

# الكيمياء الالية

د. علي عبد الرزاق عبد الواحد

## مفردات المنهج :

- مبادئ التحليل الضوئي
- الأجهزة المستخدمة في التحليل الضوئي
- امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والمرئية
- الأشعة تحت الحمراء
- الامتصاص والانبعث الذري
- التفلور والتفسفر

## المصادر :

- طرق التحليل الالبي / د. فتحي أحمد عبيد
- اساسيات التحليل الالبي / ج2 / د. زهير متي قصير
- طرائق وتقنيات حديثة في التحليل الكيمياءى الالبي / د. جميل موسى ضباب / 2013 .
- . Instrumental method of chemical analysis. GW Ewing
- Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission. 2nd /  
L.H.J. Lajunen.

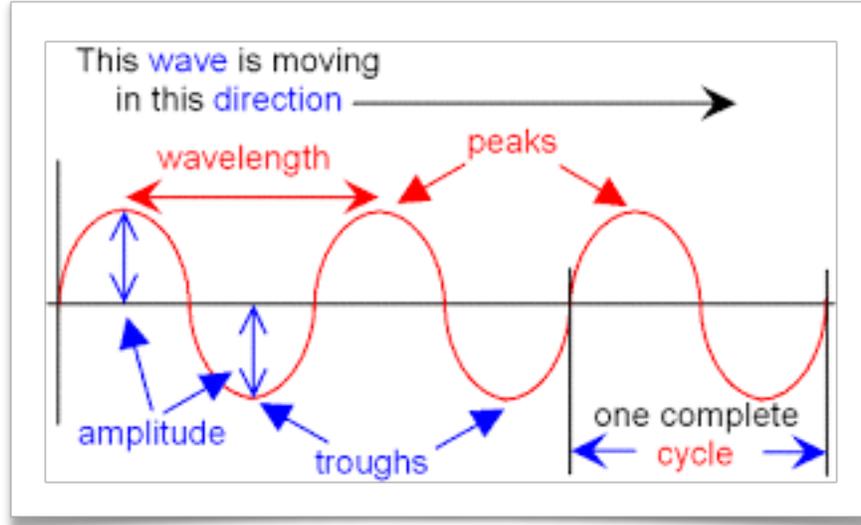
## مواعيد الامتحانات الشهرية :

- 
-

## الفصل الأول / مبادئ التحليل الضوئي :

### - الطول الموجي ( $\lambda$ ) Wave Length :

وهو عبارة عن المسافة بين قمتين متجاورتين لموجة في حزمة شعاعية ، كما مبين في الشكل التالي :



amplitude = سعة الموجة

peak = قمة الموجة

trough = قعر الموجة

ويقاس بالوحدات التالية :

Micrometre ( $\mu\text{m}$ )  $\rightarrow$  ( $1 \mu\text{m} = 10^{-6}\text{m}$ )

Nanometre (nm)  $\rightarrow$  ( $1 \text{nm} = 10^{-9}\text{m}$ )

Angstrom ( $\text{A}^\circ$ )  $\rightarrow$  ( $1 \text{A}^\circ = 10^{-10}\text{m}$ )

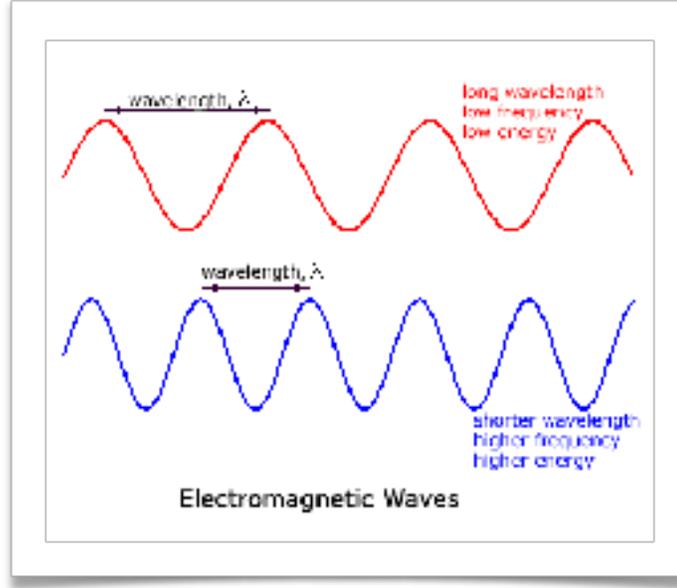
- التردد (v) Frequency :

هو عدد الموجات او الذبذبات في الثانية الواحدة ، ويقاس بوحدة الهيرتز ( $\text{Hz (sec}^{-1}\text{)}$  والذي يساوي دورة واحدة في الثانية .

- العدد الموجي (v) Wave number :

وهو عدد الموجات او الذبذبات في السنتيمتر الواحد أي ان وحدة قياسه هي  $\text{cm}^{-1}$  حيث ان :

$$v = 1/ \lambda(\text{cm})$$



- الاشعة الكهرومغناطيسية Electromagnetic Radiation :

هي نوع من أنواع الطاقة لها طبيعة موجية wave nature وطبيعة جسيمية particle

nature وتقاس سرعة الاشعة الكهرومغناطيسية بالقانون التالي :

$$c = \lambda v = 3 \times 10^8 \text{ m/sec}$$

وهي تساوي سرعة الضوء في الفراغ حيث ان الضوء هو حالة من حالات الاشعة الكهرومغناطيسية.

أما طاقة الاشعة الكهرومغناطيسية فيمكن حسابها بالقانون التالي :

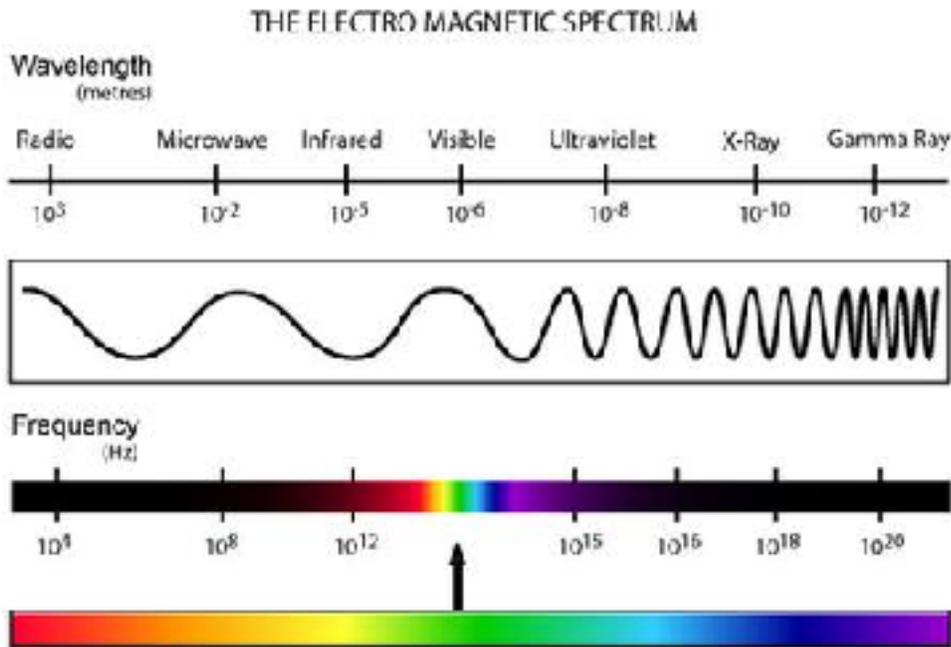
$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

