الجمهورية العربية السورية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة حماة
كلية الصيدلة

Syrian Arab Republic
Ministry of Higher Education
and Scientific Research
Hama University
Faculty of Pharmacy

د.فاديا الحاج حسين
د.شهامة عدي

التحليل الآلي (Qualitative analysis)

وهي الطرق التي تعتمد على الصفات الفيزيائية والكيميائية للمادة وعلى استخدام الآلات والأجهزة لتحديد نوع وكمية المادة بدقة عالية وتشمل الصفات الفيزيائية والكيميائية (الكثافة ، اللون ، معامل الانكسار ، التوصيلية الكهربائية ، انبعاث الضوء امتصاص الضوء ، ...) من هذه الطرق نذكر الطرق الضوئية – الطرق الكهربائية – الطرق الكروماتوغرافية البولارومتر(قياس انحراف الضوء المستقطب)–قياس معامل الانكسار وغيرها .....

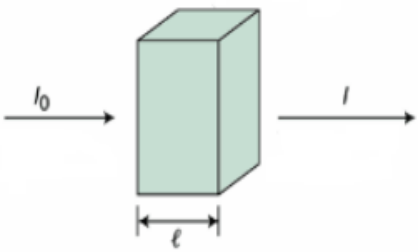
طرق التحليل الضوئي Optical methods of analysis

تعتبر طريقة الامتصاص الجزيئي للطيف المرئي والفوق بنفسجي من اكثر الضوئية استعمالا للتحديد النوعي والكمي في الكيمياء التحليلية والسريرية والصيدلية والمختبرات البيئية وتعتمد هذه الطريقة على امتصاص المادة(بالحالة الذرية او الجزيئية) لجزء من الاشعة المسلطة عليها بحيث تتناسب كمية الاشعة الممتصة طرداً مع تركيز المادة

العلاقة بين الامتصاصية و النفاذية والتركيز(قانون بيير–لمبرت Beer–Lambert's law):

يعبر قانون لامبرت على أنه عند تسليط ضوء شدته I_0 على محلول ذو تركيز ثابت C عند طول موجة محدد λ فإن مقدار الامتصاص يتناسب طردا مع سماكة طبقة نفوذ الضوء ℓ (المسار الضوئي) التي تمتص الضوء، كما هو موضح في الشكل

كما اعتبر قانون بير أن مقدار الضوء الممتص يتناسب طردا مع تركيز المادة المدروسة C عند ثبات سماكة طبقة نفوذ الضوء ℓ.



امتصاص الضوء عبر خلية القياس

Dr.Fadia Alhaj Hussien

د.فاديا الحاج حسين د.شهامة عدي

عند دمج القانونين نحصل على قانون "بير– لمبرت" الذي ينص على أن امتصاصية الضوء تتناسب طرديا مع التركيز C وسماكة طبقة النفوذ ℓ

$$A = \varepsilon.\ell.\ C$$

كما تمثل الامتصاصية اللوغاريتم العشري لحاصل قسمة شدة الاشعاع الضوئي الوارد I_0 على شدة إشعاع الضوء النافذ **It** ،كما هو مبين بالعلاقة التالية $A = \log I_0 /$ **It** وبالتالي

$$A = \log I_0 / \mathbf{It} = \varepsilon.\ell.\ C$$

حيث A :الامتصاصية I_0 :شدة الشعاع الوارد **It** :شدة الشعاع النافذ.

ε معامل الامتصاص الجزيئي و وحدته $L.\ mol^{-1}.cm^{-1}$ ، وهو عامل تحديد نوعي للمادة عند طول موجة محدد.

