



التحليل الآلي (1)
(الجزء النظري)



السنة الرابعة
القسم الكيمياء
الاختصاص كيمياء بحثة



منشورات جامعة دمشق
كلية العلوم

التحليل الآلي (1)

(الجزء النظري)



الدكتور

باسل ابراهيم

أستاذ مساعد في قسم الكيمياء

الدكتور

عبد القادر الأزرق

أستاذ مساعد في قسم الكيمياء

1435 - 1436 هـ

2014 - 2015 م

جامعة دمشق



الفهرس

13	مقدمة
15	الفصل الأول - مقدمة إلى المطيافية
15	1-1- الأشعة الضوئية
20	2-1- تعريف الطيف الكهرطيسي
21	3-1- طيوف الامتصاص والإصدار
22	4-1- تصنيف الطاقة الجزيئية
25	5-1- إصدار الإشعاع
26	6-1- امتصاص الإشعاع
	7-1- الاصطدام المرن وغير المرن لفوتونات الإشعاع مع المادة
27	8-1- طرائق التحليل الطيفي
28	9-1- عملية الامتصاص
33	10-1- الانحراف عن قانون بير - لامبيرت
37	تمارين
39	الفصل الثاني - التحليل الطيفي في مجال الأشعة المرئية وفوق البنفسجي
39	1-2- التحليل الطيفي في المجال المرئي

41	2-2- طيوف الامتصاص في المجال المرئي
43	2-3- امتصاص المركبات العضوية
51	2-4- طيف الامتصاص في المجال فوق البنفسجي
55	2-5- جهاز التحليل الطيفي في المجال المرئي وفوق البنفسجي
60	2-6- أنواع الأجهزة المستخدم
63	2-7- التحليل الكمي والنوعي في المجالين المرئي وفوق البنفسج
73	2-8- المعايير الضوئية والطيفية
76	2-9- دراسة طيفية للمعقدات الأيونية
82	تطبيقات محلولة على التحليل الطيفي
91	تمارين
95	الفصل الثالث - مطيافية الأشعة تحت الحمراء
95	3-1- المبادئ النظرية
102	3-2- أجهزة مطيافية تحت الحمراء
110	3-3- مطيافية تحت الأحمر بتحويل فورييه
111	3-4- تطبيقات مطيافية تحت الأحمر في التحليل الكيميائي
113	3-5- التحليل النوعي

116	3-6- التحليل الكمي
127	تمارين
129	الفصل الرابع- مطيافية التآلق الجزئي
129	4-1- مقدمة
130	4-2- طيف الامتصاص الإلكتروني
132	4-3- العمليات الطبيعية في الحالة الإلكترونية المثارة
137	4-4 التحليل التآلق
146	4-5- الفسفر
148	4-6- التآلق الكيميائي
151	تمارين
153	الفصل الخامس - مطياف الامتصاص والاصدار
156	أولاً- مطياف الامتصاص الذري
156	5-2- طرائق تقدير الامتصاص الذري
161	5-3 أنواع مطياف الامتصاص الذري للعناصر
163	5-4 مكونات مطياف الامتصاص الذري
171	5-5- التقدير الكمي بواسطة مطياف الامتصاص الذري
173	5-6- الحساسية
174	5-7- حدود التقدير
174	5-8- الاحتياطات الواجب اتباعها عند استخدام وتداول العينات للتحليل باستخدام جهاز الامتصاص الذري للعناصر

175	5-9- تحضير المحاليل القياسية
177	5-10- خطوات العمل العامة
178	5-11- تجهيز العينات للتحليل بواسطة مطياف الامتصاص الذري
181	5-12- طريقة الاستخلاص بالتعقيد
181	5-13- التداخلات الكيماوية أثناء التقدير
185	تمارين
189	الفصل السادس- الإصدار الطيفي في اللهب
189	6-1- مقدمة
190	6-2- وسائل الاثارة
191	6-3- الإصدار الذري اللهي
193	6-4- اللهب والموقد
201	6-5- إيجاد الظروف الملائمة لتحليل العنصر في اللهب
202	6-6- إثارة العنصر في اللهب
203	6-7- طيف اللهب وطيف العنصر في اللهب
205	6-8- العلاقة بين حرارة اللهب وعدد الذرات المثارة
207	6-9- تطبيقات الإصدار الذري اللهي
209	6-10- الإصدار الجزيئي في اللهب
211	تمارين
213	الفصل السابع- الإصدار الذري الكهربائي
213	7-1- مقدمة
214	7-2- مصدر الإثارة الكهربائية
216	7-3- تحضير العينة

217	7-4- قياس شدة الأشعة الصادرة
218	7-5- تطبيقات الإصدار الذري الكهربائي
220	7-6- الأخطاء المحتملة في طريقة الإصدار الذري الكهربائي
223	7-7- الإصدار الذري في البلازما
227	تمارين
229	الفصل الثامن - طرائق التحليل بالأشعة السينية
229	8-1- مقدمة
231	8-2- مصدر الأشعة السينية الأولية
232	8-3- طيف الإصدار
235	8-4- طيف الامتصاص
237	8-5- تطبيقات طرائق الأشعة السينية
241	تمارين
243	الفصل التاسع - مطياف الرنين النووي المغناطيسي
243	9-1- مقدمة
248	9-2- عملية الاسترخاء
249	9-3- طيف الرنين النووي المغناطيسي
249	9-4- نواة ذرة الهيدروجين (البروتون)
251	9-5- أجهزة الرنين النووي المغناطيسي
254	9-6- تحضير العينات
255	9-7- الانتقال الكيميائي
258	9-8- تقدير الانتقال الكيميائي
260	9-9- طيف الامتصاص في الرنين النووي المغناطيسي
263	9-10- ازدواج الحركات المغزلية

267	9-11- طيف الرتبة الأولى
296	9-12- طيف الرتبة الثانية
269	9-13- الازدواج بين الأنوية الأخرى
270	9-14- إزالة الازدواج المغزلي
271	9-15- الجواهر الكشافية التي تزيد الانتقال الكيميائي
271	9-16- التعرف على التركيب الجزيئي
276	9-17- الرنين النووي المغناطيسي للكربون -13
277	9-18- الرنين النووي المغناطيسي للفلور -19
278	9-19- الرنين النووي المغناطيسي للفوسفور -31
279	9-20- طيف الرنين النووي المغناطيسي ثنائي الاتجاه
281	الفصل العاشر - مطيافية الكتلة
281	10-1- مقدمة
282	10-2- مكونات جهاز مطيافية الكتلة
284	10-2-1- وحدة وضع العينة
287	10-2-2- غرفة التأين
293	10-2-3- وحدة فصل أو فرز الأيونات
299	10-2-4- وحدة جمع الأيونات وقياسها
308	10-2-5- طرق القياس والكشف
308	10-2-6- نظام التفريغ
309	طيف الكتلة لبعض العناصر
311	الفصل الحادي عشر - طرائق قياس الإشعاع الدرّي
311	11-1- مقدمة
313	11-2- طريقة التشرّد (أو التأين)

315	11-3- طريقة جهاز التضاعف الكهروضوئي بتأثير الإشعاع الذري
317	11-4- طرق التحليل الإشعاعي الذري المباشرة
317	11-4-1- طريقة التحديد المباشر في التحليل الإشعاعي الذري
320	11-4-2- طريقة التحديد بنظير مشع في التحليل الإشعاعي الذري
323	11-4-3- طريقة تحديد مركبات العناصر بقياس الإشعاع الذري لنظائرها الطبيعية
327	11-4-4- طريقة التحليل الإشعاعي الذري بالاعتماد على انعكاس أشعة β
329	11-4-5- طريقة التفعيل الإشعاعي
333	11-4-6- الطريقة الفوتونيترونية
336	11-4-7- طريقة امتصاص الأشعة (α, γ, n)
340	11-5- المعايير الإشعاعية الذرية
340	11-5-1- المعايرة الإشعاعية الذرية لمواد مشعة بكاشف غير مشع
346	11-5-2- المعايرة الإشعاعية الذرية لمواد غير مشعة بمواد مشعة
350	11-5-3- المعايرة الإشعاعية الذرية لمادة مشعة بكاشف مشع ولبعض المزائج
355	الملاحق
361	المصطلحات العلمية
371	المراجع



بسم الله الرحمن الرحيم

مقدمة:

نظراً لقلّة كتب التحليل الآلي باللغة العربية ولأهمية هذه المواضيع في شتى المجالات كالطب والصناعة والزراعة والجودة النوعية والتحليل الجنائي فقد رأينا من واجبنا أن نقدم هذا الكتاب آمليين أن يعود بالنفع والفائدة - إن شاء الله - للعاملين في مختبرات التحليل الكيميائي في مختلف المجالات .

تستهدف مقررات التحليل الآلي التعريف بالمبادئ الرئيسية اللازمة لطرق التحليل الكيميائية الحديثة والطرق الآلية للتحليل ، وفهم كامل للمهارات الكمية الأساسية ، وإجراء القياسات المخبرية بعناية .

ولقد حاولنا ، ضمن صفحات هذا الكتاب ، أن نقدم المعلومات التي تلائم طلاب تخصص الكيمياء للتعرف على الأجهزة التي تمثل الآن الوسيلة المناسبة لعمليات القياس ، وتصبح أجهزة القياس هي الوسيلة الوحيدة المناسبة في حالة القياسات الدقيقة الخاصة بالأجسام الصغيرة والتحويلات التي تستغرق أجزاءً صغيرة من الثانية.

ونظراً لأن النظام الكيميائي يُعدُّ نظاماً معقداً يتكون من عدد كبير من الجسيمات الصغيرة (ذرات، جزيئات، أيونات) كما أنّ عدداً كبيراً من التحويلات الكيميائية يتمُّ بسرعة كبيرة فإن أجهزة التحليل الطيفي تُعدُّ في الوقت الحالي هي الوسيلة الأساسية المستخدمة في التعرف على تركيب وديناميكية وتداخلات الأنظمة الكيميائية. ولهذا فقد صمم هذا الكتاب ليغطي المجالات المختلفة من التحليل الطيفي للمركبات .

تنقسم محتويات الكتاب إلى إحدى عشرة فصلاً تغطي المجالات المختلفة من طرق التحليل الطيفي الشائعة الاستخدام. ويبدأ كل فصل بمقدمة تمهيدية ، ثم شرح

لنظرية العامة للتحليل وشرح لتركيب وتصميم الأجهزة المستخدمة وطريقة تشغيلها وشرح بعض التطبيقات العامة والخاصة للأنظمة الكيميائية مع ذكر بعض الأمثلة والتمارين التطبيقية التي تستهدف إلى توضيح النظريات والقواعد الأساسية ومساعدة الطالب في كيفية استخدام هذه التحاليل في الحصول على المعلومات الممكنة والخاصة بتركيب المركبات وتداخلاتها .

ويفترض لقارئ هذا الكتاب أن يكون ملماً بالمفاهيم الرئيسية للكيمياء التحليلية وخاصة الاتزان الكيميائي والحسابات الكيميائية والتحليل الحجمي .
يسرنا أن نتوجه بالشكر والعرفان لكل من ساهم في إخراج هذا الكتاب ونرجو من الأخوة الأساتذة والطلاب والعاملين في مجال التحليل الآلي أن يتفضلوا مشكورين بإبداء آرائهم ومقترحاتهم حول هذا الكتاب .
وختاماً نرجو أن يكون هذا الكتاب لبنة صالحة في البناء التنموي التقني لبلادنا وأن نكون قد وفقنا في سرد وتفسير معطيات هذا الكتاب .

المؤلفان

الفصل الأول

مقدمة إلى المطيافية

Introduction to Spectroscopy

1-1- الأشعة الضوئية: *Light Radiation*

لدى مرور حزمة ضوئية خلال موشور *prism* فإن هذا الضوء يتحلل إلى طيف متعدد الألوان، يدلُّ هذا الطيف على أنَّ ضوء الشمس يتكون من حزم ضوئية طيفية متعددة الألوان *polychromatic light*، يمكن فصلها عن بعضها بعضاً بإمرارها خلال وسط معين. إن هذا الفصل للحزم الطيفية متعددة الألوان يدعى بالطيف، كما يُدعى التفاعل بين الحزم الضوئية والمادة المراد تحليلها بالمطيافية أو التحليل الطيفي *Spectroscopy*، كما يسمح استخدام الضوء الوارد من مصادر أخرى بطاقات مختلفة ودراسة أطيفها الناتجة بالتعرف على المجموعات الوظيفية *Identification* أو التحليل النوعي *Qualitative analysis* والتحليل الكمي *Quantitative analysis* والبنى الذرية والجزيئية.

وبما أنَّ الطيف ينتج عن التفاعل بين الضوء والمادة لذلك يجب أولاً توضيح مفهوم الضوء وكيفية التأثير المتبادل بينه وبين المواد المختلفة.

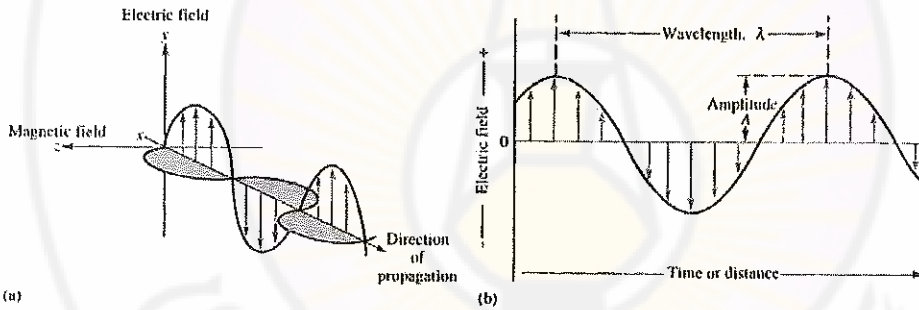
يُمثل الضوء سابقاً كما هو شائع عند الناس الجزء المرئي من المدى الواسع للإشعاع الكهرومغناطيسي، إلا أننا اليوم نعبر بكلمة الضوء عن المجال الواسع للإشعاع الكهرومغناطيسي، والذي يمتدُّ من الأمواج الراديوية إلى الأشعة الكونية. ويمكن عدُّ جميع أشكال الطاقة الموافقة للإشعاع على أنها أمواج كهرومغناطيسية تنتقل بسرعة واحدة. ويتميز الضوء بأنه يمتلك صفات مزدوجة. صفات ذات طبيعة موجية وصفات ذات طبيعة جسيمية حيث تُفسر بعض

الخواص الفيزيائية للضوء بدلالة الصفات الموجية، بينما تُفسر بعض الخواص الأخرى بدلالة الصفات الدقائقية (جسيمات) ويمكن توضيح الخواص الموجية كما في الشكل (1-1) حيث λ الطول الموجي و A سعة الموجة التي تتحرك بتردد ν frequency والذي يمثل عدد الاهتزازات في الثانية.

وتُعطى العلاقة بين الطول الموجي λ والتردد ν بالعلاقة (1-1).

$$C = \nu \lambda \quad (1-1)$$

حيث إن C سرعة الضوء في الفراغ وتعاود $3.10^8 m.sec^{-1}$ هذا ما يخص الطبيعة الموجية، أمّا ما يخص الطبيعة الجسيمية الكمية فإنه يمكن عدّ الضوء تياراً من كتل تحمل طاقات محددة أو عبارة عن دقائق تتنقل بسرعة $3.10^8 m.sec^{-1}$ في الفراغ.



الشكل (1-1) الطبيعة الموجية للأشعة الكهرومغناطيسية تحت تأثير كل من الحقل الكهربائي والمغناطيسي

تُدعى هذه الدقائق بالفوتونات، وتعدّ هذه الخاصية مهمة في فهم كيفية امتصاص المواد للضوء حيث تشكل ظاهرة امتصاص أو إصدار الإشعاع بوساطة الذرات أو الجزيئات أساس الطيف. ويمكن ربط التردد الذي ورد في النظرية الموجية بطاقة الفوتونات E حسب النظرية الكمومية من خلال علاقة بلانك Plank's Relation .

$$E = h \nu \quad (2-1)$$

حيث إن مقدار ثابت بلانك h هو:

$$6.62 \cdot 10^{-34} \text{ joul. Sec. Molecule}^{-1} \quad \text{أو} \quad 6.62 \cdot 10^{-27} \text{ erg. Sec. Molecule}^{-1}$$

تُعَدُّ علاقة بلانك مهمة لكونها تربط بين الشكل الموجي والشكل الكمي. إنَّ أهم المقادير المستخدمة في الطيوف وواحداتها هي:

1-1-1- الطول الموجي wavelength (λ) ويمثل طول الموجة الواحدة وتساوي الى المسافة بين قمتين متتاليتين للمسار الموجي للشعاع كما هو مبين في الشكل (1-1) ويُقاس: بالمآتار (m)، والسنتيمتر (cm)، والميليمتر (mm)، والميكرومتر (μm)، والنانومتر (nm)، والانغستروم ($\text{\AA}$) حيث ترتبط فيما بينها كما يلي:

$$1\text{\AA} = 10^{-1} nm = 10^{-4} \mu m = 10^{-7} mm = 10^{-8} cm = 10^{-10} m$$

تختلف الواحدات المستخدمة في قياس الطول الموجي حسب المجال الطيفي: فالانغستروم مناسب لمجال أشعة X وفوق البنفسجي، أمَّا النانومتر فيُستعمل في المجال المرئي وفوق البنفسجي، أمَّا الميكرون فيكثر استخدامه في مجال الأشعة تحت الحمراء.

1-1-2- العدد الموجي wavenumber ($\bar{\nu}$): ويمثل عدد الأمواج في واحدة الطول حيث:

$$\bar{\nu} = 1 / \lambda = \nu / c \quad (3-1)$$

ويُقاس بعدد الموجات لكل سنتيمتر cm^{-1} أو بالكسير (K) والكيلوكسير (KK) حيث:

$$1 KK = 1000 K = 1000 cm^{-1}$$

1-1-3- التردد frequency (ν): يساوي عدد الاهتزازات في واحدة الزمن ويقاس بعدد الدورات لكل ثانية $cycle.sec^{-1}$ أو بالهرتز (Hz) أو الكيلوساكيل لكل ثانية

$K \text{ cycle} \cdot \text{sec}^{-1}$ والميغاساكيل لكل ثانية $M \cdot \text{cycle} \cdot \text{sec}^{-1}$ أو MHz حيث:

$$\text{MHz} = 10^3 \text{ KHz} = 10^6 \text{ Hz}$$

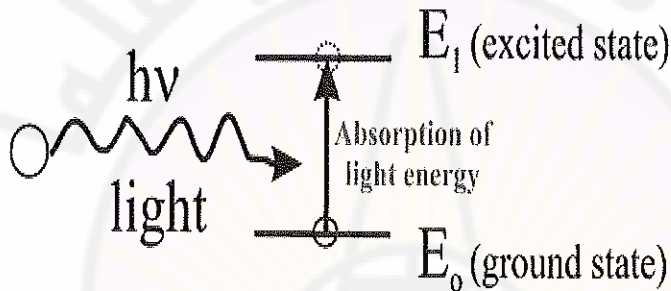
1-1-4- الطاقة E (Energy): إنَّ الأشعة الكهرطيسية عبارة عن فوتونات ذات

طاقة ، وتكون الطاقة اللازمة للفوتون لتعطي انتقالات إلكترونية من المستوى الأرضي إلى

المستوى المهيج هي عبارة عن : $\Delta E = E_1 - E_0$

يوضح الشكل (1-2) أنَّ الفوتونات التي لها الطاقة نفسها المساوية بالضبط إلى فرق الطاقة

بين مستويي الإلكترون هي التي تمتص فقط .



الشكل (1-2) الطاقة المطلوبة للفوتون لتعطي انتقالات الكترونية من المستوى الأرضي إلى المستوى المهيج

وتُقاس الطاقة بالوحدات التالية:

الكالوري لكل مول $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ، والكيلوكالوري لكل مول $\text{K} \cdot \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ، والأرعة

لكل جزيء $\text{erg} \cdot \text{molecule}^{-1}$ ، والإلكترون فولت eV ، وكذلك بوحدة cm^{-1} حيث

ترتبط فيما بينها كما يلي:

$$1 \text{ cal} \cdot \text{Mol}^{-1} = 0.3499 \text{ cm}^{-1} = 4.338 \cdot 10^{-5} \text{ eV} = 6.949 \cdot 10^{-17} \text{ erg} \cdot \text{Molecule}^{-1}$$

مثال-1:

مالتغير في طاقة جزيء الأكسجين (بوحدة KJ/mol) الناتجة عن امتصاص الأشعة فوق

البنفسجية ذات الطول الموجي 147 nm . أعد السؤال ذاته لجزيء CO_2 عند تعرضه

لأشعة تحت الحمراء ذات طول موجي 2300 cm^{-1} .

الحل:

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

$$\Delta E = (6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \left[\frac{(2.998 \cdot 10^8 \text{ m/s})}{(147 \text{ nm})(10^{-9} \text{ m/nm})} \right] \\ = 1.35 \cdot 10^{-18} \text{ J/molecule}$$

$$\Delta E = (1.35 \cdot 10^{-18} \text{ J/molecule})(6.022 \cdot 10^{23} \text{ molecule/mol}) = 814 \text{ KJ/mol}$$

هذه الطاقة كافية لتحطيم الرابطة O=O في الأكسجين

أما من أجل زيادة الطاقة لجزيء CO₂ فتُحسب كما يلي:

$$\Delta E = h \cdot \nu = h \frac{c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \nu \quad (\nu) = \frac{1}{\lambda}$$

$$\Delta E = (6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})((2.998 \cdot 10^8 \text{ m/s})(2300 \text{ cm}^{-1})(100 \text{ cm/m}) \\ = 4.6 \cdot 10^{-20} \text{ J/molecule}$$

$$\Delta E = (4.6 \cdot 10^{-20} \text{ J/molecule})(6.022 \cdot 10^{23} \text{ molecule/mol}) \\ = 28 \text{ KJ/mol}$$

مثال-2:

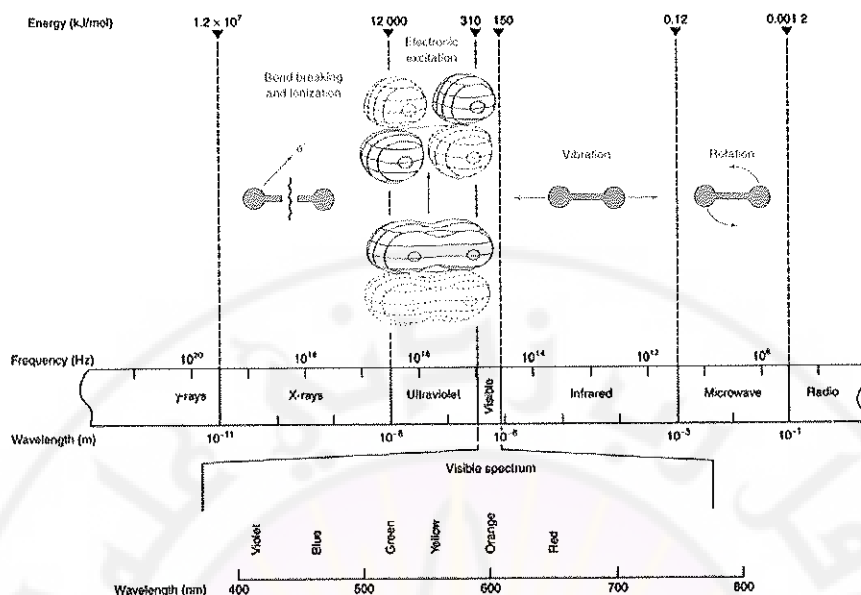
ما هو طول الموجة والعدد الموجي واسم الأشعة التي لها طاقة مقدارها 100 KJ/mol

الأجوبة (Infrared ، $\nu = 8.36 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ، $\lambda = 1.2 \mu\text{m}$)

1-2- تعريف الطيف الكهرومغناطيسي: *Electromagnetic Spectrum definition*

يُغطي الطيف الكهرومغناطيسي مجالاً واسعاً من الأطوال الموجية كما يوضح الشكل (1-3)، حيث تشكل الأطوال الموجية التي تراها العين جزءاً صغيراً منه. وبالرغم من أن الطيف الكهرومغناطيسي غير مجزأ وإنما مستمر إلا أنه يُقسم اصطلاحاً إلى مجالات للأطوال الموجية. كما تعد الإشعاعات البعيدة عن طرفي المجال المرئي مثل أشعة غاما والأمواج الراديوية ، أشعة كهرومغناطيسية أيضاً وتختلف عن الضوء المرئي فقط بتواترها وطاقتها وتوزع الأطوال الموجية اصطلاحاً إلى المجالات التالية:

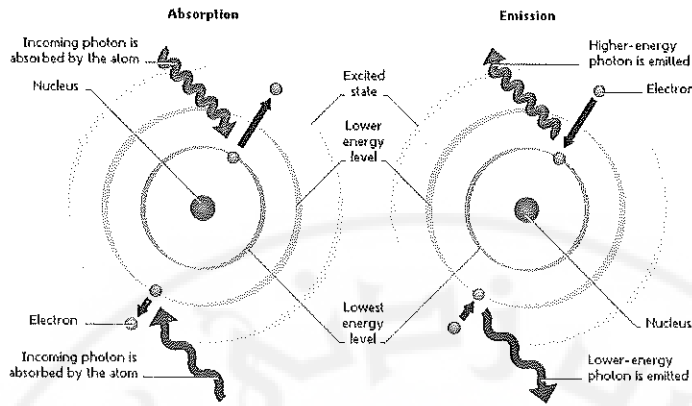
- 1- أشعة غاما (γ - rays)
 - 2- أشعة X (x - rays) أطوال أمواجها أقل من 180 نانومتر . وهي قادرة على اختراق الجلد وتسبب ضرراً في الخلايا والأنسجة.
 - 3- الأشعة فوق البنفسجية (*Ultraviolet*) ويتراوح أطوال موجات هذه الأشعة من 180 إلى 380 نانومتر.
 - 4- الأشعة المرئية (*visible*) ويقتصر هذا المجال على أطوال أمواج تتراوح ما بين 380-780 نانومتر.
 - 5- الأشعة تحت الحمراء (*Infrared*) يتراوح أطوال موجات هذه الأشعة ما بين 0.8-100 ميكرون.
 - 6- الأمواج الميكروية (*Microwave*).
 - 7- الأمواج الراديوية (*Radio*)
- وسوف ننته في هذا المقرر بالأطوال الموجية ذات التطبيقات التحليلية فقط.



الشكل (3-1) يُظهر تمثيل العمليات الجزيئية للطيف الكهرومغناطيسي والتي تحدث عند امتصاص الضوء في كل مجال، تتراوح أطوال أمواج الطيف المرئي ما بين (380-780 nm) علماً أن (1nm = 10⁻⁹m) .

3-1- طيوف الامتصاص والإصدار: Emission and Absorption Spectra

تمتص الذرات أو الجزيئات الطاقة وتُعدّ هذه الطاقة مكتملة، أي أنّ الطاقة تأخذ قيمةً محددة، وتُدعى الطاقات المسموحة بسويات الطاقة الذرية أو الجزيئية، وينتج طيف الامتصاص عندما تمتصّ الذرة أو الجزيئة كمّاً من الطاقة وبذلك تثار من المستوى الأخفض طاقة مثلاً *Lower Level* إلى الحالة المثارة *Excited state* ، انظر الشكل (4-1) *Absorption*).



الشكل (4-1) طيف الامتصاص (*Absorption*) وطيف الاصدار (*Emission*)

أما طيف الإصدار فإنه ينشأ عندما تفقد الجزيئة أو الذرة جزءاً من طاقتها لدى انتقالها من مستوى إلى آخر أخفض طاقة، انظر الشكل (4-1 *Emission*). وتُعطي كمية الطاقة الصادرة أو الممتصة بفرق الطاقة ΔE بالعلاقة (4-1).

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h \nu = hc / \lambda = hc \bar{\nu} \quad (4-1)$$

حيث تمثل $(E_1 - E_0)$ طاقة الانتقال.

4-1- تصنيف الطاقة الجزيئية *Classification of Molecular Energy:*

1-4-1- الطاقة الانتقالية *Transition Energy: E*

تمتلك الجزيئات الغازية أو السائلة طاقة انتقالية نتيجة لحركتها العشوائية في الفراغ. وتكون مستويات الطاقة لجزيئات مختلفة وغير مُحددة ويمكن للذرة أو الجزيئة أن تمتص أي كمية من الطاقة (غير مكتملة). إلا أن قرب مستويات الطاقة غير المحددة من بعضها ΔE اللازم للانتقال من مستوى إلى آخر يكون صغيراً وبالتالي فإن ملاحظة الطيف الناتج تكون صعبة جداً لذلك تهمل دراسته.

1-4-2- الطاقة الاتجاهية E_o : Orientation Energy

تُعَدُّ هذه الطاقة مهمة عند دراسة الجزيئات الحاوية على نوى تمتلك لفاً نووياً ذاتياً وتعتمد على توجهات النواة *Nuclear orientation* وتكون الطاقة اللازمة صغيرة جداً. وتتميز حالات الانتقال بقيم M التي تمثل مسقط العزم الزاوي لللف النووي الذاتي I مقاساً بوحدة $h = h/2\pi$ حيث h ثابت بلانك على طول أحد الاتجاهات المحددة. وتكون قيم I مقتصرة على عدد صحيح أو عدد كسري حسب النواة التي هي قيد الدراسة. إنَّ انتقالات الطاقة هنا مكعبة وتسمح باستخدامها في التحليل بطريقة الطنين المغناطيسي النووي.

1-4-3- الطاقة الدورانية E_R : Rotation Energy

هي الطاقة الحركية التي تمتلكها الجزيئات بسبب دورانها حول محور يكون عمودياً على المستقيم الوهمي المار بين مركزي النواتين في حالة جزيئة ثنائية الذرة أو المار من مركز ثقل الجزيئة بشكل عام، وتكون طاقة الدوران الجزيئية مكعبة، أمَّا المسافات الفاصلة بين مستويات الطاقة للجزيئات الخفيفة (الطور الغازي) بحدود $10^2 \text{ cal.mol}^{-1}$. ولا يمكن الحصول على هذا النوع من الطاقة في الطور السائل حيث تزداد التصادمات الجزيئية كما أنَّ الدوران الحرَّ لا يكون مسموحاً في المواد الصلبة البلورية، ولكن بدلاً من ذلك تظهر الحركة الاهتزازية *Oscillation Motion*، فعندما تتعرض الجزيئة إلى طاقة مناسبة ΔE فإنَّها تتعرض وتنتقل إلى مستوى أعلى. كذلك إذا أُخضعت لضوء مناسب وامتصت كمية مناسبة منه فإنَّها تتعرض وتعطي طيفاً خاصاً بها، ويظهر في مجال تحت الأحمر البعيد 100μ .

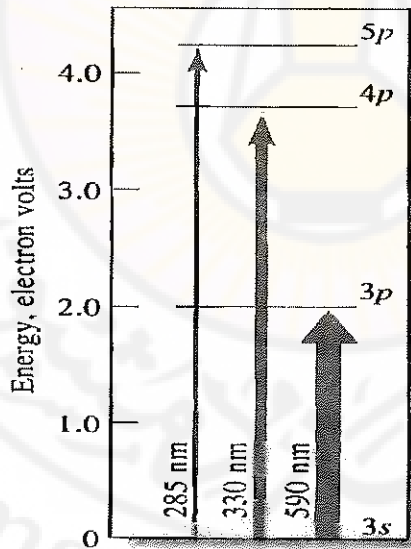
1-4-4- الطاقة الاهتزازية E_v : Vibration Energy

وهي تمثل الطاقة الحركية التي تمتلكها الجزيئات بسبب حركتها الاهتزازية ويمكن عدُّ

الذرات في الجزيئة كأشياء كتلة متمركزة وأن حركتها الاهتزازية تنتج بسبب مرونتها على طول المستقيم الوهمي الذي يصل بين مركز ذرات الجزيئة. إن امتصاص كمية من الطاقة المناسبة ΔE بين مستويين للطاقة الاهتزازية يؤدي إلى إعطاء طيف مناسب في مجال تحت الأحمر.

5-4-1- الطاقة الإلكترونية E_e : *Electronic Energy*

هي الطاقة الناتجة عن انتقال الإلكترونات بين السويات الطاقة الإلكترونية. وتنتج الطاقة الحركية للإلكترون عن الطاقة الكامنة الناشئة عن تداخل الإلكترون مع النواة وبقية الإلكترونات، يتحقق الانتقال من مستوى طاقة أدنى إلى مستوى طاقة أعلى خاص بالطاقة الإلكترونية بعد امتصاص كمية مناسبة من الطاقة ΔE معطياً طيفاً في المجال المرئي وفوق البنفسجي يجب التنويه هنا إلى أن هناك تناسب عكسي ما بين طول الاشعاع وطاقته أي كلما كان طول موجة الاشعاع أطول كانت طاقته أقل والعكس صحيح يظهر الشكل (1-5) الانتقالات الإلكترونية الحاصلة للصوديوم عند للاشعاعات ذات الأطوال الموجية المختلفة.



الشكل (1-5) مخطط مستويات الطاقة للصوديوم ، يظهر الانتقالات الإلكترونية الناتجة عن الامتصاص عند

الأطوال الموجية التالية: 590 , 330 , 285, nm

إنَّ الطاقة الكلية E للجزيء هي مجموع أنواع الطاقات التي ذكرناها مع إهمال الطاقة الانتقالية وفقاً للعلاقة التالية:

$$E = E_{\text{electronic}} + E_{\text{vibrational}} + E_{\text{rotational}} \quad (5-1)$$

عند مقارنة قيم أنواع الطاقة هذه فإنَّ الطاقة الإلكترونية أكبر بكثير من الطاقة الاهتزازية وهذه بدورها أكبر من الطاقة الدورانية والتي بدورها أكبر من الطاقة الاتجاهية، ينعكس هذا على فرق الطاقة بين مستويين متتاليين لكل نوع من هذه الأنواع لأن:

$$\Delta E_e \gg \Delta E_v > \Delta E_r > \Delta E_o \quad (6-1)$$

5-1- إصدار الإشعاع: *Radiation Emission*

تمتلك الذرات أو الجزيئات سويا طاقة مكممة يُدعى أخفضها المستوى الأرضي *Background level* ، عند تقديم طاقة كافية للنظام على شكل حراري أو إشعاع كهربيسي أو قذفها بدقائق أولية ترتفع الذرات أو الجزيئات إلى مستوى طاقي أعلى. تُدعى هذه العملية بالإثارة *Excitation* تميل الذرات أو الجزيئات المثارة نحو العودة سريعاً إلى المستوى الأرضي متخلصة من فائض طاقتها على شكل حرارة أو إشعاع كهربيسي أو كليهما. عندما يكون الناتج إشعاعاً كهربيسياً تكون طاقة كل فوتون صادر $h\nu$ مساوية فرق الطاقة بين مستوى الطاقة الأعلى ومستوى الطاقة الأدنى للجملة. يعتمد مجال تواتر الإشعاعات الصادرة على طاقة مصدر الإثارة.

تنتج الأشعة السينية عن قذف هدف معدني بحزمة مسرعة من الإلكترونات، حيث تقوم باقتلاع الإلكترونات الداخلية المجاورة للنواة وبشكل خاص إلكترونات الطبقة K ، حيث تحدث إعادة ترتيب جديدة للذرة بهبوط إلكترونات الطبقات العليا لملء الثقوب الموجودة في الطبقات الداخلية حيث تتزامن هذه العملية بإصدار الفوتونات التي تمتلك كل منها طاقة

قدرها $h\nu$ وبالنتيجة الحصول على طيف أشعة X المؤلف من سلسلة من الخطوط المتقطعة التي تميز معدن الهدف.

إن إثارة الإلكترونات الخارجية لمنظومة ذرية أو جزيئية بوسائل مختلفة تعطي طاقة أخفض مما هو عليه في حالة إصدار أشعة X (كتعريض المادة لكمون عالٍ، أو شرارة تيار متناوب أو قوس تيار مستمر أو حرارة اللهب أو الفرن أو البلازما). تكفي هذه المصادر لإثارة عددٍ من العناصر، ينتج عن عودة الذرات المهيجة إلى المستوى الأخفض أو الأرضي إشعاعات ذات تواترات متقطعة ومميزة في مجال الضوء المرئي وفوق البنفسجي.

1-6- امتصاص الإشعاع: *Radiation Absorption*

عندما تمرُّ حزمة من الإشعاع بطاقة مناسبة خلال المادة، فإنَّ جزءاً منها يُمتص. إنَّ طاقة هذا الجزء من الإشعاع الممتص يعمل على تهييج ذرات أو جزيئات المادة. لكي يحدث الامتصاص يجب أن تكون طاقة الفوتون المثار مساويةً للفرق بين طاقة المستوى الأرضي وطاقة المستوى المثار للمادة الماصة للطاقة. يتضمن امتصاص الإشعاع إثارة الجزيئات، ويتوافق كما هو مبين في الشكل (1-3) مع:

- 1- تغير في دوران الجزيء حول مركز ثقله.
- 2- تغير في الاهتزاز بين ذرات الجزيء.
- 3- انتقال الإلكترون من مستوى أخفض إلى مستوى أعلى.

يعود الامتصاص في مجالات الأمواج الراديوية أو تحت الحمراء البعيدة إلى انتقالات في مستويات الدوران لأنَّ طاقة هذه الأشعة لا تكفي لإحداث تحولات أخرى، وتعتبر التغيرات في مستوى الاهتزاز مسؤولة عن الامتصاص في مجالات تحت الأحمر القريب وجزئياً في المجال المرئي ويرافق ذلك انتقالات بين السويات الدروانية. يؤدي انتقال إلكترون إلى سويات طاقة أعلى إلى الامتصاص في مجالات الطيف المرئي وفوق البنفسجي، ويرافق ذلك أيضاً انتقالات بين السويات الاهتزازية والدورانية.

7-1- الاصطدام المرن وغير المرن لفوتونات الإشعاع مع المادة: *Elastic and*

Inelastic Photons Collision with Material:

1- الاصطدام المرن: يحدث الاصطدام المرن بين فوتونات الشعاع الضوئي والمادة دون أن يحصل أي تبادل في الطاقة بين الإشعاع والمادة لكن يغير الإشعاع من مساره دون أي تغير في تواتره بعد الاصطدام ويحدث مثل هذا الاصطدام عادةً عندما تكون طاقة الفوتون الواردة صغيرة.

2- الاصطدام غير المرن: يترافق هذا الاصطدام بين فوتونات الشعاع الضوئي الوارد مع المادة بتغير في الطاقة مؤدياً إلى الحصول على شعاع مختلف عن تواتر الشعاع الوارد.

8-1- طرائق التحليل الطيفي: *Spectrometric methods of analysis:*

تعتمد طرائق التحليل الطيفي الضوئي على مدى التأثير المتبادل بين الإشعاع الكهرومغناطيسي والجزيئات أو الذرات في المركبات الكيميائية التي تتعرض لهذا الإشعاع. ويمكن تصنيف التقنيات المستخدمة في التحليل الطيفي الضوئي وفقاً للظواهر التي يعتمد عليها التحليل ومن أهمها نذكر:

1- تقنيات الامتصاص الطيفي التي تُستخدم بكثرة في التحاليل المختلفة والتي تتضمن التحاليل في المجال فوق البنفسجي والمجال المرئي وتحت الأحمر والامتصاص الذري ومطيافية العكارة (التوربيدومتر).

2- تقنيات الإصدار الطيفي الضوئي وتتضمن تقنية الإصدار الذري والنيكلومتر.

3- تقنية الفلورة والتي تُستخدم لتحليل المركبات القابلة للفلورة وتنم عن طريق امتصاص ثم إصدار لإشعاع كهرومغناطيسي.

كما يمكن تصنيف التحليل الطيفي الضوئي تبعاً للخواص التي يعتمد عليها التأثير المتبادل فيما بين الإشعاع الكهرومغناطيسي والمادة.

1- الخواص الجزيئية للمادة حيث تشارك إلكترونات الروابط الكيميائية للجزيئة

بامتصاص الإشعاع في المجال المرئي وفوق البنفسجي وتحت الأحمر.

2- الخواص الذرية حيث تشارك إلكترونات الذرات في امتصاص الضوء أو إصداره،

ومن هذه التقنيات، الامتصاص والإصدار الذري وكذلك فلورة أشعة X .

3- الخواص المغناطيسية وتحتص بمطيافية الطنين المغناطيسي النووي.

ومن طرائق التحليل الطيفي الضوئي المستخدمة أيضاً مطيافية رمان والتي تعتمد على

مبدأ تشتت الإشعاع.

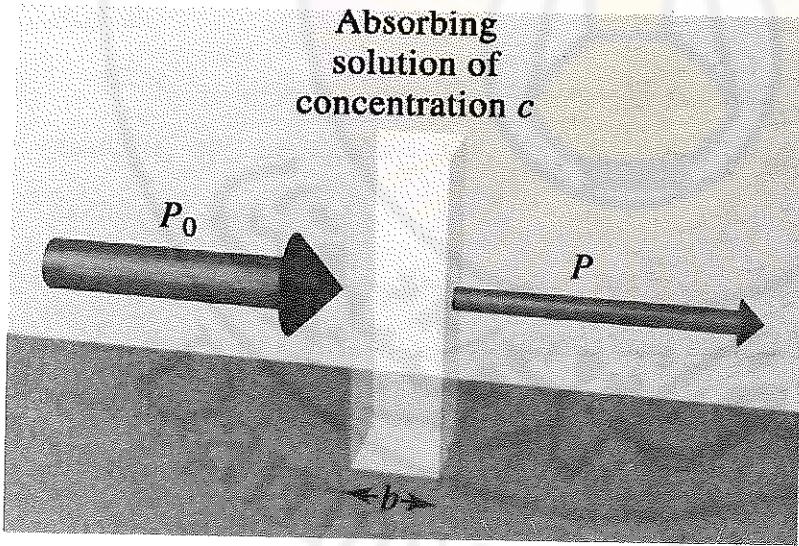
9-1- عملية الامتصاص: *The absorption process*

تتناقص شدة حزمة الإشعاع الوارد P_0 بازدياد المسافة التي يمرُّ بها الإشعاع ضمن الوسط

الماص (سماكة طبقة النفوذ b) شكل (1-6). كما تتناقص أيضاً بازدياد عدد الجزيئات

الماصة أو الأيونات في الوسط (تركيز العينة C)، إنَّ هذين العاملين يحددان الجزء من شدة

الإشعاع النافذ P .



الشكل (1-6) تناقص شدة الأشعاع الوارد P_0 خلال مروره في عينة تركيزها C

The percent transmittance (%T) is : $\%T = T \times 100$

$$A = -\log T = -\log (P / P_0) = \log (P_0 / P) = \epsilon b c$$

يمكن تحديد نقصان شدة الإشعاع أحادي اللون *Monochromatic* الذي يعبر الوسط المتجانس الماص كميًا بقانون بير - لامبيرت *Lambert-Beer's law* التالي:

$$\log P_0 / P = A = \epsilon l C \quad (7-1)$$

تشير العلاقة (7-1) إلى التابعية الطردية الخطية للامتصاصية A بدلالة التركيز C حيث:

<i>Incident intensity</i>	P_0 : شدة الإشعاع الوارد
<i>Transmission intensity</i>	P : شدة الإشعاع النافذ
<i>Absorption path length</i>	b : سماكة طبقة الامتصاص
<i>Molar absorptivity coefficient:</i> $cm^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot lit$	ϵ : معامل الامتصاص المولي
<i>Absorbance</i>	A : الامتصاصية
<i>Concentration mol lit⁻¹</i>	C : التركيز المولي

لا يتعلق معامل الامتصاص الجزيئي ϵ بشدة الإشعاع الوارد أو النافذ أو تركيز العينة، إنما هو مقدار ثابت ومميز للمركب المراد تحليله عند طول موجي معين مما يسمح باستخدامه في التحليل النوعي.

نُعرّفُ النفاذية T بأنها تساوي شدة الإشعاع النافذة إلى شدة الإشعاع الوارد، ويعبر عنها عادةً بنسبة مئوية.

$$T = P / P_0 \quad (8-1)$$

أما الامتصاصية A فيعبر عنها بالعلاقة التالية :

$$A = \log (P_0 / P) = \log (1 / T) \quad (9-1)$$

ويوضح الجدول التالي العلاقة بين الامتصاصية والنفاذية :

الامتصاصية A	النفاذية المئوية % T	نسبة شدة الإشعاع الوارد إلى الصادر P/P_0
0	100	1
1	10	0.1
2	1	0.01

مثال:

احسب الامتصاصية والنفاذية لمحلول تركيزه $0.00240M$ من مادة ثابت الامتصاص الجزيئي لها يساوي إلى $\epsilon = 313M^{-1}cm^{-1}$ في خلية سماكتها $2.00cm$

الحل:

$$A = \epsilon l C = (313M^{-1}cm^{-1}) (0.00240M) = 1.50$$

$$\text{Log } T = -A \Rightarrow 10^{\text{Log } T} = 10^{-A} = 10^{-1.50} = 0.0316$$

أي ينفذ من المحلول 3.16% فقط من الأشعة الداخلة

مثال:

قياس البنزن في الهكسان

الحالة (a)

إذا علمت أنَّ الهكسان النقي يمتلك امتصاصية صغيرة جداً بحيث لا تذكر في مجال الأشعة فوق البنفسجية وعند طول موجة $200nm$. وتم تحضير محلول بإذابة $25.8 mg$ من البنزن (C_6H_6) الذي كتلته المولية تساوي $78.11g/mol$ في الهكسان ثم مدد المحلول إلى $25.0 ml$ وقيست امتصاصية هذا المحلول عند طول موجة $256 nm$ وكانت تساوي $A = 0.266$ في خلية سماكتها $1.00cm$ والمطلوب احسب معامل الامتصاص

المولي عند طول الموجة هذه.

$$[C_6H_6] = \frac{(0.0258 \text{ g}) / (78.11 \text{ g/mol})}{0.250 \ell}$$

$$= 1.321 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\varepsilon = \frac{A}{l \cdot c} = \frac{0.266}{(1.00 \text{ cm})(1.321 \cdot 10^{-3} \text{ M})}$$

$$= 201.3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

الحالة (b)

عينة من الهكسان ملوثة بالبنزن، قيست الامتصاصية لها عند طول موجة 256 nm وكانت تساوي $A = 0.070$ في خلية سماكتها 5.00 cm والمطلوب احسب تركيز البنزن مقدرا بـ mg/ℓ

$$[C_6H_6] = \frac{A}{\varepsilon \cdot l} = \frac{0.070}{(201.3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})(5.00 \text{ cm})}$$

$$= 6.95 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[C_6H_6] = \left(6.95 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\ell} \right) \left(78.11 \cdot 10^3 \frac{\text{mg}}{\text{mol}} \right)$$

$$= 5.4 \frac{\text{mg}}{\ell}$$

مثال:

إذا علمت أنَّ الامتصاصية لمحلول من $KMnO_4$ تركيزه 0.10 mM عند طول موجة 525 nm تساوي إلى $A = 0.26$ في خلية سماكتها 1.00 cm ، أوجد معامل الامتصاص الجزيئي ϵ والتركيز ملي مول لمحلول مجهول من $KMnO_4$ إذا علمت أنَّ الامتصاصية لهذا المحلول عند طول الموجة نفسه وخلية القياس نفسها تساوي $A = 0.52$

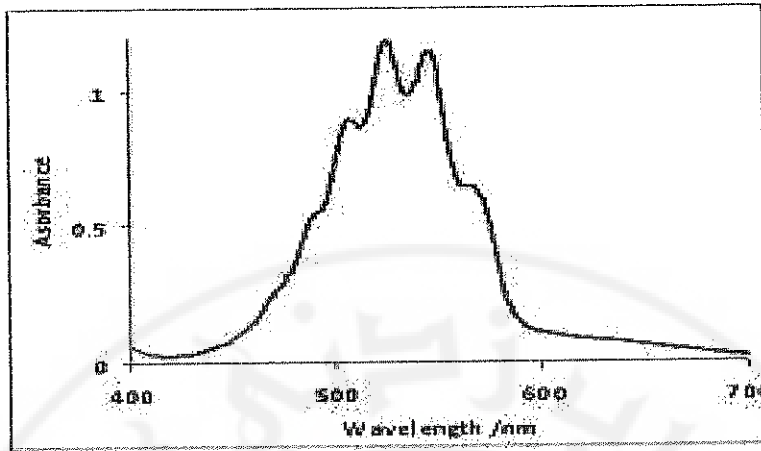
$$\text{الأجوبة (} \epsilon = 2600\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1} , C = 0.20\text{ mM) }$$

مثال:

إذا علمت أنَّ النفوذية لمحلول 0.010 M من مركب ما في خلية سماكتها 0.100 cm تساوي إلى 8.23% احسب الامتصاصية A ومعامل الامتصاص الجزيئي ϵ لهذا المحلول

$$\text{الأجوبة (} \epsilon = 1.08 \cdot 10^3\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1} , A = 1.08)$$

أمَّا طيف الامتصاص *Absorption Spectrum* فيعبر عن الرسم البياني للامتصاصية A أو أي مقدار تابع لامتصاصية العينة بدلالة الأطوال الموجية شكل (1-7). تُدعى الأطوال الموجي الأعظمية λ_{max} ، والتي تُظهر عندها قيم عظمى للامتصاصية A وفي مثالنا عن طيف مركب برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4 = 158.04$ الذي يمتلك قمتي امتصاص في المجال المرئي عند طول الموجة الأعظمي 525 nm و 545 nm .

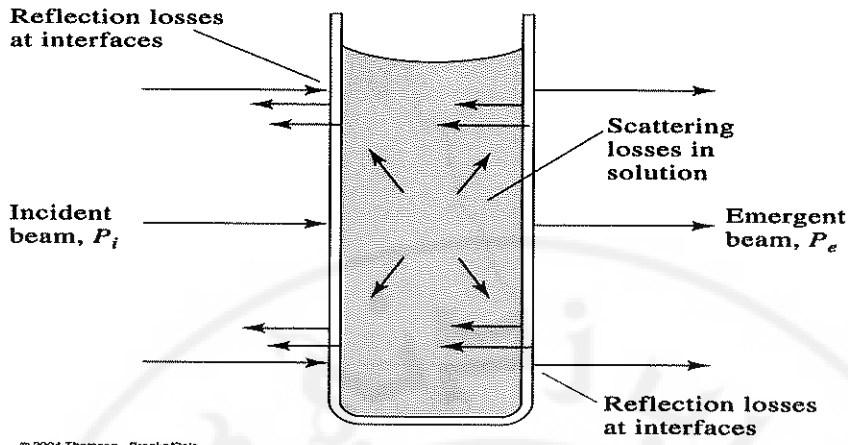


الشكل (1-7) طيف امتصاصية محلول برمنجنات البوتاسيوم في المجال المرئي

10-1- الانحراف عن قانون بير - لامبيرت: Deviation of Lambert-

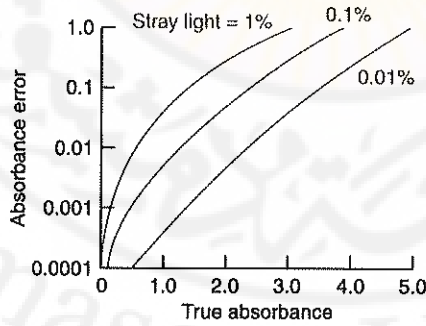
Beer's Law

لا يشير قانون بير - لامبيرت إلى تأثيرات درجات الحرارة أو طول الموجة أو نوع المحل المستخدم. وفي معظم الأعمال التحليلية يكون تأثير تغيرات درجات الحرارة العادية مهملاً. إلا أن أهم الانحرافات عن قانون بير-لامبيرت تسببها التغيرات الكيميائية أو الآلية، التي يمكن أن تنتج عن تغيرات تركيز جزيئات المادة المنحلة *Solute* بسبب الاتحاد بين جزيئات المادة المنحلة أو بين جزيئات المادة المنحلة وجزيئات المحل أو نتيجة التآين، وكذلك هناك انحرافات أخرى تسببها الآلة، بسبب ورود الإشعاع متعدد الأطوال الموجية، وتأثيرات عرض الفتحة *Slit - width* ويُعرف الضوء الضائع *Stray light* على أنه الإشعاع الخارج من الجهاز والذي يكون خارج نطاق الطول الموجي الذي تم اختياره لتحديد المادة المدروسة. هذا الإشعاع، في كثير من الأحيان، هو نتيجة لتشتت وانعكاس يحدث على حدود الأسطح الفاصلة ما بين محلول المادة المدروسة والزجاج الداخلي لخلية القياس وما بين الهواء وسطح الزجاج الخارجي لخلية القياس، أو نتيجة العدسات، والمرشحات، والفتحات، كما هو واضح في الشكل (1-8).



الشكل (8-1) التشتت والانعكاس الحاصل للضوء على الحدود الفاصلة

يؤدي الضوء الضائع دائماً إلى قياس الامتصاصية الظاهرة على ما يبدو لتكون أقل من الامتصاصية الحقيقية. لأن مستويات الإشعاع الضائع يمكن أن تصل إلى 0,5% في الآلات الحديثة كما هو واضح في الشكل (9-1)، ونادراً ما يتم قياس مستويات الامتصاصية أكبر من 2.0 ما لم يتم اتخاذ احتياطات خاصة أو تُستخدم أدوات خاصة تتناسب مع انخفاض مستويات الضوء الضائع للغاية. يمكن لبعض مرشحات الأجهزة الرخيصة الثمن أن تظهر انحرافات عن قانون بير - لامبيرت حتى عند الامتصاصية المنخفضة والتي تصل إلى 1,0 بسبب ارتفاع مستويات الضوء الشارد أو وجود ضوء متعدد الألوان.



الشكل (9-1) خطأ الامتصاصية يعرض بمستويات مختلفة للضوء الضائع ويكون عبارة عن نسبة مئوية من الامتصاصية الواردة إلى محلول العينة.

هناك انحراف آخر صغير ولكنه غالباً ما يكون مسبباً للانحراف عن قانون بير - لامبيرت وهو عدم وجود خلايا متطابقة. إذا كانت خلايا العينة المدروسة والشاهدة غير متكافئة في طول مسار الأشعة وليست متعادلة في الخصائص البصرية.

مثال: إذا كانت الامتصاصية الحقيقية لعينة مدروسة هي 2.00 وكان هناك 1.00% ضوء ضائع والمطلوب: احسب الامتصاصية التي سوف تظهر على الجهاز.

الحل: إذا كانت الامتصاصية الحقيقية 2.00 فهذا يعني أن النفوذية الحقيقية هي

$$T = 10^{-A} = 10^{-2.00} = 0.010 = 1.00\%$$

النفوذية الحقيقية هي الأشعة المارة من محلول العينة والتي تساوي إلى P / P_0

$$S = P / P_0 = 0.010 \text{ وكان هناك ضوء ضائع مقداره } 1.00\% \text{ عندئذ يكون } 0.010$$

وبعد خروج الضوء من المصدر فإنه ينقسم إلى قسمين متساويين ليمر كل قسم على العينة المدروسة والعينة الشاهدة وبالتالي تكون قيمة $P_0 = 1.0$

$$S_{35} = P + S / P_0 = \text{النفوذية الظاهرة}$$

$$= 0.010 + 0.010 / 1 = 0.0198 \text{ النفوذية الظاهرة}$$

$$= -\log T = -\log 0.0198 = 1.7 \text{ الامتصاصية الظاهرة}$$

وهذه القيمة هي التي تظهر على شاشة الجهاز بدلاً من 2.00

مثال: ما هو مستوى الضوء الضائع الذي يعطي خطأ امتصاصية مقداره 0.010 عند امتصاصية مقدارها 2.00، أي ما هي قيمة S التي تعطي امتصاصية ظاهرة مقدارها 1.99.

لا يمكن استخدام قانون بير - لامبيرت بالمعنى الدقيق في التحليل الطيفي بالامتصاص

الدري بسبب التغيرات الحاصلة لمسافة المسار الضوئي ضمن اللهب والتركيز الذي يتعلق بكمية المحلول الواصل إلى اللهب، إلا أنه يتبع قانون بير - لامبيرت من حيث المبدأ لأنه في جميع الحالات فإن الامتصاصية تتناسب طرذاً مع عدد الذرات الماصة، وعلى هذا الأساس يمكن إنشاء المنحنيات العيارية للامتصاصية بدلالة التركيز $A = f(C)$ التي تسمح بتحديد قيم امتصاصية العينة المجهولة وبالتالي تركيز المادة المجهولة في المحلول.

الأسئلة :

- 1- عرف الطيف الكهرطيسي وما هي مجالاته التحليلية؟
- 2- عرف كلاً من طيوف الامتصاص وطيوف الإصدار وما الفرق بينهما ؟
- 3- هل يوجد للطاقة الانتقالية تطبيقات تحليلية ولماذا؟
- 4- ما أهم تطبيقات الطاقة الاتجاهية في مجال الكيمياء التحليلية؟
- 5- ما أهم تطبيقات الطاقة الدورانية والاهتزازية في مجال الكيمياء التحليلية؟
- 6- للطاقة الإلكترونية تطبيقات تحليلية. ما أهم هذه التطبيقات؟
- 7- بين الفرق بين الاصطدام المرن وغير المرن لفوتونات الإشعاع مع المادة؟
- 8- صنف تقنيات التحليل الطيفي الضوئي وفقاً لظاهرة الامتصاص أو الإصدار؟
- 9- اذكر نص قانون بير - لامبيرت ثم وضح مضمون حدوده المختلفة؟
- 10- عرف كلاً من الامتصاصية والنفاذية ووضح العلاقة بينهما؟
- 11- هل يوجد انحرافات عن قانون بير - لامبيرت وما أسباب هذه الانحرافات؟
- 12- هل يحصل تغير في دوران الجزيء أو تغير في الاهتزاز أو انتقال إلكترون إلى مستوى أعلى كنتيجة لامتصاص الجزيئة للإشعاع وما مقدار طاقة الإشعاع اللازمة لحصول جميع تغيرات الطاقة الدورانية والاهتزازية والإلكترونية؟
- 13- اذكر العلاقة التي تربط بين الأطوال الموجية بالأمتار، بالسنتيمتر، بالمليمت، بالميكرون، بالنانومتر، بالأنغستروم.
- 14- هل يحصل في تقنية الفلورة امتصاص أو إصدار للإشعاع فقط أو كليهما معاً؟
- 15- هل يشير قانون بير - لامبيرت إلى تأثيرات درجات الحرارة أو الطول الموجي أو نوع المحل المستخدم أم تُعدُّ مقادير مهمة بسبب ضعف تأثيراتها؟

16- هل يمكن تطبيق قانون بير - لامبيرت بشكل دقيق في التحليل الطيفي بالامتصاص الذري ضمن اللهب؟ علل إجابتك.

17- عرّف الإشعاع الضائع، وماهي مسبباته، وكيف يؤثر في الامتصاصية الضوئية؟



الفصل الثاني

التحليل الطيفي في مجال الأشعة المرئية

وفوق البنفسجي

Vis-UV Spectroscopy

1-2- التحليل الطيفي في المجال المرئي: Visible Spectroscopy

تقتصر القياسات الطيفية الضوئية في المجال المرئي *Visible* حصراً على المجال الواقع ما بين (380 – 780 nm) وتُدعى بالتحليل الطيفي اللوني *Colorimetry* وتهتم بالمركبات الملونة وكذلك بالمركبات غير الملونة والتي تتلون بإضافة كاشف مناسب. يعبر رمز الامتصاصية *A* في حالة التحليل الطيفي اللوني عن الكثافة الضوئية *Optic density* التي تتناسب طردياً مع التركيز، وهذا التناسب $A = f(C)$ يُترجم عادةً برسم المنحني العياري لسلسلة من المحاليل العيارية بدلالة الامتصاصية وفقاً لعلاقة بير - لامبيرت (1-2) التالية:

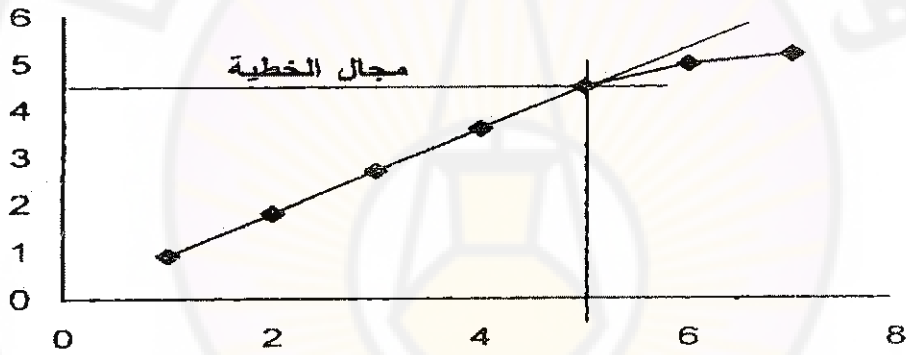
$$A = \epsilon b C \quad (1-2)$$

تبقى العلاقة بين تركيز المادة والامتصاصية وفقاً لقانون بير - لامبيرت خطية ضمن حدود معينة لتركيز المادة إلى أن تصل إلى تركيز يبدأ الخط البياني في الانحناء، انظر الشكل (1-2). يجب أن يجري التحليل ضمن مجال الخطية للعلاقة $A = f(C)$ وذلك بإجراء عمليات تمديد للمحلول المدروس المجهول التركيز تسمح بالحصول على امتصاصية تقع ضمن مجال خطية علاقة بير - لامبيرت.

تكون النفوذية في المحاليل الشديدة التلون ضعيفة جداً، حيث تقوم المادة على امتصاص معظم الإشعاع الوارد وبالتالي تكون الامتصاصية مرتفعة جداً. أمّا إذا كان المحلول عاتماً ففي

هذه الحالة تكون شدة الضوء النافذ

$P = 0$ وتكون عندئذ الامتصاصية لانهاية ∞ ، وفي حالة وسط شفاف *Transparent* تماماً أي غير ملون على الإطلاق فلا يحدث امتصاص للضوء الوارد وبالتالي تكون شدة الإشعاع الوارد والنافذ متساوية $P_o = P$ وهنا تكون الامتصاصية مساوية للصفر. لذلك من أجل إجراء التحليل يجب اختيار تراكيز مناسبة ليست شديدة التركيز أو شديدة التمديد. فمن أجل التركيز $C = 0$ فإن الامتصاصية $A = 0$ من أجل المحلول الخالي *blank solution* أي تصفير مناسب للجهاز، حيث يمر المنحني العياري من مركز الإحداثيات.



شكل (١-٢) مجال الخطية للعلاقة $A = f(C)$.

الشكل (١-٢) : مجال الخطية للعلاقة $A = f(c)$

تشتط طريقة التحليل الطيفي في المجال المرئي والمجال فوق البنفسجي:

- 1- استخدام ضوء أحادي اللون.
- 2- عدم تغير بنية المادة أثناء عمليات التركيز أو التمديد كالتفكك والتكاثف.
- 3- عدم فقدان لجزء من الطاقة الضوئية من خلال ظواهر أخرى غير الامتصاص كالتشتت والتألق والانكسار.
- 4- استخدام خلايا *Cells* متجانسة البنية والسماكة.

2-2- طيوف الامتصاص في المجال المرئي *Absorption Spectra in Visible Region:*

يقع الامتصاص في المجال المرئي ضمن الأطوال الموجية $400 - 800 \text{ nm}$ والمصدر الرئيسي للأشعة الواقعة ضمن هذا المجال هي لمبة التنغستين كما هو واضح في الشكل (1-2)

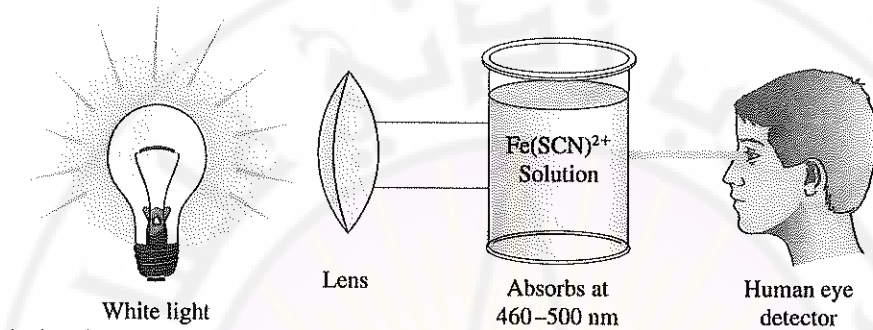
إن جميع المواد التي تمتص الضوء في هذا المجال تكون ملونة حصراً. يبين الجدول (2)-1 حزم الأطوال الموجية الموافقة للألوان الرئيسة والمتممة.

بالاعتماد على لون المادة المدروسة واستناداً إلى الجدول (1-2)، يمكن اختيار الشعاع وحيد اللون ذي طول الموجة المناسبة من أجل الحصول على الحزمة الامتصاصية التي تعطيها المجموعات الوظيفية المسؤولة عن ظهور لون المحلول المدروس، فإذا كان لدينا محلولاً برتقالياً مثلاً نختار مرشحة ذات لون أزرق أو نبحث عن طول موجة الامتصاص الأعظمي في المنطقة المحصورة بين $445 - 490 \text{ nm}$ وهي المنطقة الطيفية المتناسبة مع اللون الأزرق.



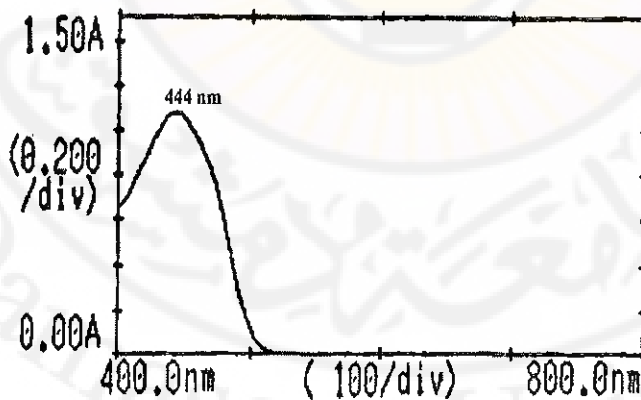
الجدول (1-2) عين الإنسان ترى اللون المتمم للون الذي يتم امتصاصه

يُوضَّح الشكل (2-2) امتصاصية معقد تيوسيانات الحديد ذي اللون الأحمر والذي يمتصُّ اللون الأخضر من الإشعاع الأبيض الوارد. أمَّا إذا أمتصَّ المحلول الضوء في المجال ما بين $(440 - 480 \text{ nm})$ فإنه سوف يظهر اللون الأصفر للعين ، واللون الأصفر هو اللون المتمم للون الأزرق ، أي أن المحلول لونه أصفر.



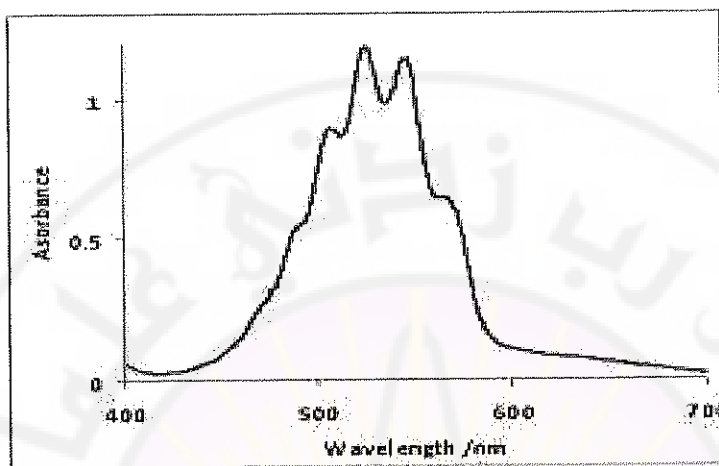
الشكل (2-2) امتصاصية معقد تيوسيانات الحديد

كما أنَّ محلول الريبوفلافين أو فيتامين B_2 في وسط مائي لحمض الخلّ ذو لون أصفر، واللون المتمم له هو الأزرق وطيفه في المجال المرئي يعطي قمة امتصاص أعظمية عند طول الموجة $\lambda_{\text{max}} = 444 \text{ nm}$ كما يُوضَّح الشكل (3-2).



