sum m}{4}$$

$$\overline{m}= 0.2466 \times 10^{+6}$$

نحسب تركيز ثنائي الكرومات في المزيج:

$$C_x= \frac{A}{m}= \frac{0.459}{0.2466 \times 10^{+6}} = \mathbf{1.8613 \times 10^{-6}} M$$

نحسب التركيز بواحدة g/l و mg/l:

$$C_x= \mathbf{1.8613 \times 10^{-6}} \times 294.19 = \mathbf{0.5475 \times 10^{-3}}\ g/l$$

$$C_x= \mathbf{0.5475} \times 10^{-3} \times 1000 = 0.5475\ mg/l$$

لحساب تركيز ثنائي الكرومات الأصللي في المزيج نحسب عدد مرات التمديد:

$$n= \frac{100}{2} = 50$$

التركيز الأصلي $C_x= \mathbf{0.5475} \times 50 = 27.375\ mg/L$

– احسب وزن كل من البرمنغنات وثنائي الكرومات البوتاسيوم لتحضير 1000ml من المزيج بالتركيز الأصلي علما أن نقاوة الملحين. 96.5%

الوزن اللازم أخذه من البرمنغنات:

كل 100 تحوي96.5

كل x تحوي12.955

$$X= \frac{100 \times 12.955}{96.5} = \mathbf{13.4248\ mg}$$

الوزن اللازم أخذه من ثنائي الكرومات:

كل 100 تحوي96.5

كل x تحوي27.375

$$X= \frac{100 \times 27.375}{96.5} = \mathbf{28.3678\ mg}$$

3-تقاس امتصاصية البرمنغنات عند λ_{max} = 525nm

تقاس امتصاصية ثنائي الكرومات عند λ_{max} = 350nm

يمكن الاستغناء عن عملية الفصل الكروماتوغرافي لأن القمم الطيفية المعتمدة متباعدة جداً

مسألة 3:

يراد تحليل ملح للشاردة Cu^{2+} حضرت لهذه الغاية ثلاث أخيذات أوزانها 0.0639, 0.0649, 0.0651 في دوارق حجمية سعة 25ml ثم أخذ من كل محلول 10ml ونقلت إلى دورق حجمي سعة 100ml ثم أضيف إليها الكاشف اللازم وقيست امتصاصيات محاليلها مقابل سلسلة عيارية تراكيزها 10, 20, 40, 80 mg/l فكانت على التوالي . 0.1335, 0.1345, 0.1350 فإذا كانت امتصاصليات محاليل السلسلة العيارية

0.02048, 0.04096, 0.08192, 0.16384 والمطلوب:

- استنتج معادلة المنحني العياري بين الامتصاصية والتركيز
- احسب وسطي محتوى الشاردة في الملح بواحدات C_{ppm} ,C% ثم احسب درجة نقاوة الملح إذا علمت أن وزنه الجزيئي 249.68g/mol والوزن الذري للشاردة

الفصل الثاني

2- مقياس الامتصاص الذري: Spectrophotometer Absorption Atomic (AAS)

هو طريقة للتحليل الكمي تعتمد على امتصاص الذرات للضوء وهي بحالتها الحرة المستقرة الغير متهيجة . ولا تصلح هذه الطريقة للتحليل الكيفي. وإنما فقط للتحليل

2-1- سويات الطاقة الالكترونية الذرية والطيوف الذرية

سويات الطاقة الالكترونية الذرية هي تغيير توزيع الالكتر ونات السطحية على المدارات الالكترونية للذرة تبعاً للطاقة الممتصة وهي سويات بسيطة ينتقل الالكترون السطحي من سوية أدنى إلى سوية أعلى ويعود عندما يزول سبب الإثارة محرراً الطاقة الممتصة على هيئة إشعاع كهرطيسي بطول موجة محدد يتغير تبعاً لطاقة السوية.

2-2- الخط الطيفي الطنيني:

هو الخط الممتص لدى انتقال الالكترون من السوية الالكترونية الأساسية إلى السوية الاثارة الأولى (طيوف امتصاص ذرية).

أو الخط الصادر لدى عودة الالكترون من سوية الاثارة الالكترونية الأولى إلى السوية الأرضية (طيوف اصدار ذرية) وهو الأقوى شدة بين كافة الخطوط الصادرة أو الممتصة وذلك لأن الانتقال الالكتروني المولد له يكون أكثر احتمالاً بكثير من بقية الخطوط الطيفية.

2-3- مبدأ الطريقة:

عند إثارة ذرات المعدن بواسطة اللهب أو الكهرباء فإن معظم الذرات تبقى دون إثارة، والحد الأقصى للذرات المحرضة 5 % التي تقوم بعملية الإصدار الذري . لذلك تم تطوير طريقة الامتصاص الذري التي تقوم على المبدأ التالي:

الذرة تستطيع امتصاص الأشعة التي تقوم هي بإصدارها، ومن الناحية العملية يقتصر التطبيق على امتصاص أشعة الطنين التي تعطي أفضل النتائج من الناحية الكمية (حساب التركيز). فعندما يتم تسليط حزمة من الأشعة على هذه الذرات الحرة المستقرة (وتكون هذه الأشعة نابعة عن ذرات لنفس العنصر) فإنها سوف تمتص من قبل هذه الذرات بحيث تكون قيمة الامتصاص متناسبة طردا مع تركيز المعدن في العينة وفق قانون بيير-لامبرت:

$$A= K. l. C$$

حيث : K :معامل الامتصاص الذري عبارة عن قرينة كيفية ذرية تميز عنصر عن آخر تتعلق بدرجة الحرارة وطبيعة العنصر ولا تتعلق بالتركيز.

وهو يمثل امتصاصية مول واحد من الذرة المعينة عندما توضع في لهب.

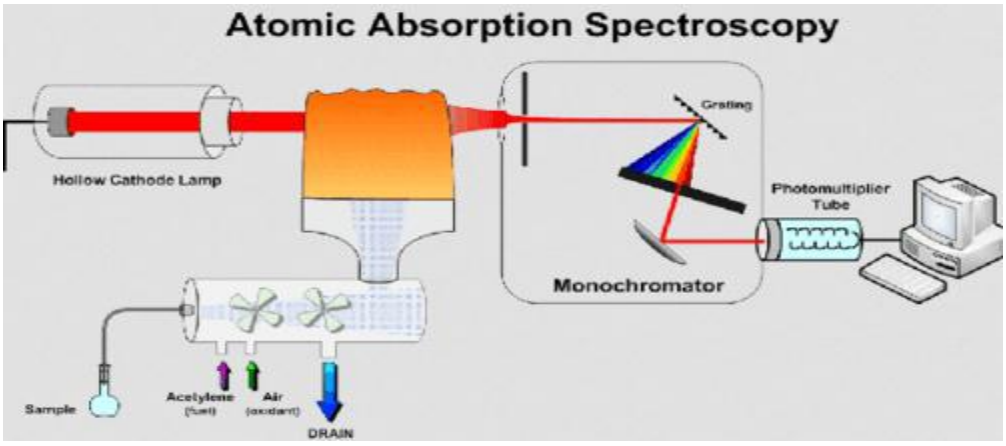
L: طول شق الحراق والمساوي إلى عرض اللهب ويتراوح ما بين: 10cm من أجل الحراق المعتمد في شعلة استيلين – هواء، و 6cm من أجل الحراق المعتمد في شعلة استيلين– N_2O.

C: تركيز العنصر المدروس.

A: الامتصاصية.

2-4-أقسام الجهاز:

يتألف الجهاز كما هو موضح بالشكل رقم (26) من الأقسام التالية:



الشكل رقم (26) مقياس الامتصاص الذري

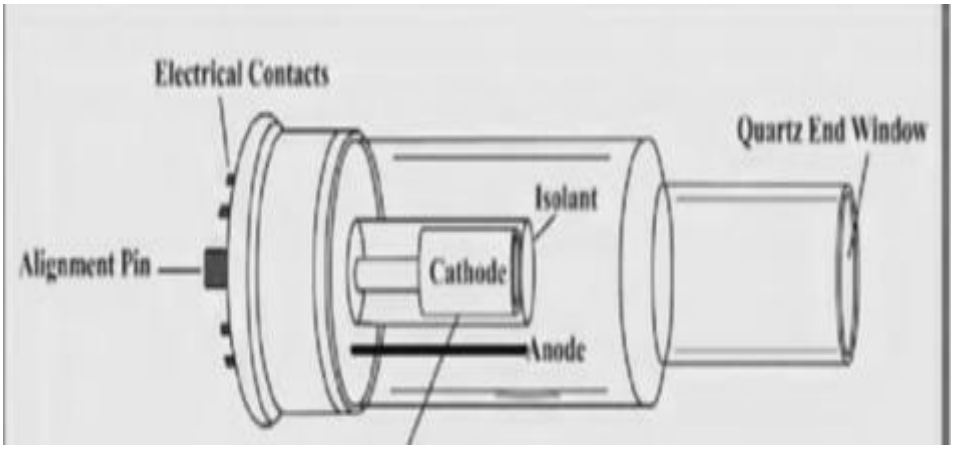
2-4-1- المنبع الإشعاعي:

يقدم الحزمة الضوئية الواردة ويجب أن يكون المنبع الإشعاعي نوعياً يعطي أشعة الطنين الخاصة بالعنصر المراد معايرته. هناك نوعين من المصابيح:

a- المصباح ذو المهبط المجوف Hallow Cathode Lamp:

الذي هو عبارة عن حبابة زجاجية تتقدمها نافذة من الكوارتز وذلك لتفادي الضياع في الأطوال الموجية الواقعة في المجال فوق البنفسجي لأن الزجاج يمتص الإشعاع الكهرطيسي في هذا المجال بينما الكوارتز لايمتص أشعةUV وهو يصدر إشعاعاً خطياً خاص بالمعدن المراد

معايرته وصادر عن مهبط cathode مؤلف من نفس المعدن وبالتالي فإن هذا الإشعاع لا يمتصه إلا المعدن الذي نعايره لأنه خاص به. الشكل رقم (27) يوضح هذا المصباح الذي يتألف من:



الشكل رقم (27) المصباح ذو المهبط المجوف

١- مهبط cathode على شكل أسطوانة جوفاء مصنعة من مادة العنصر المراد تعيينه العالي النقاوة، يمكن أن يكون هذا الكاتود المجوف متعدد العناصر لكن استخدامه أقل بكثير من سابقه وحيد العنصر.

٢- مصعد Anode على شكل سلك عادي ممكن أن يكون من التنغستين أو من النيكل أو من الزركونيوم.

٣- نافذة من الكوارتز مخصصة لخروج الأشعة.

٤- أنبوب من الزجاج مفرغ ومملوء بغاز خامل (الآرغون / النيون) تحت ضغط منخفض

(1-3) mm Hg

٥- مكان للوصل الكهربائي يغذي مصباح الكاتود المجوف تيار مستمر عالي الكمون (400-600)v ومنخفض التيار .mA (5-20) والتيار يجب أن يكون مستمر لكي يبقى الكاتود كاتوداً والآنود آنوداً طيلة فترة عمل المصباح والحصول على حزمة طيفية مستمرة

مبدأ عمله (كيف تتولد الحزمة الطيفية من لمبة الكاتود المجوف)؟

– لدى تزويد المصباح بالتيار المستمر المناسب يحدث انفراغ للغاز الخامل داخل المصباح معطياً شوارد موجبة والكترونات سالبة.

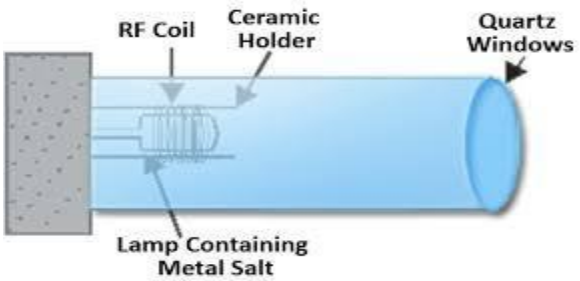
– تتجه الشوارد الموجبة نحو المهبط مكتسبة سرعة كبيرة اقة هائلة إلى سطح الكاتود الأجوف وتصدم ذراته فتقلعها من مواقعها في الشبكة المعدنية

– نتيجة الاصطدامات يتهيج قسم من تلك الذرات المعتدلة لا يتعدى الفاصل الزمني10^{-3} من الثانية ما إن يزول سبب الإثارة حتى تعود الذرات إلى وضعها الأصلي محررة الطاقة التي اكتسبتها على شكل إشعاع كهرطيسي بطول موجة محدد نطلق عليه الخط الطيفي الطنيني. ويتفاوت العمر الزمني لمصباح الكاتود المجوف من500 ساعة عمل للعناصر شديدة التطاير كالزئبق والزرنيخ والسيلينيوم والتيليريوم إلى3000 ساعة عمل للعناصر الأقل تطايراً.

ويتآكل الكاتود بمرور الزمن وينتهي عمره الزمني بسبب امتزاز الغاز الخامل على سطح معدن الكاتود وأيضاً بسبب تشكل طبقات مترسبة من المعدن على زجاج المصباح مما يؤدي إلى قصر عمر المصباح، وهذه الظاهرة تحصل أثناء التشغيل المديد وكذلك أثناء التخزين المديد لذلك ينصح بتشغيل المصابيح المخزنة ساعة على الأقل شهرياً.

b– مصباح التفريغ عديم الأقطاب Electrodless Discharge Lamp:

وهو عبارة عن لمبة كوارتز صغيرة تحتوي على غاز حامل لملح لنفس العنصر المراد معايرته .محمولة على حامل من السيراميك يوجد ضمن زجاجة بيضوية الشكل كما في الشكل (28) وتكون اللمبة الصغيرة محاطة بوشيعة تؤمن فرق كمون عالي الذي بدوره يسبب تشرد الغاز الخامل إلى شوارد والكترونات والتي تهيج ذرات العنصر فتطلق أشعة الطنين الخاصة بالعنصر المطلوب معايرته.



الشكل (28) مصباح التفريغ عديم الأقطاب

2-4-2- مولد البخار الذري (مولد الذرات الحرة):

الذي يؤمن الحصول على الذرات الغازية الحرة المستقرة القادرة على القيام بالامتصاص الذري. ويمكن أن يتم إما باستعمال اللهب أو باستعمال الفرن. فالطاقة الحرارية المقدمة تكون أدنى من الطاقة اللازمة لتحريضها .فالهدف منها فقط جعلها بشكلها الذري الغازي المستقر . بعيداً عن تحريضها أو تشردها.

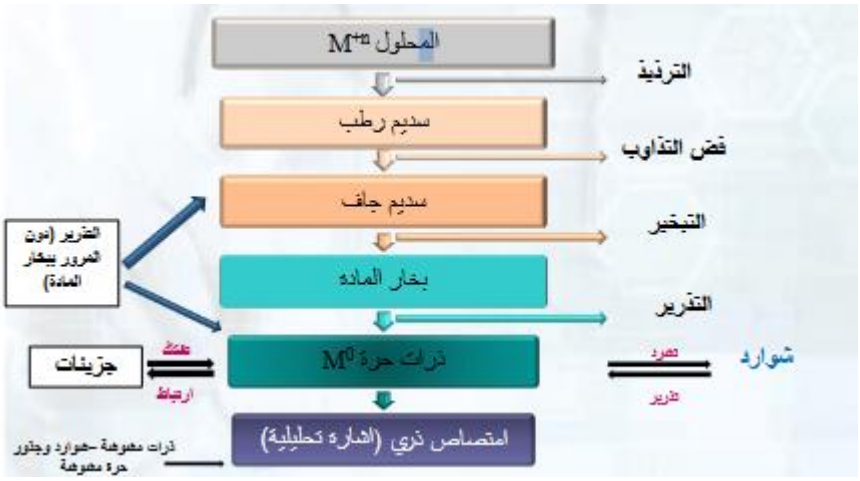
- تتألف هذه المجموعة من حجرة ترذيذ وفي مقدمتها المسدم الذي يتصل بالأنبوب الشعري المخصص لشفط العينة، وعلى جانبي المسدم من اليسار يوجد فتحتين لدخول المؤكسد (هواء أو N_2O) والوقود، وفي مقدمة المسدم يوجد قطعة زجاجية معكوفة تسمى (glass) تصدم بها القطرات مباشرة لدى اندفاعها من المسدم فتتجزأ إلى قطرات ناعمة جداً تمتزج بالمؤكسد والوقود، أما القطرات الكبيرة فتلتحم وتخرج من فتحة الحجرة السفلية إلى المصرف المخصص. ويندفع السائل عبر المسدم إلى حجرة الترذيذ بفعل الخلخلة التي يحدثها تيار المؤكسد المضغوط داخل الحجرة والقادم بمضخة خاصة بضغط يقارب.torr 40 ثم يمتزج سديم العينة بالمؤكسد والوقود مشكلاً مزيجاً غازيا متجانساً قابل للاشتعال يندفع من شق الحراق.

-.الحراق: على فتحة حجرة الترذيذ يتم تركيب الحراق وهو عبارة عن قطعة معدنية مصنعة من معدن مقاوم الكيماويات لكي لا يتآكل بسبب المواد المؤكسدة والحموض التي تمر عبرها ومعامل تمدده الطولي منخفض لكي لا يتغير أبعاده أثناء تعرضه للحرارة لفترات طويلة وسعته الحرارية منخفضة لكي لا يسخن ويصعب لمسه والتعامل معه ويصنع عادة من معدن التيتانيوم ويمكن أن يحوي إضافات من السيلكون وذلك لكي تبقى أبعاد شق الحراق ثابتة طيلة فترة عمل الحراق. يدخل السديم الغازي إلى شق الحراق ويشتعل معطياً اللهب المطلوب

a) **اللهب:** لايزال اللهب يعتبر طريقة مناسبة للحصول على البخار الذري للعنصر المراد معايرته. يقتصر دور اللهب بتقنية الامتصاص الذري على انجاز عملية التذرير فقط (تحويل الشوارد إلى ذرات قبل وصولها إلى الحزمة الطيفية القادمة من المنبع والمارة من اللهب على ارتفاع محدد حيث تتدرج الشعلة بدرجة حرارة من الأدنى في الأسفل إلى الأعلى في المركز ثم الأدنى بأعلى اللهب.

– إن تحويل المعدن الموجود ضمن محلول إلى الحالة الذرية يؤمن بوساطة مرذاذ يعطي رذاذاً دقيقاً جداً كما هي الحال في أجهزة الإصدار الذري.

–وضمن اللهب يمر المعدن بالمراحل التالية :تبخر المحل ثم انصهار الملح المعدني ثم تفككه والحصول على الشكل الذري الغازي المعتدل الذي يقوم بعملية الامتصاص الذري كما يوضح الشكل رقم (29)



الشكل رقم (29) المراحل التي تمر بها المادة خلال الامتصاص الذري

–من الظواهر السلبية المرافقة لهذه المرحلة:

١– تشكل أكاسيد المعدن الذي يعيق تفكك جزيئات الملح .ونتفادى ذلك باستخدام لهب مرجع مانح للالكترونات.

٢– تهيج الذرات وتشردها (التهيج هنا ظاهرة سلبية بعكس الحال عند الإصدار الذري).

ويمكن تلافي تشرد الذرات المعدنية بإضافة ملح معدني لا علاقة له بالمعايرة سهل التشرد. وتستخدم أملاح السترونسيوم لهذه الغاية.

b) فرن الغرافيتGraphite Furnace:

يستخدم التيار الكهربائي في التسخين والتذرير بدلاً من اللهب ويصنع من الغرافيت وتختلف أبعاده باختلاف الجهاز. فبعضها بطول 5 سم وقطر 0.8 سم وممكن نصل إلى الصغيرة منها بطول 0.5 سم وقطر 0.1 سم.

– يصلح الفرن من أجل العينات الصلبة والسائلة. وتمتاز بشكل أساس بصغر كمية العينة التي يمكن استعماله، يتم التسخين ضمن جو من الغاز الخامل (كالآرغون أو الآزوت) منعاً لحدوث أكسدة سريعة للعنصر.

– المراحل التي تخضع لها العينة ضمن الفرن:

توضع العينة السائلة (بضع ميكروليترات 50 – 100 µl) أو الصلبة (بضع ملغ) ضمن حفرة الفرن مباشرة ويجري العمل بعد ذلك وفق برنامج يتألف من عدة مراحل مضبوطة من حيث الزمن ودرجة الحرارة التي تختلف قليلا باختلاف العنصر المدروس.

١– عملية التجفيف: تجري بحرارة منخفضة نسبياً للتخلص من المحل بدرجة حرارة حوالي 105°

٢– مرحلة التفكك: الهدف تفكك الملح وتحطيم المواد العضوية في حال وجودها .تتراوح درجة الحرارة بين 250 – 1000 حسب تركيب الوسط وطبيعة العنصر المعاير. تستغرق من 0.5إلى 5 دقائق.

٣– تشكل البخار الذري: تتم تحت تأثير حرارة عالية 1500 – 2800 مدة 10 ثوان. الهدف من هذه المرحلة الحصول على البخار الذري الذي يمتص أشعة الطنين الصادرة عن المصباح المهبطي الموافق.

٤– مرحلة التنظيف للفرن تحت تأثير حرارة عظمى تليها عملية تبريد للفرن ويصبح بعدها جاهزا لإمرار عينة جديدة.

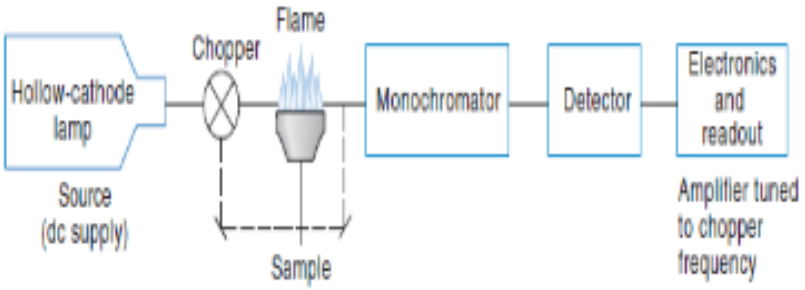
2–4–3– الموحد اللوني (monochromator):

تتجه الحزمة الطيفية النافذة من اللهب إلى الموحد اللوني والذي هو في هذه التقنية عبارة عن شبكة انعراج فائقة القدرة على التفريق تسمح بمرور الخط الطيفي الطنيني العائد للعنصر دون سواه وذلك لتجنب أي تداخل تسببه الأطوال الموجية المرافقة

2–4–4– الكاشف Detector

تتجه الحزمة الطيفية النافذة من الموحد اللوني إلى الكاشف، والكاشف عبارة عن خلية كهرضوئية فائقة الحساسية عندما يسقط الضوء على صفيحتها الحساسة يتحرض في دارتها تيار كهربائي شدته تتناسب مع شدة الحزمة الطيفية التي ولدته.

2-4-5- مسجل read out توضح أقسام مقياس الامتصاص الذري بالشكل رقم (30)



الشكل رقم (30) أقسام مقياس الامتصاص الذري

ملاحظة: تختلف طريقة تقديم العينة حسب المولد الذري المستخدم:

- ففي حال كان المولد هو اللهب Flame ينبغي أن تكون المادة بشكل رذاذ والمحل المستخدم هو الماء، ويمكن أيضاً استخدام المحلات العضوية ولكن يجب أخذ جميع الاحتياطات اللازمة لمنع تأثير المحل على ثبات اللهب.

- في حال كان المولد الذري هو الفرن furnace فمن الممكن أن تكون العينات المستخدمة منحلة بالماء أو المذيبات العضوية مع إمكانية استخدام العينات بشكلها الصلب بهذه الحالة.

2-5- مقارنة بين استعمال اللهب والفرن من أجل الحصول على البخار الذري:

- يمكن استخدام عينة صلبة أو سائلة في حال استخدام الفرن بينما العينة يجب أن تكون سائلة في طريقة اللهب.

- كمية العينة في حالة الفرن أصغر بكثير مما نستعمله في اللهب .حجم العينة عند استخدام اللهب 3-5 ml/min بينما بالفرن 50 – 100 µl.

- زمن تعرض العينة للحرارة ضمن الفرن حسب البرنامج الحراري أطول منه من اللهب .مما يضمن تفكك للمركبات المقاومة والتخلص من كافة المواد العضوية التي ممكن أن تتواجد مع العينة.

– تعد طريقة الفرن أكثر تطورا من طريقة اللهب.

– عند استخدام اللهب نحصل على تراكيز من رتبة ppm , عند استخدام الفرن نحصل على تراكيز من رتبة ppb.

– الوقت المستهلك للتحليل عند استخدام الفرن أكبر من الوقت المستهلك عند استخدام اللهب . كما أن كلفة استخدام الفرن أعلى بكثير من استخدام اللهب.

– اللهب أكثر استخداما من الفرن بشكل روتيني .. فعدد العناصر التي يمكن تحليلها باستخدام اللهب 70 عنصر يقابله 40 عنصر يمكن تحليله باستخدام الفرن.

2-6- ميزات مطيافية الامتصاص الذري:

تعد من أهم طرائق التحليل الطيفي على الاطلاق للميزات التالية:

– الحساسية العالية تعاير أغلب المعادن بهذه الطريقة بحساسية عالية ضمن مجال تتراوح قيمته ما بين (10^{7}-10^{9}) أي أكبر من معامل الامتصاص الجزيئي (الذي لا تتجاوز أكبر قيمة له 10^{5}) من 10^{2}-10^{4} مرة .وباعتبار أن معامل الامتصاص الذري يدخل في ميل العلاقة الخطية بين التركيز والإشارة التحليلية فيجب أن يكون الميل كبير وبالتالي الحساسية عالية

– الانتقائية: وتعني إمكانية تعيين عنصر ما على خلفية معقدة جداً دون الحاجة إلى عمليات الفصل وذلك لأن لكل عنصر منبع ضوئي خاص به يصدر الخط الطيفي الطنيني العائد لهذا العنصر دون سواه، ونادراً ما يتساوى خطان طيفيان طنينيان عائدان لعنصرين مختلفين في حين أن مطيافية الامتصاصية الجزيئي (UV-VIS) لا تملك سوى منبعين ضوئيين. فهي طريقة نوعية جداً وخاصة بالعنصر المدروس، فلا تحتاج لعملية تحضير للعينة أو فصلها عن بقية العناصر الموجودة ضمن العينة ولكن ليس بشكل مطلق فهناك بعض الحالات التي يجب فصل العنصر المطلوب معايرته باستخلاصه أو التخلص من العناصر المشوشة بفصلها عن طريق مبادل الشوارد.