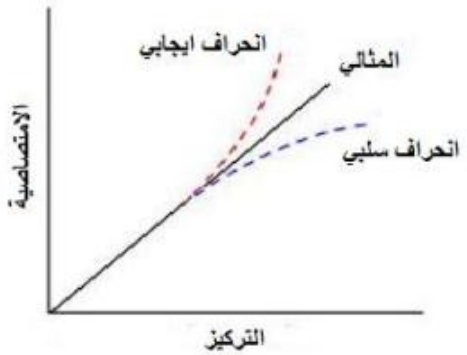
C تركيز المادة بوحدة mol/L

ℓ سماكة الخلية (طبقة النفوذ) بوحدة cm ،يمكن التعبير عن الامتصاصية بدلالة النفوذية T

بالعلاقة $A = -\log T$

حيث تعطى النفوذية T بالعلاقة **T= It/Io**

وفقا لبير– لمبرت تتناسب الامتصاصية طرديا وبشكل خطي مع التركيز، لكن ضمن مجال معين من التراكيز، ويختلف هذا المجال من مادة لأخرى، يبدأ بعدها الخط البياني بالانحراف



العلاقة الخطية لقانون بير– لامبرت والانحراف عنه.

Dr.Fadia Alhaj Hussien

د.فاديا الحاج حسين د.شهامة عدي

يعود سبب الانحراف عن الخطية في قانون بير– المبرت لعدة عوامل بعضها متعلق بالجهاز المستخدم كعدم ثبات المصدر الضوئي، استخدام فتحة ضوئية واسعة نسبيا تسمح بمرور شعاع الغير مرغوب فيه، وعوامل أخرى متعلقة بالمحلول وظروف التجربة والتي نذكر منها حجب جزء من الضوء في المحاليل المركزة نسبياً والتشرد بالمحاليل شديدة التمديد، التأثيرات المتبادلة بين جزيئات المادة المنحلة او بينها وبين المذيب ، تغير درجة الحرارة، قيمة درجة الحموضة pH للوسط. نظرا لهذا القصور بقانون بيير لامبرت يطبق فقط على المحاليل الممددة نسبيا حيث تكون هذه التداخلات مهملة

جهاز الامتصاص الجزيئي في المجالين فوق البنفسجي والمرئي

Uv/vis spectrophotometry

جهاز التحليل الطيفي الضوئي في المجالينUV-VIS (spectrophotometer)

هو مقياس طيفي يعمل ضمن المجالين المرئي وفوق البنفسجي، يتألف الجهاز من الأقسام الرئيسية الآتية:

1– المنبع (المصدر) الضوئي :ويختلف تبعاً لنوع الأشعة:

في مجال ال UV: تعد لمبة الهيدروجين أو لمبة الديتيريوم أو لمبة بخار الزئبق من أكثر المصادر شيوعاً للحصول على هذا النوع من الأشعة.

في مجال VIS,IR: تعتبر لمبة التنغستين من أفضل المصادر للأشعة المرئية والأشعة تحت الحمراءالقريبة.

Dr.Fadia Al Hussien

د.فاديا الحاج حسين د.شهامة عدي

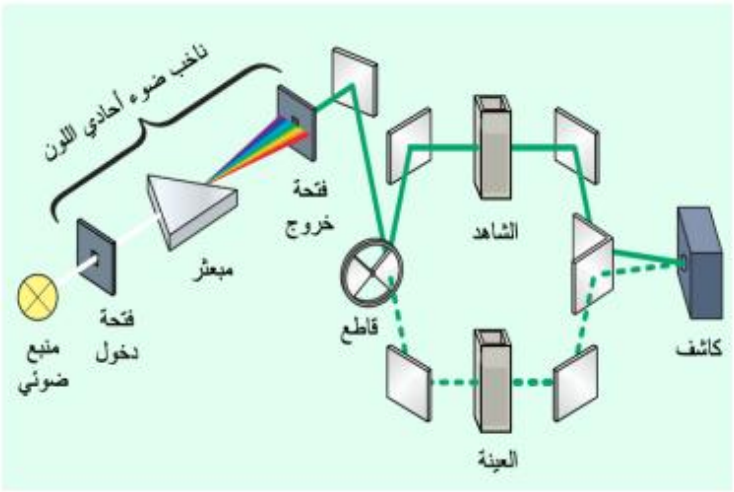
موحد طول الموجة (λ selector): وظيفة هذا الجزء من الجهاز فصل الأشعة الساقطة عليه حسب طول موجتها.