$h = \text{Planck's constant} = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J.sec}$

### - الطيف الكهرومغناطيسي Electromagnetic Spectrum :

هو المدى الكلي للإشعاعات الكهرومغناطيسية بجميع تردداتها ، ابتداءً من الاشعة الراديوية وصولاً

الى اشعة كاما وكما موضح بالشكل :



العمليات الذرية أو الجزيئية	المنطقة (الاشعة)	الطول الموجي (الحدود)
<b>Nuclear spin orientation transition</b> انتقال الاتجاه المغزلي النووي	<b>Radio Wave</b>	<b>30cm - 1mm</b>
<b>Molecular Rotation</b> دورانات جزيئية	<b>Micro Wave</b>	<b>1mm - 0.025mm</b>
<b>Molecular Transition</b> أهتزازات جزيئية	<b>Infra Red</b>	<b>0.025mm - 750nm</b>
<b>Outer Electron Shell Transition</b> أنتقال الكتروني في المدار الخارجي	<b>Visible</b>	<b>750nm - 400nm</b>
<b>Outer Electron Shell Transition</b> أنتقال الكتروني في المدار الخارجي	<b>Ultraviolet</b>	<b>400nm - 2nm</b>
<b>Inner Electron Shell Transition</b> أنتقال الكتروني في المدار الداخلي	<b>X-Ray</b>	<b>2nm - 10<sup>-2</sup> nm</b>
<b>Nuclear Transition</b> تحويل نووي	<b>Gama-Ray</b>	<b>10<sup>-2</sup> nm - 10<sup>-4</sup> nm</b>

- أمتصاص وانبعث الاشعة الكهرومغناطيسية :

## Absorption and Emission of Electromagnetic Radiation

ان عملية أمتصاص الاشعة الكهرومغناطيسية تتضمن انتقال الذرات او الجزيئات التي يتكون منها النموذج من مستويات الطاقة المستقرة **ground state** الى مستويات الطاقة المثارة **excited state** وهذا الارتفاع في مستوى الطاقة يساوي الطاقة الممتصة ( $h\nu$ ) ، وتحدث عملية الامتصاص بفعل ثلاث انواع رئيسية من الانتقالات وهي :

- الانتقالات الدورانية **rotational transition**

- الانتقالات الاهتزازية **vibrational transition**

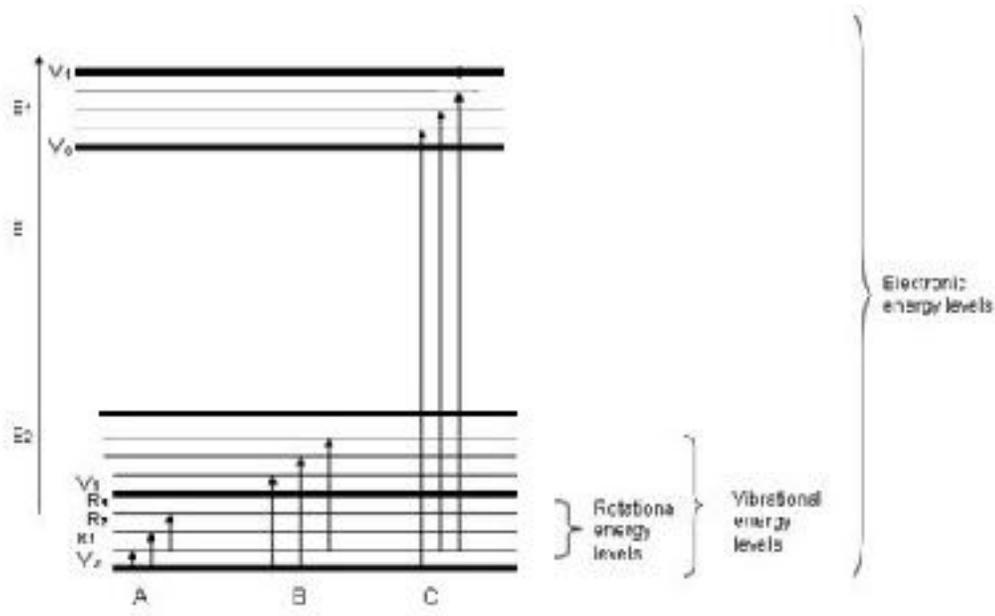
## - الانتقالات الالكترونية electronic transition

ان الطاقة اللازمة لحدوث هذه الانتقالات تكون حسب الترتيب التالي :

**electronic transition > vibrational transition > rotational transition**

← زيادة الطاقة

فالانتقالات الدورانية النقية مثلاً يمكن حدوثها في حدود طاقة واطئة جداً (الاطوال الموجية طويلة) حيث تقع ضمن مناطق أشعة المايكرويف او المنطقة تحت الحمراء البعيدة حيث ان الطاقة تكون غير كافية لتسبب انتقالات اهتزازية او الكترونية بينما تحتاج الانتقالات الاهتزازية طاقة اعلى فتكون عادة في منطقة تحت الحمراء القريبة ، اما الانتقالات الالكترونية فتحدث عند طاقة عالية ايضاً (في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية) . كما موضح في المخطط المبسط التالي :



سنركز في هذا الموضوع على الانتقالات الالكترونية لكونها تحدث في المنطقة المرئية وفوق

البنفسجية .

## الانتقالات الالكترونية Electronic Spectra :

عند مرور الضوء المتعدد الموجات (الضوء الأبيض) خلال مادة فأن المادة تمتص قسماً من الأطوال الموجية في حين تسمح لبقية الأطوال الموجية بالمرور خلالها دون ان تتأثر وان هذه الأطوال الموجية العابرة تُرى بهيئة لون يدعى باللون المكمل **complementary** الى اللون الممتص .

الجدول التالي يبين الألوان الممتصة والألوان المتممة مع الأطوال الموجية المقابلة لها :

Wave length absorbed (nm)	Absorbed colour	Transmitted colour (complement)
380-450	Violet	Yellow - Green
450-495	Blue	Yellow
495-570	Green	Violet
570-590	Yellow	Blue
590-620	Orange	Green - blue
620-750	Red	Blue - Green

لذلك فان المواد تظهر بلون معين ، وكمثال على ذلك فأن محلول البرمنكنات ذات اللون البنفسجي تظهر بهذا اللون وذلك لان اعلى امتصاص لها يتحقق عند الطول الموجي **525 nm** تقريبا والذي يقع ضمن اللون الأخضر من اللون المرئي ، أي انها تمتص اللون الأخضر وتعكس اللون البنفسجي .