– لا يعتمد كثيراً على الحرارة (فالحرارة هنا فقط لتحويل الذرات لذرات حرة ولا تحتاج لتحويلها إلى ذرات متهيجة).

2-7-مساوئ جهاز الامتصاص الذري:

-يستخدم لقياس تراكيز المعادن فقط.

- يستخدم للتحليل الكمي فقط حيث لا يستخدم مطلقا بالتحليل الكيفي.

- طريقة مكلفة حيث نحتاج لمصباح مهبطي مجوف خاص لكل عنصر نريد معايرته.

- يحتاج لاستخدام محلول عياري دائماً. فلا يمكن أجراء قياسات مطلقة وإنما قياسات نسبية مع محاليل عيارية بنفس شروط التجربة.

2-8- تطبيقات الامتصاص الذري:

تستخدم في التحليل السمي وفي المعايرات المعدنية بأنواعها : تحليل فلزات، خلائط معدنية، تربة. وفي تحليل السوائل الحيوية كالدم والبول والمصل وكذلك الأدوية التي تحوي على المعادن ويجب أن تكون تراكيز هذه المعادن مضبوطة بدقة حيث تشكل زيادتها بكمية ضئيلة في جسمنا سمية كبيرة ومن هذه المعادن الألمنيوم ، الزنك ، الحديد ، الرصاص . ويقدم لنا دستور الأدوية تراكيز المعادن التي يجب ألا نتخطاها بشكل دقيق ومدروس.

2-9- مقارنة بين جهاز الإصدار الذري اللهبي (AES) وجهاز الامتصاص الذري (AAS):

- في جهاز الإصدار الذري اللهبي نقيس شدة إشعاع الطنين الناتج من الذرات المتهيجة بتأثير الحرارة وتكون شدة هذه الإشعاعات متناسبة مع تركيز المادة.

- في جهاز الطيف بالامتصاص الذري تقوم الذرات المستقرة غير المتهيجة والموجودة بحالتها المستقرة بامتصاص أشعة الطنين الناتجة عن المصباح المهبطي الخاص بالعنصر المدروس. فهنا يتم قياس النقصان بشدة الحزمة الضوئية (قياس الامتصاص).

- طريقة الامتصاص الذري أشد حساسية من طريقة الضوء اللهبي بسبب قلة عدد الذرات المتحرضة القادرة على القيام بالاصدار الذري.

- باستخدام جهاز AES يمكن تحليل العنصر كمياً وكيفياً. أما في جهاز AAS يمكن تحليل العنصر كمياً فقط.

مسألة:

حضرت ثلاث أخيذات من عينة الستانلس ستيل في دوراق حجمية سعة 100 ml أوزانها:

0.503, 0.481, 0.461gr ثم حضر ستاندر مشترك من عناصر: الحديد، الكروم، النيكل بالتراكيز mg/l لتعيينها في مطيافية الامتصاص الذري رسمت العلاقة الخطية بين الامتصاصية الذرية والتركيز حاسوبياً بطريقة أصغر المربعات فكانت المعادلات العائدة لكل عنصر على النحو التالي: y= 0.05484x للحديد، y=0.08966x للكروم، y=0.07541x للنيكل .مددت محاليل العينة 100 مرة وقيست الامتصاصيات الذرية لعنصر النيكل فكانت على النحو التالي : 0.3369, 0.3805, 0.3532 ولم نتمكن من تعيين الكروم في هذه المحاليل لذلك مددت 10 مرات أخرى وقيست امتصاصيات عنصر الكروم فكانت على التوالي ,0.05532 ,0.05909 : 0.05406 ولم نمكن من قياس امتصاصيات الحديد حتى في هذه المحاليل والمطلوب:

– احسب تراكيز كل من النيكل والكروم في محاليل الأخيذات الأصلية بواحدات M, g/L, mg/l ثم احسب النسبة المئوية للعنصرين في الأخيذات المذكورة.

– احسب وسطي النسبة المئوية لكل من العناصر المذكورة في العينة.

– لماذا لم نتمكن من تعيين الحديد في رأيك؟ وإذا كانت العينة مؤلفة من العناصر الثلاثة فقط فما هي نسبة الحديد فيها دون الحاجة إلى تحليلها.

الطلب الأول: أولاً : حساب تركيز عنصر النيكل.

a: 0.503, 0.481, 0.461gr

A: 0.3805, 0.3532, 0.3369

مددت العينة 100 مرة وبالتالي n=100 وحجم الدورق الذي حلت فيه العينة. V=100ml

من معادلة الخط البيانيy= 0.07541x

$$C_1 = \frac{A}{m} = \frac{0.33690}{07541}. = 4.4675 mg/l$$

التركيز الأصلي C_1= 4.4675 ×100 = 446.75 mg/L

C_1= 446.75 / 1000 = 446.75 $\times 10^{-3}$ g/L

C_1= 446.75 $\times 10^{-3}$ / 58.96 = 7.5771 $\times 10^{-3}$M

$$C_{ppm}= \frac{Cmg/l*v*n}{a} = \frac{4.4675*100*100}{0.461}$$

C_{ppm}= 96908.89

$C_1\%= C_{ppm} \times 10^{-4}$ = 9.6908%

$$C_2= \frac{A}{m} = \frac{0.3532}{0.07541}. = 4.6837 mg/l$$

التركيز الأصلي C_2= 4.6837 ×100 = 468.37 mg/L

C_2= 468.37 / 1000 = 468.37 $\times 10^{-3}$ g/L

C_2= 468.37 $\times 10^{-3}$ / 58.96 = 7.9438 $\times 10^{-3}$M

$$C_{ppm}= \frac{Cmg/l*v*n}{a} = \frac{4.6837*100*100}{0.481}$$

C_{ppm}= 97374.22

$C_2\%= C_{ppm} \times 10^{-4}$ = 9.7374%

$$C_3= \frac{A}{m} = \frac{0.3805}{0.07541}. = 5.0457 mg/l$$

التركيز الأصلي C_3= 5.0457 ×100 = 504.57 mg/L

C_3= 504.57 / 1000 = 504.57 $\times 10^{-3}$ g/L

C_3= 504.57 $\times 10^{-3}$ / 58.96 = 8.5578 $\times 10^{-3}$ M

$$C_{ppm}= \frac{Cmg/l*v*n}{a} = \frac{5.0457*100*100}{0.503}$$

C_{ppm}= 100312.120

$C_3\% = C_{ppm} \times 10^{-4} = 10.0312\%$

الطلب الأول ثانياً: حساب تركيز عنصر الكروم.

a: 0.503, 0.481, 0.461gr

A: 0.05909, 0.05532, 0.05406

مددت العينة $n_1=100$ ثم مددت مرة أخرى $n_2=10$ بالتالي عدد مرات التمديد الكلية

$n=100 \times 10=1000$ وحجم الدورق الذي حلت فيه العينة. $V=100ml$

من معادلة الخط البياني $y= 0.08966\ x$

$$C_1= \frac{A}{m} = \frac{0.05406}{0.08966}. = 0.6029\ mg/l$$

التركيز الأصلي $C_1= 0.6029 \times 1000 = 602.9\ mg/L$

$C_1= 602.9/\ 1000 = 602.9 \times 10^{-3}\ g/L$

$C_1= 602.9 \times 10^{-3} / 52 = 1.1594 \times 10^{-3}\ M$

$$C_{ppm}= \frac{Cmg/l*v*n}{a} = \frac{0.6029*100*100}{0.461}$$

$C_{ppm}= 130780.911$

$C_1\% = C_{ppm} \times 10^{-4} = 13.0780\%$

$$C_2= \frac{A}{m} = \frac{0.05532}{0.08966} = 0.6169\ mg/l$$

التركيز الأصلي $C_2= 0.6169 \times 1000 = 616.9\ mg/L$

$C_2= 616.9/\ 1000 = 616.9 \times 10^{-3}\ g/L$

$C_2= 616.9 \times 10^{-3} / 52 = 1.1863 \times 10{-}3\ M$

$$C_{ppm}= \frac{Cmg/l*v*n}{a} = \frac{0.6169*100*100}{0.481}$$

$$C_{ppm}= 128253.63$$

$$C_2\%= C_{ppm}\times 10^{-4} = 12.8253\%$$

$$C_3= \frac{A}{m} = \frac{0.05909}{0.08966} =0.6590\ mg/l$$

C_3= 0.659 ×1000= 659 mg/L =C_3التركيز الأصلي

$$C_3= 659/\ 1000 = 659\ \times 10^{-3}\ g/L$$

$$C_3= 659\ \times 10^{-3}\ /\ 52 = 1.2673\ \times 10^{-3}M$$

$$C_{ppm}= \frac{Cmg/l*v*n}{a} = \frac{0.6590*100*100}{0.503}$$

$$C_{ppm}= 131013.91$$

$$C_3\%= C_{ppm}\times 10^{-4} = 13.1013\%$$

الطلب الثاني:

وسطي النسبة المئوية لعنصر النيكل:

$$C\%= \frac{\sum C\%}{3}$$

$$C\% =\frac{9.6908\% + 9.7374\% + 10.0312\%}{3} = 9.8198\%$$

وسطي النسبة المئوية لعنصر الكروم:

$$C\% =\frac{13.0780\% + 12.8253\% + 13.1013\%}{3} = 13.0015\%$$

الطلب الثالث:

بسبب ارتفاع تركيز الحديد في العينات حيث يلزمنا عدد مرات تمديد أكبر وهذا يصاحب حدوث أخطاء محتملة أكبر أثناء التمديد ودقة أقل في القياس.

بما أنه ذكر أنه لا يوجد غير ثلاث عناصر وبالتالي تكون نسبة الحديد.

$$C\%_{Fe}= 100 - (C\%_{Ni}+ C\%_{Cr})$$

$$C\%_{Fe}= 100 - (9.8198 + 13.0015)$$

$$C\%_{Fe}= 77.1787\%$$

نحسب وسطي التركيز المئوي للعينة من العنصر المدروس ثم نقوم بحساب الانحراف المعياري SD

$$\boldsymbol{SD}=(\boldsymbol{\sigma_{n-1}})=\sqrt{\frac{\sum_{i-1}^{n}(xi- x)^2}{n-1}}$$

الانحراف المعياري النسبي المئوي:

$$\boldsymbol{RSD}\%=\frac{SD}{\bar{x}}.\boldsymbol{100}$$

الانحراف عن القيمة الوسطية:

$$\boldsymbol{\delta x}=\pm\boldsymbol{t_{\alpha,k}}.\frac{SD}{\sqrt{n}}$$

حيث n :عدد المكررات (الأخيذات)

$\boldsymbol{t_{\alpha,k}}$ معامل ستيودنت ويؤخذ من جداول خاصة حيث تتبع قيمته لكل من الاحتمال الموثوق المعتمد وقد اعتمدنا (α =0.95) وعدد درجات الحرية (K=n−1=2) وتكون هذه القيمة الجدولية في حالتنا $\boldsymbol{t_{\alpha,k}}$ = 4.3

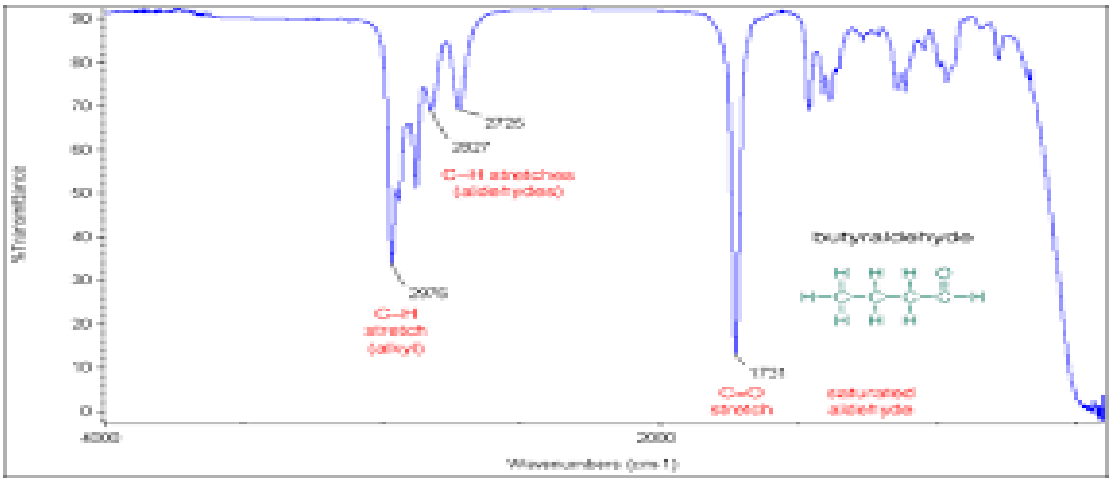
3-التحليل بالمطيافية تحت الحمراء: Infra Red Spectrum

يعد طيف الامتصاص في المجال تحت الأحمر ,من الدراسات الهامة التي تقدم معلومات دقيقة حول بنية عدد كبير من المركبات .فلهذا الطيف أهمية خاصة من أجل تعيين هوية الكثير من المواد في المجال الصيدلاني.

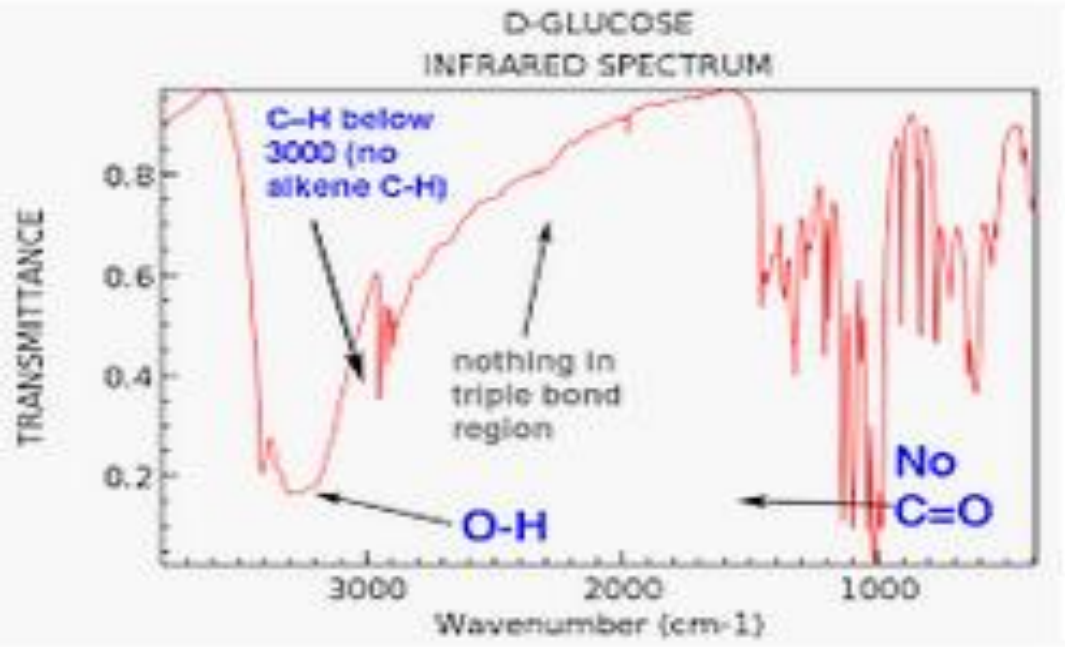
يتناسب هذا الطيف مع الإشعاعات الكهرطيسية التي تلي المجال المرئي ومن أجل الحصول على هذا الطيف تكون طاقة التحريض ضعيفة نسبياً بالمقارنة مع طيف المرئي وفوق البنفسجي وغير كافية لحدوث الانتقالات الالكترونية، إن الأطوال الموجية في المجال تحت الأحمر أعلى من سابقاتها في المجال المرئي وفوق البنفسجي ويمتد من 0.8 ميكرون إلى 1000ميكرون، لذا يقاس في مطيافية تحت الأحمر العدد الموجي بدلاً من الطول الموجي بمجال رقم موجي يتراوح بين Cm^{-1} (200-4000) ويحصل الطيف تحت الأحمر بفعل اهتزاز المرتبطات في المركب وله نوعان:

1- اهتزاز طولي أو اهتزاز الامتطاط وهو عبارة عن امتطاط الرابطة بفعل تأثير القوة المطبقة وعند زوال هذا المؤثر تعود الرابطة لوضعها الطبيعي محدثة هزة أو ذبذبة ويكون الاهتزاز في اتجاه محور الرابطة وبالتالي فإن الروابط الأحادية أسهل اهتزاز من الثنائية والثلاثية.

2- اهتزاز التشوه :يحدث بفعل اهتزاز المرتبطات بشكل عمودي على محور الرابطة أو بفعل دوران المرتبطة ويعطى عدد قمم الامتصاص الجزيئية n بالعلاقة n= 3N-6 حيث N عدد الذرات في الجزيئة، بعض الاشكال التوضيحية لطيوف تحت الاحمر كما هو في الاشكال (30) و(31).



الشكل رقم (30) طيف تحت الاحمر لحمض كربوكسيلي



الشكل رقم (31)

طيف تحت الاحمر للغلكوز

4-التحليل بطيف الطنين النووي المغناطيسي:

يعد هذا التحليل كاشف جيد للبروتون (شاردة الهيدروجين) حيث لا يمتلك كل من الكربون والأوكسجين والآزوت أية عصابة طنينية يمكن أن تعيق التحليل ,كما أن طنين الديتيريوم يحصل بعيد عن طنين البروتون مما يجعله مذيب مناسب لهذه الطريقة.

الفصل الثالث

ثانياً–الإصدار الجزيئي Molecular Emission (مطيافية التألق الجزيئي)

درسنا سابقاً المعايرات بمجال ال UV – VIS وهي عبارة عن امتصاص جزيئي للإشعاع الكهرطيسي. وسنتعرف في هذا البحث عن الإصدار الجزيئي الذي يشمل التألق والفسفرة، عند تسليط حزمة من الأشعة الكهرطيسية على جزيئات المادة في المحلول فإن هذه الجزيئات تمتص جزء من الطاقة الإشعاعية وتصبح مثارة وتفقد الطاقة المكتسبة على هيئة أشعة مرئية .تدعى هذه الظاهرة بالضياء وينقسم الضياء إلى عدة أنواع منها التألق(الفلورة) والوميض (الفسفرة) اعتماداً على طبيعة الانتقال الالكتروني من الحالة المثارة إلى حالة الاستقرار .ويمكن استخدامها لأغراض التحليل الكمي حيث أن شدة الأشعة المنبعثة من الجزيئات المثارة تتناسب مع تركيز هذه الجزيئات في المحلول.

عندما يمتص الجزيء جزء من الطاقة الإشعاعية المسلطة عليه تنتقل الالكترونات من مستوى الطاقة الالكتروني السفلى إلى مستوى الطاقة الالكتروني الأعلى (مستوى الإثارة الأحادي الأول أو الثاني). وهذا الانتقال الالكتروني الذي يحدث في زمن قصير جداً 10^{-15} من الثانية يكون مصحوباً بتغيرات اهتزا زية ودورانية في الجزيء الذي يدعى بالجزيء المثار، وحالة الإثارة لا تستمر إلا لمدة قصيرة 10^{-8} من الثانية حيث يفقد الجزيء المثار الطاقة المكتسبة ويعود إلى حالة الاستقرار.

3 –1–تعريف التألق والفسفرة:

التألق: Fluorescence

– قد تفقد الجزيئات كل الطاقة المكتسبة على هيئة تألق Fluorescence وهنا يكون طول موجة الأشعة الممتصة يساوي طول موجة أشعة التألق وتسمى هذه الحالة التألق الرنيني

– قد يفقد الجزيء كل طاقته المكتسبة على هيئة حرارة أو قد تنتقل طاقته كلها إلى جزيئات أخرى أثناء التصادم وتدعى هذه الحالة بالتحول الداخلي أو انطفاء التألق أو انتقال الكتروني غير مشع وتحدث عملية التحول الداخلي خلال زمن .sec (10^{-11}–10^{-14}) وأيضاً قد تحدث حالة الاسترخاء الاهتزازي التي يتم فيها فقد الطاقة على شكل كميات غير محسوسة من الحرارة.

– يتوقف التألق مباشرة بعد إزالة الشعاع الوارد

الفسفرة: Phosphorescence

– بعض الأجسام تبدي ظاهرة قريبة من التألق تعرف بالفسفرة حيث تسبب مرور المادة عند تحريضها ضوئياً إلى حالة مرحلية ثم تعود إلى حالتها الأصلية بفقد جزء من الطاقة على هيئة حرارة أثناء تصادم جزيئات المادة مع جزيئات المذيب (انتقال الكتروني غير مشع) والجزء

المتبقي يفقد على هيئة تألق (الفلورة) وفي هذه الحالة يكون طول موجة التألق أطول من طول موجة الأشعة الممتصة.

– إعادة إصدار الشعاع الممتص من قبل جزيئات المادة العضوية وذلك بعد10 ثواني أو أكثر من امتصاصه ويمكن أن تستمر من 1 إلى 10^{-4} ثانية وقد تصل أحياناً لعدة دقائق أو أكثر بعد إزالة المنبع الضوئي.

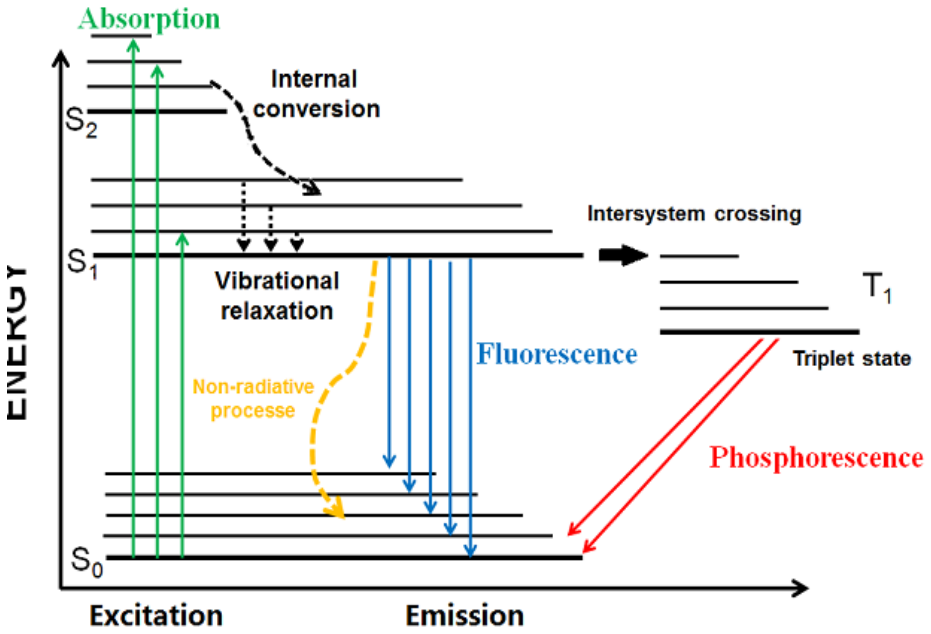
3-2- الفرق في العمليات الفيزيائية بين التألق والفسفرة:

المرحلة الأولى لكل من التألق والفسفرة هي:

مرحلة الامتصاص Absorption: إذ تمتص جزيئات المادة العضوية (القابلة للإصدار الجزيئي سواء التألق أو الفسفرة) طاقة شعاع التحريض المناسب .فتتهيج الجزيئات حيث تنتقل الالكترونات فيها من الحالة المستقرة (ground state) إلى إحدى المستويات الاهتزازية في الحالة الالكترونية المثارة وهي الحالة المثارة الوحيدة الأولى First Singlet State. بعد هذه المرحلة نلاحظ الفرق بين التألق والفسفرة من خلال مايلي:

التألق: بعد الامتصاص مباشرة ينتقل الالكترون خلال المستويات الاهتزازية في الحالة الالكترونية المثارة حتى يصل إلى أدنى مستوى اهتزازي في الحالة المثارة Lowest Excited Singlet State تفقد خلاله الجزيئة قسم من طاقتها بشكل غير اشعاعي يسمى الاسترخاء الاهتزازي Vibrational Relaxation ثم ينتقل بشكل مباشر إلى Ground State مما يؤدي إلى إصدار إشعاعي ذو طاقة أقل من الاشعاع الممتص المحرض.

الفسفرة: بعد الامتصاص وانتقال الالكترون إلى إحدى مستويات الاهتزاز ضمن الحالة المثارة فإن الالكترون المثار ممكن أن يغير اتجاهه عبر عملية العبور بين الأنظمة حيث يحدث تغير في اتجاه دورانها المغزلي نتيجة لهذا الانتقال وتدعى هذه الحالة بالعبور الداخلي Intersystem Crossing مما يؤدي إلى تحول حالة الالكترون من singlet إلى Triplet. ثم يخضع لعملية الاسترخاء الاهتزازي حتى الوصول إلى المستوى الاهتزازي الأدنى من الحالة المثارة لينتقل بعدها مباشرة من مستوى الطاقة الثلاثي إلى مستوى الطاقة السفلى مغيراً اتجاه دورانه المغزلي أيضًا ومعطياً الجزء المتبقي من طاقته المكتسبة على هيئة أشعة وميضية phosphorescence (الفسفرة) ذات طاقة أقل من طاقة الشعاع الممتص (وحتى أقل من طاقة شعاع التألق) الشكل رقم (32)يوضح آلية التالق والفسفرة .