خلية العينة (cell sample):تستخدم الخلايا المصنوعة من الزجاج عند التحليل في المجال المرئي أما في المجال فوق البنفسجي فتستخدم خلايا مصنوعة من الكوارتز.

الكاشف Detector يستعمل لقياس كمية الضوء الخارجة من خلية العينة(الساقطة عليه) وعادة يحول الكاشف الشدة الضوئية إلى إشارة تحليلية وهو خلية كهرضوئية. وبشكل عام تكون معظم الأجهزة موصولة بالحاسوب.

هناك نوعان من الأجهزة :جهاز التحليل الطيفي أحادي الحزمة :لقد قل استخدام هذا النوع، لأنه يتطلب إجراءات أكثر من ضبط للجهاز بالنسبة لمحلول ال (Blank) أثناء العمل.

-**جهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة** :بهذا النوع توجه الحزمة الضوئية بالتتابع نحو خلية العينة المدروسة ونحو خلية ال Blank ، حيث توجد مرآة دوّارة.

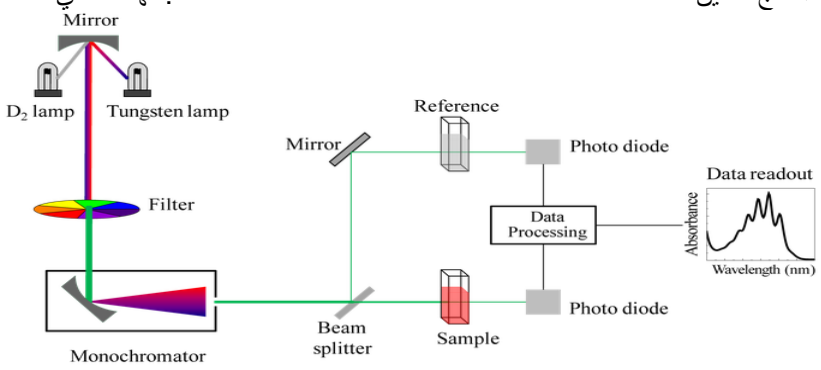


جهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة [1].

Dr.Faria Alhaj Hussien

د.شهامة عدي

د.فاديا الحاج حسين

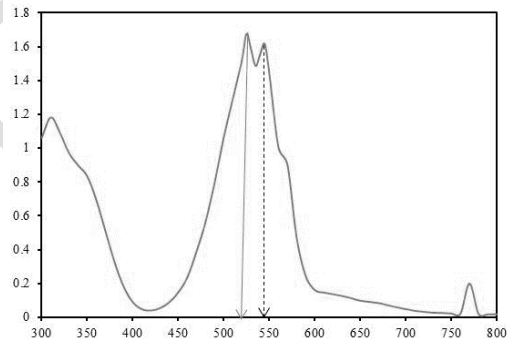


مخطط يوضح أجزاء جهاز التحليل الطيفي الضوئي ثنائي الحزمة

يستعمل هذا الجهاز من اجل التحديد النوعي والكمي للمواد المختلفة

التحديد النوعي:

تحدد المواد المختلفة نوعياً من خلال سحب طيفها ومقارنة عصابات الامتصاص مع مرجع الطيوف للمواد فمثلاً يمتلك برمنغنات البوتاسيوم عصابتي امتصاص عند الموجتان التاليتين : عصابة عظمى عند طول الموجة 525nm تليها عصابة أصغر منها عند 545nm فإذا سحبنا طيف لمادة ما بين 200–800nm ووجدنا أن الطيف يحوي على نفس عصابات الامتصاص وبنفس الشكل قلنا أن هناك برمنغنات في المحلول المدروس.