الشكل (3-2) طيف امتصاص الريبوفلافين أو فيتامين B_2 في وسط مائي لحمض الخل .

أمّا محلول برمنغنات البوتاسيوم في وسط مائي فهو ذو لون بنفسجي وطيّفه في المجال المرئي يعطي قمتي امتصاص $\lambda_{\max} = 525 \text{ nm}$ و $\lambda_{\max} = 545 \text{ nm}$ كما يوضّح الشكل (2-5).



الشكل (2-4) طيف امتصاص محلول برمنغنات البوتاسيوم ذي اللون البنفسجي .

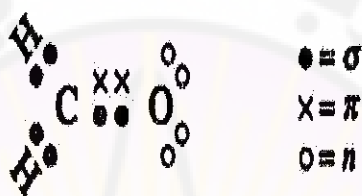
إنّ المنحنيات التي تم الحصول عليها برسم العلاقة $A = f(\lambda)$ فهي نوعية للمركب المدروس، وتسمح بالتعرف إليه من شكل الطيف وقيم الأطوال الموجية الموافقة لقمم الامتصاص الأعظمي مما يسمح بتحليله تحليلاً نوعياً.

3-2- امتصاص المركبات العضوية *Absorption by Organic Compounds:*

تمتص الجزيئات العضوية في مجال أطوال الأمواج الواقعة بين $180, 780 \text{ nm}$ نتيجة تفاعل الفوتونات مع الإلكترونات المشاركة مباشرة في تشكيل الروابط الكيميائية بين الذرات أو المتوضعة في مدارات غير الرابطة حول ذرات مثل (الأكسجين، الكبريت، النتروجين، الهالوجينات) وتُدعى هذه الإلكترونات بالإلكترونات الغير رابطة ويرمز لمدارها بالرمز n ، وتعرف الإلكترونات غير الرابطة بأنها الكترونات لا تشارك خاصة بالذرة

ولانتمى إلى ذرات أخرى كإلكترونات σ و π كما أنّها لا تشارك في تشكيل أي رابطة كيميائية، والشكل (5-2) يوضح الروابط σ والروابط π كما يوضح توضع الإلكترونات غير المشاركة حول ذرة الأكسجين في مركب الفورمaldehide.

σ , π (bonding) and n (non-bonding) electrons



الشكل (5-2) يوضح الروابط σ والروابط π ومدارات n في مركب الفورمaldehide.

تُستخدم المركبات العضوية المشبعة المحتوية على ذرات مغايرة مثل (الأكسجين، الكبريت، النيتروجين، الهالوجينات) والتي تمتلك إلكترونات غير رابطة ومنها على سبيل المثال الكحولات والايترات كمذيبات شائعة وبالتالي امتصاصيتها في هذا المجال يعيق قياس امتصاصية المواد المنحلة فيها عند أطوال الأمواج القصيرة الواقعة في المجال ما بين $180 - 200 \text{ nm}$. والجدول (2-2) يبين امتصاصية بعض المركبات العضوية المستخدمة كمذيبات شائعة.

Absorption by Organic Compounds Containing Unsaturated Heteroatoms

Compound	$\lambda_{\max}$, nm	$\epsilon_{\max}$
CH ₃ OH	167	1480
(CH ₃) ₂ O	184	2520
CH ₃ Cl	173	200
CH ₃ I	258	365
(CH ₃) ₂ S	229	140
CH ₃ NH ₂	215	600
(CH ₃) ₃ N	227	900

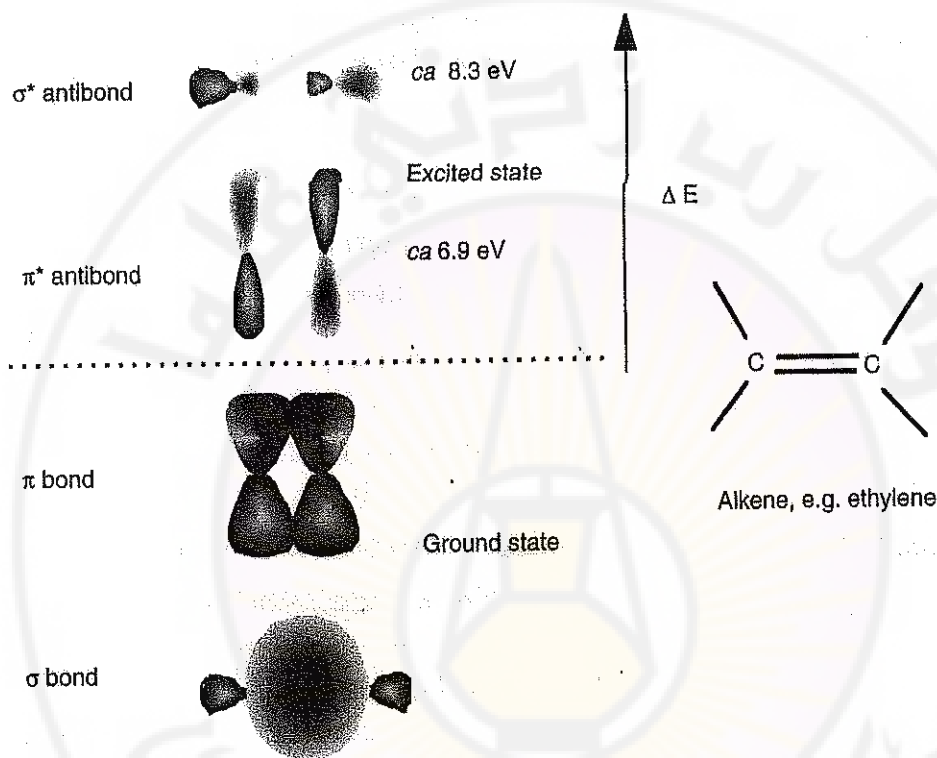
الجدول (2-2) امتصاصية المركبات العضوية الحاوية على ذرات مغايرة غير مشبعة

2-3-1- العوامل التي تحكم امتصاص الأشعة في المجالين فوق البنفسجي والمرئي: *Factors governing absorption of radiation in the UV/Visible region*

تُسبب الأمواج القصيرة من الأشعة فوق البنفسجية والأقل من 150 nm تحطم الروابط القوية في الجزيئات العضوية وهي خطيرة جداً على الكائنات الحية، أمّا الروابط الأضعف في الجزيئات والتي تكون أكثر أهمية للتحليل في هذا المجال بأنّها يمكن أن تنهيج عند أطوال أمواج أشعة UV أكبر من 200 nm .

تثار الروابط π عند أطوال أمواج أشعة UV الأكبر من 180 nm دون أن يتفكك المركب، أما الروابط σ وتبقى غير مثارة في هذا المجال من الأشعة. إنّ طول الموجة التي تمتص

عندها الجزيئات العضوية فيعتمد على قوة الرابطة . فالروابط الأحادية كربون - كربون أو كربون - هيدروجين تكون قوية وهي من النوع σ وتحتاج الى أطوال أمواج من أشعة UV أقل من 180 nm لتثار كما هو واضح من الشكل (6-2).



Excitation of the carbon-carbon bonds in ethylene by radiation in the short wavelength UV region.

الشكل (6-2) إثارة روابط كربون - كربون في الإيثيلين بالأشعة في مجال أطوال الأمواج القصيرة من UV الـ

إن طيف الرابطة الأحادية لا يمكن استغلاله بشكل واسع في الأغراض التحليلية لأنه يصعب على المحلل العمل في مجال أشعة UV أقل من 180 nm ، أمّا الإلكترونات التي تشكل

الروابط الثنائية والثلاثية في الجزيئات العضوية لا ترتبط بقوة وبالتالي يكون إثارتها أسهل بالأشعة . فالجزيئات الحاوية على روابط غير مشبعة تعطي عصابات امتصاص مفيدة وتُدعى الزمر الوظيفية العضوية غير المشبعة والتي تمتص الأشعة في المجال الواقع ما بين 180 – 780 nm مولدات اللون (chromophores) وتتصف بما يلي:

1- نوع فقط من الجزيئات والتي على الأرجح قادرة على امتصاص الأشعة في المجال الواقع ما بين 200 – 800 nm

2- إلكترونات المدارات p الذرية الحرة أو المشاركة في الروابط π .

3- فشل معظم الأجهزة لتأمين معلومات امتصاص لأطوال أمواج أقل من 200 nm يجعل كشف أو عزل مولدات اللون (chromophores) صعبة .

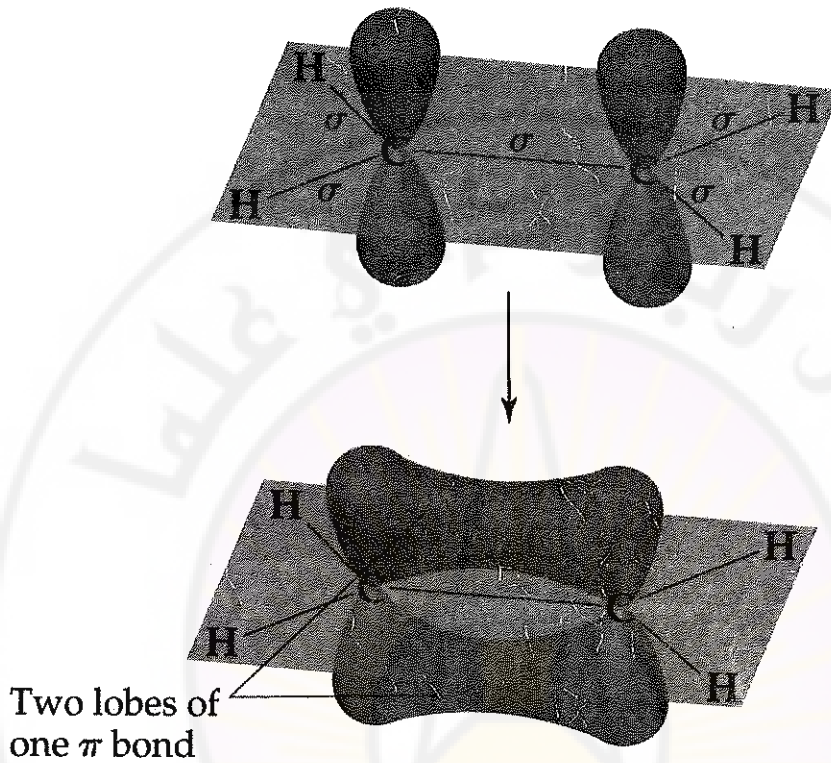
4- الامتصاص عند أطوال الأمواج الأعلى من 200 nm هي المفيدة.

5- معظم تطبيقات مطيافية الامتصاص على المركبات العضوية تعتمد على الانتقالات الإلكترونية من n أو π إلى الحالة المهيجة π^*

6- كلا الانتقالات $n \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$ تطلب حضور مجموعات وظيفية غير مشبعة.

تُسبب الأمواج القصيرة من الأشعة فوق البنفسجية والأقل من 150 nm تحطم الروابط القوية في الجزيئات العضوية، أما الروابط الأضعف في الجزيئات والتي تكون أكثر أهمية للتحليل في هذا المجال لأنها يمكن أن تنتهيج عند أطوال أمواج أشعة UV أكبر من 200 nm . تتضمن القياسات الطيفية الضوئية في المجال فوق البنفسجي جميع القياسات للمركبات الملونة أو غير الملونة والتي لها القدرة على امتصاص الضوء في هذا المجال، حيث يؤدي امتصاص الجزيئات للإشعاع فوق البنفسجي إلى انتقالات إلكترونية داخل الجزيء من المدار الجزيئي الأخفض طاقة إلى المدار الجزيئي المعاكس للربط الفارغ والأعلى طاقة. هناك

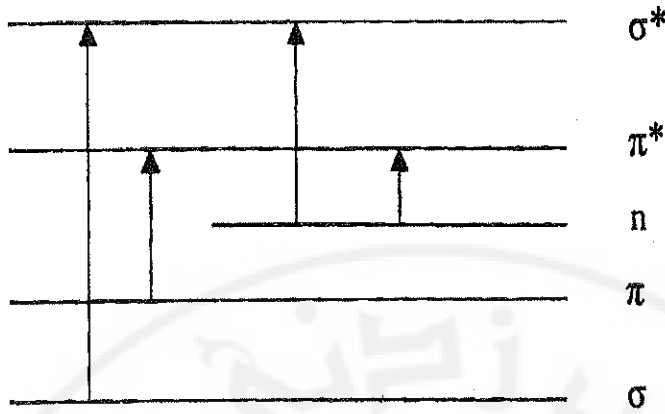
ثلاثة أنواع للإلكترونات الرابطة كما هو موضح في الشكل (7-2)



الشكل (7-2) الروابط σ ، π في جزئ الميثيلين

- 1- إلكترونات الروابط σ .
- 2- إلكترونات الروابط π .
- 3- الإلكترونات الحرة n .

يُوضَّح الشكل (8-2) تزايد الطاقة للمدارات الجزيئية وكذلك الانتقالات الموافقة داخل الجزيء.



الشكل (2-8) مخطط يبين بعض الانتقالات الإلكترونية في الجزيئ

إن الانتقالات الإلكترونية التي يمكن رؤيتها وفحصها بواسطة مطيافية فوق البنفسجي تقتصر على الانتقالات الموضحة بالشكل (2-6) وهي:

1- الانتقال $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ويحتاج إلى امتصاص طاقة عالية تعطي طيفاً يظهر في مجال الأمواج القصيرة ابتداءً من $150nm$ وما دون.

2- الانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ ويحتاج إلى طاقة أقل من الحالة السابقة، وبالتالي إلى أطوال موجية أكبر.

3- الانتقال $n \rightarrow \sigma^*$ يحتاج إلى طاقة كبيرة نسبياً أكبر من الانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ وأصغر بكثير من الانتقال

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ ، أمّا طاقة الانتقال $n \rightarrow \pi^*$ فتكون الأصغر بالمقارنة مع سابقاتها، وبالتالي تحتاج إلى أطوال موجية كبيرة، ويعطي بذلك فرق الطاقة اللازم لحدوث الانتقال وفقاً للتسلسل الآتي:

$$\Delta E(\sigma \rightarrow \sigma^*) \gg \Delta E(n \rightarrow \sigma^*) > \Delta E(\pi \rightarrow \pi^*) > \Delta E(n \rightarrow \pi^*) \quad (2-2)$$

أمّا الأطوال الموجية فتكون متناسبة عكساً مع فرق الطاقة اللازم لعملية الانتقال:

$$\lambda_{\max}(\sigma \rightarrow \sigma^*) < \lambda_{\max}(n \rightarrow \sigma^*) < \lambda_{\max}(\pi \rightarrow \pi^*) < \lambda_{\max}(n \rightarrow \pi^*) \quad (3-2)$$

نستنتج أن:

1- الانتقالات $\sigma \rightarrow \sigma^*$ تعطي طيف امتصاص يقع بين $10 - 180 \text{ nm}$.

2- أما الانتقالات $n \rightarrow \sigma^*$ فتعطي طيف امتصاص عند الأطوال الموجية الأصغر أو المجاورة إلى 200 nm .

3- والانتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ فتعطي طيف امتصاص للمركبات الحاوية رابطة مضاعفة واحدة عند الأطوال الموجية الأصغر أو المجاورة إلى 200 nm ، أما المركبات الأخرى التي لا تحتوي رابطة مضاعفة واحدة فتعطي طيف امتصاص في مجال الأطوال الموجية الأكبر من 200 nm .

4- تظهر الانتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ في المجال الموجي بين $200 - 400 \text{ nm}$.

يسمح طيف امتصاص فوق البنفسجي بالتعرف على المركبات لأنه انعكاس لبنيتها وانتقالات إلكتروناتها. تُعد الانتقالات الموافقة لأطوال موجية أكبر من 185 نانومتر هي الانتقالات المناسبة تحليلياً حيث يتم التحليل عملياً في المجال فوق البنفسجي بين $400 - 185$ نانومتر.

أما شدة القمة الطيفية التي يعطيها المركب فتكون أكبر كلما كانت ناجمة عن الانتقال الإلكتروني ذي الاحتمال الأكبر.

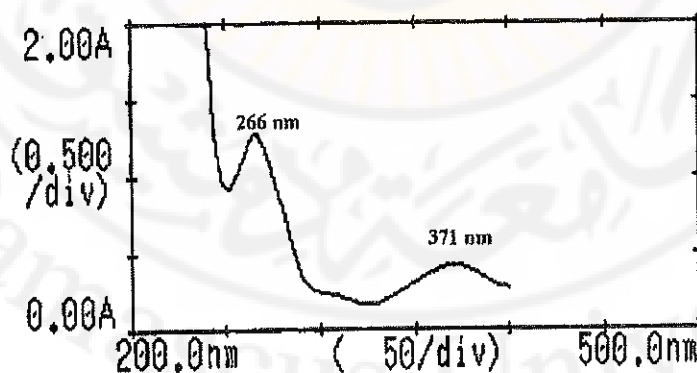
أخيراً وكما هو الحال في التحليل الطيفي في المجال المرئي، يجب أن يجري التحليل في مجال الخطية للعلاقة

$A = f(C)$ الذي يظهر الشكل (2-1) وذلك بإجراء عمليات تمديد للمحلول المدروس تسمح بالحصول على امتصاصية تقع ضمن مجال الخطية لعلاقة بير - لامبيرت الموضحة

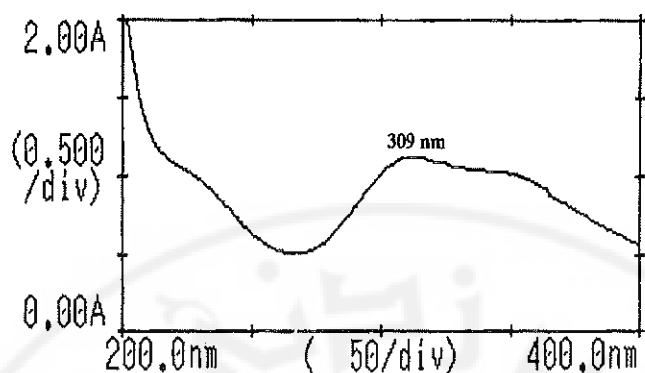
بالعلاقة (7-1). أمّا شرط التحليل في المجال فوق البنفسجي يتلخص باستخدام ضوء أحادي اللون، وعدم تغير بنية المادة أثناء عمليات التركيز أو التمديد، وكذلك عدم فقدان لجزء من الطاقة الضوئية ضمن ظواهر أخرى غير الامتصاص، وأخيراً استخدام خلايا متجانسة البنية والسماكة.

2-4- طيف الامتصاص في المجال فوق البنفسجي *Absorption Spectrum in Ultraviolet Region:*

يمثل الطيف في المجال فوق البنفسجي المنطقة المحصورة والمستخدم في التحاليل الكيميائية بين $185 - 380 \text{ nm}$. يمكن أن تكون المواد التي تمتص الضوء في هذا المجال ملونة أو غير ملونة. هناك عدد كبير من المركبات الملونة وغير الملونة التي تمتلك طيفاً في المجال فوق البنفسجي، وعلى سبيل المثال المحلول المائي لفيتامين الريبوفلافين B_2 ذي اللون الأصفر الذي يمتلك قمة امتصاص في المجال فوق البنفسجي عند الأطوال الموجية 266 nm ، و 371 nm كما يوضح الشكل (2-9). كذلك فإن محلول برمنغنات البوتاسيوم ذي اللون البنفسجي فيمتلك قمة امتصاص في المجال فوق البنفسجي عند الطول الموجي الأعظمي $\lambda_{\text{max}} = 309 \text{ nm}$ (انظر الشكل 2-10). وبالتالي يمتلك طيف برمنغنات البوتاسيوم في المجال المرئي وفوق البنفسجي ثلاث قمم، اثنتان منهما تقعان في المجال المرئي.

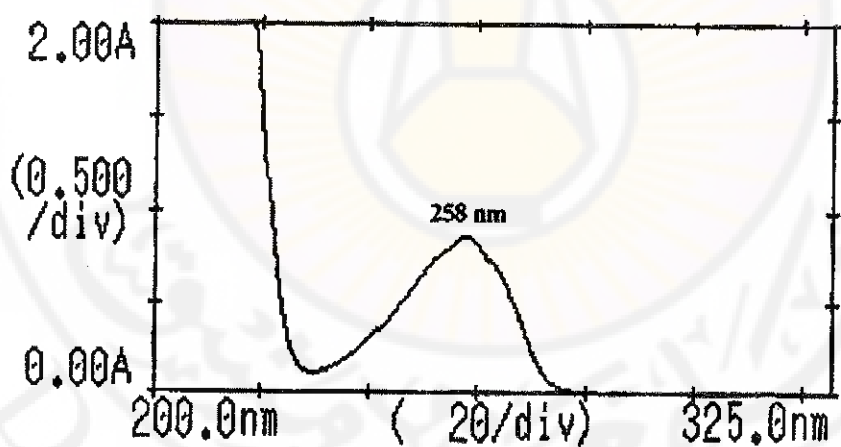


شكل (2-9) طيف امتصاص المحلول المائي لفيتامين الريبوفلافين B_2 في المجال فوق البنفسجي



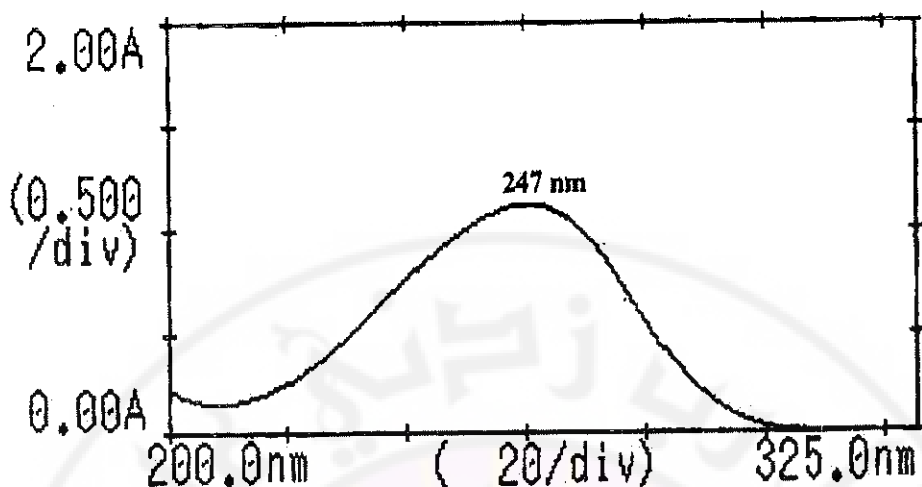
شكل (10-2) طيف امتصاص برمنغنات البوتاسيوم عند الطول الموجي $\lambda_{max} = 309 \text{ nm}$ في المجال فوق البنفسجي

أمّا المركبات التي تمتلك طيفاً في المجال فوق البنفسجي للمركبات غير الملونة فكثيرة جداً ونذكر منها بعض الأمثلة. فعلى سبيل المثال الكحول البنزيلي والذي يمتلك محلوله في وسط الإيثانول قمة امتصاص عظمى $\lambda_{max} = 258 \text{ nm}$ ، كما هو موضح في الشكل (11-2).



شكل (11-2) طيف امتصاص الكحول البنزيلي $C_6H_5 \cdot CH_2OH$ في المجال فوق البنفسجي

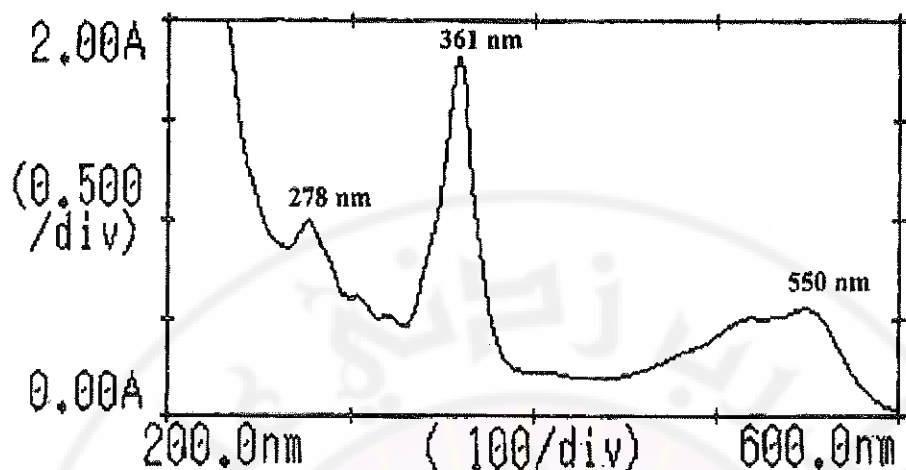
أمّا مركب حمض الأسكوربيك في الوسط المائي فيمتلك قمة امتصاص عظمى في المجال فوق البنفسجي $\lambda_{max} = 247 \text{ nm}$ ، انظر الشكل (12-2).



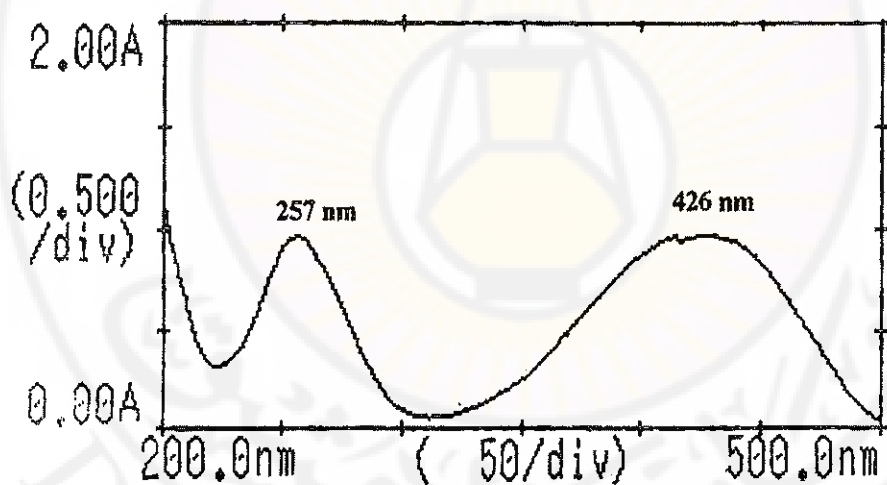
شكل (2-12) طيف امتصاص حمض الاسكوربيك في الوسط المائي في المجال فوق البنفسجي

هناك العديد من المركبات التي تمتلك امتصاصاً في المجال فوق البنفسجي بالإضافة إلى امتلاكها امتصاصاً في المجال المرئي، مما يسمح بتحديددها في كلا المجالين، إن كان المجال المرئي أو فوق البنفسجي ويتم اختيار أحد هذين المجالين بموجب متطلبات التحليل. ونذكر مثالين عن هذه المركبات أولها محلول مائي لفيتامين B_{12} ذي اللون الأحمر القاني والذي يمتلك ثلاث قمم امتصاص، الأولى في المجال المرئي عند طول الموجة الأعظمي $\lambda_{\max} = 550 \text{ nm}$ والثانية والثالثة في المجال فوق البنفسجي عند طول الموجة الأعظمي $\lambda_{\max} = 361 \text{ nm}$ وطول الموجة الأعظمي $\lambda_{\max} = 278 \text{ nm}$ كما يوضح الشكل (2-13).

أمّا المثال الثاني فهو الملون الأصفر التراترازين والمستخدم ملوناً غذائياً، حيث يمتلك قمتي امتصاص، الأولى في المجال المرئي عند طول الموجة الأعظمي $\lambda_{\max} = 426 \text{ nm}$ والثانية في المجال فوق البنفسجي عند طول الموجة الأعظمي $\lambda_{\max} = 257 \text{ nm}$ كما يوضح الشكل (2-14).

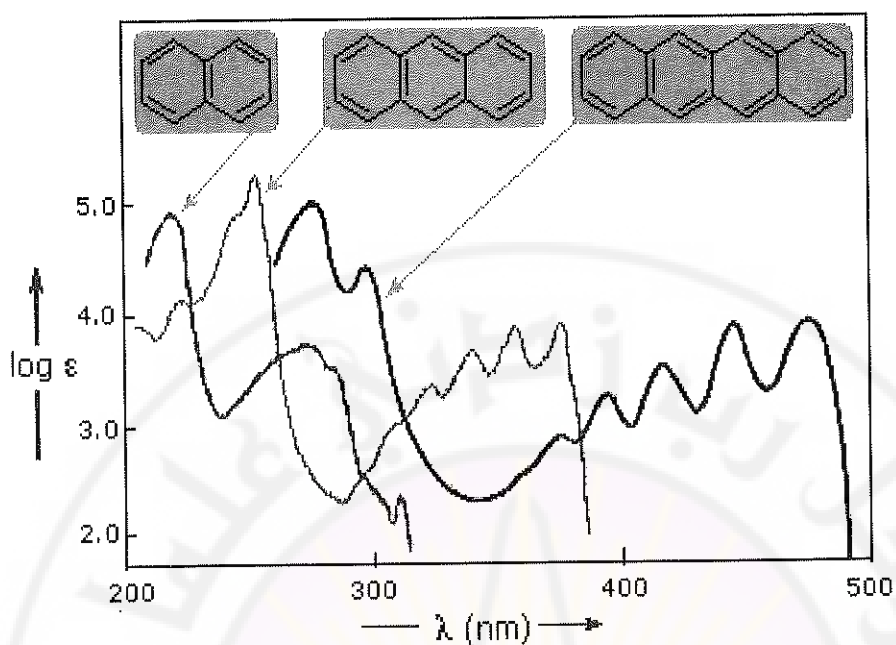


شكل (2-13) طيف امتصاص السيانونوكوبال أمين أو فيتامين *B12* في المجالين المرئي وفوق البنفسجي



شكل (2-14) طيف امتصاص الترتازين في المجالين المرئي وفوق البنفسجي

إنَّ الترافق بين اثنين أو أكثر من الزمر الملونة تميل لأن تسبب انزياح قمم الأمتصاص الأعظمي نحو أطوال الأمواج الأطول كما موضح في الشكل (2-15)

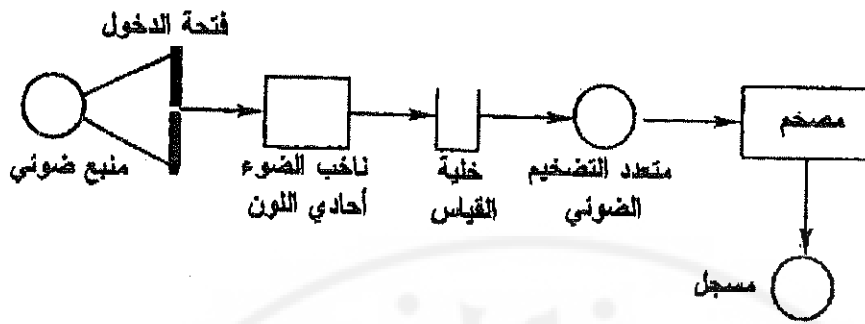


الشكل (2-15) طيف امتصاص كل من النفثالين والإنتراسين والتتراسين وكيفية انزياح الامتصاصية العظمى نحو أطوال الأمواج الأطول

5-2- جهاز التحليل الطيفي في المجال المرئي وفوق البنفسجي *UV - Vis. Spectrophotometer* :

تسمح أجهزة قياس الطيف الضوئي بقياس طيف الامتصاص في المجال المرئي أو البنفسجي أو كليهما معاً، حيث تحتوي عندئذٍ الأطوال الموجية لكللا المجالين. هناك جهاز القياس اللوني *Colorimeter* وهو يسمح بقياس الكثافة اللونية ويتم اختيار الحزمة الضوئية عن طريق مرشحات أو جملة مؤشر أو شبكة انعراج.

تتألف أجهزة القياس الضوئي في المجالين المرئي وفوق البنفسجي من الأقسام الرئيسة نفسها كما يوضح الشكل (2-16).

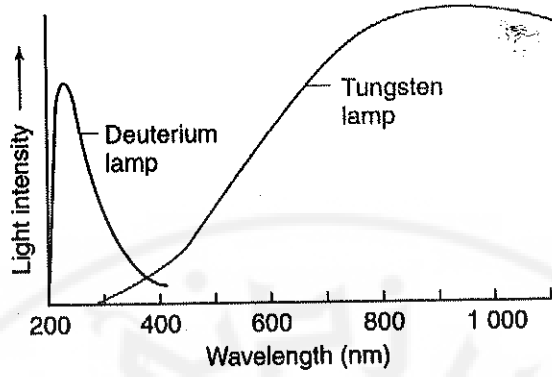


شكل (2-16) مخطط توضيحي لجهاز التحليل الطيفي الضوئي أحادي الحزمة.

2-5-1- المنبع الضوئي متعدد الألوان: Polychromatic Light Source

وهو عبارة عن مصباح يصدر الضوء إما عن طريق تسخين جسم صلب كما هو الحال عند تسخين سلك من التنغستين عند مرور التيار الكهربائي فيه، معطياً طيفاً في المجال المرئي وتحت الأحمر القريب. هناك المصابيح الحاوية هالوجين وتعطي طيفاً في المجال المرئي وفوق البنفسجي القريب. وكذلك المصابيح الحاوية غاز الهيدروجين أو (عوضاً عنه) الديتريوم فتعطي طيفاً في المجال فوق البنفسجي، وأكثرها استعمالاً مصباح التنغستين في المجال المرئي حيث نحصل على المجال المرئي بين $400 - 700 \text{ nm}$ ومصباح الديتريوم في المجال فوق البنفسجي فنحصل على الأطوال الموجية بين $185 - 400 \text{ nm}$. لاحظ على الشكل (2-17) منطقة التداخل ما بين طيف لمبة الديتريوم ولمبة التنغستين والواقعة ما بين الطول الموجي 380 nm و 400 nm والتي يمكن احتسابها على المجالين المرئي وفوق البنفسجي.

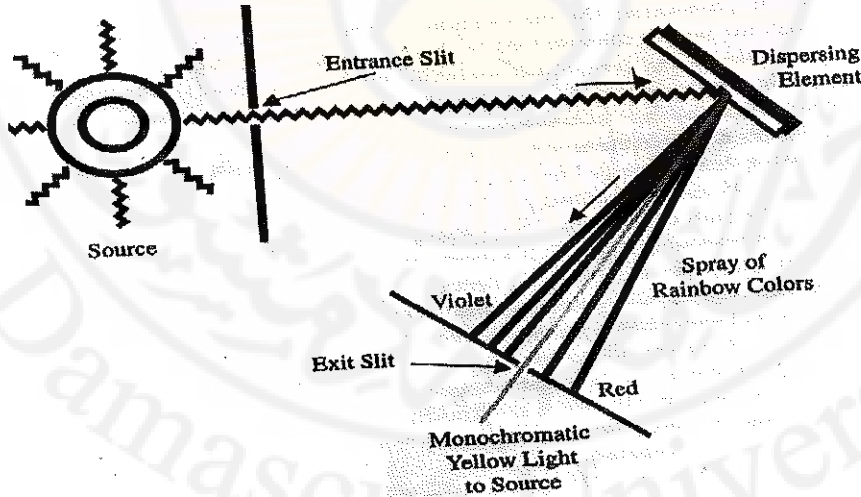
يُوضَّح الشكل (2-17) منحنى طيف فوق البنفسجي لمصباح الديتريوم الذي يمتلك قمة امتصاص عند الطول الموجي 230 nm وطيف مصباح التنغستين في المجال المرئي. كلا المصباحين يغطيان جزء صغير من الطيف للمجالين المرئي وفوق البنفسجي، مما يسمح بإجراء التحليل في كلا المجالين.



الشكل (2-17) يوضح التداخل ما بين ضوء لمبة الديتيريوم وضوء لمبة التنغستين

2-5-2- فتحة دخول الضوء وخروجه: *Entrance and Exit Slits*

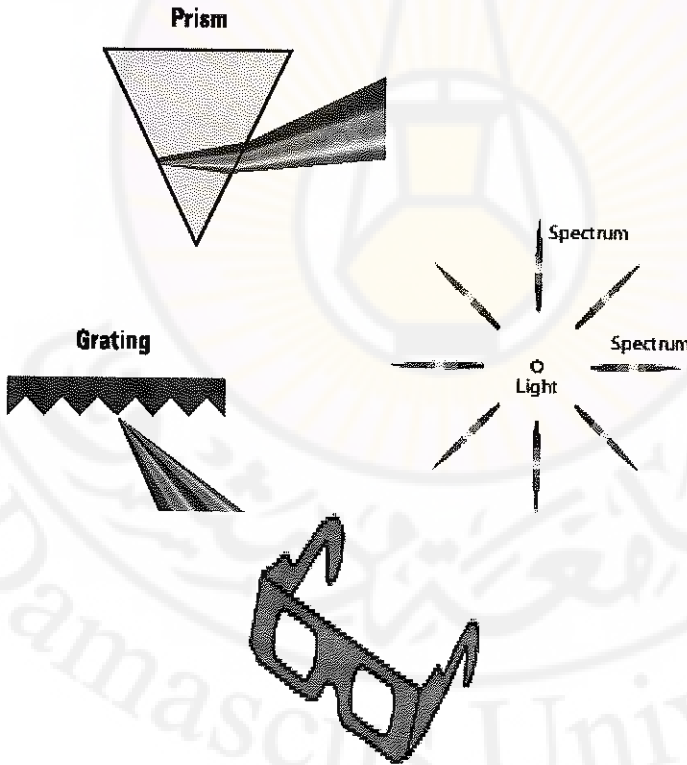
فتحة دخول الضوء هي الفتحة التي تحدد عرض حزمة الضوء متعدد الأمواج المار، بهدف تكبير أو تصغير الحزمة بمحدود معينة حيث تشكل في الواقع المنبع الضوئي الحقيقي. يتراوح عرض الفتحة بين عدة أجزاء من المليمتر إلى عدة ميليمترات. كما توجد حزمة أخرى بعد خروج الضوء من خلية العينة *Exit Slit* هدفها اختيار عرض حزمة الضوء وحيد اللون الداخل إلى متعدد التضخيم الضوئي كما هو واضح في الشكل (2-18).



الشكل (2-18) توضيح مسار حزمة أحادية اللون وفتحة دخول الحزمة

2-5-3- منتقي (ناخب) الضوء أحادي اللون: *Monochromator*

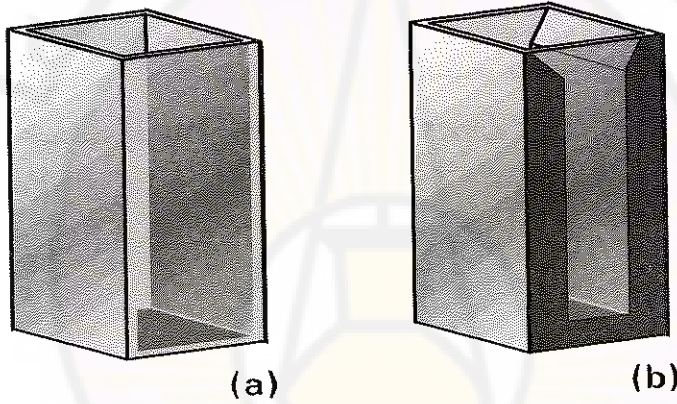
تقوم هذه الأداة بانتخاب الضوء أحادي الطول الموجي، وكلما اقتربنا من الضوء أحادي الطول الموجي كانت دقة القياس أفضل، ومن الأنواع المستخدمة لهذا الهدف الأجهزة الموضحة في الشكل (2-19) وأهمها المرشحات *Filters*، وهي عبارة عن صفائح مصنوعة من الزجاج أو الجيلاتين تسمح بمرور حزمة ضيقة يقارب عرضها 15 nm ، وهي ذات ألوان مختلفة بحيث تشكل ألوانها اللون المتمم للون المحلول المدروس، وتستخدم بشكل رئيسي مع المواد الملونة إلا أنها قليلة الحساسية، ويفضل استخدام الأدوات المبعثرة للضوء *Dispersive System* ومنها المواشير *Prisms* وشبكات الانعراج *Diffraction Lattice*.



الشكل (2-19) أجهزة تفريق الضوء المركب إلى ضوء أحادي اللون.

4-5-2 - الخلايا: Cells

الخلية عبارة عن وعاء صغير متوازي المستطيلات غالباً شفاف مصنوع من الزجاج أو من الكوارتز بسماكة طبقة النفوذ تتراوح بين 0.1 – 10 مم. تستخدم الخلايا الزجاجية في المجال المرئي فقط أما الخلايا الكوارتزية فيمكن استخدامها في كلا المجالين المرئي وفوق البنفسجي دون أن تمتص الضوء الوارد، ثُملاً هذه الخلايا وتُفَرِّغ يدوياً أو آلياً، كما يوجد نوع آخر من الخلايا ذو فتحتين علوية وسفلية يسمح بمرور العينة المدروسة من الأسفل باستمرار مما يسمح بقياس تغيرات تركيز العينة مع الزمن، انظر الشكل (2-20).

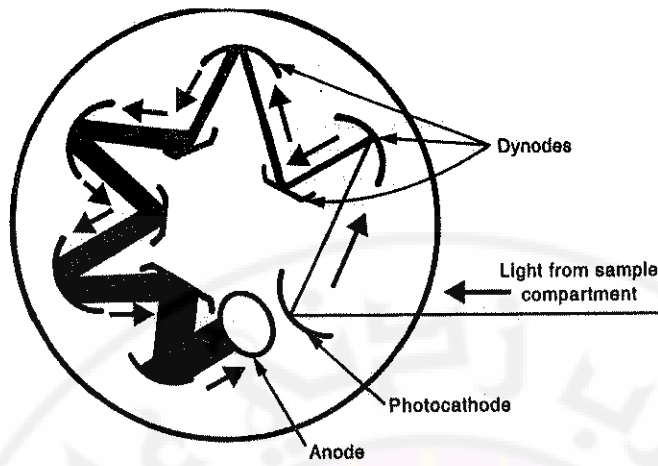


الشكل (2-20): (a) خلية قياسية مفتوحة من الأعلى

(b) خلية قياسية مفتوحة الجانب لتوضيح الحجم المعبأ من العينة المدروسة

5-5-2 - متعدد التضخيم الضوئي: Photomultiplier

هو عبارة عن خلية كهروضوئية تقوم بتحويل الشعاع الضوئي إلى إشارة كهربائية وتضخم شدة الإشارة عدد من المرات بواسطة عدة مجموعات من الديودات *Dynodes* تصل إلى عشر مرات أو أكثر كما هو واضح من الشكل (2-21) وبذلك يمكن تضخيم أثر الشعاع الضوئي حتى $2 \cdot 10^6$ مرة.



The photomultiplier tube.

الشكل (21-2) أنبوب المضخم الضوئي

2-5-6- عدسات ومرايا: *Lens and Mirrors*

يحتوي الجهاز على عدد من المرايا والعدسات تقوم بتوجيه الأشعة والحصول على حزم ضوئية مناسبة.

2-5-7- المضخم: *Amplifier*

بالرغم من التكبير الحاصل لتيار الخلية الكهروضوئية بواسطة متعدد التضخيم الضوئي، تحتاج إشارة التيار المستمر الحصول على إشارة مناسبة للتسجيل.

2-5-8- المسجل: *Recorder*

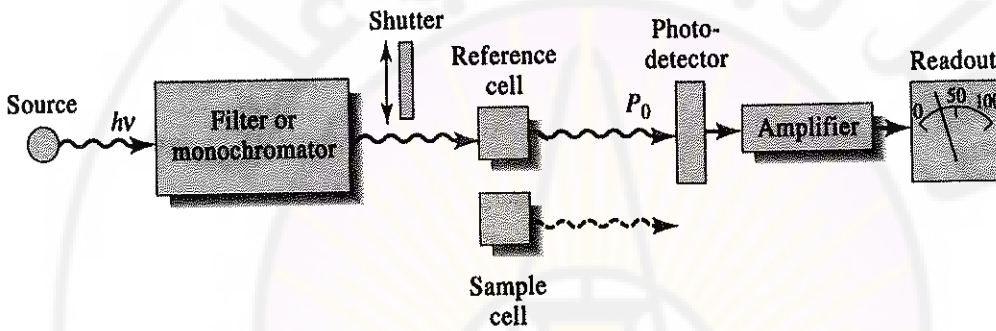
يقوم بتسجيل شدة التيار الذي يتناسب مع شدة الضوء النافذ ويحوّله إلى حركة ميكانيكية تسمح برسم طيف الامتصاص الموافق للمادة المدروسة.

2-6- أنواع الأجهزة : *Type of Instrumentation*

هناك نوعان من الأجهزة المتداولة حالياً وهي:

2-6-1 جهاز التحليل الطيفي أحادي الحزمة: *Mono-beam Spectrometer*

لقد تناقص بشكل كبير استعمال هذا النوع من الأجهزة لأنه يتطلب إجراء أكثر من ضبط للجهاز أثناء العمل. ومن ذلك ضبط قيمة النفوذ % 0 في حالة عدم وجود العينة ويتم هذا الضبط آلياً في الأجهزة الحديثة، وضبط قيمة % 100 في حالة وجود العينة الشاهدة في كل مرة يُغير فيها طول موجة العمل. يمثل الشكل (2-22) جهاز التحليل الطيفي أحادي الحزمة.

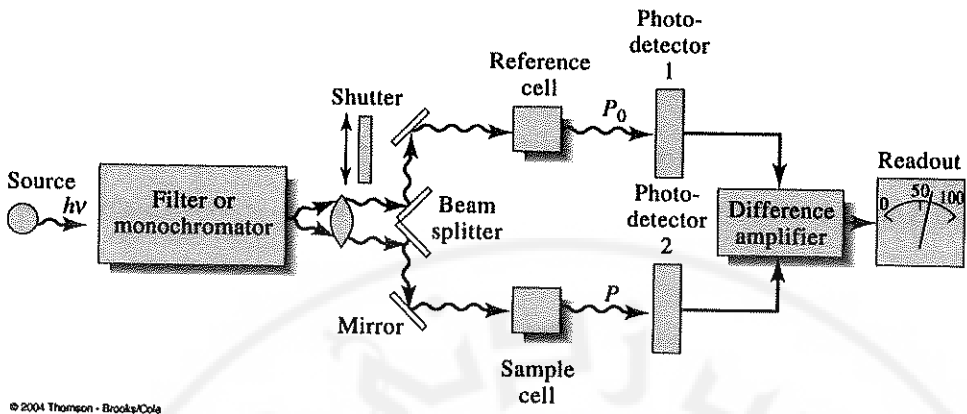


© 2004 Thomson - Brooks/Cole

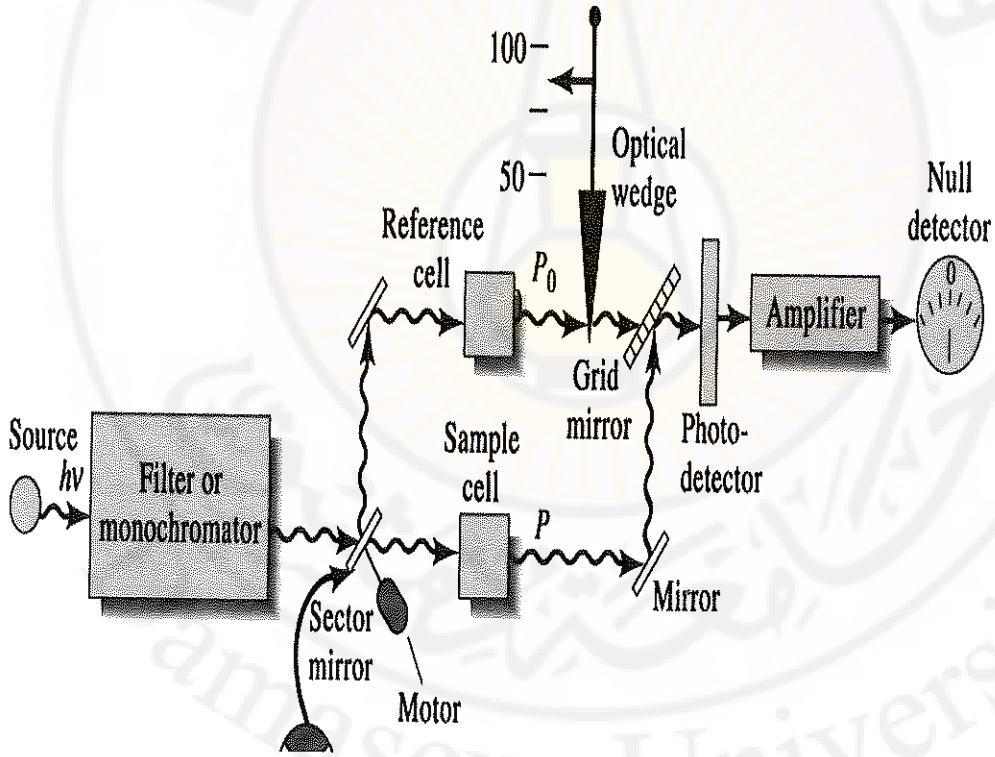
الشكل (2-22) يوضح جهاز تحليل طيفي أحادي الحزمة

2-6-2 جهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة: *Double-beam Spectrometer*

تُوجه في هذا النوع من الأجهزة الحزمة الضوئية بالتتابع نحو خلية العينة المدروسة ونحو خلية العينة الشاهدة وذلك بفضل مرآة دوارة حيث يتم ضبط الصفر أثناء زمن الإبدال. إنَّ ضبط قيمتي النفوذ % 0 و % 100 تتم بطول موجة واحدة دون الحاجة إلى تكرار هذا الضبط كلما تغير طول الموجة أثناء العمل كما في النوع الأول. يُوضَّح الشكل (2-23) و (2-24) مخططاً توضيحياً لجهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة. تحتوي هذه الأجهزة عادةً منبعين للضوء المرئي وفوق البنفسجي معاً، مما يسمح بإجراء القياسات في كلا المجالين في الوقت نفسه.



الشكل (2-23) يمثل جهاز ثنائي الحزمة في المكان نفسه



الشكل (2-24) يمثل جهاز ثنائي الحزمة في نفس الوقت

2-7- التحليل الكمي والنوعي في المجالين المرئي وفوق

البنفسجي: *Quantitative and qualitative analysis by UV-Vis*

يتمُّ التحديد النوعي والكمي وفقاً لهذه التقنية بحل المركبات المدروسة بمحل مناسب شفاف قدر الإمكان أي عدم الامتصاص في المجال الضوئي المستخدم كالماء والايثانول والميثانول والكلوروفورم... وغيرها، بتركيز مناسبة تتراوح بين 10^{-5} - 10^{-2} M. يتوقف اختيار المحل على قدرة المركب على الانحلال فيه، كما يجب مراعاة درجة حموضة الوسط *PH* ودرجة الحرارة ونظافة الأدوات المستخدمة.

نادراً ما تجري القياسات على العينات الغازية أو الصلبة وفي حال إجراء هذا القياس على العينات الغازية يجب أن لا تكون العينة ذات شفافية عالية.

2-7-1- التطبيقات النوعية لمطيافية فوق البنفسجي والمرئي *Qualitative*

Application of UV/ Visible Spectroscopy:

تفيد القياسات الطيفية في المجال المرئي وفوق البنفسجي لكشف الزمر الحاملة للون ، مثل الزمر الميمنة في الجدول (2-3) لأنَّ معظم المركبات العضوية هي شفافة للأشعة التي طول موجتها أكبر من 180 nm وظهور قمة واحدة أو أكثر من قمم الامتصاص في المجال ما بين 200 - 400 nm هو دليل واضح على وجود زمر غير مشبعة، أو ذرات مثل الكبريت أو الهالوجين . يمكن الحصول في أغلب الأحيان على معلومات عن هوية المجموعات الممتصة وذلك بمقارنة طيف المادة المدروسة مع طيف جزيئات بسيطة تحتوي على مختلف الزمر الحاملة للون، ومع ذلك فإنَّ طيف UV لا يمتلك معلومات دقيقة كافية تسمح بتحديد البنية الكيميائية للمادة المدروسة بشكل لا لبس فيه. وهكذا يجب تدعيم المعلومات النوعية التي يتم الحصول عليها من مطيافية UV بطرق فيزيائية أو كيميائية أخرى مثل مطيافية IR أو مطيافية NMR أو MS أو عن طريق ثابت جداء الانحلالية أو أية

معلومات عن نقط الغليان والانصهار.

Absorption Characteristics of Some Common Organic Chromophores				
Chromophore	Example	Solvent	λ_{max} , nm	ϵ_{max}
Alkene	$C_6H_{13}CH=CH_2$	<i>n</i> -Heptane	177	13,000
Conjugated alkene	$CH_2=CHCH=CH_2$	<i>n</i> -Heptane	217	21,000
Alkyne	$C_5H_{11}C\equiv C-CH_3$	<i>n</i> -Heptane	178	10,000
			196	2,000
			225	160
Carbonyl	$\begin{array}{c} O \\ \\ CH_3CCH_3 \end{array}$	<i>n</i> -Hexane	186	1,000
			280	16
Carboxyl	$\begin{array}{c} O \\ \\ CH_3CH \\ \\ COOH \end{array}$	<i>n</i> -Hexane	180	Large
			293	12
			204	41
Amido	$\begin{array}{c} O \\ \\ CH_3CNH_2 \end{array}$	Water	214	60
Azo	$CH_3N=NCH_3$	Ethanol	339	5
Nitro	CH_3NO_2	Isooctane	280	22
Nitroso	C_4H_9NO	Ethyl ether	300	100
			665	20
Nitrate	$C_3H_5ONO_2$	Dioxane	270	12
Aromatic	Benzene	<i>n</i> -Hexane	204	7,900
			256	200

الجدول (3-2) مميزات الامتصاص لبعض الزمر العضوية الشائعة الحاملة للون

يُعدُّ طيف الامتصاص في المجال المرئي وفوق البنفسجي طيفاً نوعياً مميزاً للمركبات المدروسة لأنَّ الأطوال الموجية الموافقة لقمم الامتصاص أيضاً تشكل مقادير نوعية ومميزة للمركبات المدروسة.

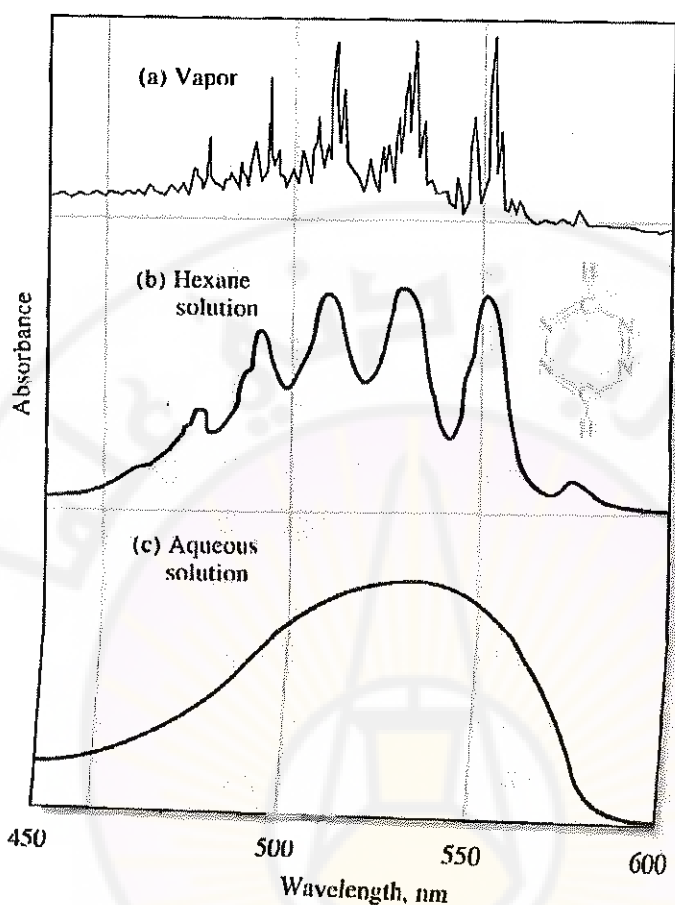
كذلك إنَّ تحديد معامل الامتصاص الجزيئي ϵ ابتداءً من العلاقة التالية:

$$\epsilon = A / b C \quad (4-2)$$

يُمثِّل ε مقداراً ثابتاً ومميزاً للمركب المدروس مهما كان تركيز العينة أو عند طول موجي معين ودرجة حرارة ثابتة ومحددة.

2-7-1-1-المذيبات - solvents

عادةً ما يقاس طيف الامتصاص في المجال المرئي وفوق البنفسجي لمحاليل ممددة من المادة المدروسة من أجل التحليل النوعي، فمن أجل المركبات الطيارة فإن طيف المادة وهي في الحالة الغازية أكثر فائدة من طيف المادة وهي في الحالة السائلة، ويمكن الحصول على طيف المادة في الحالة الغازية بالسماح لنقطة أو نقطتين من محلول المادة السائلة النقية بالتبخر والتوازن مع الغلاف الجوي في خلية مغلقة. فمثلاً عند سحب الطيف المرئي لمركب 1،2،4،5- تترازين في ثلاث حالات (في الحالة الغازية، في الحالة السائلة، في المحاليل المائية)، نلاحظ أن طيفه في الحالة الغازية الشكل (2-25-a) يحتوي على قمم امتصاص متعددة تُعبر عن حالات اهتزاز ودوران متعددة تحدث بحرية تامة نتيجة التباعد ما بين جزيئات التترازين وهي في الحالة الغازية، أمّا في حالة استخدام مذيب غير قطبي مثل الهكسان فنلاحظ أن جزيئات التترازين قد تقيدت حركتها نتيجة تقاربها من بعضها بعضاً وبالتالي فإن قمم الامتصاص الناتجة عن الدوران قد طمست انظر الشكل (2-25-b) ولاحظ اختفاء تفاصيل دقيقة، أما في حالة المحاليل المائية فيظهر الطيف على شكل قمة واحدة عريضة بسبب التصادمات المتكررة والتفاعلات الحاصلة ما بين جزيئات الماء وجزيئات التترازين مسببة مستويات اهتزاز قوية بطريقة غير نظامية الشكل (2-25-c)



الشكل (25-2) طيف 1،2،4،5- تترازين في ثلاث حالات (a في الحالة الغازية، b في الحالة السائلة، c في المحاليل المائية).

يجب أن تكون المذيبات في مطيافية المرئي وفوق البنفسجي شفافة في مجال الطيف حيث المذاب يمتص، كما يجب أن يذوب المذاب في المذيب بشكل كافٍ ليغطي طيفاً للعينة واضح المعالم كما يجب الأخذ بالحسبان إمكانية التفاعل ما بين المذيب وجزيئات المادة المذابة القادرة على الامتصاص، فمثلاً المذيبات القطبية مثل (الماء، الكحولات، الاستيريات، الكيتونات) تميل إلى حذف طيوف الاهتزاز وبالتالي يجب تجنبها للحفاظ على التفاصيل

الطيفية، أمّا المذيبات اللاقطبية مثل الهكسان الحلقي غالباً ما توفر الأطياف التي تقترب بشكلٍ كبيرٍ من الأطياف في الحالة الغازية. والجدول (2-4) يوضح المذيبات من أجل مطيافية المرئي وفوق البنفسجي وأخفض طول موجي تمتصُّ عنده .

Solvents for the Ultraviolet and Visible Regions

Lower Wavelength		Lower Wavelength	
Solvent	Limit, nm	Solvent	Limit, nm
Water	180	Carbon tetrachloride	260
Ethanol	220	Diethyl ether	210
Hexane	200	Acetone	330
Cyclohexane	200	Dioxane	320
		Cellosolve	320

الجدول (2-4) المذيبات من أجل مجال الأشعة فوق البنفسجي والمرئي

2-7-2- التطبيقات الكمية لمطيافية فوق البنفسجي والمرئي Quantitative

Application of UV/ Visible Spectroscopy:

تُعدُّ المطيافية الضوئية المعتمدة على المجالين المرئي وفوق البنفسجي من أكثر التقنيات المفيدة والمتاحة للكيميائي في مجال التعيين الكمي لأنها تتميز بالميزات التالية:

- 1- التطبيق الواسع: يمتصُّ عدد هائل من المركبات اللاعضوية، العضوية، الحيوية الأشعة في المجالين المرئي وفوق البنفسجي، وبالتالي فهي قابلة للتعين الكمي المباشر، أمّا المركبات التي لا تمتصُّ في المجالين المرئي وفوق البنفسجي يمكن تعيينها بعد تحويلها إلى مشتقات قادرة على الامتصاص .

2- تنفذ في المختبرات السريية أكثر من 90% من العينات المدروسة المعتمدة على الامتنصاص في المجالين المرئي وفوق البنفسجي.

3- ذات حساسية عالية: تتراوح حدود الكشف النموذجية لمطيافية الامتنصاص في المجالين المرئي وفوق البنفسجي ما بين $10^{-5} - 10^{-4} M$ وبإجراء بعض التعديلات الخاصة يمكن لهذا النطاق أن يمتد من $10^{-7} - 10^{-6} M$

4- معتدلة إلى عالية الانتقائية : غالباً ما يكون الطول الموجي λ_{max} مميز فقط لمحلل المادة المدروسة وبالتالي لا تحتاج العينة المدروسة إلى عمليات فصل مسبقة.

5- ذات دقة عالية: تتراوح الأخطاء النسبية للتركيز في هذه التقنية في المجال ما بين 1% - 5% ويمكن تقليل هذه الأخطاء لتصل حتى بضع أعشار بالمئة.

6- سهولة الاستخدام: تكون القياسات الطيفية سهلة وسريعة التنفيذ وخاصة عند التعامل مع الأجهزة الحديثة ، كما أنه يمكن أتمتة هذه التقنية بسهولة.

يمكن إجراء القياسات الكمية في المجالين المرئي وفوق البنفسجي بقياس امتصاصية المحاليل العيارية للعينة المدروسة عند الطول الموجي الموافق لقمة الامتنصاص الأعظمي λ_{max} ، وفي حالة وجود عدة قمم امتصاص أعظمية، نختار عندئذٍ القمة الأعلى بهدف زيادة حساسية الطريقة. أمّا أهم الطرائق المستخدمة في القياسات الكمية في كلا المجالين فهي:

2-7-2-1- القياس المباشر: حيث نقيس امتصاصية العينة مباشرة عند الطول الموجي الموافق لقمة الامتنصاص بشرط معرفة قيمة معامل الامتنصاص الجزيئي ϵ للمادة مسبقاً، اعتماداً على العلاقة التالية:

$$C = A / \epsilon b \quad (5-2)$$

إلا أن هذه الطريقة قليلة الاستخدام بسبب انخفاض دقة التحليل تبعاً لهذه الطريقة.

2-2-7-2- طريقة المقارنة أو الطريقة النسبية: نحضر في هذه الطريقة محلولاً عيارياً واحداً فقط تركيزه C ، ونجري القياس للمحلول العياري ومحلول العينة عند الطول الموجي الموافق لقمة الامتصاص الأعظمي λ_{max} حيث تكون امتصاصية المحلول العياري C .

$$A = \epsilon b C \quad (6-2)$$

أمّا امتصاصية المحلول المدروس المجهول التركيز C_x فتكون:

$$A_x = \epsilon b C_x \quad (7-2)$$

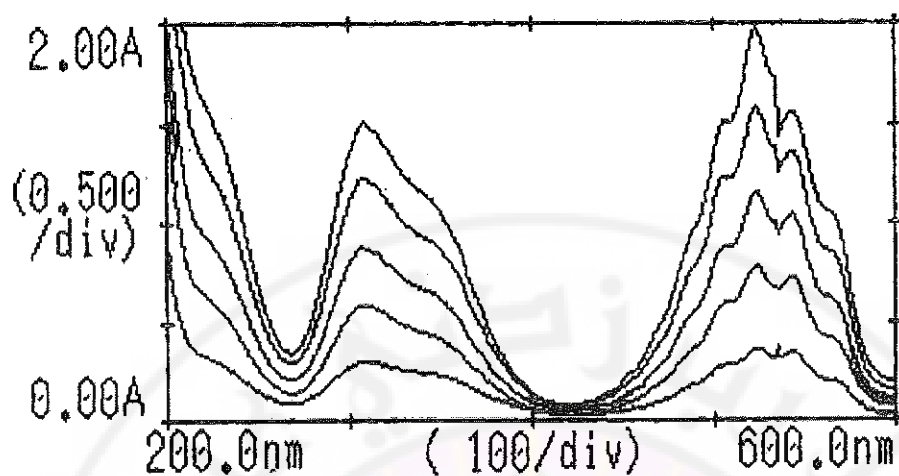
$$A_x / A = C_x / C \Rightarrow C_x = A_x C / A \quad (8-2)$$

2-2-7-3- طريقة المحاليل العيارية:

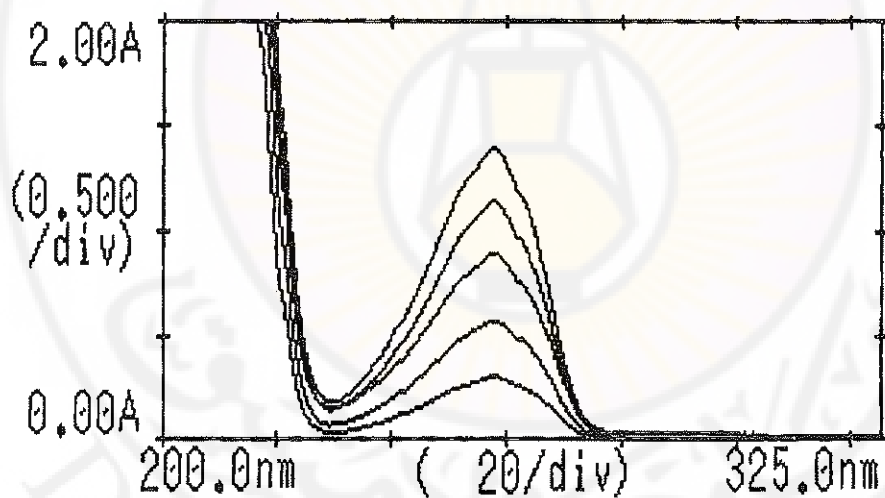
نُحَضِّر في هذه الطريقة عدداً من المحاليل العيارية ذات التراكيز المختلفة ثمّ نرسم طيف الامتصاص في المجال المرئي أو فوق البنفسجي $A = f(\lambda)$ لمختلف المحاليل العيارية، ثمّ نرسم المنحني العياري $A = f(C)$. نأخذ على سبيل المثال خمسة محاليل عيارية لمحلول برمنغنات البوتاسيوم في وسط مائي كما يوضّح الشكل (2-26).

نذكر مثلاً آخر لخمس محاليل عيارية لمركب الكحول البنزيلي في وسط من الإيتانول ورسم طيفه في المجال فوق البنفسجي، كما يوضح الشكل (2-27).

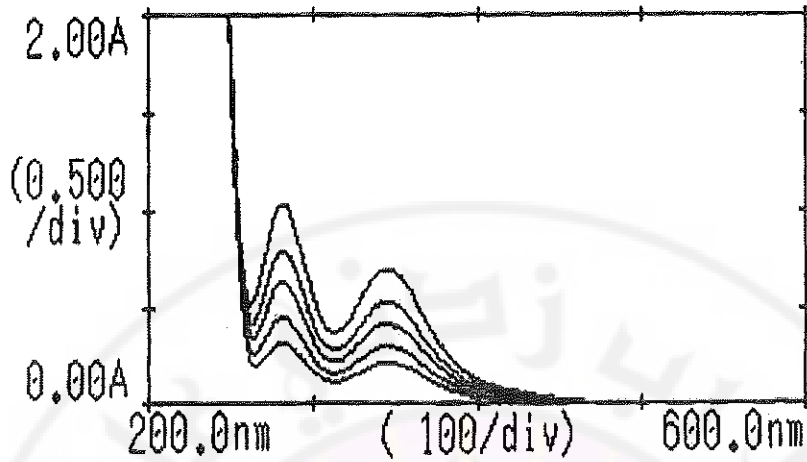
كما نُقدِّم مثلاً آخر لخمس محاليل عيارية لمحاليل المعقد I_3^- ورسم طيفه في المجال فوق البنفسجي في وسط مائي، كما يوضّح الشكل (2-28). حيث تمّ رسم العلاقة بين الامتصاصية وطول الموجة من أجل تراكيز مختلفة.