الشكل رقم (32) آلية التالق والفسفرة

ملاحظة: زمن التحريض للفسفرة أطول من زمن التحريض للتألق كما أن زمن الإصدار للفسفرة يكون أكبر ولذلك نستفيد من هذه الحالة في ملابس شرطة المرور والإشارات المرورية.الجدول رقم (1) يبين الفرق بين التالق والفسفرة

.الجدول رقم (1) الفرق بين التالق والفسفرة

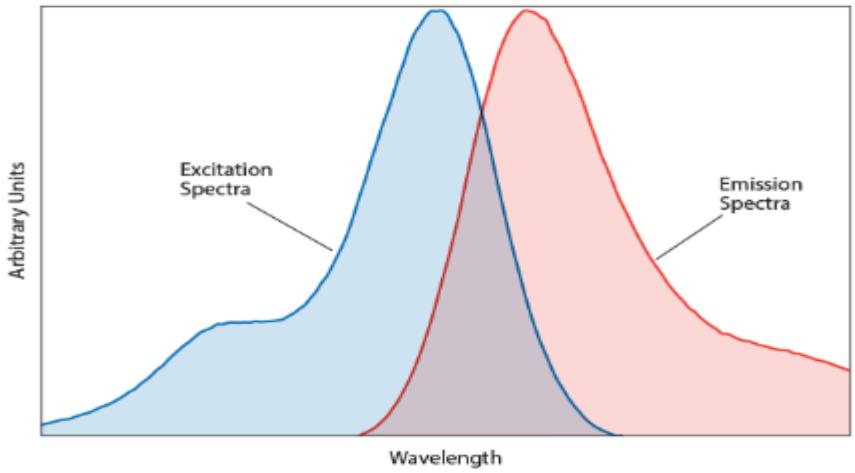
	التألق	الفسفرة
زمن الإثارة	بعد 10^{-9} لـ 10^{-6} ثانية من الامتصاص	بعد 10 ثواني أو أكثر من الامتصاص
فترة الإصدار	يتوقف مباشرة بعد إزالة المصدر الضوئي(إشعاع الإثارة)	يستمر من 10^{-4} ثانية إلى ثانية واحدة وحتى ممكن عدة دقائق بعد إزالة المصدر الضوئي
طاقة شعاع الإصدار	أكبر	أقل
طول شعاع الإصدار	أقل	أكبر

3-3- الطيف الناتج عن الإصدار الجزيئي:

تعطي المركبات المتألقة ضمن شروط مناسبة طيفاً خاصاً بها، الحالات الأكثر تداولاً يكون شعاع التحريض وشعاع الإصدار في المجال فوق البنفسجي والمجال المرئي، يمكن للشعاعين أن يقعا في المنطقة نفسها، وقد يكون شعاع الإصدار في منطقة تالية لمنطقة شعاع التحريض.

عادة يكون لدينا طيفين: الأول طيف الامتصاص (التحريض) والثاني طيف الإصدار (تألق أو فسفرة) نلاحظ أن طول موجة الامتصاص الأعظمي (شعاع التحريض) تقابل الموجة الأولى(الأقصر طولا) بينما الموجة الثانية هي موجة الإصدار ذات الطول الأكبر وذلك بسبب ضياع جزء من الطاقة الممتصة نتيجة اصطدام الجزيئات مع بعضها او مع جزيئات المحل نتيجة الاسترخاء الاهتزازي والعبور بين الأنظمة. ويكون فقد الطاقة أكبر في الفسفرة عن التألق.

عند مقارنة طيف الإصدار الناتج عن تحريض ضوئي لجزيئة ما بطيف الامتصاص الضوئي لنفس الجزيئة نجد وكأن أحدهما هو خيال الآخر معكوساً في المرآة. كما هو واضح بالشكل رقم (33)

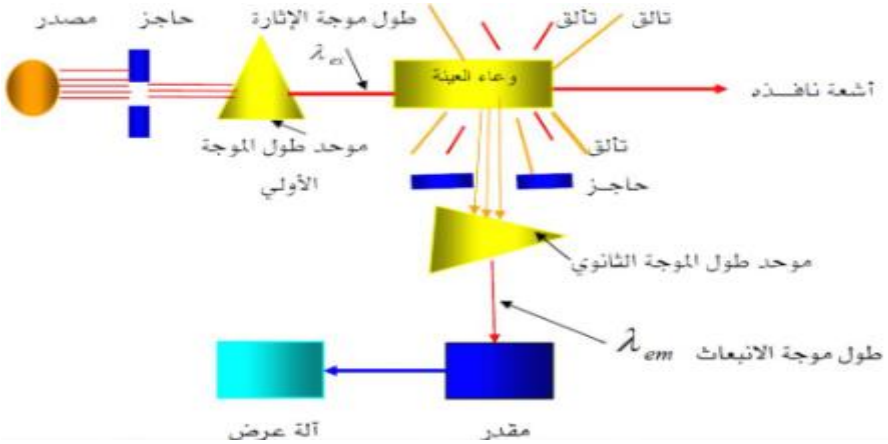


الشكل رقم (33) مقارنة طيف الإصدار بطيف الامتصاص

ويتم اختيار شعاع التحريض لجزيئة ما (قابلة للإصدار) بحيث يكون له طول موجة الامتصاص الأعظمي لهذه المادة.

4-3-أقسام جهاز مطيافية التألق الجزيئي Fluorescence Spectroscopy:

الأجهزة المستخدمة لقياس التألق تشبه إلى حد كبير الأجهزة المستخدمة لقياس الامتصاص الجزيئي حيث تتكون كما هو واضح بالشكل رقم(34) من:



الشكل رقم(34) أقسام جهاز مطيافية التألق الجزيئي

1- منبع ضوئي: على شكل مصباح يعمل على أبخرة الزئبق أو مصباح يعمل على مبدأ آخر (xenon) الذي يتكون من انتفاخ من الكوارتز يحتوي على غازxenon عند ضغط مرتفع بالإضافة إلى قطبين الكاتود والآنود الذي يمكن تمرير تيار عالي بينهما وعند مرور التيار تحدث إثارة للذرات وعند عودتها إلى حالة الاستقرار (السوية الأرضية) تعطي شعاعاً من الأطوال الموجية في المجال من200-1000nmأي يغطي كامل مجال الأشعة المرئية وفوق البنفسجية.

2- موحد طول الموجة: Monochromator للضوء المحرض أو الأولي: الذي يفصل الأشعة المناسبة للمادة المدروسة، ويسمح بمرور ضوء وحيد اللون ويكون على شكل مراشح او موشور أو شبكة انعراج.

3- خلية العينة: cuvette عادة مصنوعة من الكوارتز.

4- موحد اللون الخاص بالإصدار: Emission Monochromator مماثل للموحد الأول ومخصص للضوء المصدر أهم ما يميزه أنه يتوضع بشكل عمودي (زاوية قائمة) مع حجرة العينة لتقليل التداخلات

5- كاشف التألق Detector: يمكن استخدام الكواشف الخاصة بمقياس UV-VIS

ملاحظة: في بعض الأجهزة يوضع بعد حجرة العينة على استقامة واحدة مع المنبع الضوئي كاشف لقياس شدة الضوء النافذ وتحويله إلى امتصاص .وعندها المسح الطيفي يظهر لنا طيفين أحدهما للامتصاص والآخر للإصدار.

5-3 -ميزات مقياس التألق:

- طريقة كشف ومعايرة (تحليل كيفي وكمي) لمركبات معينة توجد بكميات قليلة ضمن وسط يحوي كميات كبيرة لمركبات غير متألقة.

- أكثر الطرق الضوئية حساسية هي التألق، حيث يتميز مقياس التألق بحساسية عالية جداً تصل حوالي 10^{-8} µg / ml أي مايعادل 10^{-6} إلى 10^{-14} g حيث نتمكن عند تحسين شروط التجربة من الوصول إلى حساسية عالية جدا، في حين تكون حساسية القياسات بالامتصاص بواسطة VIS-UV بحدود 10^{-6} g أي تكون حساسية مقياس التألق أكبر حوالي 3أضعاف . لذلك نستخدم محاليل ممدة جداً.

- كما يتمتع مقياس التألق بنوعية عالية جدا specificity بشكل أكبر من الطرائق الطيفية الضوئية الأخرى نظرا لاختيار طولي موجة أحدهما خاص بالإثارة والأخر خاص بالتألق.

عيوب مطيافية الفلورة:

1- كثير من الشوائب تسبب انطفاء التألق مما يؤثر على تحليل العنصر المدروس كما أن دقة الطريقة ليست جيدة.

2- تستخدم في مطيافية الفلورة تراكيز مخففة جداً لأن حساسيتها عالية جداً ولهذا قد تنشأ أخطاء نتيجة عدم ثبات المحاليل المخففة

6-3-التألق والبنية الكيميائية Fluorescence and chemical structure :

ليس هناك قواعد صارمة تحدد المركبات العضوية المتألقة هناك فقط أسس عامة يمكن أن تعطى في هذا المجال:

- معظم الجزيئات القادرة على امتصاص أشعة UV (التي تملك تنقلات $\pi\pi^*$) تكون قادرة على القيام بعملية التألق .فالمركبات التي تبدي تألق هي:

المركبات ذات الروابط المضاعفة المتعددة وذات الأنظمة الترافقية.

المركبات العطرية.

المركبات ذات الحلقات الغير متجانسة (الفوران او البيران) يظهر فيها ظاهرة الإصدار الجزيئي. علما أن وجود حلقات غير متجانسة (التي تحتوي على ذرة O – N – S) ينقص التألق ويزيد إمكانية حدوث فسفرة .ويفسر ذلك أن وجود الأزواج الالكترونية الحرة في الذرات الموجودة في الحلقات الغير متجانسة تسبب حدوث التنقل $n\pi^*$ عند إسقاط أشعة الـ UV على الجزيء فينتقل الجزيء إلى حالة triplet. فيحدث فسفرة ولا يحصل تألق.

- المركبات ذات الوزن الجزيئي المرتفع والبنية الفراغية تكون قليلة الحركة والدوران تبدي تألقاً أشد من المركبات ذات الوزن الجزيئي المنخفض والبنية الكيميائية ذات الحرية في الحركة الدورانية وذلك لأن المركبات حرة الحركة تخسر طاقتها على شكل اهتزاز وتصادمات بدلا من التألق وبالتالي نلاحظ:

- يزداد تألق الفحوم الهيدروجينية من البنزن إلى الانتراسين.
- إن استبدال ذرات الهيدروجين بالمجموعات $NH_2 - OH - N(CH_3)_2$ تزيد من التألق عموما وتحرفه نحو طول موجة أكبر.
- هدرجة المركبات العطرية في مواقع تقطع الترافق فيها يسبب انتقال التألق نحو موجات أقصر في مجال الـ uv وممكن أن تلغيه تماما.
- المجموعات الساحبة للالكترونات مثل : الهالوجينات I, Br ,Cl, و COOH و NO_2 كابحة للتألق (وجودها يؤدي إلى تثبيط أو إيقاف التألق) وخاصة الهالوجينات .حيث تضعف الهالوجينات شدة التألق عموما ويزداد التأثير من اليود فالبروم فالكلور بينما الفلور تأثيره لا يذكر غالباً.
- العناصر في الحالات المعدنية لا تتألق ، ولكن في بعض الأحيان تشكيل المعقدات العضوية المعدنية تعزز التألق (مثل تجربة المورين : حيث يعتبر المورين لوحده مركب غير متألق، كما

تعتبر شاردة الألمنيوم لوحدها غير متألقة ولكن عند تشكيل معقد مورين ألمنيوم بنتج معقد متألق.

7-3-العوامل المؤثرة على التألق:

7-3-1- الإنطفاء Quenching: يعرف على أنه تخفيض شدة التألق وذلك بسبب بعض التأثيرات النوعية لمكونات محلول المادة المتألقة بحد ذاته.

a- الإنطفاء الذاتي Concentration Quenching:

أو ممكن تعرف بالمرشحة الداخلية أو إخماد التركيز، حيث يمكن لمحلول المادة ذو التركيز العالي من أن يمتص الشعاع المتألق مما يؤدي إلى نقصان شدة التألق، ولذلك يجب أن تكون المحاليل المستخدمة في مقياس التألق ممددة . فالعلاقة عكسية بين شدة التألق والتراكيز المرتفعة للمادة المتألقة.

ففي وسط ممدد يكون التألق متناسب طرداً مع تركيز المادة المتألقة. في حين عندما يكون تركيز المحلول مرتفعا فكثافته الضوئية تكون مرتفعة فلا تصل الأشعة المحرضة بشكل متكافئ لجميع أجزاء المادة المتألقة ضمن الخلية مما يسبب انفاص في شدة التألق.

ويجب أن نشير أن تأثير المرشحة الداخلية قد يكون نوعي (مرتبط بالمادة المفحوصة ذاتها) أو غير نوعي (يعود إلى مادة أخرى موجودة ضمن المحلول وتمتص الضوء في طول الموجة نفسه.)

b- الإنطفاء الكيميائي Chemical Quenching:

- ينتج عن تغير في الطبيعة الكيميائية للمادة المتألقة نتيجة تفاعلها مع مادة ما أو تداخلها معها مما يؤدي إلى نقصان شدة التألق أو اختفائه كلياً.

- تغير درجة الـ PH يؤدي إلى تخفيض شدة التألق حيث تتمتع كل مادة بدرجة PH مفضلة تعطي عندها أكبر شدة تألق .وتأثيره يكون مرتبط بالشكل الشاردي للمركبات علما ان وجود شحنة في الجزيئة ليس ضرورياً إطلاقاً لملاحظة التألق حيث بعض المركبات تكون متألقة بحالتها الجزيئية وبحالتها الشاردية والاختلاف يكون بحزم الامتصاص والإصدار.

- كذلك تؤثر المحلات تأثيراً كبيراً في التألق أي يجب اختيار الوسط مائي أو عضوي .أذ أن هنالك مواد لا يظهر تألقها إلا ضمن وسط معين ويمكن أن يختفي التألق في أوساط أخرى.

7-3-2- تأثير الأوكسجين المنحل:

يمكن أن يؤدي الأوكسجين المنحل إلى أكسدة المواد المتألقة غالبا مما يسبب انخفاض شدة التألق أو زواله، فيفضل عدم وجوده. فالعلاقة عكسية بين الاوكسجين الحر وشدة التألق.

7-3-3- تأثير الحرارة:

ارتفاع درجة الحرارة يزيد من حركة الجزيئات واهتزازها وتصادمها مما يؤدي إلى ضياع قسم أكبر من الطاقة الممتصة بشكل غير إشعاعي، تبريد محلول العينة قد يساعد أحياناً على زيادة شدة التألق والوميض لأن ذلك يقلل من حدوث الانتقالات الالكترونية غير المشعة مثلاً نجد بعض العناصر مثل الانتموان والرصاص والقصدير لا تعطي تألقاً في المحلول عند درجة الحرارة العادية لكن أمكن تحليلها عن طريق قياس تألقها على سطح مجمد من حمض كلور الماء أو حمض بروم الماء وإذا ما تجاوز حد معين يؤدي إلى إضعاف التألق بشكل كبير أو إلغائه.

7-3-4- تأثير اللزوجة:

تخفف لزوجة الوسط من الاهتزاز وبالتالي ضياع أقل في الطاقة . فكلما ازدادت لزوجة الوسط زاد التألق .فالعلاقة طردية بين اللزوجة والتألق (ضمن حدود معينة).

8-3- التحليل الكيفي والكمي للجزيئات العضوية اعتماداً على التألق:

التحليل الكيفي: نستطيع كشف وجود المواد العضوية القادرة على القيام بالإصدار الجزيئي (التألق) عند تعريضها لشعاع UV وتألقها. وكما يمكن كشف المادة من خلال دراسة طيفي الامتصاص والإصدار الخاصين بها الذي يعطيه مقياس التألق عند إجراء مسح طيفي للإصدار.

التحليل الكمي: نستطيع معايرة الجزيئات المتألقة بواسطة جهاز التألق : حيث التناسب يكون طردياً بين عدد الجزيئات المتألقة (تركيز المادة) وشدة شعاع الإصدار .. لذلك بيانياً تكون العلاقة خطية عبارة عن خط مستقيم يمر من المبدأ والذي ينتج من قراءات تألق سلسلة متزايدة التراكيز من عياري لنفس المادة . ولحساب تركيز المجهول يُسقط تألق المجهول على المنحني المستقيم ويُحسب تركيزه.

ثالثاً- التحليل الطيفي الكتلوي:

يعتمد المبدأ على تحريك سيل من جزيئات العينة في جومفرغ بواسطة قاذف للجزيئات ثم تعريض الجزيئات لسيل من الإلكترونات عمودي على خط سير الجزيئات مما يؤدي لنزع الإلكترونات من الجزيئة وتحويلها لشاردة موجبة غالباً أحادية ثم تسرع الشوارد بفعل فرق كمون مندفعة باتجاه المهبط تعد هذه الطريقة من أهم الطرائق دقة وتمييز بين العناصر المتقاربة في الخواص كما يعطي فكرة عن الكتلة الجزيئية للمركبات العضوية وقد وصلت دقة التحليل إلى 0.1 % وحدة كتلوية ,إلا أنه لا يفرق بين العناصر ذات الوزن الكتلوي المتساوي وكذلك النظائر.ويمكن مكننة التحليل واستخدامه في صناعة المستحضرات الكيميائية والصيدلانية.

الفصل الرابع طرائق التحليل الكهركيميائية

4-1- مقدمة: تنتمي طرائق التحليل الكهربائي إلى طرائق التحليل الكيميائية الفيزيائية وهي تقوم على إثارة تفاعل كيميائي ما وتسجيل ظاهرة فيزيائية (ناقلية، كمون، pH) ملازمة لجريان هذا التفاعل وربطها بتركيب المادة وبالتالي فإن إثارة أي تفاعل كهركيميائي (عملية مسروية) شرط أساسي لتوليد الإشارة التحليلية التي ستتعلق بتركيز المادة المدروسة.

تصنف طرائق التحليل الكهربائي إلى

1- طريقة الناقلية

2- الطريقة الكمونية

3-الطريقة الكولونومترية

4-الطرائق الفولط أمبيرومترية

أي طريقة تحليل كهربائي تحتاج إلى:

4-2-الخلية الكهركيميائية:

هي عبارة عن الوعاء الذي تجري فيه عملية التحليل، وتضم بداخلها المساري المستخدمة في عملية التحليل وهي التي تتحسس الظاهرة الفيزيائية التي تستند عليها طريقة التحليل تتألف الخلية الكهركيميائية من زوج من المساري الناقلة للتيار الكهربائي يغمس كل منهما في كهرليت ما ويلاحظ عند وصل المسريين بوساطة ناقل كهربائي خارجي مرور تيار كهربائي في الخلية، وتحدث أكسدة كيميائية على سطح أحد المسريين وإرجاع على سطح المسرى الأخر

4-3- تمثيل الخلايا الكهركيميائية

تستخدم طريقة تمثيل الخلية الكهركيميائية لتبسيط وصفها عند تمثيل الخلية الكهركيميائية نعتمد على المبادئ الأساسية التالية:

1- تمثل الجزيئات والعناصر والغازات ومواد المساري بوساطة الرموز الكيميائية.

2- يعبر عن التراكيز والضغوط بوساطة الأقواس( ).

3- يستعمل الخط العمودي (|) لتوضيح الحدود بين الأطوار

4- يمثل الخطان العموديان المتوازيان (‖) تماساً كهرليتياً بين نصفي الخلية وهما يمثلان الجسر الملحي.

5-يعد المسرى اليساري في الخلية مصعداً والمسرى اليميني مهبطاً.

مثال: مثال لدينا في وعاء الخلية الكهركيميائية حيث يجري على مسرى النحاس التفاعل الالكتروكيميائي التالي:

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightleftarrows Cu$$

وعلى مسرى الزنك يلاحظ التفاعل التالي:

$$Zn^{2+} \rightleftarrows Zn + 2e^{-}$$

أي يحدث تآكل لمسرى الزنك وازدياد في حجم مسرى النحاس نتيجة ترسب النحاس الحر على هذا المسرى ويستمر انتقال هذه الالكترونات حتى الوصول الى حالة التوازن للتفاعل التالي:

$$Zn + Cu^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + Cu$$

تمثل الخلية بالشكل التالي:

$$Zn|ZnSO_4\ (C_1) \parallel CuSO_4(C_2)\ |\ Cu$$

وتضم الخلية الكهركيميائية أيضاً الكهرليت الداعم الحاوي على المادة المدروسة والوعاء الخارجي الذي يحوي جميع مكونات الخلية.

4-4-الخلايا الغلفانية وخلايا التحليل الكهربائي

الخلايا الغلفانية: وهي عبارة عن خلايا يجري فيها التفاعل بشكل تلقائي ولا يحتاج إلى طاقة خارجية وإنما جريان هذا التفاعل هو الذي يعطي الطاقة

الخلايا الكهرليتية: وهي عبارة عن الخلايا التي نطبق عليها جهد كهربائي خارجي لإجبار التفاعل على السير بالاتجاه الغير تلقائي وبالتالي هذه الخلايا تكون مستهلكة للطاقة

4-5-حساب كمون الخلية:

إنه من بالغ الأهمية معرفة كمون خلية التحليل، حتى يمكن التنبؤ بحدوث تفاعل أو عدم حدوثه..ويمكن حساب كمون الخلية من كمونات أنصاف التفاعل كما يلي:

$$E_{cell=}\ E_{Cathode} - E_{Anode}$$

حيث E_{cell}: تمثل كمون الخلية

$E_{Cathode}$ يمثل الكمون الإرجاعي للمهبط

E_{Anode} يمثل الكمون الإرجاعي للمصعد

4-6-أنواع المساري أو الاكترودات:

تصنف المساري المعتمدة حسب استخدامها إلى:

أ- المساري الكاشفة أو العاملة (تقوم بتحسس الشوارد) أو الظاهرة الفيزيائية المرافقة لجريان العملية المسروية، وتستخدم لتحديد كمية المادة أونوعها أوكليهما معاً، فالمساري العاملة هي عبارة عن نواقل صلبة أو سائلة تجري على سطحها أو قرب السطح العملية المسروية المسؤولة عن ظهور الإشارة التحليلية E والمتعلقة بالتركيز، ولا يمكن تسجيل الإشارة التحليلية اعتماداً على المسرى العامل بمفرده ولا بد من مسرى آخر يُربط معه في الخلية الكهركيميائية يدعى بالمسرى المقارن.

الشروط الواجب توفرها في المسرى ليكون عاملاً:

1- أن يتعلق كمونه بفعالية الشاردة المدروسة من خلال معادلة نرنست حصراً (عملية مسروية عكوسة في الطريقة الكمونية).

2- أن تكون استجابته للشاردة المراد تعيينها سريعة بما فيه الكفاية.

3- أن يكون شكله ملائماً وسهل الاستخدام.

4-أن تكون قراءته ثابتة فترة زمنية كافية

ب- المساري المقارنة (وظيفتها إغلاق الدارة) ويكون كمونها ثابت وتقاس الكمونات الأخرى بالنسبة اليها ومثال عليها المسرى الهيدروجيني ومسرى كلور الفضة المقارن ومسرى الكالوميل المقارن.

جـ- المساري المساعدة (وهو مسرى معاكس للمسرى العامل) في حال كان العامل أنود يكون المساعد كاتود ووظيفتها أيضاً أغلاق الدارة.

د – المساري المولدة: وهي المساري التي تولد عليها المادة المستخدمة في التحليل.

4-6-1- المساري المقارنة Reference Electrode:

1-المسرى الهيدروجيني العياري Standard Hydrogen Electrode:

وهو من المساري الهامة لأننا نقيس عليه جميع المساري الأخرى ويتمتع بكمون ثابت ويمثل الشكل رقم (35) نموذجاً للمسرى الهيدروجيني العياري الذي يتألف من: سلك من البلاتين غمس في محلول من شوارد الهيدروجين، والتي فعاليتها تساوي الواحد، وللحصول على مساحة سطح كبير تغطى نهاية سطح المسرى بطبقة من مسحوق البلاتين (لا يسهم في التفاعلات الكيميائية إنما يسهم فقط في تبادل الالكترونات)، لذلك يدعى هذا المسرى بالمسرى الغازي لأن غاز الهيدروجين يتحول الى شوارد الهيدروجين أو العكس نتيجة التفاعلات الكيميائية.