لكن أحياناً لا نستطيع تمييز هوية المادة من خلال مرجع الطيوف عندما تكون متداخلة مع مواد أخرى وتكون قيم عصابات الامتصاص قريبة جداً لذلك نلجأ لطرائق طيفية أخرى للتحديد النوعي

التحديد الكمي من أجل التحديد الكمي للمادة المراد تحليلها نقوم بما يلي:

Dr Fadia Alhaj Hussien

د.فاديا الحاج حسين د.شهامة عدي

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

2- نجري المسح الطيفي لتحديد طول موجة المتصاص 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 أصول

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

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

يتم اجراء 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.

عند اجراء عملية التحليل في المجال UV(200-400nm) نستخدم خلايا الكوارتز لأنها لا تمتص أشعة UV بينما في عند الد ا رسة في المجال VIS(400-800nm) يمكن استخدام الخلايا الزجاجية.

اذا كانت المادة ملونة فهي يعني قطعا انها تمتص الاشعاع الكهرطيسي بالمجال المرئي الا ان ذلك لا يعني انها لاتمتص الاشعاع في مجال مافوق البنفسجي حيث ان بعض المواد الملونة يكون لها ايضا عصابة امتصاص بالمجال فوق البنفسجي واذا كانت المادة شفافة فقطعا ليس لها عصابة امتصاص بالمجال المرئي لكن يمكن ان تمتص في مجال UV ويكون لها عصابة امتصاص ويمكن ان لاتمتص

تقسم طرائق التحليل بواسطة مطيافية الامتصاص الجزيئي إلى:

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

Dr.Fadia Alhaj Hussien

د.فاديا الحاج حسين د.شهامة عدي

طريقة تكوين مركب ماص : اذا 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. .

طرائق طيفية غير مباشرة : بأكسدة المادة المراد تحليلها بمادة يسبب ارجاعها تغير لوني

القسم العملي : الطرائق الطيفية المباشرة : دراسة طيف الامتصاص الجزيئي لمحلول برمنغنات البوتاسيوم في المجال المرئي

الهدف من التجربة :

1- التعرف على طيف البرمنغنات ضمن المجال (400-600)nm

2- تحديد المجال الخطي للبرمنغنات

3-قياس تركيز عينة مجهولة من البرمنغنات

تحضير سلسلة عيارية للعينات

لدينا المحلول الاصلي (الام) من البرمنغنات الذي تركيزه1000 mg/L نحضر منه محلول العمل ذو التركيز100 mg /L وذلك انطلاقا من المحلول الام حيث يتم التحضير في دورق سعة 100 مل ولحساب الحجم اللازم من المحلول الام نطبق قانون التمديد العام

$$(C.V)_{befor} = (C.V)_{after} \longrightarrow (1000 \ . \ V) = (100 \ .100)$$
$$V = 10ml$$

ننقل 10 مل من المحلول الام 1000 mg/L الى دورق سعة 100 مل ونتمم حتى العلام بالماء المقطر وبذلك نكون قد حضرنا محلول العمل

لتحضير السلسلة العيارية هنالك طريقتان لتحضير السلسلة العيارية

الطريقة المباشرة: وهي اقتطاع الحجم اللازم لتحضير كل تركيز انطلاقاً من محلول العمل فإذا كانت السلسلة المراد تحضيرها هي

Dr.Fadia Alhaj Hussien

Syrian Arab Republic
Ministry of Higher Education
and Scientific Research
Hama University
Faculty of Pharmacy

الجمهورية العربية السورية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة حماة
كلية الصيدلة