تحدث الانتقالات الالكترونية في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية نتيجة امتصاص المجاميع

الفعالة الموجوده في المركب الى الاشعة المسلطة وان هذه الانتقالات تكون بالانواع التالية :

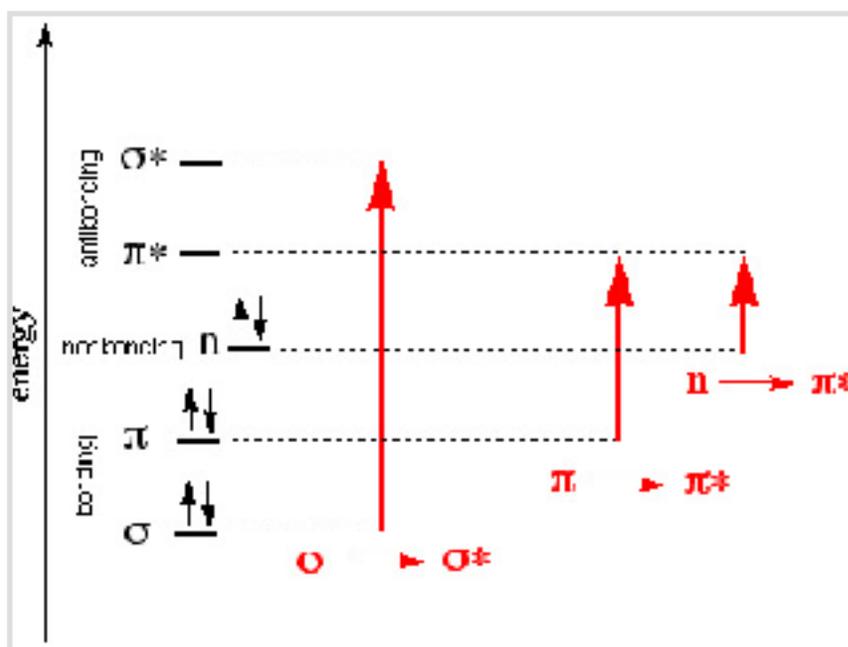
$\pi \rightarrow \pi^*$  : تحدث عادةً في مجموعة (-C=C-)

$n \rightarrow \pi^*$  : تحدث عادةً في مجاميع (-C=O) , (-C=N-) , (-C=S) وتتطلب طاقة أقل من الانتقال السابق.

$\sigma \rightarrow \sigma^*$  : تحدث عادةً في مجاميع (-C-C) , (-C-H) وهذا النوع يتطلب طاقة عالية جداً (طول موجي واطئ / أقل من 200nm) أي في المنطقة فوق البنفسجية البعيدة أو التي تدعى بالمنطقة فوق البنفسجية الفارغة vacuum ultraviolet.

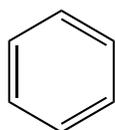
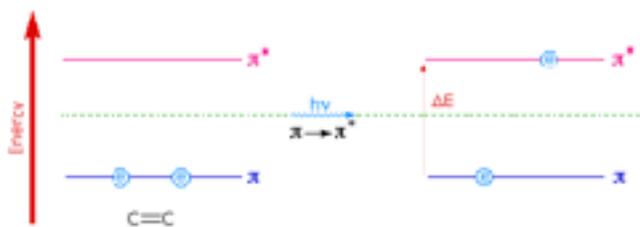
$n \rightarrow \sigma^*$  : يحدث عادةً في مجاميع (-C-S) , (-C-N) , (-C-X) ويتطلب هذا النوع من الانتقال طاقة عالية أيضاً ، حيث تظهر هذه الانتقالات في الأطوال الموجية القصيرة من المنطقة فوق البنفسجية .

# ان ذرات ال S , O , N تحتوي على الكترونات n .

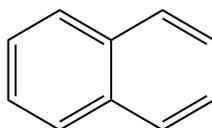
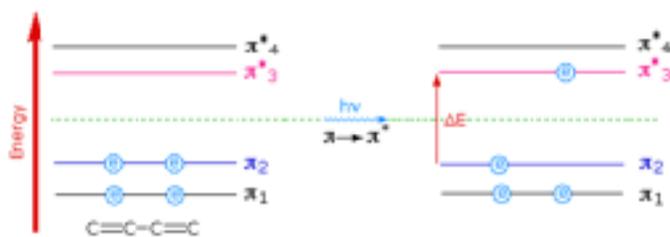


الانظمة الاروماتية الحاوية على نظام ( $\pi$ ) تمتلك أطيافاً في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية

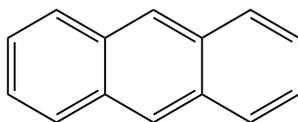
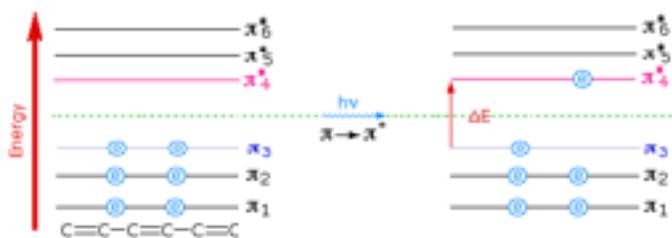
وبقيم  $\lambda_{\max}$  تتدرج وفقاً لعمليات التعاقب التي تحدث في المركبات وكما يلي :



$$\lambda_{\max} = 203nm$$



$$\lambda_{\max} = 275nm$$



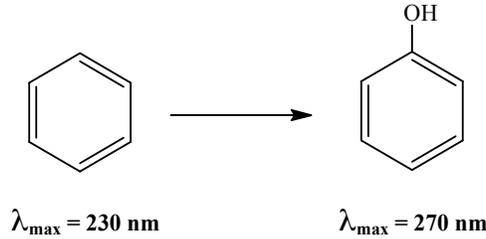
$$\lambda_{\max} = 325nm$$

- الكروموفور **Chromophore** :

وهي المجاميع الفعالة في المركب قيد الدراسة والمسؤولة عن الامتصاص في المنطقة فوق البنفسجية والمرئية وتدعي الجزيئات الحاوية على الكروموفور بالكروموجين . **Chromogen** مثل جزيئة البنزين .

- الاوكسوكروم **Auxochromes** :

وهي محاميع مشبعة عند اضافتها الى الكروموجين تسبب الازاحة نحو اطوال موجية اعلى (إزاحة حمراء) كما تزيد شدة حزم او قمم الامتصاص. مثال ذلك إضافة مجموعة الهيدروكسيل (اوكسوكروم) على حلقة البنزين.



- الازاحة الحمراء **Bathochromic Shift or Red Shift** :

وهي تغير موقع أعلى أمتصاص نحو اطوال موجية أعلى .

- الازاحة الزقاء **Hypsochromic Shift or Blue Shift** :

وهي تغير موقع أعلى أمتصاص نحو اطوال موجية أقصر .

## الفصل الثاني / الأجهزة المستخدمة في التحليل الضوئي :

تتضمن أجهزة التحليل الفوتومترية بسيطة كانت ام متطورة على ثلاث وحدات رئيسية :

1. مصدر الاشعاع **Source of Radiation** .
2. مرشح لعزل وتفريق حزم الاشعاع القادم من المصدر **Filters** .
3. الكاشف لقياس الطاقة النافذة من خلال النموذج **Detector** .

### - مصادر الاشعاع **Source of Radiation** :

#### 1. المصادر المستمرة **Continuum Sources** :

تعطي هذه المصادر مدى واسع من الاطوال الموجية وبشدة عالية وتكون ملائمة في المنطقة فوق البنفسجية والمرئية من الطيف وهي تشمل الأنواع التالية :

#### **A. المصادر الحرارية **Thermal Sources** :**

يعتبر مصباح خيط التنكستن (**W filament**) أكثر المصادر الحرارية شيوعاً في المنطقة المرئية ، تنبعث الاشعة من هذا المصدر عند تسخين خيط التنكستن كهربائياً الى درجة **2900 K** ويمكن أستخدمه مصدراً للاشعة ضمن مدى من الاطوال الموجية يتراوح بين (**320 – 2500nm**) وهي تتضمن المنطقة المرئية (**400 – 800nm**) ولكن من مساوئ هذا المصدر انه يبعث الجزء الأكبر من طاقته في منطقة تحت الحمراء القريبة . وكما موضح في الشكل التالي :

حيث نلاحظ انه عند درجة حرارة **2000 K** يكون **1%** من طاقة الاشعاع فقط في المنطقة البنفسجية وعند درجة الحرارة التي يعمل بها هذا المصباح **3000 K** تكون النسبة **15 %** فقط وعند زيادة درجة الحرارة اعلى من **30000 K** فأن الطاقة المنتجة تزداد قليلاً .