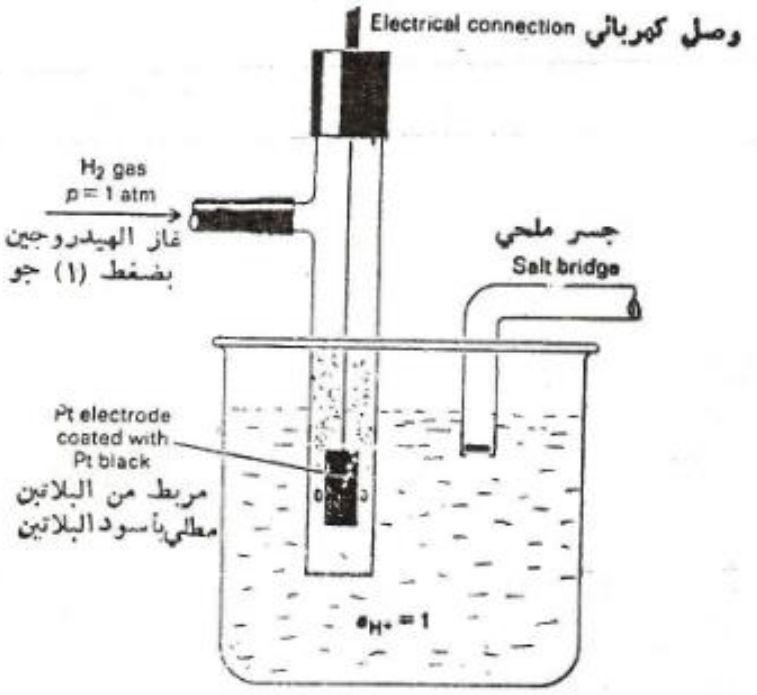
ويمكن تمثيله كما يلي:

$$Pt,H_2(p=1\ atm)/H^+\ (1M)$$

والتفاعل الجاري على هذا المسرى هو $H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2e^-$

- يمكن أن يعمل مسرى الهيدروجين القياسي كمصعد أو مهبط، وذلك حسب نصف الخلية التي يوصل بها، فعندما يعمل مصعداً يتأكسد غاز الهيدروجين وفي حالة عمله كمهبط يحدث التفاعل العكسي أي إرجاع شوارد الهيدروجين إلى غاز الهيدروجين.

كما اعتبر كمونه يساوي الصفر في جميع درجات الحرارة.



الشكل رقم (35) نموذجاً للمسرى الهيدروجيني العياري

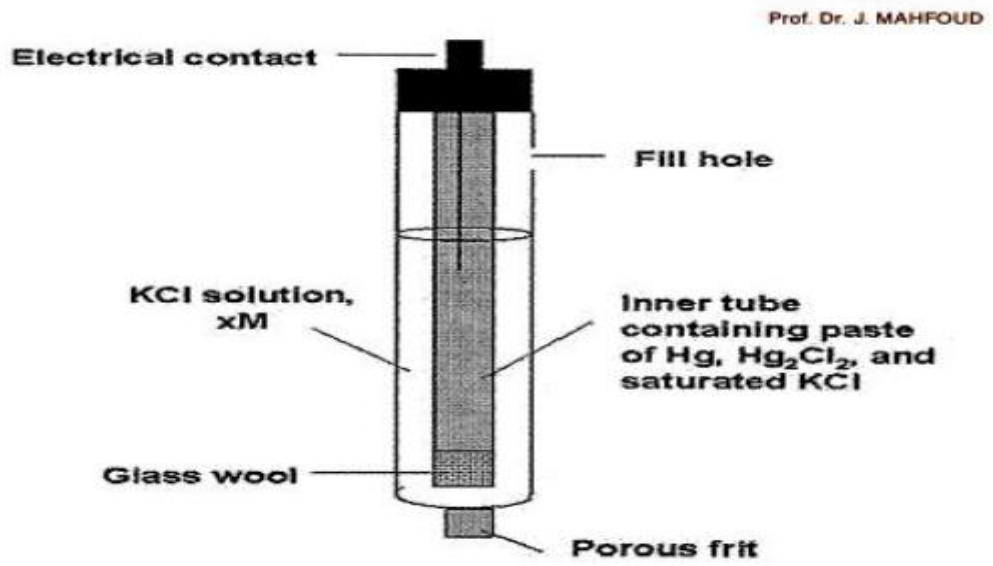
2- مسرى الكالوميل المقارن Calomel Reference Electrode:

يتألف هذا المسرى من معدن الزئبق وكلوريد الزئبقي (الذي يعرف calomel) ومحلول من كلوريد البوتاسيوم المعلوم التركيز والشكل رقم (36) يمثل هذا المسرى.

ويمكن تمثيل المسرى والتفاعل النصفي الجاري كما يلي:

$$Hg \mid Hg_2Cl_2 \text{ (saturated)}, KCl \text{ (xM)}$$

والتفاعل الجاري على هذا المسرى هو $Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightleftarrows 2Hg + 2Cl^-$



الشكل (36) مسرى الكالوميل المقارن

3- مسرى الفضة -كلوريد الفضة المقارن:

Silver, Silver Chloride Reference Electrode

يتألف هذا المسرى من معدن الفضة وكلوريد الفضة ومحلول من كلوريد البوتاسيوم المعلوم التركيز والشكل رقم (37) يمثل هذا المسرى، ويمكن تمثيل المسرى والتفاعل النصفي الجاري كما يلي

$$Ag \mid AgCl\ (saturated), KCl\ (xM)$$

والتفاعل الجاري على هذا المسرى هو $AgCl + e^- \rightleftarrows Ag + Cl^-$

الشكل (37) مسرى الفضة- كلوريد الفضة المقارن

4- 6-2-المساري الكاشفة Indicator Electrode

ولندرس مثالاً عليها مسرى قياس درجة الحموضة ومساري انتقائية الأيون.

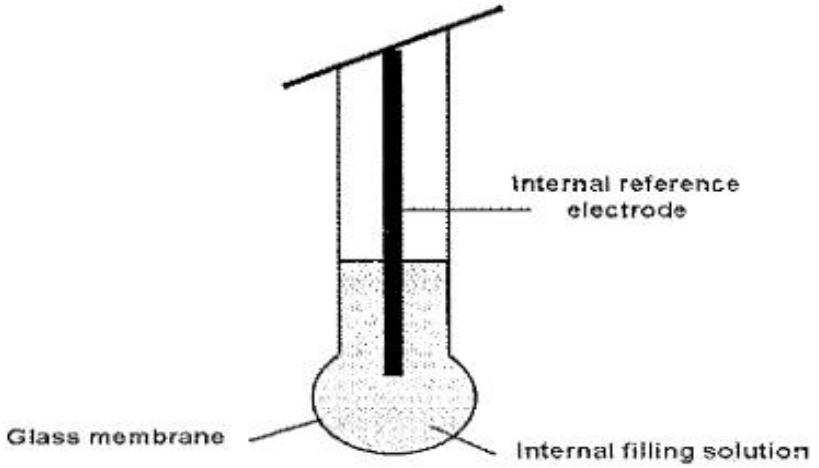
1- مسرى قياس درجة الحموضة pH Measuring Electrode

وهو مسرى زجاجي يحتوي على غشاء يفصل محلول الاختبار عن محلول داخلي مرجعي ذو حموضة معروفة وإن اختلاف فرق الكمون عبر الغشاء يقيس درجة الحموضة (pH) والشكل رقم (38) يمثل هذا المسرى . ويمكن تمثيل المسرى كمايلي

Ag| AgCl (sat), KCl (xCl^-) ‖ test solution | glass membrane

(external reference Electrode

| Ph 7 buffer (xCl^-). AgCl (sat) | Ag



الشكل (38) مسرى قياس درجة الحموضة الزجاجي

2-المساري الانتقائية الأيون Ion- Selective Electrode

وهي مساري انتقائية تتحسس فقط لنوع معين من الأيونات ولذلك سميت بهذا الاسم فمثلاً الكترود الصوديوم الانتقائي هو يتحسس فقط لأيون الصوديوم لذلك يسمى p^{Na} ولذلك تدعى p^{Ion} الكترود. عبارة عن أسلاك أو شرائح (صفائح) من بعض المعادن مغموسة في محلول يحوي شرجبة المعدن نفسه . تبدي هذه المساري استجابة لتغيرات فعالية شرجبة معدن المسرى وبالتالي تصلح كمساري عاملة لتحليل العينات الحاوية على هذه الشرجبات من هذه المعادن المستخدمة لهذه الغاية نذكر: Ni, Cd, Pb, Cu, Ag, Hg.....

التفاعل المحدد لكمون المسرى:

$$Ag^+ + e^- \rightleftarrows Ag^\circ$$

معادلة كمون المسرى:

$$E_{Ind} = E^\circ_{(Ag+,\ Ag^\circ)} + 0.059 \log a_{Ag^\circ}$$

ملاحظة هامة:

لا يمكن استخدام المعادن مثل Fe, Cr, Al كمساري من النوع الأول بسبب تشكل طبقات أوكسيدية على سطحها وبالتالي تتغير طبيعة السطح ويجب أن يكون المسرى نقياً جداً وخال من أية شوائب كي لا تبدي ظاهرة الكمون المختلط.

4-7-أنماط طرائق التحليل الكهربائي:

من الممكن الحصول على بعض المعلومات الكمية والكيفية عن طرائق معرفة خاصة كهربائية واحدة أو أكثر تحت ظروف خاصة، وتتضمن طرائق التحليل بشكل عام قسمين رئيسيين:

- طرائق التحليل الكهربائي باستخدام السلسة العيارية (الطريقة المباشرة):

تطبق الطريقة المباشرة بتحضير سلسلة عيارية من الشرجبة أو الشرسبة المراد تعينها وتسجيل الإشارة التحليلية العائدة لكل تركيز من تراكيز هذه السلسلة، ورسم العلاقة بين الإشارة التحليلية والتركيز (الفعالية).

$$pH=f(C)$$

الناقلية $L=f(C)$

الكمون $E_{Ind}=f(loga_{I_{\pm}})$

- طريقة المعايرات

وهي طريقة تحليل كهركيميائي كيفية كمية تقوم على قياس تغيرات ظاهرة فيزيائية (pH, E, L,...) عند إضافة حجوم معلومة من مادة معلومة التركيز تتفاعل تفاعلاً تاما مع حجم معين من المادة مجهولة التركيز.

4-8-التحليل بواسطة الناقلية الكهربائية Conductometric Titration

من المعروف أن الالكترونات تحمل خلال المحلول بواسطة الأيونات، حيث تنتقل الأيونات الموجبة إلى المهبط لتكسب الإلكترونات، بينما تنتقل الأيونات السالبة إلى المصعد لتعطي الكترونات وينتج عن هذه العملية مرور تيار من الالكترونات خلال المحلول ونقول عن هذا المحلول أنه ناقل كهربائياً.

الناقلية الكهربائية: تعتبر مقياس لقدرة محلول ما على تمرير التيار الكهربائي وتساوي مقلوب المقاومة (L=1/R).

4-8-1-العوامل التي تؤثر على ناقلية المحلول:

1- تركيز الأيونات المشكلة للمحلول: حيث تزداد الناقلية خطياً بزيادة التركيز، ضمن مجال معين يختلف باختلاف الأيونات المكونة للمحلول.

2- شحنة الأيون: فالأيون ذو الشحنة الأكبر قادر على منح أو كسب الالكترونات أكثر من الايون ذي الشحنة الأقل وبالتالي يساهم في نقل كمية أكبر من الكهرباء.

3- حركية الأيونات ضمن المحلول:

وتعتمد على عدة عوامل منها:

نوع المذيب من حيث لزوجته ودرجة حرارة والجهد المطبق، وحجم الأيون وبزيادة لزوجة المذيب تقل حركيته، وتزداد حركيته بازدياد درجة حرارته. وبزيادة الجهد المطبق بين المصعد والمهبط في خلية مقياس الناقلية تزداد الحركية وذلك بسبب ازدياد التجاذب الكهربائي بين الأيونات من جهة والمصعد والمهبط من جهة أخرى وتقل الحركية بازدياد حجم الأيونات.

وندرج فيما يلي ناقلية بعض الأيونات في حالة المحاليل الممددة.

الأيون	H^+	OH^-	K^+	CL^-	Ca^{2+}	Na^+	$CH3COO^-$
قيمة الناقلية Ω^{-1}	**350**	**198**	**80**	**76.3**	**59.5**	**50**	40.9

نلاحظ من الجدول السابق أن ناقلية أيونات الهيدروجين أكبر من ناقلية باقي الأيونات وذلك لأن البروتون يتحرك وفق الألية التتابعية محمولا على جزيئات المذيب(الماء)، وينفرد البروتون بهذه الميزة عن باقي الأيونات وتكون حركيته أكبر من باقي الأيونات

$$H^+ \sim H2O$$

تستخدم تقنية التحليل باستخدام الناقلية الكهربائية في:

1- معايرات التعديل (حمض – أساس)

2- معايرات الأكسدة والإرجاع

3- معايرات الترسيب

4- معايرات تشكل المعقدات

4-8-2-المعايرات الحمضية – الأساسية بطريقة الناقلية

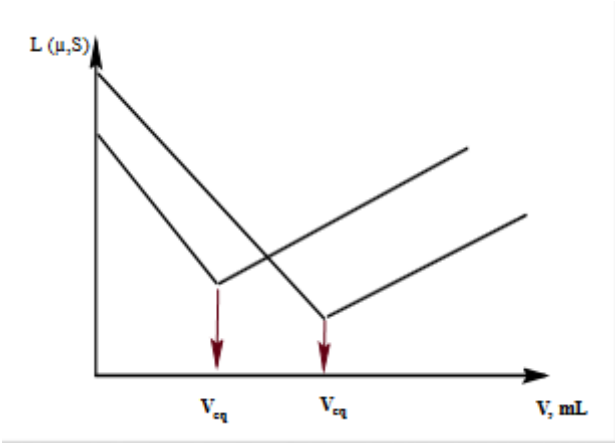
1- معايرة حمض كلور الماء بهيدروكسيد الصوديوم:

قبل اضافة NaOH يحتوي المحلول الحمضي على الأيونات التالية Cl^-, H^+ وأثناء المعايرة يحدث التفاعل التالي:

$$(H^+ + Cl^-) + (Na^+ + OH^-) \longrightarrow H_2O + Na^+ + Cl^-$$

أي أن أيونات الهيدروجين تختفي ويحل محلها أيونات الصوديوم (ذات الناقلية الأقل)، مما يؤدي إلى تناقص الناقلية خطياً حتى نقطة التكافؤ، وبعد نقطة التكافؤ يظهر فائض من أيونات OH^- ذات الناقلية الأعلى من بين أيونات المحلول، وترتفع الناقلية بشكل خطي بزاوية منفرجة عن خط انخفاض ناقلية أيونات الهيدروجين، لأن ناقليتها أقل من ناقلية أيونات

الهيدروجين، كما هو مبين بالشكل رقم (39) ونلاحظ ارتفاع قيمة الناقلية بارتفاع تركيز الحمض.



الشكل رقم (39) معايرة حمض كلور الماء بهيدروكسيد الصوديوم

2-معايرة حمض الخل بهيدروكسيد الصوديوم:

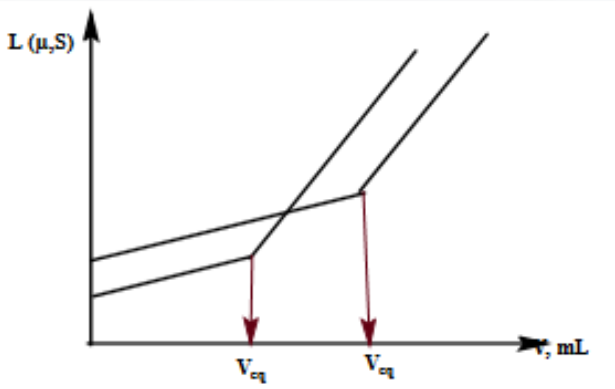
قبل نقطة التكافؤ لدينا حمض الخل ضعيف التشرد:

$$CH3COOH \leftrightarrow CH3COO^- + H^+$$

وعند إضافة جزء من NaOH سترتبط أيونات الهيدروجين مع أيونات OH^-، لكن لا تلبث أن تتحرر كمية مكافئة من أيونات الهيدروجين، ليبقى التوازن مستتباً في معادلة التشرد أي أن تركيزها لا تتغير عملياً وهذا منطقياً لأنه يتشكل لدينا جملة موقية خلاتية مؤلفة من (حمض الخل+خلات الصوديوم) وهذه الجملة تعمل على تثبيت قيمة pH، لكن بالمقابل سيزداد تركيز أيون الخلات في المحلول والتي تشكل مع أيونات الصوديوم ملح خلات الصوديوم:

$$CH3COO^- + Na^+ \longrightarrow CH3COONa$$

وبالتالي سترتفع الناقلية بشكل يتناسب مع الكمية المتشردة من هذا الملح حتى نقطة التكافؤ حيث تنفذ كامل كمية الحمض وأيونات الهيدروجين، ويصبح لدينا فائض من أيونات OH وبالتالي ستزداد الناقلية بشكل حاد نسبياً كما في الشكل رقم (40) التالي:



الشكل رقم (40) معايرة حمض الخل بهيدروكسيد الصوديوم

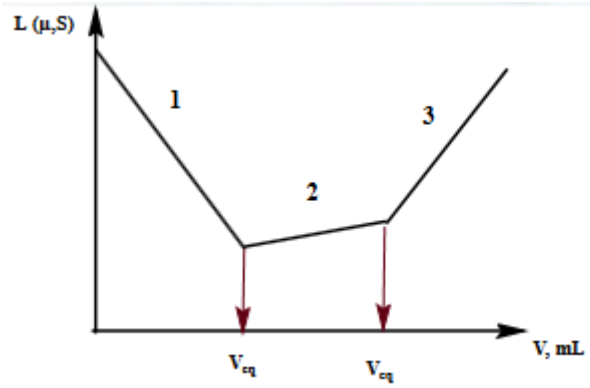
3-معايرة مزيج حمضي مكون من (CH3COOH+HCL)، بأساس قوي:

نلاحظ كما في الشكل رقم (41) وجود ثلاث مناطق:

1- تمثل تناقص الناقلية وذلك لتناقص تركيز أيونات الهيدروجين التابع للحمض القوي.

2- تمثل سيطرة أيونات خلات والصوديوم على ناقلية المحاليل.

3- تمثل زيادة تركيز OH^- الحر في المحلول.



الشكل رقم (41) معايرة مزيج حمضي مكون من (CH3COOH+HCL)، بأساس قوي

4-8-3-معايرات تشكل المعقدات بالناقلية الكهربائية:

تظهر القيمة العملية الأكبر لهذه الطريقة عند استخدام كاشف قياسي من الملح الصوديومي لـ EDTA (اتيلين ثنائي أمين رباعي حمض الخل) حيث تشارك الشرسبة المعقدة في التفاعلات و التي نرمز لها اختصاراً بالرمز H_2Y^{-2}

عند معايرة Fe^{+3} يجري التفاعل التالي:

$$Fe^{+3} + H_2Y^{-2} \rightleftharpoons FeY^- + 2H^+$$

يرافق تحرر شوارد الهيدروجين أثناء المعايرة ازدياد الناقلية الكهربائية للمحلول بعد نقطة التكافؤ وذلك لأن شوارد الهيدروجين المتحررة ترتبط بالشاردة المعقدة H_2Y^{-2} الفائضة و ينخفض تركيزها في المحلول حس التفاعل التالي:

$$H_2Y^{-2} + H^+ \rightleftharpoons H_3Y^-$$

يتطلب نجاح بعض معايرات تشكل المعقدات الى اضافة محاليل واقية كما هو الحال عند معايرة شوارد الكالسيوم.

في هذه الحالة تبدأ الناقلية الكهربائية للمحلول بالازدياد بشكل ضعيف حتى الوصول الى نقطة التكافؤ و ذلك بسب حدوث عملية تبادل ما بين شوارد الهيدروجين المتحررة و المحلول الواقي

فينخفض تركيزها في المحلول. وستزداد الناقلية بشكل أكبر بعد نقطة التكافؤ نتيجة لتزايد تركيز المحلول الكاشف

4-8-4-معايرة الأكسدة الارجاع بالناقلية الكهربائية:

تستخدم تفاعلات الأكسدة الارجاع في معايرات قياس الناقلية الكهربائية بشكل نادر. ويعود سبب ذلك الى كون أغلب هذه التفاعلات تجري في وسط حمضي قوي أو قلوي قوي. و كما نعلم تمتلك هذه المحاليل ناقلية كهربائية عالية. لذلك لا يتم تحديد تغير الناقلية المتعلق بجريان تفاعل الأكسدة الارجاع بالدقة الكافية كما أن بعض هذه التفاعلات بطيئة و تحتاج الى رفع درجة حرارة التفاعل مما يؤثر على قيمة الناقلية و يصعب تحديد نقطة التكافؤ.

تستخدم معايرات قياس الناقلية الكهربائية في تحديد الحموض و الأسس و الأملاح و مزائج الأسس و كذلك مزائج الأحماض أو الأسس مع الأملاح كما أنه يمكن باستخدام نترات الفضة تحديد الاوكسالات و الهاليدات و غيرها وذلك دون فصل مسبق لشوارد Cl^-, I^- ويمكن باستخدام EDTA تحديد $Fe^{+3}, Zn^{+2}, Pb^{+2}, Mg^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Cd^{+2}, Cu^{+2}$ وغيرها.

4-8-5 معايرات الترسيب بالناقلية الكهربائية:

يؤثر في هذا النوع من المعايرات التركيز و حركية الشوارد و ثابت جداء الإنحلالية للراسب حيث تؤدي زيادة الإنحلالية إلى زيادة الناقلية للمحلول خاصة بالقرب من نقطة التكافؤ لذلك من أجل أن تنجح المعايرة يجب أن يكون $K_{SP} < 10^{-5}$ للمحاليل 0.18 و $K_{SP} < 10^{-9}$ للمحاليل 0.01 .

4-8-6- مزايا المعايرة بالناقلية:

1- تمتاز طريقة المعايرة بالناقلية إلى إمكانية إجراء قياسات عالية الدقة حتى في المحاليل المخففة جداً .في الخلية المعزولة حرارياً, الخطأ لا يتجاوز % 2 من أجل محاليل $1.10^{-4}M$. خلافاً للمعايرة الحجمية مع الكواشف المرئية .

2- المعايرة بالناقلية ملائمة من أجل تحليل المحاليل الملونة أو العكرة.

3- أحياناً بمساعدة المعايرة بالناقلية من الممكن إجراء تحديد متتالي لمكونات المزيج, مثال معايرة الحموض ذات ثوابت مختلفة.

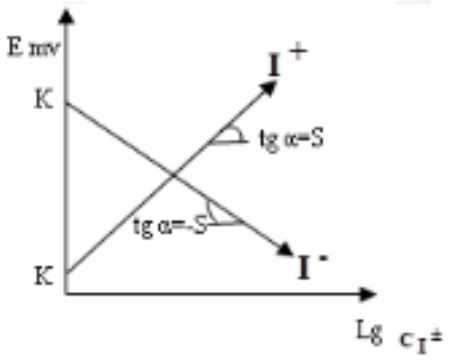
4-9-التحليل بواسطة الطريقة الكمونية:

الطريقة الكمونية: تعتمد على قياس كمون الخلية وتسجيله بعد كل إضافة من الكاشف، كما تعتمد الطريقة الكمونية على قياس كمون مسرى الكاشف وفقاً لمعادلة نرنست

$$E_{eq} = E^{o}_{OX/Red} + \frac{0.059}{n} \log \frac{C_{OX}}{C_{Red}}$$

ومما تجدر الإشارة إليه أن معادلة نرنست آنفة الذكر والتي ترتبط بالكمون التوازني وتركيز المادة المدروسة وضعت حصراً للجمل العكوسة. وتصنف الطرائق الكمونية من حيث المبدأ كغيرها من طرائق التحليل الآلية إلى طرائق مباشرة وطرائق معايرة

تستند الطريقة المباشرة إلى تحضير سلسلة عيارية تحتوي تراكيز مختلفة (أو تركيزين على الأقل) للشاردة المدروسة، ثم قياس الكمونات المقابلة ورسم العلاقة الخطية بين الكمون ولوغارتم التركيز $E=f(\text{Log } C_i)$ كما في الشكل رقم (42).



الشكل رقم (42) العلاقة الخطية بين الكمون ولوغارتم التركيز

وهي معادلة خط مستقيم من الشكل: $y = a \pm mX$

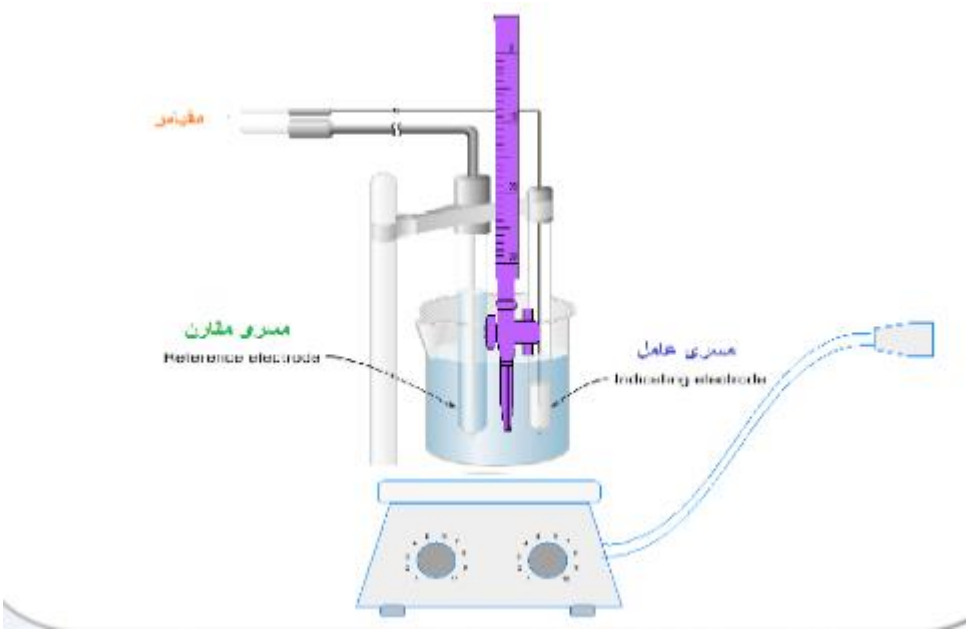
K: نقطة التقاطع مع محور الكمون ويدعى ثابت الخلية

S: ميل العلاقة الخطية والذي يعبّر عن حساسية الطريقة فكلما زادت S كانت الطريقة أكثر حساسية

C_I تركيز الشرسبة أو الشرجبة المدروسة.