شكل (26-2) طيف امتصاص خمسة محاليل عيارية (c, 2c, 3c, 4c, 5c) لمركب برمغنات البوتاسيوم

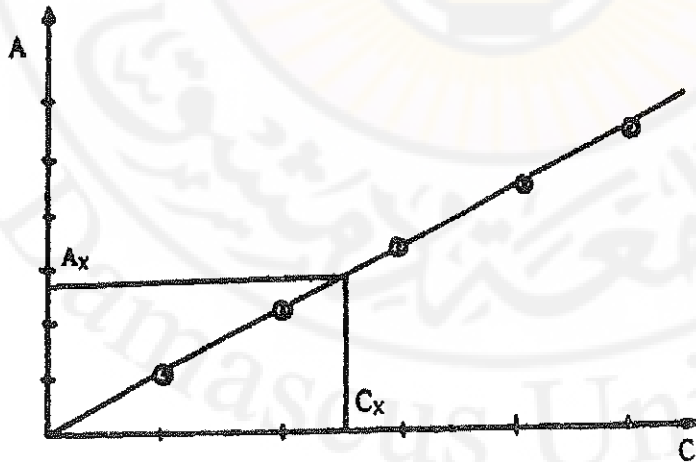


شكل (27-2) طيف امتصاص خمسة محاليل عيارية (c, 2c, 3c, 4c, 5c) لمركب الكحول البنزيلي في وسط من الايثانول



الشكل (28-2) طيف امتصاص خمسة محاليل عيارية (c, 2c, 3c, 4c, 5c) لمحاليل المعقد I_3^-

كما يمكن أن نقيس مباشرة قيم الامتصاصية الموافقة لهذه المحاليل العيارية عند الطول الموجي الموافق لقمة الامتصاص الأعظمي λ_{max} ، ثم نرسم المنحني العياري في كلا الحالتين $A = f(C)$ والذي لا بد أن يمر بالمبدأ، انظر الشكل (29-2)، ثم نستنتج قيمة تركيز العينة المدروسة C_x ابتداءً من المنحني العياري بعد قياس امتصاصية العينة المدروسة A_x بالشروط نفسها وعند الطول الموجي نفسه.



الشكل (29-2) المنحني العياري $A = f(c)$ لخمسة محاليل عيارية (c, 2c, 3c, 4c, 5c)

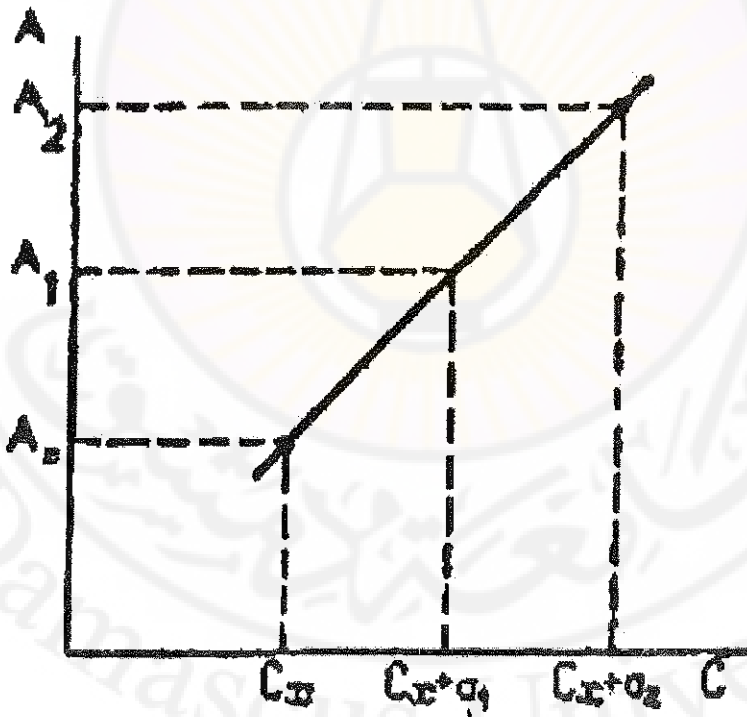
2-7-2-4 طريقة العيار الداخلي:

عند قياس امتصاصية عينة ما ونكتشف وجود تداخل في الامتصاص نلجأ في هذه الحالة إلى طريقة العيار الداخلي حيث تُضاف كمية محددة ومعلومة من المادة المجهولة التركيز نفسها إلى العينة المدروسة وتقاس امتصاصية المحلول في كلٍّ من الحالات اللاحقة. فإذا كان التركيز المجهول C_x و a_1 و a_2 التراكيز الموافقة للعيار الداخلي المضاف فيكون قانون بير - لامبيرت كما يلي:

$$A_x = \varepsilon b C \quad (9-2)$$

$$A_1 = \varepsilon b (C_x + a_1) \quad (10-2)$$

$$A_2 = \varepsilon b (C_x + a_2) \quad (11-2)$$



شكل (2-30) المنحني في حالة العيار الداخلي

ويكون شكل منحنى العيار الداخلي $A = f(C)$ كما في الشكل (2-30).
إذاً:

$$A_x = \epsilon b C_x \Rightarrow C_x = \frac{A_x}{\epsilon l} \quad (12-2)$$

$$A_1 - A_x = \epsilon b a_1 \Rightarrow \epsilon b = \frac{A_1 - A_x}{a_1} \quad (13-2)$$

$$A_2 - A_x = \epsilon b a_2 \Rightarrow \epsilon b = \frac{A_2 - A_x}{a_2} \quad (14-2)$$

وهكذا فإن التركيز المجهول لـ C_x يساوي:

$$C_x = \frac{A_x a_1}{A_1 - A_x} = \frac{A_x a_2}{A_2 - A_x} \quad (15-2)$$

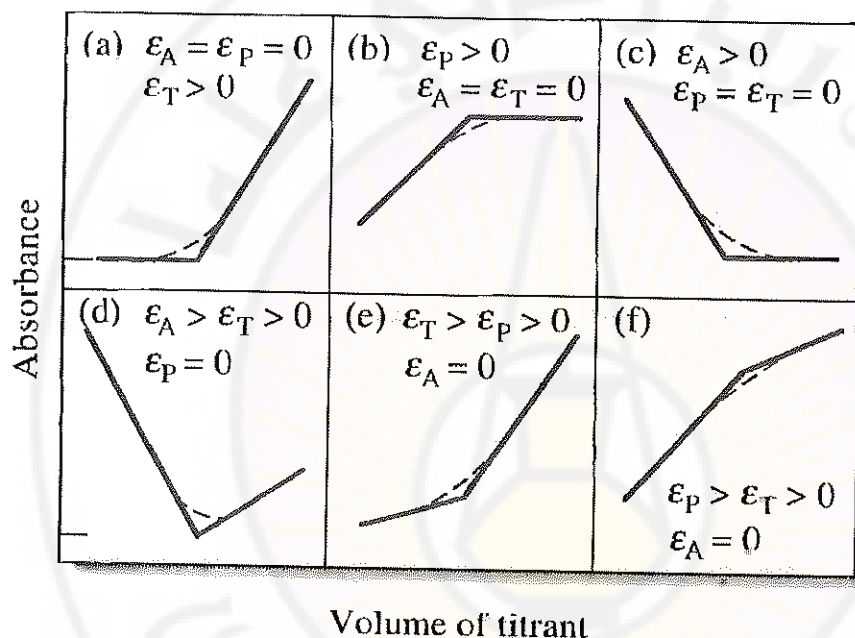
2-8- المعايير الضوئية والطيفية *Photometric and Spectrophotometric Titrations*

تفيد القياسات الضوئية والطيفية في تعيين نقطة التكافؤ في المعايرات . لإجراء هذا التطبيق باستخدام القياسات الطيفية لابد أن يكون واحداً أو أكثر من المواد المتفاعلة أو الناتجة تمتص الأشعة أو أن تمتص المشع المضاف إلى محلول العينة المدروسة .

2-8-1- منحنيات المعايرة *Titration curves*

يُرسَم منحنى المعايرة الطيفية في الإحداثيات ما بين الامتصاصية الطيفية وحجم المادة الكاشفة وهو عبارة عن أجزاء خطية متقاطعة. الجزء الأول يصف الامتصاصية قبل نقطة التكافؤ من المعايرة والآخر يصف الامتصاصية بعد نقطة التكافؤ ؛ تقاطع هذين الجزئين يدل على نقطة النهاية كما في الشكل (2-31). يظهر على الشكل منحنيات معايرة نموذجية، ففي الحالة (a) منحنى المعايرة لجزيئات لا تمتص مع كاشف يمتص والذي يتفاعل مع المادة المدروسة ليعطي ناتج غير قادر على الامتصاص.

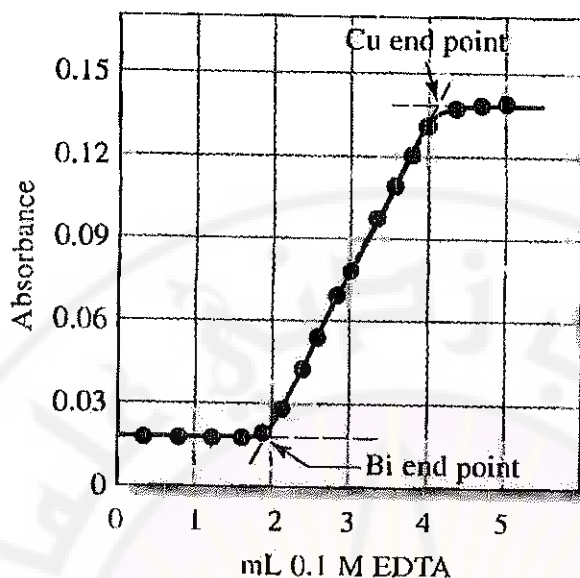
مثال: يتفاعل أيون التيوسلفات الشفاف (لا يمتص) مع I_3^- (مادة تمتص) وناتج هذا التفاعل لا يمتص، أمّا منحنى المعايرة من أجل مواد متفاعلة غير ملونة وتظهر في الشكل (b) مثال: معايرة أيون اليوديد I^- بمحلول قياسي من محلول أيون اليودات IO_3^- ليعطي الأيون المعقد I_3^- وهذا الأيون يمتص، الأشكال المتبقية توضح منحنيات تم الحصول عليها بتفاعلات متعددة من مواد مدروسة قابلة للامتصاص ، و كواشف ، و نواتج .



الشكل (2-31) نماذج منحنيات المعايرة الطيفية.

وكثيراً ما توفر المعايرة الطيفية نتائج أكثر دقة من الطريقة الطيفية مباشرة لأنه يتم استخدام البيانات من عدة قياسات لتحديد نقطة التكافؤ. وعلاوة على ذلك، فإن وجود أنواع امتصاص أخرى قد لا تتداخل، كما أنها تمتاز بدقة تحديد نقطة التكافؤ المعايرة بالطريقة الضوئية بمجرد تغيير في الامتصاصية يجري قياسه. تُرسم منحنيات المعايرة من جمع البيانات التجريبية بعيداً عن منطقة نقطة التكافؤ حيث تتغير الامتصاصية تدريجياً. وبالتالي، فإن ثابت

التوازن للتفاعل ليس من الضروري أن يكون كبيراً كما هو الحال في منحني المعايرة الذي يعتمد على التغيرات الحاصلة بالقرب من نقطة التكافؤ (على سبيل المثال. تغيرات فرق الكمون أو تغير لون المشعر اللازم لتحديد نقطة نهاية المعايرة). كما يمكن معايرة محاليل أكثر تمديداً بالطريقة الطيفية، كما تُطبق هذه المعايرة على أنواع عديدة من التفاعلات. على سبيل المثال، معظم العوامل المؤكسدة القياسية لديها خاصية امتصاص الضوء و بالتالي يمكن تحديد نقطة نهايتها بقياس الامتصاصية. على الرغم من أن الأحماض القياسية أو الأسس لا تمتص الضوء إلا أن إدخال مشعرات حمض - أساس تسمح بإجراء معايرات التعادل بالطريقة الطيفية. كما تم استخدام المعايرة الطيفية إلى درجة كبيرة في المعايرة مع *EDTA* والكواشف المعقدة الأخرى المستخدمة في الكومبليكسومتريّة. الشكل (2-32) يوضح معايرة مزيج حجمه 100 ml مكون من أيون البزموت و أيون النحاس تركيز كل منهما 2.10^{-3} M عند طول موجة 745 nm ، لاحظ أن محلول الكاتيونات و محلول الكاشف، و محلول المعقد *Bi-EDTA* لا يمتص عند طول الموجة هذه، بينما يمتص معقد *Cu-EDTA* عند طول الموجة هذه. إن ثابت تشكّل المعقد *Bi-EDTA* أكبر من ثابت تشكّل المعقد *Cu-EDTA* لذلك سيتفاعل أيون البزموت أولاً ولن نلاحظ أيّ امتصاصية حتى الانتهاء من معايرة كامل أيونات البزموت وبعدها ستبدأ الامتصاصية بالتزايد لزيادة تركيز المعقد المتشكل *Cu-EDTA* حتى تتعقد كل أيونات النحاس الموجودة في المحلول فتثبت الامتصاصية ويعبر الانعطاف الأول عن نقطة نهاية معايرة أيونات البزموت بينما يعبر الانعطاف الثاني عن نقطة نهاية معايرة أيونات النحاس.



الشكل (2-32) يوضح معايرة مزيج حجمه 100 ml مكون من أيون Bi^{3+} و Cu^{2+} تركيز كل منهما 2.10^{-3} M عند طول موجة 745 nm

9-2 - دراسة طيفية للمعقدات الأيونية Spectrophotometric Studies of Complex Ions

تُستخدم المقاييس الطيفية لتحديد نسب تركيب المعقدات الأيونية في المحلول، وثوابت تشكيلها. تكمن قوة هذه التقنية في قياس الامتصاصية الضوئية كميًا بغض النظر عن التوازنات الحاصلة، بالرغم من أن العديد من الدراسات الطيفية للمعقدات تتضمن أنظمة تكون فيها المتفاعلات والناتج قادرة على الامتصاص الطيفي وأنظمة تكون فيها المتفاعلات قادرة على الامتصاص بينما الناتج غير قادرة على الامتصاص وتم تعيينها بنجاح. فمثلاً، تم تحديد نسبة التشكل وثابت التشكل لمعقد الحديد الثنائي - كاشف معقد غير قادر على الامتصاص، باستخدام قياس التناقص في الامتصاصية والتي تحدث عند خلط محاليل من أيونات الحديد الثنائي القادرة على الامتصاص مع كميات مختلفة من محاليل الكاشف المعقد غير القادر على الامتصاص، يعتمد نجاح هذه الطريقة، لنجاح هذا الأسلوب

على قيمة معروفة جيداً لثابت التشكل $K_f = 2.10^{21}$ ونسبة تشكّل المعقد حديد ثنائي - 10، 1 - فينانثرولين (3 : 1). تُستخدم ثلاث تقنيات شائعة لدراسة المعقدات الأيونية وهي:

1-9-2 - طريقة التغيرات المستمرة *The method of continuous variations*

تُستخدم هذه الطريقة محاليل ذات تراكيز متطابقة ولكن بحجوم متناسبة من الأيون والكاشف المعقد على أن يكون الحجم الكلي للمزيج ومجموع عدد المولات من المتفاعلات هو ثابت فمثلاً (... - 3 : 7 - 2 : 8 - 1 : 9) وتقاس الامتصاصية الضوئية لكل محلول عند طول موجة مناسب ، ثم ترسم الامتصاصية الضوئية بدلالة الكسر المولي $V_M / (V_M + V_L)$ أو $V_L / (V_M + V_L)$ كما واضح في الشكل (2- 33) حيث: V_M يعبر عن حجم محلول الأيون.

حيث: V_L يعبر عن حجم محلول الكاشف المعقد.

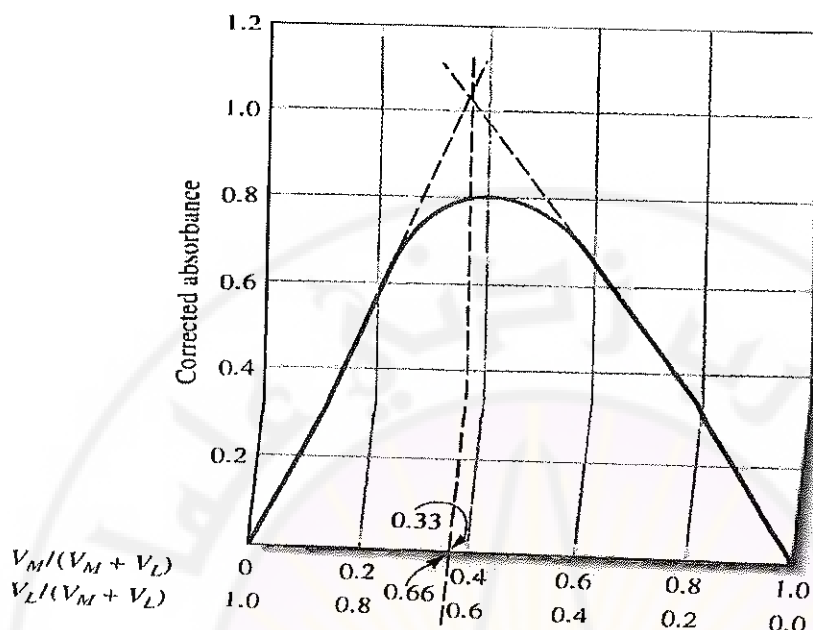
إسقاط الامتصاصية العظمى (أو الامتصاصية الصغرى إذا كان المعقد أقل امتصاصاً من المتفاعلات) على محور نسبة الحجم V_M / V_L يعطينا نسبة تركيب الأيون والكاشف المعقد في المعقد المتشكل، يوضح الشكل (2- 33) بأن إسقاط الامتصاصية العظمى على محور الحجم أعطى القيم التالية:

$$V_M / (V_M + V_L) = 0,33$$

$$V_L / (V_M + V_L) = 0,66$$

وعندئذ يكون $V_M / V_L = 0,33 / 0,66 = 1/2$ وهذا يوافق تشكّل المعقد

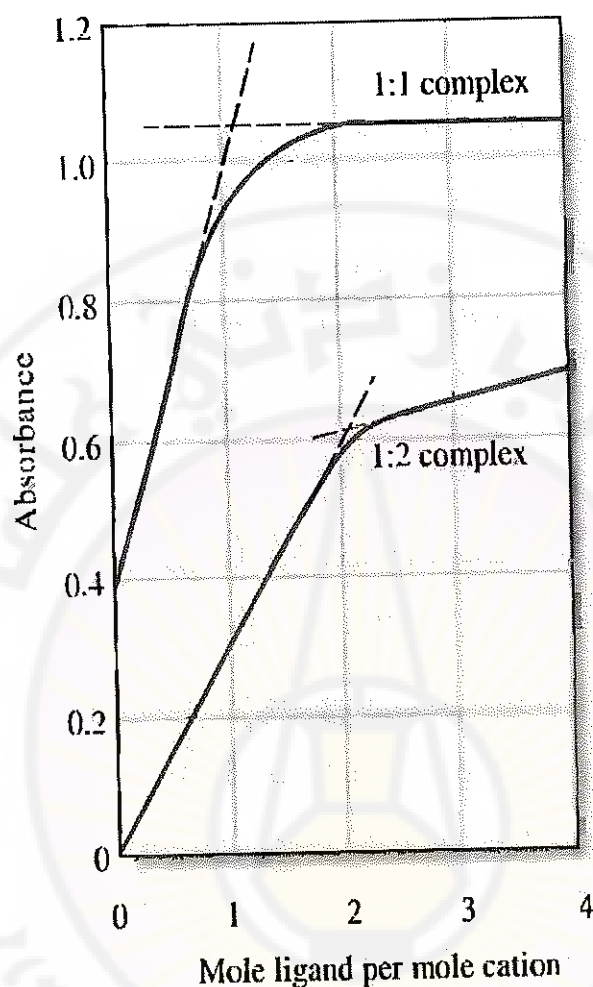
ML₂



الشكل (2-33) طريقة التغيرات المستمرة لتحديد نسبة تشكل معقد ML_2 1:2

2-9-2- طريقة النسب المولية *The mole-ratio method*

تُحضَّر سلسلة من المحاليل في طريقة النسب المولية يكون فيها تركيز أحد المتفاعلات ثابتاً وغالباً ما يكون الأيون معدنياً بينما يكون تركيز الكاشف المعقد متغيراً. يرسم المنحني البياني بدلالة الامتصاصية الضوئية و النسب المولية للمتفاعلات والشكل (2-34) يبين منحنين بيانيين الأول يُمثِّل معقد تشكل بنسبة 1:1 والآخر يُمثِّل معقد تشكل بنسبة 1:2، لاحظ في المعقد الأخير أنَّ الكاشف المعقد يمتصُّ عند طول الموجة المختار وهكذا تكون الامتصاصية المقاسة متزايدة بشكلٍ دائمٍ. أمَّا في المنحني الذي يُمثِّل معقد تشكل بنسبة 1:1 نلاحظ أنَّ الامتصاصية في النقطة البدائية ذات قيمة تساوي 0,4 وهذا يشير إلى أنَّ الكاتيون المعدني يمتص عند طول الموجة المختار.



الشكل (2-34) يبين منحنيين بيانيين الأول يُمثّل معقد تشكّل بنسبة 1:1 والآخر يُمثّل معقد تشكّل بنسبة 1:2

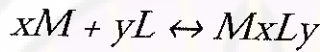
2-9-3- طريقة نسبة الميل *The Slope-ratio method*

يكشف منحنى نسبة الميل عن تشكّل تدريجي لاثنين أو أكثر من المعقدات نتيجة التغيرات المتعاقبة في المنحني والتي تظهر في المنحني على شكل خط منكسر وتفيد هذه الطريقة بحساب ثوابت الامتصاص الجزئية للمعقدات المختلف، كما تفيد في حساب ثوابت تشكّلها.

تكون هذه الطريقة مفيدة بشكل أساسي من أجل المعقدات الضعيفة، ولكن لا يمكن تطبيقها إلا على أنظمة يتشكل فيها معقد واحد.

تفترض هذه الطريقة بأن المعقد المتشكل يجب أن ينتهي بشكل قسري بإضافة زيادة من المواد المتفاعلة. وأن يكون المعقد المتشكل خاضعاً لقانون بير - لامبيرت، وأن يكون المعقد المتشكل فقط هو القادر على الامتصاص عند طول الموجة المختار للتجربة.

ف عند تفاعل x مول من الكاتيون M مع y مول من الكاشف المعقد L لتشكيل المعقد التالي $MxLy$ حسب التفاعل التالي:



$$C_M = [M] + x[MxLy]$$

$$C_L = [L] + y[MxLy]$$

حيث إن C_M و C_L هي عبارة عن التراكيز المولية التحليلية للمتفاعلات ، وبفرض أنه عند تراكيز تحليلية عالية من L عندها ينزاح التوازن السابق إلى اليمين ويكون $[M] \ll x[MxLy]$ ويكون الميل عندها مساوياً إلى

$\varepsilon l/x$ حيث ε معامل الامتصاص الجزيئي للمعقد و l سماكة طبقة النفوذ و A الامتصاصية وهي تابع خطي للتركيز C فتؤول المعادلتان السابقتان إلى:

$$C_M = x[MxLy]$$

$$C_L = y[MxLy]$$

وتكون الامتصاصية الضوئية معطاة بالعلاقتين التاليتين:

$$A_1 = \varepsilon b [MxLy] = \varepsilon l C_M/x$$

$$A_2 = \varepsilon b [MxLy] = \varepsilon l C_L/y$$

ومرة أخرى وبفرض أن الامتصاصية متناسبة خطياً مع التركيز C_L عند تراكيز مرتفعة من M فإن ميل هذا الخط يساوي $\varepsilon l/y$ وتكون نسبة الميل لمستقيمين متتاليين يعبر عن نسبة التشكل بين M و L كما في العلاقة التالية:

$$\frac{\varepsilon b/X}{\varepsilon b/Y} = \frac{Y}{X}$$

2-9-4- حل تطبيقات الخاصة الجمعية لقانون بير - لامبيرت

لديك مزيج مكون من مادتين (X, Y) . قيست امتصاصية هذا المزيج عند طولي الموجتين التاليتين $\lambda_{\max 1}$ ، $\lambda_{\max 2}$ وكانت الامتصاصية الموافقة لطولي الموجة على التوالي A_2 و A_1 وبالتالي يمكن كتابة المعادلتين التاليتين كما يلي:

$$A_1 = \varepsilon_{1x} b Cx + \varepsilon_{1y} b Cy$$

$$A_2 = \varepsilon_{2x} b Cx + \varepsilon_{2y} b Cy$$

حيث $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ هما معامل الامتصاص الجزيئي لكل من المادتين وهي منفصلة عند طولي الموجة الموافقة ويمكن إيجاد الحلّ لهاتين المعادلتين بالطريقة التالية:

$$[X] = \frac{\begin{bmatrix} A_1 & \varepsilon_{1y}b \\ A_2 & \varepsilon_{2y}b \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} \varepsilon_{1x}b & \varepsilon_{1y}b \\ \varepsilon_{2x}b & \varepsilon_{2y}b \end{bmatrix}} \quad [Y] = \frac{\begin{bmatrix} \varepsilon_{1x}b & A_1 \\ \varepsilon_{2x}b & A_2 \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} \varepsilon_{1x}b & \varepsilon_{1y}b \\ \varepsilon_{2x}b & \varepsilon_{2y}b \end{bmatrix}}$$

$$\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} = (a.d) - (b.c)$$

مثال:

إذا علمت أنَّ معامل الامتصاص الجزيئي لمادتين (X , Y) وهما في الحالة النقية $\epsilon (M^{-1}cm^{-1})$

$\lambda \text{ max nm}$	X	Y
272	16400	3870
372	3990	6420

وبعد مزج هاتين المادتين قيست الامتصاصية للمزيج الناتج في خلية سماكتها $1.00cm$ عند طولي الموجة $272 nm$ و $372 nm$ وكانت على الترتيب 0.559 و 0.957 والمطلوب احسب تركيز كل من (X , Y) في المزيج
الحل:

$$[X] = \frac{\begin{bmatrix} A_1 & \epsilon_{1y}b \\ A_2 & \epsilon_{2y}b \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} \epsilon_{1x}b & \epsilon_{1y}b \\ \epsilon_{2x}b & \epsilon_{2y}b \end{bmatrix}} = \frac{\begin{bmatrix} 0.957 & 3870 \\ 0.559 & 6420 \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} 16400 & 3870 \\ 3390 & 6420 \end{bmatrix}} = \frac{(0.957).(6420) - (3870).(0.559)}{(16400).(6420) - (3870).(3990)} = 4.43.10^{-5} M$$

$$[Y] = \frac{\begin{bmatrix} \epsilon_{1x}b & A_1 \\ \epsilon_{2x}b & A_2 \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} \epsilon_{1x}b & \epsilon_{1y}b \\ \epsilon_{2x}b & \epsilon_{2y}b \end{bmatrix}} = \frac{\begin{bmatrix} 16400 & 0.957 \\ 3390 & 0.559 \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} 16400 & 3870 \\ 3390 & 6420 \end{bmatrix}} = \frac{(16400).(0.559) - (3990).(0.957)}{(16400).(6420) - (3870).(3990)} = 5.593.10^{-5} M$$

تطبيقات محلولة على التحليل الطيفي

مسألة (1): لدينا محلول يحوي كلور المنغنيز $MnCl_2$. أخذ $10 ml$ من هذا المحلول وأضيف إليه كمية كافية من مؤكسد قوي في شروط مناسبة لتحويل جميع أيونات المنغنيز إلى أيونات البرمنغنات ذات اللون البنفسجي . مدد المحلول إلى $100 ml$ بواسطة الماء المقطر . ثم قيس امتصاص هذا المحلول عند طول الموجة $525 nm$ وباستخدام المنحني المعياري تغير الامتصاص بدلالة تركيز البرمنغنات وجد أنَّ تركيز المحلول الممدد هو $5mg/ml$ من البرمنغنات، المطلوب:

- 1- حساب تركيز أيونات المنغنيز في المحلول الممدد بـ mg/ml .
- 2- حساب تركيز أيونات المنغنيز في المحلول الأصلي معبراً عنه بواحدات الـ ppm .

الحل:

- 1- حساب تركيز شوارد المنغنيز في المحلول الممدد بـ mg/ml .



$$55 \qquad 119$$

$$x \qquad 5$$

$$x = \frac{5 \times 55}{119} = 2.31 \text{ mg/ml}$$

- 2- حساب تركيز شوارد المنغنيز في المحلول الأصلي معبراً عنه بواحدات الـ ppm بتطبيق

$$CV = C'V' \qquad \text{قانون التمديد}$$

$$2.31 \times 100 = 10 \times C'$$

$$C' = \frac{2.31 \times 100}{10} = 23.1 \text{ mg/ml} \qquad \text{ومنه}$$

وبما أن الـ ppm هو عبارة عن mg/l أو mg/ml لذلك تركيز شوارد المنغنيز معبراً عنه بواحد الـ ppm هو

$$C' = 23.1 \text{ ppm}$$

مسألة (2): لدينا محلول يحوي نترات البوتاسيوم أخذ 5 ml من المحلول ومدد بواسطة الماء المقطر إلى 25 ml . قيس امتصاص هذا المحلول عند طول الموجة 305 nm أي في المجال فوق البنفسجي. وباستخدام المنحني المعياري تغير الامتصاص بدلالة تركيز نترات البوتاسيوم بالملي مول/ليتر (mmole/ℓ) وجد أن تركيز المحلول الممدد يساوي $9\text{ mmole}/\ell$.

المطلوب:

- 1- حساب تركيز المحلول الأصلي لنترات البوتاسيوم ب (mmole/ℓ).
- 2- حساب تركيز محلول نترات البوتاسيوم الأصلي ب (mole/ℓ) أي مولية المحلول.
- 3- حساب التركيز g/ℓ لنترات البوتاسيوم في المحلول الأصلي علماً أن الوزن الجزيئي ل KNO_3 يساوي $Mw = 101\text{ g}/\text{mole}$.

الحل:

- 1- حساب تركيز المحلول الأصلي لنترات البوتاسيوم ب (mmole/ℓ)

$$CV = C'V' \quad \text{بتطبيق قانون التمديد}$$

$$9 \times 25 = C' \times 5$$

$$C' = 45\text{ mmole}/\ell$$

- 2- حساب تركيز محلول نترات البوتاسيوم mole/ℓ ، أي مولية المحلول:

$$M = \frac{45}{1000} = 0.045\text{ M}$$

- 3- حساب التركيز g/ℓ لنترات البوتاسيوم في المحلول الأصلي:

$$\text{المولية} \times \text{الوزن الجزيئي} = \text{التركيز } \text{g}/\ell \quad \text{ومنه}$$

$$0.045 \times 101 = 4.545\text{ g}/\ell \quad \text{تركيز نترات البوتاسيوم يساوي}$$

مسألة (3): لدينا عينة مشوبة تحوي بنزاميد C_7H_7NO وسلفانيل أميد $C_6H_8N_2O_2S$ أخذ 0.19 من العينة وُحِّلَ بالماء المقطر في دروق حجمي سعة 500 ml. أخذ 20 ml من هذا المحلول ومُدِد إلى 100 ml بواسطة الماء المقطر. قيس امتصاص هذا المحلول عند طول الموجة $\lambda_1 = 237 \text{ mm}$ فوجد أنه يساوي 1.12، ثم قيس امتصاصه عند طول الموجة $\lambda_2 = 258 \text{ mm}$ فوجد أنه يساوي 1.6 علماً أنَّ قيم ε لكل من البنزاميد والسلفانيل أميد عند طولي الموجة λ_1 و λ_2 معطاة في الجدول التالي وسماكة الخلية تساوي $e = 1 \text{ cm}$.

	237 mm	258 mm
بنزاميد ε	8800	800
سلفانيل أميد ε	2400	15200

المطلوب:

- 1- حساب مولية كل من البنزاميد والسلفانيل في المحلول الممدد.
- 2- حساب مولية كلٍّ من البنزاميد والسلفانيل أميد في محلول العينة (المحلول المركز) وتركيز كلٍّ منهما مقدراً g/l . علماً أنَّ الوزن الجزيئي للبنزاميد 121 g/mole والوزن الجزيئي للسلفانيل أميد 172 g/mole .
- 3- حساب النسبة المئوية لكل من البنزاميد والسلفانيل أميد في العينة.

الحل:

بالاعتماد على قانون الخاصة الجمعية لقانون بير - لامبرت:

$$A^{\lambda_1} = \varepsilon_1^{\lambda_1} e C_1 + \varepsilon_2^{\lambda_1} e C_2$$

$$A^{\lambda_2} = \varepsilon_1^{\lambda_2} e C_1 + \varepsilon_2^{\lambda_2} e C_2$$

علماً أنَّ C_1 هو تركيز البنزاميد و C_2 هو تركيز السلفانيل أميد

لدينا:

$$(1) \quad 1.12 = 8800 C_1 + 2400 C_2$$

$$(2) \quad 1.16 = 800 C_1 + 15200 C_2$$

نحسب قيمة C_1 من المعادلة (1)

$$(3) \quad C_1 = \frac{1.12 - 2400 C_2}{8800}$$

نعوض قيمة C_1 بالمعادلة (2)

$$(3) \quad 1.6 = 800 \left[\frac{1.12 - 2400 C_2}{8800} \right] + 15200 C_2$$

$$1.6 = 0.1018 - 218.18 C_2 + 15200 C_2$$

$$1.4982 = 14981.82 C_2$$

تركيز السلفانيل أميد C_2 يساوي

$$\rightarrow C_2 = \frac{1.4982}{14981.82} = 10^{-4} M$$

نعوض قيمة C_2 بالعلاقة (3)

تركيز البنزاميد C_1 يساوي

$$C_1 = \frac{1.12 - 2400 \times 10^{-4}}{8800} = 10^{-4} M$$

2- حساب مولية كل من البنزاميد والسلفانيل أميد في محلول العينة المركز بالاعتماد على قانون التمديد.

$$CV = C'V' \quad \text{آ- مولية البنزاميد}$$

$$10^{-4} \times 100 = C' \times 20 \quad \text{في المحلول المركز}$$

$$\rightarrow C' = \frac{10^{-2}}{20} = 5 \times 10^{-4} M$$

$$CV = C''V'' \quad \text{ب- مولية السلفانيل أميد}$$

$$10^{-4} \times 100 = C'' \times 20 \quad \text{في المحلول المركز}$$

$$\rightarrow C'' = \frac{10^{-2}}{20} = 5 \times 10^{-4} M$$

$$5 \times 10^{-4} \times 121 = 0.0605 \text{ g / } \ell \quad \text{تركيز غ/ليتر للبنزاميد}$$

$$5 \times 10^{-4} \times 172 = 0.086 \text{ g / } \ell \quad \text{تركيز غ/ليتر للسلفانيل أميد}$$

3- حساب النسبة المئوية لكل من البنزاميد والسلفانيل أميد

آ- النسبة المئوية للبنزاميد

$$\text{كل } 1000 \text{ ml يحوي } 0.0605 \text{ g}$$

$$\text{كل } 500 \text{ ml يحوي } x$$

$$\rightarrow x = \frac{500 \times 0.0605}{1000} = 0.03025 \text{ g / } 500 \text{ ml}$$

أي في العينة ومنه:

$$0.03025 \text{ g} \rightarrow 0.19$$

$$x' \rightarrow 100$$

$$\rightarrow x' = \frac{0.03025 \times 100}{0.1} = 30.25\%$$

ب- النسبة المئوية للسلفانيل أميد

كل 1000 ml يحوي 0.086 g

كل 500 ml يحوي y

$$\rightarrow y = \frac{0.086 \times 500}{1000} = 0.043 \text{ g / 500 ml}$$

أي في العينة ومنه:

$$\begin{array}{ccc} 0.043\text{g} & \rightarrow & 0.19 \\ y' & & 100 \end{array}$$

$$\rightarrow y' = \frac{0.043 \times 100}{0.1} = 43\%$$

مسألة (4): يُراد حساب pK_a لمشعر أزرق بروموتيمول قيس امتصاص الشكل الحمضي للمشعر HIn ذي اللون الأصفر والشكل القلوي للمشعر In^- عند طولي الموجة $\lambda_1 = 430 \text{ nm}$ [طول الموجة الأعظمي للشكل الحمضي] و $\lambda_2 = 555 \text{ nm}$ [طول الموجة الأعظمي للشكل القلوي] فنتج لدينا الجدول التالي:

	430 mm	555 mm
الشكل الحمضي HIn	$A_1 = 1.097$	$A_1 = 0.066$
الشكل القلوي In^-	$A_2 = 0.055$	$A_2 = 1.428$
المحلول الوسطي $pH=6.85$ $HIn + In^-$	$A = 0.733$	$A = 0.569$

المطلوب:

- 1- حساب pK_a عند طول الموجة $\lambda_1 = 430 \text{ nm}$.
- 2- حساب pK_a عند طول الموجة $\lambda_2 = 555 \text{ nm}$.
- 3- حساب وسطي pK_a .

الحل:

- 1- حساب pK_a عند طول الموجة $\lambda_1 = 430 \text{ nm}$.

بالاعتماد على القانون المشتق من الخاصة الجمعية لقانون بير - لامبرت

$$PKa = PH - \text{Log} \frac{A - A_1}{A_2 - A}$$

علماً أنَّ A_1 هو امتصاص الشكل الحمضي HIn و A_2 هو امتصاص الشكل القلوي In^- و A هو امتصاص المحلول الوسطي الذي يحوي الشكلين معاً.

لدينا عند طول الموجة 430 nm

$$PKa = 6.85 - \text{Log} \frac{0.733 - 1.097}{0.055 - 0.733} = 6.85 - \text{Log} \frac{-0.357}{-0.678}$$

$$PKa = 6.85 + 0.278 = 7.128$$

2- حساب pK_a عند طول الموجة $\lambda_2 = 555\text{ nm}$.

بتطبيق العلاقة نفسها لدينا

$$PKa = 6.85 - \text{Log} \frac{0.569 - 0.066}{1.428 - 0.569} = 6.85 - \text{Log} \frac{0.503}{0.859}$$

$$PKa = 6.85 + 0.232 = 7.082$$

3- الوسطي

$$PKa = \frac{7.128 + 7.082}{2} = 7.105$$

تمارين:

- 1- ما الأطوال الموجية الموافقة للمجال المرئي وفوق البنفسجي بوحدة من الميكرومتر والنانومتر والأنغستروم؟
- 2- ما المقصود بمجال الخطية في التحليل الطيفي في المجالين المرئي وفوق البنفسجي، وهل نستطيع إجراء التحليل خارج مجال الخطية؟
- 3- هل نستطيع استخدام طريقتي التحليل الطيفي في المجال المرئي وفوق البنفسجي في حالة المراتج وخاصة إذا كان هناك تداخل بين طيوف مكونات المزيج؟
- 4- ما الشرط اللازم من أجل إجراء التحليل باستخدام المجال فوق البنفسجي، وهل نحتاج لأن تكون المركبات ملونة؟
- 5- هل يمكن استخدام التحليل الطيفي في المجالين المرئي وفوق البنفسجي في حالة تداخل طيوف المركب المدروسة؟
- 6- لدى رسم طيوف محاليل المركبات التالية:

اسم المركب	طول موجة الامتصاص الأعظمي λ_{max} (nm)
برمنغنات البوتاسيوم	525, 545, 309
فيتامين ب2	444, 266, 371
فيتامين C	247
فيتامين ب12	550, 361, 278
الكحول البنزيلي	258

تم الحصول على قيم الامتصاص الأعظمي المعروضة في الجدول السابق، بيّن إلى أي مجال من المجالين المرئي وفوق البنفسجي تنتمي هذه القيم.

- 7- ما هو تركيز مادة مجهولة C_x ، إذا كان معامل الامتصاص الجزيئي لها $\epsilon = 14000$ ، وامتصاصيتها تساوي $A_x = 0.850$ ، مع العلم أنّ سماكة خلية القياس 1 cm .



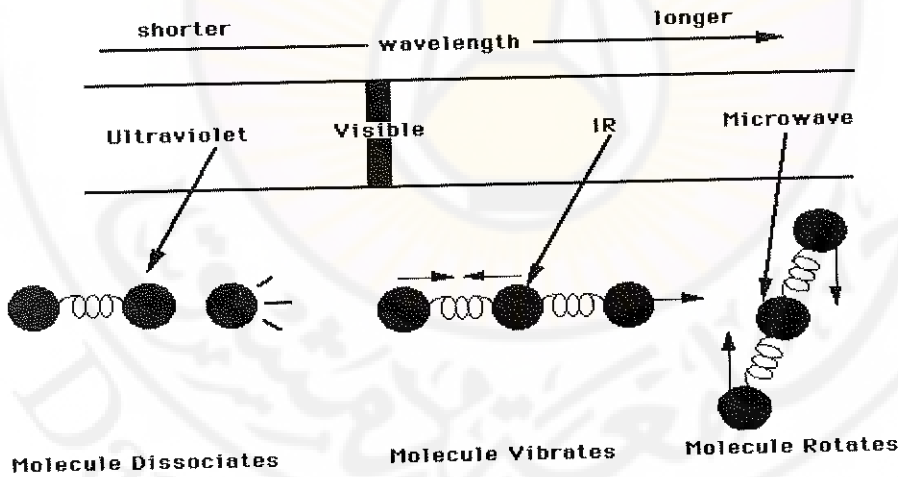
الفصل الثالث

مطيافية الأشعة تحت الحمراء

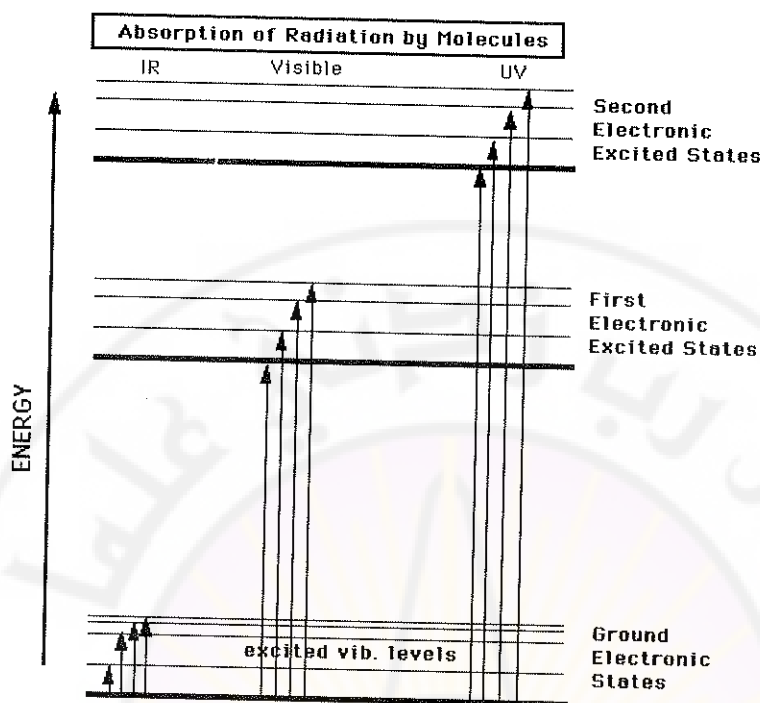
Infra-Red Spectroscopy

1-3- المبادئ النظرية: Theoretical principles

1- إنَّ طاقة الأشعة تحت الحمراء غير كافية لحدوث الانتقالات الإلكترونية كما هو الحال في حالة أشعة ما فوق البنفسجي أو المرئي والشكل (1-3) يبين تأثير جزيء مكون من ثلاث ذرات لجميع المجالات من الأشعاع ، بينما يوضح الشكل (2-3) طاقة كل نوع من مجالات الأشعة ومدى تأثير هذه الطاقة في التغيرات التي تحصل في الجزيء من انتقالات إلكترونية من المستوى الأرضي إلى مستوى أول مثار أو إلى مستوى ثانٍ مهيج أو أن يحصل في ذات المستوى اهتزاز أو دوران.



الشكل (1-3) يبين تأثير جزيء مكون من ثلاث ذرات لمجالات متعددة الإشعاع.



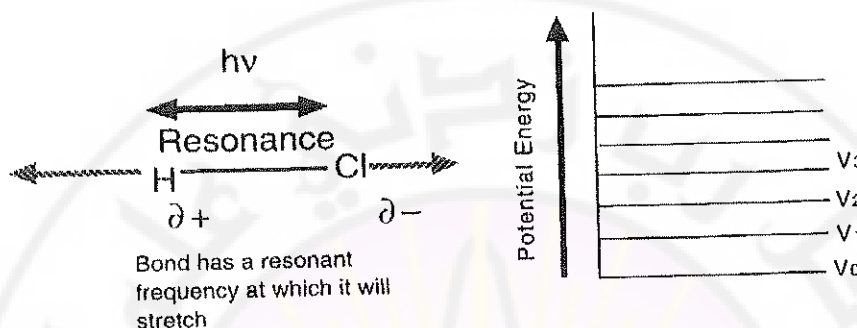
الشكل (2-3) العلاقة بين الطاقة لكل مجال من الاشعة الممتصة من قبل الجزيئات و التغيرات التي تحصل في الجزيئ نتيجة امتصاصه للاشعة.

2- يقتصر الامتصاص في مجال *IR* على المركبات التي تحتوي على مواضع قادرة على الاهتزاز والدوران.

3- يقاس في مطيافية الـ *IR* العدد الموجي بدلاً من الطول الموجي ويُقَدَّرُ بوحدة cm^{-1} وعند حصول المحلل الكيميائي على معلومات بدلالة الطول الموجي يجب تحويلها إلى العدد الموجي.

4- لكي تُمتَصَّ الجزيئات في مجال الـ *IR* يجب أن تتأثر بالحقل الكهربائي الذي يسبب لها تغير لحظي في ثنائي القطب كما هو واضح من الشكل (3-3). إنَّ الامتصاص أو الإصدار الناتج عن الحركات الدورانية أو الاهتزازية للجزيئات التي لا يحصل لها تهيج إلكتروني يكون على الأغلب في منطقة الأشعة تحت الحمراء، إذ إن الجزيئة الصغيرة

التي تمتلك عزمًا كهربائياً يمكنها أن تُصدر أو تمتص الضوء بتردد يقل عن 250 cm^{-1} بسبب حركتها الدورانية والاهتزازية. إلا أن الجزيئات التي تمتص أو تُصدر فوتوناً واحداً من الطاقة الاهتزازية تُظهر حزمًا طيفية في المنطقة $200 - 12000 \text{ cm}^{-1}$.



الشكل (3-3) رابطة تمتلك طيناً ترددياً والتي عندها يحصل امتطاط

تُقسم منطقة الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مناطق رئيسة كما هو مبين في الجدول

(1-3)

وهي:

- الأشعة تحت الحمراء القريبة *Near IR* وتتراوح بين $4000 - 12500 \text{ cm}^{-1}$.
- الأشعة تحت الحمراء الوسطى *Mid IR* وتتراوح بين $200 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.
- الأشعة تحت الحمراء البعيدة *Far IR* وتتراوح بين $10 - 200 \text{ cm}^{-1}$.

Infrared ranges			
Ranges	Far infrared	Middle infrared	Near infrared
Wavelength range	50-1000 μm	2.5-50 μm	0.8-2.5 μm
Wave number range	200-10 cm^{-1}	4000-200 cm^{-1}	12 500-4000 cm^{-1}
Energy range	0.025-0.0012 eV	0.5-0.025 eV	1.55-0.5 eV

الجدول (1-3) يبين الطاقة والطول الموجي والعدد الموجي لأقسام *IR*

تتخصص منطقة تحت الحمراء البعيدة بدراسة الحركة الدورانية الصرفة للجزيئات *Pure rotation spectroscopy*، وبسبب الصعوبات التقنية والعملية في تشخيص الإشارات الناتجة عند الترددات المنخفضة، فإن منطقة تحت الحمراء البعيدة نادراً ما تُستخدم في مجالات التحاليل الكيميائية. لذلك سيكون أغلب اهتمامنا بمنطقتين تحت الحمراء الوسطى والقريبة. حيث يمكن دراسة الانتقالات الاهتزازية الصرفة *Pure vibrational transition* إضافةً إلى الانتقالات الاهتزازية والدورانية *Vibrational and Rotation transition*. وهكذا فإن الجزيئات القادرة على إعطاء طيف في مجال تحت الأحمر هي تلك التي يحدث ضمنها اختلاف في العزم الكهربائي لثنائي القطب وهذا ما يحصل إمّا في الجزيئات غير المتناظرة التي يكون فيها مركز الشحنات الموجبة والسالبة متميزاً أو التي يسبب فيها الاهتزاز الحاصل حالة غير متناظرة، وفي هذه الحالة فقط يحصل التأثير المتبادل فيما بين الجزيئة والإشعاع الكهرومغناطيسي ونحصل بذلك على طيف المادة، أمّا الجزيئات التي تحتوي على ذرات متماثلة فإنّها غير قادرة على الامتصاص في مجال الأشعة تحت الأحمر ومنها جزيئات O_2 , N_2 , H_2 , Cl_2 .

تتحدد مواقع الحزم الامتصاصية في مجال تحت الأحمر على سلم الطيف اعتماداً على عاملين اثنين هما:

1- ثابت قوة الرابطة K الكائن بين الذرات والذي يزداد من الرابطة الأحادية فالثنائية فالثلاثية.

2- الكتلة المختزلة μ لمجموع الذرات الداخلة في تركيب الجزيئة.

ففي حالة جزيئة ثنائية الذرة كتلتها m_1 و m_2 فإن تردد الاهتزاز يوافق:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{K/\mu} \quad (1-3)$$

حيث تُعطى الكتلة المختزلة μ بهذه الحالة بالعلاقة التالية:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2-3)$$

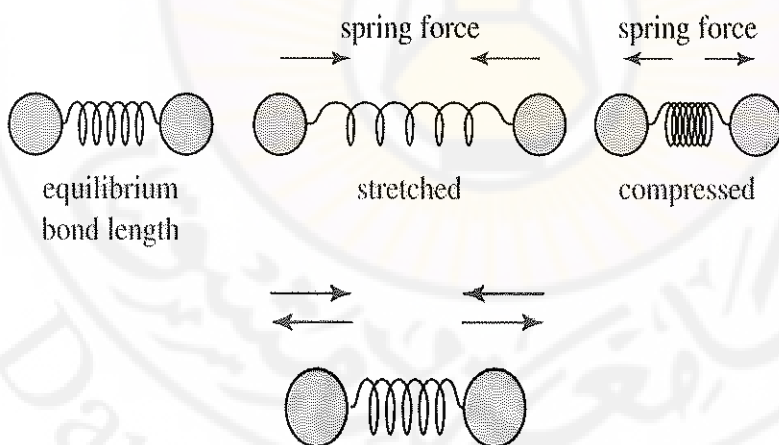
وبالتالي فإن طاقة الاهتزاز تساوي:

$$E = h\nu = \frac{h}{2\pi} \sqrt{K / \mu} \quad (3-3)$$

وهكذا فإن الجزيئات المختلفة بكتلتها وقوة روابطها توافق ترددات اهتزاز مختلفة وبالتالي حزم امتصاص مختلفة ومميزة لكل جزيء موزعة على سلم الطيف في المجال تحت الأحمر. أمّا أنماط الاهتزاز الطبيعية فتقسم إلى قسمين:

3-1-1- اهتزاز الامتطاط: *Stretching Vibration*

يوافق هذا الاهتزاز امتطاط الرابطة بفعل الطاقة المطبقة، (مثل تطبيق ثقل على نابض فإنه يستطيل وبعد زوال هذا الثقل فإنه يعود إلى حالته الأولية) وعند زوال المؤثر فإن الرابطة تعود إلى وضعها الطبيعي محدثة هزة بتواتر محدد في اتجاه محور الرابطة، (الشكل 3-4) حيث يكون لتواتر الاتزان هذا قيمة مميزة لنوع الرابطة ونوع الذرات المرتبطة. يعطي هذا النوع من الاهتزاز أربعة أنواع رئيسة من الروابط:



الشكل (3-4) يوضح الامتطاط الحاصل نتيجة تطبيق قوة على نابض

1- روابط هيدروجينية بسيطة حيث يمكن أن تكون كربون - هيدروجين $C-H$ ، أو

آزوت - هيدروجين $N-H$ ، أو أكسجين - هيدروجين $O-H$.

2- روابط بسيطة غير هيدروجينية مثل $C-O$ ، $C-C$.

3-- روابط مضاعفة مثل $C=N$ ، أو $C=S$ ، أو $C=O$ ، أو $C=C$.

4- روابط ثلاثية مثل $C\equiv C$ ، أو $C\equiv N$.

يمثل الشكل (3-5) الاهتزازات والترددات المميزة للأسيت الدهيد ، فعند العدد الموجي

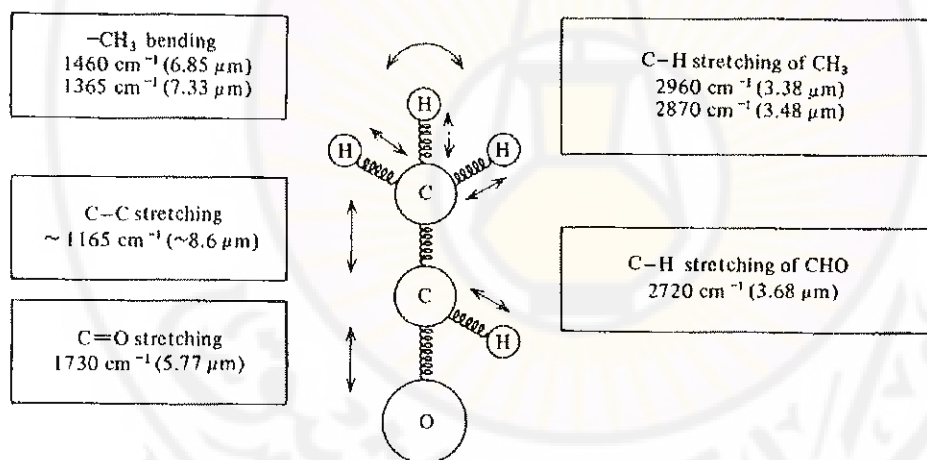
$1460 - 1365 \text{ cm}^{-1}$ يحدث انحناء لزمرة CH_3

وعند العدد الموجي $2960 - 2870 \text{ cm}^{-1}$ يحدث امتطاط لـ $C-H$ من زمرة CH_3

وعند العدد الموجي 2720 cm^{-1} يحدث امتطاط لـ $C-H$ من زمرة CHO

وعند العدد الموجي 1165 cm^{-1} يحدث امتطاط لـ $C-C$

وعند العدد الموجي 1730 cm^{-1} يحدث امتطاط لـ $C=O$



الشكل (3-5) الاهتزازات والترددات المميزة للأسيت الدهيد

تترافق كل مجموعة وظيفية بتردد محدد يمكن أن يختلف حسب التوزع الفراغي المجاور. فعلى

سبيل المثال عندما تترافق $C=O$ مع $C=C$ يحدث انخفاض بقيمة التردد بالنسبة لـ

$C=O$ - وارتفاع بالنسبة لـ $C=C$.

3-1-2 اهتزاز التشوه: Deformation Vibration

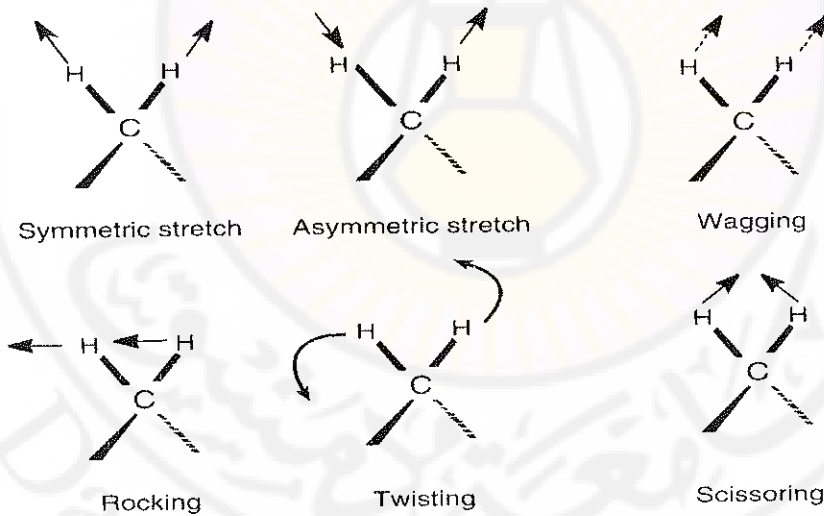
تَهْتَز في هذه الحالة الذرات بشكل عمودي على محور الرابطة حيث تنتقل الذرات بشكلٍ متناوبٍ مسببةً تغيراً في زاوية الترابط، وتُعطى عدد القمم الامتصاصية n للجزيئة في الطيف تحت الأحمر بالعلاقة:

$$n = 3N - 6 \quad (4-3)$$

حيث تمثل N عدد الذرات في الجزيئة.

أمّا المجموعة الوظيفية الواحدة والحاوية على عددٍ كبيرٍ من الذرات فهي قادرةٌ على إعطاء عدة أشكال من الاهتزازات كما هو موضحٌ في الشكل (3-6) والذي يُبين أنواع الاهتزازات في زمرة الميثيل وهي عبارة عن

(امتطاط متناظر، امتطاط غير متناظر، امتطاط انزياحي، امتطاط تأرجحي، امتطاط التوائي، امتطاط مقصي)



الشكل (3-6) والذي يبين أنواع الاهتزازات في زمرة الميثيل

وهكذا تظهر لها حزم امتصاصية في مناطق متميزة على سلم الطيف متناسبة في موقعها مع

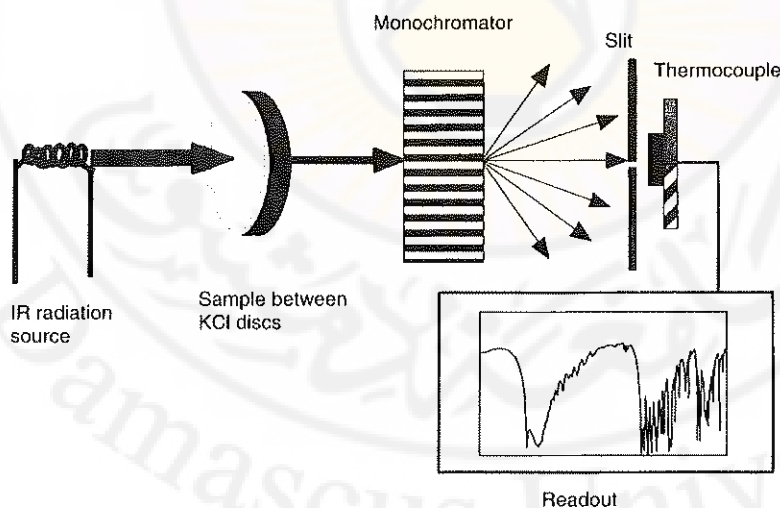
كمية الطاقة الممتصة. تحتاج اهتزازات الامتصاص إلى طاقة كبيرة لذلك تظهر في سلم الطيف عند الترددات الأكبر وتأتي بعدها اهتزازات التشوه.

3-2- أجهزة مطيافية تحت الحمراء: *Infra-Red Apparatus*

تقسم أجهزة مطيافية تحت الأحمر بشكل عام إلى قسمين رئيسيين هما أجهزة التفريق والتي تستخدم ناعباً أحادي اللون *Monochromator* لاختيار العدد الموجي، وأجهزة تحويل فورييه التي تعتمد على ظاهرة التداخل في الضوء.

3-2-1- الأجهزة الكلاسيكية: *Classical Apparatus*

تعتمد هذه الأجهزة كما هو الحال في الأجهزة الطيفية على امتصاص العينة للضوء في مجال تحت الأحمر مباشرةً وتحديد القيم الموافقة كما يوضح الشكل (3-7) مخططاً توضيحياً لجهاز تحت الأحمر الكلاسيكي. تتميز هذه الأجهزة ببطء رسم الطيف وحساسيته المنخفضة. حيث يتراوح مدى العدد الموجي بين $4000 - 667 \text{ cm}^{-1}$ أو بمقياس الطول الموجي بين $15 - 25 \mu\text{m}$. يتألف جهاز تحت الأحمر الكلاسيكي من الأجزاء الرئيسة التالية.



الشكل (3-7) مخطط توضيحي لجهاز تحت الأحمر الكلاسيكي

3-2-1-1- مصدر الإشعاع: Radiation Source

تختلف مصادر الإشعاع في مجال تحت الأحمر عن مثيلاتها في المجال المرئي وفوق البنفسجي، وهناك مصدران للإشعاع الأول سلك نرنست المتوهج *Nernst glower* وهو عبارة عن أكاسيد العناصر القلوية الترابية المسخنة كهربائياً والثاني هو سلك غلوبار *Globalar*.

3-2-1-2- ناخب الضوء أحادي اللون: Monochromator

يُستخدم محلل الضوء مثل الموشور لإعطاء شعاع أحادي اللون ويصنع الموشور *Monochromatic radiation* عادةً من مادة شفافة لمجال تحت الأحمر مثل كلوريد الصوديوم الذي يغطي مجالاً واسعاً للطيف ما بين $4000 - 670 \text{ cm}^{-1}$. يُستخدم حالياً وخاصةً مع أجهزة مطيافية تحت الأحمر بتحويل فورية *'Fourier transform'* ظاهرة التداخل الضوئي *interferometer* بدلاً من ناخب الضوء أحادي اللون.

3-2-1-3- خلايا القياس: Cells

تختلف خلايا القياس في مطيافية الـ *IR* باختلاف الحالة الفيزيائية للمادة. ففي حالة رسم الطيف للمادة المدروسة وهي بالحالة الصلبة حيث لا تتمكن من إذابة المادة في مذيب مناسب فإننا نستخدم قرصاً من بروميد البوتاسيوم، حيث يمزج 1mg من المادة المدروسة مع حوالي 100mg من بروميد البوتاسيوم، ثم يضغط بحدود 40 طناً لكل إنش مربع، فنحصل بذلك على قرص للمادة المدروسة. كما يمكن أحياناً تعليق المادة الصلبة المدروسة كزيت الفازلين أو الهكسا كلوروبوتاين، ثم تُوضع العينة بمحالتها الجاهزة للقياس في حجرة القياس أمام حزمة الضوء الوارد.

أما في حالة رسم طيف *IR* لمادة سائلة (عند سهولة ذوبان المادة الصلبة في المذيب)، فإننا نستخدم عادةً خلايا من كلوريد الصوديوم لشفافيتها لطيف تحت الأحمر، وتكون سماكة طبقة 0.01 ملم، إذا كانت المادة المدروسة بالحالة النقية، أما في المحاليل فتصل طبقة النفوذ إلى ما بين 0.1-10 ملم. تمتاز المحاليل المستخدمة بأقل امتصاص ممكن في مجال المنطقة

المدروسة ومن الأفضل أن تكون شفافة تماماً. من أفضل المجالات المستخدمة في مجال تحت الأحمر زيت الفازلين، أو كبريت الكربون، وأحياناً الكلوروفورم أو رابع كلور الكربون. يُعدّ الماء من أسوأ المحلات في مجال تحت الأحمر بسبب وجود المجموعة $-OH$ والتي تمتصُّ بقوة في مجال IR والروابط التي يمكن أن تتداخل فيها مع المركبات المدروسة لامتلاكها قمة امتصاص شديدة في مجال تحت الأحمر، ويمكن كذلك قياس العينات الغازية وذلك باستخدام خلايا خاصة أسطوانية الشكل من الزجاج وطولها بحدود 5 - 10 سم وتكون الخلية مغلقة ويدخل الغاز من خلال صمامات وذلك بتطبيق ضغطاً جزئياً بحدود 50 ملم زئبقي.

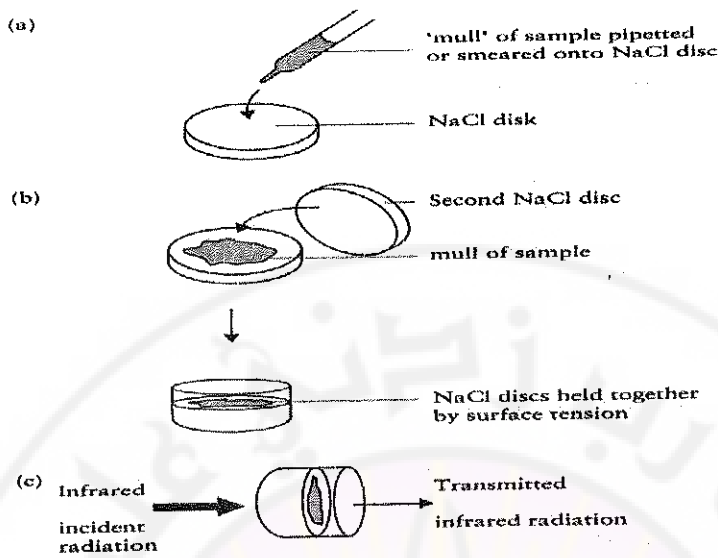
3-2-1-4 طريقة تحضير عينات التحليل بمطيافية : IR -Sample Preparation

لكي نحصل على طيف IR جيد يجب أن تتراوح كمية العينة المادة المدروسة ما بين (1-5g) لكل 100 g من مادة بروميد البوتاسيوم KBr ويخضع المزيج إلى العمليات التالية:

1- طحن المزيج (عينة - بروميد البوتاسيوم) بشكل ناعم ومتجانس هاون حتى لا يحصل تشتت لحزمة الضوء الوارد نتيجة وجود حبيبات في العينة المحضرة

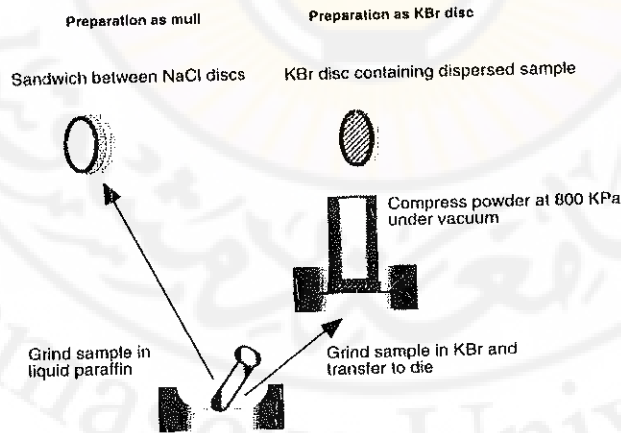
2- أن تعلق الحبيبات الناعمة في الوسط بإحدى الطريقتين التاليتين:

أ- الطريقة الأولى: وتُدعى السندويتشات ($Mulls$) وتُحضّر العينة بهذه الطريقة بطحن بضعة ميلي غرامات من بودرة العينة في هاون ثمّ يُضاف إليها بضعة نقاط من زيت بارافين طبي مكرر من مزيج من الهيدروكربونات المشبعة ، ثمّ يطحن مرة أخرى ويُمزج جيداً إلى أن نحصل على عجينة متجانسة نأخذ قليلاً من هذه العجينة وتنشر بين صفيحتين من كلوريد الصوديوم المصقول وتوضع في مطيافية IR كما يظهر في الشكل (3-8)



الشكل (3-8) طريقة تحضير العينات لمطيافية IR على شكل Mull

ب- الطريقة الثانية: يؤخذ 1mg من العينة وتمزج مع 100mg من بروميد البوتاسيوم الجاف والمخصص للاستخدام في مطيافية IR ويطحن الخليط في هاون ثم يضغط في هيئة قرص شفاف ويوضع هذا القرص في مطيافية الـ IR كما يظهر في الشكل (3-9)



الشكل (3-9) طريقة تحضير العينات لمطيافية IR على شكل أقراص و Mulls

3-2-1-5- المكشف: Detector

تعتمد المكشافات في مجال تحت الأحمر على دراسة تأثيرين الأول هو قياس تأثيرات درجات الحرارة، ويُستخدم في هذه الحالة المزدوجة الحرارية *Thermocouple* أو الكاشف الذي يعتمد على قياس تغيرات التأثيرات الكهربائية الحرارية *Pyroelectric effect* ومن أمثلة هذه المكشافات *DLATGS (L-alanine-doped deuterated triglycine sulfate)* والثاني عن

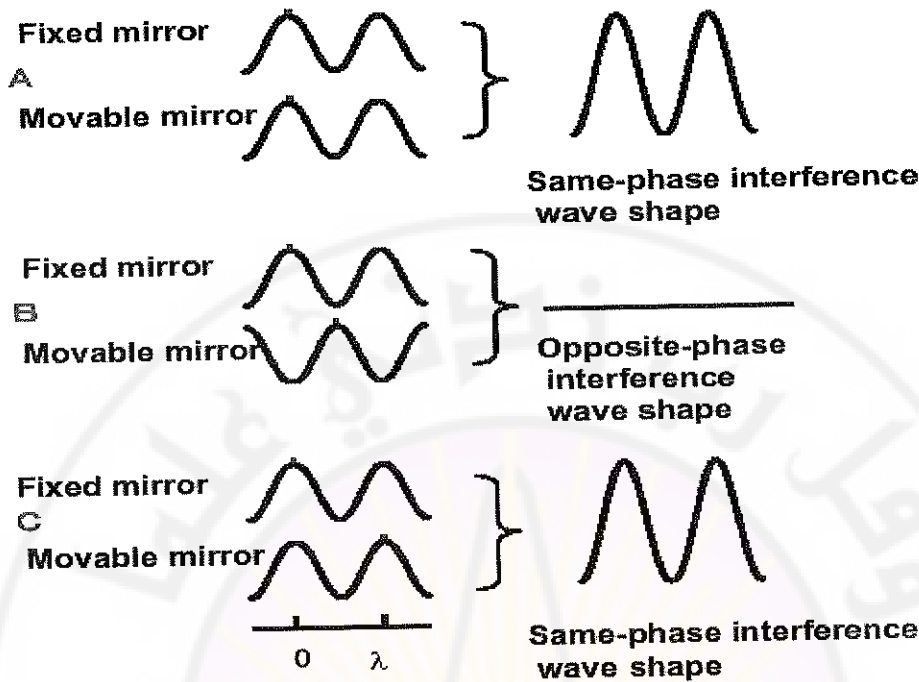
طريق الناقلية الضوئية، وتستخدم عادةً النواقل الضوئية *Photo-conductors*.