كما أن هذا المصدر يتطلب السيطرة بصوره مضبوطة على التيار الكهربائي المغذي له لضمان بقاء شدة الشعاع المنبعث منه ثابتة . وعلى الرغم من ذلك فأن هذا المصدر يمتاز بكونه مستقرًا وسهل الاستخدام وقويًا .

هناك مصدر اخر يصنف من المصادر الحرارية ويستخدم عادةً في المنطقة تحت الحمراء يدعى كلوبر **Glober** ويتألف من تركيب أسطوانى الشكل طوله **5cm** وقطره **6-8mm** ويصنع من مادة كاربيد السيليكون المسخن كهربائياً في **(1500-2000K)** .

وهناك مصادر أخرى في منطقة تحت الحمراء مثل **Nernst Glower source** و **Candescent wire source** .

## **B. المصادر المفرغة كهربائياً Electrical Discharge Sources :**

تستخدم هذه المصادر غالباً في المنطقة فوق البنفسجية ، تتألف هذه المصابيح من تراكيب أسطوانية تضغط فيها الغازات مثل الهيدروجين أو الديتيريوم أو الزينون أو الآركون أو يستخدم الزئبق أو الصوديوم والتي يبدأ تبخيرها أثناء بدء التشغيل ، يكون مبدأ عمل هذا النوع من المصابيح بأمرار تيار كهربائي في الغاز المضغوط مما يؤدي الى اثاره الالكترونيات في المدارات الذرية لجزيئات الغاز وتحدث تصادمات بينها مما يجعلها تنتقل الى مستوى طاقة أعلى وعند عودة هذه الالكترونيات المثارة الى حالة الاستقرار تبعث فوتونات ضوئية ذات ترددات محددة ، أن اللون الصادر من المصدر يعتمد على طيف الانبعاث الخاص بذرات الغاز والضغط المستخدم وعوامل أخرى.

## **2. المصادر الخطية Line Sources :**

تعطي هذه المصادر عدداً من الخطوط الطيفية الدقيقة وينتشر استخدامها في مطيافية الامتصاص الذري وبعض المجالات الأخرى وهي تشمل المصادر التالية :

### **A. مصابيح أبخرة الفلزات Metal Vapor Lamps :**

يعتبر مصباح الزئبق ومصباح الصوديوم من اهم المصادر الخطية المعروفة ويتكون المصباح من غلاف شفاف داخله بخار العناصر تحت ضغط واطى وتتم عملية الاثارة للخطوط الرئيسية عن طريق تسليط فرق جهد بين قطبين مثبتين في الغلاف فيحصل الحث نتيجة تكون الكترونات وبالتالي يتكون البخار نتيجة التسخين وتستمر عملية التفريغ .

### **B. مصابيح الكاثود المجوفة H.C.L (Hallow Cathode Lamp) :**

يصنع الكاثود من الفلز المراد انتاج شعاع رنينه الخطي ، فيصنع مثلاً من الزنك **Zn** عندما نحتاج لشعاع الرنين الخطي الخاص بتحليل الزنك . (التفاصيل في فصل اخر) .

## C. شعاع الليزر **LASER** :

تاتي كلمة ليزر من اختصار العبارة التالية :

### **Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation**

تضخيم الضوء بواسطة الانبعاث المستحث للإشعاع . يمكن الحصول على الليزر من مصادر مختلفة مثل :

### **ليزر الياقوت Ruby Laser :**

ويصنع من تركيب أسطواناني من الياقوت وهو عبارة عن مزيج من أوكسيد الألمنيوم  $Al_2O_3$  وقليل من أوكسيد الكروم  $Cr_2O_3$  فعند تسليط ومضات ضوئية من مصدر خارجي كمصباح الزينون المفرغ فأن غالبية ذرات الكروم تتحفز ومن ثم تعود الى مستوى الطاقة شبه المستقر وبالتالي يتكون شعاع ليزري بطول موجي مساوي الى  $694nm$  ولونه احمر يسمى بالليزر الأحمر **red laser** ويمتاز هذا المصدر بكونه أحادي الطول الموجي وذو طاقة عالية ومستقر جداً أي انه لا يتشتت عند انتقاله من نقطة الى أخرى .

هناك عدد من الغازات يمكنها توليد الليزر (**Gas Laser**) عن طريق عملية التفريغ الكهربائي للغاز مثل الهيليوم والنيون والاركون وثاني أوكسيد الكربون ، كما يمكن الحصول على الليزر من خلال طيف انبعاث بعض المركبات المتفلورة مثل المركبات العضوية المسماة بالفلورسين **Flourescein** أو الرادومين **Radamine** .

## - **المرشحات والمفرقات (موحداث اللون) Filter and**

### **Monochromators**

وهي أدوات مهمة تستخدم لعزل حزم ضيقة من الأطوال الموجية من مصدر الطيف العريض ، وتسبب زيادة الدقة والانتقائية والحساسية في قياسات الامتصاص.

وتتضمن الأدوات التالية:

## 1. المرشحات Filters :

المرشح هو أداة تسمح بمرور الأشعة لأطوال موجية معينة وتمتص بقية الأطوال الموجية كلياً أو جزئياً وتستخدم في منطقة الأشعة المرئية وهناك عدد من المرشحات الضوئية أهمها :

### **A . مرشحات التداخل Interference Filters :**

تتألف مرشحات التداخل من مادة عازلة شفافة (غالباً ما تكون فلوريد المغنيسيوم  $MgF_2$  أو فلوريد الكالسيوم  $CaF_2$ ) تحتل الفراغ بين قطعتين زجاجيتين مطليتين من الجانب الداخلي لهما بمادة معدنية شبيهة شفافة ( غالباً ما تكون الفضة ) كما موضح في الشكل التالي :

عندما يسقط شعاع كهرومغناطيسي بصورة عمودية على هذا النظام فان جزءاً من الشعاع سوف يمر من خلال الطبقة المعدنية الأولى بينما ينفذ الجزء المتبقي بعدها يعاني الجزء النافذ من الشعاع نفس العملية عند سقوطه على الطبقة المعدنية الثانية حيث يعاني انعكاساً أيضاً ، ان هذه الانعكاسات المتعددة ما بين سطحي الغشائين الفضييين ينتج عنها اشعة نافذة تقوي بعضها بعضا عند كل انعكاس وتكون ذات أطوال موجية محددة اما الأطوال الموجية الأخرى فانها تستهلك داخلياً ، ان سمك الطبقة الوسطية (طبقة الفلورايد) يحدد الطول الموجي النافذ من المرشح . الشكل التالي يوضح شدة الحزم الضوئية الناتجة من هذا النوع من المرشحات وعرض الحزمة :

## **B . مرشحات الامتصاص Absorption Filters :**

يصنع هذا النوع من المرشحات بصورة عامة من الزجاج الملون كما تصنع كذلك من سوائل او جيلاتين وتعمل هذه المرشحات على الامتصاص الانتقائي للأطوال الموجية غير المرغوب فيها ، ويكون الضوء النافذ من هذه المرشحات عريضاً (35-500 nm) وشدة الحزم الناتجة تكون ضعيفة كما مبين في الشكل التالي :

## **C . مرشحات رتن Wratten Filters :**

تتكون هذه المرشحات بطلاء مادة عضوية منقوعة بالجلاتين بين صفيحتين من الزجاج ، ويكون الضوء الناتج منها حاوياً على حزمة صغيرة حادة ومن مساوئ هذه المرشحات انها تكون معرضة للتلف والتآكل الحراري.