بعدها تقاس كمونات محاليل العينات المحضرة (والمجهولة التركيز) بنفس شروط تحضير السلسلة العيارية والتعويض في معادلة الخط المستقيم الناتج من رسم العلاقة السابقة لحساب تراكيز المقابلة لكل عينة.

أما طريقة المعايرة الكمونية كما في الشكل رقم (43) فهي تستند على دراسة العلاقة بين كمون محلول العينة وحجم المحلول المعاير به المناسب، ثم رسم العلاقة بين الكمون والحجم المضاف $E=f(V_R)$ ، حيث نحصل على منحني معايرة ومنه نستنتج الحجم عند نقطة نهاية المعايرة (V_{eq}) ، ومن ثم حساب تركيز الشاردة المدروسة في محلول العينة من قانون مور $(N.V)_R=(N.V)_I$



الشكل رقم (43) المعايرة الكمونية

القوة المحركة الكهربائية لدارة كمونية تحوي مسرى عامل من النوع الأول مع مسرى مقارن:

$$E_{cell}=-E_{Ind}-E_r+E_j$$

$$E_{cell}=E^\circ_{(Ag+,\,Ag^\circ)}-E_r+E_j+0.059\log a_{Ag^\circ}$$

$$E_{cell}=K+S\log a_{Ag^\circ}$$

وهي معادلة خط مستقيم من الشكل: $Y=b+mx$ يقطع محور Y (E_{cell}) في النقطة (K) وميله (S) مع تغير رقم أكسدة شرجبة معدن المسرى ($S\approx0.059$) من أجل المعادن وحيدة رقم الأكسدة Ag

ومن أجل المعادن ثنائية رقم الأكسدة Cu,Hg

$$S\approx\frac{0.059}{2}=0.0295$$

لاستخدام الدارة المذكورة في القياسات المباشرة لابد من معايرتها مسبقاً وتتم عملية معايرة الدارة المذكورة بمحلولين عياريين للسهولة.

-مسألة

لدى تحضير سبيكة من الفضة حُلت بالماء الملكي حُضرت ثلاث مكررات أوزانها على التوالي $a_1=0.2515gr$، $a_2=0.1985gr$، $a_3=0.3051gr$ أصولاً في دوارق حجمية سعتها 1000 ml ثم مددت 100 مرة وأخذ 25ml من المحلول الممدد لكل أخيذة ونُقلت إلى خلية كمونية تحوي مسرى من الفضة ومسرى مقارن من فضة / كلور الفضة. سُجلت القوة المحركة الكهربائية العائدة لكل مكرر فكانت $E_1=0.29876V$ ، $E_2=0.2927V$، $E_3=0.30370V$

المطلوب: 1- أوجد معادلة القوة المحركة الكهربائية للدارة المعتمدة

2- احسب تركيز شوارد الفضة في المحاليل الأصلية بواحداتmg/L, gr/L, mol/L

3- احسب وسطي محتوى سبيكة الفضة من معدن الفضة مقدرة بواحدات ppm ,% علما أنه لدى معايرة الدارة المذكورة بمحلولين عياريين 10^{-5}M, 5.10^{-5}M كانت القوة المحركة الكهربائية لهذين المحلولين E_1= 0.2810V, E_2= 0.3220V. والوزن الجزيئي للفضة 107.8g/mol مسرى من النوع الأول معادلته

$$Ag^{+} + e^{-} \rightleftarrows Ag^{\circ}$$

$$E_{Ag} = E^{\circ}{}_{(Ag+,\ Ag^{\circ})} + 0.059 \log a_{Ag^{\circ}}$$

$$E_{cell} = K + S \log a_{Ag^{\circ}}$$

لحساب S , K نعوض في المعادلة بالقيم لكل منa, E

$$0.2810 = K + S\log 10^{-5}$$

$$0.3220 = K + S\log 5.10^{-5}$$

$$0.2810 - 0.322 = S\log \frac{10^{-5}}{5.10^{-5}}$$

$$S = 0.0586 \Rightarrow K = 0.5740$$

نبدل S بقيمتها في أحدى المعادلتين ونحسب قيمة K وبذلك تصبح الدارة معايرة تماماً.

حساب تراكيز المكررات

تؤخذ القراءات العائدة لمكررات العينة ويعوض في معادلة الدارة الكمونية التي تم التوصل إليها ومنه نحسب فعالية شوارد الفضة لكل مكرر

$$1)\ 0.29876 = 0.5740 + 0.0586 \log a_{Ag^{\circ}}$$

$$\Rightarrow \log a_{Ag^{\circ}} = 4.6969 \Rightarrow a_{Ag^{\circ}} = 2.0095.10^{-5}M$$

لحساب التركيز بالمحلول الأصلي نضرب بعدد مرات التمديد

$$a_1 = 2.0095.10^{-5} \times 100 = 2.0095.10^{-3}M$$

$$a_1 = 2.0095.10^{-3} \times 107.8 = 0.2166\ gr/L$$

$$a_1 = 216.6\ mg/L$$

$$C_1 ppm = \frac{C_1 mg/L \times V_k \times n}{a} = \frac{216.6 \times 1000}{0.2515}$$

$$C_1 ppm = 861232.6044$$

$$C_1\% = C_1 ppm \times 10^{-4} \Rightarrow C_1\% = 86.1232$$

ونكرر نفس الحسابات من أجل المكرر الثانية

$$C_2 = 1.5837.10^{-5} \times 100 = 1.5837.10^{-3}M$$

$$C_2 = 0.17072\ gr/L$$

$$C_2 = 170.72\ mg/L$$

$$C_2ppm = \frac{C_2 mg/L \times V_k \times n}{a} = \frac{170.72 \times 1000}{0.1985}$$

$$C_2ppm = 860050.3778$$

$$C_2\% = C_2ppm \times 10^{-4} \Rightarrow C_2\% = 86.0050$$

ونكرر نفس الحسابات من أجل المكرر الثالث

$$C_3 = 2.4400.10^{-5} \times 100 = 2.4400.10^{-3} M$$

$$C_3 = 0.26303\ gr/L$$

$$C_3 = 263.03\ mg/L$$

$$C_3ppm = \frac{C_3 mg/L \times V_k \times n}{a} = \frac{263.03 \times 1000}{0.3051}$$

$$C_3ppm = 862110.7833$$

$$C_3\% = C_3ppm \times 10^{-4} \Rightarrow C_3\% = 86.0050$$

$$C_2 = 1.5837.10^{-5} \times 100 = 1.5837.10^{-3} M$$

$$C_2 = 0.17072\ gr/L$$

$$C_2 = 170.72\ mg/L$$

$$C_2ppm = \frac{C_2 mg/L \times V_k \times n}{a} = \frac{170.72 \times 1000}{0.1985}$$

$$C_2ppm = 860050.3778$$

$$\bar{C}\% = 86.1130$$

4-9-1-أشكال منحنيات المعايرة الكمونية

هناك ثلاثة أنواع من منحنيات المعايرة الكمونية وهي:

أ- المنحنيات التكاملية:

هي المنحنيات التي يتم الحصول عليها من تغيرات الكمون مع تغير حجم الكاشف المضاف أي أن: $E=f(V_R)$

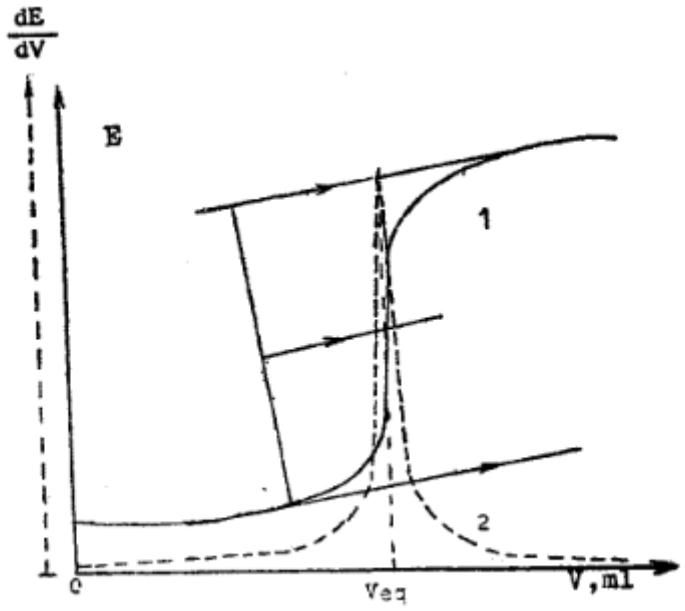
وبما أن هذه المنحنيات تشبه إشارة التكامل لذلك سميت المنحنيات التكاملية كما أن نقطة نهاية المعايرة يمكن تحديدها عن طريق رسم مماسين للقفزة الكمونية ، أحداهما في بداية المنحني والآخر في نهايته .على أن يكونا متوازيين. ثم يتم رسم عمود عليهما، بعد ذلك يتم تحديد منتصف العمود، ومن نقطة منتصفه يجب رسم خط موازٍ للماسين، فنقطة تقاطع هذا الخط مع منحني المعايرة تحدد الحجم اللازم لنقطة نهاية المعايرة وذلك بإنزال عمود من التقاطع على محور السينات لاحظ الشكل رقم (44) المنحني رقم (1) الذي يوضح منحني المعايرة التكاملي.

ب- المنحنيات التفاضلية من الدرجة الأولى :

وهي منحنيات بين تفاضل الكمون بالنسبة للحجم والحجم المضاف أي

$$\frac{dE}{dV} = f(V)$$

وهنا تحصل عند نقطة نهاية المعايرة قمة عظمى، والتي تقابلها في المنحنيات التكاملية نقطة انعطاف لاحظ الشكل رقم (44) المنحني رقم (2) يوضح منحني المعايرة التفاضلي من الدرجة الأولى.



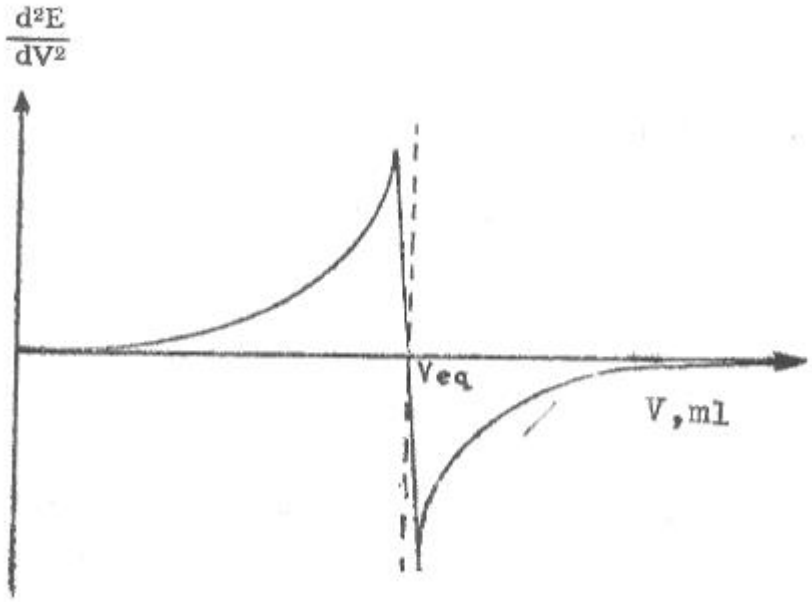
الشكل (44): منحني المعايرة التكاملي (1) ومنحني المعايرة التفاضلي من الدرجة الأولى (2)

جـ- المنحنيات التفاضلية من الدرجة الثانية:

وهي منخنيات بين التفاضل الثاني للكمون بالنسبة للحجم والحجم المضاف أي أن

$$\frac{d^2E}{dV^2} = f(V)$$

وفي هذه الحالة يلاحظ منحنيان أحدهما قبل نقطة نهاية المعايرة وقيمته موجبة والآخر بعد نقطة نهاية المعايرة وقيمته سالبة وتحدد نقطة نهاية المعايرة بوصل نهاية المنحني الأول مع بداية المنحني الثاني كما هو مبين في الشكل رقم (45).



الشكل (45): منحني المعايرة التفاضلية من الدرجة الثانية

إذاً يمكن تحديد نقطة نهاية المعايرة إما من المنحنيات التكاملية والتي تحددها نقطة الانعطاف من منحني المعايرة، أو من المنحنيات التفاضلية من الدرجة الأولى أي المشتق الأول للمنحني التكاملي فمن القمة العظمى يمكن تجديد نقطة نهاية المعايرة، أو من المنحنيات التفاضلية من الدرجة الثانية بحيث يكون المشتق الثاني للكمون بالنسبة للحجم مساوياً الصفر.

تظهر أهمية المعايرة الكمونية في إمكانية معايرة المحاليل الملونة والعكرة حيث لا يمكن استخدام المشعرات. وأيضاً في إمكانية معايرة عدد من المركبات حيث نحصل على عدد قفزات مزائج

للمواد على منحني المعايرة ، فعند معايرة مزيج من كلوريد ويوديد البوتاسيوم بمحلول نترات الفضة، على سبيل المثال، نلاحظ نقطتي انعطاف (قفزتين) الأولى توافق ترسيب AgI والثانية توافق ترسيب AgCl وباستخدام محور الحجوم يمكن التوصل إلى معرفة حجم المحلول العياري المستهلك لمعايرة كل شاردة من هاتين الشاردتين.

4-10- طريقة التحليل الكولومتريةCoulometry:

تتضمن تحلل كهربائياً بمرور تيار كهربائي خلال محلول العينة لوقت كافٍ، لترسيب المادة المراد تقديرها على أحد الأقطاب، فيتم وزن القطب قبل وبعد عملية التحلل للحصول على وزن المادة.

إذن يجب وضع كمون خارجي أثناء عملية التحلل والأقطاب مصنوعة من الـ Pt بسبب مقاومته لمعظم التأثيرات الكيميائية، ويمكن تسخينه لدرجة حرارة عالية لازالة المواد العضوية والغازية التي تغير الخواص الفيزيائية للمادة المترسبة، كما يمنك استخدام أقطاب النحاس بسبب عدم ترسب بعض العناصر على الـ Pt مثل Bi, Zn, Ca، ويستخدم مصدر تيار خارجي. في الطرق الفولتامترية والامبيرومترية يتم قياس شدة التيار ورمزه i بوحدة الأمبير كمقياس لتركيز المادة المحللة .ولكن هنا في الطريقة الكولومترية يتم قياس كميو الكهرباء ورمزهاQ ووحدة قياسها الكولوم **C** اللازمة لأكسدة أو ارجاع كامل أو جزء من المادة المحللة بتفاعل كهروكيميائي

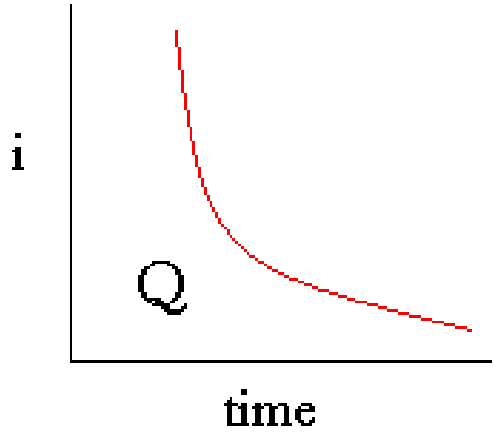
الكولوم هو كمية الكهرباء الناتجة عن مرور تيار قيمته واحد أمبير لمدة ثانية واحدة

$$Q = i \times t$$

هذا إذا كان التيار شدته ثابتة لكن نعلم أنه أثناء التفاعل الكهروكيميائي فإن المادة المحللة التي يتم ارجاعها أو أكسدتها كهربائيا تستهلك مع الزمن وبالتالي يتناقص تركيزها ومن ثم يتناقص التيار الذي يتم حسابه مع الزمن كما في الشكل رقم (46).

ولهذا لقياس الشحنة Q عندما يكون التيار يتغير مع الزمن t فإننا نحسب المساحة تحت المنحنى السابق باستخدام تكامل المساحة تحت المنحنى:

$$Q = \int_0^t i \, dt$$



الشكل رقم (46).كمية الكهرباء المتولدة من التيار بدلالة الزمن

في جميع الحالات عندما نحسب كمية الكهرباء Q المحسوبة سواء عند تيار ثابت أو متغير فإننا نجدها متناسبة (علاقة طردية) مع كمية وتركيز المادة المحللة بمعنى تعطي معلومات كمية تحليلية:

$$Q = k\ C$$

حيث k ثابت التناسب

4-10-1- قانون فاراداي: وللربط بين كمية الكهرباء المستهلكة وتفاعل المادة المحللة وكميتها الموجودة نستخدم قانون فاراداي حيث أن الفاراداي الواحد يساوي: كمية الكهرباء اللازمة لارجاع أو أكسدة مول واحد من المادة وهو مقدار ثابت يساوي 96485 كولوم

ولربط عدد مولات المادة المحللة n_A بكمية الكهرباء المستهلكة:

$$n_A = Q/\ nF$$

حيث أن n عدد الالكترونات المنتقلة في معادلة نصف التفاعل، F ثابت فاراداي

بمعرفة أن قيمة عدد المولات تحسب من المعادلة ($n = m/\ M$) يمكن تعديل المعادلة لتعطي وزن وكتلة المادة المحللة الكلية(إذا وصلنا لشدة التيار $i = 0$) أو كمية المادة المترسبة أو المتفاعلة لفترة زمنية محددة فقط كالتالي:

$$m = Q\ M/\ n\ F$$

حيث أن M الوزن الجزيئي بينما m هو وزن المادة التي تم ترسيبها وحيث أن كمية الكهرباء تحسب وفق ($Q = i\ .\ t$) لهذا تصبح المعادلة السابقة كالتالي:

$$\cdot\ m = i\ x\ t\ x\ M/\ n\ F$$

فمن الواضح, أن استخدام المعادلة, يتطلب جريان التحليل الكهربائي بمردود للتيار(% 100) وهذا ممكن فقط بغياب التفاعلات المنافسة.

يمكن إجراء التحليل الكهربائي في الخلية الكولومترية إما عند شدة تيار ثابتة أو عند كمون ثابت

فحسب طريقة التنفيذ للتحديدات الكولومترية يقسمونها إلى كولومترية مباشرة وغير مباشرة, أو المعايرة الحجمية الكولومترية.

4-10-2- التفاعلات التي تحصل على سطح المسرى:

(1) عند قطب الكاثود:

عند وجود أكثر من أيون في المحلول ، فالأيون الذي يمتلك أكبر كمون ارجاع يترسب أولاً على الكاثود ، لذا المعادن التي تمتلك جهد ارجاع موجب تترسب على سطح الكاثود في الوسط الحمضي (أولاً) ثم تترسب بعدها المعادن التي كمون ارجاعها بين ($Zn \leftarrow H_2$) في وسط قاعدي،

(2) عند قطب الأنود:

تحدث تفاعلات اكسدة ، وهي بثلاث أنواع:

أ- إنحلال معدن الأنود وذوبانه في محلول الخلية، فيستخدم قطب الـ Pt لتجاوز ذلك.

ب- التأكسد إلى حالة أعلى ولا تسبب مشاكل مثل $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + e^-$.

ت- تحرر غازات مثل (N_2, Cl_2, O_2)، ويفضل تجنب تحرر غاز Cl_2 لأنه يهاجم قطب الـ Pt ويسبب انحلاله وترسبه على قطب الكاثود، لذا يفضل أستخدام محاليل أيونات $ClO_4^-, SO_4^{-2}, NO_3^-$ لمنع تحرر غاز Cl_2.

4-10-3- شروط الترسيب:

للحصول على ترسيب جيد وكثيف وناعم دون خسارة في الكتلة، يجب مراعاة ما يلي:

١- تحريك محلول الخلية باستمرار.

٢- درجة حرارة ملائمة.

٣- استخدام كثافة تيار ملائمة حوالي ($0.1\ Amp.\ Cm^{-2}$).

٤- اضافة عوامل منظمة للكمون، وهي مواد أسهل اختزالاً من أيون H^+ ولا تتداخل في الترسيب

4-10-4-جهاز مقياس الكولومتر:

يتكون من مصدر للتيار المستمر ومسرى مولد يتولد عليه الكاشف ومسرى مساعد لإكمال الدارة، المسرى المولد عبارة عن صفيحة مستطيلة أو ملف من سلك البلاتين له مساحة سطحية كبيرة ، أما القطب المساعد فيعزل داخل قرص مسامي لتجنب تولد الغازات عن قطب الانود، تستخدم المعايرة بمقياس الكولومتر لكافة أنواع تفاعلات المعايرة .

مثل HNO_3.

$$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \Leftrightarrow NH_4^+ + 3H_2O$$

لأن تحرر غاز الهيدروجين عند سطح الكاثود يضعف التصاق الراسب عليه.

مثال1: أخذ ($500mL$) من محلول Cu^{+2} ، فلزم لترسيبه بواسطة تيار ($1.5A$) مدة ساعتين، أوجد تركيز المحلول؟

الحل: $Cu^{+2} + 2e^- \Leftrightarrow Cu$

$$Eq. = \frac{i\ x\ t}{f}$$

$$Eq. = \frac{1.5\ x\ (2x60x60)Sec.}{96500} = 0.112eq.$$

$$N = \frac{Eq.}{V} = \frac{0.112eq}{500x10^{-3}}\ 0.224\ eq.L^{-1}$$

$$N = n\ M \Rightarrow M = \frac{N}{n} = \frac{0.224}{2} = 0.112\ mol.L^{-1}$$

مثال2: كم يلزم من الوقت لترسيب Cr^{+3} من ($2L$) محلوله ($0.5M$) ، بامرار تيار كهربائي ($2.895A$)

الحل: $N = n\ M = 3\ x\ 0.5 = 1.5\ eq.L^{-1}$

$$Eq. = N\ x\ V = 1.5\ x\ 2 = 3\ eq.$$

$$t = \frac{Eq.\ x\ f}{i} = \frac{3\ x\ 96500}{2.895} = 100\ 000Sec.$$

$$t = 27H, 46min., 40Sec.$$

مثال3: أوجد كتلة Cu المترسبة على الكاثود والـ O_2 المتحررة على الأنود من محلول Cu^{+2} عند تعرضه لتيار شدته ($0.80A$) ولمدة ($150\ min.$)؟ علماً O_{16}^{8} ; $Cu_{63.546}^{29}$

الحل: $Cu^{+2} + 2e^- \Leftrightarrow Cu$

$$\text{Wt. of Cu} = \frac{i\ x\ t\ x\ (A.Wt.)}{n\ x\ f} = \frac{0.80\ x\ (150x60)\ x\ 63.546}{2\ x\ 96500} = 2.40\ \text{g}$$

$$2H_2O \Leftrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

$$\text{Wt. of } O_2 = \frac{i\ x\ t\ x\ (A.Wt.)}{n\ x\ f} = \frac{0.80\ x\ (150x60)\ x\ 16}{4\ x\ 96500} = 0.60\ \text{g}$$

مثال4: أوجد الزمن اللازم لترسيب (400g) من Cu بالتحليل الكهربائي لمحلول حمضي من $CuSO_4$، باستخدام تيار (4A) على افتراض أن كفاءة التيار هي 40% فقط؟

الحل: التيار المستهلك = الكفاءة x i

التيار المستهلك = 40% x 4 = 1.6 Amp.

$$\text{Wt. of Cu} = \frac{i\ x\ t\ x\ (A.Wt.)}{n\ x\ f} \Rightarrow t = \frac{z\ x\ f\ x\ Wt.of\ Cu\ (g.)}{i\ x\ (A.Wt.)}$$

$$t = \frac{2\ x\ 96500\ x\ 0.400(g.)}{1.6\ x\ 63.546} = 759.29\ \text{Sec.} = 12\ \text{min, } 39.29\text{Sec}$$

مثال5: عينة لقطعة معدنية من الحديد تزن 0.1 g تم إذابتها ومن ثم ترسيب أيونات الحديد Fe^{2+} على قطب مهبط من البلاتين فإذا علمت أنه تم تمرير تيار كهربائي شدته i = 0.35 A وذلك لكي يتم ترسيب جزء من أيونات الحديد المذابة:

1)- احسب النسبة المئوية لعنصر الحديد التي تم ترسيبها على سطح المهبط بعد فترة زمنية تبلغ 3.7 min

2)- احسب الفترة الزمنية اللازمة لإتمام عملية الترسيب لـ 60% من عينة الحديد الذائبة

الحل:

1-) أولا حساب الشحنة الكهربائية • Q = i x t :

= 0.35 x 3.7 x 60 = 77.7 C

ثانيا حساب الوزن المترسبm = i x t x M / n F

= 77.7 x 56 / 2 x 96485= 0.023 g

النسبة المئوية 22 =100 x 0.1 / 0.023

2) الوزن المترسب بعد 60% من عملية الترسيب:

$$60 = m / 0.1 \times 100 = 0.06\ g$$

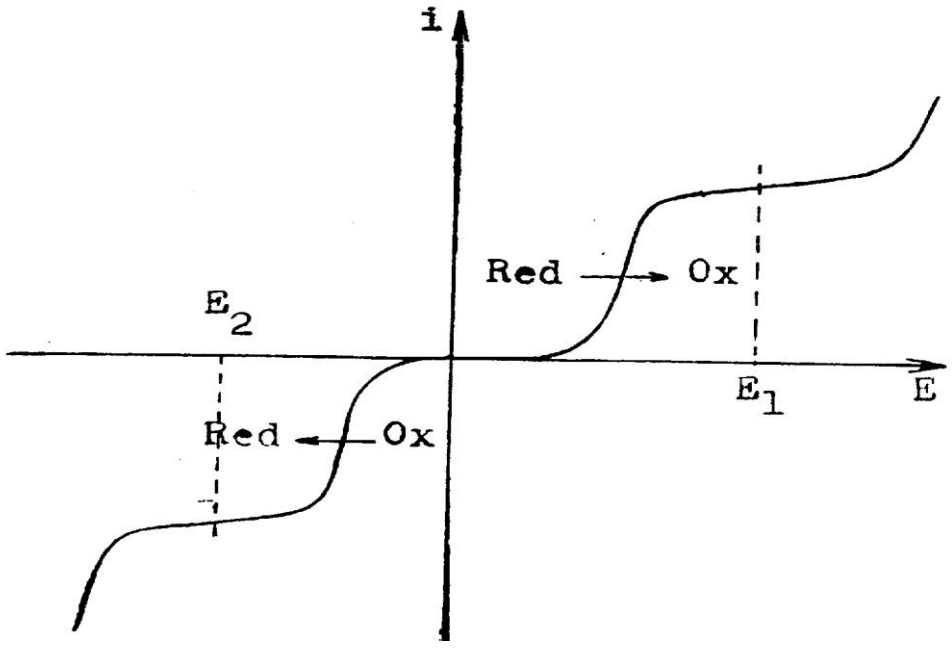
وباستخدام الوزن المعادلة $m = i \times t \times M / n F$

$$0.06 = 0.35 \times t \times 56 / 2 \times 96485 \Rightarrow t = 590\ S = 9.85\ min$$

4-10-5-بعض التطبيقات على التحليل الكولومتري:

a- التحليل في كمون ثابت:

تتميز هذه الطريقة بأنها انتقائية لتفاعل دون غيره كما يمكن تحديد عدة مواد أو شوارد في محلول واحد بشرط أن تكون المواد المدروسة فعالة كهروكيميائياً حيث يطبق كمون يوافق تيار نفوذ اشعاعي لهذه المادة ثم تقاس كمية الكهرباء المستخدمة في التفاعل. إن تركيز المادة المدروسة سيتناقص مع الزمن بسبب أكسدتها أو ارجاعها مما يؤدي إلى نقصان تيار النفوذ الإشباعي كما في الشكل (47)



الشكل (47) التحليل الكولومترية في كمون ثابت

إذا كان أكثر من مادة فإننا نطبق كموناً يوافق المادة الأسهل أكسدة أو ارجاع أولاً ثم نطبق كمون آخر يوافق كمون أكسدة المادة الثانية وهكذا.