د.فاديا الحاج حسين
د.شهامة عدي

(2.5, 5, 10, 20)mg/l في دورق 100 مل

(C.V)befor = (C.V)after

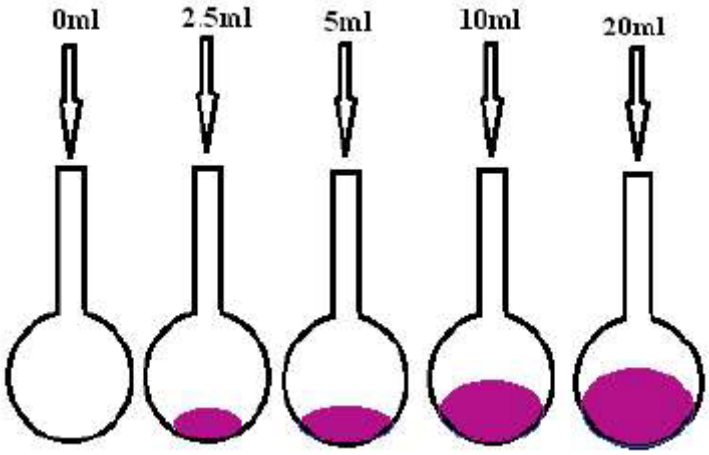
(100×V) = (20×100) V= (20×100)/100

V=20ml

ننقل 20 مل من محلول العمل الى دورق سعة 100 مل ونتمم حتى العلام بالماء المقطر

ولتحضير التركيز الثاني 10mg/l في دورق 100 مل نحتاج الى 10 مل من محلول العمل ذو التركيز (100mg/L) ونتابع كما هو موضح بالجدول والشكل ثم نتمم بالماء المقطر حتى العلام فنحصل على السلسلة المطلوبة

Cmg/L	2.5	5	10	20
Vml	2.5	5	10	20



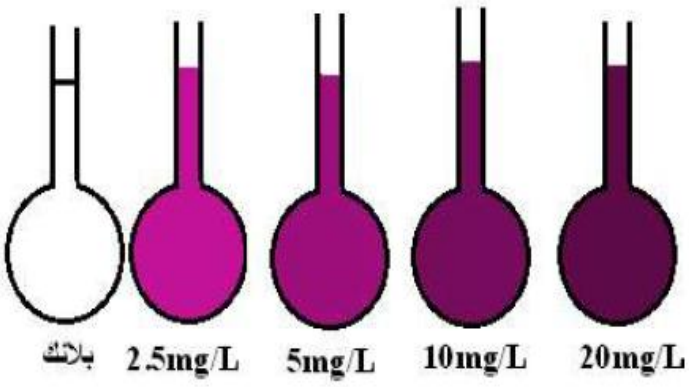
Dr.Farid Hussien

Syrian Arab Republic
Ministry of Higher Education
and Scientific Research
Hama University
Faculty of Pharmacy

الجمهورية العربية السورية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة حماة
كلية الصيدلة

د.فاديا الحاج حسين

د.شهامة عدي



طريقة التمديد:تعتمد هذه الطريقة على تحضير اعلى تركيز في السلسلة ثم تمديد هذا المحلول ففي مثالنا السابق نحضر تركيز 20mg/L بأخذ 20ml من محلول العمل الى دورق سعة 100مل انطلاقا من التركيز 20mg/L نطبق قانون التمديد العام

$$(C.V)_{befor} = (C.V)_{after}$$

$$\rightarrow (20\times V) = (10\times 100);\ V = 50ml$$

أي نأخذ 50 مل من المحلول ذي التركيز20mg/L الى دورق 100 مل ثم نتمم حتى العلام بالماء المقطر ولتحضير تركيز 5mg/L في دورق 100مل انطلاقا من التركيز 10mg/Lنطبق قانون التمديد العام

$$(C.V)_{befor} = (C.V)_{after}$$
$$(10\times V) = (5\times 100)$$
$$V = 50ml$$

ولتحضير تركيز 2.5mg/L في دورق سعة 100 مل انطلاقا من التركيز 5mg/L نطبق قانون التمديد العام