## **2. المفرقات (موحّدات اللون) Monochromators :**

المفرق هو أداة يمكنها عزل واختيار حزم ضيقة من اطوال موجية محددة من مدى طيفي عريض ويمكن تنظيمها يدوياً أو اليأ ، تتشابه موحّدات اللون للأشعة فوق البنفسجية او المرئية وتحت الحمراء في التركيب الميكانيكي (نفس المكونات) ولكن بالتأكد تكون المواد المستخدمة في تصنيع هذه المكونات معتمدة على منطقة الطول الموجي المراد استخدامها .

يتكون مفرق اللون بصورة عامة من :

- شق لدخول الضوء الساقط المختلط (**Entrance Slit**) .
- وسيلة لتجميع الضوء مثل عدسة لامة (**Collimating Lens**) أو مرآة **Mirror** .
- أداة مشتتة او مفرقة للضوء الى أطوال موجية منفردة (أما موشور **Prism** أو محرز **(Grating)**)
- عدسة تركيز (**Focusing Lens**) أو مرآة **Mirror**.
- شق لخروج الأشعة بأطوال موجية محددة (**Exit Slit**) ، بالإضافة الى بعض التراكيب الأخرى التي صممت لتعزل الضوء الخارجي وتحمي المكونات من الغبار ومن الإبخرة المختبرية ، وكما في الشكل التالي :

في كلا النوعين من المفرقات يتم دخول الاشعاع القادم من المصدر عن طريق فتحة الدخول **Entrance Slit** ليمر من خلال العدسة اللامة **Collimating Lens** او من خلال المرآة **Mirror** الى الجزء المشتت ( الموشور **Prism** ) أو ( محرز **Grating** ) مما يؤدي الى حدوث انكسارات في مسار الاشعة بزوايا معينة وبالتالي تحدث عملية التفريق للضوء الأحادي الساقط الى مكوناته الطيفية ثم تتركز الاشعة المشتتة على المستوى البؤري لتخرج من شق الخروج **Exit Slit** بالأطوال موجية المطلوبة في التحليل .

عند استخدام المحرز تكون المسافات بين الاشعة المتفرقة الصادرة من المحرز متساوية أي ان الحزم الطيفية الناتجة من المحرز تكون متساوية أما الاطياف الناتجة من المواشير فتكون غير نقية لان عرض الحزم الطيفية تكون غير متساوية بسبب عدم تساوي المسافات بين الاشعة المفرقة والصادرة من المواشير .

### المواشير Prisms :

تستخدم المواشير للحصول على طول موجي احادي حيث تقوم بتفريق الضوء الأبيض الى مكوناته عن طريق الانكسارات التي تحدث على سطحه ويعتمد تفريق الاطوال الموجية على التغيير في معامل الانكسار للمادة التي يصنع منها الموشور ، ان المواد المثالية لصنع المواشير هي الزجاج والكوارتز كما يمكن استخدام مواد أخرى مثل بروميد البوتاسيوم **KBr** وفلوريد الليثيوم **LiF** ويوديد السيزيوم **CsCl**.

ملاحظة // يستخدم الكوارتز في المنطقة فوق البنفسجية لأنه يمتص الأشعة المرئية بينما يستخدم الزجاج في المنطقة المرئية .

## المحزرات Gratings :

تتألف المحزرات من سلسلة من الأخاديد المتوازية والمتقاربة المسافات على قطعة من الزجاج او اية مادة شفافة أخرى ، يحتوي المحرز الملائم للاستخدام في المنطقة فوق البنفسجية والمرئية بين 2000 الى 6000 خط لكل سنتيمتر بينما تتطلب المنطقة تحت الحمراء محزرات ذات خطوط اقل . ان هذه الخطوط يجب ان تكون متساوية المسافات لذلك فان المحزرات تتطلب جهاز محكم لأنتاجها ونتيجة لذلك تكون غالية الثمن .

ان اكثر المحزرات ملائم للاستخدام في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية يدعى بمحرز الحيود **Diffraction Grating** ، فعند مرور الأشعاع المتعدد من خلال شق الدخول الخاص بتركيب موحد اللون وسقوطه على المحرز فأن كل أخدود يعمل بوصفه مصدر ضوء جديد وينتج عن التداخل بين الحزم تشتت في الأشعة الى مكونات الاطوال الموجية وكلما زاد عدد الاخاديد في السنتيمتر المربع الواحد من سطح المحرز زادت قدرته لتفريق الأشعة الى اطوال موجية متفرقة .

## 2. الكواشف Detectors :

يجب ان تتصف الكواشف بصورة عامة بما يلي :

1. الاستجابة للإشعاع وبمدى واسع من الاطوال الموجية.
2. الحساسية العالية للإشعاع خصوصاً بمستويات واطئة من الطاقة.
3. سرعة الاستجابة.
4. إعطائه إشارات كهربائية يمكن تضخيمها وبأقل مستوى من الضوضاء.

5. تناسب الإشارة الكهربائية بصورة طردية مع قدرة الشعاع أي ان :

$$G = KP + K^{\sim}$$

حيث ان :

**G** : الاستجابة الكهربائية للكاشف بوحدات التيار او المقاومة او الـ **emf** .

**K** : ثابت أستجابة الكاشف

**K<sup>~</sup>** : ثابت يدعى بالتيار المعتم **dark current** حيث ان بعض الكواشف تبدي استجابة طفيفة حتى في حالة عدم اصطدام الاشعاع بسطوحها.

**P** : قدرة الشعاع.

توجد ثلاث أنواع رئيسية من الكواشف الشائعة الاستخدام وهي :

### **A . الخلية الفولتية Photovoltaic:**

تستخدم الخلية الفولتية بصورة مبدئية لكشف وقياس الاشعة في المنطقة المرئية ، إن هذه الخلية النموذجية لها اعلى حساسية عند **350 nm** تقريباً وتنخفض استجابتها تدريجياً لغاية **10%** من القيمة العظمى في المنطقة المحصورة بين **350 – 750 nm** .

تتألف الخلية الفولتية من قطب من الحديد او النحاس يطلى بطبقة من مادة شبة موصلة مثل السيلينيوم او أكسيد النحاس (**I**) وتغطي الطبقة الخارجية من هذه المادة بفلم نحيف شفاف من الذهب او الفضة او الرصاص والذي يعمل كقطب ثاني وتحفظ جميع هذه المكونات بغلاف شفاف. كما في الشكل التالي :

عند مرور الاشعة من الخلية الحاوية على النموذج قيد الدراسة فإنه يصل الى الكاشف عندها تسقط على المادة شبه الموصلة (السيليونيوم او أكسيد النحاس (I)) عندها تنكسر الاواصر التكافؤية في هذه المادة مما يؤدي الى تحرر الكترونات وفجوات ، تتجه الالكترونات نحو الفلم الرقيق الذي يغطي المادة شبه الموصلة بينما تتجه الفجوات نحو القاعدة التي يستند عليها شبه الموصل ، ان سرعات هذه الالكترونات والفجوات يؤدي الى تولد تيار كهربائي يتناسب طردياً مع قدرة الاشعاع الساقط على الكاشف. يتم قياس التيار المتولد بوساطة الأجهزة الخاصة بقياس التيار مثل الكلفانوميتر .