ويمكن الإستفادة من هذه الخاصية في تنفية المحاليل من الشوائب أو المواد غير المرغوب فيها بالمحلول بأن تتحول إلى مادة صلبة (أحواض التلبيس).

b-التحليل في تيار ثابت:

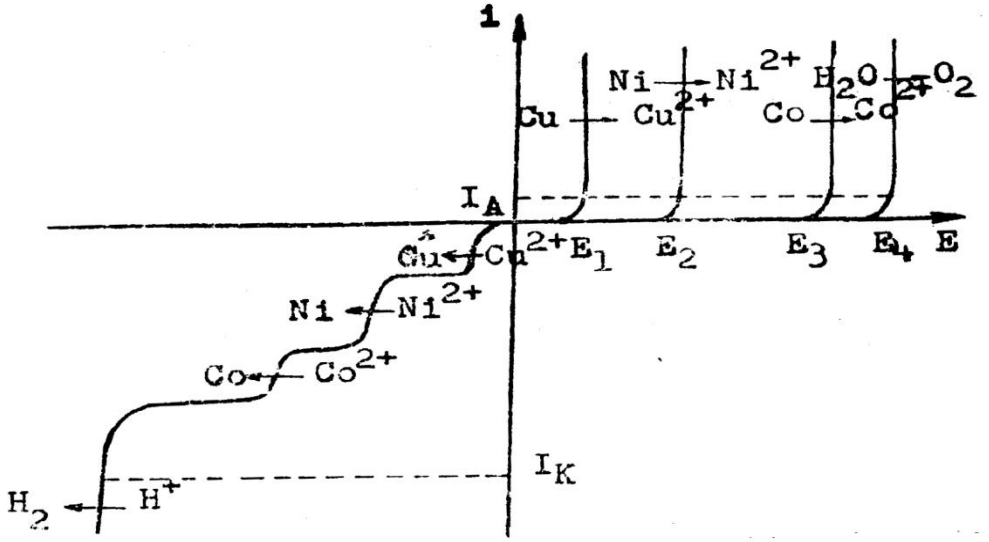
هناك شروط يجب أن تتوافر بالإضافة إلى فعالية المادة المدروسة

1- أن تترسب المادة المدروسة على المسرى بتفاعل الكترو كيميائي

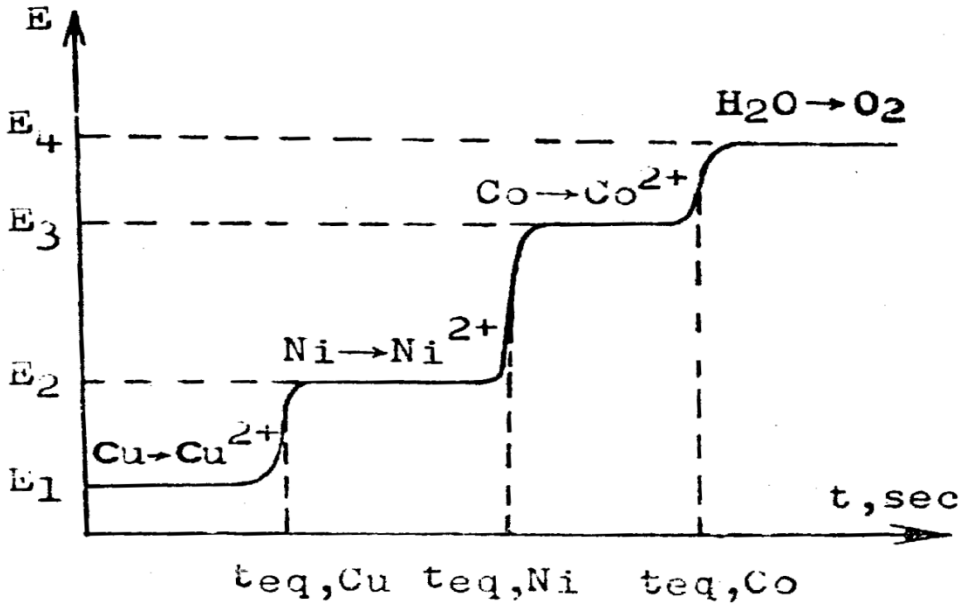
2- ان لا ينحل هذا الراسب ولا يتفاعل مع الوسط

3- ان تتحول مادة هذا الراسب إلى رقم أكسدة آخر بتفاعل الكتروكيميائي

يستخدم هنا تيار ثابت شدته أكبر من تيار النفوذ (النفوذ الإشباعي) حيث الترسيب لكامل العينة ثم نحول الراسب بتفاعل الكتروكيميائي وتحدد كمية الكهرباء بحساب الزمن اللازم لانتهاء الراسب من على المسرى حيث يقاس كمون المسرى كما في الشكلين رقم (48) و(49).



الشكل رقم (48). التحليل الكولومترية في تيار ثابث



الشكل رقم (49). التحليل الكولومترية في تيار ثابث

التحليل الكولونو متري سواء في كمون ثابت أو تيار ثابت حيث يكون الترسيب جزئياً مما يوفر الطاقة والزمن اللازمين لإجراء التحليل وهناك شروط لتنفيذ هذا لتحليل وهي:

1- أن تترسب المادة على المسرى بتفاعل الكترو كيميائي

2- أن لا ينحل هذا الراسب ولا يتفاعل مع الوسط

3-ان تتحول المادة المترسبة إلى رقم أكسدة آخر بتفاعل الكتروكيميائي

4-أن يكون زمن الترسيب قصير أو ثابت(t)

5- أن يكون الترسيب قد تم عند كمون ثابت في حال التحليل في كمون ثابت أما إذا كان التحليل في تيار ثابت فالشرط الخامس يكون تيار ترسيب أكبر من مجموع تيارات

النفوذ الإشباعي للشوارد الموجودة في المحلول(بالقيمة المطلقة.)

4-10-6-المعايرة الكولونومترية coulometric titration:

أولاً: الطريقة المباشرة: تتأكسد أو ترجع المادة المراد تقديرها مباشرة عند أحد الأقطاب، ويجب أن تكون كفاءة التيار 100%.

ثانياً: الطريقة الغير مباشرة: تتضمن إنتاج كمية صغيرة من مادة ثانوية مؤكسدة أو مرجعة بسرعة منتظمة عند أحد الأقطاب، وهذه المادة المتكونة تتفاعل مع المادة المراد تقديرها، تتم المعايرة باستخدام مادة كاشفة مناسبة للمادة المدروسة وشرط المعايرة الكولونومترية أن تتولد المادة الكاشفة التي تعاير بها الكتروكيميائيا من المسرى أو عليه.

مثلا توليد شوارد الحديد الثنائي من شوارد الحديد الثلاثي على مسرى من البلاتين أو توليد شوارد الفضة من مسرى الفضة وتحسب كمية المادة المتولدة اعتمادا على علاقة فراداي

تعين هذه الطريقة المعرفة الدقيقة بالمردود التياري ويعرف المردود التياري بأنه كمية الكهرباء المستفاد منها نسبة إلى كمية الكهرباء المستخدمة وذلك وفقا للعلاقة:

$$A\%=\frac{Q_1}{Q_2}.100$$

حيث ان:

A: المردود التياري للتوليد

Q_1: كمية الكهرباء المستفاد منها

Q_2: كمية الكهرباء المستخدمة

مرور تيار قيمته واحد أمبير لمدة ثانية واحدة

4-11-طرائق التحليل الفولط أمبيرومترية والاستقطابية
Methods of Voltametric and Polargraphic Analysis

4-11-1- مقدمة نظرية:

تعد تقنية التحليل الفولط أمبيرومتري من أهم التقنيات الكهركيميائية فهي تستند على قياس التيار المتدفق على المسرى المغمور في المحلول الذي يحتوي على مركبات نشيطة كهركيميائيا بينما يتم المسح الكموني الذي يطبق على المسرى العامل أي الطرائق التي يتم فيها رسم جملة إحداثيات (تيار-كمون) I (μA)= f(E) . والإشارة التحليلية المعتمدة فيها هي تيار النفوذ الحدي I_d الناجم عن إرجاع أو أكسدة المادة الفعالة كهركيميائياً والذي يتعلق خطياً بتركيز المادة الفعالة.

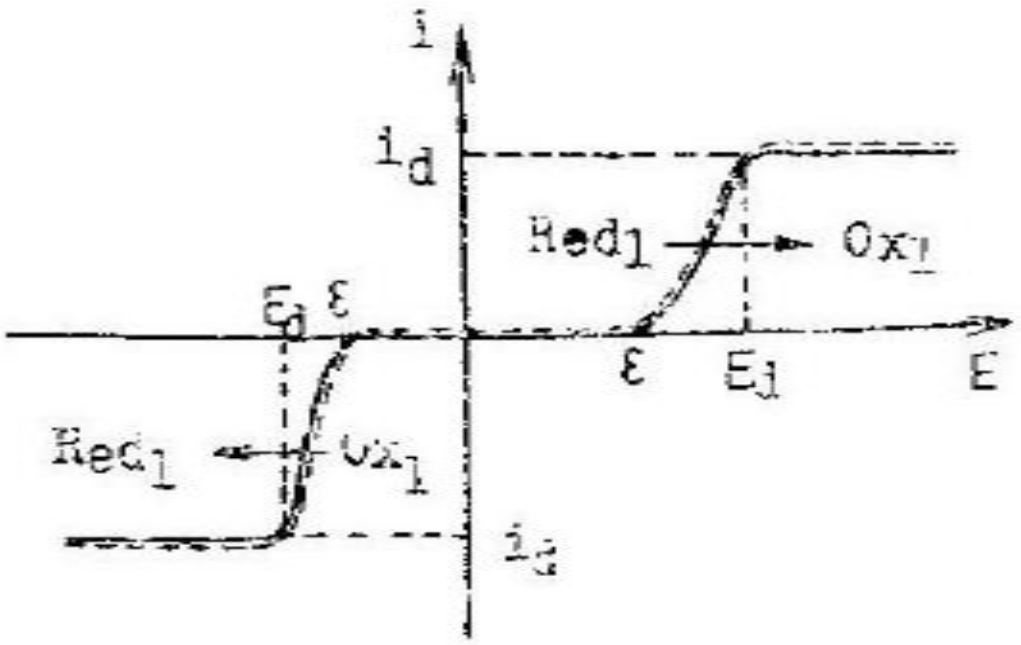
المادة الفعالة كهركيميائياً: هي المادة القادرة على الإرجاع أو الأكسدة على سطح المسرى العامل وقد تكون شرجبة أو شرسبة أو جزئية معتدلة لاعضوية كانت أو عضوية.

إن المسرى العامل يمكن أن يصنع من عدة مواد، فإما أن يكون صلب (ذهب، بلاتين، كربون...) وتسمى عندئذ التقنية بالتحليل الفولط أمبيرومترية، وإما أن يكون بشكل قطرة زئبق التي تقطر من أنبوب شعري وتعرف عندئذ بالتحليل الاستقطابي.

عندما نطبق المسح الكموني على المسرى على العامل ويصل إلى كمون الإرجاع للمركب النشيط كهركيميائياً فان الإرجاع سوف يحدث على سطح المسرى وهكذا فان الشوارد الفعالة سوف تنقل من المحلول إلى سطح المسرى ويحدث الإرجاع وتنتشر النواتج من سطح المسرى إلى المحلول، وهذا ما يخلق ما يسمى بتيار النفوذ.

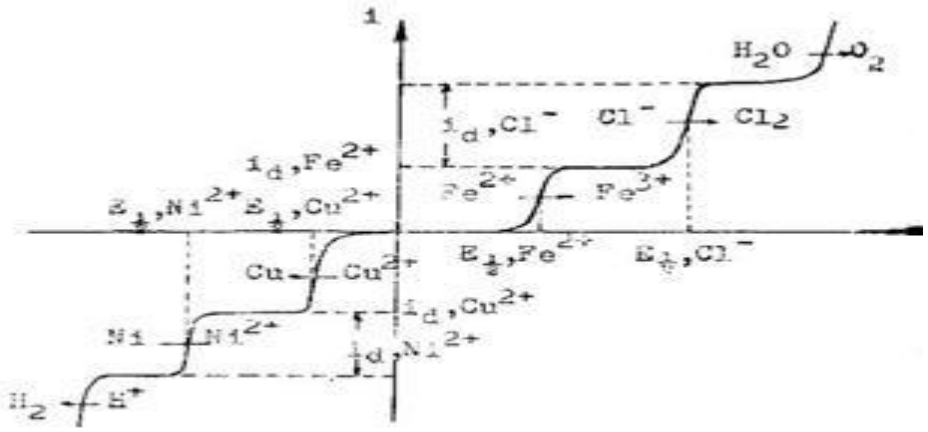
يستخدم التحليل الفولط أمبيرومتري الكلاسيكي Voltametric Analysis لتحديد المواد الفعالة الكتروكيميائياً وذلك برسم المنحنيات الفولط أمبير ومترية كما في الشكل رقم (50).

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



الشكل(50) منحني فولط أمبير ومتري مصعدي مهبطي

مثال على ذلك معايرة محلول يحوي شوارد قابلة للأكسدة Cl^- , Fe^{2+} وشوارد قابلة للإرجاع Cu^{2+} , Ni^{2+} فإن المنحنيات الناتجة كما في الشكل رقم (51) تسمى منحنيات فولط أمبير ومترية مصعدية – مهبطية



الشكل (51) المنحنيات الفولط أمبيرومترية المهبطية – المصعدية لمحلول يحوي

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

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

1- الشكل الكروي لقطرات الزئبق.

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

3- تجدد سطح المسرى باستمرار بسبب تساقط قطرات الزئبق.

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

4-11-2- متطلبات استخدام التحليل الاستقطابي:

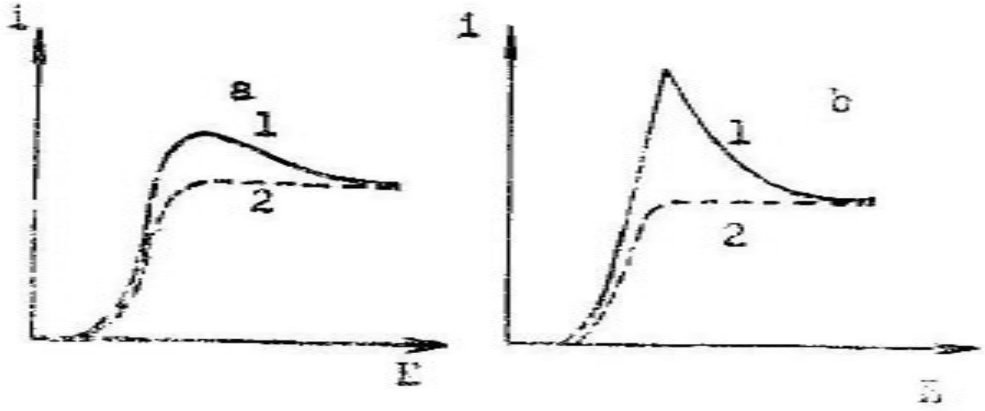
1- اضافة الكهرليت (الالكتروليت) المساعد: يمكن أن نتخلص من تيار الهجرة بإضافة تركيز عالي من كهرليت داعم من مادة خاملة كنترات البوتاسيوم مثلاً، بتركيز يساوي أو يزيد بـ 100 مرة من تركيز المادة المدروسة. فشاردة البوتاسيوم لا ترجع إلا لدى كمون شديد السلبية ولا يتداخل في التحليل. حيث أن التركيز العالي للشوارد الخاملة يؤدي إلى إزالة قوى التجاذب والتنافر بين المسرى و الشوارد، إذ يتم جذب ودفع الشوارد الخاملة عوضاً عنها دون أن تخضع مع ذلك لعملية التحليل الكهربائي ويجب أن يتميع الكهرليت المساند بالخصائص التالية: أن يكون خامل كيميائياً ولا يتدخل في عملية النفوذ مع الشوارد المدروسة.

2- طرد الأكسجين من المحلول بواسطة غاز خامل مثل الهيدروجين أو الآزوت أو الهيليوم.الخ

ويتم ذلك بقرقرة الغاز الحامل في المحلول لمدة تتراوح بين 15-20 دقيقة وإلا فإن موجتي إرجاع

الأكسجين إلى الماء الأكسجيني ثم إلى الماء تطغى على الموجات المدروسة للشوارد في المحلول.

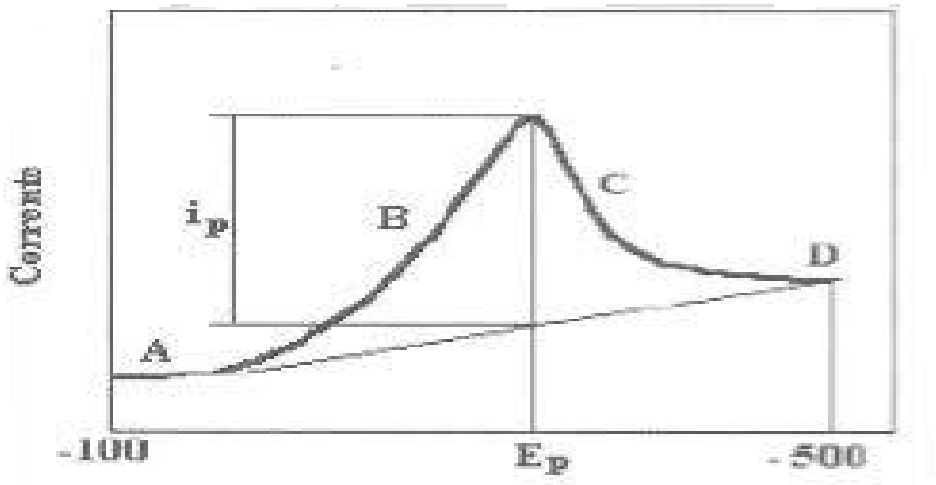
3- كما أنه من الضروري إضافة المواد الفعالة سطحياً بتراكيز صغيرة إلى المحلول المدروس وذلك للتخلص من النتوءات والتشوه في المنحنيات الاستقطابية كما هو مبين في الشكل رقم **(52)**.



الشكل رقم **(52)** النتوءات والتشوهات في المنحنيات الاستقطابية

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

ومثال ذلك إرجاع شوارد باستخدام مسرى الزئبق في حين يكون من الصعب إيجاد شروط ملائمة لإرجاعها على مسار صلبة. من أجل فهم التحليل الفولط أمبيرومتري، نأخذ مثالاً على ذلك محلول يحتوي على أيونات الرصاص pb^{2+} فإننا نحصل على المنحني البولاروغرافي كما في الشكل رقم (53)



الشكل رقم (53) المنحني البولاروغرافي

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

ويسمى بالمنحني البولاروغرافي، نلاحظ في الرسم أربع مناطق مميزة:

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

2- **المنطقة B:** نلاحظ صعود الرسم حيث يصبح الكمون المطبق قريبا من بداية كمون الارجاع للأيون pb+2، اذ يحدث التفاعل التالي: $pb^{2+} + 2\ e^- \leftrightarrow pb(Hg)$

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

3- **المنطقةC:** نلاحظ انحدار التيار حيث يتناقص تركيز أيونات pb^{2+} في طبقة المحلول القريبة من المستوى، أي أن المحلول يصبح فقيراً بأيونات. pb^{2+}

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

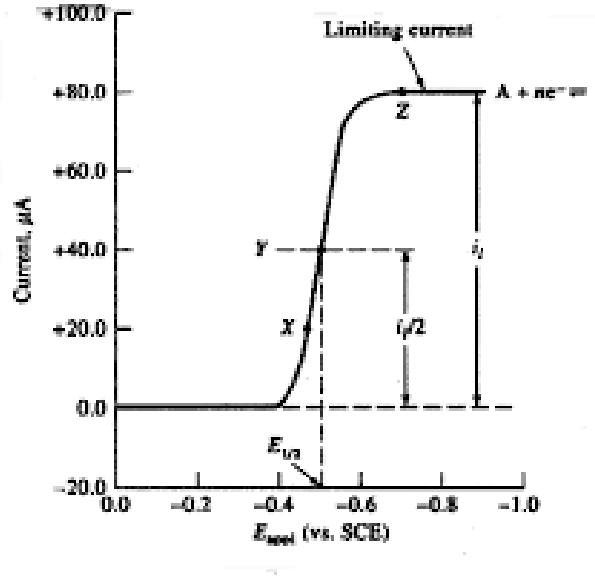
يعكس المنحني البولاروغرافي العلاقة بين شدة التيار الحاصل والكمون المطبق على الخلية الكهروكيميائية.

4-11-3-أنواع منحنيات التحليل الاستقطابي:

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

a-المنحني الكلاسيكي

يعد كمون نصف الموجة $E_{1/2}$ ميزة هامة وهو يقابل نصف تيار النفوذ الحدي $I_{d1/2}$ وهو مميز لكل عنصر لذا يستخدم في التحديد النوعي.كما يوضح ذلك الشكل رقم (54).



الشكل (54) المنحني البولاروغرافي الكلاسيكي

كما أن تيار النفوذ يتناسب مع تركيز المادة المراد تحليلها والذي يستخدم في التحديد الكمي و يعطى بالعلاقة التالية $i_d = KC$

b- المنحني التفاضلي

إن كمون القمة يقابل كمون نصف الموجة ويستخدم في التحليل النوعي,كما أن ارتفاع القمة يتناسب مع تركيز الشوارد المدروسة ويستخدم في التحليل الكمي.