يتضمن الجهاز أيضاً أداة تقوم بتضخيم الإشارة الذي يتصل بمسجل يقوم برسم الطيف. كما يحتوي الجهاز على حامل للعينة. بالإضافة إلى عدد من المرايا والعدسات العاكسة والعدسات والفتحات اللازمة لمرور الضوء، وفي حالة استخدام جهاز ثنائي الحزمة الضوئية، يسمح عندئذٍ بإجراء القياس للعينة بالنسبة للمحلول الشاهد *Blank* بالوقت نفسه. توضع العينة عادةً في مجال *IR* بعد المنبع الضوئي وقبل ناخب الضوء أحادي اللون كما هو واضح في الشكل (3-7).

3-2-2- أجهزة تحت الأحمر بتحويل فورية *Fourier Transform Infra-Red*

Apparatus:

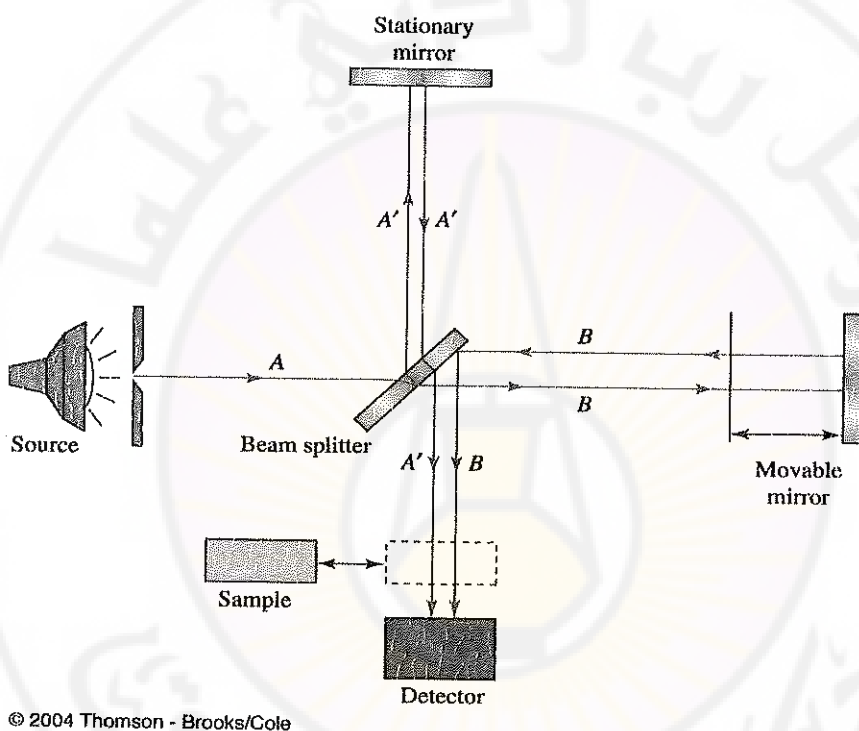
تتمتع أجهزة تحت الأحمر بتحويل فورية بالمبادئ نفسها ما عدا صفة واحدة وهي أنه تمّ استبدال الناخب أحادي اللون بجهاز تداخل من أجل انتزاع الطيف من سلسلة ترددات متداخلة وغالباً ما يستخدم في مطيافية *FT-IR* تداخل مايكلسون (نال جائزة نوبل في الفيزياء). تتضمن أجهزة التداخل تقنية التداخل بين اثنين أو أكثر من الأمواج والتي تتداخل في وقت واحد وتحتوي على جميع الترددات، يحصل التداخل بين موجتين لإعطاء نوعين من التداخل وهما التداخل البناء والتداخل الهدام كما هو موضح في الشكل (3-10)



الشكل (3-10) كيفية التداخل بين حزمتين من الضوء

يعتمد مبدأ العمل في جهاز مطيافية تحت الأحمر بتحويل فورية على قياس شدة التداخل الضوئي. يتألف الجهاز بتحويل فورية كما هو موضح بالشكل (3-11) من مجزاً للحزمة الضوئية الواردة من المصدر *Beam splitter* ومرآتين متعامدتين مع بعضهما بعضاً، الأولى ثابتة والثانية متحركة باتجاه الخلف والأمام. ينعكس حوالي نصف إشعاع المصدر باتجاه المرآة الثابتة، لتنعكس مرتدة باتجاه مجزاً الحزمة فينفذ حوالي نصفها (أي ربع الحزمة الواردة الأصلية) باتجاه الكاشف. أمّا النصف الثاني من الحزمة الواردة الأصلية فيمر من خلال مجزاً الحزمة باتجاه المرآة المتحركة لينعكس مرتداً باتجاه مجزاً الحزمة فينعكس حوالي نصفها (أي ربع الحزمة الواردة الأصلية) باتجاه الكاشف. عندما تبتعد المرآتان مسافة واحدة من مجزاً الحزمة، يقال أن الحزمتين تداخلتا بشكل بناء، أما عندما تتحرك المرآة بمقدار ربع موجة ($\lambda/4$)، يقال

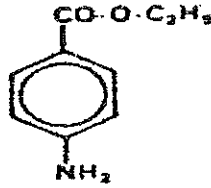
عندئذٍ أنَّ الحزمتين قد تداخلتا بشكلٍ هدام. عند استخدام ضوء وحيد اللون، يسجل الكاشف حزمة تتغير شدتها كجيب الموجة أثناء تحرك المرآة، وعند استخدام ضوء متعدد الأطوال الموجية، يسجل الكاشف مجموع كلِّ جيوب الأمواج. عندما تكون المرآتان على البُعد نفسه من مجزأ الحزمة فإنَّ جميع جيوب الأمواج تتداخل بشكلٍ بناءٍ، ونحصل على قمة مركزية شديدة تُسجل بواسطة أداة التداخل *Interferogram*.



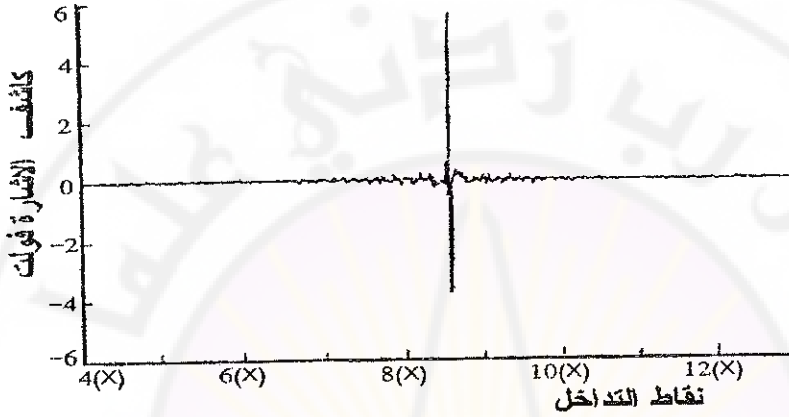
© 2004 Thomson - Brooks/Cole

الشكل (11-3) مخطط مايكلسون في التداخل

توضع العينة أمام الحزمة الضوئية حيث تمتص أطوال موجية محددة من الضوء، عندئذٍ سوف تسجل أداة التداخل الضوئي مجموع كلِّ الأمواج باستثناء تلك التي تمتصها العينة. يعرض الشكل (12-3) مخطط التداخل الضوئي لمركب البنزوكاين الموضَّح بالشكل (11-3).



شكل (3-3) الصيغة المفصلة لمركب البنزوكاين .



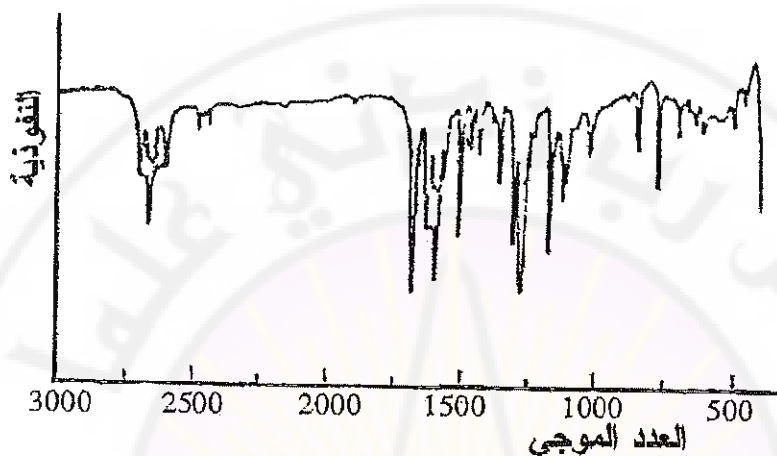
الشكل (3-12) مخطط التداخل الضوئي لمركب البنزوكاين

حيث يمكن أن يُحوّل رياضياً بواسطة تحويل فوريه ليعطي طيف تحت الأحمر لمركب البنزوكاين شكل (3-13).

من أجل مجال تحت الأحمر المتوسط يمكن استعمال مصباح *Globar* مصدراً للإشعاع عند الدرجة 1500°C ومجزأاً للحزمة من الجرمانيوم المطلي ببروميد البوتاسيوم. أمّا الكاشف فهو عبارة عن مقياس كهحراري *Pyroelectric bolometer* حيث يقيس الطاقة الإشعاعية الحرارية ويمكن العمل عند درجة حرارة الغرفة أو كاشف فوتوني يعمل بوجود الآزوت السائل. تمتاز أجهزة تحت الأحمر بتحويل فوريه بعدة مميزات إضافية.

1- يمكن رسم الطيف بسرعة (بمعدل عشر مرات في الثانية) مما يسمح باستخدامها أيضاً ككاشف في الكروماتوغرافية الغازية أو السائلة للمركبات الخارجة من العمود.

2- تُسجل جميع الترددات بأن واحدٍ مما يعطي مقداراً أفضل بكثير لنسبة الإشارة إلى الضجيج S/N مما يضيف حساسية أفضل للجهاز.



الشكل (3-13) طيف تحت الأحمر بتحويل فوريه لمركب البنزوكالين

3- مستوى تشتت الضوء أقل وهو عملياً أقل من 0.02% نفوذاً. يعني هذا أن مقادير الامتصاص تبقى خطية حتى ما بعد ثلاث وحدات امتصاصية. يقود هذا إلى دقة أعلى وقياسات كمية أفضل حتى ضمن المناطق قوية الامتصاص.

3-3- مطيافية تحت الأحمر بتحويل فوريه *Fourier Transform Infra-Red* (FTIR) :

يتمُّ القياس لطيف تحت الأحمر بتحويل فوريه باستخدام منحنى التداخل الموجي، حيث يتمُّ قياس شدة التداخل الضوئي الموافق لشدة الضوء بالعلاقة مع انزياح المرآة المتحركة، الذي يعتمد على ظواهر التداخل الضوئي. وتتميز مطيافية تحت الأحمر بتحويل فوريه بميزة العمل المضاعف *multiplex advantage* والتي تقوم معاً بتراكمية النتائج *Accumulation* وخروج المعلومات *Data* بثنائية واحدة وبمسح وحيد، حيث يُقاس الطيف من أجل جميع الأطوال

الموجية مع الاستمرار بالمسح لمدة محددة دقيقة مثلاً وتجميع النتائج، والحصول على الطيف بأداء عالٍ. والخاصية الثانية هي خاصية الفتحة *Aperture advantage* والتي تسمح بوجود فتحة عريضة، حيث تعتمد النتائج على مساحة الفتحة وزاوية الضوء الوارد. إن استعمال فتحة عريضة تسمح بدخول حزمة أكبر من الضوء مما يؤمن نظاماً ضوئياً أكثر فعالية. والخاصية الثالثة الدقة العالية للعدد الموجي والتي تضمنه حزمة ليزيرية لمعايرة الضوء وحيد اللون مما يسمح بالحصول على طيف عالي الدقة من حيث الأعداد الموجية الموافقة.

كما تتميز مطيافية تحت الأحمر بتحويل فورية بالميزات التالية:

- 1- الحساسية العالية للقياس.
- 2- إجراء القياسات للعينات عند نفوذ منخفض *Transmittance*.
- 3- استخدام حجم عينة صغير لإجراء القياس.
- 4- الاكتفاء بطبقة رقيقة من الفيلم المطلي على السطح لإجراء القياس.
- 5- سرعة مرتفعة للقياس.
- 6- دقة مرتفعة لتحديد العدد الموجي.
- 7- دقة مرتفعة لتطابق الطيف فوق بعضها.

3-4- تطبيقات مطيافية تحت الأحمر في التحليل الكيميائي *Infra-Red Applications in Analysis Chemistry:*

تُستخدم تقنية IR على مجال واسع في التحليل الكيماوي ويُستفاد منها في المجالات التالية:

- 1- التحقق من هوية المركب والتعرف على المواد الخام المستخدمة في التصنيع، كما أنها تُستخدم للتعرف على المركبات الدوائية وتُعد مطيافية IR من أكثر التقنيات شيوعاً واستخداماً في التحليل الكيميائي، وخصوصاً في التعرف إلى المجموعات

الوظيفية أو الجزيئات، لأن كل مجموعة وظيفية تمتص الإشعاع عند أطوال موجية محددة تدل على وجودها في الجزيئة كما يوضح الجدول (3-1).

2- تُستخدم في الكيمياء الصناعية للتحقق من هوية المركبات وبشكل خاص لمعرفة فيما إذا كان المركب يحوي على زمر كربونية أم لا يحتوي والتي يصعب التحري عنها بطرائق أخرى.

3- تُستخدم هذه التقنية لتوصيف العينات في الحالة الصلبة أو شبه الصلبة مثل الكريجات والحبوب الدوائية.

4- تُستخدم هذه التقنية للتعرف على اختبار البصمة للأفلام الرقيقة المغطاة وللحشوات البلاستيكية.

نقاط القوة لهذه التقنية:

1- تؤمن هذه التقنية بصمة المركب والتي تكون فريدة للمركب الذي يجري عليه الاختبار.

2- ارتباط هذه التقنية مع أجهزة الكمبيوتر يُسهّل عملية مقارنة طيف المركب مع الطيف القياسية لهذا المركب وتتم هذه المقارنة بسرعة كبيرة في الوقت الحاضر وطالما أنّ طيف تحت الأحمر IR للجزيئة ما يُعدّ ثابتاً، فإنّ مطابقة أطياف IR للمركبات المجهولة مع مركبات معلومة يُعدّ أفضل وسيلة للتعرف إلى المركبات، بينما تكون مطابقة أطياف الطنين المغناطيسي النووي غير كافية للدلالة على أنّ للمركبين تركيباً واحداً لأنّ نوعاً واحداً من النوى سيظهر فقط (مثال البروتون في الطيف).

محددات تقنية ال IR

1- نادراً ما تُستخدم هذه التقنية من أجل التحديد الكمي بسبب صعوبة تحضير

العينة وصعوبة تفسير الطيف الناتج لأنه شديد التعقيد.

2- تُعدُّ هذه التقنية وسيلة للتعرف إلى مدى نقاوة المادة وخلوها من الشوائب.

3- تحضير العينات لاستخدامها في هذه التقنية يتطلب درجة عالية من المهارة

والخبرة وخاصة عند تحضير قرص من بروميد البوتاسيوم KBr

4- يجب التعامل مع هذه التقنية بلطف وبحذر وعدم استخدام الخشونة منذ بدء

تحضير العينة لأنَّ ذلك يؤثر في الطيف الناتج ، وهذا يتطلب الحرص في معالجة

العينة.

3-5- التحليل النوعي: Qualitative Analysis

يُعدُّ طيف IR بقممه العديدة بطاقة شخصية للمركب المدروس، تسمح بتحديد نوعياً بدقة عالية، كما تسمح بتحديد المجموعات الوظيفية الموجودة في هذا المركب، يُوضَّح الجدول (2-3) أماكن توضع القمم الموافقة للامتصاصية العظمى لبعض المجموعات الوظيفية .

Some Characteristic Infrared Absorption Peaks

Functional Group		Absorption Peaks	
		Wavenumber, cm^{-1}	Wavelength, μm
O—H	Aliphatic and aromatic	3600–3000	2.8–3.3
NH ₂	Also secondary and tertiary	3600–3100	2.8–3.2
C—H	Aromatic	3150–3000	3.2–3.3
C—H	Aliphatic	3000–2850	3.3–3.5
C≡N	Nitrile	2400–2200	4.2–4.6
C≡C—	Alkyne	2260–2100	4.4–4.8
COOR	Ester	1750–1700	5.7–5.9
COOH	Carboxylic acid	1740–1670	5.7–6.0
C=O	Aldehydes and ketones	1740–1660	5.7–6.0
CONH ₂	Amides	1720–1640	5.8–6.1
C=C—	Alkene	1670–1610	6.0–6.2
ϕ —O—R	Aromatic	1300–1180	7.7–8.5
R—O—R	Aliphatic	1160–1060	8.6–9.4

الجدول (2-3) الأطوال الموجية والعدد الموجي لبعض المجموعات الوظيفية

تختلف أماكن توضع قمم الامتصاص للروابط كربون - كربون من أحادية الى ثنائية وثلاثية كما هو واضح من

الجدول (3-3) أماكن توضع قمم الامتصاص للروابط كربون-كربون. أحادية أو ثنائية أو ثلاثية

نوع الرابطة	العدد الموجي الموافق لامتصاص هذه الرابطة
$C-C$	1200 cm^{-1}
$C=C$	1660 cm^{-1}
$C\equiv C$	2200 cm^{-1}
معزولة $C=C$	$1640 - 1680\text{ cm}^{-1}$
مترافقة $C=C$	$1620 - 1640\text{ cm}^{-1}$
عطرية مترافقة $C=C$	تقريباً 1600 cm^{-1}

كما أن الترافق للروابط الثنائية كربون - كربون ينقص التردد في مركب دي ميتيل-2، 5 دي إيتيل أدييات، حيث نلاحظ وجود قمتين توافقتان اهتزاز الرابطة الامتطاطي والتشوهي في مجال للأعداد الموجية بين $1040 - 1300\text{ cm}^{-1}$ أو الأطوال الموجية بين $8.3 - 9.3\mu\text{m}$. تمتلك مجموعة الكربونيل إهتزاز امتطاط قوياً يوافق قمة امتصاص شديدة عند العدد الموجي 1740 cm^{-1} أو الطول الموجي $5.75\mu\text{m}$.

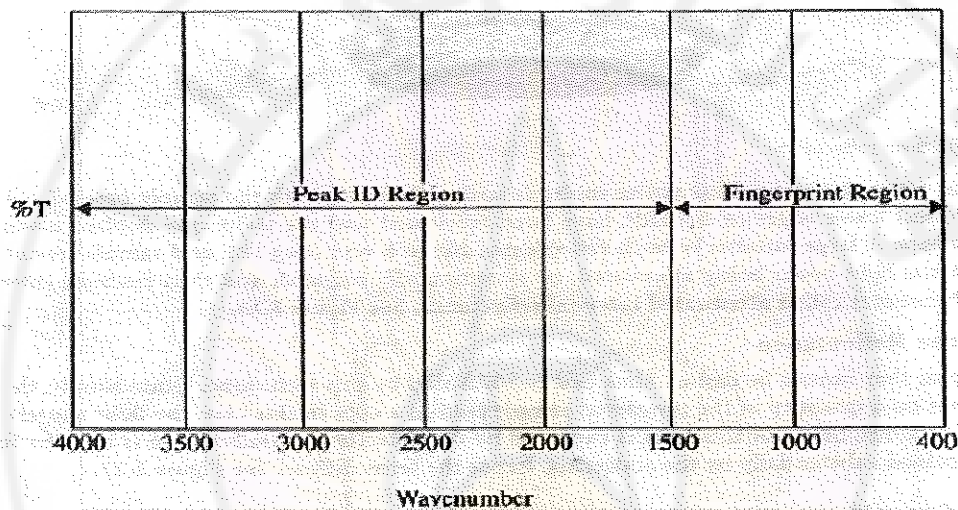
3-5-1- التطبيقات النوعية لمطيافية IR

Qualitative Applications of Infrared Spectrophotometry:

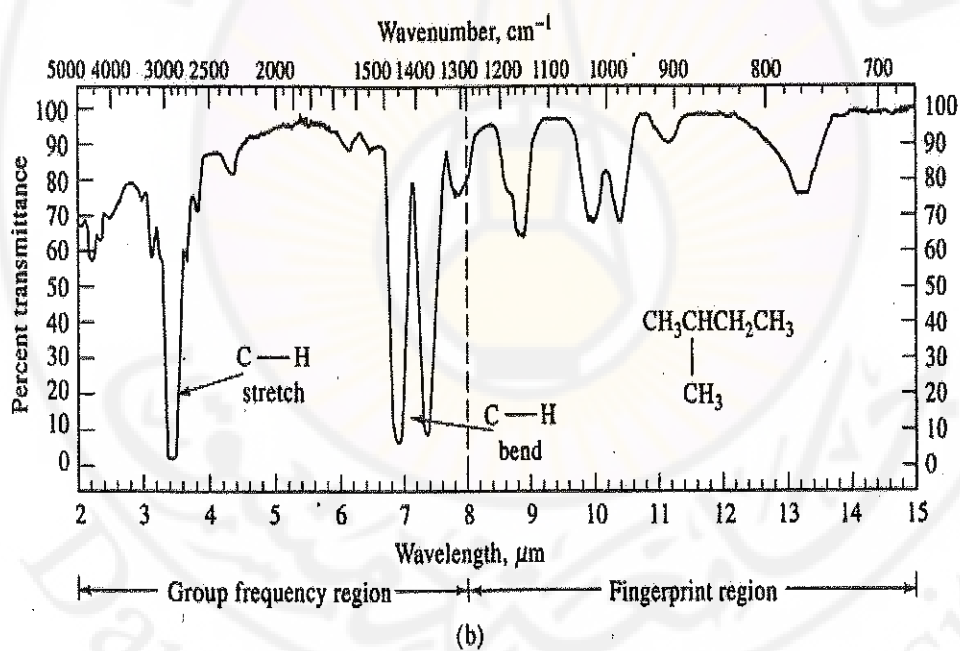
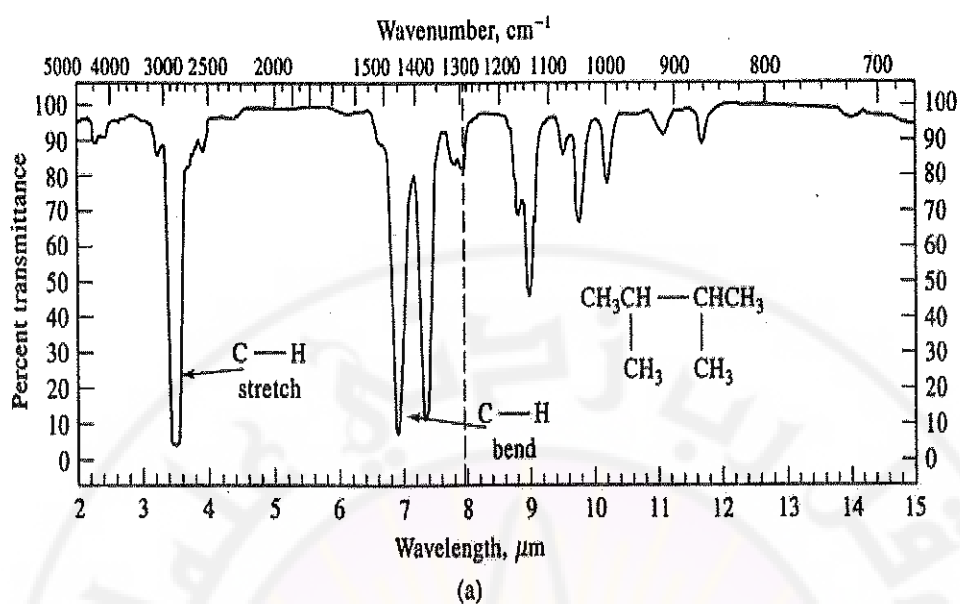
يفيد طيف الأشعة تحت الأحمر في التعرف على الزمر الوظيفية الموجودة في المركب المدروس ومن جهة أخرى تُعدُّ المعلومات التي نحصل عليها من طيف ال IR غير كافية لتحديد بنية

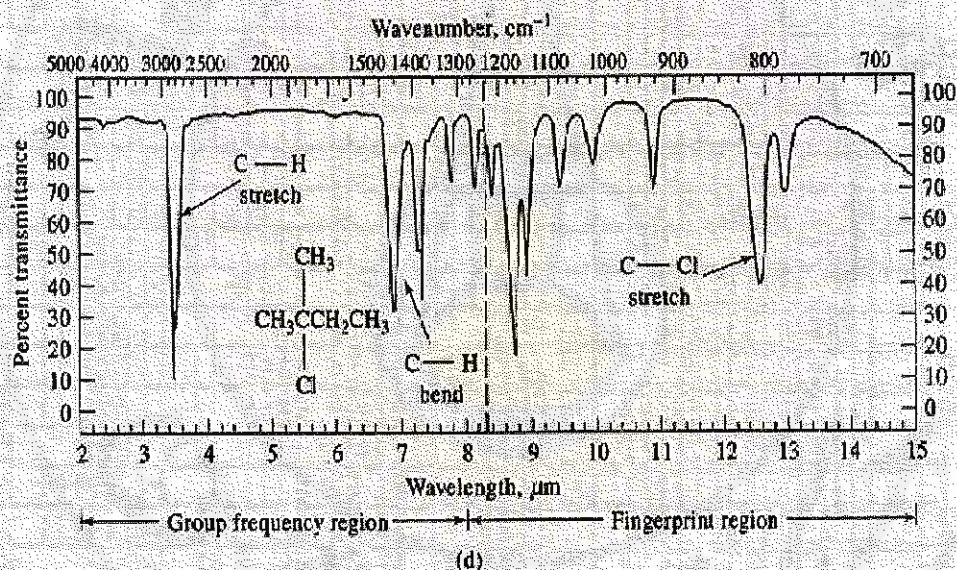
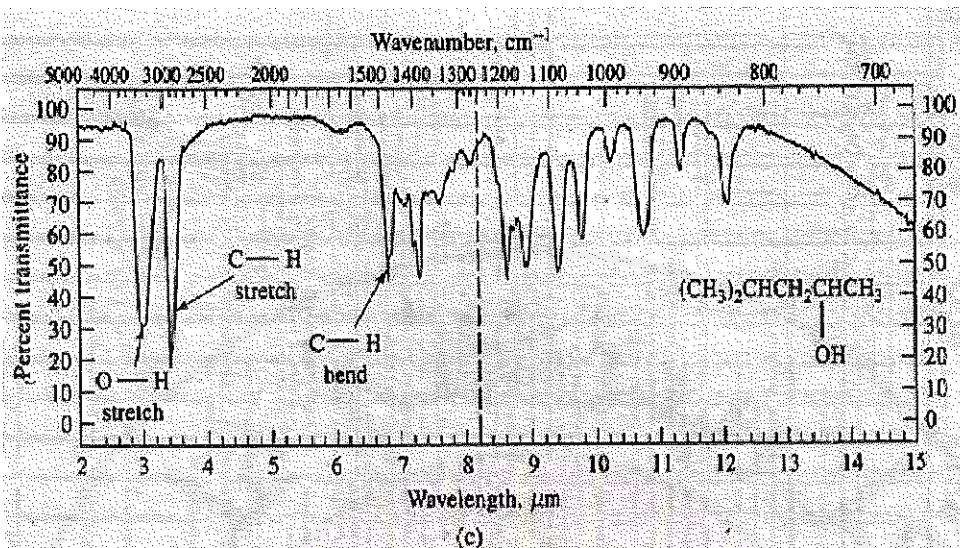
المركب المدروس، ويتم التعرف على المركبات العضوية من طيوف ال IR بخطوتين رئيسيتين هما:

الخطوة الأولى: تتضمن تحديد الزمر الوظيفية التي تكون على الأغلب موجودة من متابعة ترددات هذه الزمر في المجال الواقع ما بين (3600cm^{-1} - 1250cm^{-1}) كما هو مبين في الشكلين (3-14) و (3-15)



الشكل (3-14) يوضح مجالي IR للتعرف على الزمر الوظيفية ومجال بصمة الأصبع





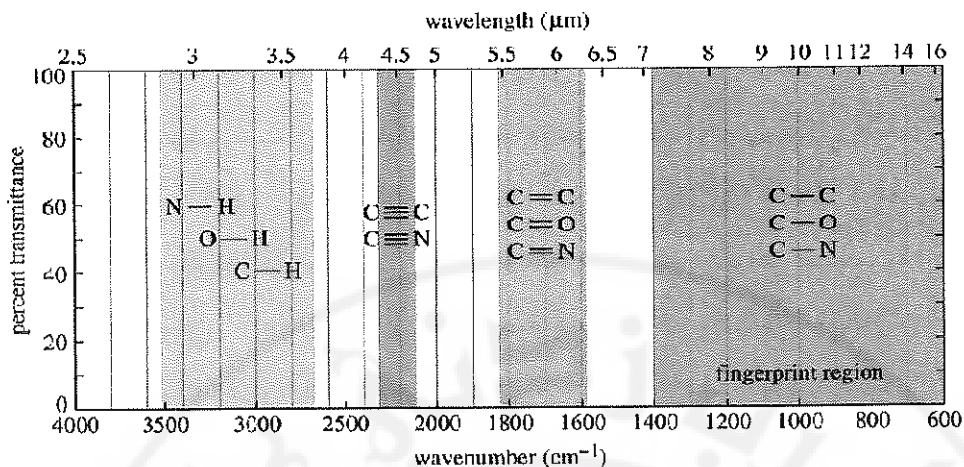
الشكل (3-15) مجال تردد المجموعات في مجال الأشعة تحت الأحمر المتوسط أي في المجال الواقع ما بين $(3600\text{cm}^{-1} - 1250\text{cm}^{-1})$ والمستخدم للتعرف على الزمر الوظيفية الشائعة، مجال البصمة الواقع ما بين $(1200\text{cm}^{-1} - 600\text{cm}^{-1})$ ويستخدم للتعرف على هيكل المركب.

الخطوة الثانية: تتضمن مقارنة الطيف لمادة غير معروفة مع طيوف لمركبات نقية والتي تحتوي ذات الزمر الوظيفية التي حددت بالخطوة الأولى. وفي هذه الخطوة يكون مجال البصمة الواقع ما بين ($1200\text{cm}^{-1} - 600\text{cm}^{-1}$) يكون مفيداً بشكل أساسي لأن الاختلافات الصغيرة في البنية وبنية الجزيء يسبب تغيرات كبيرة في ظهور أماكن توضع امتصاص العصابات في هذا المجال وبالتالي وجود تطابق كامل بين اثنين من الطيوف في مجال البصمة يشكل دليلاً شبه مؤكد على أن المركبين متطابقان في البنية. من الشكل (3-15، a, b) نلاحظ أن الطيفين متطابقان في المجال ($4000\text{cm}^{-1} - 1250\text{cm}^{-1}$) وهذا يدل على أنهما مركب واحد بينما لو نظرنا إلى مجال البصمة نلاحظ اختلافاً في الطيفين وعدم تطابق تام بينهما وهذا يدل على أن المركبين يحتويان الزمر الوظيفية نفسها ولكنهما يختلفان في البنية.

تحتوي الطيوف الأربعة الموجودة في الشكل (3-15) على عصابات امتصاص بمجال يتراوح ما بين ($3000\text{cm}^{-1} - 2900\text{cm}^{-1}$) حيث تخبرنا عن الامتصاص الاهتزازي للزمرة $C-H$ وبشكل عام تكشف عن حضور مجموعة واحدة أو أكثر من مجموعات الألكان، كما أن القمتين عند الواقعتين عند الأعداد الموجية ($1450\text{cm}^{-1} - 1375\text{cm}^{-1}$) تكون أيضاً مميزة للمجموعات الوظيفية للزمرة $C-H$ وتنشأ عن الاهتزاز الانحنائي في الجزيء.

يُوضَّح الطيف المبين في الشكل (3-15، c) تردد المجموعة الوظيفية للزمرة $O-H$ عند العدد الموجي 3200cm^{-1} ناتج من الامتصاص الاهتزازي لهذه الزمرة مع وجود ترددات لمجموعة الألكان. إنَّ التردد المميز لمجموعة $C-Cl$ يظهر عند عدد موجي مقداره 800cm^{-1} ويشير إلى امتصاص اهتزازي لهذه المجموعة.

يظهر الشكل (3-16) أماكن توضع ترددات بعض الزمر الوظيفية والروابط الثنائية والثلاثية



الشكل (3-16) أماكن توزيع ترددات بعض الزمر الوظيفية والروابط الثنائية والثلاثية

6-3- التحليل الكمي: Quantitative Analysis

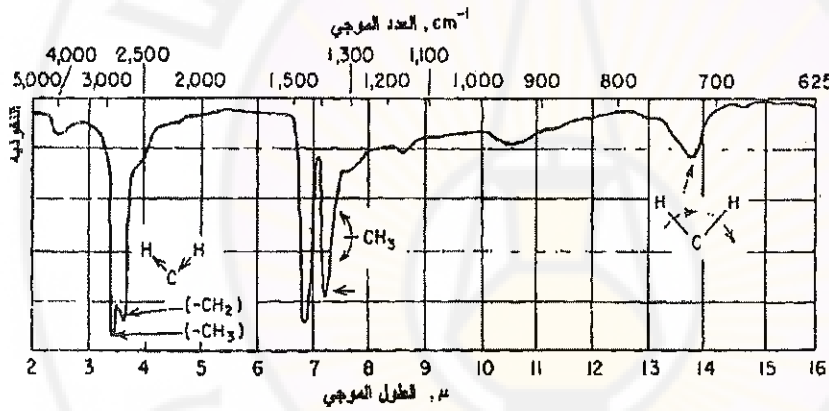
قليلاً ما تستخدم مطيافية تحت الأحمر لإجراء التحديد الكمي ويتم ذلك بقياس الامتصاص وفقاً لقانون لامبيرت - بير كما هو الحال في المجالين فوق البنفسجي أو المرئي.

$$A = \epsilon l C \quad (7-1)$$

بعد معرفة الثوابت الموافقة كسماعة طبقة النفوذ ومعامل الامتصاص الجزيئي. يمكن إجراء التحديد الكمي عند أطوال موجية انتقائية توافق إحدى قمم الامتصاص باستعمال شاهد معلوم التركيز أو الكمية أو برسم مجموعة من التراكيز العيارية ورسم المنحني العياري الموافق، حيث نستنتج تركيز العينة من المنحني العياري. بالرغم من إمكانية التحديد الكمي إلا أنه قليل الاستخدام مقارنةً بالتحليل النوعي الهام جداً وذلك بسبب الدقة المنخفضة لعدم إمكانية تحديد طبقة النفوذ في القرص المشكل للتراكيز العيارية أو بمعنى آخر عدم إمكانية تشكيل عينة متجانسة السماعة.

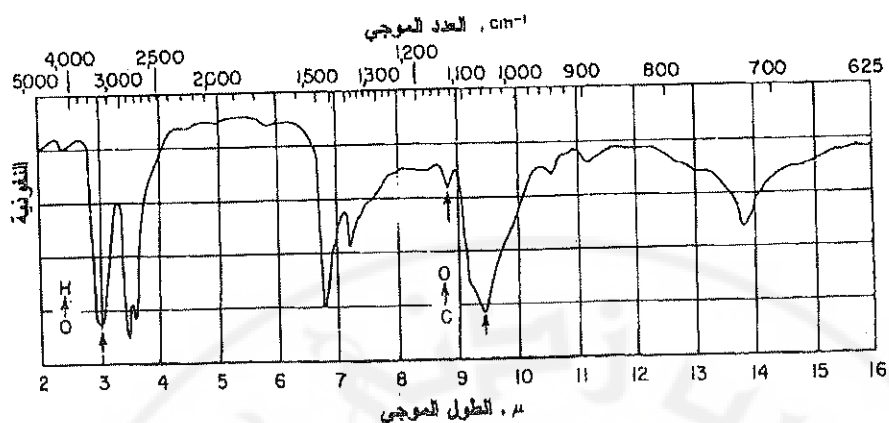
وسنقدّم أمثلة عديدة على كيفية تحليل طيف الأشعة تحت الأحمر

مثال (1): طيف تحت الأحمر لمركب ألكان مشبع "ديكان" الذي يحتوي فقط الكربون والهيدروجين . تظهر أربع مناطق امتصاص لكل من $C-CH_3$ عند العدد الموجي 2960 cm^{-1} والموافق للطول الموجي $3.38\mu\text{m}$ كما تظهر قمة امتصاص للمجموعة $-CH_2-$ عند العدد الموجي 2930 cm^{-1} أو الطول الموجي $3.42\mu\text{m}$ ، وقمة لزمرة الميثيل عند العدد الموجي 1380 cm^{-1} أو الطول الموجي $7.25\mu\text{m}$ حيث إنّ القمم الثلاثة ناتجة عن الاهتزاز المطاطي كما تظهر قمة امتصاص لاهتزاز تشوهي عند العدد الموجي 720 cm^{-1} أو الطول الموجي $13.85\mu\text{m}$ ، كما يوضح الشكل (3-17).



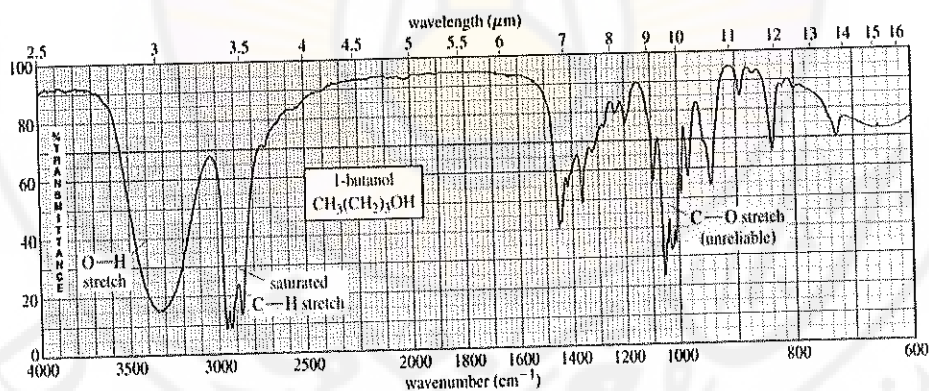
الشكل (3-17) طيف امتصاص تحت الأحمر لمركب الديكان

مثال (2): طيف تحت الأحمر لمركب الكحول اللوريلي. تظهر قمة امتصاص للمجموعة $O-H$ عند العدد الموجي 3100 cm^{-1} والموافق للطول الموجي $2.95\mu\text{m}$ كما تظهر قمة امتصاص للمجموعة $C-O$ عند العدد الموجي 1110 cm^{-1} أو الطول الموجي $8.90\mu\text{m}$ كما أنّ كلا القمتين تنتجان عن الاهتزاز المطاطي، كما يوضح الشكل (3-18).



الشكل (3-17) طيف امتصاص IR لمركب الكحول اللوريلي $CH_3(CH_2)_{10}CH_2OH$

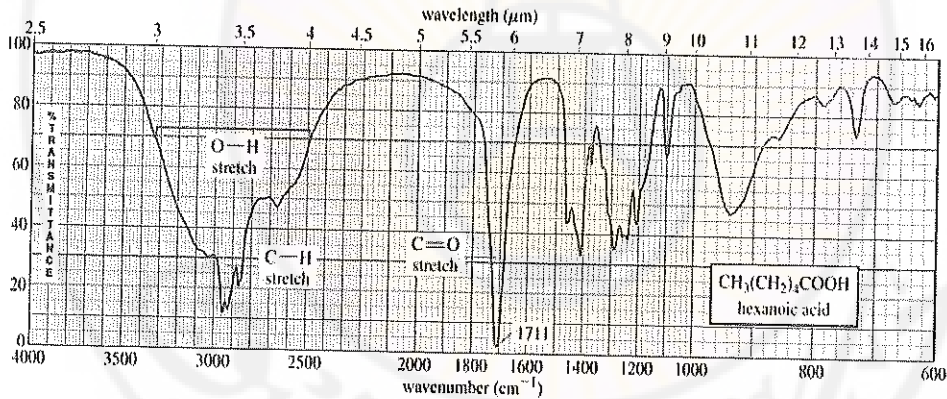
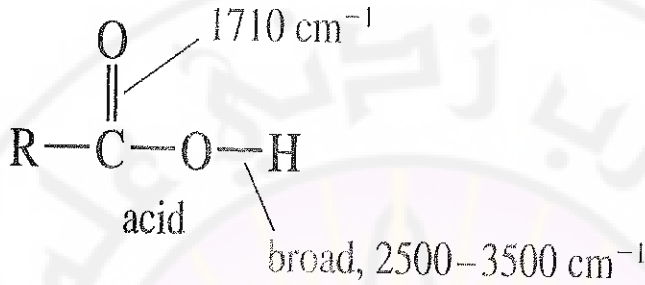
مثال (3): طيف تحت الأحمر للمركب 1- بوتانول (*1-butanol*) تظهر مجموعة الهيدروكسيل OH- عند العدد الموجي 3300 cm^{-1} أو الطول الموجي $3.1\mu\text{m}$ ، وتظهر الزمر المشبعة للمجموعة C-H عند العدد الموجي ما بين $(3000-2800\text{ cm}^{-1})$ والموافق للطول الموجي $3.3-3.6\mu\text{m}$ كما يُوضَّح الشكل (3-18).



الشكل (3-18) طيف امتصاص IR لمركب 1- بوتانول (*1-butanol*)

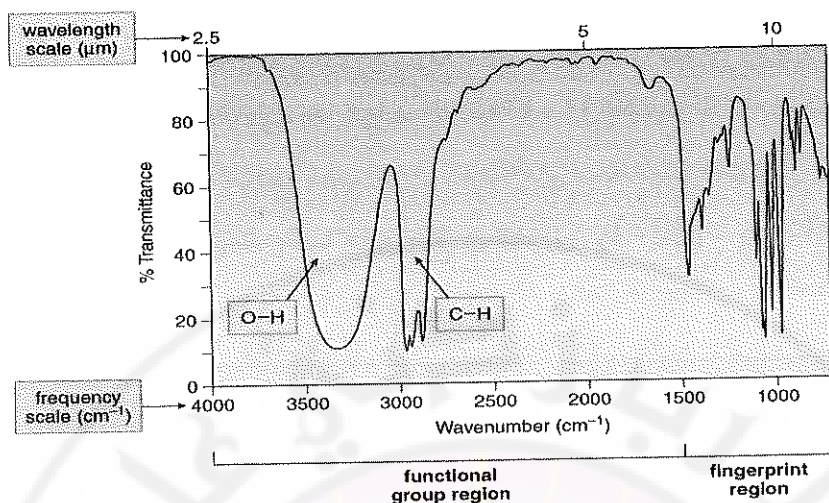
مثال (4): طيف تحت الأحمر لمركب حمض الهكسانويك. حيث تظهر عصابة امتصاص عريضة عند العدد الموجي الواقع ما بين $(3300-2500\text{ cm}^{-1})$ وهي ناتجة عن تداخل ترددات

الامتصاص للزمرة الأساسية $-OH$ مع ترددات الامتصاص للروابط $C-H$ المشبعة ، كما نشاهد عصابة امتصاص مميزة للزمرة الكربوكسيلية عند التردد 1710cm^{-1} كما هو موضح في الشكل (19-3).



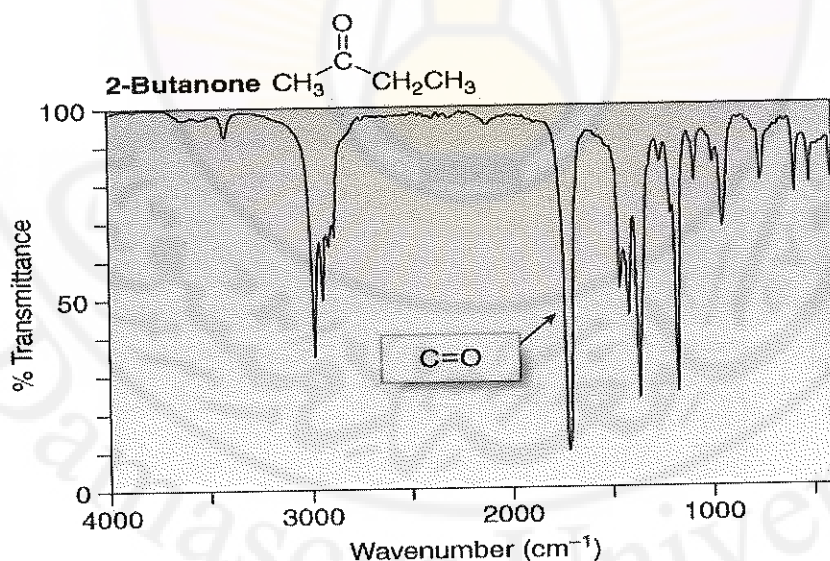
الشكل (19-3) طيف امتصاص IR لمركب حمض الهكسانويك (hexanoic acid)

مثال (5): طيف تحت الأحمر لمركب I - بروبانول. حيث تظهر عصابة امتصاص عريضة ومميزة للزمرة $-OH$ عند العدد الموجي 3300cm^{-1} بينما تظهر عصابات امتصاص عند العدد الموجي الواقع ما بين $(3000-2800\text{cm}^{-1})$ ناتجة عن الامتصاص للروابط $C-H$ المشبعة ، كما هو موضح في الشكل (20-3).



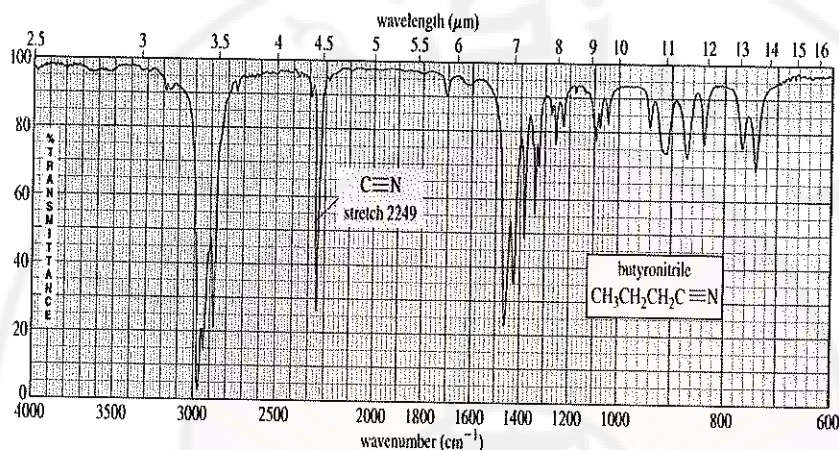
الشكل (3-20) طيف امتصاص IR لمركب 1- بروبانول (*1-Propanol*)

مثال (6): طيف تحت الأحمر للمركبات الحاوية على الأكسجين مثل مجموعة الكيتون $C=O$ حيث يلاحظ لهذه الزمرة عصابة امتصاص قوية عند العدد الموجي 1700 cm^{-1} ، كما في مركب 2- بوتانون (*2- Butanone*) كما هو موضَّح في الشكل (3-21).

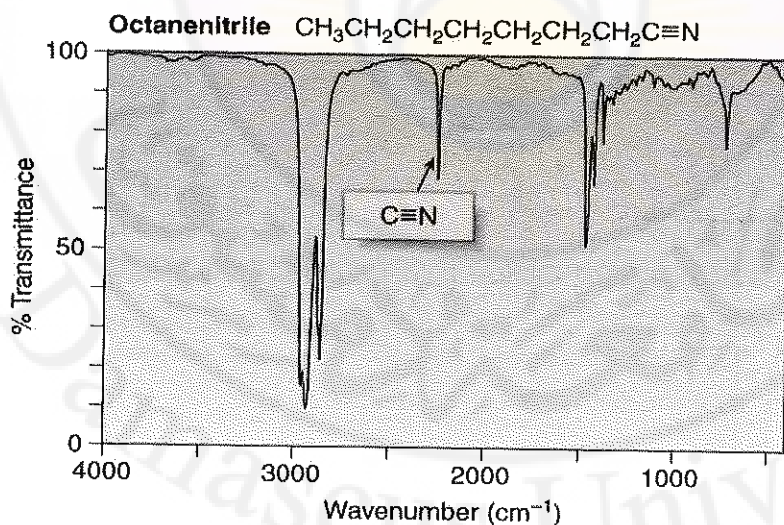


الشكل (3-20) طيف امتصاص IR لمركب 2- بوتانون (*2- Butanone*)

مثال (7): طيف تحت الأحمر للمركبات الحاوية على النتريلات $C \equiv N$ حيث تمتص بقوة فوق مجال التردد 2200 cm^{-1} ، اما الروابط الثلاثية $C \equiv C$ الكينات غالبا ما تكون اشارتها ضعيفة وواقعة تحت مجال التردد 2200 cm^{-1} ، وهذا ما يوضحه طيف امتصاص IR للمركب بوتيرو نتريل (Butyronitrile) كما هو موضح في الشكلين (22-3) و (23-3).



الشكل (22-3) طيف امتصاص IR لمركب بوتيرو نتريل (Butyronitrile)

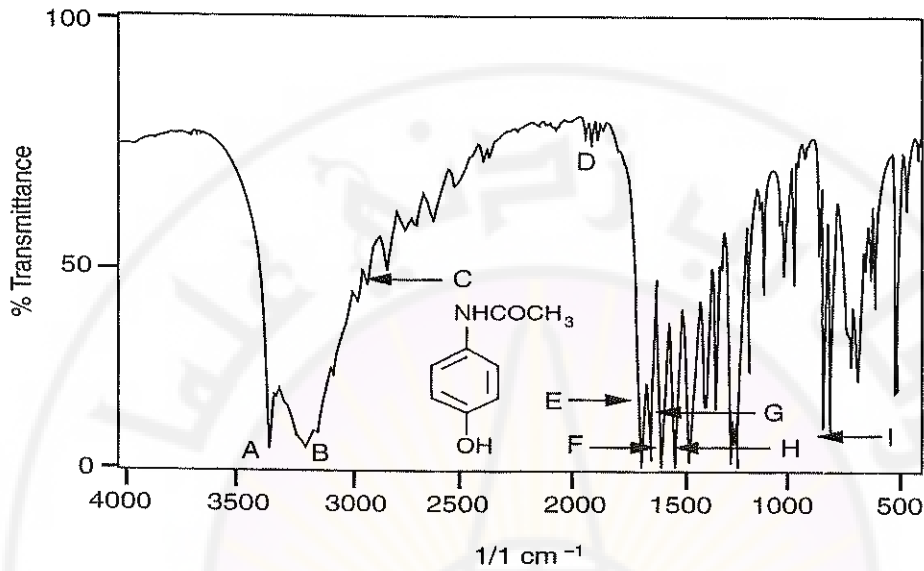


الشكل (23-3) طيف امتصاص IR لمركب اوكتان نتريل (Octanenitrile)

مثال (7): طيف تحت الأحمر للمستحضر الدوائي باراسيتامول على شكل أقراص من بروميد البوتاسيوم ، والجدول التالي يبين العدد الموجي المقابل لامتصاص كل زمرة من الزمر الموجودة في هذا المركب

الرمز الذي يشير إلى الزمرة على طيف الـ IR Assignment	العدد الموجي Wavenumber	الزمرة الموافقة (التعيين)
A	3360 cm^{-1}	امتطاط زمرة الاميد N-H N-H amide stretch
B	$3000 - 3500\text{ cm}^{-1}$	امتطاط زمرة O-H الفينولية Phenolic OH stretch
C	3000 cm^{-1} تقريباً عند	امتطاط زمرة C-H C-H stretching
D	$1840 - 1940\text{ cm}^{-1}$	المجال الغالب للعطريات Aromatic overtone region
E	1650 cm^{-1}	امتطاط الرابطة C=O الأמיד C=O amide stretch
F	1608 cm^{-1}	امتطاط الروابط C=C العطرية Aromatic C=C stretch
G	1568 cm^{-1}	انحناء زمرة الاميد N-H N-H amide bending
H	1510 cm^{-1}	امتطاط الروابط C=C العطرية Aromatic C=C stretch
I	810 cm^{-1}	انحناء الزمرة C-H C-H bending

والشكل (24-3) يوضح طيف الأشعة تحت الأحمر للباراسيتامول وأماكن عصابات الامتصاص للزمر الموجودة في هذا المركب.



الشكل (24-3) طيف الأشعة تحت الأحمر للباراسيتامول

تمارين

- 1- هل تفضل استخداما لطريقة التحليل بمطيافية تحت الأحمر من أجل التحليل النوعي أو التحليل الكمي، ولماذا؟
- 2- هل يُعدُّ المسار الذي تعبره الحزمة الضوئية من أجل قياس العينات الصلبة ثابتاً أو يخضع لعملية تحضير العينة المراد تحليلها؟
- 3- ما مدى صحة التحليل الكمي بمطيافية تحت الأحمر في حالة العينات السائلة أو الغازية أو الصلبة وهل تخضع صحة تحليل العينات الغازية والسائلة على تحضير العينة كما هو الحال في العينات الصلبة؟
- 4- ما مادة خلایا قياس العينات السائلة المستخدمة في أجهزة تحت الأحمر؟
- 5- ما المادة المضافة لتمديد وتشكيل العينات الصلبة على شكل قرص رقيق، وهل تُعدُّ شفافة لأشعة تحت الأحمر؟
- 6- لماذا تفضل أجهزة تحت الأحمر بتحويل فوريه عن الأجهزة الكلاسيكية؟
- 7- هل تسمح مطيافية تحت الأحمر بمعرفة البنية الجزيئية للمادة المدروسة بالإضافة إلى إجراء كلٍّ من التحليل النوعي والكمي؟
- 8- هل تسمح مطيافية تحت الأحمر بتحديد الشوائب المترافقة مع المادة؟
- 9- إذا كان التحليل الطيفي في المجالين المرئي وفوق البنفسجي يواجه صعوبة في قياس المادة المدروسة مع وجود مواد تتداخل معها، فهل نواجه الصعوبة نفسها في حالة مطيافية تحت الأحمر ولماذا؟
- 10- ما الواحدات المستخدمة في تقدير الأطوال الموجية في مجال تحت الأحمر؟

- 11- هل يمكن لنا عدُّ طيف تحت الأحمر هوية شخصية للمركب المدروس؟
- 12- هل يخضع التحليل بمطيافية تحت الأحمر لقانون بير - لامبيرت؟ وهل يوجد أيُّ خطأ لدى تطبيقه بشكل خاص في حالة قياسات العينات الصلبة؟
- 13- ما المادة المستخدمة كمادة إضافة لتمديد العينة الصلبة؟
- 14- ما أهم المحلات المستخدمة عند إجراء القياسات للعينات السائلة في مطيافية تحت الأحمر؟
- 15- ما مادة الخلايا المستخدمة عند إجراء القياسات للعينات الغازية في مطيافية تحت الأحمر؟
- 16- هل نستطيع استخدام خلايا مصنوعة من الزجاج أو من الكوارتز عند إجراء القياسات للعينات السائلة في مطيافية تحت الأحمر؟

الفصل الرابع

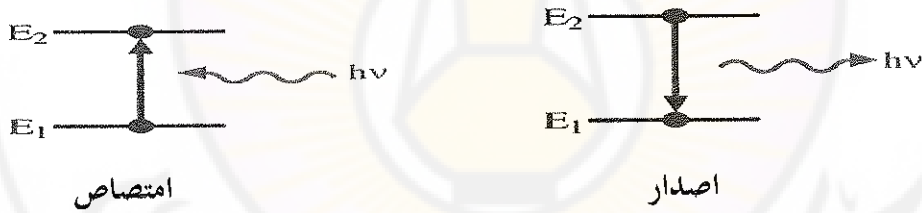
مطيافية التألق الجزيئي

Molecular Luiminescence Spectroscopy

1-4 - مقدمة:

يؤدي امتصاص الجزيئات في حالتها العادية لكمية مناسبة من الطاقة إلى انتقال الكترون أو أكثر من مدار جزيئي ذي طاقة منخفضة إلى مدار ذي طاقة أعلى . ويتكون نتيجة لذلك جزيئات مثارة *Exited state* (امتصاص) .

والجزيء المثار غير ثابت نتيجة للطاقة المكتسبة، ويفقد الجزيء طاقة الإثارة خلال فترة صغيرة جداً (10^{-9} من الثانية - عدة ثواني) ويعود مرة أخرى إلى حالته العادية حيث يفقد الطاقة المكتسبة الشكل (1-4) ، إما في صورة إشعاعية *Radiation* أو في صورة غير إشعاعية *radiationless* .



الشكل 1-4 عمليات الإمتصاص والاصدار الجزيئي

وتُعدُّ الفلورة *Fluorescence* والفسفرة *Phosphorescence* هما الحالتان المعروفتان لفقدان الطاقة في صورة إشعاعية في الجزيئات . ويطلق على ذلك الإصدار *Emission* .

وبينما يتمُّ في الامتصاص الجزيئي قياس الأشعة المكتسبة بواسطة الجزيئات، يتمُّ في حالة الإصدار الجزيئي (الفلورة والفسفرة) تقدير الأشعة الصادرة من الجزيئات. ويتوقف الاصطلاح الذي يطلق على الإشعاع الناتج من الجزيئات على مصدر الطاقة المستخدم

في الإثارة الجزيئية. فيطلق الاصطلاح التآلق الضوئي في *Photoluminescence* (Luminescence)، والتآلق الضوئي البيولوجي *Bioluminescence*، والتآلق الضوئي الكيميائي *Chemiluminescence* والتآلق الضوئي الكهربائي *Electroluminescence* عند إثارة الجزيئات باستخدام الأشعة الضوئية، والعمليات البيولوجية، والتفاعلات الكيميائية، والطاقة الكهربائية على التوالي .

تتوقف كثافة الفلورة على عدد الجزيئات، ولذلك يُستخدم طيف الفلورة في كثير من التقديرات الكمية للمركبات. ويُعدّ القياس بهذه الطريقة أكثر حساسية من طرائق الامتصاص، ولذلك تستخدم كميات صغيرة من المواد المراد تقديرها. ومن ناحية أخرى فإنّ كفاءة الفلورة تتوقف على كثير من العوامل، منها ما يرجع إلى تركيب الجزيئات نفسها، وبعضها الآخر يرجع إلى الظروف المحيطة بالجزيئات، ولذلك تستخدم الفلورة في عديد من التحاليل النوعية .

ولقد استخدمت الفسفرة أيضاً في حل بعض المشاكل التحليلية، لكن بشكل محدود ، لأنّ عدد المركبات التي تحدث فيها الظاهرة قليل نسبياً، كما أنّ إجراء التحليل يكون تحت ظروف تجريبية في نطاق محدود، ولذلك فإنّ معظم دراستنا سوف تكون مقصورة على الفلورة .

بالرغم من أنّ هذا الفصل يختص بدراسة التآلق (الاصدار) الضوئي للجزيئات، فإنّ الطيف الجزيئي الناتج من الانتقالات الإلكترونية، سواء كان امتصاصاً أو إشعاعاً، ينتج في الأصل من امتصاص الأشعة المرئية أو فوق بنفسجية بواسطة الجزيئات في حالتها العادية. وعلى ذلك فإنّ الفهم الكامل لعملية التآلق الضوئي إنما يمكن الوصول إليه من دراسة امتصاص الأشعة، ومن الحالة المثارة الناتجة من الامتصاص، بالإضافة إلى عملية التآلق الضوئي نفسها.

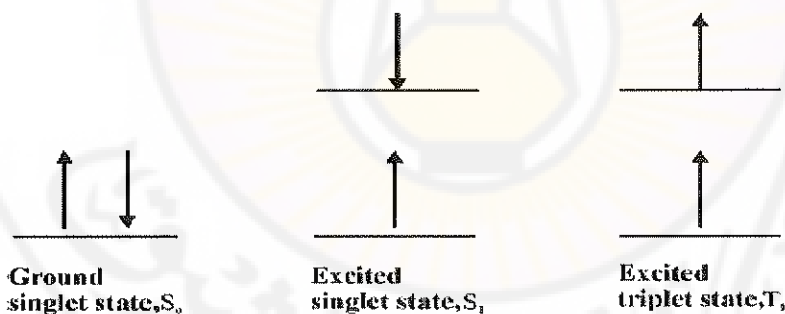
4-2- طيف الامتصاص الإلكتروني *Electronic Absorption spectra*

تحتوي الجزيئات في حالتها العادية (غير المثارة) على عدد زوجي من الإلكترونات، ويشغل كل زوج من الإلكترونات أحد المدارات، وعلى ذلك فإنّ الإلكترونات في الجزيء - في

حالته العادية - تكون في حالة ازدواج *Pairing* ، بمعنى أنّ الحركة المغزلية *Spin* للإلكترون في أحد المدارات تكون في اتجاه مضاد للحركة المغزلية للإلكترون الآخر في المدار نفسه، ويُطلق على الجزيء في هذه الظروف : الجزيء في الحالة العادية الفردية *Ground singlet state (S₀)* .

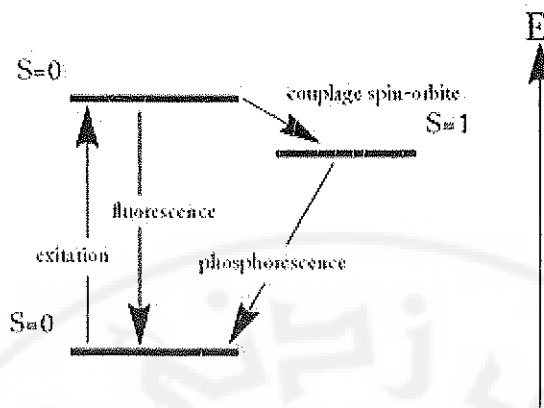
يُؤدّي امتصاص الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية إلى انتقال إلكترون إلى مدار أعلى في الطاقة . وإذا كانت عملية الانتقال تتمّ ، ومازالت الإلكترونات في حالة ازدواج ، يُطلق على الجزيء المثار في هذه الحالة الجزيء في الحالة المثارة الفردية *Exited singlet state (S₁)* .

أمّا إذا تغير اتجاه الحركة المغزلية للإلكترون المثار الذي يوجد في المدار الأعلى في الطاقة (نتيجة للتصادم بين الجزيئات) وأصبح اتجاه حركته المغزلية في الاتجاه نفسه للإلكترون الآخر، فيُطلق على الجزيء المثار في هذه الحالة الجزيء المثار في الحالة الثلاثية *Exited triplet state (T₁)* (الشكل 2-4).



الشكل 2-4 تغيير الحركة المغزلية للإلكترون المثار.

وعلى ذلك فإنّ الجزيئات المثارة (الشكل 3-4) تكون في حالتين هما : *S₁* و *T₁* وذلك بالنسبة لاتجاه الحركة المغزلية للإلكترونات في المدار الأخير .



الشكل 3-4 الاصدار في الجزيئات المثارة في الحالتين T_1 و S_1 .

وفضلاً عن ذلك فإنّ الجزيء قد يوجد في الحالة المثارة الثانية *Second excited state* (S_2) أو الثالثة S_3 ، ويتوقف ذلك على مستوى الطاقة الذي ينتقل إليه الإلكترون المثار ، إذا كان مستوى الإثارة الثاني أو الثالث على الترتيب .

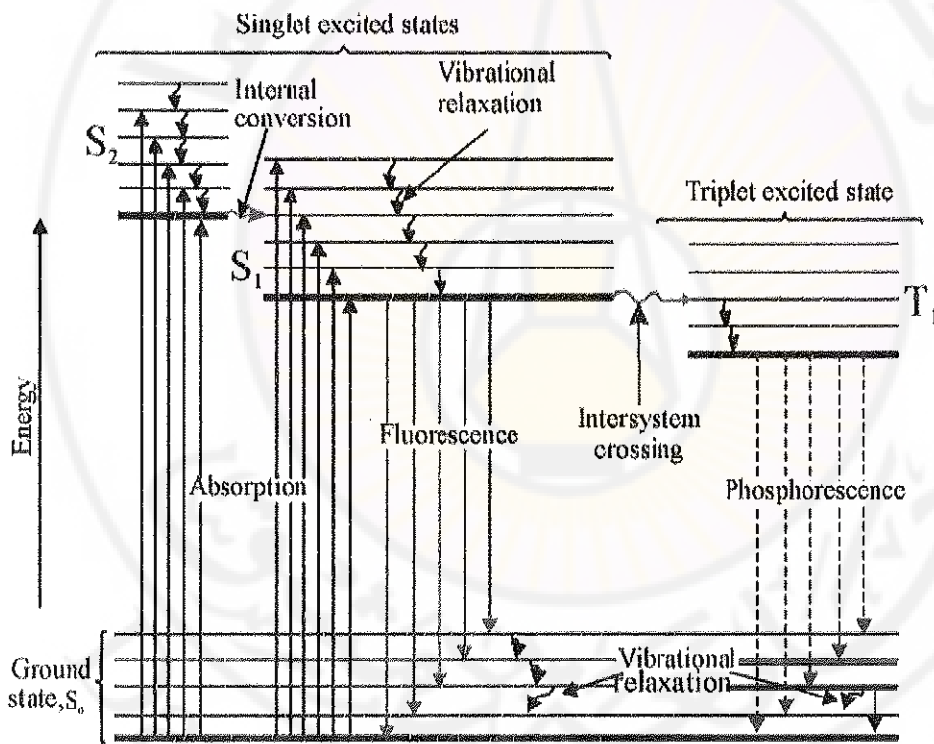
3-4- العمليات الطبيعية في الحالة الإلكترونية المثارة *Physical process in electronically excited states*

إنّ امتصاص طاقة الفوتون بواسطة الجزيء تترك الجزيء في أحد الحالات الإلكترونية المثارة. وبالرغم من أنّ عملية الامتصاص تكون سريعة جداً (في حدود 10^{-15} ثانية)، فإنّ العمليات التي تُؤدّي إلى رجوع الجزيء إلى حالته العادية تُعدّ بطيئة نسبياً وتأخذ من 10^{-13} من الثانية إلى عدة ثوان. ورجوع الجزيء إلى حالته العادية بواسطة الإشعاع الضوئي للجزيء المثار إلكترونياً يُعدّ من العمليات البطيئة وتستغرق من 10^{-9} ثانية إلى عدة ثوان، وعلى ذلك فإنّ بعض العمليات السريعة الأخرى للجزيء المثار تتنافس مع التألق الضوئي وتعمل على خفض الجزيئات في الحالة المثارة .