من مساويء هذا النوع من الكواشف :

- انعدام الحساسية عند مستويات واطئة من الاشعة.
- انها تعاني من ظاهرة الاعياء **fatigue** أي ان التيار المتولد منها يقل بالتدرج خلال فترات الاستخدام المستمرة.

## B . الخلية الضوئية Phototube :

تستخدم الخلية الضوئية عادة في المنطقتين المرئية وشبه البنفسجية وتتكون من قطبين ، قطب انود وقطب كاثود حساس ضوئياً يصنع عادةً من طبقة رقيقة من مادة شبه موصلة مثل :

Ag-O-Cs و Cs-Te (caesium-telluride)

GaAs (gallium(II) arsenide)

Na-K-S (sodium-potassium-antimony)

عند مرور الاشعة من الخلية الحاوية على النموذج قيد الدراسة فإنه يصل الى الكاشف عندها تسقط على الكاثود فتنبعث منه الالكترونات تنجذب نحو الأنود مسببة مرور تيار كهربائي يمكن تكبيره بحيث يمكن قياسه. الشكل التالي يمثل مخطط مبسط لخلية ضوئية :

## C . المضاعف الضوئي Photomultiplier :

يكون المضاعف الضوئي أكثر حساسية من الخلية الضوئية في المنطقتين المرئية وفوق البنفسجية ، يتكون من كاثود حساس ضوئياً يتكون من مراحل دايونودية مضاعفة الالكتران **Electron multiplying stages** وكل دايونود له جهد موجب اكثر من الذي يسبقه كما في الشكل التالي :

عند مرور الأشعة من الخلية الحاوية على النموذج قيد الدراسة فإنه يصل إلى الكاشف عندها تسقط على الكاثود فتنبعث منه الإلكترونات تتعجل نحو الداينود الأول حيث تتحرر الإلكترونات ثانوية وهذه بدورها تعجل نحو الداينود اللاحق حيث تتحرر الإلكترونات أخرى وهكذا ، ثم تتجمع الإلكترونات على سطح الأنود مسببة بتولد تيار كهربائي يمكن قياسه ويكون عدد المراحل في المضاعف الضوئي النموذجي من **9-16** مرحلة وعدد الإلكترونات المنبعثة لكل فوتون ضوئي ساقط قد يتراوح من  $10^6$  إلى  $10^9$  إلكترون .

## الفصل الثالث / امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والمرئية :

يحدث امتصاص للأشعاع الكهرومغناطيسي المار من خلال مادة معينة عندما يكون تردد الشعاع مكافئاً الى الطاقة اللازمة لإيصال النظام الى مستوى طاقة أعلى مسموح به.

ولقد وضعت العديد من القوانين الرئيسية التي تفسر امتصاص الاشعاع من خلال عينة من نموذج معين وكما يلي :

**قانون بير - لامبرت Beer-Lambert Law** : ينص على :

(( عند مرور ضوء احادي الطول الموجي من خلال محلول معين فان الامتصاصية تتناسب طرديا مع تركيز المحلول وعرض الخلية ))

حيث ان :

$$A \propto b c$$

**A: Absorbance**

**b: cell path ( cm )**

**c : sample concentration ( g/l ) or ( M )**

**then**

$$A = a b c$$

or

$$A = \epsilon b c$$

**a = absorptivity coefficient ( l.g<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> )**

**\epsilon = molar absorptivity coefficient ( mol.l<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> )**

الاشتقاق :

قانون لامبرت :

(( عند مرور ضوء أحادي الموجة على محلول ذو تركيز ثابت فإن الامتصاصية تتناسب طردياً مع عرض الخلية ))

$$d I \propto - I b$$

$d I$  : التغير في شدة الاشعاع

- الإشارة السالبة تدل على التناسب العكسي بين شدة الاشعاع وعرض الخلية

$$d I = - K b$$

, log

... (1) **Lambert Law**

## قانون بيـر:

((عند مرور ضوء احادي الموجة على محلول معين فأن الامتصاصية تتناسب طردياً مع تركيز المحلول))

$A \propto c$

*then*

... (2)

$a$  : new constant

sub (2) in (1) :

***Beer – Lambert Law***

**H.W** أثبت أن .

الحل

## مثال

يتفاعل البلاديوم مع الكاشف **thio michler ketone** ليتكون معقد ملون حيث أعطى

**0.200 ppm** من نموذج البلاديوم أمتصاصاً مقداره **0.390** عند الطول الموجي **520 nm**

بأستعمال خلية عرضها **1 cm** ، أحسب معامل الأمتصاص المولاري  $\epsilon$  لمعقد البلاديوم .

// الحل

## مثال

إن معامل الامتصاص المولاري  $\epsilon$  لمذاب يساوي  $1.10 \times 10^4$  ، أحسب الامتصاص ونسبة النفاذية

خلال خلية سمكها **0.5 cm** وتحتوي على محلول تركيزه  **$3.00 \times 10^{-5} M$**  .

// الحل

## طيف الامتصاص : Absorption Spectrum

هو الجزء من الطيف الكهرومغناطيسي الذي تمتص عنده المادة قيد الدراسة الاشعة المسلطة

عليها .

كما في الشكل التالي :

ان الطول الموجي الذي يكون فيه الامتصاص أعلى ما يمكن يرمز له بالرمز  $\lambda_{max}$  . ان الطول الموجي الأقصى لا يتغير بتغير التركيز ضمن حدود انطباق قانون بير لامبرت . وكما موضح في الشكل التالي :

ان رسم العلاقة البيانية بين التركيز والامتصاصية يدعى بـ **Calibration Curve** والذي

يقاس عادةً عند الطول الموجي الأقصى ويكون الغرض منه حساب تراكيز عينات مجهولة بالاعتماد على محاليل قياسية يتم تحضيرها مسبقاً .

### الحيود عن قانون بير لامبرت :

### أولاً : الأسباب الألية **Instrumental Limitation** :

#### **1. الأشعة متعددة الموجات Polychromatic Radiation :**

لتطبيق قانون بير لامبرت يجب ان يكون الشعاع المستخدم احادي الطول الموجي **monochromatic radiation** ولكن في اغلب الأحيان تستخدم حزمة من الاطوال الموجية بدلا من خط حاد منفرد مما يؤدي لأنحراف العلاقة الخطية للقانون . فمثلاً عندما تتكون الاشعة من طولين موجيين  $\lambda_1$  و(الطول الموجي المطلوب) و  $\lambda_2$  (الطول الموجي الإضافي) وبافتراض أن قانون بير يطبق على كل حالة على أنفراد فأن الامتصاص يكون كالآتي :

فإذا كان  $\epsilon_1 = \epsilon_2$  فإن المعادلة (5) تختزل الى قانون بير (الحالة المثالية) ولكن بصورة عامة فإن  $\epsilon_1 \neq \epsilon_2$  عندها تكون العلاقة بين التركيز والامتصاصية غير خطية ويحدث الانحراف في قانون بير لامبرت ، فعندما يكون  $\epsilon_1 > \epsilon_2$  فإن الامتصاصية المقاسة **Ac** تكون أقل من الامتصاصية الحقيقية في ما لو كان الشعاع المسلط احادي الطول الموجي ( $\lambda_1$ ) فقط ، وبذلك يكون الانحراف سلبى وعندما يكون  $\epsilon_1 < \epsilon_2$  فإن الامتصاصية المقاسة تكون اعلى من الحقيقية وينتج عن ذلك انحراف موجب .