4-11-4- العوامل المؤثرة في التحليل الاستقطابي:

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

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

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

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

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

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

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

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

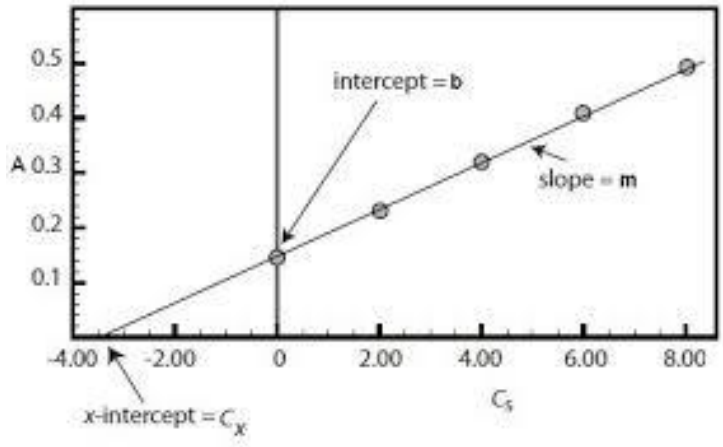
d) **تأثير الادمصاص** : يؤدي ادمصاص بعض المواد على سطح المسرى الى نقصان السطح الفعال لهذا المسرى وتخميل التفاعلات الكيميائية مما يؤدي الى نقصان قيم تيار النفوذ الاشباعي

4-11-5- طرق حساب الكمية في التحليل الاستقطابي: توجد عدة طرق أهمها:

١- طريقة الإضافات القياسية:

تعد هذه الطريقة الأكثر شيوعاً وتتم بالشكل التالي:

تضاف عدة محاليل قياسية تحوي تراكيز متتالية C_1,C_2,C_3,C_4 الى العينة المجهولة التركيز C_x ، ثم يقاس شدة تيار النفوذ الاشباعي di بعد كل إضافة وتمثل القيم الناتجة بيانياً ($i= f (Cd_i)$ فنحصل على خط مستقيم يقطع محور العينات و امتداده يقطع محور السينات في الجهة السالبة ونقطة تقاطعه مع هذا المحور تمثل تركيز المادة المجهولة كما في الشكل (55)

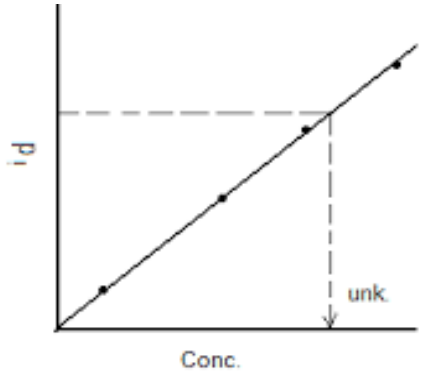


الشكل (55) المنحني العياري بالإضافات القياسية

٢- طريقة المنحني القياسي:

تجري هذه الطريقة بالشكل التالي: تحضر عدة محاليل عيارية مختلفة التركيز من المادة المطلوب تحديد تركيزها، ثم يقاس تيار النفوذ الحدي لكل محلول على حدة وذلك في ظروف التجربة نفسها، بعد ذلك يرسم الخط البياني بين تيار النفوذ الحدي والتركيز، ثم يقاس تيار النفوذ الحدي للمحلول المدروس وتحدد بعدها قيمة التيار على محور التيار ثم يرسم مستقيم مواز لمحور التركيز، ومن نقطة التقاطع مع الخط البياني يرسم مواز لمحور التيار فيقطع محور التركيز في نقطة تعبر عن تركيز المادة المجهولة. كما في الشكل (56)

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



الشكل (56) المنحني القياسي للمادة المدروسة

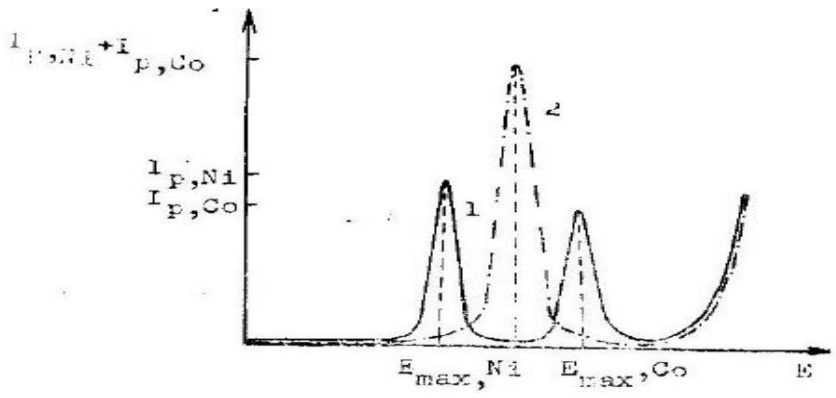
4-11-6- سلبيات التحليل الاستقطابي:

1- إن استخدام تيار ترسيب أكبر من تيار النفوذ الإشباعي بالقيمة المطلقة يؤدي إلى صرف جزء من التيار على إرجاع المحل أو البروتون مما يسبب نقصان في كمية المعدن المترسب نتيجة لانطلاق الفقاعات الغازية من على سطح المسرى، وإن استخدام تيار ترسيب أقل من تيار النفوذ الإشباعي بالقيمة المطلقة يجعل الكمية المترسبة على المسرى لا تتناسب مع التركيز مما يفقد الطريقة جوهرها.

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

2-لنفرض أن كمون أكسدة الكوبالت وكمون أكسدة النيكل متقاربان جدا ، فهذا سيؤدي إلى ظهور قمة واحدة تدل على أكسدة مجموع النيكل والكوبالت بينما يمكن تحديد كل من النيكل والكوبالت بالتحليل الفولط أمبيرومتري التراكمي في كمون ثابت حيث نطبق كمون يوافق ترسيب النيكل خلال الزمن الثابت في المرة الأولى. فنحصل على قمة مصعديه تدلنا على النيكل ثم نطبق كمونا للترسيب يوافق ترسيب كل من النيكل والكوبالت خلال الزمن الثابت. ونحصل على قمة مصعديه تدلنا على مجموع النيكل الكوبالت وبطرح كمية النيكل من المجموع نحصل على كمية الكوبالت.

فإذا رسمنا المنحنيات الفولط أمبيرومترية المصعدية للراسب حصلنا على **قمتين** الأولى تدلنا على النيكل والثانية تدلنا على الكوبالت انظر الشكل رقم (57):

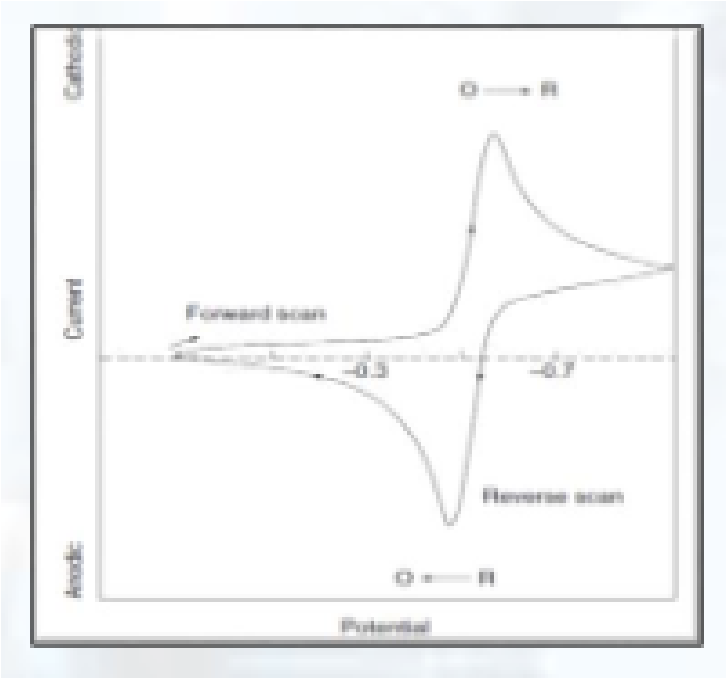


الشكل (57) المنحني الفولط أمبير ومتري المصعدي للنيكل والكوبالت

4-11-7- أقسام الطرائق الفولط مترية إلى:

1- الطريقة الحلقية Cyclic Voltammetry (CV):

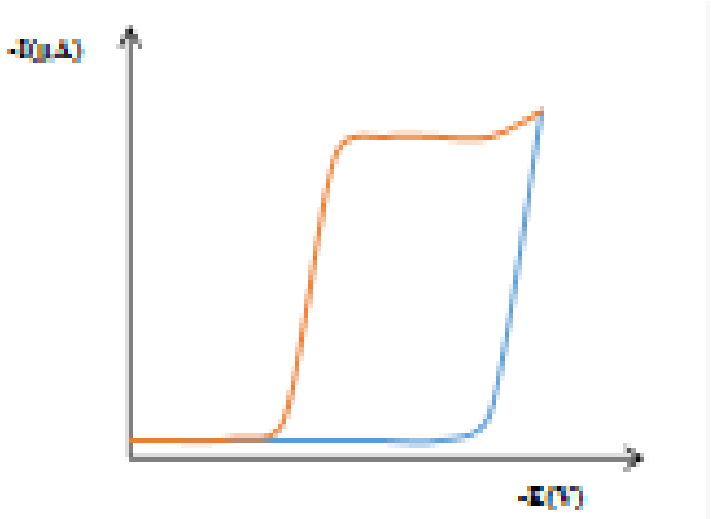
تستخدم من أجل دراسة حركية العمليات المسروية ولتحديد طبيعتها وساطية أم غير وساطية، عكوسة أم غير عكوسة وتستخدم بشكل أساسي للتعرف على السلوك الكهركيميائي للجملة المدروسة بهذه الطريقة نستطيع معرفة عدد المواد الفعالة كهركيميائياً عن طريق عدد الإشارات الظاهرة ويمكن أن يدل عدد الإشارات على عدد المراحل التي أرجعت فيها المادة وتكون القمة الآنودية والكاتودية متقابلتين (جملة عكوسة).كما في الشكل رقم (58)



الشكل (58) المنحني الفولط أمبير ومتري الحلقي

2- الطريقة المباشرة: Direct Voltammetry

وهي شبيهة ببولاروغرافية التيار المستمر. كما هو واضح بالشكل (59)



الشكل (59) المنحني الفولط أمبير ومتري المباشر

3- الطريقة التراكمية:

طريقة التعرية الآنودية الفولط مترية Anodic Stipping Voltammetry (ASV)

وطريقة التعرية الكاتودية الفولط مترية Cathodic Stipping Voltammetry (CSV)

تتم هذه الطريقة على مرحلتين:

المرحلة الأولى يتم تجميع أو تراكم المادة المراد تعيينها على سطح المسرى عند كمون وزمن محددين.

المرحلة الثانية :مرحلة التعرية أو الانحلال يتم فيها تهدئة المحلول ومن ثم أكسدة أو إرجاع ما تم تجميعه على سطح المسرى وظهور الإشارة التحليلية .وتستخدم لتعيين تراكيز منخفضة جداً غير ممكن تعيينها في الطريقة المباشرة. M (10^{-8}-10^{-12})

ملاحظة

إن المسرى العامل في كافة طرائق التحليل الفولط أمبيرومترية يكون في حالة استقطاب دائم أي يوجد تيار محسوس في دارته وهذا التيار المسجل هو التيار المعبر عن جريان العملية المسروية وتتغير قيمته تبعاً لتغيير الكمون من جهة وتركيز المادة الفعالة من جه أخرى وهو الإشارة التحليلية المعتمدة

بخلاف الطريقة الكمونية التي تكون قطبية المسرى العامل قريبة من الصفر أي التيار شبه معدوم لماذا؟ لأننا نتعامل مع عمليات مسروية عكوسة (جمل عكوسة) حيث يكون التيار

الناجم عن أكسدة العامل المرجع يساوي التيار الناجم عن إرجاع العامل المؤكسد ويعاكسه في الإشارة لذلك يكون التيار شبه معدوم.

مسألة بولاروغرافية

لدى تعيين كل من الرصاص والنحاس في عينة من المياه بالطريقة البولاروغرافية استخلصت الشوارد المذكورة من ثلاث أخيذات حجومها (50, 100, 150 mL) بمستخلص عضوي مناسب، حيث استخلصت الأخيذة الأولى مرتين متتاليتين بحجم من المستخلص العضوي قدره (5mL) في كل مرة، استخلصت الأخيذة الثانية مرتين متتاليتين بحجم من المستخلص العضوي قدره (10mL) في كل مرة، استخلصت الأخيذة الثالثة ثلاث مرات متتالية بحجم من المستخلص العضوي قدره (10mL) في كل مرة، وحددت الخلاصات العضوية واستردت الشوارد المستخلصة من الطور العضوي إلى طور مائي حجمه (10)، ثم نقل الطور المائي العائد لكل أخيذة إلى خلية بولاروغرافية تحوي 20mL من نترات البوتاسيوم المعتمدة ككهرليت داعم وسجلت تيارات النفوذ الحدية العائدة لكل عنصر فكانت على النحو التالي (4.788, 3.188, 1.600 μ A) للنحاس وكانت (59.655, 39.970, 19.885 μ A) للرصاص.

وكانت معادلات المنحنيات العيارية بين تيار النفوذ الحدي وتراكيز الشوارد المأخوذة بواحدة M/L من الشكل:

$I_d= 2.50 \cdot 10^{3+}C_{Cu}^{2+}$, $I_d= 2.00 \cdot 10^{4+}C_{Pb}^{2+}$ المطلوب:

1- احسب وسطي محتوى عينة المياه من شوارد النحاس والرصاص مقدراً بواحدات mg/L مع العلم أن الأوزان الذرية للعناصر (M_{cu}= 63.546, M_{Pb}= 207.19 g/mol)

2- لماذا لجأنا إلى عملية الاستخلاص قبل التعيين بالطريقة البولاروغرافية، ولماذا أعيد الاستخلاص مرة أخرى إلى الطور المائي قبل إدخال العينات إلى الخلية البولاروغرافية.

أولاً حساب وسطي محتوى شوارد النحاس في عينة المياه:

من نص المسألة أعطي معادلة الخط البياني وبالتالي نستفيد منها بأخذ الميل الوسطي

$$I_d= 2.50 \cdot 10^{3+}C_{Cu}^{2+}$$

بالمقارنة $m=2.50\ \mathbf{10}^{3+}$

حساب التركيز الأصلي للشوارد من العلاقة:

$$C_X= \frac{I_{d1}}{\bar{m}} \times \frac{n}{l}$$

حساب وسطي محتوى شوارد النحاس في عينة المياه:

$$C_{X1}= \frac{1.600}{2.50 .10^{3+}} \times \frac{3}{5} = 3.84. 10^{-4}M \times 63.546 = 0.02440\ g/L = 24.402\ mg/L$$

$C_{X2}= \frac{3.188}{2.50\ .10^{3+}}\times \frac{3}{10}$ = $3.826.10^{-4}$M $\times 63.546$=0.02431 g/L= 24.313 mg/L

$C_{X3}= \frac{4.788}{2.50\ .10^{3+}}\times \frac{3}{15}$ =$3.8304.10^{-4}$M$\times 63.546$=0.024341 g/L=24.341 mg/L

وبالتالي وسطي محتوى العينة من النحاس $\overline{CX}$=24.351mg/L

RSD%= 0.1922

$\boldsymbol{\delta}$x=0.1162

حساب وسطي محتوى شوارد الرصاص في عينة المياه:

$C_{X1}= \frac{19.885}{2\ .10^{4+}}\times \frac{3}{5}$ = $5.9655.\ 10^{-4}$M$\times 207.19$=0.123599 g/L= 123.599 mg/L

$C_{X2}= \frac{39.970}{2\ .10^{4+}}\times \frac{3}{10}$= $5.9955.\ 10^{-4}$M$\times 207.19$=0.12422 g/L= 124.220 mg/L

$C_{X3}= \frac{59.656}{2\ .10^{4+}}\times \frac{3}{15}$ = $5.9656.10^{-4}$M$\times 207.19$=0.123601 g/L= 123.601 mg/L

وبالتالي وسطي محتوى العينة من الرصاص $\overline{CX}$=123.80 mg/L

RSD%= 0.289

$\boldsymbol{\delta}$x=0.888

الطلب الثاني: لجأنا إلى عملية الاستخلاص المسبق قبل التعيين بالطريقة البولاروغرافية وذلك لفصل العناصر المراد تعيينها عن بقية مكونات العينة الأخرى، والتي يمكن أن تشوش على عملية التعيين. ولتركيز آثار العناصر المراد تعيينها بحيث تصبح قابلة للتعيين بالطريقة البولاروغرافية. وأعيد الاستخلاص إلى الطور المائي وذلك لاستبعاد الطور العضوي الذي يعيق عملية التعيين بالطريقة البولاروغرافية، ولأن الكهرليتات المعتمدة في الطريقة البولاروغرافية هي

4-11-8-مقارنة الطريقة البولاروغرافية بالطريقة الكمونية :انظر الجدول رقم (2)

الجدول رقم (2) مقارنة الطريقة البولاروغرافية بالطريقة الكمونية

الطريقة البولاروغرافية	الطريقة الكمونية
1-الإشارة التحليلية المعتمدة هي تيار النفوذ الحدي الناتج عن أكسدة أو إرجاع المادة الفعالة (I_d) ويكون وحيد القيمة.	1-الإشارة التحليلية المعتمدة هي الكمون التوازني للمسرى العاملE_{eq} ويكون وحيد القيمة ويقع عادة بين كمون بداية أكسدة العامل المرجع وكمون بداية إرجاع العامل المؤكسد.
2-المسرى العامل في حالة استقطاب دائم والتيار المار في الخلية محسوس القيمة وفي	2-المسرى العامل عديم الاستقطاب (ضعيف القطبية) والتيار المار في الخلية شبه معدوم

معظم الأحيان يكون خامل كهركيميائياً.	وفي معظم الأحيان يكون فعال كهركيميائياً.
3- الخلية البولاروغرافية: هي خلية كهرليتية تستهلك القدرة الكهربائية من مصدر خارجي ولا تنتجها لأن العملية المسروية قسرية.	3- الخلية الكمونية: هي خلية غلفانية تنتج القدرة الكهربائية ولا تستهلكها لأن العملية عكوسة.
4- تستخدم في الجمل العكوسة واللاعكوسة.	4-تستخدم في الجمل العكوسة.
5- يمكن تعيين أكثر من عنصر أومركب شريطة أن يكون هناك فرق محسوس في كمونات بداية الأكسدة والإرجاع لهذه العناصر.	5- لا يمكن تعيين أكثر من عنصر أو مركب (في بعض الحالات النادرة يمكن تعيينها في المعايرات الحجمية).

4-11-9-مقارنة بين التحليل الاستقطابي والتقنيات الأخرى:انظر الجدول رقم (3):

الجدول رقم (3) مقارنة بين التحليل الاستقطابي والتقنيات الأخرى

التحليل الاستقطابي	**للتقنيات الأخرى**
المواد المحللة	فقط لتحليل المعادن.
المركبات العضوية (كل مادة قابلة للأكسدة أو الإرجاع)	
قطع الغيار والكلفة رخيصة	مرتفعة
تقنية غير تدميرية ويمكن الاستفادة من العينة لعدة مرات.	معظمها تدميرية وليس جميعها

الفصل الخامس

طرائق التحليل الكروماتوغرافية

5-1- تعريف الكروماتوغرافية: بحسب الاتحاد العالمي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC) بأنها طريقة فيزيائية لفصل المركبات عن طريق توزعها مابين طورين لايمتزجان الاول ساكن والآخر متحرك وبالتالي طريقة لفصل المركبات اعتماداً على اختلاف ثوابت توزعها مابين طورين ،الأول طور متحرك يمارس على المواد فعل الجر، والثاني طور ساكن يؤخر حركتها ويمارس عليها فعل الاحتفاظ، وتحدث عملية الفصل نتيجة لمرور المواد مع الطور المتحرك خلال حبيبات الطور الساكن، وتحت تأثير الفعلين المتنافسين السابقين تتقدم المركبات بسرعات مختلفة مما يؤدي الى فصلها عن بعضها البعض.

5-2- تصنيف الطرائق الكروماتوغرافية

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

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

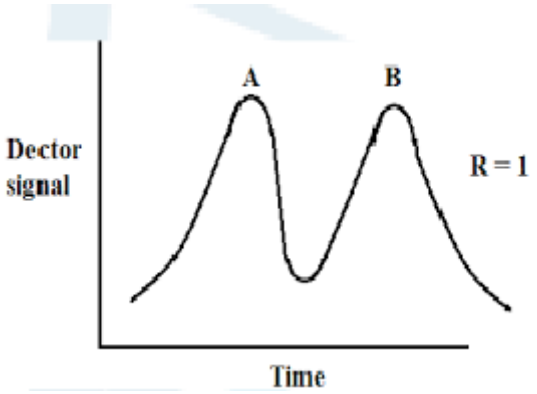
5-3-المعاملات الأساسية في الكروماتوغرافيا

سنتعرف على أهم المقادير الأساسية المرتبطة بالتفريق، والانتشار، إضافة إلى مفهوم كل من زمن الاحتفاظ، وحجم الاحتفاظ، كما سنوضح أهم الشروط التي تؤدي إلى زيادة كفاءة العمود الكروماتوغرافي في عملية الفصل.

5-3-1- فعالية الفصل Efficiency of Separation

تتعلق عملية فصل المركبات بوساطة الكروماتوغرافيا بعاملين أساسيين، أحدهما يمثل الاختلاف في زمن التملص (الاستبقاء) (elution time) بين المناطق، فكلما كان الفاصل الزمني أطول،

كان فصل المركبات أفضل. وثانيهما ينحصر في عرض القمم (peaks)، فكلما كانت القمم أعرض، كانت عملية الفصل أسوأ. الشكل رقم (60) يوضح تداخل عصابتين بدرجات مختلفة للتفريق. فمن أجل التحليل الكمي للفصل يكون التفريق أكبر من 1.5



الشكل رقم (60) فصل مزيج من مادتين

5-3-2-التفريق (التباين)

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

تتعلق القياسات العامة لعرض القمة بما يلي:

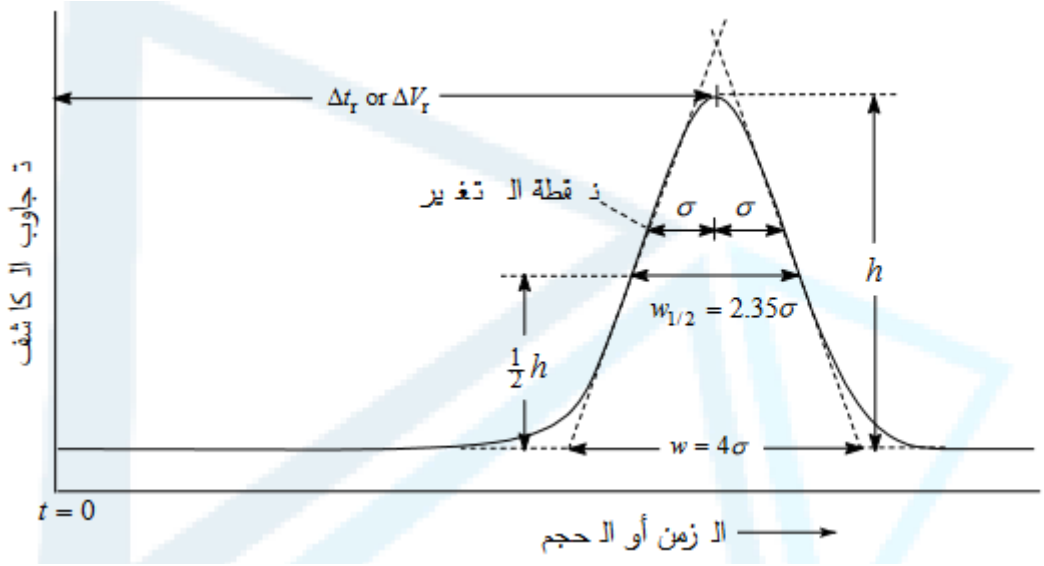
(1) النطاق (المسافة) $w_{1/2}$ المقيس عند منتصف طول القمة، الذي تساوي نصف ارتفاع قمة العصابة.

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

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

$$(\text{resolution}) = \frac{\Delta t}{w} = \frac{\Delta V}{w}$$

حيث تمثل Δt أو ΔV المسافة الفاصلة بين عصابتين (في واحدة الزمن أو الحجم)، أماw فتمثل العرض المتوسط للعصابتين في واحدة متوافقة إن العرض المقيس عند القاعدة موضح في الشكل (61).



الشكل (61) يوضيح كيفية قياس w و$w_{1/2}$ من الكروماتوغرام

مثال: تتمتع العصابة ذات زمن امتلاصsec 407 بعرض عند القاعدة يساوي s 13. أما العصابة المجاورة المنتشرة عند فاصل زمنيs 424 فتتمتع بعرض يساوي s 16. المطلوب تحديد التفريق بين هاتين العصابتين:

$$\text{(resolution)} = \frac{\Delta t}{w} = \frac{424-407}{1/2(13+16)} = 1.17$$ الحل

5-3-3- الانتشار Diffusion

يزداد عرض قمة المادة المذابة في أثناء حركتها عبر العمود الكروماتوغرافي. وتحقق القمة الضيقة (الحادة) جداً، المطبقة عند مدخل العمود، الحالة المثالية، وفي حالات أقل مثالية، تصبح القمة غير متناظرة.

يُعدّ الانتشار أحد الأسباب الأساسية لتعريض القمة.

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

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

يُدعى ثابت التناسب (D) معامل الانتشار

حيث نُلاحظ أن الانتشار في السوائل أبطأ بـ10^4 مرات من الانتشار في الغازات

5-3-4- ارتفاع الصفائح: قياس فعالية العمود

إذا تحركت المادة المذابة على مسافة x بسرعة تدفق خطي u_x (m/s) فإن الزمن اللازم لعبور العمود يساوي $t=a/ u_x$.

يمكن تحسين قدرة العمود على فصل المركبات في المزائج بوساطة تقليل ارتفاع الصفيحة، نلاحظ أن العمود الفعال يتمتع بصفائح نظرية أكثر مما هو عند العمود غير الفعال. وتمتلك المواد المذابة المختلفة التي تعبر العمود نفسه ارتفاعات صفائحية مختلفة، لأنها تمتلك معاملات انتشار مختلفة. حيث يتأرجح ارتفاع الصفيحة من0.1 mm~إلى1 mm في الكروماتوغرافيا الغازية، بينما يبلغ حوالي10 µm~في طريقة كروماتوغرافيا السائلة.