يفقد الجزيء المثار طاقته ويعود إلى الحالة العادية بوحدة أو أكثر من الطرائق الموضحة في (الشكل 4-4). وتتوقف الطريقة التي يسلكها الجزيء في فقدان الطاقة المكتسبة على

الوقت الذي يستغرقه الجزيء المثار للرجوع إلى حالته العادية . والطريق المفضل للجزيء هو الطريق الذي يخفض إلى الحد الأدنى فترة حياة الجزيء المثار (أي الطريق الذي يستغرق وقتاً أقل).

وكما هو واضح من (الشكل 4-4) فإنه بالإضافة إلى فقد الجزيئات لطاقة الإثارة في صورة إشعاعية (فلورة وفسفرة) ، فإن الجزيئات المثارة قد تفقد الطاقة المكتسبة في صورة حرارة في عملية التحويل الداخلي *internal conversion* والعبور الداخلي *intersystem crossing* .



الشكل 4-4 مستويات الطاقة النسبية في عمليات التناقل الضوئي والطرائق المختلفة لفقدان طاقة الإثارة في الجزيئات.

فإذا كان فقدان طاقة الإثارة بالاصدار الفلورة سريعاً بالنسبة للطرائق الأخرى، فإنّ هذا النوع من التآلق الضوئي يمكن ملاحظته في الجزيئات. أمّا إذا كان فقدان الجزيء لطاقة الإثارة في صورة حرارة أسرع من التآلق الضوئي، ففي هذه الحالة لا يشاهد إشعاع فلورة كلية، أو تكون كثافته ضعيفة، وهذا ما يفسر انخفاض عدد المركبات التي تعطي إصدار فلورة. وفيما يلي طرائق فقدان طاقة الإثارة في الجزيئات:

1- الاسترخاء بالانتقال خلال مستويات الطاقة الاهتزازية *Vibrational relaxation*
يُلاحظ أنّ إثارة الجزيء إلكترونياً قد تُؤدّي إلى رفع الجزيء إلى واحد من مستويات الطاقة الاهتزازية للحالة الإلكترونية المثارة. وغالباً ما يفقد الجزيء الطاقة الاهتزازية حتى يصل الجزيء إلى مستوى الطاقة الاهتزازي الأدنى للحالة المثارة إلكترونياً. وعملية الاسترخاء الاهتزازي خلال الحالة المثارة إلكترونياً يكون سريعاً جداً ويحتاج إلى حوالي 10^{-13} من الثانية لإتمامه، ونظراً لأنّ مستويات الطاقة الاهتزازية مستويات مكمّمة *quantized* فإنّ الانتقال يتمّ من مستوى اهتزازي إلى المستوى الذي يليه (أقل في الطاقة) في خطوات. وتتبدد الطاقة الاهتزازية الزائدة عن طريق التصادم مع الجزيئات المحيطة (المذيب) بحيث يزيل كلّ تصادم الطاقة الناتجة من انتقال اهتزازي واحد.

2- الانتقال الداخلي *Internal conversion*

بمجرد استرخاء الجزيء المثار إلكترونياً إلى مستوى الطاقة الاهتزازي الأدنى للحالة المثارة إلكترونياً، فإنّه يفقد طاقة الإثارة الإلكترونية برجوعه إلى الحالة العادية، وقد يتمّ ذلك بالاستمرار في فقدان الطاقة عن طريق الانتقال خلال مستويات الطاقة الاهتزازية. ويسلك الجزيء هذا الطريق إذا كان هناك تراكب *overlap* بين مستويات الطاقة الاهتزازية للحالة المثارة إلكترونياً ومستويات الطاقة الاهتزازية للحالة العادية مع مستوى الطاقة الاهتزازي الأدنى للحالة المثارة إلكترونياً، ولكن تفصل هذه المستويات عن بعضها بفجوة صغيرة *small gap* (بما يساوي اتساع عدة مستويات طاقة اهتزازية) فإنّ الجزيء المثار إلكترونياً

يمكن أن ينتقل إلى الحالة العادية بطريقة ميكانيكية تسمى آلية القمع *tunneling mechanism* (وهو مرور جسم في منطقة غير مسموح بوجوده فيها من الناحية الكلاسيكية، ولكنه يمكن أن يوجد في هذه المنطقة من وجهة نظر الميكانيكا الموجية، وذلك لأن الدالة الموجية المرتبطة بهذا الجسم لا تتلاشى كلية عند مسافة بعيدة عن المنطقة الأكثر احتمالاً لوجوده، ولكنها تنخفض بصورة مقاربة *asymptotically*).

3- الفلورة *Fluorescence*

إذا كان فرق الطاقة بين الحالة المثارة إلكترونياً والحالة العادية للجزء كبيراً بحيث إن عملية الربط *coupling* بين مستويات الطاقة الاهتزازية غير ممكنة، والانتقال بطريقة ميكانيكية القمع غير ممكناً، فإن الجزء ينتقل من مستوى الطاقة الاهتزازية الأدنى للحالة المثارة إلكترونياً إلى أحد مستويات الطاقة الاهتزازية في الحالة العادية (غير المثارة إلكترونياً) وتفقد الطاقة في صورة فوتون للأشعة المرئية أو الأشعة فوق بنفسجية (فلورة).

وعندما يفقد الجزء طاقته خلال الانتقال الداخلي أو الفلورة في الانتقال من الحالة المثارة إلكترونياً إلى الحالة العادية غير المثارة، فإن ذلك يتوقف على الفرق في الطاقة بين المستوى الأعلى والمستوى الأدنى، وعدد مستويات الطاقة الاهتزازية في الحالة المثارة إلكترونياً والحالة العادية غير المثارة. والخاصية الأخيرة تُعد ذات أهمية لأنها هي التي تحدد احتمال التداخل بين مستويات الطاقة الإلكترونية. فإذا احتوى الجزء على عدد كبير من النسق الاهتزازي في الحالة العادية غير المثارة للجزء، فإن فقدان الطاقة عن طريق الانتقال خلال مستويات الطاقة الاهتزازية، أي الانتقال الداخلي، هو الطريق المفضل للجزء. ولهذا السبب فإن الفلورة لا تحدث في المركبات الأليفاتية أو أي مركبات أخرى ذات هيكل غير مرن، هذه المركبات تحتوي على عدد كبير من النسق الاهتزازي (مستويات الطاقة الاهتزازية) وبالإضافة إلى ذلك فإن مستوى الطاقة الإلكتروني المثار في هذه المركبات يحدث على تردد مرتفع مما يؤدي إلى حدوث تفاعلات كيميائية ضوئية *photochemical reaction*. وعلى

ذلك فإن الجزيئات العطرية التي تحتوي على حلقة عطرية هي المركبات التي يحدث فيها الفلورة.

4- العبور الداخلي *intersystem crossing*

في هذه الطريقة يفقد الجزيء طاقة الإثارة أيضاً في صورة حرارة عن طريق الانتقال خلال مستويات الطاقة الاهتزازية، ولكن في الوقت نفسه فإن الإلكترون المثار يغير اتجاه حركته المغزلية، وبذلك ينتقل الجزيء أولاً من الحالة الفردية المثارة S_1 إلى الحالة الثلاثية المثارة T_1 ، حيث ينتقل الجزيء بعد ذلك من T_1 إلى S_0 . ويحدث تغيير اتجاه الحركة المغزلية بواسطة الذرات الثقيلة أو الأيونات البارامغناطيسية *paramagnetic ion* سواء المرتبطة في الجزيء أو الموجودة في الوسط المحيط.

5- الفسفرة *Phosphorescence*

الجزيء في حالته الثلاثية المثارة T_1 يمكن أن يعود إلى الحالة العادية غير المثارة S_0 بالانتقال خلال مستويات الطاقة الاهتزازية (العبور الداخلي)، أو يفقد الطاقة في صورة إشعاعية (الفسفرة). معنى ذلك أن الفسفرة تحدث بانتقال الجزيئات بين مستويات الطاقة التي تختلف في رقم الكوانتم المغزلي. والفسفرة مثل الفلورة تحدث في الجزيئات التي تحتوي في تركيبها على حلقة أو أكثر من الحلقات العطرية. ونظراً لأن هذا الانتقال غير مسموح به بناءً على قواعد الميكانيك الموجي، فإن فترة حياة الجزيء تكون كبيرة جداً وقد تصل إلى عدة ثوان.

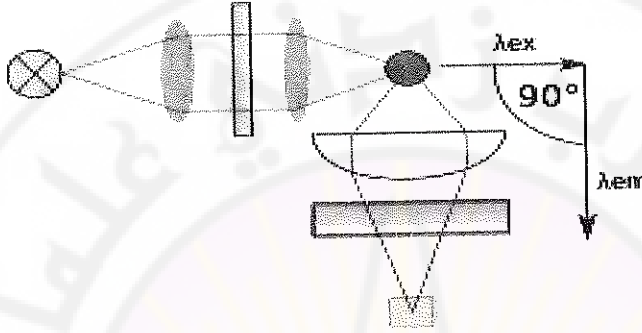
6- عمليات الانطفاء أو الخمود *Quenching processes*

قد ينخفض إشعاع الفلورة أو الفسفرة أو يختفي كلية بسبب الانطفاء :- وهي عبارة عن ظاهرة كيميائية أو فيزيائية تساعد على تقليل شدة التألق، فمثلاً قد يحدث نتيجة لامتناس أشعة التألق بواسطة بعض مكونات المحلول أو نتيجة للتصادم بين الجزيئات المثارة وجزيئات المذيب أو أي مكونات أخرى في المحلول وينتج عن ذلك التصادم انتقالات إلكترونية غير مشعة.

4-4- التحليل التآلقي Fluorimetry :

يمكن تلخيص عملية التآلق السالفة الذكر على النحو التالي (الشكل 4-5):

جزيء مستقر + أشعة (λ_{ex}) ← جزيء مثار ← جزيء مستقر + أشعة تآلقية (λ_{em}) غالباً أطول من (λ_{ex}) .



الشكل 4-5 مخطط يبين فلورة مركب

4-4-1- العوامل المؤثرة في شدة التآلق :

1- التركيز: تعتمد شدة التآلق F على عدة عوامل من ضمنها شدة الأشعة الممتصة $(I_0 - I_t)$:

$$F \propto (I_0 - I_t)$$

$$F = \Phi (I_0 - I_t) \quad (1-4)$$

حيث إن I_0 شدة الأشعة الساقطة I_t شدة الأشعة النافذة و Φ ثابت التناسب ويعبر عن كفاءة عملية التآلق *quantum efficiency of fluorescence* أي الجزء من الأشعة الممتصة الذي صُدر على هيئة تآلق؛ فمثلاً بالنسبة للتآلق الرنيني (وهي عندما تفقد كل الطاقة المكتسبة أي الممتصة على هيئة أشعة تآلق *fluorescence* وفي هذه الحالة فإن طول موجة الأشعة الممتصة تساوي طول موجة أشعة التآلق) فإن $\Phi = 1$ ولذلك فإن $F = (I_0 - I_t)$ في هذه الحالة. ومن قانون بيير نحصل على :

$$\ln \frac{I_0}{I_t} = aIC \quad (2-4)$$

$$I_t = I_0 e^{-aIC}$$

وبالتعويض عن قيمة I_t من المعادلة (2-4) في المعادلة (1-4) نحصل على :

$$F = \Phi (I_0 - I_0 e^{-aIC})$$

$$F = \Phi I_0 (1 - e^{-aIC}) \quad (3-4)$$

وعند استعمال تراكيز عالية فإنَّ قيمة aIC تصبح كبيرة ولذلك يمكن إهمال الحد e^{-aIC} ونكتب المعادلة (3-4) بالصورة التالية :

$$F = \Phi I_0$$

وهذا يعني أنَّ التآلق في هذه الحالة ثابت ولا يعتمد على التركيز. أمَّا عند التراكيز المخففة $C \leq 10^{-5} M$ أي عندما $aIC = 0,01$ فإنَّ :

$$1 - e^{-aIC} = 2,3 aIC \quad (4-4)$$

وبالتعويض من المعادلة (4-4) في المعادلة (3-5) نحصل على :

$$F = \Phi I_0 (2,3 aIC) \quad (5-4)$$

وحيث إنَّ التآلق يصدر في جميع الاتجاهات ولكن يقاس جزء في اتجاه معين لذا يضاف الثابت K إلى المعادلة (5-4) ليعبر عن الجزء من التآلق المقاس كما يلي :

$$F = K \Phi I_0 (2,3 aIC) \quad (6-4)$$

ونظراً لأنَّ كلَّ العوامل المشتركة في المعادلة (6-4) ثابتة ماعداً F و C لذا يمكن كتابتها بالصورة المبسطة التالية :

$$F = K' C \quad (7-4)$$

يتضح من ذلك أنَّ العلاقة بين F و C تشبه العلاقة بين A و C في قانون بير، ولذا فإنَّ رسم العلاقة بين F و C يعطي خطاً مستقيماً عند التراكيز المخففة وكما يتضح من المعادلة (6-4) أن F تعتمد على شدة الأشعة الساقطة I_0 أي على شدة أشعة المصدر وأنَّ انطفاء التآلق قد يتسبب في حيود العلاقة بين F و C عن الاستقامة.

2-الانطفاء: أوضحنا ظاهرة الانطفاء في الفقرة (4-3) ومن أجل هذا يجب معرفة مدى تأثير الانطفاء ومحاولة التخفيف منه ما أمكن عن طريق تلاقي مسبباته لأن عدم اكتشافه قد يسبب أخطاء سلبية

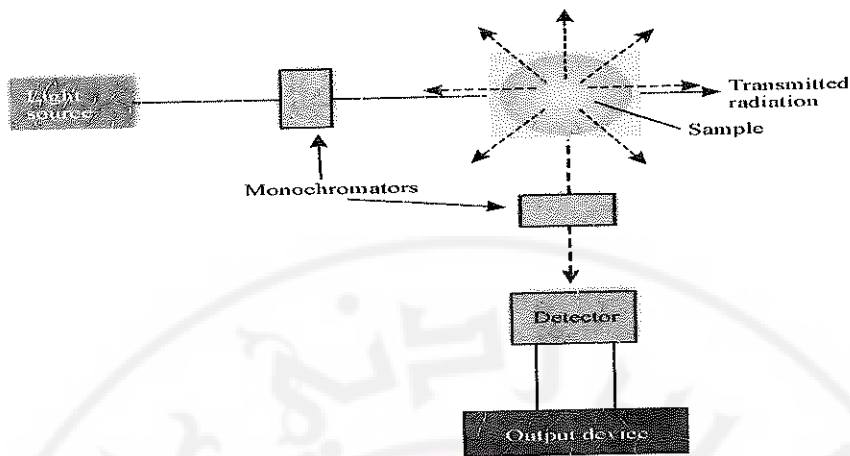
3-الحرارة: إن تبريد محلول العينة قد يساعد أحياناً على زيادة حساسية الطريقة أي زيادة شدة التآلق لأن ذلك يقلل من حدوث الانتقالات الالكترونية غير المشعة، فمثلاً نجد أن بعض العناصر مثل الرصاص والقصدير التي لا تعطي تآلقاً في المحلول عند درجة الحرارة العادية قد أمكن تحليلها عن طريق قياس تآلقها على سطح حمض كلور الماء أو حمض بروم الماء المجمد.

4-الرقم الهيدروجيني : تعتمد شدة التآلق لكثير من المواد على الرقم الهيدروجيني لدرجة أن بعضها حساس جداً للتغير في تركيز أيون الهيدروجين بحيث أمكن استخدامها كمشعرات في معايير التعادل ولهذا لا بد من إيجاد الرقم الهيدروجيني المناسب والذي تكون عنده شدة التآلق أعلى ما يمكن.

4-4-2- أجهزة التحليل التآلقي *Fluorimeters* :

إن الأجهزة المستخدمة لقياس التآلق تشبه إلى حد كبير الأجهزة المستخدمة لقياس الامتصاص الجزيئي التي ناقشناها في الفصول السابقة حيث تتكون أساساً (الشكل 4-6) من مصدر للأشعة فوق البنفسجية مثل مصباح الكزنيون أو مصباح الزئبق وتوجه الأشعة من المصدر إلى العينة بعد فصلها بواسطة موحد طول الموجة الأولى *primary monochromator* الذي يفصل الأشعة المناسبة للمادة المدروسة، وعند سقوط الأشعة المفصولة على العينة يُمتص جزء منها بواسطة المادة التي بدورها تصدر أشعة تآلقيية يتم فصلها من الأشعة المشتتة بواسطة موحد طول الموجة الثانوي *secondary monochromator* ثم توجه إلى كاشف الأشعة الذي يقيس شدتها .

قد يُوضع الكاشف على مسار الأشعة الساقطة أو على زاوية 90° أو أقل من مسار الأشعة الساقطة إلا أنَّ الوضع الثاني هو الأكثر شيوعاً. وأخيراً تعرض استجابة الكاشف بواسطة آلة العرض التي قد تكون عبارة عن مسجل أو مقياس مدرج أو مقياس رقمي. إنَّ أجهزة التحليل التالقي ذات النظام الثنائي الحزمة أدق من ذات النظام الأحادي، والسبب في ذلك أنَّ طرائق الامتصاص تعتمد على قياس شدة الأشعة قبل وبعد مرورها خلال العينة . ولذا فإنَّ أيَّ اختلاف في شدة أشعة المصدر يسبب خطأ كبيراً في القياس، لهذا فإنَّ النظام أحادي الحزمة لا يصلح لهذه الطرائق، أما النظام ثنائي الحزمة والذي فيه تقسم أشعة المصدر بواسطة قاسم الحزمة *beam splitter* إلى حزمتين ذات شدة متساوية واحدة تمرُّ خلال وعاء لا يحتوي على العينة المراد تحليلها وإثماً يحتوي على المذيب بالإضافة إلى المواد الأخرى اللازمة للتفاعل الكيميائي، هذه الحزمة تُسمى بحزمة المرجع *standard beam* والحزمة الثانية المارة خلال العينة تسمى بحزمة العينة *sample beam* . تجمع الحزمتين بواسطة مجمع الحزمة *beam collector* ثمَّ تمرر إلى الكاشف بحيث تتمُّ مقارنة شدة كلا الحزمتين في الوقت نفسه وبالتالي الفرق بين شدة الحزمتين يعبر عن الامتصاص الذي حصل بواسطة المادة المراد تحليلها فقط . وتبدر الإشارة إلى أنه يوجد العديد من الأجهزة التي تستخدم لقياس الامتصاص الجزيئي والتألق معاً وتُسمى *spectrofluorimeters* .



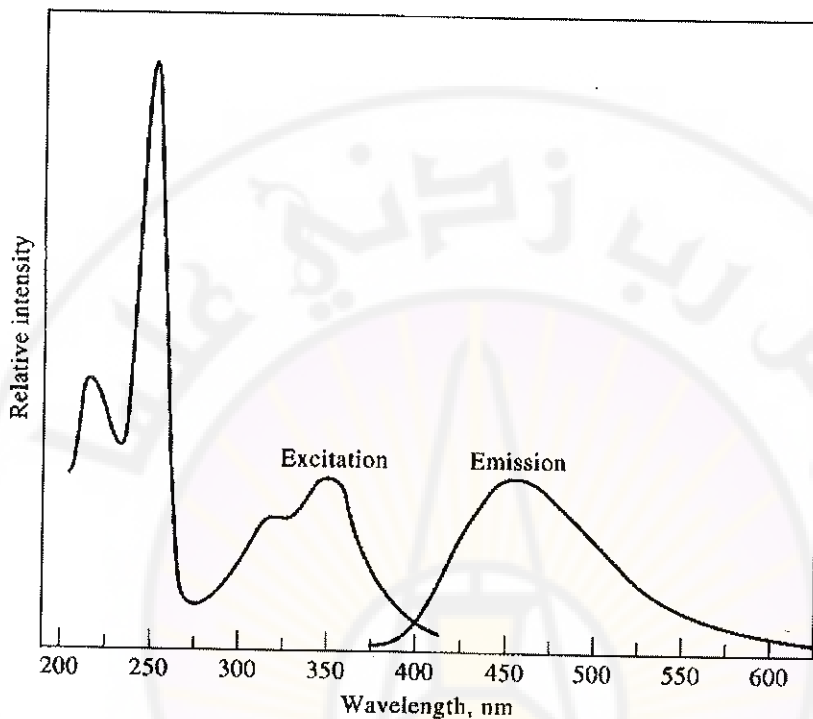
الشكل 6-4 رسم تخطيطي لجهاز التحليل التآلقي ذو النظام الأحادي الحزمة ويلاحظ التآلقي على زاوية 90 درجة من مسار الأشعة الساقطة .

يصنع وعاء العينة عادة من الزجاج أو الكوارتز حيث إن الزجاج يُنفذ بشكل جيد في المجال المرئي وحتى 320 nm أما الكوارتز فهو مُنفذ جيد في المجال المرئي وفوق البنفسجي حتى 190 nm . ولا بد أن يصبغ المكان الذي يوضع فيه وعاء العينة بصبغة سوداء ويرتب بحيث إن أي أشعة تُبعثر أو تُنفذ من المحلول تمتص من قبل المواد الصبغية وبذلك تتلافى انعكاسها ومرورها مع أشعة التآلقي، وهذا الاحتياط يُعد ضرورياً نظراً لأن 95% من أشعة الإثارة تنفذ من خلال المحلول ولا يمتص سوى 5% منها.

4-4-3 طيف التآلقي وطيف الإثارة :

يُعد طيف التآلقي مميز للمادة ويشبه طيف الإثارة وطيف الامتصاص باستثناء أنه مُزاح إلى ناحية الموجات الطويلة أي أن طول موجة الإثارة λ_{ex} أقصر من طول موجة التآلقي λ_{em} كما يوضح ذلك طيف الإثارة وطيف التآلقي للاتراسين شكل (4-7) . وليس غريباً أن يحدث هذا التشابه نظراً لأن الأشعة الممتصة بواسطة الجزيء هي نفسها التي أثارة الجزيء كما أن أشعة التآلقي عبارة عن اصدار للأشعة الممتصة. وتجدر الإشارة إلى أن أشعة التآلقي

غالباً ما تقع في المجال المرئي إلا إذا كانت الأشعة الممتصة في المجال الأقصر من 300 nm ففي هذه الحالة تقع أشعة التآلق في المجال فوق البنفسجي.



الشكل 4-7 طيف الإثارة وطيف التآلق للانتراسين

وللحصول على طيف الإثارة وطيف التآلق (طيف الاصدار) ننظر أولاً في طيف الامتصاص ونختار طول الموجة التي يكون عندها الامتصاص أعلى ما يمكن 357 nm في الشكل (4-7) وذلك باستعمال مفرق الشبكة الأولى، وبعد ذلك يثار المركب عند طول الموجة هذه ثم نضبط الجهاز بحيث يقرأ أي إصدار (تآلق) صادر من جزيئات المحلول ابتداءً من 320 nm أو 360 nm وحتى 500 nm ويتم ذلك بتحريك موحد طول الموجة الثانوي بشكل أوتوماتيكي، وبذلك نحصل على طيف التآلق الذي يلاحظ أنه يبدأ من حوالي 373 nm بينما ينتهي طيف الإثارة عند 380 nm (شكل 4-7)، ولقياس طيف الإثارة يثبت موحد طول الموجة الثانوي عند طول الموجة التي يكون التآلق عندها أعلى ما يمكن (حوالي

400 nm في الشكل 4-7). وبعد ذلك يحرك موحد طول الموجة الأولى وبشكل أوتوماتيكي حيث تتغير طول موجة الأشعة الساقطة على المحلول (أشعة الإثارة) بشكل تدريجي بمعنى أنَّ الجهاز يسجل التغير في شدة التآلق الصادر من المادة عند 400 nm نتيجة إثارة تلك المادة عند أطوال موجات مختلفة .

4 - 4 - 4 - مميزات التحليل التآلقي :

تُعَدُّ طريقة التآلق أكثر حساسية من طريقة الامتصاص الجزيئي وذلك لأنه في طريقة الامتصاص تُقاس النسبة بين I_0 و I_t . ولهذا فإنَّ الحساسية في هذه الطريقة تعتمد على المقدرة على التفريق بين هاتين الشدتين والتي تعتمد بدورها على مدى ثبات الجهاز بالإضافة إلى عوامل أخرى. أمَّا في طريقة التآلق فإننا نقيس الفرق بين صفر وعدد معين. ولذلك فإنَّ الحساسية تعتمد على شدة أشعة المصدر بالإضافة إلى مدى حساسية الكاشف وثباته، وهذا يعني أننا في طريقة التآلق نستطيع أن نزيد الحساسية عند طريق زيادة شدة أشعة المصدر وهذا غير ممكن في طريقة الامتصاص الجزيئي . وخلاصة القول ان التحليل التآلقي يستعمل لتقدير التراكيز التي في حدود $10^{-9} M - 10^{-8} M$ (أي في حدود أجزاء من البليون ppb) بينما يستعمل الامتصاص الجزيئي للتراكيز التي في حدود $10^{-6} M$ (أي في حدود أجزاء من المليون ppm) . وفي التحليل التآلقي تكون العلاقة بين شدة التآلق والتركيز خطية عبر مجال واسع من التركيز قد يصل في بعض الحالات إلى ألف ضعف بينما المجال المقابل في طريقة الامتصاص الجزيئي ضيق نسبياً.

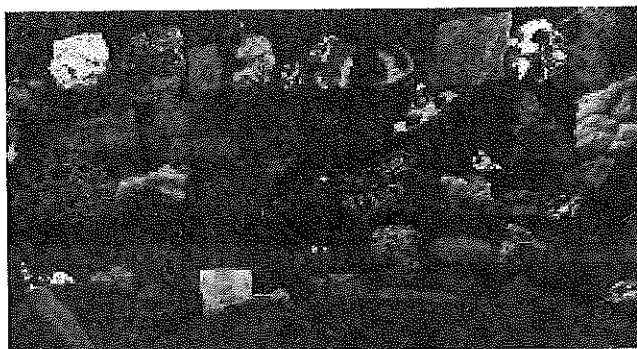
التحليل التآلقي أقل من حيث الانتقائية *selectivity* من تحليل الفسفرة الذي سنتطرق إليه فيما بعد ولكنه أفضل من طريقة الامتصاص الجزيئي في المجال المرئي وهذه الأخيرة أفضل من طريقة الامتصاص الجزيئي في المجال فوق البنفسجي وذلك لأنَّ أكثر المركبات تتمصُّ في المجال فوق البنفسجي بينما عدد المركبات الملونة محدودة نسبياً، كما أنَّه ليس كل المركبات التي تتمصُّ أشعة تبعثها مرة أخرى. أمَّا ظاهرة الفسفرة فلا تحدث إلاَّ من مركبات قليلة نسبياً.

ومن مزايا التحليل التآلقي أنّه يمكن تحسين انتقائيته عن طريق التحكم في طول موجة الأشعة الساقطة λ_{ex} وطول موجة أشعة التآلق λ_{em} باستخدام موحد طول الموجة الأولى والثانوي على التوالي ولتوضيح ذلك نفترض أنّ لدينا مادتان تمتصّان عند طول الموجة نفسه ولكن إحداها تصدر تآلقاً يختلف في طول الموجة عن التآلق الصادر من الأخرى ولهذا يمكن تقدير إحداها في وجود الأخرى باستعمال التحليل التآلقي عن طريق التحكم في موحد طول الموجة الثانوي وهذا غير ممكن باستعمال طريقة الامتصاص الجزيئي .

ومن أهمّ عيوب التحليل الفسفرة بشكل عام أنّ كثيراً من الشوائب تسبب انطفاء الإصدار التآلقي أو الفسفرة كما أنّ دقة هذه الطرائق ليست جيدة حيث تتراوح ما بين ± 2 % . وتُستخدم في التحليل التآلقي تراكيز مخففة جداً لأنّ حساسيته عالية جداً، ولهذا السبب قد تنشأ أخطاء نتيجة لعدم ثبات المحاليل الممددة حيث إنّ أي تفكك في تلك المحاليل له تأثير كبير، فمثلاً الامتزاز على سطوح الأوعية الزجاجية المستخدمة يُمثّل مشكلة بالنسبة للمحاليل الممددة والشيء نفسه يُقال عن تأكسد المادة المذابة بفعل الأكسجين المذاب في الماء وعن التفكك الضوئي للمحاليل الممددة وكل هذه الأشياء تُعدّ غير ذات أهمية بالنسبة للمحاليل المركزة .

4-4-5- تطبيقات التحليل التآلقي *Fluorimetry*:

معظم المركبات التي تصدر أشعة تآلقيّة هي مركبات عضوية، ويمكن القول بشكل عام إنّ المركبات التي تمتصّ في المجال فوق البنفسجي الأطول من 250 nm غالباً ما تصدر أشعة تآلقيّة (الشكل 4-8)، إلّا أنّه قد يحدث انطفاء لتلك الأشعة بالنسبة لكثير من هذه المركبات، أما المركبات التي تمتصّ في المجال الأقصر من 250 nm فغالباً ما يحدث لها تحلل ضوئي *photodecomposition* بدلاً من إصدار أشعة تآلقيّة نظراً لأنّ طاقة الأشعة الممتصّة في هذا المجال عالية نسبياً.



الشكل 4-8 تألق بعض المركبات بالطيف المرئي نتيجة امتصاصها الطيف فوق البنفسجي

ويمكن القول بشكل عام إن المركبات التي تُصدر أشعة تألقية وذات أهمية في التحليل هي المركبات العضوية ذات التركيب الحلقي التي تحتوي على روابط مضاعفة متبادلة مثل المركبات الهيدروكربونية العطرية كالانتراسين والفينانثرين. وتجدر الإشارة إلى أن وجود بعض المجموع مثل $-OH$ و $-OR$ و NH_2 في جزيء المركب يزيد من شدة التألق بينما وجود بعض المجموع الأخرى مثل $-SO_3H$ و $-NO_2$ و $-I$ و $-Br$ و $-CO_2H$ يقلل من أو يمنع إصدار التألق.

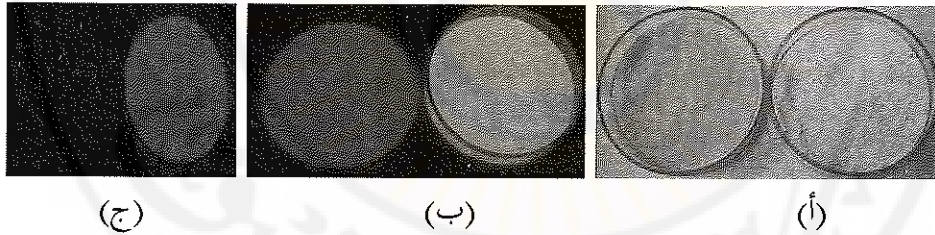
إن عدد الأيونات غير العضوية القادرة على إصدار أشعة تألقية في المحلول وعند درجة الحرارة العادية محدود جداً، ومن أبرز الأمثلة على ذلك اليورانيوم السداسي الذي يمكن تحليله بناءً على قياس تألقه في محلول 10% من حمض الفوسفور عند درجة الحرارة العادية أو في محلول حمض قويٍّ مَحمَّدٍ وكذلك محاليل السيريوم الثلاثي والتي أمكن تقديرها في محلول 0,4 N من حمض الكبريت. وكما ذكرنا سابقاً فإن بعض الأيونات غير العضوية مثل الرصاص والأنتيموان والقصدير يمكن حثُّها على إصدار أشعة تألقية عن طريق التبريد، حيث يقاس التألق الصادر من أيونات تلك العناصر على سطح حمض كلور الماء أو حمض بروم الماء المجمدين.

ويمكن تحليل أغلب أيونات الفلزات عن طريق مفاعلتها مع كواشف عضوية غير مشبعة حيث ينتج مركبات معقدة قادرة على إصدار أشعة تألقية فمثلاً، نجد أن كاشف

8-hydroxyquinoline يُكوّن معقدات تألقية مع كثير من الأيونات الفلزية مثل أيونات الألمنيوم والغاليوم والتاليوم الثلاثي والمغنيزيوم والتوتياء الثنائي. ويمكن تحليل الكثير من الأيونات غير العضوية عن طريق تأثيرها الانطفائي على بعض المركبات التألقية *fluorescent* (طرق غير مباشرة). فمثلاً نجد أنّ أيون النترات يقلل من شدة الأشعة التألقية الصادرة من مادة الفلورسين *fluorescein* ويمكن تعيينه بناءً على ذلك حيث تتناسب شدة التألق عكساً مع تركيز النترات.

4-5 - الفسفرة *phosphorimetry*

لقد سبق وأن عرفنا ظاهرة الفسفرة التي تُستخدم أساساً في التحليل الكمي لبعض المركبات العضوية حيث إنّ شدة أشعة الفسفرة تتناسب مع تركيز المادة الصادرة عن تلك الأشعة. إذا كان الفرق بين مستوى الطاقة الأحادي ومستوى الطاقة الثلاثي (شكل 4-4) في الجزيء صغير، وإذا كان زمن بقاء (استمرار) حالة الإثارة الأحادية *life-time of excited singlet state* طويل، فإنّ احتمال حدوث العبور الداخلي وبالتالي إصدار أشعة الفسفرة (الشكل 4-9) سيكون كبيراً.



الشكل 4-9 (أ) كبريتات الزنك (اليمن) و $SrAl_2O_4$ (اليسار) ،

(ب) شدة ضوء الفسفرة ليلاً

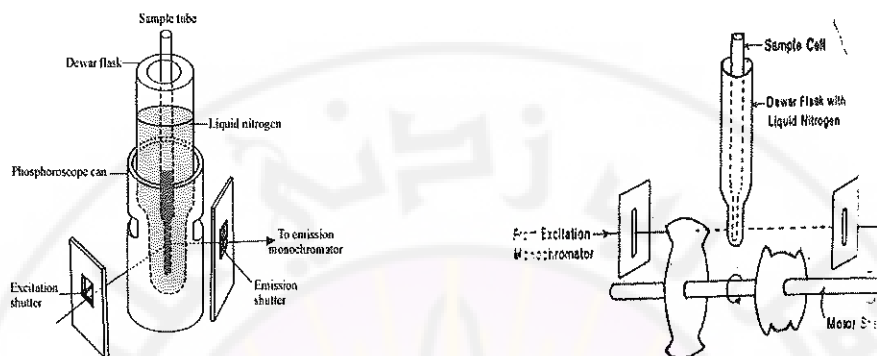
(ج) الفسفرة بعد أربعة دقائق

إنَّ الإلكترونات الموجودة في حالة الإثارة الأحادية أقل ثباتاً من تلك الموجودة في حالة الإثارة الثلاثية. وهذا يفسر لنا استمرار الفسفرة لمدة أطول بعد إطفاء أشعة المصدر ($10^{-3} <$ من الثانية ويختلف ذلك حسب نوع المركب، فبعضها لا يمكن للعين أن تراه بعد إطفاء أشعة المصدر، وبعضها قد يمكث لعدة ساعات) مقارنة بالتألق التي تستمر لمدة لا تزيد عن 10^{-9} - 10^{-7} من الثانية بعد إطفاء أشعة المصدر. نستنتج من ذلك أنَّ الإلكترونات تمكث في مستوى الإثارة الثلاثي مدة أطول مما تمكثه في مستوى الإثارة الأحادي ولهذا تكون أكثر عرضة للانتقالات غير المشعة عندما تكون في مستوى الإثارة الثلاثي، وبمعنى آخر فإنَّ هناك احتمالاً كبيراً في أن تفقد الإلكترونات الموجودة في مستوى الإثارة الثلاثي طاقتها عن طريق تصادم الجزيئات المثارة بجزيئات الأكسجين المذبذبة أو بجزيئات المذيب مما يؤدي إلى إنطفاء الفسفرة (حدوث انتقالات غير مشعة) ولهذا السبب فإنَّ عدد المركبات التي تصدر أشعة فسفرة عند درجة الحرارة العادية محدود جداً، ولكن وجد أن تبريد المحلول وتجميده باستخدام النيتروجين السائل (يطلق على ذلك المحلول الصلب *rigid solution*) يساعد على زيادة شدة الفسفرة الصادرة من بعض المركبات نظراً لأنَّ التبريد يساعد على احتمال حدوث العبور الداخلي ويقلل من احتمال الانتقالات غير المشعة (يقلل من تصادم الجزيئات) ويُعدُّ الإيتانول من أكثر المذيبات العضوية المستخدمة في التحليل الفسفرة.

نستنتج مما سبق أن انتقال الإلكترون من مستوى الطاقة السفلي إلى مستوى الإثارة الثلاثي غير مسموح به من قبل قواعد الكم، ولهذا فإنَّه لحدوث الفسفرة لابدَّ من حدوث العبور الداخلي، كما أنَّ احتمال انتقال الإلكترون من مستوى الإثارة الثلاثي إلى المستوى السفلي ضعيف، ولهذا فإنَّ عدد المركبات التي تصدر فسفرة محدودة جداً.

المركبات التي تصدر أشعة فسفرة غالباً ما تصدر فلورة أيضاً لذا فإنَّ جهاز تحليل الفسفرة (شكل 4-10) الذي يشبه إلى حدٍّ كبير جهاز التحليل بالفلورة، الذي سبق أن تحدثنا عنه، لابدَّ أن يفرق بين الفسفرة والفلورة حيث إنَّ الأول غالباً ما يكون ذو طول موجة أطول

من الثاني وهذا يشير إلى أنَّ التحليل بالفلورة أكثر حساسية من تحليل الفسفرة . ونودُّ أن نذكر أخيراً أنَّ تحليل الفسفرة أقلَّ شيوعاً من تحليل الفلورة على الرغم من أن إمكانياته عظيمة، وقد يكون ذلك راجع إلى أنَّ عملية تبريد العينة غير مريحة.



الشكل 4-10 نموذجين لجهاز الفسفرة *phosphorimeter*.

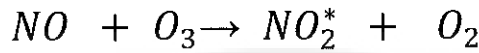
4-6- التآلق الكيميائي *Chemiluminescence*

يُعدُّ التآلق الكيميائي نوع من أنواع التآلق الذي تُزوَّد فيه الطاقة إلى الجزيء عن طريق تفاعل كيميائي . وبعبارة أخرى فإنَّ الناتج عن هذا التفاعل يكون في حالة التهيج الإلكتروني (الشكل 4-11) .



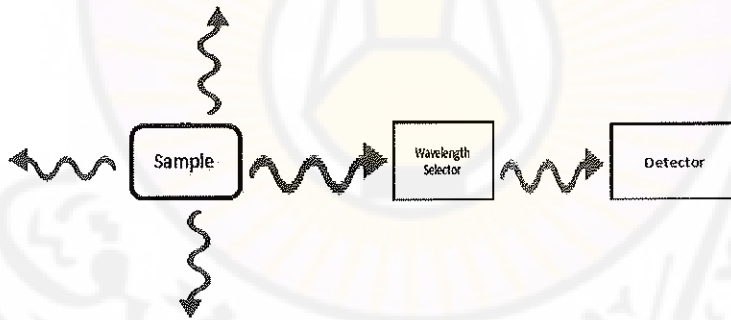
الشكل 5-11 : تفاعل تآلق كيميائي يُصدرُ كمّاً كبيراً من الضوء

ومن تطبيقات التآلق الكيميائي ، اختبار وجود أجزاء في البليون من غاز NO في الهواء . وتعتمد طريقة قياس التآلق هنا على تفاعل في الحالة الغازية بين NO ، والأوزون ، الذي يتم على النحو التالي :



ويتكوّن في هذا التفاعل ثنائي أكسيد الآزوت المهيج إلكترونياً ، NO_2^* ، والذي يتراجع إلى الحالة الإلكترونية الأدنى عن طريق إصدار طاقة الإثارة على شكل ضوء . وفي نموذج لأحدى المشاهدات ، يُضخّ الهواء إلى حجرة في الجهاز تحوي O_3 . ويتمّ قياس شدة الإصدار الناتجة بشكلٍ مستمرّ بواسطة خلية حساسة ضوئياً مثل المضاعف الضوئي .

ويُبيّن (الشكل 4-12) تخطيطاً للجهاز الذي يستخدم في مثل القياسات المذكورة . وتكون الوحدة الرئيسية في هذا الجهاز من نظام معين لحقن المتفاعلات *injection system* ، ومرشح ضوئي ، ومكشاف .



الشكل 4-12 رسم تخطيطي للجهاز المُستخدَم لملاحظة التآلق الكيميائي



تمارين

- 1- ما الفرق بين الفلورة والفسفرة ؟
- 2- عرف ظاهرة الانطفاء وهل يُستفاد منها في التحليل الكيميائي ؟
- 3- علل التحليل بالفلورة أكثر حساسية وانتقائية من التحليل بالامتصاص الجزيئي ؟
- 4- أذكر المتغيرات التي تعتمد عليها شدة التفلور ؟
- 5- عدد من المحاليل ، تحتوي على تراكيز متعددة من أيونات الزنك ، ولقد تمَّ تعقُّد هذه الأيونات بإضافة كمية كبيرة من 8- هيدروكسكينولين -8- *hydroxyquinoline* ، واستُخلصَ كلُّ منها إلى 100 مل كلوروفوم .
ثمَّ عُيِّنَت شدة التفلور لكلِّ من هذه المحاليل كما هو مبين أدناه :

الزنك / (mg / 100 ml)	قراءة التفلور (%)	الزنك / (mg / 100 ml)	قراءة التفلور (%)
3	15,2	12	61,0
4	20,1	14	72,3
6	31,0	16	85,7
8	39,8	18	95,3
10	51,1	20	100

قد عولج المحلول المجهول بالطريق نفسها التي عولجت بها المحاليل القياسية ، ووجد أن قراءة التفلور 37% النفوذية . احسب تركيز الزنك بالملغرام / 100 ml وبالمول /لتر .

5- محلول هيدروكلوريد ثيامين ، يعطي قراءة تفلور مقدارها 52,3% نفوذية . فإذا أضيفت 5 ml من محلول قياسي ($0,2\text{ mg/l}$ هيدروكلوريد ثيامين) إلى $5,00\text{ ml}$ من محلول العينة . احسب تركيز ثيامين في العينة المجهولة إذا كانت شدة التفلور المتولدة عن المحلول الخير هي 68,0% نفوذية .

الفصل الخامس

مطياف الامتصاص والاصدار

Absorption and Emission Spectrometers

5-1- مقدمة:

يتم الامتصاص على المستوى الجزيئي في مطيافية الأشعة المرئية، ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية، ونتيجة لهذا الامتصاص الطاقى تحدث انتقالات الكترونية في الذرات داخل الجزيئات، وكذلك يتم الامتصاص على المستوى الجزيئي في مطياف الأشعة تحت الحمراء مسببا اهتزازات داخل الجزيئات ويحدث انتقال الجزيء من المستوى الاهتزازي الصفري إلى المستويات الاهتزازية العالية الطاقة مما يؤدي إلى تمدد أو تقلص في الروابط الكيميائية بين الذرات أو يحدث تغيير في الزوايا بين الروابط المكونة للجزيئات، بينما في حالة مطيافية الامتصاص الذري للعناصر يتم الامتصاص على المستوى الذري فقط وليس على مستوى الجزيء، ولذلك لا بد من تحويل العنصر المطلوب قياسه في الجزيء إلى الحالة الذرية.

هناك العديد من الطرائق التي يمكن بها إثارة ذرات العناصر ونقلها من الحالة الأرضية *ground state* إلى الحالة المثارة *excited state*، وأبسط هذه الطرائق لإثارة المادة هي أن: تسخن العينة إلى درجة حرارة عالية، مما يؤدي إلى حدوث إثارة نتيجة للتصادمات التي تحدث بين ذرات العينة، وهذه الطريقة مستعملة في مطياف الامتصاص والإصدار عن طريق اللهب.

يعمل مطياف الامتصاص الذري *Atomic Absorption spectrometer* على فحص أطوال موجات الفوتونات الممتصة أثناء إثارة ذرات العناصر، بينما يعمل مطياف الإصدار الذري *Atomic Emission Spectrometer* على فحص أطوال موجات الفوتونات

الصادرة من الذرات أثناء انتقالها من الحالة المثارة إلى الحالة المستقرة أو ذات الطاقة الأقل ، ومن المعروف أن كل عنصر يصدر مجموعة مميزة من الأطوال الموجية المنفصلة طبقاً لتركيبه الإلكتروني، وبدراسة هذه الأطوال الموجية يمكن معرفة العناصر المكونة للعينة.

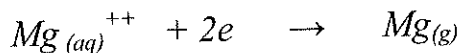
تقوم مطيافيات الامتصاص والإصدار الذري بتقدير العناصر في محاليلها كطريقة من طرائق القياسات الطيفية *spectroscopy* ، وتعتمد فكرة التقدير على تحويل محلول العينة إلى رذاذ *atomization* ، ثم خلط الرذاذ مع مخلوط من الغازات مثل الأسيتيلين والهواء أو الأسيتيلين، وأكسيد النيتروز ويتم حرق العنصر بواسطة اللهب الناتج عن خلط هذه الغازات ويتحول العنصر إلى الصورة الذرية والتي تتعرض إلى مصباح الكاثود الأجوف *Hollow cathode lamp* خاصة بالعنصر المراد قياسه.

ويعطي مصباح الكاثود الخاص بكل عنصر ضوءاً ذا تردد معين مشابه للطيف الذري للعنصر المطلوب قياسه ، فتمتص ذرات العنصر قدر من هذا الضوء يتناسب مع تركيزها في اللهب أي أنه كلما كان عدد ذرات العنصر أو تركيز ذرات العنصر في اللهب عالياً فإنه يحدث امتصاص لعدد كبير من الطاقة، وعن طريق مقارنة كمية الطاقة الممتصة أو الصادرة لتراكيز معلومة من العنصر بكمية الطاقة الممتصة بواسطة العينات المجهولة التركيز للعنصر نفسه يتم التقدير.

و هناك عدة مراحل تحدث للعينة خلال تكوين طيف الامتصاص أو الإصدار عن طريق اللهب:

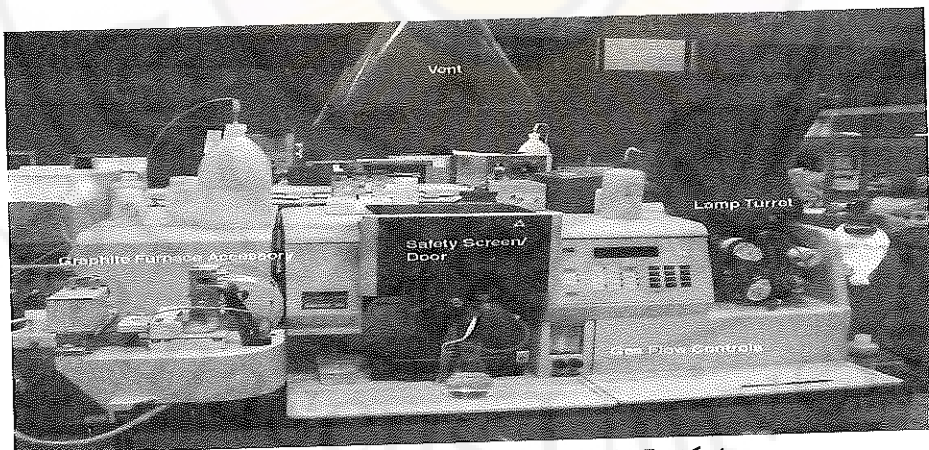
- 1- التبخير *Evaporation*: يحدث تخفيف للعينة المحتوية على المعدن بسبب حرارة اللهب ويتبخر المذيب.
- 2- مرحلة التفكك *Dissociation*: تصبح العينة صلبة تنصهر وتبخر وتتفكك الجزيئات إلى أيونات حرة.

3- التحويل إلى ذرات *Atomization* : يتمُّ ارجاع أيونات المعدن التي كانت ذائبة في مذيب العينة الى ذرات المعدن ، على سبيل المثال تحول أيونات المغنيزيوم إلى ذرات المغنيزيوم

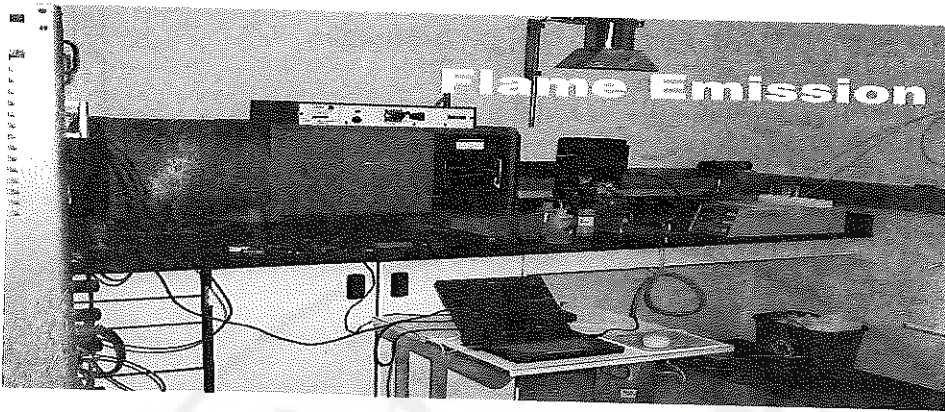


4- الإثارة *Excitation* : تمتص إلكترونات المعدن الطاقة من الإثارة الحرارية من حرارة اللهب أو الكهربائية أو الإشعاعية وتنتقل بذلك إلى مستويات طاقة أعلى ، أي يحدث لها إثارة . وتتوقف كمية الطاقة الممتصة على قوى التجاذب الإلكترونية بين الإلكترونات السالبة الشحنة ونواة الذرة الموجبة الشحنة والتي بدورها تتوقف على عدد البروتونات داخل النواة. وتنتقل الإلكترونات بعد امتصاصها للطاقة إلى مستويات طاقة أعلى وتصبح في حالة مثارة.

وهنا يمكن قياس الطاقة اللازمة لحدوث هذه الإثارة، أي قياس الطاقة الممتصة وذلك بواسطة مطياف الامتصاص *Flame Absorption Spectrometer* (الشكل 5-1) ، أو أنه نتيجة أنَّ الذرات أصبحت مثارة فتصبح غير مستقرة ولكي تعود مرةً أخرى وبسرعة إلى الحالة المستقرة فإنها تصدر الطاقة التي امتصتها على شكل إصدار إشعاعي. وبذلك تقاس الطاقة الناتجة من الرجوع من هذه الحالة المثارة إلى الحالة المستقرة أي تقاس الطاقة الصادرة وذلك بواسطة مطياف الإصدار *Flame Emission Spectrometer* (الشكل 5-2).



الشكل (5-1): مطياف الامتصاص الذري عن طريق اللهب



الشكل (5-2): مطياف الإصدار الذري عن طريق اللهب

وهذا الامتصاص أو الإصدار الإشعاعي يكون في نطاق الطيف المرئي لبعض المعادن. ولأن إلكترونات الذرة أساساً في مستويات طاقة مختلفة فإنها كلها تمتص ضوء اللهب وبذلك يصدر خليط من الأطوال الموجية المختلفة للذرة الواحدة.

وببساطة شديدة يمكن ملاحظة طيف الإصدار عن طريق اللهب وذلك باستخدام موقد بنزن *Bunsen burner* وعينات من المعادن، فمثلاً عند وضع معدن الصوديوم على اللهب فإنه يتوهج باللون الأصفر بينما يتوهج معدن الكالسيوم باللون الأحمر والنحاس باللون الأخضر.

وسوف نخصّ بالشرح مطياف الامتصاص الذري على أساس أنه الأوسع استخداماً وانتشاراً. أولاً- مطياف الامتصاص الذري

Atomic Absorption Spectrometer (AAS)

5-2- طرق تقدير الامتصاص الذري:

يوجد أكثر من طريقة لتقدير الامتصاص الذري للعناصر ، وهي تختلف على حسب نوع ، وتركيز العنصر المراد تقديره في العينة.

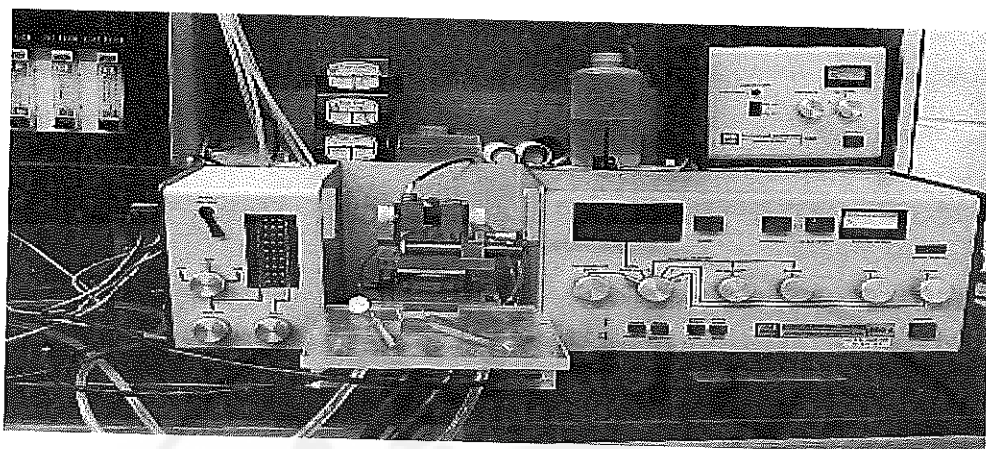
5-2-1- الامتصاص الذري للعناصر بطريقة اللهب *Flame Atomic Absorption* (Direct Aspiration method)

وهنا يتم تحويل العنصر إلى الحالة الذرية عن طريق اللهب حيث يتم تسليط حزمة ضوئية من مصباح الكاثود الأجوف مصنوع من العنصر نفسه المراد تقديره - خلال اللهب إلى موحد الموجات ثم إلى كاشف لقياس كمية الضوء الممتص بواسطة اللهب ، ويعتمد الامتصاص على وجود ذرات حرة في حالتها المستقرة في اللهب ، ويتم تقدير العناصر بهذه الطريقة في حدود تراكيز من العنصر بالجزء في المليون ppm .

5-2-2- الامتصاص الذري للعناصر بطرائق أخرى غير اللهب *Flameless Atomic Absorption*

وهنا يتم تحويل العنصر إلى الحالة الذرية بطرائق أخرى غير اللهب ، مثل:- استخدام الأفران الكهربائية، أو الاعتماد على بعض التفاعلات الكيميائية مثل توليد هيدريدات الغازات المتطايرة *volatile gaseous hydrides* لبعض العناصر مثل الزرنيخ، والسيلينيوم، والأنتيموان، والقصدير عن طريق اضافة مادة مرجعة، أو على بعض الخصائص الكيميائية مثل ظاهرة التسامي لتقدير بعض العناصر مثل الزئبق والتي يتحول فيها العنصر إلى بخار بدون تسخين سواء باللهب أو بالأفران الكهربائية.

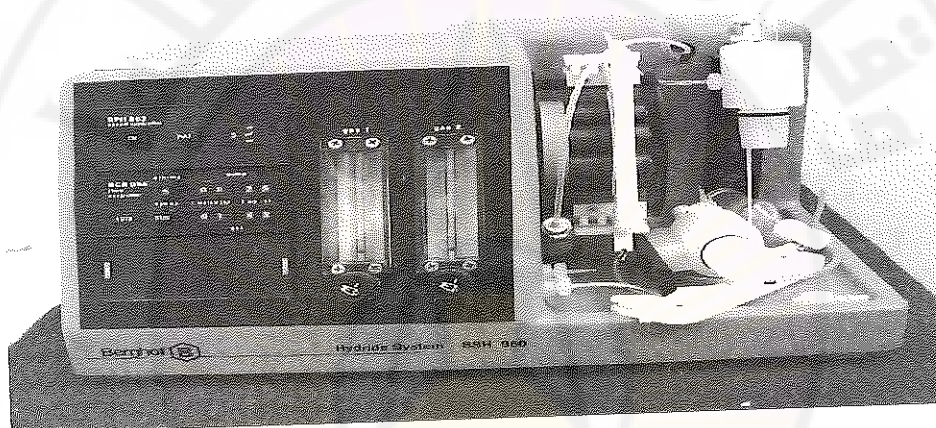
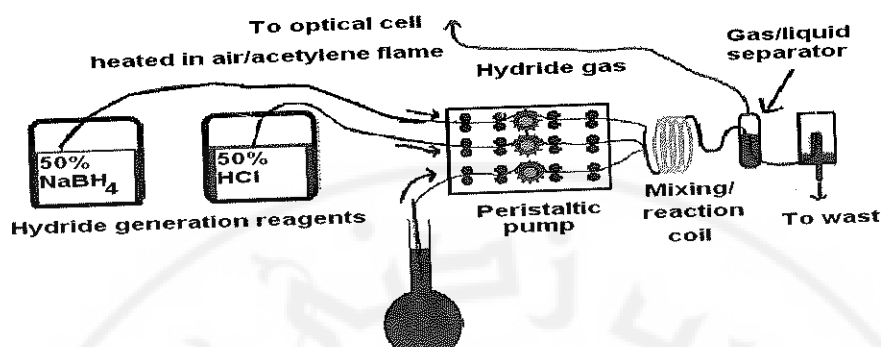
أولاً- استخدام الأفران الكهربائية *Graphite furnace method* وهي طرائق أكثر حساسية من استخدام اللهب حيث يصل فيها التقدير إلى حدود تراكيز بالجزء في البليون ppb ، وهنا توضع العينة في أنبوبة من الغرافيت داخل الفرن الكهربائي حيث يتم تبخيرها حتى الجفاف وحرقتها وتحويلها إلى الحالة الذرية وهنا يكون نسبة الذرات التي تتبخر وتحلل وتصبح جاهزة لامتصاص الطاقة أكبر مما هو في حالة اللهب المباشر مما يجعل هذه الطريقة مناسبة لتقدير التراكيز الضئيلة من العناصر ، وفكرة التقدير هنا ماثلة تماماً لما يحدث في حالة اللهب المباشر ما عدا أن الفرن هنا هو الذي يقوم بتحويل محلول العينة الى ذرات بدلاً من اللهب المباشر (الشكل 5-3).



الشكل (3-5): استخدام الأفران الكهربائية

ثانياً- استخدام طريقة توليد الهيدريد *Hydride Generation method*

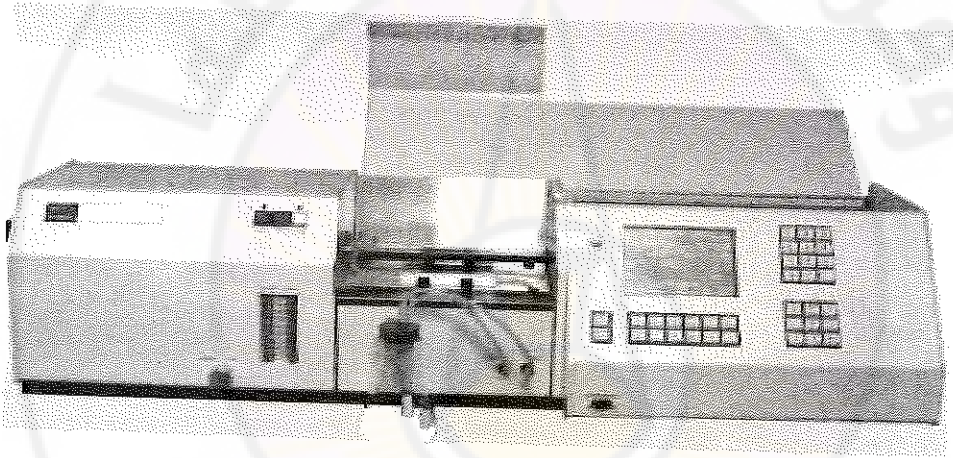
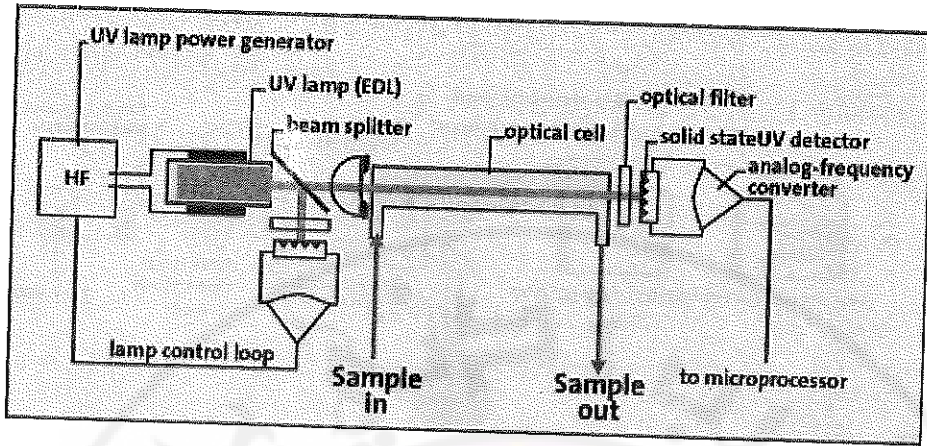
وهي طريقة قديمة تستخدم في جهاز الامتصاص الذري للعناصر لأخذ عينة كبيرة وفصل هيدريدات الغازات المتطايرة *volatile gaseous hydrides* لبعض العناصر، مثل:- الزرنيخ، والسيلينيوم، والأنتيموان، والقصدير، وهنا يتم إضافة مادة مرجعة مثل مادة بوروهيدريد *borohydride* أو مادة ليشيوم - ألنيوم هيدريد إلى حجم كبير من العينة وحمل الهيدريد المتطاير إلى رأس الموقد في وحدة الامتصاص الذري للعناصر وتلك العملية تُسمى توليد الهيدريد ويُسمى الجزء الذي يجري فيه هذا التفاعل الكيميائي مولد الهيدريد (شكل 4-5).



الشكل (5-4): طريقة توليد الهيدريد

ثالثاً- استخدام طريقة البخار البارد *Cold vapor method*

وهي طريقة كيميائية تستخدم في تقدير عنصر الزئبق، تعتمد على ظاهرة التسامي لهذا العنصر حيث يتحول فيها الزئبق من الصورة السائلة إلى البخارية مباشرة. وفيها يتم عزل بخار الزئبق الذري من محاليل العينة المائية. فيستخدم كلوريد القصديري كمادة مرجعة لتحرير الزئبق من المحلول كما يُستخدم غاز الأرجون أو الهواء لغسل البخار الذري وامتصاصه خلال خلية من الكوارتز محمولة على رأس الموقد في جهاز الامتصاص الذري (الشكل 5-5).



الشكل (5-5): استخدام طريقة البخار البارد

وعموماً فإن تحليل العناصر - بصرف النظر عن الطريقة المستخدمة - سواء باللهب المباشر، أو بطرائق لا يُستخدم فيها اللهب مثل الفرن الكهربائي أو التسامي، يتم عن طريق:

- تحضير محلول قياسي محض للعنصر *standard solution* .
- تحضير سلسلة تراكيز في مدى معين في حدود الجزء في المليون في حالة استخدام اللهب المباشر أو في حدود الجزء في البليون في حالة استخدام الفرن وتحضير العينة في صورة محلول مائي محض (مثلاً محلول 10% حمض الآزوت مذاباً في ماء مقطر ومنزوع الأيونات .

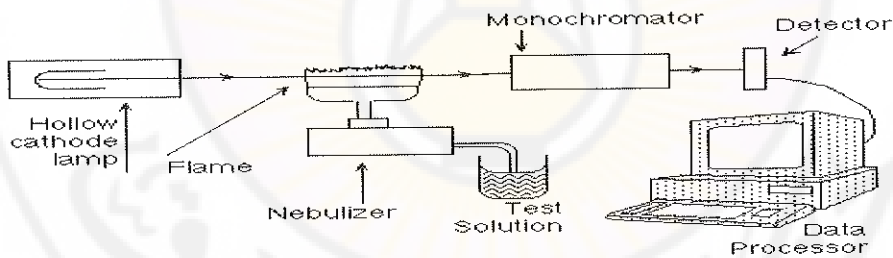
- يتم إدخال الشاهد الخاص بالمحلول القياسي ثم المحلول القياسي للعنصر إلى الجهاز .
- يتم بعد ذلك إدخال الشاهد الخاص بالعينات ثم محلول العينات المطلوب تقدير تركيز العنصر نفسه فيها إلى الجهاز عن طريق إدخال أنبوبة سحب المحلول المتصلة بالجهاز في داخل المحلول المراد قياسه حيث يسحب جزء من المحلول ويحول إلى رذاذ ثم يخلط الرذاذ مع الغازات وهكذا.

5-3- أنواع مطياف الامتصاص الذري للعناصر:

5-3-1- مطياف الامتصاص الذري أحادي الحزمة الضوئية *Single beam AAS*

وتعتمد القياسات في مطياف الامتصاص الذري أحادي الحزمة الضوئية على مرور شعاع منفرد على العينة في اللهب.

ومن عيوب هذا المطياف أن القراءات تتأثر بأي أخطاء أو أي تذبذب يحدث في مصدر الضوء. وللتغلب على هذا التذبذب في شدة الضوء يتم تسخين مصباح الكاثود قبل بدء القياسات ولكن ذلك يؤثر أيضاً في العمر الافتراضي لمصباح الكاثود (الشكل 5-6)

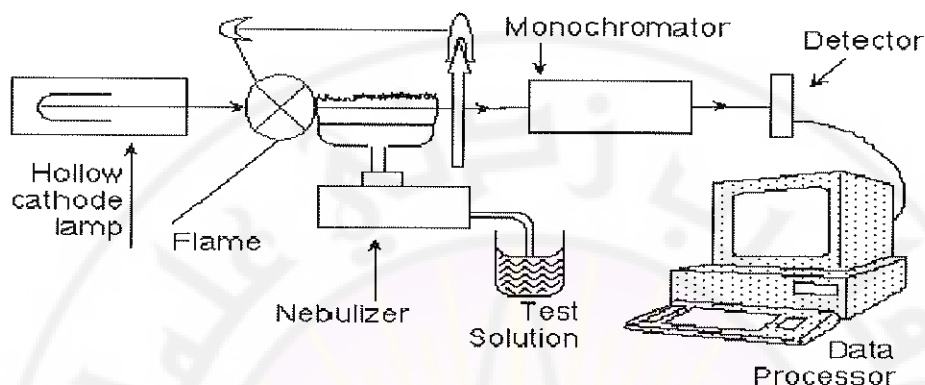


الشكل (5-6): مطياف الامتصاص الذري أحادي الحزمة الضوئية

5-3-2- جهاز الامتصاص الذري ثنائي الحزمة الضوئية *Double beam AAS*

تعتمد القياسات في جهاز الامتصاص الذري ثنائي الحزمة الضوئية على أن الأشعة الناتجة من مصدر الضوء تنقسم إلى جزئين، جزء من الشعاع يمر على العينة في اللهب *sample*

beam ، وجزء آخر من الشعاع يدور حول اللهب و لا يمرُّ به *Reference beam* ويستخدم هذا الشعاع المرجع كدليل على شدة مصدر الضوء (الشكل 5-7).