## 2. الإشعة الشاردة **Stray Radiation** :

تتضمن هذه أي اشعة خارجية تصطدم بالمكشاف ولكنها لا تمر بالعينة وربما يكون سببها انعكاسات الغبار او نتيجة وجود العيوب في النظام البصري كالخدوش او التسرب ويمكن بيان تأثيرها بالمعادلة التالية :

حيث أن :

**$T_{obs}$  (Observed Transmittance) : النفاذية المقاسة**

**$T_{true}$  (True Transmittance) : النفاذية الحقيقية**

وهناك أسباب أخرى عديدة تؤدي الى الانحراف عن قانون بير تتعلق بالأخطاء الالية كعدم

أستقرارية مصدر قوة الفولتية والاستجابة غير الخطية لنظام الكاشف والمضخم وعرض الشق **slit**

**width** وغيرها من العوامل.

### ثانياً : الأسباب الكيميائية **Chemical Limitation** :

يعتبر الانحراف الكيميائي الذي يحدث في محاليل ثنائي كرومات البوتاسيوم التي لا تحتوي على محلول

منظم من الأمثلة المهمة وكما ممثل بالمعادلة التالية :

إن كلا من ثنائي كرومات والكرومات في حالة توازن في الماء وعندما يكون المحلول قاعديا يتحول جميع

الـ  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  الى  $\text{CrO}_4^{2-}$  ان وجود هذه الصيغتين في حالة التوازن يسبب الانحراف عن العلاقة الخطية

لقانون بير لامبرت ولغرض تجنب ذلك يتم المحافظة على الوسط قاعدياً بإضافة محلول منظم لغرض ضمان وجود

صيغة الـ  $\text{CrO}_4^{2-}$  التي تعطي خطية اكثر .

هناك العديد من العوامل الأخرى تسبب الانحراف عن قانون بير تعود الى نأثيرات كيميائية مثل التفكك والتجمع وتكوين المعقدات والتذابوب والبلمرة بالإضافة الى ظروف التجربة كالحرارة والمذيب والتأثيرات الضوئية وغيرها.

### ثانياً : الأسباب الأساسية Fundamental Limitation :

يعتبر تركيز المحاليل قيد الدراسة من اهم الاسباب الاساسية التي تسبب الانحراف عن العلاقة الخطية لقانون بير لامبرت . ففي التراكيز العالية يقل معدل المسافة بين الفصائل المسؤولة عن الامتصاص الى النقطة التي يؤثر فيها كل فصيلة على توزيع الشحنة للفصائل المجاورة . وبدوره يؤدي هذا التأثير الى تغيير قابلية الفصائل على امتصاص الاشعة بطول موجي معين . وبسبب اعتماد التأثير على التركيز فأن وجود هذه الظاهرة يسبب الانحرافات عن العلاقة الخطية بين الامتصاص والتركيز . وفي بعض الاحيان يكون هناك تأثير مماثل في محلول يحتوي على تراكيز من الفصائل الماصة وتراكيز عالية من فصائل اخرى .

مثال على ذلك سجلت زيادة مقدارها 88% في الامتصاصية المولارية عند 463 nm لكاتيون المثلين الازرق Methylene Blue كلما زاد تركيز الصيغة ضمن المدى  $M (0.1 - 5 \times 10^{-5})$  ولم يلاحظ أي خضوع لقانون بير.

## الأجهزة المستخدمة لقياس الأشعة المرئية وفوق البنفسجية :

تقسم الأجهزة المستخدمة في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية الى نوعين :

1. Single Beam Spectrophotometer.
2. Double Beam Spectrophotometer.

## Single Beam Spectrophotometer الأجهزة أحادية الحزمة

## الاجهزة ثنائية الحزمة Double Beam Spectrophotometer

في هذا النوع من الأجهزة ثنائية الحزمة يقسم الشعاع الضوئي الخارج من فتحة موحد اللون الى شعاعين متساويين في الشدة ويتم التقسيم لهذا الطيف بأمراره بمرآة نصف شفافة تسمح للنصف الأول بالسقوط على خلية العينة وتسمح للنصف الآخر بالسقوط على محلول بلانك .

ان من مميزات الأجهزة ثنائية الحزمة هو التخلص من الأخطاء كالتقلبات في المصدر المجهز للفولتية ومصادر الضوء غير المستقرة او الاستجابة غير الخطية للكواشف عن طريق قياس نسبة حزمة ضوء النموذج الى حزمة ضوء المرجع وبالتالي فان أي تغير في شدة الشعاع القادم من المصدر الضوئي

لا يؤدي الى أخطاء تحليلية لوجود خليتين وكاشفين اذ يمكن تجنب التأثيرات الناجمة من تقلب او تموج الفولتية المشار اليها انفاً ، مما يجعل هذه الأجهزة اكثر دقة وحساسية من الأجهزة أحادية الحزمة.

ملاحظة :

عند وجود فلتر بدلاً من موحد اللون فإن الجهاز يدعى **Filter photometer** .

## التطبيقات السبكتروفوتومترية Spectrophotometric Application :

### 1. تحليل المزيج Analysis of Mixture :

عند دراسة قانون بير لامبرت على نظام مؤلف من مركبات متعددة

**multicomponent** في المحلول نفسه فإن كل نوع من المركبات يمتص وكأن المركبات

الأخرى غير موجودة ، حيث يمكن التعبير عن الامتصاصية الكلية كما يلي :

$$A_{total} = \epsilon_1 b C_1 + \epsilon_2 b C_2 + \dots + \epsilon_i b C_i$$

**i** : يمثل عدد الفصائل الماصة

## 2. تقدير نسبة الفلز إلى الليكند في تركيب المعقدات :

هنالك العديد من الطرائق التحليلية الطيفية لتحديد النسب الجزيئية للمعقدات في المحاليل المائية منها

الطرق الآتية :

طريقة التغيير المستمر ( طريقة جوب) :

### . Method of Continous Variation ( JOB method )

تتضمن طريقة التغيير المستمر تغيير تراكيز كلا المكونين (الفلز والليكند) بطريقة تضمن بقاء العدد الكلي

لمولات المريج ثابتة .

حيث ان :

: يمثل حجم الفلز

: يمثل حجم الليكند

: يمثل الكسر المولي للفلز

: يمثل الكسر المولي لليكند

يتم رسم العلاقة البيانية بين الكسر المولي للفلز او الكسر المولي لليكند مقابل الامتصاصية وكما يلي :

من خلال الرسم البياني يمكن إيجاد نسبة الفلز الى الليكند وبالعكس وكما يلي :

### طريقة النسب المولية : Mole Ratio Method

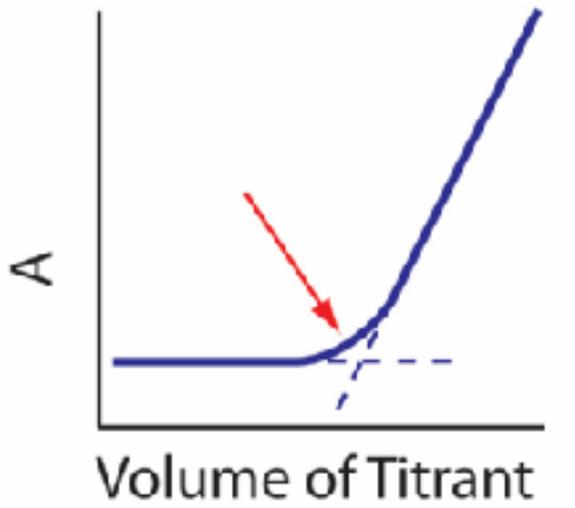
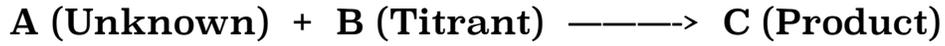
في هذه الطريقة تحضر مجموعة محاليل يكون فيها تركيز واحد من المواد المتفاعلة ثابتاً ( في الأغلب يكون تركيز الأيون الفلزي ثابت ) بينما يتغير تركيز الليكند ، حيث تقاس امتصاصية كل محلول عند الطول الموجي الأقصى لتكون المعقد وترسم مقابل النسبة المولية للمواد المتفاعلة كما موضح في الشكل.