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

$$N=\frac{L}{H} = \frac{L_X}{\sigma^2} = \frac{L^2}{\sigma^2} = \frac{16L^2}{W^2}$$

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

$$N= =\frac{16t^2}{W^2} = \frac{t^2}{\sigma^2} =$$

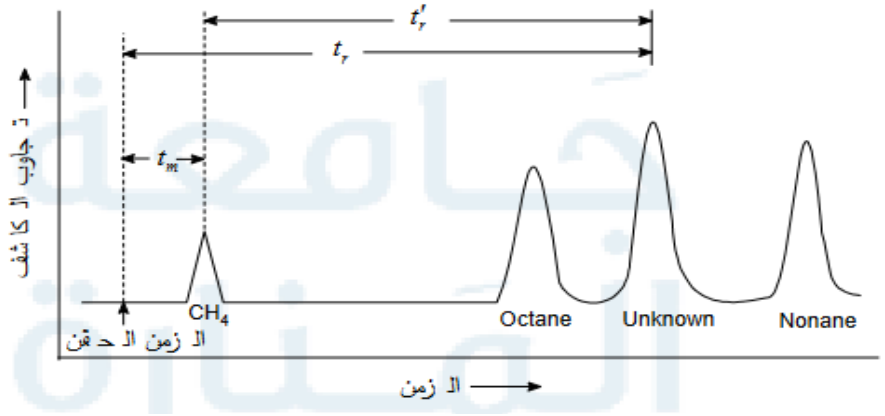
مثال :تحديد عدد الصفائح :إن زمن احتباس المادة المذابة يساوي 407 sec ، وإن العرض عند القاعدة 13 sec، وطول العمود يساوي 12.2m. أوجد عدد الصفائح وارتفاع الصفيحة

الحل:

$$N= =\frac{16\times407^2}{13^2} = 1.57,\ H=\frac{L}{N} = \frac{12.2m}{1.57\times10^4}= 0.78mm$$

5-3-5 الكروماتوغرام: Chromatogram

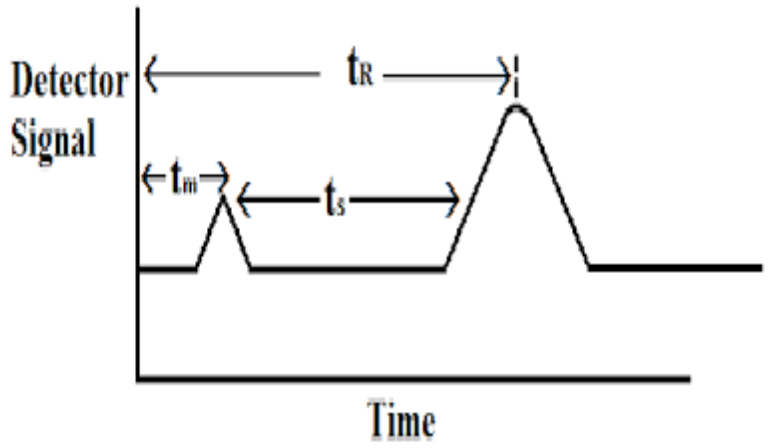
يمكن اكتشاف المواد المذابة المتملصة من العمود الكروماتوغرافي ، بوساطة الكواشف المختلفة. يمثل الكروماتوغرام مخططاً، يوضح علاقة الكاشف كتابع لزمن الإمتلاص. يوضح الشكل (62) كيف يمكن الكشف عن مزيج من الأوكتان، والنونان، ومادة مجهولة مفصولة بوساطة الكروماتوغرافيا الغازية. يمثل زمن الاحتفاظ t_r من أجل كل مركب الزمن اللازم لإمتلاص قمة ما، من لحظة الحقن، حتى ظهور رأس القمة. وهو مرتبط بحجم الاحتفاظ retention Volume، V_r الذي يمثل حجم الطور المتحرك اللازم لإمتلاص قمة ما من لحظة الحقن وحتى ظهور رأس قمة الامتلاص



الشكل(62) مخطط الكروماتوغرافيا الغازية الذي يبين قياس أزمنة الاحتفاظ.

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

ويعرف زمن الاحتفاظ المعّدل (adjusted retention time) من أجل المادة المنحلة، بأنه الزمن الإضافي اللازم لكي تعبر المادة المنحلة طول العمود كما هو واضح بالشكل رقم (63).



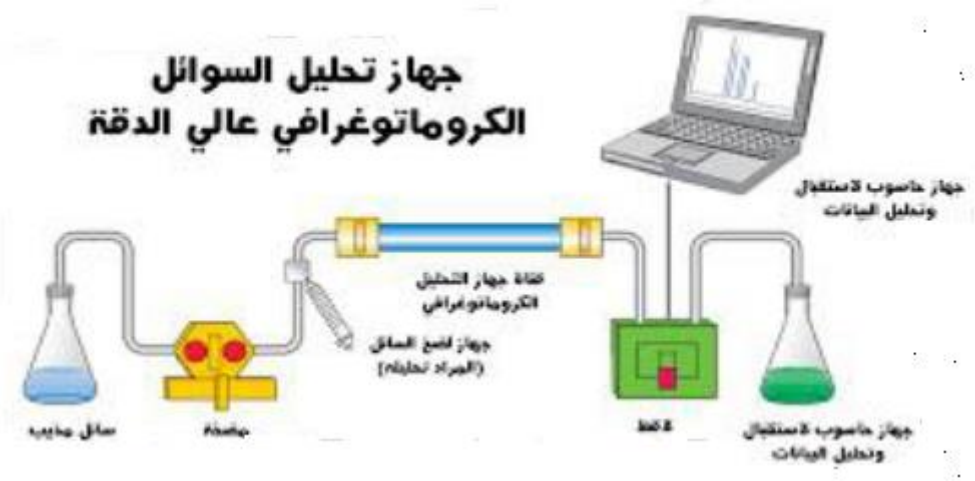
الشكل (63) زمن امتلاص قمتين

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

5-4- الكروماتوغرافيا السائلة ذات الضغط العاليHPLC :

يستخدم في الطرائق الكروماتوغرافية العمودية السائلة التقليدية عمود ذو قطر كبير نسبياً، كما أن معدل سريان الطور المتحرك المناسب والذي يعطي كفاءة فصل جيدة تحت هذه الظروف بطيء نسبياً. لهذا تستغرق عملية الفصل زمناً طويلاً قد يصل إلى عدة ساعات كما أن جمع المكونات وتحليلها قد يستغرق ساعات إضافية ولهذا فكر الباحثون في تطوير الطرائق الكروماتوغرافية العمودية السائلة وتوصلوا إلى الطريقة التي تسمى الكروماتوغرافية السائلة ذات

الضغط العالي والتي تسمى أحيانا ذات السرعة العالية أو ذات الكفاءة العالية. انظر الشكل (64) الذي يبين جهاز الكروماتوغرافيا السائلة.



الشكل (64) جهاز الكروماتوغرافيا السائلة.

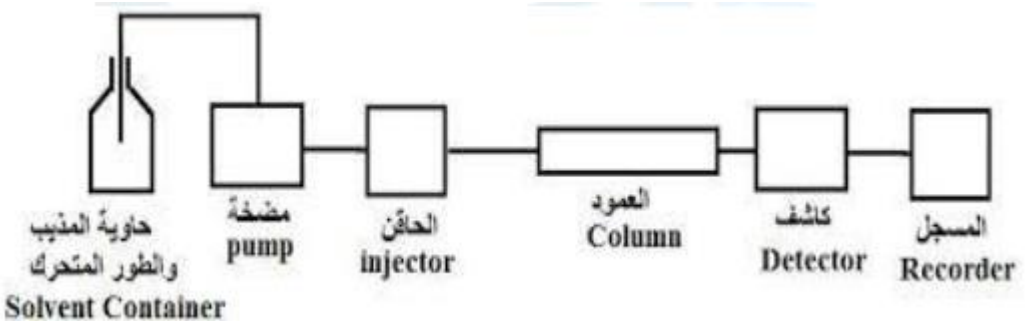
إن السبب الذي يجعل معدل السريان المناسب للطور المتحرك بطيئاً في الطرائق التقليدية هو أن معدل الانتشار في السوائل بطيئاً ويمكن زيادة هذا المعدل إما عن طريق رفع درجة الحرارة أو بشكل أفضل عن طريق تصغير المسافة التي تنتشر عبرها الجزيئات بين الطورين الثابت والمتحرك ويتم ذلك بواسطة استخدام حبيبات صغيرة جدا للطور الثابت واستخدام عمود ذو قطر صغير.

لهذا نجد أنه في الكروماتوغرافيا السائلة ذات الضغط العالي يستخدم عمود طويل (قد يصل طوله إلى متر وقطره إلى 3.1 مليمتر) من الحديد الصلب أو الزجاج المقاوم للضغط العالي، ومعبأ بحبيبات صغيرة من السليكا النفاذ أو الألومينا أو المبادل الصمغي العضوي (بالنسبة للطريقة الامتزازية) أو تكون هذه الحبيبات مغطاة بطبقة رقيقة من سائل (بالنسبة للطريقة التجزيئية).

بالنسبة للتطبيقات يمكن القول بشكل عام أن المواد ذات القطبية العالية يفضل فصلها باستخدام الطريقة التجزيئية أما المواد غير القطبية فتستخدم لها الطريقة الامتزازية وبين هذين الحدين يمكن استخدام أي من الطريقتين.

5-4-1- أقسام جهاز الكروماتوغر افيا السائلة:

يتألف جهاز الكروماتوغرافيا السائلة من أربعة أجزاء رئيسية كما هو بالشكل رقم (65).



الشكل (65) الأجزاء الرئيسية لجهاز الكروماتوغرافيا السائلة

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

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

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

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

5-4-2- ميزات الكروماتوغرافيا السائلة:

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

2- بإمكانية الفصل والقياس في زمن لا يتجاوز الدقائق.

5-4-3- طرائق تدفق الطور المتحرك في نظام التحليل HPLC :

1- التدفق المتساوي النسب: في هذه الطريقة يبقى الطور المتحرك نفسه نقياً أو مزيجاً بنفس النسبة من أول عملية الفصل الى آخرها وهنا نحتاج الى مضخة واحدة في الجهاز.

2- التدفق المتدرج : في هذه الطريقة يختلف تركيب ونسبة المزيج للطور المتحرك أثناء عملية الفصل بالتدريج بحسب خطة موضوعة ، وهذه الطريقة تستخدم للعينات التي تحتوي على

مركبات مختلفة القطبية بحيث تزداد القوة القطبية للطور المتحرك كي يستطيع اخراج المكونات الأكثر حجزاً على الطور الثابت.

- أما الأطوار المتحركة المستخدمة في HPLC فيمكن أن تكون:

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

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

ويبدأ التمليص عادة بمذيب غير قطبي لتخليص المركبات غير القطبية من العمود ثم تزداد درجة القطبيةالمذيب بالتدريج لتخليص المركبات ذات القطبية الأعلى من العمود وبصورة عامة تتحرك المركبات غير القطبية خلال العمود بشكل أسرع من المركبات القطبية ، هذا ويعتبر الوزن الجزيئي عاملا مهما جدا في تحديد عملية الفصل ، لذا فان المركبات غير القطبية ذات الأوزان الجزيئية الكبيرة ستتحرك خلال العمود بصورة أبطأ من مركب غير قطبي وزنه الجزيئي صغير ومن المحتمل أن يخرج من العمود مع بعض المركبات القطبية ،

5-4-4-شروط المذيب المستخدم كطور متحرك

يجب أن يملك الخواص التالية:

A – ألا تخرج المكونات من العمود بسرعة لأن ذلك لن يؤدي الى فصلها.

B – ألا تكون سرعة التخريج بطيئة لأن ذلك يؤدي الى الحصول على أزمنة استبقاء طويلة وتسبب تعريض القمة.

C – أن يكون المذيب خالي تماما من الشوائب التي لها درجة استقطاب تفوق درجة استقطابه مثل وجود الماء أو الأحماض أو الكحولات في الكلوروفورم أو وجود مركبات عضوية.

D – يجب عدم استخدام بعض المذيبات التي تتأثر كيميائياً عند استخدامها مع بعض المواد الصلبة التي لها خاصية امتزاز ، مثل الأسيتون الذي يتبلمر بواسطة الألومينا القاعدية.

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

5-4-5- الطور الثابت (الأعمدة في الكروماتوغرافيا السائلة HPLC):

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

تصنع عادة أعمدة ال HPLC باستخدام أنابيب فولاذية لا تصدأ أو من مادة الستانلس ستيل يتحمل الضغط العالي وبطول يتراوح بين 500 Cm – 20 وبقطر داخلي 10 mm – 1 تعبأ هذه الأنابيب بمادة الطور الثابت والتي تتراوح أبعاد جزيئاتها بين100 µm – 1.7

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

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

■يستخدم هلام السليكا ذات الفعالية الضعيفة في فصل المركبات التي تتمتع بقطبية عالية.

5-4-6-الاحتياطات التي يجب مراعاتها عند اختيار الطور الثابت:

A – عدم ذوبانه في المذيبات (الطور المتحرك).

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

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

D – مساحة سطح حبيباته كبيرة بالنسبة لحجمها.

5-4-7-الخصائص التي تستخدم لاختيار تقانة الفصل:

بشكل عام هناك ثلاثة خصائص أساسية في المركبات الكيميائية تستخدم لاختيار تقانة الفصل في HPLC ، هي:

a) القطبيةPolarity

b) الشحنة الكهربائية (Ion-exchange) Electrical Charge

c) الحجم الجزيئي Molecular Size

ملاحظة : بهدف تقليل القطبية تضاف مجموعات ، مثل(CN)- Cyano propyl silyl

5-4-8-التحليل الكيفي والكمي في الكروماتوغرافيا السائلة: HPLC

a) التحليل الكيفي: يتم انطلاقا من تحديد أزمنة الاحتفاظ أو حجوم الاحتفاظ للعينة المجهولة مقارنة مع العينات القياسية معلومة التركيز عند نفس شروط التجربة من طور ثابت وطور متحرك وسرعة تدفق ودرجة حرارة.....

يمكن أن تستخدم تقانات ال HPLC لعمليات الفصل الكيميائية التمهيدية ولكن هذه المناقشة

مقتصرة على طرائق الفصل ذات التحليل الكمي.

b) التحليل الكمي : يحقن حجم محدد من محلول عياري standard solution ذي تركيز محدد عدة مرات (معظم الطرائق المتعلقة بدستور الوصفات الدوائية تتطلب عادة خمس إلى ست حقن)

يحسب متوسط مساحة القمة average peak area للقمة موضوع البحث. ويحسب التركيز المجهول للحلالة عند مقارنة مساحة القمة للحلالة والمحلول العياري المدخلين والمفصولين بشكل مشابه ، يعرف هذا الاجراء بالتعيير الخارجي external calibration

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

عندما يحسب تركيز المجهول بالمقارنة بين الاستجابات النسبية للعياري وحقن الحلالة، عندئذ يعرف هذا بالتعيير الداخلي internal calibration يستخدم أحيانا ارتفاع القمة بدلاً من مساحة القمة.

5-4-9- طرائق التحليل الكمي:

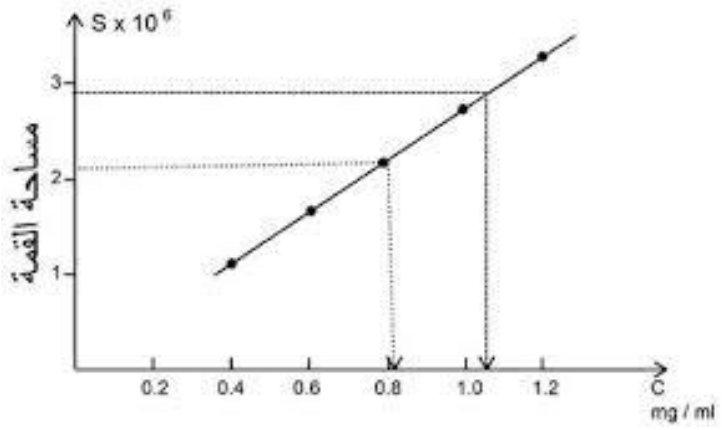
1- **طريقة المقارنة** Comparative Method :

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

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

2- **طريقة المنحني العياري** Standard Curve Method :

في هذه الطريقة نحضر عدداً من المحاليل العيارية بتراكيز مختلفة معلومة لكل حلالة من حلالات المزيج . لتكن تراكيز المحاليل العيارية من أجل الحلالة الأولى C_1 و C_2 و C_i ..... نرسم العلاقة $h = f(C)$ أو $S = f (C)$ ونستنتج تركيز الحلالة المجهولة من معرفة h_x أو السطح x_S الموافق للحلالة المدروسة ابتداء من المنحني العياري (يجب اختيار قيم تراكيز المحاليل العيارية ضمن المجال الخطي) كما في الشكل (66).

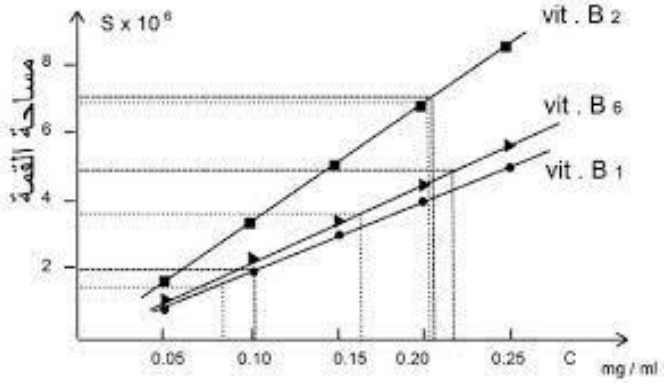


الشكل.(66) المنحني العياري

3- **طريقة المنحني العياري ذو المعيار الداخلي** Internal Standard Method:

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

نرسم المنحني العياري بين تراكيز المحاليل العيارية والارتفاع النسبي الموافق لقمة الارتفاع h_i للمحاليل العيارية على الارتفاع الموافق للمعيار الداخلي h_a أو السطح النسبي الموافق لقسمة السطوح الموافقة للمحاليل العيارية S_i على السطح الموافق للمعيار الداخلي S_a ، ثم نستنتج قيمة تركيز العينة المجهولة من معرفة النسبة h_x / h_a أو النسبة S_x/S والتي توافق قمة الارتفاع أو السطح الموافق للمعيار الداخلي كما في الشكل (67)



الشكل (67) المنحني العياري ذو المعيار الداخلي.

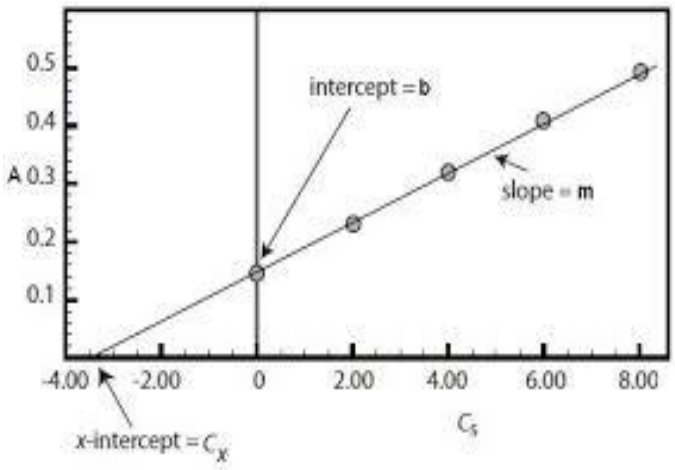
4- طريقة الإضافات القياسية standard addition method :

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

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

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

كذلك يمكن إجراء إضافات على محلول العينة ويقاس الامتصاص بعد كل إضافة ثم ترسم العلاقة بين الامتصاص والكميات المضافة حيث نحصل على خط مستقيم وبتمديده يتقاطع مع محور التركيز، فنحصل على التركيز المطلوب كما يبين الشكل (68).



الشكل (68) طريقة المنحني العياري بالإضافات القياسية

5-4-10- تحضير العينة Sample Preparation:

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

اذ يتم تحضير العينة في العديد من التحاليل بإذابة وزن أو حجم معلوم من العينة، وتمديد المحلول للوصول الى التركيز المناسب للتحليل. بالرغم من ذلك فقد يتطلب تحضيراً شاملاً للعينة اذا كان مطلوباً الاشتقاق قبل الوضع بالعمود يطبق من أجل زيادة الحساسية ، أو لإحداث النوعية ، أو لفصل المماكبات الضوئية ، ومن ناحية أخرى ، فانه يطبق من أجل التقليل أو التخلص من إجراءات التنظيف المعقدة والغالية الثمن . ستعمل عادة الاستخلاص بالطور الصلب (solid phase extraction) باستخدام خرطوشات (cartridges) صلبة مناسبة من أجل تنظيف العينات الحيوية.

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

5-4-11- تطبيقات الكروماتوغرافيا السائلة:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

d) تنقية وفصل المركبات الموجودة في شكل مزائج.

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

f) يمكن تتبع تفاعلات الاصطناع بوساطتها.

5-5-الكروماتوغرافيا الغازيةGas chromatography :

5-5-1- مقدمة نظرية:

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

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

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

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

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

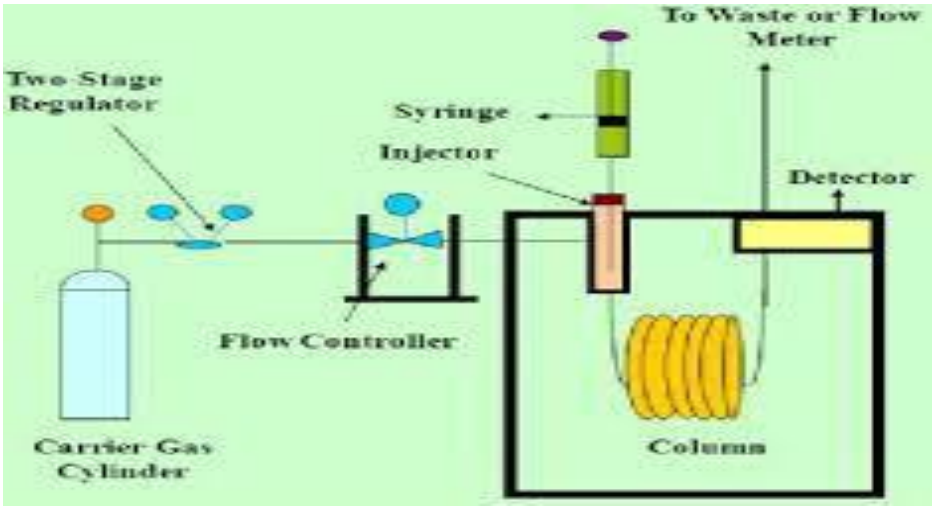
الشكل رقم (69) جهاز الكروماتوغرافيا الغازية.

5-5-2- مبدأ الكروماتوغرافيا الغازية:

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

5-5-3- أجزاء جهاز الكروماتوغرافيا الغازية السائلة:

يتألف من الأجزاء التالية كما في الشكل رقم (70)



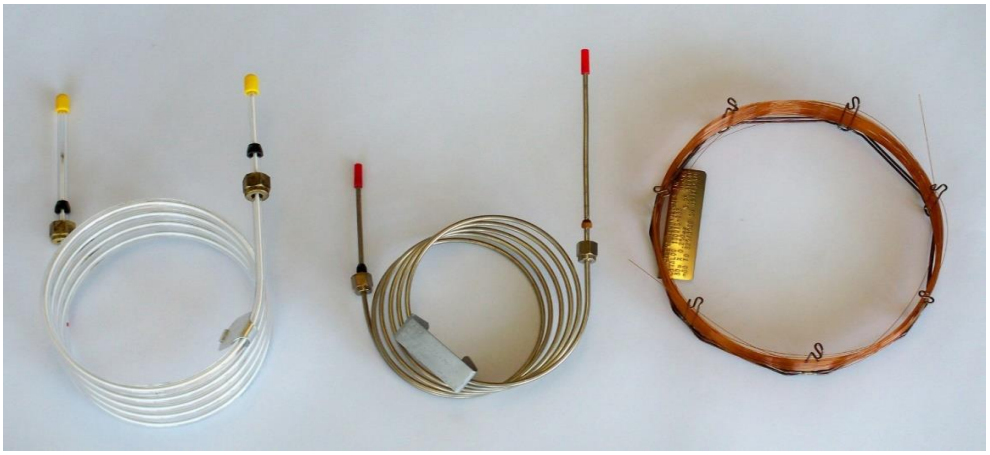
الشكل رقم (70) الأجزاء الرئيسية لجهاز الكروماتوغرافيا الغازية.

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

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

C – **العمود الكروماتوغرافي** : يثبت العمود داخل الفرن مغلق عند درجة الحرارة المناسبة ويوجد نوعين من الأعمدة المستخدمة أحداهما يسمى العمود المعبأ التقليدي الذي يملئ بحبيبات المادة الصلبة المساعدة المطلية بطبقة رقيقة من السائل الثابت ويصنع غالبا من الحديد الصلب وبالنسبة للمواد التي تتفاعل مع الحديد الصلب يصنع عمود من الزجاج. أما النوع الثاني فيسمى بالأعمدة الشعرية وهي عبارة عن أنبوب طويل من الزجاج 100m-25 أو من المعدن .يشترط

في العمود المعبأ أن يكون الطور الثابت ثابتاً حرارياً وغير متطاير عند درجة الحرارة المستخدمة وأن لا يتفاعل مع مكونات العينة.يبين الشكل (71) نماذج للأعمدة المستخدمة



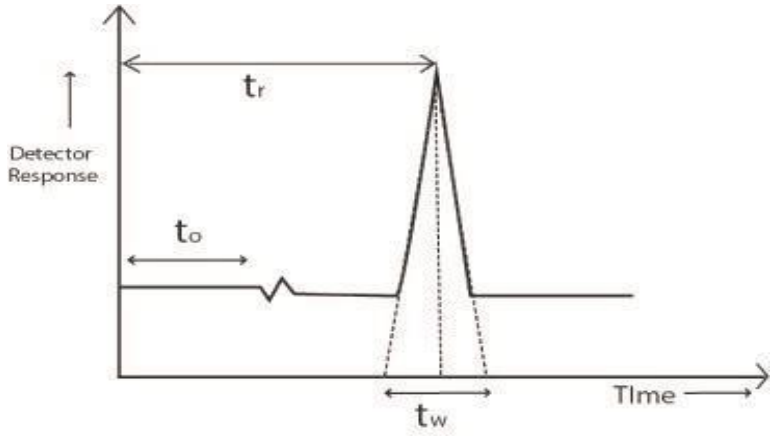
الشكل (71) نماذج للأعمدة المستخدمة

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

5-5-4-تطبيقات الكروماتوغرافيا الغازية:

a) التحليل الكيفي:

يمكن الكشف عن نوع المركبات المفصولة إما عن طريق مقارنة زمن الاستبقاء R_t للقمة الناتجة عن المركب بزمن استبقاء مادة مقاسة تحت نفس الظروف يبين الشكل (72) زمن الاستبقاء للقمة المفصولة.



الشكل (72) زمن الاستبقاء للقمة المفصولة

b) التحليل الكمي:

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

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

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

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

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

e) تستخدم هذه الطريقة في تحليل:

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