الشكل (5-7): مطياف الامتصاص الذري ثنائي الحزمة الضوئية

ويتميز مطياف الامتصاص الذري ثنائي الحزمة عن المطياف أحادي الحزمة الضوئية فيما يلي:-

1- أنَّ القراءة الناتجة في حالة الجهاز ثنائي الحزمة الضوئية *double beam* عبارة عن نسبة بين شدة الشعاع الذي يمرُّ على العينة *sample beam* والشعاع المرجع *reference beam* وذلك يعني أنَّ التذبذب في شدة مصدر الضوء لا يؤثر في القراءات في أجهزة *double beam* . بينما في حالة مطياف أحادي الحزمة الضوئية *single beam* فإنَّ القراءة تعطي شدة الشعاع المنفرد والتي تتأثر بأيِّ تذبذب في مصدر الضوء.

وقمتاز الأجهزة ذات النظام الثنائي أيضا بأنَّها أكثر دقة حيث يمكن التخلص من التداخلات الطيفية عن طريق إضافة كمية مناسبة من المواد المتداخلة في كلا الوعاءين.

- 2- أن صفر الجهاز والذي نضبط عليه قراءة الشاهد *blank* يكون أكثر ثباتاً ، وذلك لأن التذبذب في شدة مصدر الضوء لا يؤثر في القراءات.
- 3- لانتاج إلى تسخين مصباح الكاثود في أجهزة الامتصاص الذري ثنائي الحزمة الضوئية قبل بدء القياسات كما يحدث في المطياف الأحادي الحزمة مما يطيل من العمر الافتراضي لها.

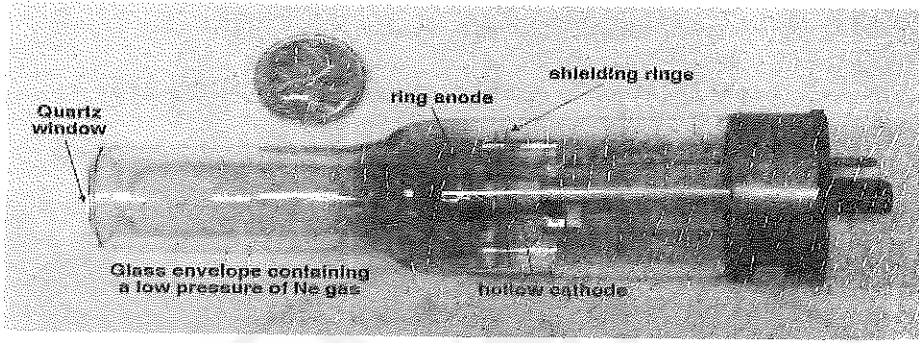
5-4- مكونات مطياف الامتصاص الذري:

يتكون مطياف الامتصاص الذري للعناصر من الوحدات الأساسية التالية:-

1- مصدر الضوء *Light Source*

مصدر الضوء في مطياف الامتصاص الذري هو مصباح الكاثود الأجويف *Hollow Cathode Lamp* ، وهي تعطي طيفاً في المدى $190 - 800 \text{ nm}$ ، كما أن كل عنصر له مصباح خاص به تمثل مصدر للضوء، ويشع مصدر الضوء الطيف الذري للعنصر المراد تقديره ويُسمَّى مصدر الضوء باسم العنصر نفسه، أي مصباح الرصاص يستخدم لتقدير عنصر الرصاص. ومصباح النحاس تستخدم لتقدير عنصر النحاس وهكذا.

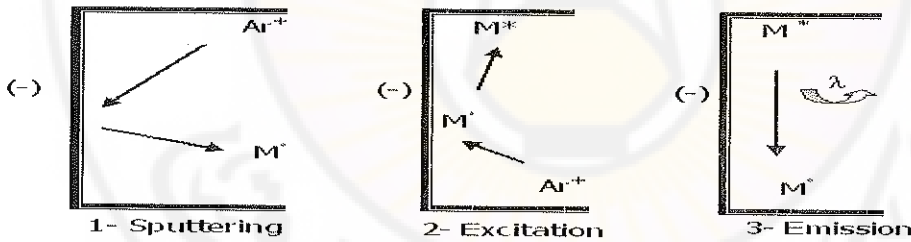
ويتكون مصباح الكاثود - كما هو موضح بالرسم (الشكل 5-8) - من أنبوبة زجاجية مفرغة تحت ضغط يصل إلى 2 mm Hg ، وهذه الأنبوبة تُمَلَأُ بغاز خامل مثل النيون أو الأرجون، ويوجد في أحد طرفيها نافذة يمرُّ منها الضوء وعند الطرف الآخر يوصل التيار الكهربائي حيث ينتهي هذا الطرف بسلكين من التنغستين أحدهما يعمل أنود والآخر يعمل كاثود وهو متصل بأسطوانة مفرغة ومغطاة بطبقة من المعدن (نحاس - قصدير - نيكل أو أي عنصر آخر).



الشكل (5-8): مصباح الكاثود الأجوف *Hollow Cathode lamp*

ويمكن استخدام مصباح لأكثر من عنصر وتُسمى *Multi-element lamp* ، والمصابيح التي تستخدم لعنصر واحد فقط *single element* تكون أفضل في الاستخدام لأنها أرخص في الثمن، وإذا تلف المصباح لأي سبب من الأسباب يكون لعنصر واحد فقط مما يسهل شراء غيرها.

ويصدر الضوء من المصباح على ثلاث مراحل كما هو موضح بالشكل (5-9) وهي :



الشكل (5-9): مراحل إصدار الضوء

أولاً- مرحلة التهييج *sputtering* :

عند توصيل التيار الكهربائي يحدث فرق في الكمون بين الأنود والكاثود فينتج عنه تأين لبعض جزيئات الغاز الخامل الموجود داخل اللمبة.

ثانيا- مرحلة الاثارة *excitation* :

تنجذب أيونات الغاز الخامل الموجبة إلى سطح الكاثود المحمل بشحنة سالبة وتصطدم به وتنشط بعض ذرات العنصر التي تعمل كطبقة تغطي سطح الكاثود.

ثالثا- مرحلة الإصدار *emission* :

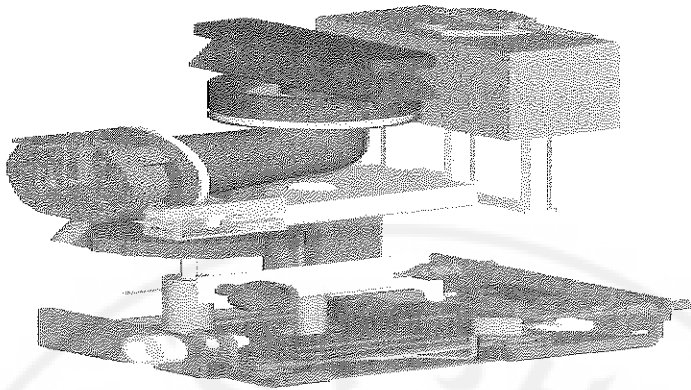
بعض ذرات العنصر المنشطرة من سطح الكاثود تكون مثارة وبالتالي تعود تلقائياً إلى حالة الاستقرار ويصدر منها أشعة لها التردد والطول الموجي نفسه الخاص بطيف العنصر المراد قياسه. يمتص جزء من هذه الأشعة عند مرورها على ذرات العنصر في اللهب ويقاس تركيز هذه الذرات بمقدار كمية من الطاقة الممتصة.

العوامل التي تؤثر في كفاءة تشغيل المصباح:

- 1- يتم تشغيل اللبنة باستخدام تيار مباشر *DC* لا يزيد عن (20-30) مللي أمبير ويمكن تشغيل المصباح لمدة 6 أشهر أو لفترة اضاءة اجمالية 5000 ساعة، وبما أن التشغيل ينتج عنه ازالة أو تآكل جزء من الكاثود، فإن المصباح يستهلك بعد فترة، ويتوقف معدل استهلاك المهبط على مقدار شدة التيار المستخدم، وعلى نوع العنصر - حيث إن العناصر الطيارة يكون فيها استهلاك المهبط بمعدل أعلى.
- 2- عدم تشغيل المصباح لفترات طويلة يؤدي إلى تلفها، لأنه يحدث ادمصاص للجزيئات الغاز على الجدار الداخلي الخاص بالمصباح، وبالتالي لا يحدث تأين لغاز الأرجون أو النيون المالح عند التشغيل.

2- وحدة مكونات العينة *Sample compartment*

- يتم تقدير العنصر في صورة بخار ذري، ليحدث للعينة إرجاع فتصبح جسيمات ذرية متعادلة ثم تتبخر وتتفرق في حزمة الأشعة.
- وتتكون وحدة مكونات العينة من بخاخ، وموقد، ولهب كما هو موضح في الشكل (5-10).



الشكل (5-10): وحدة مكونات العينة .

3- المرذاذ *Nebulizer* :

وظيفة المرذاذ *nebulizer* هي سحب محلول العنصر المطلوب تقديره وتحويله إلى رذاذ دقيق، ويمكن أن يسحب حجم من العينة حوالي $3-4 \text{ ml/min}$ مما يجعل الاستجابة سريعة وتظهر القراءة بعد ثانية واحدة فقط من عملية السحب .

ويصنع المرذاذ من مادة غير قابلة للتآكل حيث إنّ العينات تحتوي على أحماض ناتجة عن عملية الهضم وكذلك أحماض مستخدمة في تمديد العينات وإذابتها ، ويتم سحب العينات خلال أنبوبة شعرية توضع في المحلول تحت تأثير ضغط الهواء الى داخل غرفة خلط الغازات بالموقد وتكون العينة في صورة رذاذ دقيق ويصرف بقية الرذاذ المتبقي الى الخارج من فتحة أسفل المرذاذ *nebulizer* أو يتم تكسيدها الى حبيبات أدق لزيادة حجم العينة المستخدمة في القياس التي لا تزيد عن 10% من الكمية المستخدمة من العينة.

ومن أهم عيوب المرذاذ حدوث انسداد في الأنبوبة الشعرية بسبب وجود أيّ رواسب في العينة، لذلك يجب الترشيح والتأكد من تجانس العينة.

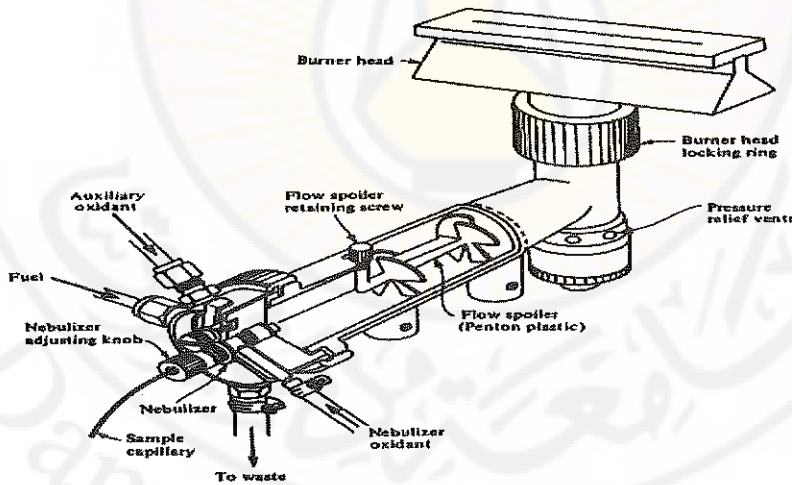
4 الموقد *burner* :

ويوجد نوعان من الموقد *Burner* وهما:

1- الموقد ذو المزج المبكر *Pre-mix type*

2- الموقد ذو الاختلاط المتأخر *non-premixed burner*

لا يختلط فيه الغاز المؤكسد بغاز الوقود إلا عند قاعدة اللهب . حيث يتسرب كل غاز على حده وفي انبوبة منفصلة ويلتقيان عند قاعدة اللهب يستعمل فقط مع طريقة الاصدار الذري. ويكون اللهب الناتج عن الموقد ذو الاختلاط المبكر بكونه أكثر هدوءً وتجانساً من ذلك الناتج عن الموقد ذو الاختلاط المتأخر. ولذلك يُعدُّ النوع الأول الأكثر استخداماً . ويتمُّ خلط كل من العينة والوقود والمادة المؤكسدة في النوع الأول - الموقد سابق الخلط - قبل الوصول إلى اللهب في غرفة خلط الغازات (الشكل 5-11)، حيث يتمُّ سحب المحلول داخل المرذاذ ويدفع في صورة رذاذ دقيق في غرفة خلط الغازات التي تحتوي على فتحتين أحدهما يدخل منها الوقود، والأخرى العامل المؤكسد لحدوث الاشتعال، ويدفع تيار الغاز حبيبات الرذاذ معه إلى رأس الموقد *Burner head* فيتمُّ الاشتعال والاحتراق، ويتمُّ تحويل العنصر إلى ذرات. ويصنع رأس الموقد من مادة غير قابلة للتأكسد في درجات الحرارة العالية.



الشكل (5-11): طريقة خلط العينة والوقود والمادة المؤكسدة

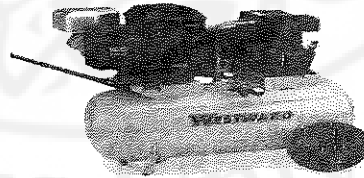
5. اللهب Flame :

يشترط في أجهزة *flame atomic absorption* أن تكون حرارة الشعلة 2000 k أو أكثر ولهذا يتم إشعال الغاز مع عامل مؤكسد، مثل الهواء، أو أكسيد النتروجين (N_2O)، أو الأكسجين مخلوطاً مع النتروجين أو الأرجون.

ويوجد عدة مخاليط من الغازات تعطي لهباً ذا درجات حرارة مختلفة تتناسب وخواص العناصر تحت التقدير للحصول على أعلى حساسية من المحلول المستخدم في القياس (جدول 5-1).
جدول (5-1): مزائج الغازات المستخدمة في تكوين اللهب ودرجات الحرارة المقابلة لكل خليط منها.

<i>Fuel gas</i>	<i>Oxidant gas</i>	<i>Temperature</i>
<i>Acetylene</i>	<i>Air</i>	2300 °C
<i>Acetylene</i>	<i>Nitrous oxide</i>	2900 °C
<i>Hydrogen</i>	<i>Air</i>	2200 °C
<i>Hydrogen</i>	<i>Nitrous oxide</i>	2900 °C
<i>Propane</i>	<i>Air</i>	1900 °C
<i>Propane</i>	<i>Nitrous oxide</i>	3000 °C

ويجب مراعاة ضبط سرعة سريان غاز الاشتعال والغاز المؤكسد حيث يكون أحيانا معدل سريان غاز الاشتعال هو الأعلى ، وأحيانا أخرى يكون سريان الغاز المؤكسد هو الأعلى. ويمكن استخدام الأسيتيلين التجاري كغاز اشتعال *Commercial grade acetylene* ، كما يمكن استخدام الهواء المدفوع من مضخة (الشكل 5-12) ، أو من خلال أسطوانة بها هواء مضغوط كغاز مؤكسد.



الشكل (5-12): مضخة دفع الهواء وعدادات ضبط سرعة الغازات

ويُعدُّ مزيج الهواء مع الأسيتيلين *Air-Acetylene* هو أفضل أنواع المزائج حيث يعطي درجة حرارة لهب مناسبة لتقدير حوالي 39 عنصر .

عند استخدام غاز الأسيتيلين كوقود في جهاز طيف الامتصاص الذري يجب مراعاة مايلي:

- عدم انخفاض المخزون في أسطوانة غاز الأسيتيلين عن $5 \text{ Kg} / \text{cm}^2$ وبخاصة إذا استخدمنا غاز الأسيتيلين التجاري المستخدم في اللحام. لأنه غالباً يكون مخلوطاً بالأسيتون، مما يقلل من دقة النتائج، فعند انخفاض الضغط يخرج الأسيتون مخلوطاً مع الأسيتيلين، وبالتالي يؤثر الأسيتون في بعض الوصلات في الجهاز والمصنوعة من المطاط .

- عدم زيادة ضغط غاز الأسيتيلين الخارج من الاسطوانة عن $0,8:1 \text{ Kg/cm}^2$ حتى لا يحدث تحلل للغاز يعقبه انفجار.

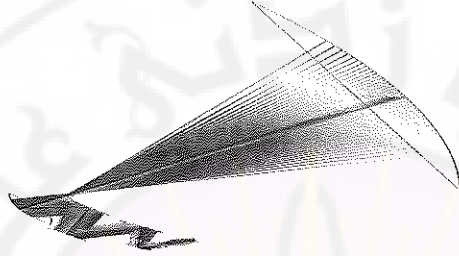
وبصفة عامة المواصفات القياسية لأسطوانة الأسيتيلين هي:

- سعة الأسطوانة حوالي 8500 لتر
- الضغط الابتدائي للغاز حوالي 17 Kg/cm^2 ولا يتم تشغيلها إذا انخفض الضغط الى 5 Kg/cm^2 .

يُستخدم مزيج غاز أكسيد النتروجين مع الأسيتيلين في تقدير العناصر التي تحتاج الى حرارة عالية مثل الفوسفور والكالسيوم والسيليكون والألمنيوم، حيث إنَّ هذه العناصر تكون ثابتة عند درجة الحرارة التي يوفرها مزيج الهواء مع الأسيتيلين (2300°C) ولكن عند رفع درجة الحرارة الى 2900°C يسهل تفكك ذرات هذه العناصر وتحويلها الى الصورة الذرية المستقرة. أمَّا تقدير العناصر باستخدام الفرن الكهربائي فإننا هنا لانتاج إلى غاز أسيتيلين أو أكسيد النتروجين أو إلى الهواء لأننا لانتاج الى لهب، ولكن نحتاج فقط الى غاز الأرجون لعمليات التبريد حيث إنَّ حرق العينات يتم في الفرن الكهربائي بعد سحبها بطريقة أوتوماتيكية بواسطة *auto sampler* .

6- قاطع الضوء Chopper :

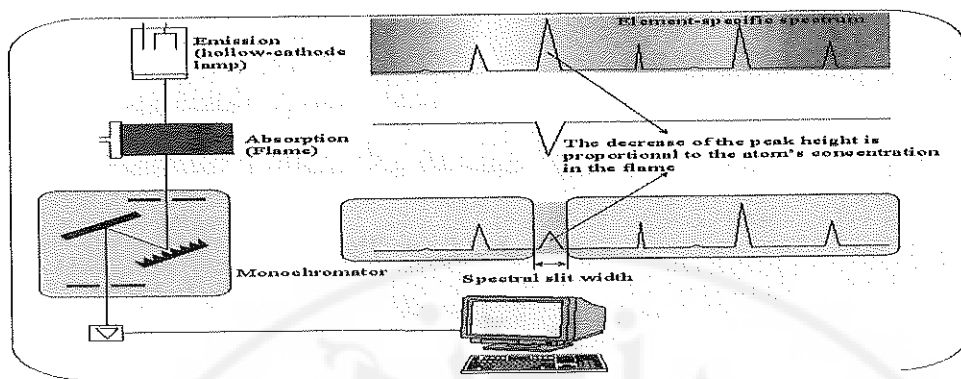
يقوم بالتحكم في مرور الأشعة *modulate the radiation source* حيث يمنع ثم يسمح بمرور الأشعة الناتجة من مصدر الضوء الى اللهب بسرعة ثابتة على التوالي (*switched on and off*) ، مما يؤدي إلى تكبير الأشعة الناتجة من مصدر الضوء في فترة السماح بمرور هذه الأشعة وعدم السماح بمرور الضوء الصادر من اللهب في فترة الظلام الشكل (5-13).



الشكل (5-13): قاطع الضوء Chopper

7- ناخب الأطوال الموجية Monochromators :

يستخدم مفرق الشبكة في مطياف الامتصاص الذري لتمييز الأطوال الموجية الصادرة من مصدر الضوء والمارة باللهب وذلك للسماح فقط بمرور الأطوال الموجية المطلوبة دون مرور الموجات الأخرى لتصل إلى كاشف الأشعة حيث تدخل الحزمة الضوئية الصادرة من اللبنة والمارة باللهب من فتحة دخول مفرق الشبكة فتصل الى مرآة عاكسة لتعكس الحزمة الضوئية على مفرق الشبكة التي تعمل على تفريق وتمييز الموجات الساقطة عليها ثم تعكسها على مرآة عاكسة أخرى موضوعة بزاوية معينة بحيث تسمح فقط بمرور الأطوال الموجية المرغوب فيها من فتحة الخروج الى كاشف الأشعة (الشكل 5-14).



الشكل (5-14): ناخب الأطوال الموجية في مطياف الامتصاص الذري **monochromator**

8- كاشف الأشعة *Detector*

تُستخدم أنابيب تكبير الضوء *photomultiplier tube* للكشف عن شدة الشعاع الساقط عليها وذلك بتحويلها إلى تيار كهربائي يعتمد في شدته على شدة الضوء الساقط على الخلية الضوئية. ثم يتم تكبير التيار الكهربائي الناتج من الخلية الضوئية ويحول إلى قياسات تدلُّ على مقدار امتصاص العينة من الضوء *Absorbance* على شاشة رقمية تتراوح قراءتها بين 0.000 – 1.999 على أساس قانون *Beer* ، وفي الأجهزة الحديثة تحول القراءة مباشرة إلى تركيز العنصر في العينة معبراً عنها بوحدات *mg/liter (ppm)*

5-5- التقدير الكمي *Quantitative analysis* بواسطة مطياف الامتصاص الذري

عندما يمر شعاع ضوئي شدته (I_0) على اللهب أثناء احتواءه على العنصر المراد تقديره فإنَّ جزءاً من الشعاع يمتص *absorbed* وجزءاً آخر يمر *transmitted* . يُعبَّر عن الجزء الممتص من الشعاع بالنسبة المئوية للامتصاص *% Absorption* ويمكن التعبير عن ذلك رياضياً باستخدام قانون بير - لامبرت *Lambert Beer's law* :

$$\begin{aligned} \text{Absorbancy } (A) &= \text{Log } (I_0 - I) \\ &= \text{Log } 100 / T\% = \text{Log } 100 - \text{Log } T\% \\ (A) &= 2 - \text{Log } \% T \end{aligned}$$

حيث : A - تعبر عن الامتصاص

I_0 - شدة الشعاع الساقط من مصدر الضوء

I - شدة الشعاع النافذ إلى أنابيب تكبير الفوتونات PMT

$$A = 2 - \log T\%$$

$$CL = K$$

حيث : K - معامل الامتصاص ويتوقف على نوع العنصر المراد تقديره.

L - طول مسار الضوء في اللهب (flame)

C - تركيز العنصر.

يمكن تمثيل العلاقة بين الامتصاص وتركيز العنصر المراد تقديره في صورة معادلة خط مستقيم وتوقعها بيانياً (الشكل 5-15).

$$A = 2 - \log T\%$$

وعندما يحدث امتصاص كامل لشدة الضوء الساقط فإن النفاذية تكون صفراً

$$\log T\% = \text{zero}$$

$$A = 2 - \log \text{zero}$$

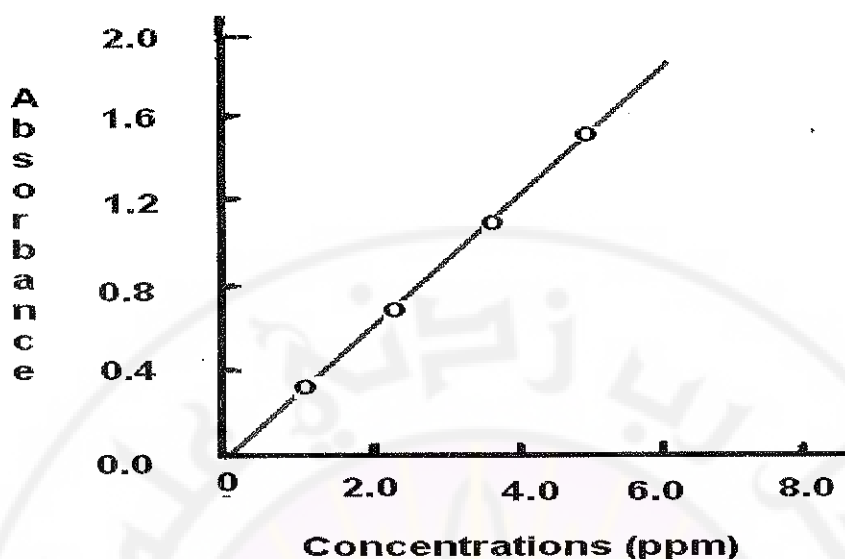
$$A = 2 = KCL$$

توقع A على محور العينات بحد أقصى 2 أي عندما يحدث امتصاص كامل للضوء

الساقط، وتوقع C على محور السينات ويعبر عن التراكيز المختلفة للعنصر المراد قياسه

بوحدة ppm ويجب أن تقع القراءات في خط مستقيم حتى ينطبق عليها صورة معادلة

الخط المستقيم.



الشكل (5-15): العلاقة بين الامتصاص و تركيز العنصر المراد تقديره

5-6- الحساسية Sensitivity

هي تركيز العنصر المراد تقديره في المحلول بوحدة (mg / L) والذي يمتص ما يوازي 1% من الأشعة الآتية من منبع الضوء الخاص بالعنصر.

أو هي تركيز العنصر (mg / L) الذي يعطي امتصاصية تساوي 0.0044 تبعاً لقانون *Lambert – Beer*:

$$A = \text{Log } 100 - \text{Log } T\% \quad (1)$$

$$A\% = 100 - T\%$$

$$T\% = 100 - A\%, \quad A\% = 1$$

$$T\% = 100 - 1 = 99 \quad (2)$$

من (1) و (2) نحصل على الامتصاصية A :

$$A = \text{Log } 100 - \text{Log } 99 = 2 - 1.9956 = 0.0044$$

وفي النهاية يمكن القول إنَّ الحساسية *sensitivity* هي التركيز الذي يقابل امتصاصية قدرها 0.0044 أو نسبة مئوية للامتصاص قدرها 1 % من الشعاع الوارد.

5-7- حد الكشف *Detection Limit*

هو أصغر تركيز من العنصر يمكن كشفه بمستوى *confidence level* قدره 95% أو هو أصغر تركيز يعطي إشارة مميزة عن الـ *back ground noise* تعادل ضعف قيمة تقلبات قراءة المشاهد على الجهاز (*signal to noise ratio*) أو هي تركيز العنصر الذي يعطي امتصاصية تساوي مثلي قيمة الانحراف القياسي لسلسلة من القياسات عند مستوى ثقة 95%.

5-8- الاحتياطات الواجب اتباعها عند استخدام وتداول العينات للتحليل باستخدام جهاز الامتصاص الذري للعناصر:

إنَّ تلوث العينات أو فقد جزءٍ منها أثناء الكشف يُعدُّ هاماً جداً خاصة عند تحليل تراكيز ضئيلة منها. ومن مصادر تلوث العينات في معامل التحليل:

- 1- الأتربة والغبار *dust* الموجودة في هواء المعمل
- 2- الشوائب *impurities* الموجودة في الكيماويات المستخدمة في التحضير
- 3- الشوائب والأتربة الموجودة على الأجهزة الموجودة بالمعمل
- 4- في حالة العينات السائلة فإنَّ الأوعية التي توضع فيها العينات *sample containers* يمكن أن تسبب خطأً في القياس، وقد يكون هذا الخطأ بالزيادة *positive error* أو بالنقص *negative error* حيث يمكن أن يحدث انتقال للملوثات من الجدار الداخلي للأوعية إلى محلول العينات فيزيد التركيز أو العكس قد يحدث امتزاز لبعض العناصر من محلول العينات على جدار أوعية العينات.

5- يمكن استخدام أوعية العينات *sample bottle* المصنوعة من زجاج السيليكا *borosilicate glass* أو من البولي ايثيلين *polyethylene* أو من البولي برويلين *polypropylene* أو من التيفلون *Teflon* وذلك بعد تنظيفها على النحو التالي:

- غسلها جيداً بالماء العادي والصابون .
- غسلها بمحلول من حمض الآزوت والماء العادي بنسبة 1:1 .
- غسلها بمحلول من حمض كلور الماء والماء العادي بنسبة 1:1 .
- غسلها بماء مقطر منزوع الأيونات .
- يمكن استخدام حمض الكروم في الغسيل لازالة المتبقيات العضوية من الزجاج ولكن يجب الغسيل جيداً بالماء للتخلص من آثار الكروم وخاصة اذا كنا نرغب في تقدير عنصر الكروم في العينات.

9-5- تحضير المحاليل القياسية *Preparation of standard solution*

يتم التحضير باستخدام معادن عالية النقاوة أو أكاسيدها أو أملاح المعادن النقية باستخدام ماء مقطر منزوع الأيونات وحمض الآزوت أو حمض كلور الماء بعد تقطيرها وينصح بتجنب حمض الكبريت والفوسفور. وعموماً تُستخدم الآن حموض عالية النقاوة دون الحاجة إلى تقطيرها.

يتم تحضير تركيز 1000 ppm من العنصر المراد تحليله ، ويمكن استخدام المحاليل القياسية المحضرة تجارياً .

يتم تجهيز محاليل قياسية للمعايرة *Calibration standards* بتمديد تركيز المعدن الأصلي عند وقت التحليل ويجب أن يتم ذلك عند كل تحليل ويهمل ما يتبقى من تلك المحاليل الممددة للمعايرة ولا تستخدم في المرة التالية للتحليل.

يجب تحضير محلول الشاهد *blank solution* وعلى الأقل أربعة تراكيز متدرجة التمديد في المدى المناسب للقياس وهو المدى الخطي أي الذي يكون فيه علاقة طردية بين التركيز والامتصاصية.

مثال: لتحضير محلول قياسي من الكالسيوم في المدى المسموح به لقراءات الجهاز. يُستخدم ملح كربونات الكالسيوم ويذاب في أقل كمية من حمض HCl لتحضير تركيز 1000 ppm على أساس الكالسيوم فيلزم 2.5 g من كربونات الكالسيوم نحلها في لتر واحد من الماء المقطر.

ولتحضير محلول بتركيز (10 ppm) من الكالسيوم في حجم (500 ml) نطبق العلاقة التالية :

$$1000\text{ ppm} \times V_{ml} = 10\text{ ppm} \times 500\text{ ml}$$
$$V_{ml} = 5\text{ ml}$$

أي يُؤخذ (5 ml) ويُمدد الى (500 ml) لتعطي (10 ppm) ، ثم نحضّر منها سلسلة التراكيز المطلوبة وهي : $(1, 2, 4, 5\text{ ppm})$ في (100 ml) .

وكلّ عنصرٍ من العناصر له مدى من التراكيز التي تكون فيها الاستجابة خطية في حالة القياس بطريقة اللهب وفي حالة القياس بالأفران الكهربائية وكذلك حدود التعيين تختلف في كلّ طريقة (جدول 5-2) .

جدول (5-2): الحساسية وحدود التقدير للعناصر باستخدام جهاز طيف الامتصاص الذري.

Metal	Flame technique			Furnace technique		
	Limit Det. Mg/L (ppm)	Sensit. mg/L (ppm)	Optimum Concentration range mg/L (ppm)	Det. Limit μg/L (ppb)	Optimum Concentration range μg/L(ppb)	
Al	0.1	1	5 - 50	3	20 - 200	
Sb	0.2	0.5	1 - 40	3	20 - 300	
Ba	0.1	0.4	1 - 20	2	10 - 200	
Cd	0.005	0.025	0.05 - 2	0.1	0.5 - 10	
Co	0.05	0.2	0.5 - 5	1	5 - 100	
Cu	0.02	0.1	0.2 - 5	1	5 - 100	
Fe	0.03	0.12	0.3 - 5	1	5 - 100	
Pb	0.1	0.5	1 - 20	1	5 - 100	
Mg	0.001	0.007	0.02 - 0.5	-	-	
Mn	0.01	0.05	0.1 - 3	0.2	1 - 30	
Hg	0.0002	-	0.00 - 0.01 02	-	-	
Ni	0.04	0.15	0.3 - 5	1	5 - 50	
K	0.01	0.04	0.1 - 2	-	-	
Se	0.002	-	0.00 - 0.02 2	2	5 - 100	
Ag	0.01	0.06	0.1 - 4	0.2	1 - 25	
Na	0.002	0.015	0.03 - 1	-	-	
Sn	0.08	4	10 - 300	5	20 - 300	
Zn	0.005	0.02	0.05 - 1	0.05	0.2 - 4	

5-10- خطوات العمل العامة General Procedure

1. نختار مصباح الكاثود المناسب للعنصر المطلوب تقديره.
2. يسخن المصباح على الأقل 15 دقيقة في حالة الأجهزة أحادية الحزمة أو يمكن استخدامها مباشرة في حالة أجهزة ثنائية الحزمة.
3. يتم ضبط الجهاز بتحديد طول الموجة المستخدم وتحديد اتساع الفتحة التي تخرج منها حزمة الأشعة وضبط شدة التيار للمصباح على حسب توصيات الشركة المصنعة للمصباح.
4. ضبط سرعة سريان الغاز في الموقد والمرذاذ لكي نحصل على أعلى نسبة امتصاص مع ثبات القراءات.

5. نرسم المنحنى القياسي *calibration curve* الذي يربط العلاقة بين التركيز والامتصاصية باستخدام المحاليل القياسية.

6. يتم قياس العينة وتعيين تركيزها مع إدخال المحاليل القياسية للتعين بعد كل عدد من العينات للتأكد من ثبات الجهاز.

5-11- تجهيز العينات للتحليل بواسطة مطياف الامتصاص الذري :

عند تقدير التركيزات الضعيفة من المعادن فإنه يجب الحذر من حدوث تلوث للعينات أو حدوث فقد في العينات، ولذلك فإن جمع العينات ومعاملتها قبل التقدير غاية في الأهمية وتحتاج إلى دقة عالية.

عند تقدير مكونات ذائبة في العينة فإنه يجب ترشيح العينة بواسطة مرشح دقيق 0.45μ *membrane filter* بعد جمع العينات مباشرة ثم تخميض الرشاحة بواسطة محلول حمض الآزوت : الماء (1:1) حتى الوصول إلى رقم الحموضة $pH < 2$.

وعادة يكفي إضافة 3 ml من محلول حمض الآزوت : الماء (1:1) لكل لتر من العينة وذلك يكون كافياً لحفظ العينات وإذا تكون أي راسب بعد التخميض فإنه يجب إجراء عملية تهضيم للعينات.

عند تقدير معادن معلقة في العينات فإنه يجب أخذ حجم معلوم من العينة قبل إضافة أي شيء إليها ونرشحها ونأخذ الراسب المتبقي على المرشح ونجري له عملية تهضيم .

عند تقدير عينات صلبة مثل الخضروات أو الفواكه أو الحبوب أو غيرها يجب هرسها أو طحنها وتخفيفها في فرن كهربائي عند درجة 150°C لمدة 24 ساعة ثم إجراء عملية التهضيم.

وعموماً يوجد طريقتان للتهضيم:

1- عملية التهضيم الرطب أو التهضيم بالحموض :

1- توضع وزنة معينة (1-5 g) من العينة المراد تهضمها في كأس حجمه (250 ml) ثم

يضاف إليها (3 ml) من حمض الآزوت المركز ثم يغطى الكأس بزجاجة ساعة ويثم

التسخين الهادئ على سخان كهربائي.

2- ترفع درجة الحرارة تدريجياً لإتمام عملية التهضيم وعندما يصل المزيج إلى قرب

الجفاف نترك الكأس يبرد.

3- يُضاف (3 ml) أخرى من حمض الآزوت المركز ونغطي الكأس ونستمر في عملية

التسخين حتى انتهاء عملية التهضيم والتي تعرف بالحصول على محلول رائق ملون

بلون خفيف ويُسمى *light colored digestate*.

4- يتم التبخير حتى قرب الجفاف ويضاف (5 ml) من محلول حمض كلور الماء مع الماء

(1:1) ونجري عملية تدفئة لاذابة العينة المتبقية بعد التهضيم ثم يضاف ماء مقطر

منزوع الأيونات لأخذ كل العينة .

5- يتم الترشيح للتخلص من أي مواد غير ذائبة حتى لا يحدث انسداد في المرذاذ .

6- يتم ضبط حجم المحلول على حسب التركيز المتوقع في العينات إلى حجم (100

ml) أو (50 ml) أو أقل وبذلك تصبح العينة جاهزة للتحليل بواسطة جهاز طيف

الامتصاص الذري .

ويوجد مزائج للأحماض يمكن استخدامها في التهضيم بدلاً من حمض واحد مثل استخدام مزيج من حمض الآزوت المركز : حمض الكبريت المركز : حمض فوق الكلور المركز بنسبة (3 : 1 : 1) .

7- تؤخذ وزنة معينة من العينة ويضاف اليها حوالي (10 ml) من مزيج الأحماض في

كأس ويتم التسخين بواسطة سخان كهربائي على درجة ($110^{\circ}C$) لمدة ساعتين .

8- نرفع درجة الحرارة حتى ($250^{\circ}C$) لمدة (2-3) ساعة حتى الوصول الى محلول رائق

ملون بلون خفيف بحجم حوالي واحد مل .

9- يخفف المتبقي بواسطة محلول (10 %) من حمض الكبريت.

2- عملية التهضيم الجاف :

1- يؤخذ حوالي (5 g) من العينة وتوضع في بوتقة من البورسلان .

2- يضاف الى العينة (3-4) نقطة من حمض الآزوت المركز للمساعدة في عملية الترميد.

3- تتم عملية الترميد في فرن الترميد وذلك بزيادة درجة الحرارة تدريجياً حتى ($550^{\circ}C$).

4- تترك العينة داخل فرن الترميد على درجة ($550^{\circ}C$) لمدة (4) ساعات.

5- تترك العينة تبرد ويتم نقلها كيميا بواسطة محلول من حمض الآزوت (1 N).

6- يتم الترشيع. للتخلص من المواد غير الذائبة

7- يضبط حجم الراشح الى حجم (25 ml) أو (50 ml) بواسطة محلول حمض الآزوت

السابق وبذلك تصبح العينة جاهزة للتحليل.

بعض المعادن مثل الأنتيموان والزرنيخ والذهب والزرنيق والسيلينيوم والفضة تحتاج الى تحويلات معينة في عملية التهضيم.

5-12- طريقة الاستخلاص بالتعقيد *Chelation- extraction procedure*

تُستخدم هذه الطريقة لبعض المعادن عندما يكون تركيز المعدن ضئيلاً جداً لدرجة لا تسمح بتقديره أو عندما تحتوي العينات على مواد صلبة أخرى ذائبة فيها فإنَّ بعض ايونات المعادن يمكن تعقيدها *chelated* واستخلاصها من هذه العينات بمذيبات عضوية معينة.

يُستخدم مركب أمونيوم بيروليدين داي ثيوكريامات *Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate (APDC)* مذاباً في ميثيل أيزوبيوتانيل كيتون *methyl isobutyl ketone (MIBK)* كمادة معقّدة على نطاق واسع

وهذه الطريقة مفيدة في حالة تقدير عنصر الكروم *Cr* والرصاص *Pb* والفضة *Ag* والنحاس *Cu* والمنغنيز *Mn* والحديد *Fe* والكاديوم *Cd* والزنك *Zn*

أيضاً يمكن استخدام المشتق الحامضي له *APDC-ammonium pyrrolidine dithiocarbamic acid* مذاباً في الكلوروفورم ، وهو أفضل لأنه أكثر ثباتاً ويمكن حفظه في زجاجات عتمة اللون لعدة شهور داخل الثلاجة.

5-13- التداخلات الكيماوية أثناء التقدير *Chemical interference*

توجد مصادر عديدة تسبب التداخلات الكيماوية في جهاز الامتصاص الذري منها:

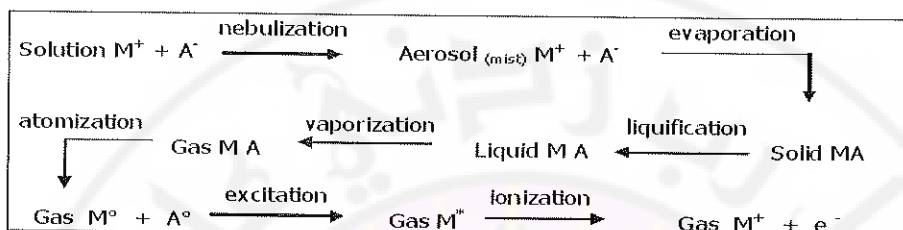
المصدر الأول- عمليات الحرق في اللهب *Flame process*

تبدأ عمليات الحرق في اللهب على النحو التالي:

- 1- يتحول محلول العنصر في اللهب الى رذاذ تحت تأثير سحبه بتيار من الهواء.
- 2- يخلط الرذاذ مع الغازات ويخرج من رأس الموقد إلى اللهب وفيه يحدث تخفيف للمحلول بتبخير الماء تاركاً العنصر في صورة ملح صلب.
- 3- يتحول الملح الصلب إلى سائل، ثم يتحول السائل إلى غاز، ثم يتفكك الغاز الى ذرات مستقرة A°, M°

4- بعد ذلك تمتص الذرات المستقرة الضوء فتتحول الى ذرات مثارة M^*

فاذا كانت حرارة اللهب أعلى من المطلوب فإن ذلك يؤدي إلى تحول بعض الذرات خطأ الى أيونات M^+ مما يؤثر في عملية التقدير (الشكل 5-16).



شكل (5-16) : عمليات اللهب .

من ذلك يتضح أنَّ العلاقة بين عدد الذرات في اللهب وتركيز العنصر في المحلول محكومة بعمليات اللهب السابق شرحها ، وعلى ذلك فإنَّ أيَّ مكون في العينة حدث له أي تأخير في أيَّ عملية من عمليات اللهب عن تلك التي تحدث في المحلول القياسي *standard solution* يحدث ما يُسمَّى بالتداخلات *interference* وبالتالي نحصل على قراءات خاطئة لتركيز العنصر.

المصدر الثاني- تداخل حامل العينة *Matrix interference*

ويحدث هذا التداخل في أثناء عملية تكوين الرذاذ *nebulization* ويأتي من ارتفاع في لزوجة الوسط في العينات عن المحلول القياسي أو تركيز المذيب مما يقلل من معدل سحب العينة من المحلول القياسي فتعطي قراءة أقل من الحقيقة ويمكن التغلب على هذا الخطأ بالتمديد .

المصدر الثالث- تكوين مركبات ثابتة *Stable compound formation*

تتكون مركبات ثابتة لا تتفكك على درجة الحرارة الناتجة عن استخدام مزيج الهواء مع الأسيتيلين وبالتالي يقل عدد ذرات العنصر التي تمتص الضوء الصادر من مصباح الكاثود

وبالتالي نحصل على قراءات أقل من الحقيقة ويحدث ذلك في خطوة التذير (atomization) في اللهب.

عند قياس الكالسيوم فإنه يتأثر بوجود الفوسفور الذي يتفاعل معه ويكون فوسفات الكالسيوم وهو مركب ثابت لا يتفكك عند درجة حرارة حرق الهواء - الأسيتيلين وبالتالي يقل تركيز الكالسيوم المتاح للتقدير في العينة قبل الحرق الى حوالي (80 %) من قيمته الحقيقية.

وللتغلب على هذا الخطأ يمكن اتباع أمرين:

1. استخدام مادة كلوريد اللانثانيوم عند تقدير الكالسيوم في وجود الفوسفور كونها مادة تقوم بتحرير الكالسيوم من الفوسفور فعند إضافتها بتركيز عالي يتحد كلوريد اللانثانيوم مع الفوسفور ويتحرر الكالسيوم والذي يتم تقديره.
2. استخدام لب يعطي درجة حرارة حرق عالية مثل مخلوط غازات أكسيد النتروجين - الأسيتيلين حيث إن درجة حرارته تصل الى (2900°C) مما يؤدي الى تفكك فوسفات الكالسيوم وتحرير الكالسيوم.

المصدر الرابع - تداخل الأيونات *Ionization interference*

يحدث تداخل الأيونات عند درجات الحرارة المرتفعة حيث نجد أن بعض ذرات المحلول لا تصل الى صورة ذرات مستقرة بل تحولها الى ذرات مثارة ثم الى أيونات وبالتالي لا يحدث امتصاص للضوء من مصباح الكاثود لأن الامتصاص يتوقف على عدد الذرات المستقرة وبذلك يقل الامتصاص.

ويمكن التغلب على ذلك باستخدام مزيج غازات يعطي درجة حرارة أقل أو اضافة عنصر آخر سهل التأين مثل الصوديوم أو البوتاسيوم وبتراكيز مرتفعة بحيث إنه يتأين ويرفع تركيز الشحنة السالبة في اللهب مما يقلل من تأين العنصر تحت التقدير.

المصدر الخامس- تداخل المذيب أو مواد أخرى غير العنصر *Back ground*

interference

قد يسبب وجود مذيبات في اللهب امتصاص للضوء في مدى واسع من الطيف وبالتالي يكون الامتصاص راجعاً إلى العنصر والمذيب معا ، أمّا وجود مواد صلبة في اللهب يُؤدّي إلى حدوث تشتت للضوء وبالتالي يقل الامتصاص.

وللتخلص من هذا التداخل أو الخطأ في التقدير لا بدّ من قياس *Background* ثمّ يطرح من الامتصاص الكلي للتقدير وبالتالي يكون الامتصاص راجعاً للعنصر المطلوب تقديره فقط.

تمارين

- 1- صف الطرائق المستخدمة لإثارة الذرات .
- 2- اذكر الفرق بين الامتصاص الذري والإصدار الذري .
- 3- صف المكونات الرئيسية في وحدة الامتصاص الذري .
- 4- في جهاز الإصدار الذري ماهو الجزء المسؤول عن إثارة الذرات ؟
- 5- كم تبلغ نسبة الذرات المستقرة وغير المثارة عندما يمرر محلول المادة إلى اللهب في جهاز الامتصاص الذري ؟
- 6- ماهي الوسائل التي يمكن استخدامها لتحويل المادة إلى ذرات حرة في أجهزة الامتصاص الذري ؟
- 7- ماهي الوزن المطلوبة من كبريتات الكوبالت المائية ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) اللازمة لتحضير محلول قياسي من الكوبالت تركيزه (1.0 g/l) في دورق قياسي سعة 100 ml .
- 8- عينة تحتوي على الصوديوم ، وزنها 1.2456 g ، أُذيت ومُدَّت إلى 100 ml ، ثمَّ حُلَّت باستخدام خط الصوديوم المناظر للطول الموجي 590 nm . احسب النسبة المئوية للصوديوم في العينة الصلبة وذلك باستخدام الجدول التالي:

تركيز الصوديوم (mg/L)	قراءة الاصدار
0.5	24
1.0	49
2.0	103
2.5	120
4.0	190
X	121

- 9- عينة تحوي الزنك ، وزنها 2.9674 g ، أُذيت في حمض ممدد ، ثمَّ مُدَّت إلى 100.0 ml ، وحُلَّت بطريقة الامتصاص . احسب تركيز الزنك في العينة الصلبة معبِّراً عنه بالجزء في المليون ، وذلك من الجدول التالي :

الامتصاص	تركيز الزنك ($\mu\text{g/mL}$)
0.11	1.0
0.30	3.0
0.54	5.0
0.67	6.0
0.79	7.0
1.13	20.0
0.37	X

10- مادة عضوية تحتوي على الكالسيوم حُلَّت كميّاً لمعرفة تركيز هذا العنصر . فإذا أُذيت كمية من المركب وزنها 0.7350 g ، ثمَّ حُقِّفَتْ إلى 100.0 ml بالضبط ، وقورنت شدة الإصدار الناتجة عنها مع تلك الناتجة عن عدة محاليل قياسية. احسب النسب المئوية للكالسيوم في العينة .

شدة الإصدار	تركيز الكالسيوم (mg/mL)
23	0.50
35	0.75
45	1.00
58	1.25
70	1.50
62	X

11- عينة حديد وزنها 0.9421 g ، تحوي كمية قليلة من النحاس وعُيِّنَتْ كمية النحاس هذه بواسطة الامتصاص الذري بطريقة إضافة المادة القياسية . فإذا أُذيت عينة الحديد في حمض ومُدِدَتْ إلى حوالي 100 ml باستخدام دورق قياس حجمي ثمَّ أُضِيفَ إلى 25 ml من محلول هذه العينة 25 ml من محلول النحاس الذي تركيزه 4.50 ppm . احسب تركيز النحاس بوحدة (ppm) في العينة الأصلية ، علماً أنَّ امتصاص العينة يساوي 0.22 وامتصاص العينة مع المادة القياسية المضافة 0.31 .

12- يمكن تقدير البوتاسيوم والصوديوم في الأسمت بواسطة قياس الإصدار الذري لهما عند 590 nm و 768 nm على التوالي . وعند تحضير المحاليل القياسية يُضاف إلى كل منها كمية من الكالسيوم على هيئة CaO ليصبح تركيز الكالسيوم في هذه المحاليل $6000 \mu g/ml$. فإذا أُخذ $1,0 g$ من الأسمت وأذيب في حمض وتم الحجم إلى $100 ml$ فاحسب النسبة المئوية لكل من البوتاسيوم والصوديوم في الأسمت من النتائج التالية :

الإصدار		التركيز ($\mu g/ml$)
عند 590 nm	عند 768 nm	
100	100	100
87	80	75
69	58	50
46	33	25
22	15	10
3	0	0
28	69	X

وبين لماذا يضاف الكالسيوم إلى المحاليل القياسية ولماذا يعطي المحلول الشاهد قراءة عند 590 nm ولا يعطي قراءة عند 768 nm ؟

13- عينة من الرماد المعدني أعطت قراءة 37 ، محلول B و C يحتويان على نفس الكمية من المحلول المجهول بالإضافة إلى 40 و 80 ميكروغرام/مل من البوتاسيوم المضاف على التوالي أعطت قراءة 65 و 93 . احسب كمية البوتاسيوم المجهولة في المحلول الأصلي .

14- إذا أخذت $0.5 g$ من الشاي لقياس تركيز النحاس فيه ، ثم أجريت عليه عدد من العمليات لتهيئته ثم أكمل الحجم في دورق قياسي سعة $25 ml$ ، ثم استخدمت جهاز الامتصاص الذري لقياس تركيز النحاس فيه وكان التركيز $3 \mu g/ml$ (ppm) ، أوجد تركيز النحاس بال $\mu g/ml$ (ppm) ؟



الفصل السادس

الإصدار الطيفي في اللهب

Flame Emission Spectrometry

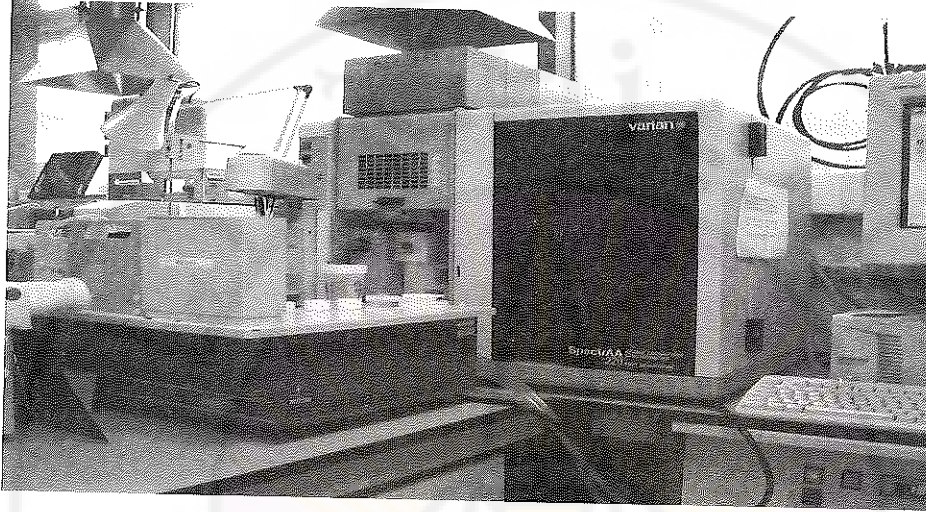
6-1- مقدمة:

تُعَدُّ طرائق قياس الإصدار الطيفي في اللهب (مطيافية الإصدار اللهب) (الشكل 6-1) *Flame emission spectrometry* فرعاً خاصاً من طرائق الإصدار الطيفي التي تستخدم فيها اللهب لإثارة الذرات. وعندما يُرَدُّ المخلول الذي يحتوي على أيون مُعَيَّن خلال اللهب، تحدث سلسلة من العمليات المتتابعة، وهي بالترتيب :

- 1- يَتَبَخَّر المذيب تاركاً دقائق الملح المذاب .
- 2- يَتَبَخَّر بعد ذلك الملح ويتفكك إلى ذرات .
- 3- تُثار الذرات بواسطة اللهب .
- 4- تصدر الإشعاعات من الذرات المثارة، وتكوّن هذه الإشعاعات بدورها مُمَيِّزة للأصناف الصادرة عنها .

وتجدر الإشارة إلى أنَّ كفاءة اللهب على تكوين ذرات مثارة تكون منخفضة. وبالتالي فإنَّ بعض العمليات التي تحدث في اللهب مثل تَكُونُ الأصناف الجزيئية، وعدم اكتمال كلِّ من تبخُّر وإثارة الذرات، تُؤدِّي إلى إنقاص شِدَّة إصدار الإشعاع الناتج عن الذرات . ونظراً لطاقة اللهب المنخفضة نسبياً، فليس من الممكن أن يحدث إثارة فيه لجميع العناصر إلى الحدِّ الذي يمكن الاستفادة منه كما هو الحال في طريقة الإثارة الكهربائية (بالقوس الكهربائي *arc excitation*). ويُنَحْصِرُ التطبيق الرئيسي لطرائق الإصدار الطيفي في اللهب

في عملية تعيين العناصر القلوية والقلوية الترابية على تراكيز منخفضة تصل إلى حوالي $0,1 \mu\text{g/ml}$ من المحلول ($0,1 \text{ ppm}$) .



الشكل (6-1) جهاز الإصدار الطيفي في اللهب

6-2- وسائل الإثارة :

للحصول على الطيف الذري للمركب لا بدّ من تبخيره أولاً إلى جزيئات في الحالة الغازية ومن ثمّ تفكيك هذه الجزيئات إلى ذرات حرة وتُسمّى هذه العملية التذير *atomization* يتبعها تفكك إلى ذرات حرة في الحالة الغازية وتتمّ إمّا بواسطة اللهب كما في الإصدار الذري اللهب والامتصاص الذري اللهب أو بواسطة التسخين الكهربائي كما في الامتصاص الذري غير اللهب والإصدار الذري الكهربائي، وبعد هذه العملية تأتي عملية إثارة هذه الذرات الحرة والموجودة في الحالة الغازية *excitation process* بإحدى الوسائل التالية :

الإثارة الحرارية: *thermal excitation* وتتم بفعل حرارة اللهب وتستخدم هذه الوسيلة في الإصدار الذري اللهي .

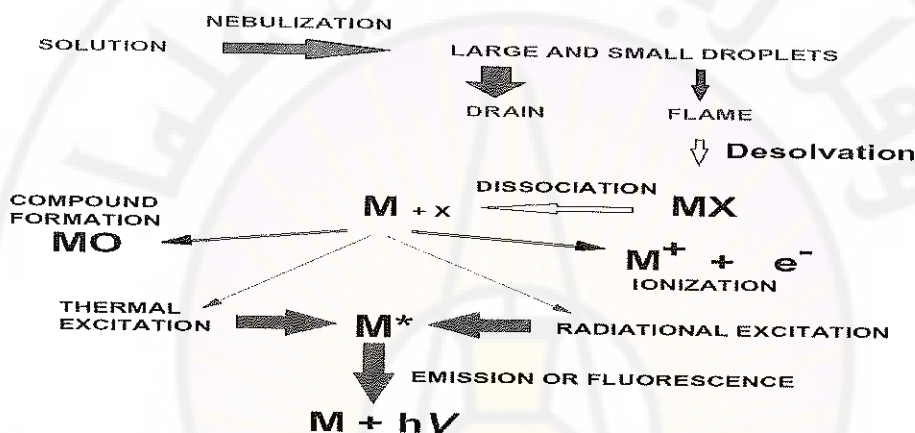
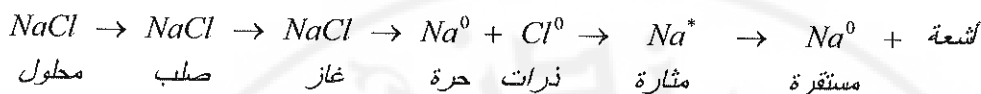
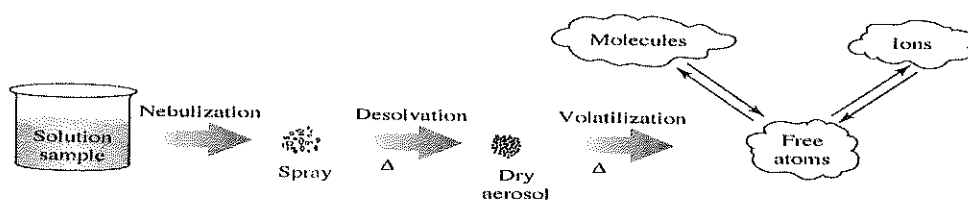
الإثارة الاشعاعية : *radiative excitation* حيث تُستخدم الطاقة الإشعاعية لإثارة الذرات الحرة عن طريق تسليط حزمة من الأشعة عليها ، وتستخدم هذه الوسيلة في الامتصاص الذري والتفلور الذري كما سنرى .

الإثارة الكهربائية : *electrical excitation* حيث تُثار الذرات الحرة بواسطة تسخينها كهربائياً وتستخدم هذه الوسيلة في الإصدار الكهربائي .

نستخلص مما سبق أنه في طريقة الإصدار الذري اللهي نجد أن اللهب يقوم بعملية التذير والإثارة معاً أما في طرائق الامتصاص الذري والفلورة الذرية فإن عملية التذير تتم بفعل اللهب أو الطاقة الكهربائية بينما تحدث عملية الإثارة بفعل الأشعة الصادرة من المنبع ، أما في طريقة الإصدار الذري الكهربائي فإن كلا العمليتين (التذير والإثارة) تتمان بفعل الطاقة الكهربائية .

3-6- الإصدار الذري اللهي : *Flame Atomic Emission*

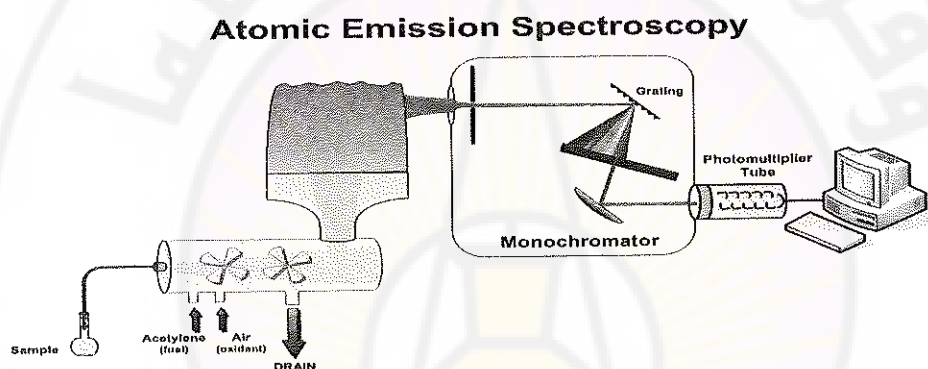
مبدأ الطريقة: إذا مررنا محلول يحتوي على مركب عنصر ما (مثل كلوريد الصوديوم) إلى اللهب (الشكل 6-2) فإن أول خطوة تحصل هي تبخر المذيب أو احتراقه ليخلف جزيئات صلبة من المركب المذاب التي بدورها تنصهر وتبخر وتتفكك إلى ذرات حرة في الحالة الغازية *ground state atoms* ثم يُثار جزء من هذه الذرات الحرة بفعل حرارة اللهب. ولأن الذرات المثارة غير مستقرة لذا فإنها تفقد طاقتها المكتسبة بسرعة على هيئة إصدار (أشعة) في جميع الاتجاهات :



الشكل (2-6) خطوات تحليل العناصر بمطيافية الإصدار اللهب

ونظراً لأنّ الأشعة الصادرة من الذرات المثارة تتكون من عدة خطوط حسب نوع العنصر ولأنّ قياس الإصدار يتمّ عند الخط ذي الشدة الأعلى (خط الرنين) لذلك يمرر جزء من الأشعة الصادرة عبر ناخب طول الموجة (مرشح أو موشور أو مُفرق الأطوال الموجية أو الشبكة، حسب نوع الجهاز) وذلك لفصل هذا الخط عن بقية خطوط طيف العنصر، وبعد ذلك توجه الأشعة المفصولة إلى كاشف الأشعة الذي غالباً ما يكون عبارة عن الخلية الضوئية أو الخلية الضوئية المضاعفة وذلك لقياس شدتها وأخيراً تكبر استجابة كاشف الأشعة باستخدام المكبر كما تعرض هذه الاستجابة على آلة العرض (مقياس مدرج أو رقمي أو مسجل أو طابع)، ويبين الشكل (3-6) رسم تخطيطي لجهاز الإصدار الذري اللهب .

تتناسب شدة الأشعة الصادرة المقاسة في اتجاه ما مع عدد ذرات العنصر المثار التي بدورها تتناسب مع تركيز العنصر في المحلول ، نستنتج من ذلك أنَّ شدة الإصدار تتناسب طردياً مع التركيز لذا يمكن تحضير منحني تعيير قياسي بين التركيز وشدة الإصدار ومن ثمَّ إيجاد التراكيز المجهولة كما يمكن استخدام طريقة الإضافة القياسية للغرض نفسه . وحيث إنَّ أغلب أجزاء الجهاز المستخدم في هذه الطريقة الشكل (3-6) قد سبق التحدث عنها لذا سنقصر نقاشنا على الأجزاء التي لم ننظر إليها سابقاً وهي اللهب والجزء الخاص بتمرير المحلول إلى اللهب .



الشكل (3-6) الأجزاء الرئيسية لجهاز الإصدار الذري اللهب

4-6- اللهب والموقد : *Flame and Burner*

يؤدّي اللهب دوراً مهماً في هذه الطريقة حيث يقوم بتبخير المذيب وتحويل المادة إلى ذرات حرة في الحالة الغازية ومن ثمَّ يقوم بإثارة هذه الذرات ولهذا تعتمد شدة الأشعة الصادرة من عنصر ما في اللهب اعتماداً كبيراً على تركيب ودرجة حرارة هذا اللهب. ويمكن تمييز نوع اللهب بناءً على نوع الغازات المستخدمة حيث يتكون اللهب أساساً من خلط غازين أحدهما غاز الوقود *fuel* وغالباً ما يكون هيدروجين أو استيلين والثاني يُدعى

الجدول 6-1 : خواص أنواع اللهب الشائعة الاستخدام في التحليل الطيفي

غاز الوقود	الغاز المؤكسد	سرعة الاحتراق ($msec^{-1}$)	درجة الحرارة ($^{\circ}C$)
بروبان	هواء	0,8	1725
أستيلين	هواء	2,7	2400
أستيلين	أكسجين	25	3100
أستيلين	أكسيد الآزوت N_2O	5,0	3000
هيدروجين	هواء	4,4	2000
هيدروجين	أكسجين	37	2700
هيدروجين	هواء (مدد بالارغون)	-	1577

الغاز المؤكسد *oxidant* وقد يكون هواء أو أكسجيناً أو أكسيد الآزوت (N_2O). وتعتمد درجة حرارة اللهب على نوع هذا المزيج الغازي وكذلك على نسبة غاز الوقود إلى الغاز المؤكسد ويبين الجدول (6-1) أهم أنواع اللهب المستخدمة في طرق التحليل الطيفي عامة. ويمتاز لب الأستيلين بشكل عام بدرجة حرارته العالية مما يجعل كفاءة عملية التذرر عالية ويقلل من احتمال حدوث التداخلات الكيميائية كما سنرى وينتج عن ذلك أيضاً زيادة في الحساسية. ومن عيوب هذا النوع من اللهب أن شدة الإصدار الناتجة منه (الإصدار الخلفي كما سنرى بعد قليل) عادة ماتكون عالية، وينتج هذا الإصدار من جزيئات المخلوط الغازي المثارة مثل CH , CN , O_2 , OH ... إلخ. لاحظ أن الإصدار الناتج من اللهب نفسه قد يتداخل مع الأشعة الصادرة من العنصر المراد تقديره ولهذا اعتبرنا ذلك عيباً.

ويمتاز لب الهيدروجين عامة بأن إصداره الخلفي ضعيف باستثناء الإصدار الناتج من جزيئات OH المثارة، والذي يقع في المجال $320 - 305 nm$ إلا أن خواصه الارجاعية أقل

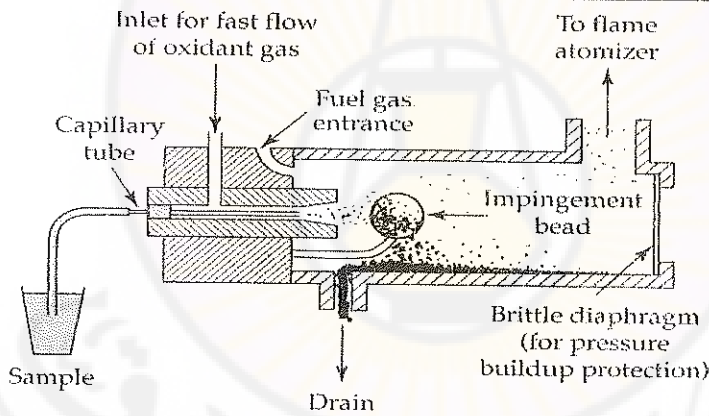
مقارنة بلهب الأستيلين نظراً لغياب الكربون كما أنَّ حرارته أقل أيضاً. لاحظ أنَّ كفاءة عملية التذوُّر تعتمد على خواص اللهب الارجاعية .

ويفضل اللهب المكون من الاستيلين وأوكسيد الآزوت عند قياس الإصدار الذري لأغلب الفلزات باستثناء الفلزات القلوية والحديد ذات كمون التأين المنخفض والتي يستخدم لها لب الأستيلين والهواء ذو درجة الحرارة الأقل إلاَّ أنَّه يفضل عند قياس الإصدار الذري للفلزات القلوية استخدام لب البروبان والهواء لأنَّ درجة حرارة هذا اللهب المنخفضة جداً تقلل من درجة تأين تلك الفلزات على الرغم من أنَّ سرعة احتراقه البطيئة تجعله غير ثابت نسبياً .

لاحظ أنَّ التأين سيكون على حساب الإصدار. ويمكننا القول بشكل عام إنَّ اللهب ذا الحرارة العالية يُستخدم لتقدير العناصر الصعبة الإثارة أو التي تكوِّن أكاسيد ثابتة في اللهب مثل الألمنيوم والسيليكون والتيتانيوم واللاتانيدات كما يستخدم اللهب البارد لتقدير الفلزات السهلة الإثارة والتي تتأين بسهولة أيضاً مثل العناصر القلوية والقلوية الأرضية.