## التسحيحات الفوتومترية : Photometric Titration

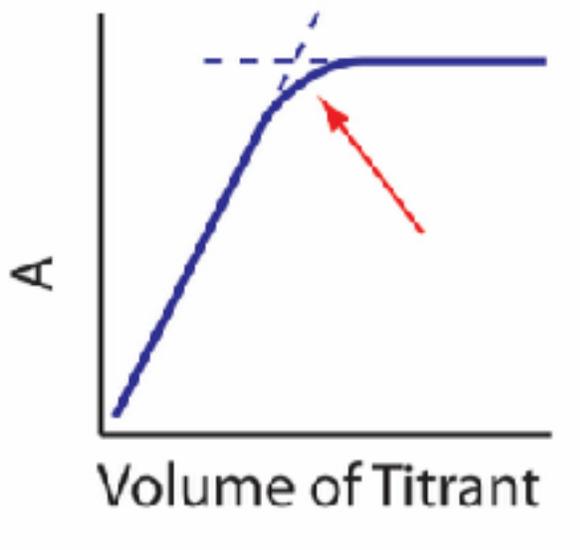
يمكن استخدام الطرق الفوتومترية لتعيين نقطة نهاية التسحيح الذي يحصل فيه تغير في اللون ، يتم في هذا

التطبيق قياس الامتصاصية عند كل إضافة من المسحج **titrant** ثم ترسم مقابل الحجم المضاف وعليه تكون هناك

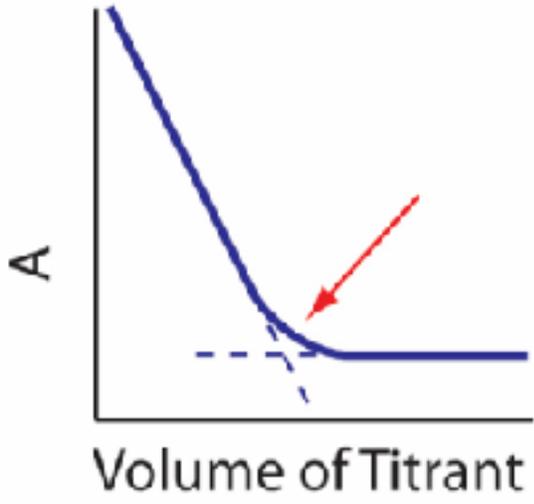
ثلاث حالات وكما يلي :



المسحج يمتص الضوء فقط



ناتج التفاعل يمتص الضوء فقط



المادة المحللة تمتص الضوء فقط

## الفصل الرابع / الأشعة تحت الحمراء :

تقسم منطقة تحت الحمراء الى ثلاث مناطق رئيسية :

near IR (780 nm - 2500 nm)

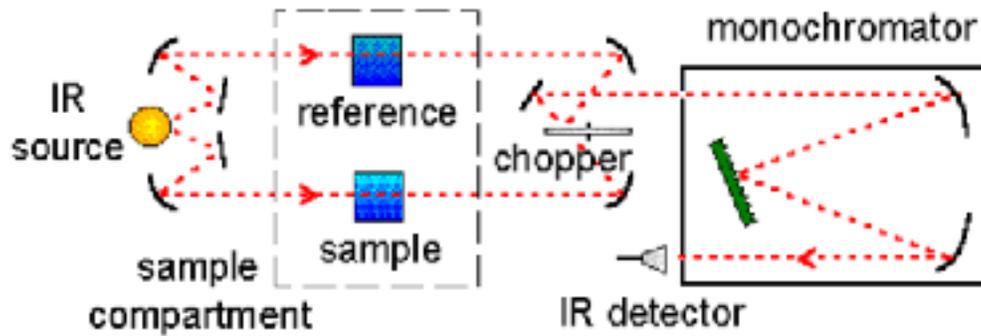
middle IR (2500 nm - 50,000 nm)

far IR (50,000 nm -  $10^6$  nm)

لذلك فإن الأشعة تحت الحمراء ليس لها طاقة عالية وبالتالي لا تؤثر على حركة الإلكترونات بالذرات ولكن يكون تأثيرها (يحدث لها امتصاص) بالاهتزاز (**vibration**) او الدوران (**rotation**) في المركبات فأذا كانت طاقة الأشعة ذات تردد مساوي لتردد الاهتزاز او الدوران تحدث عملية الامتصاص .

### مكونات جهاز الأشعة تحت الحمراء :

تكون مكونات جهاز تحت الحمراء مشابهة لحد كبير للاجهزة المستخدمة لدراسة الامتصاص في المنطقة فوق البنفسجية والمرئية من الطيف ، وكما موضح بالشكل التالي :



مخطط لجهاز الأشعة تحت الحمراء

**1. النماذج الغازية :** يتم قياس النماذج الغازية وذلم بأمرارها من خلال خلية مفرغة من الهواء ويفضل ان توفر هذه الخلايا مسارات طويلة للنموذج لذلك تتراوح اطوالها من بضعة سنتيمترات الى عدة امتار ، ولكن 10 سم هو طول المسار الشائع ويتطلب التحليل مسارات طويلة عندما يكون مقدار العينه ضئيل جداً . ويمكن اختصار طول الخلايا وذلك بتجهيز الخلية بسطوح داخلية عاكسة للاشعة بحيث يقوم الشعاع بأنعكاسات مضاعفة وبالتالي المرور عدة مرات من خلال النموذج قبل خروجه من الخلية .

**2. العينات السائلة :** يمكن فحص السوائل النقية بسهولة من خلال وضعها مباشرة في خلية من NaCl او KBr ويجب ان يتم حماية الخلايا من الرطوبة كما يجب مراعاة تجفيف المذيبات العضوية قبل استعمالها لان وجود كميات قليلة من الماء تؤثر على جدار الخلية مما ينتج عنه اخطاء كبيرة ، كما يمكن وضع قطرة من العينه بين قرصين من بروميد البوتاسيوم او كلوريد الصوديوم لتكون طبقة رقيقة جدا ويسجل الطيف لها ولكن هذه الطريقة لاتصلح اذا كانت المادة سريعة التبخر.

**3. النماذج الصلبة : ((طريقة القرص)) :** يمزج (1-5)mgm من مسحوق المركب والعيينة مع 0.5gm مع KBr او KI او CsI وتكون جافة وخالية من الرطوبة ويتم طحن الجميع بهاون عقيقي ثم يأخذ جزءاً قليلاً من هذا المزيج ويوضع في قالب صغير اسطواني الشكل مصنوع من الفولاذ ويكبس جيداً بواسطة مكبس هيدروليكي حوالي 10ton وبعد الكبس نحصل على قرص صخير قطره 1cm وارتفاعه 0.5mm وشفاف وخالي من الكسور ويوضع القرص في جهاز الاشعة تحت الحمراء ويسجل طيف امتصاص المادة قيد الدراسة.

وهناك طرق اخرى لأدخال النماذج الصلبة كطريقة السحن mull method وطريقة الملغم وطريقة الانعكاس الكلي الموهن.