$$(C.V)_{befor} = (C.V)_{after}$$
$$(5\times V) = (2.5\times 100)$$
$$V = 50ml$$

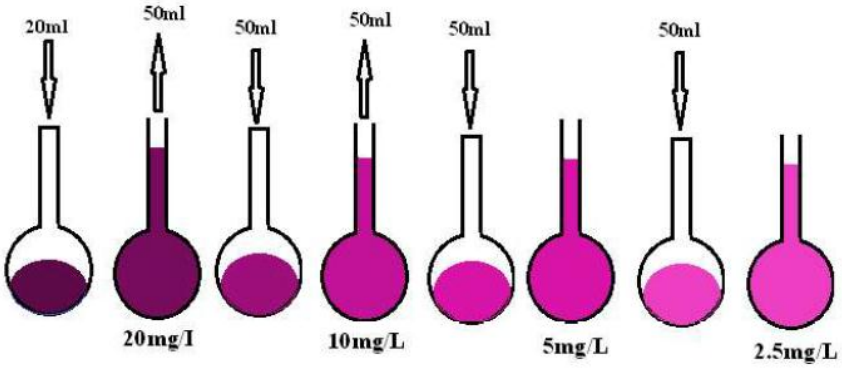
Dr.Fadia Al-Haj Hussien

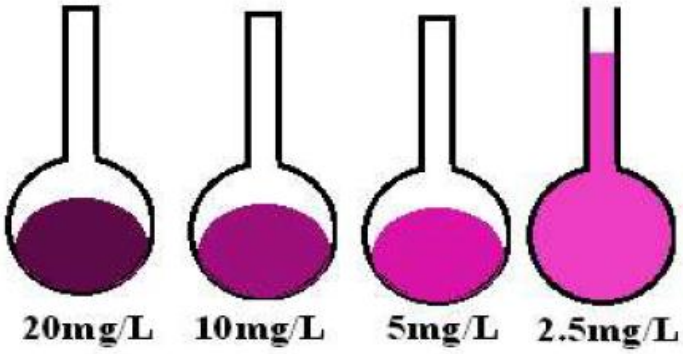
Syrian Arab Republic
Ministry of Higher Education
and Scientific Research
Hama University
Faculty of Pharmacy

الجمهورية العربية السورية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة حماة
كلية الصيدلة

د.شهامة عدي

د.فاديا الحاج حسين





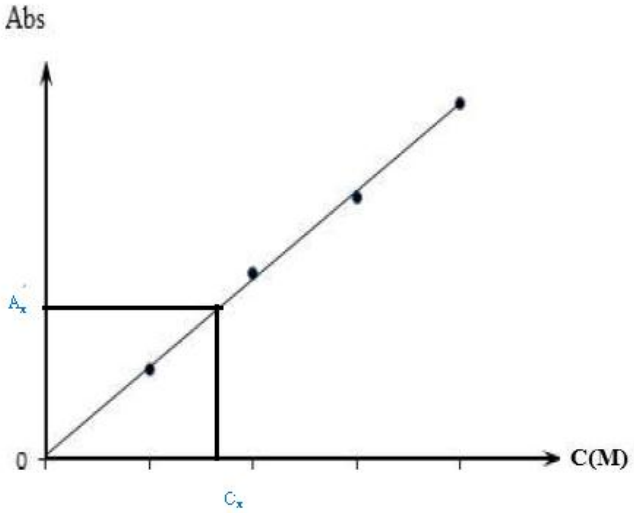
الدراسة الطيفية: تجري عملية المسح الطيفي لأحد التراكيز وذلك بتغيير طول الموجة ضمن المجال (400 600)nm وقياس الامتصاصية عند كل طول موجة ثم نرسم العلاقة بين الامتصاصية بدلالة طول الموجة فنحصل على الطيف الخاص بالبرمنغنات وعلى طول الموجة الأعظمي

رسم المنحني العياري : نثبت طول الموجة عند قيمةλ_{max} ونقيس امتصاصية التراكيز بدءا من اصغر تركيز حتى اعلى تركيز

Cmg/L	2.5	5	10	20
A				
m=A/C				
∑m/4 =				

Dr Fadia Al-Hussien

د.فاديا الحاج حسين
د.شهامة عدي



$$A = \epsilon . C . \ell = \epsilon . \ell . C$$

$\epsilon . \ell =$ الميـــــــل

بعد إيجاد معادلة الخط البياني من السلسلة العيارية نقوم بتحضير العينة ونقيس قيمةالامتصاصية العائدة A_x لها ثم نعوض قيمة A_x في معادلة الخط ونوجد تركيز العينة المجهولةC_x

Dr.Fadia Alhaj Hussien