الموقد هو الجزء الذي يتم فيه مزج غاز الوقود بالغاز المؤكسد للحصول على اللهب ويوجد نوعان من المواقد إحدهما يُسمَّى بالموقد ذي المزج المبكر *premixed burner* وفيه يمزج غاز الوقود بالمؤكسد قبل الوصول إلى قاعدة اللهب (الشكل 6-4) ، والعيب الرئيسي لهذا النوع أنَّه عند استخدام مزيج الغازات الذي يمتاز بأنَّ سرعة احتراقه عالية (أعلى من سرعة سريانه) مثل مزيج الهيدروجين والأكسجين أو الأستيلين والأكسجين (الجدول 6-1) فإن هناك احتمال بأنَّ يدخل اللهب داخل أنبوبة الموقد مما يسبب انفجار الموقد ولهذا يجب تلافي ذلك عند استخدام هذا النوع من اللهب وذلك بفتح وقفل الغازات بالترتيب الصحيح بمعنى أن يفتح الغاز المؤكسد أولاً عند إشعال اللهب ويُقفل غاز الوقود أولاً عند إطفاء اللهب كما يجب أن تكون نسبة الوقود إلى المؤكسد نسبة صحيحة لا تُؤدِّي إلى الانفجار ، وحتى مع هذه الاحتياطات فإنَّه لا يفضل استخدام الأكسجين مع هذا الموقد . ويُعدُّ الموقد

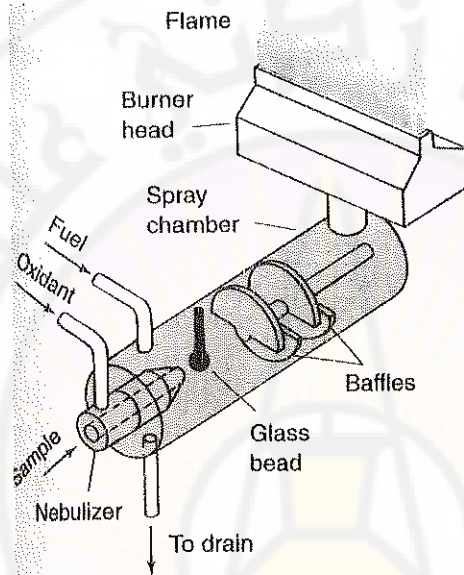
ذو المزج المبكر مناسباً لقياس الامتصاص الذري كما سنرى لأنه من الممكن جعله طويلاً حسب الحاجة.



الشكل 4-6 : نظام الموقد ذي الاختلاط المبكر والبخاخ ذو الاستهلاك الجزئي.

ويُدعى النوع الثاني من المواقد بالموقد ذي المزج المتأخر *non-premixed burner* (الشكل 5-6) وفيه لا يختلط الغاز المؤكسد بغاز الوقود إلا عند قاعدة اللهب حيث يتسرب كلُّ غازٍ على حدى وفي أنبوبة منفصلة ويلتقيان عند قاعدة اللهب ولهذا لا توجد خطورة فيما يتعلق بالانفجار حتى ولو كانت سرعة احتراق مخلوط الغازات عالية . ونظراً لأنَّ

الموقد ذا المزج المتأخر دائري الشكل ولا يمكن جعله مستطيلاً لذلك يستعمل فقط مع طريقة الإصدار الذري وليس مع الامتصاص الذري (لاحظ أنَّ الامتصاص يتناسب مع طول مسار الأشعة داخل اللهب ، حسب قانون بير) . ويمتاز اللهب الناتج من الموقد ذي المزج المبكر بأنه أكثر هدوءاً وتجانساً من ذلك الناتج من الموقد ذي الاختلاط المتأخر ولهذا نجد أنَّ النوع الأول أكثر استخداماً .

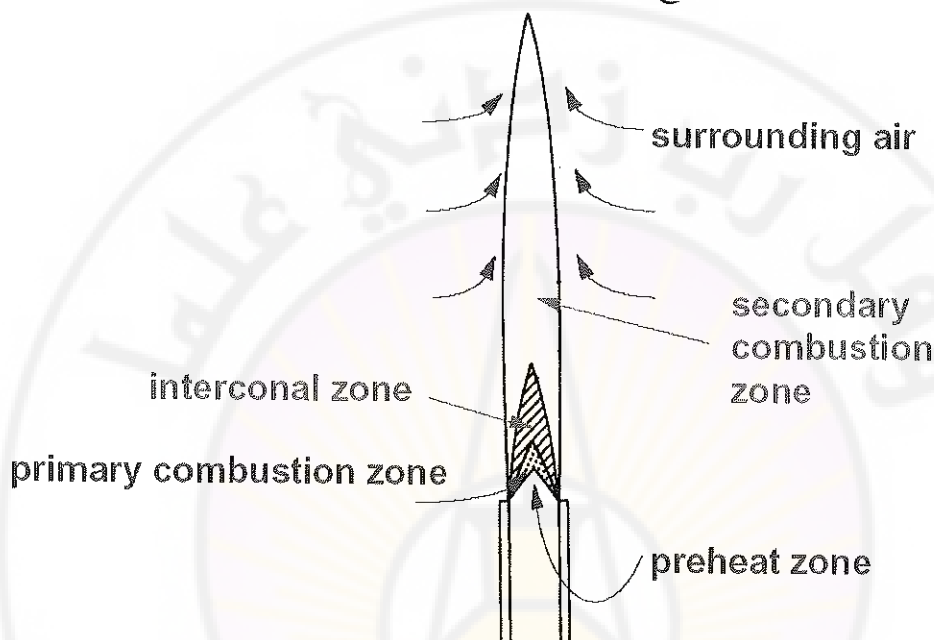


الشكل 5-6 : نظام الموقد ذي الاختلاط المتأخر والبخاخ ذو الاستهلاك الكلي

6-4-1- تركيب اللهب :

من أهم الشروط الواجب توافرها في اللهب أن يكون تركيبه ودرجة حرارته ثابتين وأن يكون الإصدار الناتج منه في حالة عدم تمرير أيِّ محلول إليه وهو ما يعرف بالإصدار الخلفي *flame background emission* أقل ما يمكن وذلك حتى لا يتداخل مع الإصدار الناتج من العنصر المراد تقديره . ويُعدُّ اللهب بشكل عام غير متجانس حيث إنَّ درجة الحرارة والتركيب الكيميائي يختلف من منطقة إلى أخرى في اللهب نفسه ، فلو أخذنا اللهب ذا المزج المبكر كمثال نجد أنَّه يتكون من أربع مناطق كما هو مبين في الشكل (6-6) ، حيث نلاحظ أنَّ الغازات الذاهبة إلى أعلى الموقد عندما تترك فوهة الموقد تدخل في منطقة بداية الاحتراق

preheating zone حيث تبدأ بالاحتراق . ويحيط بهذه المنطقة منطقة أخرى تُدعى بمنطقة التفاعل أو الاحتراق الأولي *primary reaction (combustion) zone* ذات السمك الرفيع (في حدود أجزاء من المليمتر) ولهذا فإنَّ الوقت الذي تمكثه الغازات في هذه المنطقة قصير جداً ولا يسمح للتفاعل بين غاز الوقود



الشكل 6-6 : تركيب لهب الاستيلين والأكسجين في الموقد ذو الاختلاط المبكر.

والغاز المؤكسد بأن يصل إلى حالة التمام . كما أنَّ الاصدار الناتج من اللهب نفسه في هذه المنطقة شديد جداً ويُعزى إلى بعض الجزيئات المثارة مثل CH , C_2 ... إلخ وذلك تبعاً لنوع مزج اللهب . وهذه الأسباب لا تُستخدم منطقة التفاعل الأولي لأغراض التحليل أي أننا لا نقيس الأشعة الصادرة من العناصر في هذه المنطقة . وعندما تعبر الغازات (أحادي وثنائي أكسيد الكربون وبخار الماء والهيدروجين والآزوت وأكسيد الآزوت ... تبعاً لنوع اللهب) وبعض الجذور مثل O و H و OH منطقة الاحتراق الأولي فإنها تدخل المنطقة الداخلية *interconal zone* والتي يحدث فيها توازن حراري *thermal equilibrium* ، ولذا

فإن حرارة هذه المنطقة أعلى من أي منطقة أخرى في اللهب كما أن بيئتها الكيميائية مناسبة جداً لتكوين الذرات وإثارتها، والأشعة الصادرة من اللهب نفسه في هذه المنطقة قليلة جداً، وبالإضافة إلى ذلك فإن سمك هذه المنطقة قد يصل إلى عدة ملمترات. لهذه الأسباب فإن المنطقة الداخلية هي المنطقة المستعملة في طرائق التحليل باللهب عامة أي أنه يُحكم في اتجاه كاشف الأشعة بحيث يكون على امتداد تلك المنطقة ويقاس فقط الأشعة الصادرة أو الممتصة من قبل الذرات الموجودة في تلك المنطقة فقط .

تتبع الغازات الحارة الخارجة من المنطقة الداخلية بالهواء الخارجي في منطقة تُسمى منطقة التفاعل أو الاحتراق الثانوي *secondary reaction (combustion) zone* والتي تمثل معظم اللهب ويحدث فيها تبريد الغازات الحارة نتيجة لامتزاجها بالهواء. وقد يحدث أيضاً احتراق للغازات التي لم يكتمل احتراقها في المناطق السفلى وذلك بتفاعلها مع أكسجين الهواء، ولأن الإصدار الناتج من اللهب نفسه في هذه المنطقة عال نسبياً لذا يندر استخدامها لأغراض التحليل. ويمكن عزل منطقة الاحتراق الثانوي عن المنطقة الداخلية بتمرير غاز حامل مثل الأرجون أو الآزوت بين هاتين الطبقتين أو بتطويق اللهب بأنبوبة من السيليكا ويُسمى اللهب في هذه الحالة باللهب المعزول *separated flame* ويُؤدى عزل اللهب بهذه الطريقة إلى رفع منطقة الاحتراق الثانوي إلى أعلى وهذا بدوره يؤدي إلى تمديد المنطقة الداخلية المفيدة في التحليل وجعلها أكثر ثباتاً مما يزيد من حساسية الإصدار أو الامتصاص بسبب زيادة الوقت الذي تمكثه الذرات في المنطقة الداخلية، كما أن منع أكسجين الهواء من الاختلاط بغازات اللهب يزيد القوة الإرجاعية للهب وذلك مفيد جداً في حالة تحليل العناصر التي تكون أكاسيد ثابتة حرارياً .

أما بالنسبة للهب ذا المزج المتأخر فإنه يصعب وصف تركيبه نظراً لقوة هيجانه العالية كما أن عدم اكتمال امتزاج الغازات فوق فوهة الموقد يجعل تركيب هذا اللهب غير متجانس ضمن المنطقة الواحدة منه .

6-4-2- تمرير محلول العينة إلى اللهب (*Nebulization (Aspiration)* :

يُمرر محلول العينة عادة على شكل رذاذ (قطرات صغيرة جداً) بواسطة ما يُسمى البخاخ (*nebulizer (sprayer)* والذي يشكل مع الموقد وحدة متكاملة . ويوجد نوعان شائعان من البخاخات أحدهما يدعى النوع ذو الاستهلاك الجزئي للمحلول *partial consumption* والآخر يُسمى النوع ذو الاستهلاك الكلي للمحلول *total consumption type* .

يُستخدم البخاخ ذو الاستهلاك الجزئي غالباً مع الموقد ذي المزج المبكر (الشكل 6-4) وفيه يُسحب (يُشفط) محلول العينة خلال أنبوبة شعرية نتيجة لأنّ الضغط في نهاية هذه الأنبوبة يتناقص بفعل الغاز المؤكسد وهذا ما يُدعى بتأثير فينتوري *Venturi effect* ويتحول إلى قطرات صغيرة تختلط بالغاز المؤكسد وغاز الوقود في غرفة خاصة تحتوي على مصرف *drain* في أسفلها كما تحتوي على مراوح بلاستيكية صغيرة أو حواجز وذلك للمساعدة على تحويل المحلول إلى قطرات صغيرة حيث القطرات الكبيرة غير مرغوب فيها لأنها تبرد اللهب، كما أنّها قد تعمل على تشتيت الأشعة في اللهب ولذلك يتخلّص منها عن طريق المصرف حيث تتجه إلى أسفل بينما تذهب القطرات الصغيرة مع مخلوط الغازات إلى اللهب. نستنتج مما سبق أنّ البخاخ ذا الاستهلاك الجزئي يمتاز بأنّه لا يسمح إلاّ للقطرات الصغيرة فقط بأنّ تذهب إلى اللهب كما أنّ حجم هذه القطرات عادةً يكون متجانساً (قطر القطرة في حدود $10\mu m$) وهذا يجعل عملية تبعثر الأشعة من جراء اصطدامها بالقطرات أقل ما يمكن، ونظراً لأنّ حجم المحلول الذي يصل إلى اللهب لا يزيد عن 10% من الحجم المسحوب (لأن 90% منه يذهب خلال المصرف) لذا لا يتأثر اللهب كثيراً من جراء بخ المحلول إليه ويمكن وصفه بأنّه هادئ ومتجانس. ومن عيوب البخاخ ذي الاستهلاك الجزئي أنه يستهلك كمية كبيرة من المحلول ومن غازات اللهب، كما يصعب تنظيفه ولذلك فإنّ

تحليل المحاليل التي تحتوي على مواد صلبة قد يؤثر في نتائج التجارب اللاحقة (memory effect).

يُستخدم البخاخ ذو الاستهلاك الكلي للمحلول غالباً مع الموقد ذي الاختلاط المتأخر (الشكل 6-5) وفيه يختلط المحلول مع غازات اللهب خارج الموقد وليس داخله كما في النوع ذي الاستهلاك الجزئي كما أنَّ كلَّ المحلول يدخل إلى اللهب وليس هناك استبعاد للقطرات الكبيرة. يسير الغاز المؤكسد تحت ضغط عالٍ في أنبوبة تحيط بالأنبوبة الشعرية الخاصة بتمرير محلول العينة ويؤدّي ذلك إلى سريان المحلول عبر الأنبوبة الشعرية بفعل تأثير فينتوري ومن ثمَّ انتشاره على هيئة رذاذ داخل اللهب. ويصل قطر القطرة الكبيرة في المعدل إلى $20\mu m$ أو أكبر لذا فإنَّ القطرات الكبيرة التي تذهب إلى اللهب عند استخدام البخاخ ذي الاستهلاك الكلي لا تتبخّر كلية، ويؤدّي هذا إلى تبعثر الأشعة عند اصطدامها بهذه القطرات المتبخرة جزئياً كما يضعف كفاءة عملية التذرر ويجعل التداخلات الكيميائية أكثر شيوعاً مما عليه في البخاخ ذي الاستهلاك الجزئي. ومن مزايا البخاخ ذي الاستهلاك الكلي أنَّ اللهب يتركز في مساحة دائرية صغيرة، ولهذا يُستعمل مع الأجهزة المصممة خصيصاً لقياس الإصدار وليس الامتصاص لأنَّه لا يمكن جعل اللهب مستطيلاً. ولأنَّه يسهل تنظيف هذا النوع من البخاخات لذا يمكن استخدامه لتحلل المحاليل اللزجة والتي تحتوي على مواد صلبة مثل الدم والبول غير الممدد وما شابه ذلك.

5-6- إيجاد الظروف الملائمة لتحليل العنصر في اللهب :

يعتمد معدل السريان *flow rate* المناسب لكلِّ من الغاز المؤكسد وغاز الوقود ومحلول العينة على نوع الموقد وتركيب محلول العينة ولهذا يجب علينا إيجاد المعدلات الملائمة عن طريق التجربة وذلك بثبيت المتغيرات باستثناء المتغير المراد معرفته وهكذا إلى أن نحصل على جميع الظروف الملائمة. ويستخدم الغاز المؤكسد في الغالب لبخ محلول العينة كما ذكرنا سابقاً، لذا يمكن التحكم في سرعة سريان محلول العينة عن طريق التحكم في سرعة سريان

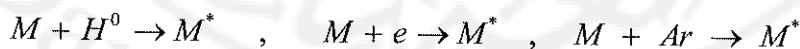
محلل العينة عن طريق التحكم في سرعة سريان الغاز المؤكسد. وسرعة سريان محلل العينة مهمة جداً لأنها تؤثر في حجم القطرات وفي كمية المذيب الداخلة إلى اللهب وهذين العاملين يؤثران بدورهما في الإصدار الذري الصادر من ذرات العنصر في اللهب . والمعدلات النموذجية للسريان في لب الأستيلين والهواء ذي المزج المبكر هي كما يلي: $2-5 \text{ l/min}$ للأستيلين، $5-10 \text{ l/min}$ للهواء ، $3-10 \text{ l/min}$ لمحلل العينة .

وتعتمد المنطقة من اللهب التي يكون فيها الإصدار أو الامتصاص الناتج من ذرات العنصر أعلى ما يمكن على كل متغيرات اللهب مثل نوع الغازات وسرعة سريانها ونوع الموقد وكذلك على نوع العنصر المراد تقديره، فمثلاً امتصاص الفضة يزداد بزيادة الارتفاع عن الموقد بينما لفلزات أخرى يصل امتصاصها إلى نهاية عظمى ثم يقل مع زيادة الارتفاع ، والشيء نفسه ينطبق على الإصدار .

6-6- إثارة العنصر في اللهب :

لقد سبق أن أشرنا إلى أنه عند تمرير محلل العينة إلى اللهب تحدث عدة عمليات تنتهي بتحول المادة إلى ذرات حرة مستقرة وبعد ذلك تتم إثارة هذه الذرات في اللهب ويمكن تمييز نوعين رئيسيين من الطرائق التي تتم بواسطتها هذه الإثارة :

إثارة فيزيائية **physical excitation** : عندما تصطدم الإلكترونات (e) أو ذرات الغاز الخامل (Ar) أو جذور الهيدروجين (H^+) ... إلخ الموجودة في اللهب بذرات العنصر المراد تقديره M تنتقل الطاقة الحركية لتلك المكونات إلى ذرات العنصر التي تصبح مثارة نتيجة لذلك كما يتبين من المعادلات التالية :



أي أنه أثناء التصادم تتحول الطاقة الحركية للإلكترونات مثلاً إلى طاقة إثارة في ذرات العنصر .

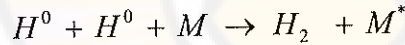
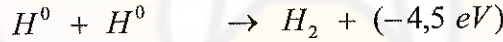
ويمكن أيضاً أثناء التصادم أن تتحول الطاقة الداخلية للذرات أو الجزيئات المثارة Z^* والموجودة في اللهب (مثل H_2^* , N_2^* , CH^* ...) إلى ذرات العنصر المستقرة والمشاركة معها في التصادم وبذلك تُثار الأخيرة هكذا :



نستنتج من ذلك أنه أثناء التصادم قد يحدث انتقال للطاقة الحركية أو الطاقة الداخلية أو الاثنين معاً إلى ذرات العنصر المشاركة في التصادم .

وتُعَدُّ إثارة الذرات بالأشعة من ضمن العمليات الفيزيائية ، وبالرغم من أنها غير مهمة في طرائق الإصدار إلا أنها أساسية في طرائق الامتصاص الذري كما سنرى .

إثارة كيميائية (Chemical excitation (Chemiluminescence): يتضمن هذا النوع تحول الطاقة الكيميائية إلى طاقة إثارة نتيجة لتفاعل كيميائي فمثلاً عندما يتفاعل جذرا هيدروجين لتكوين جزيء هيدروجين ينتج عن ذلك طاقة مقدارها $4,5 \text{ eV}$ — من الممكن أن تستغل في إثارة ذرات بعض العناصر هكذا :



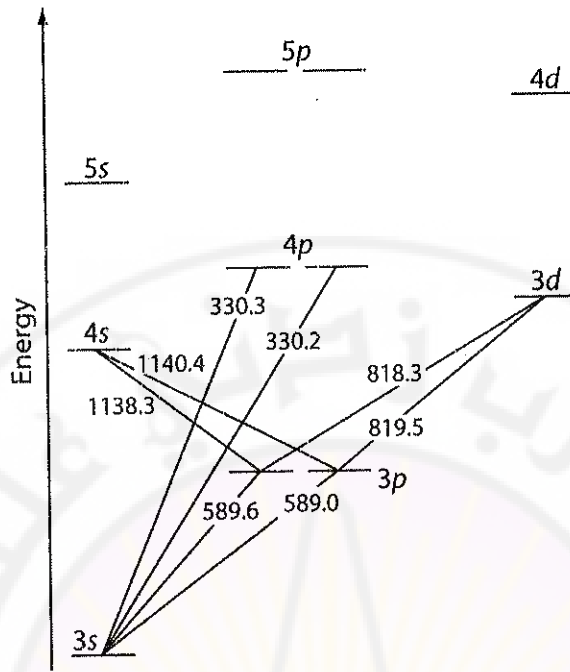
ويمكن القول إنَّ الإثارة الكيميائية شائعة في اللهب البارد، أما الإثارة الفيزيائية فهي شائعة في اللهب الحار . وتُجدر الإشارة إلى أنَّ الوسائل التي يتمُّ بها إثارة الذرات في اللهب معقدة جداً وبصعب التعرف عليها بدقة حيث لا يزال البحث جارياً في هذا المجال وما ذكرنا لا يمثل سوى فكرة مبسطة جداً لما قد يحدث في اللهب .

6-7- طيف اللهب وطيف العنصر في اللهب :

الأشعة الصادرة من مكونات اللهب نفسه بدون وجود أيِّ عنصرٍ فيه يُسمَّى بالإصدار الخلفي للهب *flame background emission* كما ذكرنا سابقاً وهذه الأشعة قد

تتداخل مع الأشعة الصادرة من العنصر المراد تحليله لذلك يُفضّل اللهب الذي يكون اصداره الخلفي أقل ما يمكن . فمثلاً لهب الهيدروجين يعطي أشعة في المجال $320-305\text{ nm}$ ناتجة من جزيئات OH^* المثارة لذلك فإنّ قياس اصدار العناصر في اللهب في هذا المجال يتم بصعوبة بالغة نظراً للتداخل، أمّا بالنسبة للهب الأسيلين فيعطي أشعة كثيرة صادرة من الجزيئات $CH, C_2, \dots$ إلخ.

طيف العنصر في اللهب عادةً ما يكون بسيطاً ويتكون من عدد قليل من الخطوط إذا ما قورن بطيف العنصر نفسه عند استخدام الأشعة او التفريغ الكهربائي كوسيلة إثارة وذلك لأنّ الطاقة الكهربائية أعلى من الأشعة وهذه بدورها أعلى من اللهب . يتكون طيف العنصر في اللهب عادةً من عدد من الخطوط الناتجة عن الانتقالات من مستويات الإثارة القريبة من المستوى السفلي ، وأكثرها شدة ذلك الخط الناتج عن الانتقالات من مستوى الإثارة الأول إلى المستوى السفلي وهو ما يعرف بخط الرنين . والشكل (6-7) يبيّن بعض الانتقالات التي تحدث لعنصر الصوديوم في اللهب وكذلك طول موجة كل انتقال فمثلاً ينتج الخط 589 nm عن انتقال الإلكترون من $3p$ إلى $3s$. أمّا الخط الذي يلي ذلك من حيث الحساسية فهو 330 nm والناتج عن انتقال الإلكترون من $4p$ إلى $3s$. أمّا الانتقالات الأخرى فتعطي خطوطاً أقل شدة .



الشكل 6-7: مستويات الطاقة لعنصر الصوديوم سهل الإثارة . طول الموجة بوحدة الأنغستروم .

6-8- العلاقة بين حرارة اللهب وعدد الذرات المثارة :

إنَّ عدد الذرات المثارة في اللهب يتوقف على درجة حرارته، فمثلاً عند استخدام لهب ذي درجة حرارة T ، فإنَّ نسبة عدد الذرات المثارة N_i إلى مستوى الإثارة i إلى عدد الذرات المستقرة N_0 تحسب باستخدام معادلة ماكسويل - بولتزمان *Maxwell-Boltzmann* equation :

$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{g_i}{g_0} e^{-\Delta E / KT} \quad (1)$$

حيث إنَّ g_i و g_0 ثابتا لها علاقة بأعداد الكم للمستويين اللذين حصل بينهما الانتقال الإلكتروني (المستوى i والمستوى السفلي)، و ΔE تمثل الفرق في الطاقة بين هذين المستويين $\Delta E = E_i - E_0$ ، و K ثابت بولتزمان ويساوي تقريباً $1.4 \times 10^{-16} \text{ erg/deg}$.

ويتبين من هذه العلاقة أن عدد الذرات المثارة N_i تتناسب طردياً مع درجة حرارة اللهب T . ويمكن استخدام المعادلة (1) في حساب نسبة عدد الذرات المثارة لعنصر ما عند معرفة كل من درجة حرارة اللهب وطول موجة الانتقال الإلكتروني والجدول (2-6) يبين بعض القيم النموذجية لبعض العناصر. ويُلاحظ من هذا الجدول أنه حتى عند درجات الحرارة العالية جداً فإن نسبة عدد الذرات المثارة إلى عدد الذرات المستقرة صغير جداً وذلك حقيقة حتى بالنسبة للعناصر القلوية السهلة الإثارة. وبعض العناصر مثل الزنك لا يمكن تقديرها بحساسية عالية باستخدام الاصدار الذري وذلك لأن عدد الذرات المثارة بواسطة اللهب قليل جداً .

جدول 2-6 النسبة المئوية للذرات المثارة لبعض العناصر عند خطوط الرنين وعند درجات الحرارة المختلفة.

العنصر (خط الرنين nm)	طاقة الإثارة (eV)	g_i / g_0	النسبة المئوية للذرات المثارة		
			2000 K	3000 K	4000 K
Cs (852.1)	1.46	2	0,04	0,72	2.98
Na (589.0)	2.11	2	1×10^{-3}	0,06	0.44
Ca (422.7)	2.93	3	1×10^{-3}	4×10^{-5}	0.06
Zn (213.9)	5.80	3	7×10^{-13}	6×10^{-8}	1×10^{-5}

نستخلص من الجدول (2-6) أن شدة الإصدار الذري تعتمد بدرجة كبيرة على حرارة اللهب فأى تغيرات ولو كانت طفيفة تُؤدّي إلى تغيرات في الاصدار الحاصل وهذه إحدى عيوب طريقة الإصدار الذري. أمّا في طريقة الامتصاص الذري فإن حرارة اللهب اقل تأثيراً حيث إنّ التغيرات الطفيفة في حرارة اللهب لا تؤثر كثيراً في الامتصاص إلا أنه يجب أن نتذكر أن اللهب يقوم بدور التفكك في طريقة الامتصاص الذري كما سنرى لذلك، فإن حرارة اللهب لها تأثير ولكن ليس بالدرجة التي توجد في طريقة الاصدار الذري .

ونظراً لأنّ التداخلات في طريقة الإصدار الذري في اللهب تشبه إلى حدّ كبير التداخلات في طريقة الامتصاص الذري لذلك يمكن مراجعة التداخلات في طريقة الامتصاص الذري (الفصل الخامس) .

6-9- تطبيقات الإصدار الذري اللهبى :

تُذاب المواد غير العضوية في حمض مناسب أو أيّ مذيب مناسب كما تُذاب المواد العضوية في مذيب عضوي مناسب ثمّ تُخفف ، ويمكن تحسين الحساسية وذلك بجعل المحلول المائي النهائي يحتوي على حوالي 80% من مذيب عضوي مناسب مثل الكحول الميثيلي وذلك لأنّ المذيبات العضوية تزيد من شدة الإصدار الذري في اللهب بينما الماء يبرد اللهب كما أنّ المذيبات العضوية تزيد من سرعة سريان المحلول إلى اللهب بسبب لزوجتها المنخفضة كما تُؤدّي إلى تكوين قطرات صغيرة في البخاخ نتيجة لأنها تعمل على خفض التوتر السطحي .

تناسب شدة الأشعّة الصادرة من عنصر ما عند طول موجة معينة طردياً مع تركيز ذلك العنصر في المحلول لذا يمكن إيجاد منحنى التعبير القياسي عن طريق تحضير محاليل قياسية مشابهة تماماً لمحلول العينة في التركيب والخواص الفيزيائية وفي حالة ما يكون محلول العنصر المجهول يحتوي على عناصر أخرى فلا بدّ من إضافة كميات من تلك العناصر *spectroscopic buffer* إلى المحاليل القياسية وذلك لتحقيق التشابه المطلوب . ويمكن استخدام طريقة الإضافة القياسية بشكل مشابه لما ذكر في الفصل الثاني كما يمكن استخدام خطّ قياسي داخلي *internal standard* لعنصر آخر ومن ثمّ إيجاد لوغاريتم نسبة شدة أشعّة خط العنصر المراد تحليله إلى شدة أشعّة الخطّ القياسي الداخلي ورسم ذلك مقابل لوغاريتم تركيز العنصر المراد تحليله وذلك لتلافي تأثير العوامل المتغيرة التي تؤثر في شدة الإصدار . وتجدر الإشارة إلى أنّ طريقة العنصر القياسي الداخلي تُستعمل كثيراً مع طرائق الإصدار الذري الكهربائي إلّا أنّها أحياناً قد تُستخدم مع طرق الإصدار اللهبى إذا لزم الأمر لذلك، كأن يصعب تكرار ظروف اللهب أو مشابه ذلك .

إنَّ الظروف الملائمة لتحليل العناصر مثل معدل سريان غازات اللهب ومحلول العينة وارتفاع الموقد وطول الموجة التي يقاس عندها الإصدار ... إلخ لا بد وأن تكون متوفرة في بعض المراجع، كما أنَّ الأجهزة الحديثة غالباً ماتزود بكتيبات توضح الظروف الملائمة لتحليل كلِّ عنصر، ومع ذلك لا بدَّ للطالب من معرفة كيفية إيجاد هذه الظروف عملياً باستخدام الخطَّ الذي يعطي أعلى إصدار والذي تكون عنده التداخلات أقل ما يمكن .

عندما يؤثر التركيب الكيميائي للعينة التي يراد تقدير فلز ما فيها في الإصدار الصادر من ذلك الفلز فلا بدَّ في هذه الحالة من فصل الفلز بالاستخلاص مثلاً قبل اجراء القياس أو إضافة منظم طيفي إلى المحاليل القياسية ، وبالنسبة للعينات البيولوجية فلا بدَّ من تفكيكها قبل التحليل وذلك بواسطة حرقها أو معاملتها بالحموض المؤكسدة .

إنَّ أقلَّ تركيز يمكن تقديره بواسطة الاصدار الذري اللهي يختلف من عنصر إلى آخر إلاَّ أنَّه عادةً ما يكون في حدود $0.001 \mu\text{g/ml}$ إلى $100 \mu\text{g/ml}$ أمَّا المصادقية النسبية لهذه الطرائق ففي حدود $\pm 2-5\%$ وهذا يُعدُّ مرضياً بالنسبة للتركيزات الممددة. كما تتماز هذه الطريقة بسهولة وسرعتها كما أنَّ أجهزتها رخيصة نسبياً ولا تحتاج إلى مهارة خاصة في تشغيلها .

من الممكن تحليل أغلب الفلزات باستخدام طريقة الاصدار الذري في اللهب إلاَّ أنَّ الحساسية تختلف من عنصر إلى آخر كما أسلفنا ولذا فإنَّ أفضل تطبيقات هذه الطريقة تتضمن تحليل الفلزات السهلة الإثارة والسهلة التأين وهي الفلزات القلوية والقلوية الأرضية نظراً لانخفاض طاقة اللهب مقارنة بوسائل الإثارة الأخرى . وقد أمكن باستخدام طريقة الإصدار الذري اللهي تقدير مزيج من الفلزات الأرضية النادرة بدون الحاجة إلى فصلها حيث نعلم أنَّ خواص تلك الفلزات متشابهة ولذلك يندر أن نجد طريقة تحليل تستطيع التفريق بين تلك الفلزات . ويُستعمل الاصدار الذري اللهي على نطاق واسع في المختبرات السريرية حيث يتمُّ تقدير الصوديوم والبوتاسيوم في الدم بشكل روتيني وخلال 30sec فقط .

وكذلك في المختبرات الجيولوجية والزراعية لتحليل الكالسيوم والمغنيزيوم وكثير من الفلزات في التربة والصخور والخامات والمياه ... إلخ .

6-10- الإصدار الجزيئي في اللهب *Flame Molecular Emission*

لقد سبق أن ذكرنا أنه عند تمرير محلول المادة إلى اللهب فإن أول عملية تحدث هي تبخر المذيب ليخلف جزيئات صلبة من المادة المذابة ثم يلي ذلك انصهار وتبخر هذه المادة حيث تتحول إلى جزيئات في الحالة الغازية والتي بدورها تتفكك بفعل حرارة اللهب إلى ذرات حرة . ويمكن تلافي الخطوة الأخيرة إذا استخدمنا لهب بارد بحيث نبقي على الجزيئات في الحالة الغازية حيث تُثار بواسطة اللهب وتُصدر إشعاعاً جزيئياً .

ويمكن الحصول على اللهب البارد عن طريق تخفيف الهيدروجين في لهب الهيدروجين والهواء بغاز حامل مثل الأرجون أو الآزوت ونحصل بذلك على لهب تتراوح درجة حرارته ما بين 300 إلى 1000 درجة مئوية. ومن أهم مزايا اللهب البارد أن إصداره الخلفي قليل كما أن التداخلات فيه قليلة أيضاً لأن درجة حرارته المنخفضة تجعله غير قادر على إثارة الكثير من العناصر الفلزية .

هناك العديد من العناصر الالامعدنية مثل الكبريت والفوسفور والآزوت والهالوجينات التي يصعب تقديرها بطرق الإصدار الذري أو الامتصاص الذري وذلك لأن خطوط الرنين لتلك العناصر تقع في المجال فوق البنفسجي البعيد (الأقصر من 200nm) بمعنى أن ذرات هذه العناصر تمتص وتصدر الأشعة في المجال الأقصر من 200nm وهو المجال الذي يمتص فيه أكسجين الهواء الجوي. نستنتج من ذلك أن قياس الإصدار الذري أو الامتصاص الذري لا بد أن يتم في معزل عن الهواء باستخدام جهاز خاص مفرغ وهذا النوع من الأجهزة عادةً ما يكون غالي الثمن ولهذا فإن أفضل طريقة لتقدير مثل هذه العناصر تتضمن قياس الإصدار الجزيئي الصادر من جزيئاتها المثارة في اللهب البارد مثل S_2^* و HPO^* ... إلخ حيث تصدر

هذه الجزيئات المثارة أشعة في المجال المرئي أو فوق البنفسجي الأطول من $200nm$ وتعرف هذه الطريقة بالإصدار الجزيئي اللهي .

ولقد بدأ استخدام الإصدار الجزيئي اللهي في التحليل الكمي في عام 1962م حيث يمرر محلول العينة إلى اللهب بطريقة البخ التقليدية ثم يقاس الإصدار الجزيئي الصادر من الجزيئات المثارة في اللهب بالطريقة المعتادة ، ونظراً لأنّ اللهب بارد فإنّ أغلب الجزيئات تثار عن طريق الإثارة الكيميائية التي سبق أن أشرنا إليها .

تمارين

- 1- قارن بين استخدام الموقد ذي المزج المبكر والموقد ذي المزج المتأخر في الإصدار الذري ؟
- 2- لماذا تختلف شدة الإصدار من منطقة إلى أخرى ضمن اللهب ؟ وماهي المنطقة من اللهب التي يفضل قياس الإصدار منها؟
- 3- ما العناصر التي يفضل تقديرها بواسطة الإصدار الذري ؟ ولماذا ؟
- 4- بين كيف تقدر العناصر الالامعدنية عن طريق قياس الإصدار في اللهب .
- 5- بتحليل عينات من التربة فإنه تم تحضير سلسلة من المحاليل القياسية ، وتم قياس كثافة الإصدار عند 590 nm و 768 nm للصوديوم والبوتاسيوم على التوالي . كل محلول قياسي يحتوي على $6300\text{ }\mu\text{g/ml}$ كالسيوم في صورة أكسيد كالسيوم CaO وذلك لمعادلة تأثير الكالسيوم في القراءات القلوية . وكانت النتائج كالتالي:

قراءة الاصدار		التركيز ($\mu\text{g/ml}$)
Na_2O	K_2O	
3	100	100
22	80	75
28	58	50
40	33	25
	15	25
46	Zero	10
58	69	Zero
69	51	X1
87	63	X2
100		X3

ولكل عينة تربة فإن 1 g أُذيت في حمض ثم مددت إلى 100 ml - احسب النسبة المئوية لكل من K_2O و Na_2O .

- 6- عند إذابة 10 g من ملح الطعام (كلوريد الصوديوم) في 100 ml ، وقياس تركيز البوتاسيوم في هذا المحلول عن طريق الرسم لمنحني العياري كان التركيز $11 \mu\text{g/ml}$ (ppm) ، أوجد تركيز البوتاسيوم بـ: 1) $(\mu\text{g/ml (ppm)}$ ، 2) النسبة المئوية % ؟
- 7- عينة تحتوي على الصوديوم، وزنها 1.2456 g، أذيت ومددت باستخدام خط الصوديوم المناظر للطول الموجي 590 nm. احسب النسبة المئوية للصوديوم في العينة الأصلية وذلك باستخدام البيانات التالية:

تركيز الصوديوم (mg/l)	قراءة الإصدار
0.5	24
1.0	49
2.0	103
2.5	120
4.0	190
x	121

الفصل السابع

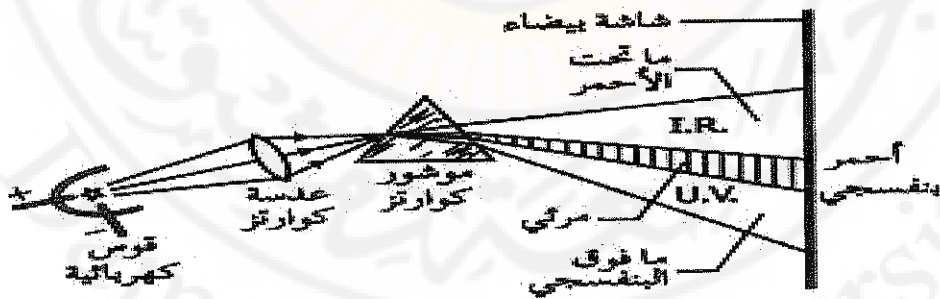
الإصدار الذري الكهربائي

Arc spark emission spectrometry

7-1- مقدمة:

نظراً لطاقة اللهب المنخفضة نسبياً وبالتالي انخفاض كفاءته في تكوين ذرات مثارة، فإن بعض العمليات التي تحدث في اللهب مثل تكوّن الأصناف الجزيئية، وعدم اكتمال كل من تبخّر وإثارة الذرات، تؤدي إلى إنقاص شدة إصدار الإشعاع الناتج عن الذرات. فليس من الممكن أن يحدث إثارة فيه لجميع العناصر إلى الحد الذي يمكن الاستفادة منه كما هو الحال في طريقة الإثارة بالقوس الكهربائي *arc excitation*.

تعتمد طريقة الإصدار الذري الكهربائي *arc emission spectrometry* على دراسة الأشعة في المجال المرئي وفوق البنفسجي والصادرة من ذرات العينة عند تعريضها لتفريغ كهربائي *electrical discharge* بين قطبين. ويتكون الجهاز كما هو مبين في الشكل (7-1) من :



الشكل 7-1: رسم تخطيطي لجهاز الإصدار الذري الكهربائي *emission spectrometer*

- 1- مصدر لإثارة ذرات العينة وهذا يتكون أساساً من قطبين إحداهما يُسمَّى بقطب العينة *sample electrode* الذي يحتوي على العينة والثاني يُدعى القطب المقابل *counter electrode* حيث يحدث بينهما التفريغ الكهربائي.
- 2- ناخب طول الموجة : والذي قد يكون موشوراً أو مفرق الشبكة .
- 3- كاشف تحليل الأشعة لقياس شدة الأشعة الصادرة وهذا قد يكون عبارة عن أفلام فوتوغرافية *photographic films* وفي هذه الحالة يُسمَّى الجهاز *spectrograph* أو قد يكون عبارة عن عدة خلايا ضوئية مضاعفة موصلة بحاسب آلي لتحليل النتائج وفي هذه الحالة يُسمَّى الجهاز *direct reading spectrometer* .

يقوم القوس الكهربائي أو الشرارة الكهربائية بعدة أدوار منها تبخير وتفكيك العينة سواء كانت صلبة أو سائلة ثمَّ بعد ذلك إثارة ذرات العناصر الموجودة في العينة بواسطة درجات الحرارة العالية (4000-10000 K) الناتجة أثناء التفريغ الكهربائي ، حيث يحدث تصادم بين الذرات والإلكترونات التفريغ الكهربائي يتسبب في إثارة عالية للذرات. ونتيجة لذلك فإنَّ الطيف الذري الناتج يحوي العديد من الخطوط نتيجة للانتقالات الإلكترونية العديدة.

7-2- مصدر الإثارة الكهربائية *Electrical Excitation Source*

يوجد ثلاثة أنواع من هذه المصادر ففي القوس الكهربائي *arc* يمرُّ تيار كهربائي 1-15 أمبير بين زوج من الأقطاب المصنوعة من معدن ما أو من الغرافيت بحيث إنّ المسافة بينهما في حدود 1-20 mm ويمكن التحكم في التيار عن طريق التحكم في الكمون المزود من البطارية الخارجية. والإلكترونات الناتجة من الكاثود تصطدم بالأنود ويتولد نتيجة لذلك حرارة في القوس الكهربائي ذي التيار المباشر *d.c arc* ويضبط التيار ليكون في حدود 5-15 أمبير وذلك باستخدام كمون عبر القوس في حدود 40-60 V، وتكون درجة الحرارة الناتجة في حدود 6000 K وعند هذه الدرجة العالية نجد أنَّه يتولد أيونات موجبة من مادة

الآنود تتجه إلى الكاثود ويتكون نتيجة لذلك طبقة كاثودية حول الكاثود *hot spots* تحتوي على تركيز عالٍ من الذرات المثارة ولذلك تكون شدة الأشعة الصادرة من هذه الطبقة أضعاف شدة تلك الأشعة الصادرة من بقية التفريغ الكهربائي. ولهذا السبب فإن القوس الكهربائي ذا التيار المباشر على الرغم من حساسيته العالية إلا أنه غير متجانس وبذلك تكون تكرارية النتائج ضعيفة *poor reproducibility* (5-10% ±). ومن أجل ذلك فإن هذا النوع من المصادر يقتصر استخدامه على التحليل الكيفي وليس الكمي لأنه في التحليل الكيفي تكون الحساسية ذات أهمية بالغة أمّا التكرارية المهمة بالنسبة للتحليل الكمي فهي ليست بذات الأهمية في التحليل الكيفي .

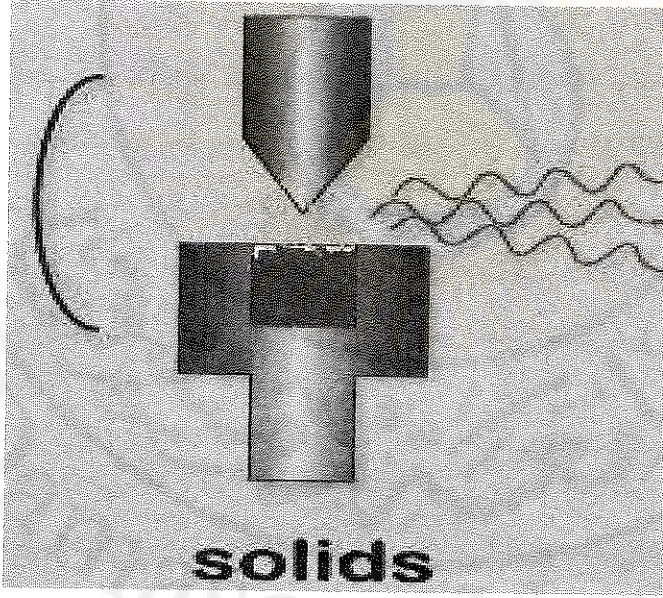
وفي القوس الكهربائي ذي التيار المتردد *a.c arc* يستخدم تيار متردد في حدود 1-5 أمبير ويكون الطيف الناتج أقل في عدد الخطوط مما يحصل عليه باستخدام القوس الكهربائي ذي التيار المباشر أي أن الحساسية أقل، إلا أنه نظراً لتجانس التفريغ الكهربائي في القوس ذي التيار المتردد فإن نتائجه تكون ذات تكرارية جيدة ويناسب التحليل الكمي .

وفي الشرارة الكهربائية *spark* يستخدم كمون عالي $10-50\text{ KV}$ وقد يصل التيار المتردد إلى 100 أمبير وتكون درجة الحرارة في منطقة التفريغ في حدود 10000 K بينما تكون الأقطاب نفسها باردة. وتكرارية هذا النوع جيدة نتيجة لكون التيار متردداً، إلا أن عدد الخطوط في الطيف الناتج أقل مما يحصل عليه باستخدام القوس الكهربائي ذي التيار المباشر أو المتردد، أي أن الحساسية أقل وذلك نظراً لأن درجة الحرارة العالية تجعل درجة التأين عالية أيضاً.

وتلخيصاً لما سبق يمكن القول إن الحساسية العالية للقوس الكهربائي ذي التيار المباشر تجعله مناسباً للتحليل الكيفي، بينما التكرارية الجيدة لكل من القوس ذي التيار المتردد والشرارة الكهربائية تجعلها مناسبة للتحليل الكمي.

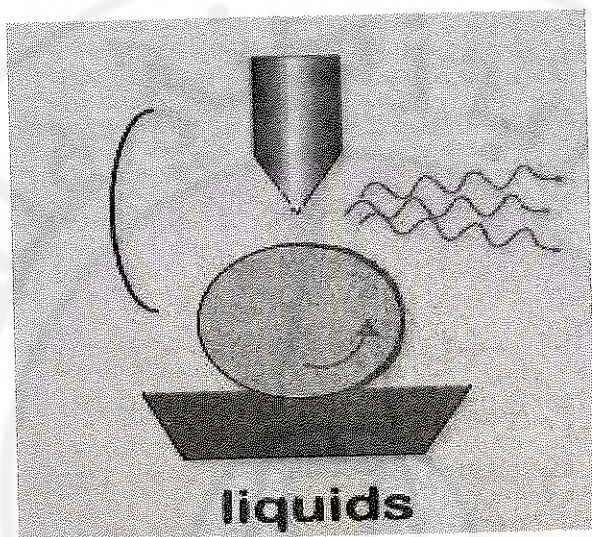
3-7 - تحضير العينة Sample Preparation

تُستخدم في العادة أقطاب الكربون كأقطاب للعينة (لحمل العينة) نظراً لأن طيف إصدار الكربون بسيط، كما أنه متوفر وعلى درجة عالية من النقاوة وتوصيله الكهربائي جيد ويتحمل درجات الحرارة العالية ويسهل تشكيله ميكانيكياً. أمّا عند تحليل المعادن فإنه يمكن أخذ العينة نفسها والتي قد تكون على شكل قضيب أو لوحة أو قرص واستخدامها مباشرة كأحد أقطاب التفريغ الكهربائي. وبالنسبة للعينات الصلبة *powder* فإنه يمكن وضعها في حفرة صغيرة في قطب الكربون ويُستحسن أن تضغط على هيئة حبيبات *pellets* لمنع تطايرها أثناء عملية الإثارة (الشكل 2-7). وبهذه الطريقة يمكن تحضير عينات المركبات العضوية والأنسجة الحيوانية والنباتات والتربة حيث ينمّ حرق العينة إلى رماد سواء في الفرن أو بواسطة حرق كيميائي *chemical decomposition* ثمّ يثبت الرماد على مسحوق الكربون ثمّ يُعبأ في حفرة القطب .



الشكل 2-7 حامل للعينات الصلبة

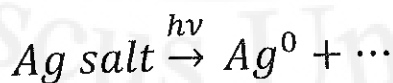
أما بالنسبة للعينات السائلة فيمكن تحليلها مباشرة بعدة طرائق منها استخدام قطب على هيئة الكترود قرص دوار *rotating disc electrode* (الشكل 7-3) مغموس في محلول العينة حيث يحمل العينة أثناء دورانه إلى منطقة التفريغ الكهربائي أو يمكن استخدام قطب ذي قاعدة مسامية *porous electrode*.



الشكل 7-3 : حوامل للعينات السائلة

7-4 - قياس شدة الأشعة الصادرة :

يمكن قياس شدة الأشعة بإحدى الطريقتين، إما باستخدام الخلايا الضوئية المضاعفة والتي سبق أن ناقشناها، أو باستخدام الأفلام الفوتوغرافية، حيث تُحَضَّر هذه عن طريق استخدام معجون مكون من ملح الفضة والجيلاتين ثمَّ يفرد على سطح لوح زجاجي *plate* أو فيلم من خللات السليلوز. وتتلخص إستجابة هذا الفيلم أو اللوح للأشعة في التفاعل التالي:



وبعد ذلك يعامل فلز الفضة المترسب بعامل مرجع وذلك أثناء التحميص ويعتمد مقدار السواد الناتج عن ترسب فلز الفضة على الشدة الضوئية للأشعة الساقطة .

5-7 - تطبيقات الاصدار الذري الكهربائي :

من أهم خواص الإصدار الذري باستخدام الطاقة الكهربائية كمصدر إثارة أنه يستخدم في التحليل الكيفي والكمي للعناصر إلا أنه لا يعطي معلومات عن التركيب الجزيئي للعنصر *molecular form* كما أنه أثناء عملية التحليل تستهلك العينة في التفريغ الكهربائي .

أولاً- التحليل الكيفي :

يُفضّل في التحليل الكيفي استخدام القوس الكهربائي *arc* كمصدر إثارة بدلاً من الشرارة الكهربائية *spark* نظراً لأنّ الأول أكثر حساسية. كما يتمّ تسجيل طيف الإصدار على لوحة أو فيلم فوتوغرافي. وتُحدر الإشارة إلى أنّ طيف الإصدار للعنصر هنا أكثر تعقيداً حيث يحتوي على العديد من الخطوط مقارنة بطيف العنصر نفسه في اللهب كما أنّ الإصدار الخلفي *background emission* هنا أقل بكثير مما في طريقة اللهب، لهذه الأسباب فإنّ طريقة الإصدار الذري الكهربائي شائعة الاستخدام في التحليل الكيفي العنصري .

ويتمّ التعرف على أطوال الموجات للخطوط المسجلة على الفيلم الفوتوغرافي للعينة تحت الدراسة عن طريق مقارنتها بطيف الحديد الذي يحتوي على العديد من الخطوط كما يمكن التعرف على نوع العنصر عن طريق مقارنة الخطوط المسجلة على لوحة العينة *sample plate* بأطياف مسجلة مسبقاً لعناصر معروفة *master plate* حيث تحتوي كلُّ لوحة في الغالب على أطياف 12 عنصر أو أكثر حيث لا بدّ أن يحوي مختبر الطيف على مكتبة خاصة لهذه اللوحات القياسية. ويتمّ مقارنة لوحة العينة باللوحة القياسية باستخدام جهاز المقارنة *plate comparator* والحدّ الأدنى للكشف عن العناصر *detection limits* وخاصة

العناصر ذات درجات الغليان العالية يقع في حدود $1-20 \text{ ppm}$ جزء من مليون . وفي التحليل الكيفي يتم عادةً اختيار الخطوط الأكثر حساسية في طيف العنصر *raies ultima (Ru lines)* وخاصة إذا كان تركيز العنصر مخففاً جداً، كما أنه لا يمكن الاعتماد على خط واحد في الكشف عن نوع العنصر نظراً لتداخل أطراف العناصر ولهذا لا بد من التعرف على خطين أو ثلاثة لكل عنصر، إلا أنه ليس ضرورياً التعرف على كل خطوط طيف العنصر .

ثانياً - التحليل الكمي :

يمكن تمثيل العلاقة بين الشدة الضوئية *intensity* لخط الطيف وعدد الذرات n (وليس الأيونات) للعنصر المعني والموجودة في التفريغ الكهربائي ودرجة حرارة التفريغ T بالعلاقة التالية :

$$I = \frac{A g_2 h \nu b(1-a)n}{B} \exp \left(-\frac{\Delta E}{KT} \right) \quad (2-6)$$

حيث إن A تمثل احتمال الانتقال الإلكتروني *transition probability* و g_2 عامل وزني إحصائي *statistical weighing factor* و h ثابت بلانك و ν تردد الأشعة الصادرة و b قطر التفريغ في اتجاه المقدر و a درجة التأين و ΔE الفرق في الطاقة بين المستويين اللذين حدث بينهما الانتقال الإلكتروني و B ثابت عند درجة الحرارة المعطاة . وعند ظروف إثارة ثابتة نجد أن n تتناسب مع التركيز c للعنصر ولذلك يمكن كتابة العلاقة السابقة كما يلي :

$$I = K' C \quad (3-6)$$

حيث إن K' ثابت يمثل العوامل السابقة ونظراً لأن العلاقة بين I و C معقدة وتعتمد على كثير من المتغيرات، لذلك لا بد من استخدام عنصر قياسي داخلي *internal standard*. ويجب أن يكون طول الموجة والشدة الضوئية لخط عنصر القياس الداخلي

المختار وطول الموجة والشدة الضوئية لخطّ العنصر المراد تقديره متقاربين وذلك للتقليل من الخطأ الذي ربما ينشأ عن الاختلاف في استجابة المقدر باختلاف طول الموجة كما أنّ ظروف الإثارة أي العوامل السابقة التي تؤثر في الشدّة الضوئية يجب أن تؤثر في الخطين بالدرجة نفسها . وإذا كان العنصر الذي يوجد بكمية كبيرة في العينة يستوفي هذه الشروط، فإنّه يفضل استخدامه كعنصر قياس داخلي نظراً لأنّ تركيزه يُعدّ ثابتاً تقريباً بدلاً من إضافة عنصر آخر إلى العينة . وبقياس النسبة بين شدّة الإصدار من عنصر القياس الداخلي إلى شدّة الإصدار من العنصر المراد تحليله ورسم ذلك مقابل تركيز العنصر المراد تقديره نحصل على المنحني القياسي . ودقة التحليل الكمي تتراوح بين $\pm 3-10\%$ ويحصل على أفضل النتائج عند استخدام الأجهزة ذات القراءة المباشرة مع الشرارة الكهربائية *spark* أو البلازما كمصدر إثارة .

إنّ اختيار خطّ الإصدار الذي يتمّ عنده القياس بالنسبة للعنصر المراد تحليله يعتمد على تركيز العنصر . فإذا كان التركيز عالياً فيتمّ اختيار الخطّ الذي شدّته الضوئية منخفضة ، أمّا إذا كان التركيز ممدداً جداً فيختار الخطّ الذي تكون شدّته الضوئية عاليةً حتى يمكن قياسها أي أحد خطوط *lines* . وباستخدام بعض الأجهزة الخاصة يمكن تقدير 60 عنصراً في وقت واحد *simultaneous determination* باستخدام نظام قراءة أوتوماتيكي *automatic readout system* .

7-6- الأخطاء المحتملة في طريقة الإصدار الذري الكهربائي :

1- إنّ المادة الرئيسية في العينة *matrix* تؤثر في شدّة الإصدار الناتج من العناصر الموجودة بكميات قليلة في العينة *trace elements* ، فمثلاً الإصدار الناتج من تركيز ما من الحديد في عينة من الرمل ربما تكون عشرة أضعاف ذلك الإصدار الناتج من التركيز نفسه من الحديد في عينة من الملح (الرمل والملح هما المادتان الرئيسيتان). إنّ المادة الرئيسية تؤثر في معدل التطاير *rate of vaporization* للحديد في التفريغ الكهربائي أي على درجة

حرارة التفريغ الكهربائي وهذا بدوره يؤثر في الشدة الضوئية الإصدار . وللتخلص من ذلك فلا بدّ من فصل العنصر المراد تحليله أولاً، ثمّ خلطه بمادة رئيسية *matrix* معروفة وبذلك تكون المادة الرئيسية لكلّ من العنصر المراد تحليله وكذلك تراكيزه القياسية المختارة لإيجاد المنحني القياسي واحدة . إلاّ أنّه يمكن بدلاً من ذلك إضافة مادة منظمة *spectroscopic buffer* مثل كربونات الليثيوم إلى العينة والتي تعمل على تثبيت درجة حرارة التفريغ عند 5500 K . والجدول (1-7) يُبين بعض المواد المنظمة ودرجات الحرارة التي تُستخدم عندها.

جدول 1-7: درجات حرارة القوس الكهربائي ذي التيار المباشر لمختلف العناصر المستعملة كمواد منظمة .

العنصر الرئيسي	طاقة التأين (eV)	درجة حرارة القوس (K)
K	4.3	5100
Li	5.4	5500
Ti	6.1	5700
Pb	7.4	5900
Al	6.9	6100
Cu	7.7	6290
C	11.3	6250

2- تتغير شدة الإصدار لكلّ عنصر مع الزمن بحيث إنّ العنصر الأسهل تطايراً يعطي إصداراً قبل العنصر الأصعب تطايراً . وهذه الحقيقة ربّما يُستفاد منها حيث يمكن قياس الإصدار من العناصر الأسهل تطايراً في العينة (*trace elements*) في المراحل الأولى من

التحليل بدون تأثير من المادة الرئيسية *matrix* الأصعب تطايراً، كما أنه كلما كان العنصر أسهل تطايراً كان الوقت الذي يمكنه في التفريغ قصيراً، وبالتالي كلما قلت حساسيته والعكس صحيح (الجدول 7-1). كما أنه أثناء تحليل العناصر السهلة التطاير فإن الإصدار الناتج من ذرات العنصر الموجود في المنطقة الساخنة من التفريغ *core* يمتص من قبل ذرات العنصر نفسه الموجودة في الجزء البارد من التفريغ وتقل نتيجة لذلك الشدة الضوئية المقاسة وهذا ما يعرف بالامتصاص الذاتي *self-absorption*.

جدول 7-2 : تغير حد الكشف بتغير تطاير العنصر المراد تقديره .

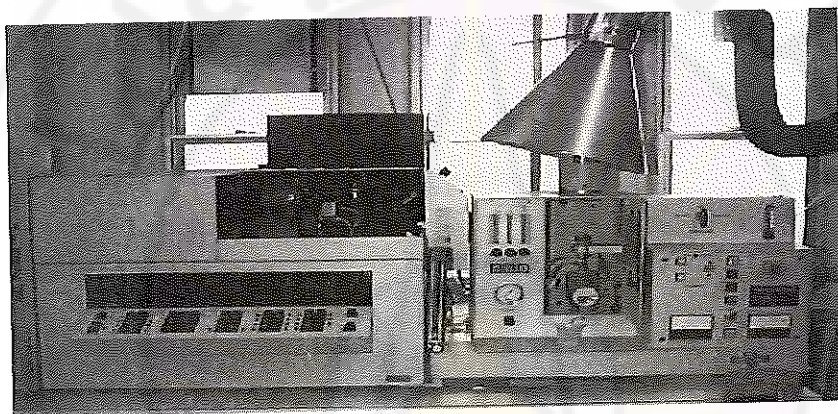
العنصر	درجة الغليان (K)	حد الاكتشاف (ppm)
As	873	1000
Cd	1043	300
Zn	1173	200
Au	2873	35
Be	4173	1

3- من ضمن التداخلات الطيفية نجد أنه عندما تحترق أقطاب الكربون في الهواء يتكون نتيجة لذلك جذور السيانيد *cyanogens radicals* حيث يتحد الكربون من القطب مع النتروجين من الهواء الجوي . وهذه الجذور تصدر أشعة جزيئية *band spectra* في المدى من 360 nm إلى 420 nm مشكّلة خلفية إصدار عالية *background* *emission* يصعب معها قياس إصدار العناصر في هذا المدى . ويمكن التخلص من ذلك عن طريق عزل الأقطاب عن الهواء الجوي وذلك باستخدام غلاف من الأرجون أو الهيليوم أو

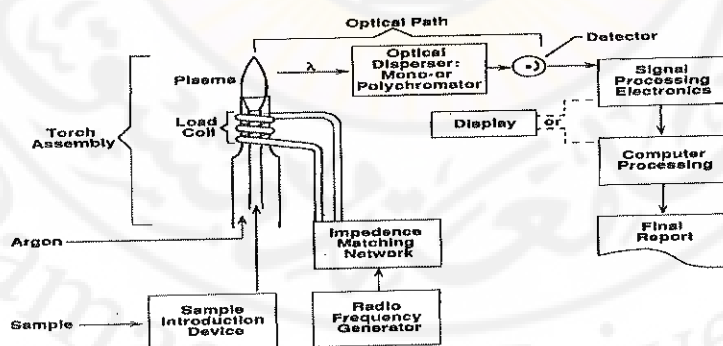
غاز ثنائي أوكسيد الكربون ولكن هذا الغلاف يجب أن يحوي كمية من الأكسجين اللازمة لتفاعلات الأقطاب .

7-7 - الإصدار الذري في البلازما *Plasma Excitation*

بدلاً من استخدام اللهب الغازي العادي يمكن إثارة ذرات العناصر باستخدام لهب مولد كهربائياً وهو ما يعرف بالبلازما والذي تكون درجة حرارته أعلى بكثير من اللهب الغازي الشكل (7-4) و الشكل (7-5). والبلازما عبارة عن غاز فيه

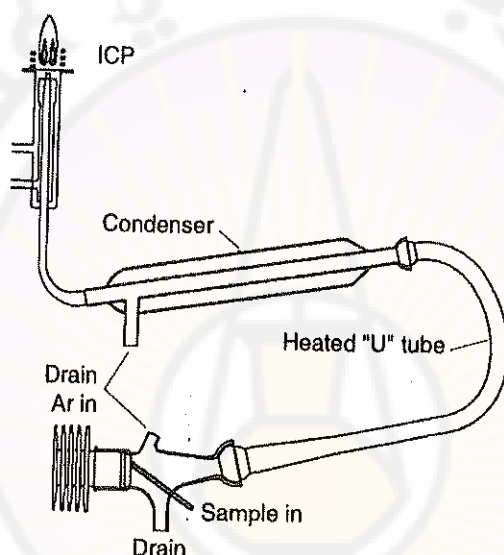


الشكل 7-4: جهاز الإصدار الذري بالبلازما



الشكل 7-5: رسم تخطيطي لجهاز الإصدار الذري بالبلازما

جزء من ذراته أو جزيئاته تتأين (غاز متأين) وتصبح نتيجة لذلك ناقلة كهربائياً ويمكن تسخينها بسرعة عن طريق التحريض *inductively coupling* بحقل مغناطيسي . ويمكن تمرير محلول العينة إلى البلازما وقياس الإصدار الذري الناتج بطريقة مشابهة تماماً لطريقة الإصدار الذري في اللهب وتُسمى الطريقة التي تستخدم فيها البلازما بـ *inductively coupled plasma* أو اختصاراً *ICP* أو مجرد الإصدار البلازمي *plasma-emission* لتمييزه عن الإصدار اللهب والشكل (6-7) يُبين البلازما كمصدر إثارة .



الشكل 6-7 : المشعل الكهربائي البلازمي والبخاخ

ويتكوّن المشعل الكهربائي *torch* من ثلاث أنابيب داخل بعضها بعضاً الشكل حيث يُصنع الأنبوبان الخارجيان من الكوارتز ويحتويان البلازما. أمّا الأنبوب الداخلي فيمكن أن يُصنع من الزجاج ويُستخدم لتمرير رذاذ محلول العينة خلال البلازما . ويحيط بقمة المشعل الكهربائي ملف *coil* قد يكون من النحاس مُتصل بمولد ذي تردد عالٍ *high frequency generator* . ويمرر غاز الأرجون في الأنبوب الأوسط حيث يصعد إلى

أعلى بسرعة $10-35 \text{ l/min}$. ويسبب التردد العالي في الملف نشوء مجال مغناطيسي في الغاز المارّ إلى أعلى مما يُؤدّي إلى تكون تيار *eddy current* في الغاز مما يجعل درجة حرارته (أي الغاز) عالية .

إنّ غاز الأرجون غير ناقل كهربائياً عند درجة الحرارة العادية ولكن عند تسخينه يصبح ناقلاً كهربائياً ولذلك لا بدّ من بدء التفريغ الكهربائي *ICP discharge* وذلك بوضع شعلة في مسار الأرجون الصاعد حيث يبدأ الأخير يسخن بسرعة ويتأين ويصبح ناقلاً كهربائياً وبذلك يتكون لدينا بلازما ثابتة ذات درجة حرارة في حدود $9000-10000^\circ\text{K}$ أي حوالي ثلاث أضعاف درجة الحرارة التي يمكن الحصول عليها باستخدام اللهب الغازي العادي . وعند نشوء البلازما يمرر تيار من الأرجون *argon coolant* بسرعة $20-70 \text{ l/min}$ في الأنبوب الخارجي وذلك لكي يُثبت البلازما، ونظراً لأن درجة الحرارة عالية جداً، لذلك فإنّ هذا التيار سيعمل على تبريد الأنبوب الأوسط الذي يحتوي البلازما . ويمرر رذاذ محلول العينة باستخدام تيار من الأرجون أيضاً بسرعة $2-3 \text{ l/min}$ ويصعد هذا الرذاذ غير المشعل الكهربائي وعندما يعبر نفق البلازما ينتج لدينا لهب ذو نهاية طويلة وهذا اللهب هو الذي يستخدم كمصدر إثارة في التحليل الطيفي . ويمكن استخدام النتروجين أو الأكسجين بدلاً من الأرجون في الأنبوب الخارجي .

مزايا وعيوب استخدام البلازما كمصدر إثارة :

إنّ الطاقة العالية في البلازما أعلى مما في مصادر الإثارة الأخرى المستخدمة في طرائق التحليل الطيفي عموماً ولذلك يمكن القول إنّ جميع العناصر في الجدول الدوري يمكن تبخيرها ومن ثمّ إثارتها في المشاعل الكهربائية غير القطبية *electrodless torch* . ومعظم هذه العناصر يمكن تقديرها بتراكيز ضئيلة قد تصل إلى حدود أجزاء من البليون ppb تبعاً لنوع العنصر . ومن مزايا هذه الطريقة أنّها تناسب تحليل العناصر التي تكون أكاسيد ثابتة مثل

البورون والفوسفور واليورانيوم والتنجستين ، أو التي يكون كمون إثارتها عالياً جداً مثل الزنك والكادميوم. إنَّ هذه الطريقة ذات دقة ممتازة حيث إنَّ مصدر البلازما أكثر ثباتاً من مصدر القوس الكهربائي أو الشرارة الكهربائية . ومن الممكن تقدير عدة عناصر في محلول واحد حيث يستخدم سلسلة من الخلايا الضوئية المضاعفة ولذلك فإنَّ هذه الطريقة تُعدُّ متعددة العناصر *multielement* .

ويمرر محلول العينة إلى البلازما باستخدام مرذاذ *spray-chamber-nebulizer* كما في الإصدار الذري في اللهب مما يجعل التحليل ومعاملة العينات أسهل بكثير مما في الإصدار الذري الكهربائي . ودرجة حرارة البلازما العالية تجعل التداخلات الكيميائية معدومة فمثلاً ليس للفوسفات أي تأثير في الإصدار الناتج من *Ca* و *Al* على العكس مما هو حاصل في الإصدار الذري في اللهب . وفي طريقة الإصدار الذري في اللهب نجد أنَّ الظروف التجريبية الملائمة *experimental optimal conditions* تختلف من عنصر إلى آخر حسب طاقة إثارة العنصر. أمَّا في البلازما فإنَّ ظروفًا تجريبية معينة ملائمة لجميع الفلزات وأشباه الفلزات حيث لاداعي لتغيير الظروف عندما تريد تحليل عنصر آخر .

إنَّ طريقة الإصدار البلازمي لاتزال جديدة لكن الدراسات التي عملت عليها حتى الآن تجعلنا نتوقع أن تكون من ضمن أفضل طرق التحليل في المستقبل (جدول 7-2) .

تمارين

- 1- قارن بين الإصدار الذري الكهربائي والإصدار الذري اللهي من حيث استخدامهما في تقدير الفلزات .
- 2- صف الطرائق المستخدمة لتهييج الذرات .
- 3- لماذا يكون تقدير عدة فلزات في عملية قياس واحدة سهل عن طريق الإصدار الذري عامة سواء الكهربائي أو اللهي وصعب بالامتصاص الذري ؟
- 4- اذكر الفرق بين الامتصاص الذري والإصدار الذري .
- 5- عينة من الرماد المعدني أعطت قراءة 37 ، محلل B و C يحتويان على الكمية نفسها من المحلول المجهول بالإضافة إلى 40 و 80 ميكروغرام/مل من البوتاسيوم المضاف على التوالي أعطت قراءة 65 و 93 . احسب كمية البوتاسيوم المجهولة في المحلول الأصلي .
- 6- عينة معدنية تم حرقها ثم مُدِّدَت إلى حجم فأعطت قراءة 29 . محلول B و C يحتويان على الكمية نفسها من المحلول المجهول التركيز أضيف إليهما 25 و 50 ميكروغرام/مل من الباريوم فأعطت القراءتان 53 و 78 على التوالي . احسب كمية الباريوم في المحلول الأصلي .



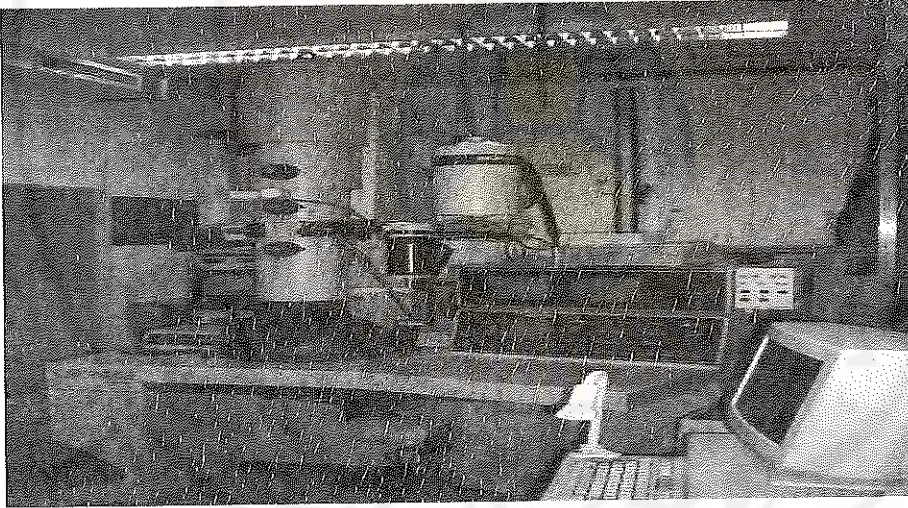
الفصل الثامن

طرق التحليل بالأشعة السينية

X-ray Spectrum

1-8 - مقدمة:

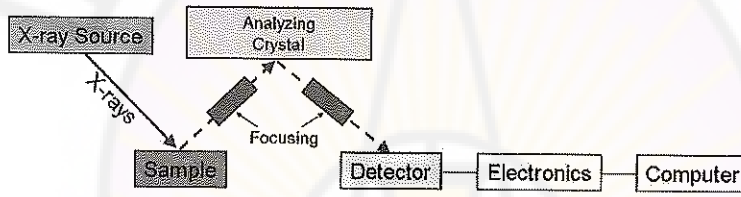
اكتشف العالم رونتينج *Rontgen* عام 1895 أشعة جديدة عرفت بالأشعة السينية ولا يزال اسم الأشعة ينسب باسم مكتشفها *Rontgen ray* . ولقد برّز رونتينج إلى أن الأشعة السينية هي إشعاع كهرومغناطيسي بطول موجي قصير جداً يتراوح ما بين 10^{-9} (10^{-11} m) ولها مواصفات متشابهة للضوء حيث إنها تنتقل بخطوط مستقيمة صادرة من مصدرها ولا تنحرف عن اتجاهها عند مرورها خلال المجالات المغناطيسية والكهربائية ولذلك فهي ليست دقائق مشحونة كهربائياً، في الشكل (1-8) يُمثّل جهاز طيف الأشعة السينية.



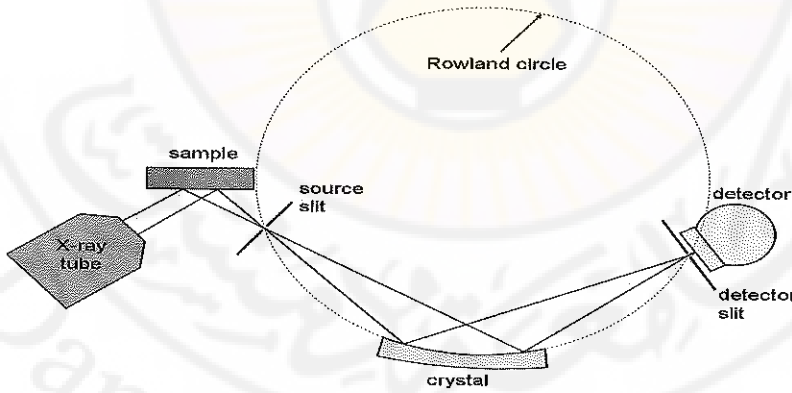
الشكل 1-8 : جهاز طيف الأشعة السينية

عند تسليط حزمة من الأشعة السينية من مصدر معين (تُدعى في هذه الحالة بالأشعة السينية الأولية) على ذرات العينة يحدث إثارة للإلكترونات الداخلية (إلكترونات الأغلفة K , L)

وبعد ذلك تُطلق هذه الذرات المثارة أشعة سينية تُدعى بالأشعة السينية الثانوية ، ويمكن الحصول على معلومات كيفية وكمية عن طريق قياس كمية الأشعة السينية الأولية الممتصة أو المحايدة أو شدة الأشعة السينية الثانوية الصادرة من ذرات المادة . نستنتج من ذلك أن هناك ثلاث طرائق لاستخدام الأشعة السينية في التحليل الكيميائي *X-ray methods* هي طرائق الامتصاص والحيود والتألق. إلا أن أجزاء الجهاز الرئيسية لهذه الطرق الثلاث هي نفسها ولكن النظام البصري يختلف من طريقة إلى أخرى، ويتكوّن الجهاز من مصدر للأشعة السينية الأولية التي توجه إلى العينة. وبعد ذلك تفصل الأشعة السينية الثانوية الصادرة من العينة بواسطة موحد طول موجة مناسب حيث تسقط على كاشف الأشعة *Detector* لقياس شدتها يُبين الشكل (8-2) (أ) و (ب) الأجزاء الرئيسية لجهاز الأشعة السينية .



(أ)

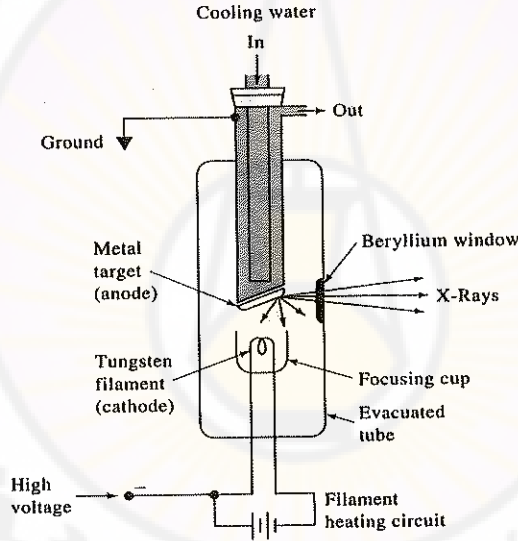


(ب)

الشكل 8-2: الأجزاء الرئيسية لجهاز الأشعة السينية

2-8- مصدر الأشعة السينية الأولية Primary X-Rays Sources

لإنتاج الأشعة السينية يُستخدم مصدر الأشعة السينية الشكل (3-8) والذي يتألف من كاثود (المهبط) على شكل سلك من فلز مناسب ، يتم توفير مصدر إلكتروني ليتم تسريعه بواسطة فرق كمون كبير لتتصادم بالهدف وهو عبارة عن معدن ثقيل له درجة حرارة انصهار عالية مثل التنغستين أو الموليبيدينوم أو النحاس. يمر التيار الكهربائي في السلك لتسخن الكاثود فتنتقل منه الإلكترونات (إصدار أيوني حراري *Thermo-ionic emission*) في اتجاه الهدف *Target* تحت تأثير فرق كمون كهروستاتيكي يتراوح 3000-5000 V داخل



الشكل 3-8 : رسم تخطيطي لمصدر الأشعة السينية .

أنبوبة مفرغة لمنع اصطدام الإلكترونات المسرعة في جزيئات الهواء، تصطدم هذه الإلكترونات السريعة بالهدف (T) (الأنود) بطاقة حركية تعطى بالعلاقة التالية :

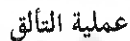
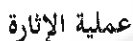
$$E_k = e V$$

حيث إن e شحنة الإلكترون و V فرق كمون التسريع المطبق بين الكاثود و الأنود .

نتيجة الاصطدام تصدر أشعة سينية في المجال $0,01-2,5 \text{ nm}$ ويعتمد مدى طول موجة الأشعة السينية الصادرة على نوع فلز الهدف وعلى فرق الكمون بين المهبط والمصعد . ونود الإشارة هنا إلى أن العنصر الذي يصنع منه مصدر الأنود (عنصر الهدف) لا بد وأن يصدر أشعة سينية ذات طاقة أعلى مما هو مطلوب بالنسبة للعنصر المراد تعيينه وبمعنى آخر لا بد أن يكون العدد الذري لعنصر الأنود أعلى من العدد الذري للعنصر المراد تقديره ولهذا يختار التنغستين أو الموليبيدينوم لأن عدديهما الذريين أعلى من أغلب العناصر الأخرى. ومن الممكن جعل العينة كآنود (كهدف) في المصدر حيث تُقاس شدة الأشعة السينية الأولية الصادرة من جراء الإثارة الإلكترونية للعينة. وتُعرف هذه الطريقة التحليل باصدار الأشعة السينية (*X-ray emission (electron microprobe analysis)* إلا أنه نظراً لصعوبة العملية نادراً ماتستخدم هذه الطريقة في التحليل الكيميائي ، ولكن يمكن استخدامها لبعض الأغراض الفيزيائية أو الفيزيوكيميائية .

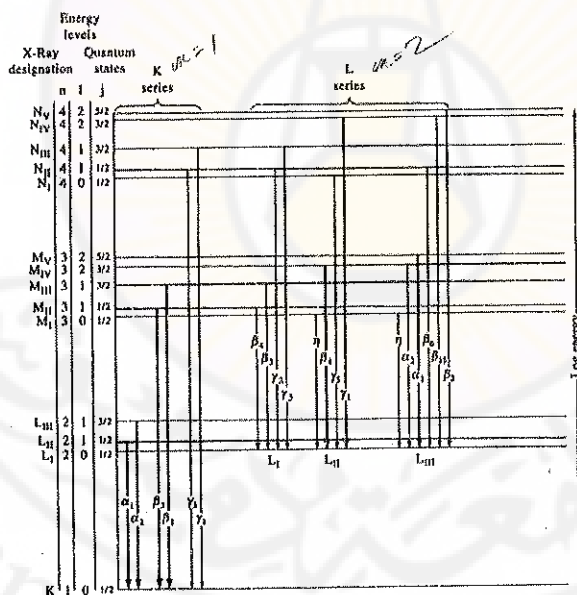
8-3- طيف الإصدار

عندما تصطدم الأشعة السينية أو الإلكترونات السريعة بذرة فلز ما، فإن جزء من الطاقة سوف يمتص بواسطة الذرة مما يؤدي إلى انطلاق إلكترون واحد أو أكثر من الأغلفة الداخلية (K أو L) خارج الذرة وبذلك تصبح الأخيرة متأينة، ونتيجة لذلك فإن واحد أو أكثر من إلكترونات الأغلفة الخارجية (M مثلاً) سيحل محل الإلكترون المنطلق حيث تصدر الأشعة السينية أثناء هذه العملية (الشكل 8-4) .



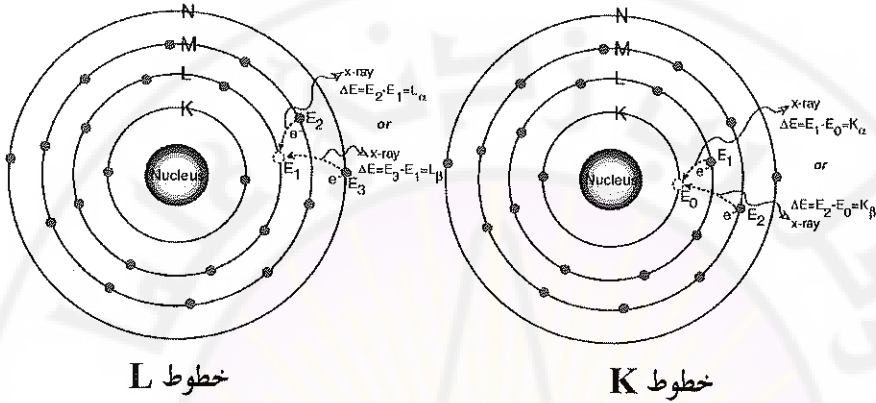
الشكل 8-4 تمثيل تخطيطي لعملية تألق الأشعة السينية .

عند انطلاق إلكترون من الغلاف K ويحل محله إلكترون من الأغلفة L أو M مثلاً تُدعى خطوط الطيف الناتجة من جراء هذه الانتقالات بخطوط K (K lines) وتختلف عن بعضها بمدى طاقة الانتقال (الشكل 5-8).



الشكل 8-5: مخطط السويات الطاقة ويشير إلى الخطوط الطيفية لأشعة X

يُدعى الخطُّ الطيفي الصادر نتيجة للانتقال الإلكتروني من المدار M إلى K بالخطُّ K_β ،
والخطُّ الناتج عن انتقال إلكترون من M إلى L بخط L_α الشكل (6-8) وتختلف عن بعضها
 باختلاف الطاقة .

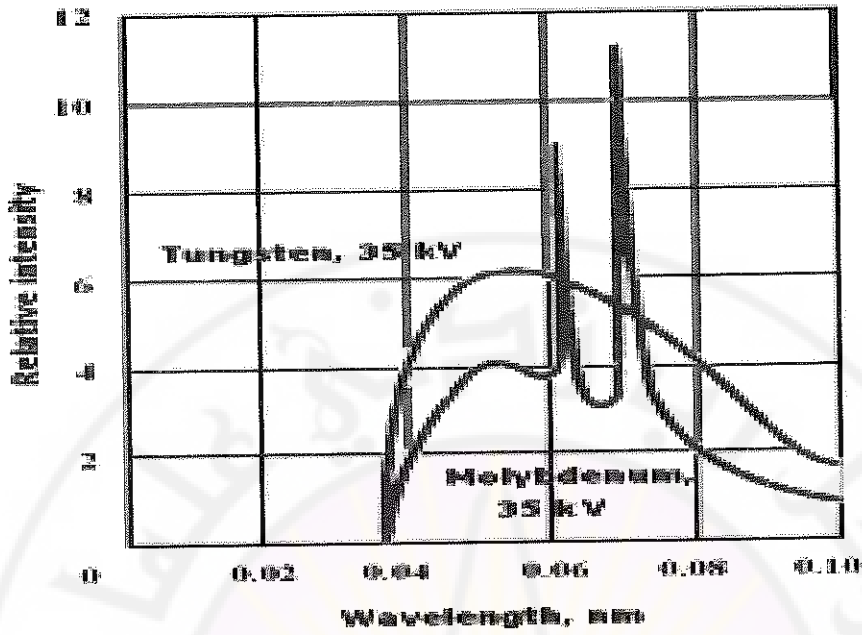


الشكل 6-8 توضح نشوء خطوط الطيف K و L .

يُبين الشكل (7-8) طيف اصدار نموذجي كامل. ويتشابه طيف الاصدار لكلِّ العناصر
من حيث عدد الخطوط إلا أنَّ طول موجة هذه الخطوط تختلف من عنصر إلى آخر تبعاً
للعدد الذري للعنصر حسب العلاقة التالية:

$$\vartheta = \frac{c}{\lambda} = a(Z - \sigma)^2$$

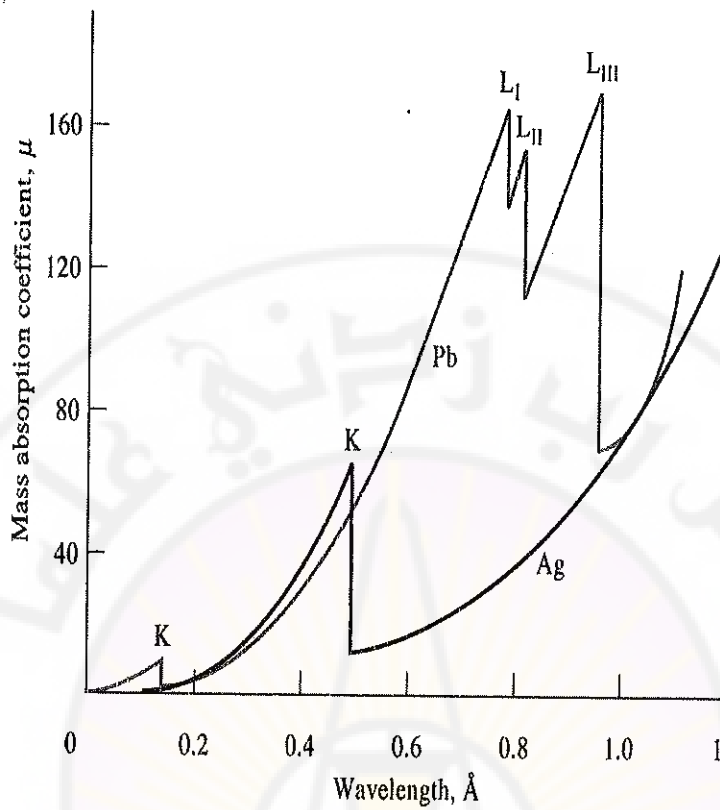
حيث c سرعة الضوء و λ طول موجة الأشعة السينية بينما a ثابت و Z العدد الذري
للعنصر و σ ثابت يعتمد على نوع الخطُّ (K_β أو L_α ... الخ) ، ويلاحظ من الشكل (8-
7) أنَّه عندما تتمُّ الإثارة بالإلكترونات فإنَّ الخطوط السابقة تصبح ضمن إصدار مستمر
continuous background عديم الفائدة لكونه موجوداً مع جميع العناصر لذا فليس له
أهمية كمية ولا كمية، أمَّا عندما تتمُّ الإثارة بالأشعة السينية فيختفي الإصدار المستمر وتبدو
الخطوط فقط. وهذا من الأسباب التي تحدُّ من استخدام الإثارة.



الشكل 7-8 طيف الأشعة السينية للتungsten والموليبيدوم (كمون التسريع = 35 KV)

4-8- طيف الامتصاص :

عند امتصاص ذرات العنصر للأشعة السينية فإنَّ الإلكترونات الداخلية تنطلق من الذرة كما ذكرنا سابقاً وعند رسم العلاقة بين الامتصاص وطول الموجة نحصل على طيف الامتصاص (شكل 8-8) والذي يتكون من قمم عريضة وقليلة *broad peaks* مع نهايات حادة تُسمَّى حواف الامتصاص *absorption edges* وكلُّ حافة امتصاص تقابل الطاقة اللازمة لطرد الإلكترون من *K* أو *L* ويُلاحظ أنَّ طول موجة حافة الامتصاص أقصر قليلاً من طول موجة خطِّ الإصدار المقابل (جدول 8-1) والسبب في ذلك أنَّ الطاقة اللازمة لطرد الإلكترون من الذرة أكبر من الطاقة الصادرة عند رجوع أحد إلكترونات الأغلفة الخارجية ليحلَّ محله، ومن الجدير بالذكر أنَّ كلاً من طيف الإصدار والامتصاص لا يعتمد على نوع المركب الذي يوجد به العنصر أو حالته الفيزيائية وذلك لأنَّ الإلكترونات الداخلية هي المسؤولة عن الامتصاص وليست الإلكترونات الخارجية (الرابعة) .



الشكل 8-8 رسم يوضح العلاقة بين الامتصاص وطول لموجة للرصاص والفضة وتبدو حواف الامتصاص لكل من

L و K

الجدول 1-8 : الأطوال الموجية لخطوط الاصدار لبعض العناصر

K_{α}	خطوط الاصدار K_{β}	حواف الامتصاص $K_{\beta} (nm)$	العنصر
0.056	0.050	0.048	Ag
0.166	0.150	0.149	Ni
0.211	0.191	0.190	Mn
0.990	0.956	0.954	Mg
0.154	0.139	0.138	Cu

8-5- تطبيقات طرائق الأشعة السينية :

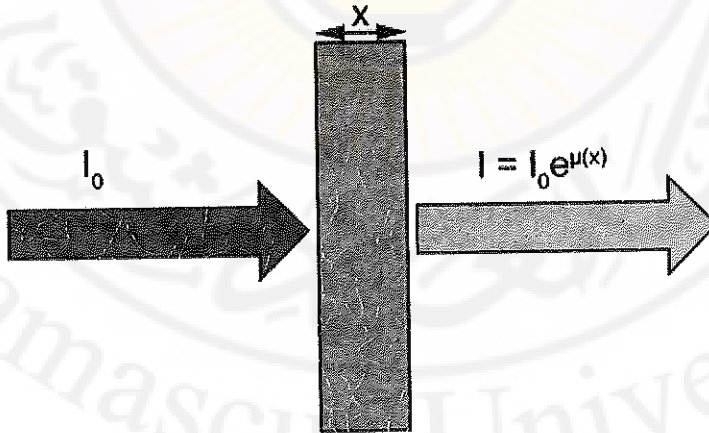
توجد ثلاث طرق لاستخدام الأشعة السينية وهذه الطرق هي طرائق الامتصاص التي تعتمد على الوزن الذري وطرائق التألق التي تعتمد على العدد الذري وعلى طول موجة الأشعة الساقطة وطرائق الحيود التي تعتمد على الخواص البلورية للمواد الصلبة. وسوف نناقش بشكل مختصر تطبيقات كل نوع فيما يلي:

8-5-1- امتصاص الأشعة السينية *X-ray absorption*

الأشعة الصادرة من عنصر ما سوف تمتص من قبل العنصر ذي العدد الذري الأقل وهذا يعني أن المقدرة على الامتصاص تزداد بزيادة العدد الذري ويمكن تطبيق قانون مشابه لقانون بير كما يلي :

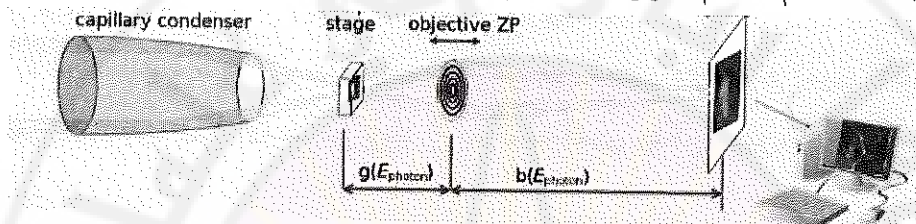
$$2.303 \log \frac{I^0}{I} = \mu X$$

حيث إن I^0 شدة الأشعة السينية الساقطة و I شدة الأشعة السينية النافذة من عينة ذات سمك يساوي X سم و μ هو ثابت التناسب ويدعى معامل الامتصاص الخطي *linear absorption coefficient* وتعتمد قيمته على نوع العنصر وعلى عدد ذراته الموجودة في طريق الأشعة الشكل (8-9)، ويلاحظ أن العناصر



الشكل 8-9 : الامتصاص الطيفي للأشعة السينية

الثقيلة ذات العدد الذري الأكبر تمتص الأشعة بشكل أكبر من العناصر الخفيفة ذات العدد الذري الأصغر ولهذا تُستخدم هذه الحقيقة في الكشف عن الشوائب أو الثقوب في المواد الصلبة وفي الكشف عن الكسور في العظام وفي متابعة سير بعض العناصر التي تحقن في الجسم مثل الباريوم واليود لتشخيص بعض الأمراض ، كما يمكن تحديد مستوى السائل في الخزان أو في الأنابيب دون الحاجة إلى فتحها . وتجدر الإشارة إلى أنه في طرائق الامتصاص غالباً ما تُستخدم الأفلام الفوتوغرافية لقياس كمية الأشعة الممتصة (الشكل 8-10) .



الشكل 8-10 : رسم تخطيطي لجهاز امتصاص الأشعة السينية .

2-5-8 - تألق الأشعة السينية X-ray fluorescence

سبق أن ذكرنا أنه عند تسليط حزمة من الأشعة السينية الأولية الصادرة من المصدر على ذرات العينة فإن هذه الأخيرة تُثار وبعد ذلك تصدر أشعة مميزة للعنصر والتي سبق أن ذكرنا أنها تُسمى بالأشعة السينية الثانوية أو التألق، ويمكن تمثيل العلاقة بين شدة الأشعة السينية الأولية الممتصة I_a وشدة الأشعة السينية الثانوية المتألقة I_F بالمعادلة التالية:

$$I_F = \Phi I_a$$

حيث إن Φ تُعبر عن كفاءة التألق والتي تكون عالية وقد تصل إلى 0.5 بالنسبة للعناصر ذات العدد الذري الكبير ولكنها صغيرة بالنسبة للعناصر ذات العدد الذري الصغير أي الأقل من 15 حيث قد تصل إلى 0.01. والعلاقة بين شدة التألق وكتلة العنصر المتألق علاقة معقدة إلا أنه يمكن تطبيق طريقة منحنى التعبير القياسي بعناية خاصة، كما أن طول موجة أشعة التألق تدل على نوع العنصر.

وتُستخدم طريقة التآلق لتقدير العناصر الفلزية واللافلزية ذات العدد الذري الأكبر من 12 ، كما يمكن استخدامها لتقدير العناصر التي يتراوح عددها بين 5-11 ولكن باستعمال أجهزة خاصة تحتوي على كواشف أكبر حساسية وبلورات خاصة ... إلخ . ونظراً لأنَّ شدة التآلق لا تعتمد على التركيب الكيميائي للعنصر فليس هناك ضرورة للتحضيرات السابقة للتحليل . ومن مزايا طريقة التآلق أنَّها غير اتلافية بمعنى أنه يمكن استرجاع العينة بعد التحليل دون أن يحدث لها تغير وهذا مفيد في حالة تحليل العينات النادرة والغالية مثل الآثار وما شابه ذلك .

إنَّ طيف التآلق بسيط ولهذا لا يوجد احتمال لتداخل أطياف العناصر المختلفة، إلاَّ أنَّه يُعاب على هذه الطريقة كونها غير حساسة حيث يتراوح حدُّ الاكتشاف بين 10-100 ppm وعلى الرغم من ذلك فلها تطبيقات عديدة في تقدير العناصر في الدم وسوائل الجسم الأخرى وفي الخامات والمعادن والنباتات والمواد الغذائية ... إلخ.

3-5-8 - حيود الأشعة السينية *X-ray diffraction*

لقد سبق أن ذكرنا أنَّ البلورات تفصل الأشعة السينية بطريقة الحيود بشكل مشابه لعمل الموشور أو مفرق الشبكة لذا تستخدم هذه الظاهرة في دراسة التركيب البلوري للمواد الصلبة وفي الكشف عن الشوائب في البلورات وفي التعرف على هوية المركب من معرفة تركيبه البلوري كما تُستخدم في الكشف عن تأثير بعض الأمراض في العظام والأنسجة ... إلخ وذلك عن طريق قياس انعراج الأشعة السينية بعد سقوطها على المادة البلورية .

4-5-8 - التحليل بالفحص الإلكتروني الدقيق *Electron microprobe analysis*

إنَّ التوجيه الإلكتروني مغناطيسي لحزمة من الإلكترونات يجعل من الممكن فحص جزء صغير من العينة في حدود $1 \mu m^3$ حيث تُقاس الأشعة السينية الأولية الصادرة من العينة التي تستخدم في هذه الحالة كمصدر (هدف)، ويُستخدم مجهر بصري خاص لتحديد البقعة من العينة المراد فحصها بدقة جيدة، وهذا مفيد في حالة دراسة تركيب الفلزات والسيراميك وما

شابه ذلك إلا أنه نظراً لوجود الإصدار المستمر ضمن الإصدار الخطي كما أشرنا إلى ذلك سابقاً فإن ذلك يجعل النتائج غير دقيقة وغير حساسة مما يحد من استخدام هذه الطريقة في التحليل .

ويمكن تلخيص عيوب طرائق الأشعة السينية عامة في أنها غير حساسة فيما يتعلق بالتحليل العنصري كما أن دقتها في حدود 5-10% بالإضافة إلى أن الجهاز غالباً مايكون كبير الحجم وغالي الثمن ومعقداً ولهذا لا يتوفر إلا في مختبرات خاصة .

تمارين

- 1- أطياف الأشعة السينية للعناصر متشابهة في مظهرها الخارجي ومع ذلك تستخدم في التحليل الكيفي.... وضح كيف يتم ذلك؟
- 2- ما الفرق بين الخط K وخط L ؟
- 3- ما العناصر التي يسهل تقديرها بطريقة تألق الأشعة السينية؟
- 4- هل يمكن استخدام الأشعة الصادرة من التنغستين لإثارة ذرات النحاس ... ولماذا ؟
- 5- لماذا لا يعتمد طيف الأشعة السينية للعنصر على تركيبه الكيميائي أو حالته الفيزيائية ؟



الفصل التاسع

مطيافية الطنين النووي المغناطيسي

Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy

9-1- مقدمة:

تُعدُّ ظاهرة الرنين النووي المغناطيسي (*Nuclear magnetic resonance (NMR)*) إحدى الظواهر الفيزيائية التي تعتمد على الخواص المغناطيسية الميكانيكية الكمية لنواة الذرة. ويُستخدم الرنين النووي المغناطيسي للدلالة على مجموعة منهجيات وتقنيات علمية. وتُستخدم هذه الظاهرة لدراسة الجزيئات من حيث البنية و التشكيل الفراغي.

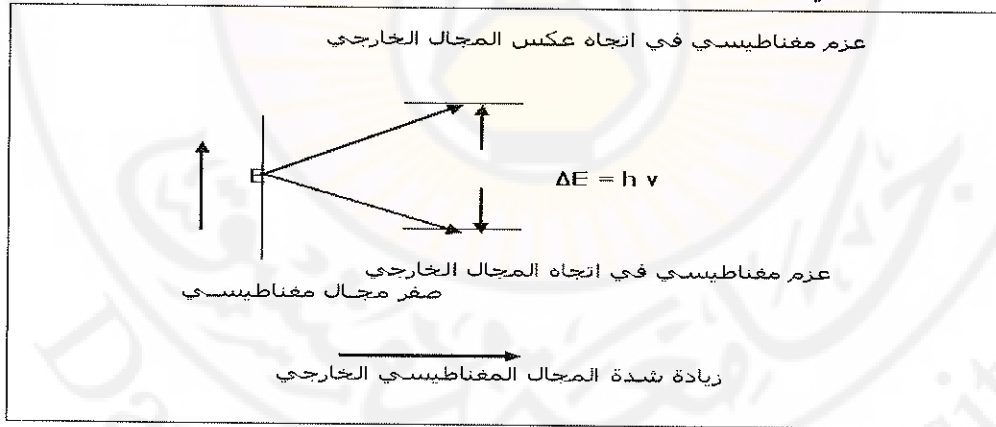
تعتمد الظاهرة أساساً على أنَّ جميع النوى الذرية التي تملك عدداً فردياً من البروتونات أو النيوترونات يكون لها عزم مغناطيسي أصلي *intrinsic* وعزم زاوي *angular momentum*، وأكثر النوى التي تستخدم في هذه التقنيات هي نواة ذرة الهيدروجين H^1 وهي أكثر نظائر الهيدروجين توافراً في الطبيعة، وكذلك نواة ذرة الكربون-13. وهناك نظائر عناصر أخرى يمكن أن تستخدم لكن استخداماتها تبقى أقل.

ينتج عن الدوران المغزلي *spining motion* لنوى هذه العناصر حول محورها عزم مغناطيسي (*magnetic moment (M)*) وعند وضع هذه النوى بين قطبي مجال مغناطيسي خارجي، فإنه يحدث تأثير في مستويات الطاقة الخاصة بالحركة المغزلية *spin energy level* لهذه النوى، مما يؤدي إلى انفصال *splitting* طاقة الحركة المغزلية إلى مستويين طاقيين مختلفين على أساس اتجاه العزم المغناطيسي الناشئ عن الحركة المغزلية وهما: - مستوى طاقي منخفض *Low energy level* وهنا يكون العزم المغناطيسي في اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي.

- مستوى طاقي مرتفع *High energy level* وهنا يكون العزم المغناطيسي في اتجاه مضاد للمجال المغناطيسي الخارجي.

ويمكن زيادة الفرق في الطاقة بين هذين المستويين بزيادة شدة المجال المغناطيسي الخارجي - كما سيتضح في الشكل (9-1) ولذلك توضع هذه النوى في مجال مغناطيسي خارجي (بين قطبي مغناطيس كبير) ويسلط عليها أشعة الراديو *Radiowave* ، فتمتص هذه النوى طاقة أشعة الراديو وتنتقل إلى مستوى الطاقة الأعلى، وينتج عن ذلك تغير في اتجاه الحركة المغزلية للنواة، ثم ترجع الأنوية من المستوى العالي في الطاقة الى المستوى المنخفض مرة أخرى وهكذا، ويُطلق على هذه الظاهرة ظاهرة الرنين النووي المغناطيسي. وامتصاص الطاقة يمكن الكشف عنه وتكبيره كطيف خطي ويطلق عليه إشارة الرنين المغناطيسي *resonance signal*

ويظهر كل جزئ عدة امتصاصات تعبر عن الظروف الإلكترونية المحيطة بكل نواة والتي تحدد نوع الرابطة والذرات الأخرى المرتبطة بهذه النواة، ولذلك يستخدم تحليل الرنين النووي المغناطيسي في التعرف على التركيب البنائي للجزيئات.



شكل (9-1): طاقة الحركة المغزلية

ويعبر عن طيف الأشعة الكهرومغناطيسية في منطقة أشعة الراديو بالتردد بوحدات، هرتز، ميغاهيرتز $1\text{MHz} = 10^6 \text{ Hz}$ ، MHz ، Hertz (Hz) ويوجد عدد محدود من

العناصر التي تحتوي على نوى ذات خواص مغناطيسية قوية تتيح التطبيق العملي لإمكانية تحليلها بواسطة مطياف NMR - كما ذكرنا - مثل: الهيدروجين 1H ، والكربون ^{13}C بالإضافة إلى بعض العناصر الأخرى، مثل: البورون ^{11}B ، والفلور ^{19}F ، والفوسفور ^{31}P . وهذه العناصر تتميز أيضاً بأن ذراتها تحتوي على عددٍ فردي $odd\ number$ من البروتونات أو النيوترونات، لها رقم كم مغزلي ($Spin\ Quantum\ Number$) يساوي $1/2$. وعلى ذلك يكون رقم الكم المغناطيسي ($Magnetic\ Quantum\ Number$) لها يساوي $\pm 1/2$

ويكون عدد الاتجاهات المحتملة للعزم المغناطيسي $= 2$ ويمكن حساب طاقة المستويات الناتجة عن الاتجاهات المختلفة للعزم المغناطيسي بواسطة المعادلة التالية:

$$I/B_o \mu m = - E$$

حيث إن: E هي طاقة المستوى. B_o شدة المجال المغناطيسي الخارجي.
 m رقم الكم المغناطيسي. I رقم الكم المغزلي. μ العزم المغناطيسي.
 وعلى ذلك فإنه في حالة النوى التي يكون فيها رقم الكوانتم المغزلي يساوي $1/2$.
 $(I = 1/2)$ فإنه في هذه الحالة يكون رقم الكوانتم المغناطيسي يساوي $1/2$ ، $-1/2$ وبذلك تكون طاقة المستويات هي :

$$(m = +1/2) \quad E = \frac{-\frac{1}{2} \mu B_o}{1/2} \Rightarrow E = - \mu B_o$$

$$(m = - 1/2) \quad E = \frac{\frac{1}{2} \mu B_o}{1/2} \Rightarrow E = + \mu B_o$$

وعلى ذلك فإن الطاقة تعبر عن الاتجاهين للعزم المغناطيسي بالنسبة للمجال المغناطيسي .
 وكما هو واضح من الشكل (9-1) فإن أحد هذه المستويات يكون منخفضاً في الطاقة (m
 $= 1/2$) ، وفيه يكون اتجاه العزم المغناطيسي للنواة في اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي . أما

مستوى الطاقة الآخر ($m = -1/2$) فتكون طاقته مرتفعة، ويكون فيه اتجاه العزم المغناطيسي للنواة في اتجاه مضاد للمجال المغناطيسي الخارجي. والفرق في الطاقة بين المستويين يمكن حسابه من العلاقة التالية :

$$\Delta E = 2\mu B_0$$

ويُوضَّح جدول (9-1) التالي حالة البروتونات والنترونات، وكذلك الدوران المغزلي لبعض النوى. كما يتضح من الجدول أنَّ الدوران المغزلي لكل من الهيدروجين-1 والفسفور-31 والفلور-19 والكربون-13 يساوي $1/2$

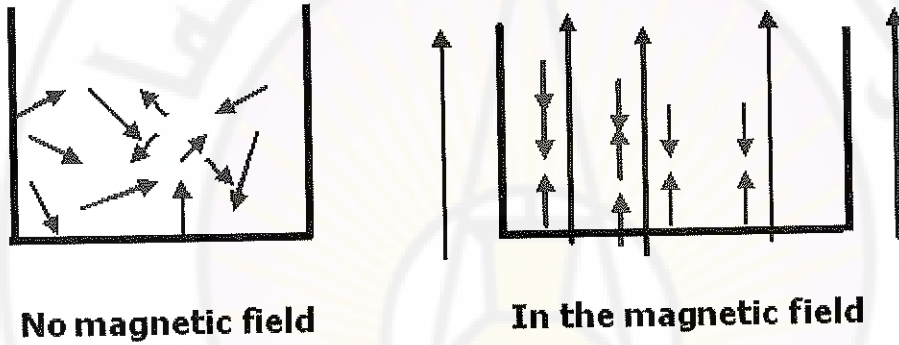
جدول (9-1): الدوران المغزلي لبعض النوى.

<i>Number of protons</i>	<i>Number of neutrons</i>	<i>Spin number</i>	<i>Examples</i>
<i>Even</i>	<i>Even</i>	0	$^{16}\text{O}, ^{32}\text{S}, ^{12}\text{C},$
<i>Odd</i>	<i>Even</i>	$1/2$	$^1\text{H}, ^{31}\text{P}, ^{15}\text{N}, ^{19}\text{F}$
<i>Even</i>	<i>Odd</i>	$1/2$	^{13}C
<i>Odd</i>	<i>Odd</i>	1	$^1\text{H}, ^{15}\text{N}$
<i>Odd</i>	<i>Even</i>	$3/2$	$^{11}\text{B}, ^{79}\text{Br}$
<i>Even</i>	<i>Odd</i>	$5/2$	^{127}I

وفي حالة النوى التي يكون فيها عدد البروتونات والنترونات زوجي، تكون حركتها مغزلية في اتجاه واحد، وبذلك يكون رقم الكوانتم المغزلي لها يساوي صفراً. وفي حالة الأنوية التي يكون فيها عدد البروتونات أو النترونات فردي، فتكون حركتها المغزلية في اتجاهين، ويكون رقم الكوانتم المغزلي لها يساوي $1/2$.

أمَّا في غياب المجال المغناطيسي الخارجي، فإنَّ العزم المغناطيسي لهذه النوى يمكن أن يوجد في أي اتجاه، وتكون طاقة هذه الاتجاهات متساوية، و عدد النوى (البروتونات) الموجودة في هذه المستويات متساوية أيضاً.

وأما في وجود المجال المغناطيسي الخارجي، فإنَّ طاقة الحركة المغزلية تنفصل الى مستويين: أحدهما، عالٍ والآخر، منخفض في الطاقة - كما سبق وشرحنا - ولذلك نجد أنَّ هذه النوى تحت هذه الظروف توجه نفسها بحيث يكون اتجاه العزم المغناطيسي لها في اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي، لتكون عند مستوى طاقي منخفض وتظل بعض النوى عكس اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي وتتناوب هذه النوى بحيث تغير اتجاهها لتصبح كلٌّ منها مرةً في اتجاه المجال ومرةً عكس اتجاه المجال - كما واضح في الشكل (2-9). ودائماً يكون المستوى المنخفض في الطاقة ($m=1/2$) مشغولاً بعدد أكبر من البروتونات عن المستوى المرتفع في الطاقة ($m=-1/2$) لأنَّ كل نظام يميل إلى الوجود في المستوي الطاقي المنخفض.



شكل (2-9): اتجاه عزم النوى عند وضعها في مجال مغناطيسي

وقيمة العزم المغناطيسي تعبر قيمة ثابتة بالنسبة للنوع الواحد من النوى، وقد وجد أنَّه عند وضع البروتونات في مجال مغناطيسي خارجي شدته 14092 غاوس (1.4 تسلا) على درجة حرارة 300 كلفن (حرارة الغرفة) يكون 1000010 نواة موجودة في مستوى الطاقة المنخفض، بينما نجد 1000000 نواة في مستوى الطاقة العالي وهذه العشرة الأنوية في الـ 2000010 نواة التي تمثل الزيادة في تعداد الأنوية الموجودة في مستوى الطاقة المنخفض، هي المسؤولة عن عملية الامتصاص في الرنين النووي المغناطيسي. وزيادة شدة المجال المغناطيسي،

يزداد الفرق في الطاقة بين المستويين، وبالتالي يؤدي إلى زيادة عدد النوى الموجودة في مستوى الطاقة المنخفض بالنسبة لعدد النوى الموجودة في مستوى الطاقة المرتفع. وتختلف أجهزة *NMR* عن بعضها في شدة المجال المغناطيسي المستخدم، وبزيادة شدة المجال المغناطيسي نحصل على فصل جيد للامتصاصات الناتجة من النوى المختلفة في الجزيئات.

9-2- عملية الاسترخاء *Relaxation process*

عندما يحدث امتصاص لطاقة موجات أشعة الراديو، تنتقل النوى من مستوى الطاقة المنخفض إلى مستوى الطاقة الأعلى، وينتج عن ذلك إنحراف الجملية عن الإتزان الحراري وإذا لم يتم رجوع الأنوية من المستوى العالي في الطاقة إلى المستوى المنخفض مرة أخرى فإن عملية الامتصاص لا يمكن أن تستمر وهذا ما يطلق عليه التشبع *saturation* ويكون الامتصاص في هذه الحالة صغيراً جداً، وقد لا يمكن الكشف عنه عملياً، ولكن الذي يحدث في الجمل الكيميائية أن الطاقة الممتصة عادةً ما تفقد بسرعة وبذلك تستمر عملية الامتصاص ويمكن الكشف عنها، وعملية فقد الطاقة المكتسبة في هذه الحالة تُسمى عملية الاسترخاء *relaxation process* أما الوقت الذي يستغرق لفقد هذه الطاقة يُسمى بزمن الاسترخاء *relaxation time*.

وتتم عملية الاسترخاء *relaxation process* بطريقتين هما:

أولاً- الاسترخاء الطولي *Longitudinal or spin-lattice relaxation*

يتم الاسترخاء عن طريق فقد الطاقة من النواة إلى بقية الجزيء وكفاءة هذه الطريقة يعبر عنها بالزمن الذي يستغرق في عملية نقل الطاقة من النواة وهي في مستوى الطاقة العالي إلى مستوى الطاقة المنخفض، وكلما كان هذا الزمن صغيراً فإنه يدل على كفاءة نقل الطاقة وينتج عن ذلك إتساع منحني الامتصاص *broadening*، وتحدث هذه العملية في حالة السوائل والمحاليل والغازات.

ثانياً- الاسترخاء المستعرض *Transverse or spin- spin relaxation*

يتم الاسترخاء عن طريق تأثير الحركات المغزلية للنوى المجاورة، وتحدث هذه العملية بانتقال الطاقة من النواة وهي في مستوى الطاقة العالي إلى نواة أخرى مجاورة توجد في مستوى الطاقة المنخفض، وهذه الطريقة ذات أهمية في حالة المواد الصلبة.

9-3- طيف الرنين النووي المغناطيسي *NMR spectrum*

في الرنين النووي المغناطيسي يتم تسجيل طيف الامتصاص لنوى نوع واحد من الذرات في الجزيئات في وجود مجال مغناطيسي خارجي، وذلك في منطقة أشعة الراديو. ومن عدد وطاقة هذه الامتصاصات يمكن الحصول على معلومات مفيدة في التعرف على التركيب الجزيئي. وهناك أكثر من 60 عنصراً يمكن الكشف عنها بواسطة الرنين النووي المغناطيسي *NMR* في الجزيئات، إلا أن عدداً محدوداً من هذه العناصر يحتوي على نوى ذات خواص مغناطيسية قوية تتيح التطبيق العملي للمشاكل الكيميائية المتعلقة بتركيب وديناميكية الجزيئات. وهذه العناصر هي الهيدروجين 1H ، والكربون ^{13}C والفلور ^{19}F والفوسفور ^{31}P .

9-4- نواة ذرة الهيدروجين (البروتون):

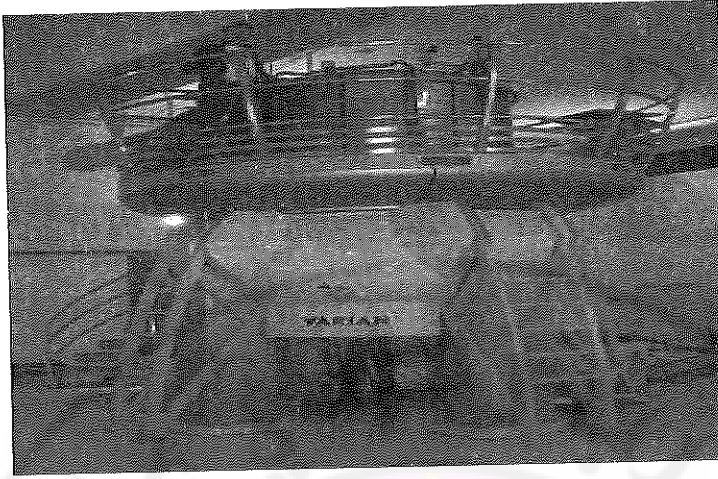
عند حدوث امتصاص واحد لنوى ذرات الهيدروجين، فإنه لن نحصل على أى معلومات مفيدة بالنسبة لتركيب الجزيئات ولكن وجود نوى ذرات الهيدروجين في الجزيء يؤدي إلى وجود هذه النوى في ظروف إلكترونية مختلفة بالنسبة لتوزيع الإلكترونات في الرابطة بين نواة الهيدروجين والذرة الأخرى. وهذا التباين في التوزيع الإلكتروني حول نوى الهيدروجين في الجزيء يؤدي إلى امتصاص هذه النوى على ترددات مختلفة وعلى ذلك فإن عدد الامتصاصات يعبر عن الأنواع المختلفة من ذرات الهيدروجين في الجزيء.

فنجد أن الهيدروجين في كل من $-CH_3$ & $-CH_2$ & $-OH$ يختلف من ناحية الظروف الإلكترونية المحيطة، وبذلك يحدث امتصاص لكل نوع من البروتونات على تردد مختلف، كما

أنّ كثافة الامتصاص في كلّ مجموعة، يتناسب مع عدد البروتونات في هذه المجموعة وبذلك نحصل على معلومات مفيدة بالنسبة للتركيب الجزيئي. وتختلف أجهزة الرنين النووي المغناطيسي الشكل (9-3) عن أجهزة التحليل الطيفي الأخرى حيث يعتمد وجود مستويات الطاقة المغناطيسية التي تحدث بينها عملية الانتقال على وجود مجال مغناطيسي خارجي قوي، بينما في طرق التحليل الطيفي الأخرى يُعدّ وجود مستويات الطاقة الخاصة بها (مستويات الطاقة الإلكترونية والاهتزازية) خاصية ذاتية قائمة في الجزيئات. الأشعّة الكهرومغناطيسية *EMR* المستخدمة في أجهزة *NMR* ذات طول موجي كبير جداً *radiowave*. وعلى ذلك فإنّ الوحدات المستخدمة في إنتاج هذه الأشعة والكشف عنها تختلف عن أجهزة التحليل الطيفي الأخرى.

في أجهزة التحليل الطيفي - السابق ذكرها - *UV - VL & IR* يمكن إحداث امتصاص بتغيير طاقة الأشعّة (الطول الموجي أو التردد) ويحدث الامتصاص عند الطول الموجي الذي تكون فيه طاقة الأشعّة مساوياً للفرق في الطاقة بين مستويات الطاقة، ولكن وجد أنه من الصعب التحكم في تغيير طول الموجة في منطقة *radiowave* المستخدمة في أجهزة *NMR* بدقة كافية وعلى ذلك فإنّ أجهزة *NMR* تستخدم حزمة ثابتة من أشعّة الراديو، بينما يغير من شدّة المجال المغناطيسي وبذلك يحدث الامتصاص للشعاع عندما تتساوى مع طاقة الأشعّة.

وحيث إنّ كلّ بروتون (نواة ذرة الهيدروجين) في الجزيء له طاقة خاصة به فتحدث الامتصاصات للبروتونات المختلفة في الجزيء وذلك بتغيير شدّة المجال المغناطيسي في وجود حزمة ثابتة ذات تردد مناسب من أشعّة الراديو.

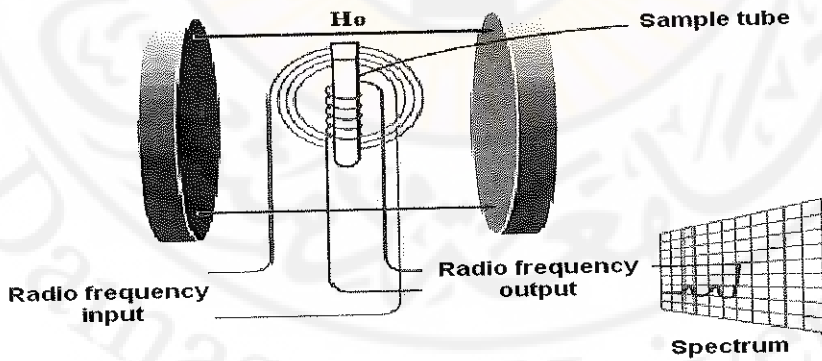


شكل (9-3): مطياف الرنين النووي المغناطيسي

5-9- أجهزة الرنين النووي المغناطيسي:

تتكون أجهزة الرنين النووي المغناطيسي الشكل (9-4) من خمسة أجزاء رئيسية هي :

- 1- المغناطيس *Magnet*
- 2- وحدة لتغيير شدة المجال المغناطيسي *Magnetic field sweep generator*
- 3- مصدر لإنتاج أشعة الراديو *Radio frequency generator*
- 4- وحدة وضع العينة *Sample Holder and Probe*
- 5- وحدة الكشف عن امتصاص الأشعة *The absorption detector*



شكل (9-4): رسم تخطيطي لمطياف الرنين النووي المغناطيسي

1- المغناطيس Magnet

في أجهزة الرنين النووي المغناطيسي يمكن استخدام كل من المغناطيس الدائم *permanent magnet* أو المغناطيس الكهربائي *electromagnet*، ويُستخدم المغناطيس لفصل مستويات الطاقة المغناطيسية في نوى ذرات الهيدروجين المختلفة أو نوى الذرات الأخرى في الجزيئات. فتوضع العينة بين قطبي المغناطيس الذي يشترط فيه أن يعطي مجالاً مغناطيسياً متجانساً *Homogeneous field* في منطقة العينة وأن يكون ثابتاً بدرجة مناسبة .

2- وحدة تغيير شدة المجال المغناطيسي *Magnetic field sweep generator*

يتم تغيير شدة المجال المغناطيسي بواسطة ملف *coil* في مواجهة قطبي المغناطيس ومتصل بمولد كهربائي متغير *sweep generator* ، فتغير شدة التيار الكهربائي المستمر في الملف، يمكن تغيير شدة المجال المغناطيسي في منطقة العينة في حدود طفيفة (التغيير يكون في حدود 1000 هرتز في أجهزة الرنين النووي المغناطيسي 60 MHz والذي يُسمّى *60 MHz instrument*).

3- مصدر إنتاج أشعة الراديو *Radiofrequency*

تنتج أشعة الراديو من متذبذب أشعة الراديو *radiofrequency oscillator* حيث تغذى في سلك مزدوج *coil* ملفوف حول العينة والذي يُسمّى وشيعة الإرسال *transmitter coil* ويكون محوره عمودياً على اتجاه المجال المغناطيسي. ويتم اختيار وحدة إنتاج أشعة الراديو على حسب تردد الأشعة المطلوب والتي تتوقف بالتالي على شدة المجال المغناطيسي المستخدم في الجهاز، على سبيل المثال في حالة استخدام مغناطيسي 14 كيلو غاوس يكون تردد الأشعة المطلوب 60 MHz ، وفي حالة استخدام مجال مغناطيس شدته أكبر من ذلك تستخدم وحدات تنتج أشعة ترددها أعلى، وتكون الأشعة الناتجة مستقطبة وحيدة المستوى .

4- وحدة وضع العينة *Sample Holder and Probe*

تُستخدم أنابيب من الزجاج قطرها الداخلي 5mm لوضع العينات وهذه الأنبوبة تكون متصلة بترين *turbine* يُدار بالهواء، يمكن بواسطته دوران الأنبوبة حول محورها الرأسي عدة مئات من الدورات في الدقيقة $x \text{ cycle} / \text{min}$ ، وهذا الدوران يقلل من التأثير الناتج عن عدم التجانس في المجال المغناطيسي الخارجي.

5- وحدة الكشف عن امتصاص الأشعة *The absorption detector*

يمكن الكشف عن امتصاص أشعة الراديو بواسطة ملف آخر من السلك يحيط بالعينة أيضاً ويكون عمودياً على كل من ملف الإرسال والمجال المغناطيسي ويُطلق عليه ملف الاستقبال *receiver coil* ويتولد فيه فيض كهربائي ينتقل إلى المستقبل *receiver* حيث يتم تكبيره وتسجيله. وتحتوي جميع أجهزة الرنين النووي المغناطيسي على وحدة لقياس المساحة تحت كل منحنى امتصاص (وحدة تكامل إلكترونية *electronic integrator*) ويلاحظ أن المساحة تحت كل منحنى امتصاص تكون متناسبة طردياً مع عدد البروتونات المسؤولة عن هذا الامتصاص .

وتختلف أجهزة الرنين النووي المغناطيسي في شدة المجال المغناطيسي المستخدم، وبالتالي في تردد أشعة الراديو المستخدمة، وتتميز الأجهزة المختلفة بناءً على تردد الأشعة المستخدمة في الجهاز. فجهاز *60 MHz NMR* هو الجهاز الذي يستخدم أشعة ترددها *60 MHz*، وتكون شدة المجال المغناطيسي المستخدم في هذه الأجهزة هي 14 كيلو غاوس (KG). وهذا المجال المغناطيسي يعمل على فصل مستويات الطاقة بحيث تكون ΔE في مدى طاقة أشعة الراديو المستخدمة في الجهاز، ونظراً لأن الأنواع المختلفة من نوى ذرات الهيدروجين تمتص الأشعة في مدى متقارب من الطاقة، فإنه بتغيير شدة المجال المغناطيسي في مدى صغير يمكن الوصول إلى الطاقة المناسبة لامتصاص البروتونات المختلفة، وزيادة شدة

المجال المغناطيسي (أي زيادة ΔE) المستخدم ، يزداد تردد الأشعة المستخدمة . ومن الأجهزة المستخدمة 90 , 100 , 220 , 300 , 360 , 500 MHz . وزيادة شدة المجال المغناطيسي تؤدي إلى فصل جيد للامتصاصات الناتجة من النوى المختلفة في الجزيئات .

9-6- تحضير العينة *Sample preparation*

يسحب طيف ^1H-NMR للعينات السائلة أو الصلبة بعد تحضير محلول منها في مذيب مناسب حيث يُذاب وزنه من العينة في حدود 30 mg في المذيب ويشترط ألاّ يحتوي المذيب على هيدروجين في تركيبه .
وفي حالة المركبات القطبية والتي تتطلب مذيباً قطبياً مثل الماء أو الايثانول يجب استخدام مذيب يحتوي على نظير الهيدروجين وهو الديتيريوم حيث إنّه ليس له امتصاص في ال- ^1H-NMR وتُسمى مثل هذه المذيبات *Deuterated solvents* وهي غالية الثمن .
ومن أمثلة المذيبات الشائعة الاستخدام في هذا المجال:

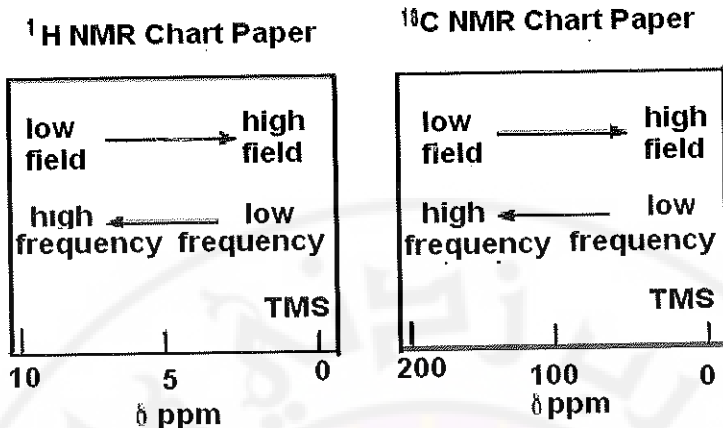
Deuterated water (D_2O)

Deuterated Ethanol C_2D_5OD

Deuterated chloroform $CDCl_3$

Deuterated benzene C_6D_6

ولتحضير العينة للتحليل بواسطة جهاز الرنين النووي المغناطيسي نحتاج حوالي (20- 30 mg) من المادة الصلبة أو ($50\text{ }\mu\text{L}$) من العينة السائلة وتُذاب العينة الصلبة أو تمدد العينة السائلة بحوالي (0.5 ml) من المذيب المناسب، ثمّ توضع العينة في أنبوبة التحليل قطرها الداخلي ($5\text{ mm i.d. glass tube}$) ، وإذا كان هناك عكارة يجب ترشيح العينة حتى تكون شفافة ، ويجب أن يكون ارتفاع المحلول في الأنبوبة حوالي ($3-7\text{ cm}$)، ويضاف إلى العينة مادة مرجع *reference substance* وهي غالباً عبارة عن مادة رباعي ميثيل سيلان *Tetra methyl silan* ويطلق عليها (TMS). ثمّ نعمل نسخ *scan* للعينة على الخارطة *chart* خاصة برسم طيف الامتصاص للعينات الشكل (9-5).



شكل (9-5): *NMR Chart* لرسم طيف الامتصاص

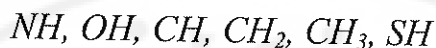
قياس طيف الرنين النووي المغناطيسي على درجات حرارة مختلفة

قد تتطلب بعض الدراسات قياس طيف الرنين النووي المغناطيسي على درجات حرارة مختلفة (منخفضة أو مرتفعة عن درجات حرارة الغرفة)، فيجري القياس على درجة حرارة منخفضة في حالة الكشف عن بعض المركبات الوسيطة الغير ثابتة، وكذلك في دراسة معدل التغير في التحولات الكيميائية. ويلاحظ أن معظم أجهزة الرنين المغناطيسي مزودة بوحدة تبريد ووحدة تسخين للعينة تسمح بإجراء القياس على درجات حرارة مختلفة تتراوح بين $(-150 - 200)^\circ\text{C}$. ويستخدم لذلك النيتروجين السائل في عملية التبريد، كما تستخدم وحدة تسخين كهربائية في رفع درجة حرارة العينة.

7-9- الانتقال الكيميائي *Chemical Shift* & اللف الذاتي للنواة *Nuclear Spin*

يرتبط الهيدروجين في المركبات العضوية بعناصر أخرى عن طريق روابط كيميائية مما يجعل نوى ذرات الهيدروجين في ظروف إلكترونية مختلفة عن بعضها على حسب نوع الروابط والعناصر المرتبطة بها، بالإضافة إلى التوزيع الإلكتروني في الجزيء ككل مما يؤدي إلى حدوث امتصاص للأشعة بواسطة هذه البروتونات على ترددات مختلفة، وهذا الاختلاف في موضع

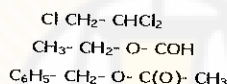
الامتصاصات الناتج عن وجود البروتونات في ظروف إلكترونية مختلفة يطلق عليه الانتقال الكيميائي (δ) chemical shift ، وعلى ذلك فإن قيمة الانتقال الكيميائي (δ) لأي امتصاص في الـ NMR تحدد نوع المجموعة الكيميائية في الجزيء والتي تحتوي على البروتون المسؤول عن هذا الامتصاص مثل :



ولمعرفة عدد البروتونات في كل مجموعة كيميائية يتم حساب مساحة القمة تحت كل امتصاص $peak area$ وذلك باستخدام وحدة تكامل إلكترونية $electronic integrator$ وعادة تتناسب المساحة تحت كل منحنى امتصاص مع عدد البروتونات التي ينتج عنها هذا الامتصاص.

ولكي نبين طيف الرنين المغناطيسي للبروتون وخصائصه الأساسية سنوضح ذلك برسم طيوف NMR لثلاثة مركبات يختلف فيها وضع الهيدروجين وهي:

1, 1, 2- Trichloroethane
Ethyl formate
Benzyl acetate



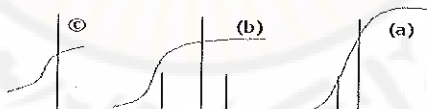
(a) (b)
Cl-CH₂-CH-Cl₂
1,1,2-Trichloroethane

Integration ratio = 1:2



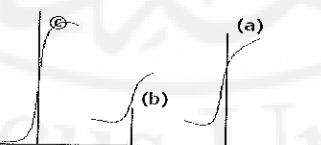
© (b) (a)
HC(O)-O-CH₂-CH₃
Ethyl formate

Integration ratio = 1:2:3



© (b) (a)
C₆H₅-CH₂-O-C(O)-CH₃
Benzyl acetate

Integration ratio = 6:2:3



ويمكننا ملاحظة طيف NMR للمركبات الثلاثة السابقة فيما يلي:

أولاً: توجد عدة امتصاصات للبروتونات (نوى ذرات الهيدروجين) المختلفة في كل جزيء ويرجع ذلك إلى وجود هذه البروتونات في ظروف كيميائية مختلفة داخل الجزيء. ويوجد في حالة مركب

1,1,2-trichloroethane امتصاصين فقط لتعبر عن عدد البروتونات المختلفة في الجزيء، بينما في حالة كل من *benzyl acetate* ، *ethyl formate* يوجد ثلاثة امتصاصات، كما نلاحظ أن هذه الامتصاصات منفصلة عن بعضها وهي ما يُسمى بالانتقال الكيميائي *chemical shift*

ثانياً: المساحة تحت كل منحنى امتصاص تكون متناسبة مع عدد البروتونات التي ينتج عنها هذا الامتصاص حيث نجدها 1 : 2 في المركب الأول. بينما في المركب الثاني نجد أن هذه النسبة 1 : 2 : 3 ، أمّا في المركب الثالث نجدها 6 : 2 : 3 ، وهذه النسب تشرح لنا نسبة توزيع ذرات الهيدروجين إلى بعضها في الجزيء.

ثالثاً: نلاحظ أن بعض هذه الامتصاصات بسيطة أي امتصاص فردي *singlet* ، وبعضها الآخر امتصاصات ليست بسيطة، فنجدها تنقسم داخلياً إلى امتصاصين *doublet* ، أو ثلاثة امتصاصات *triplet* ، أو أربعة امتصاصات *quartet* . وهذا الانقسام ينتج عن التأثير المتبادل بين العزم المغناطيسي للنوى المتجاورة *spin-spin coupling* والفرق بين طاقة هذه الامتصاصات المنقسمة داخلياً بوحدة التردد يطلق عليها ثابت الازدواج *coupling constant (J)* . وعند استخدام مجال مغناطيسي شدته (14 KG) كيلو غاوس يحدث امتصاص للبروتون الحر للأشعة التي ترددها 60 MHz ، ولكن امتصاص البروتونات الأخرى المختلفة في الجزيء يحدث عند ترددات مختلفة للأشعة. ويحدث الانتقال الكيميائي أساساً (أي امتصاص البروتونات للأشعة على تردد مختلف) نتيجة لتأثير الإلكترونات الموجودة في الرابطة بين ذرة الهيدروجين والذرة الأخرى. فالمجال المغناطيسي الخارجي *B* يحدث دوران للسحابة الإلكترونية حول النواة، وينشأ عن حركة الإلكترون تيار

تحريض *induced current* وهو ما ينتج عنه عزم مغناطيسي مستحث *induced magnetic moment* عند النواة في اتجاه مضاد لاتجاه المجال المغناطيسي الخارجي وهذا يؤدي إلى خفض شدة المجال الخارجي عند النواة. ويمكن حساب الانخفاض في شدة المجال المغناطيسي أى حساب شدة المجال المغناطيسي عند النواة من المعادلة التالية:

$$B_{local} = B_o - O B_o$$

حيث إن: B_{local} شدة المجال المغناطيسي المؤثر عند النواة.

B_o شدة المجال المغناطيسي الخارجي .

O ثابت يُسمى ثابت التغليف *shielding constant*

OB_o يُعبر عن شدة المجال المغناطيسي المستحث الناتج عن دوران الإلكترونات.

وبتوقف ثابت التغليف على الكثافة الإلكترونية حول النواة والذي يتحدد على حسب الجوامع الجاورة للبروتون هل هى دافعة للإلكترونات فتزيد من الكثافة الإلكترونية حول النواة أم هى مجموعة ساحبة للإلكترونات فتقلل من الكثافة الإلكترونية حول النواة وذلك يعكس اختلاف تردد الأشعة الممتصة لنوى الهيدروجين.

9-8- تقدير الانتقال الكيميائي *Measurement of Chemical Shift*

حتى يمكن تفادي الحصول على قيم مختلفة للانتقال الكيميائي δ لمركب واحد باختلاف أجهزة *NMR* التى تُستخدم بحالات مغناطيسية مختلفة الشدة يتم استخدام مادة قياسية تحتوى على نوع واحد من الهيدروجين واعتبار الامتصاص الناتج عنها نقطة البداية، ثم تحدد مواقع الامتصاصات الخاصة بالبروتونات فى المادة المراد دراستها بالنسبة لهذه المادة القياسية، وأكثر المواد المستخدمة كمادة قياسية هي مادة رابع ميثيل سيلان *Tetramethylsilane* (TMS) كما ذكرنا سابقاً.

وتتميز مادة رابع ميثيل سيلان بأنها:

- سهلة الذوبان فى المذيبات العضوية.

- درجة غليانها 27°C وبذلك يمكن التخلص منها بسهولة والحصول على العينة مرة أخرى.

- تعطى امتصاصاً حاداً نظراً لوجود 12 ذرة هيدروجين متماثلة وغير فعالة كيميائياً .
وجد أن رنين جميع بروتونات المركبات العضوية يكون عند مجال أقل من TMS ولذلك فإن TMS يظهر عند الصفر ويُعدُّ هذا المكان الذي تمتص عنده TMS أعلى مجال $high\ field$ ، وعلى ذلك فإنَّ المجاميع التي تظهر بالقرب من TMS يكون امتصاصها عند المجال العالي، بينما المجاميع التي تظهر بعيداً عن TMS يكون امتصاصها عند المجال المنخفض $down\ field$ ويعبر عن الانتقال الكيميائي δ بالمعادلة التالية:

$$\delta = \gamma_{sample} - \gamma_{TMS} / (\gamma_{TMS}) \text{ Operating frequency in MHz}$$

$$\delta = \gamma_{sample} - \gamma_{TMS} / 60 \text{ MHz}$$

ويعبر عن الانتقال الكيميائي النسبي كجزء في المليون ppm ويرمز له بالرمز δ ومعظم المركبات العضوية يكون رنين بروتوناتها المختلفة في المدى $1 - 12\ ppm$ وقد يستخدم مقياس آخر يُسمَّى تاو (τ) بدلاً من دلتا (δ)

$$\tau = 10 - \delta$$

يُستخدم في أجهزة NMR ورق بياني $chart\ paper$ سبق معايرته وذلك لتسجيل طيف الامتصاص وعلى ذلك يكون المطلوب في هذه الحالة هو ضبط امتصاص TMS على صفر انتقال كيميائي. فعند إجراء القياس لمادة معينة يضاف إليها نقط قليلة من TMS ويضبط الجهاز بحيث يعطى قراءة δ zero أو $10\ \tau$ للمادة القياسية ، حيث تظهر امتصاصات البروتونات المختلفة عند قيم مختلفة من الانتقال الكيميائي δ .
في أجهزة $NMR\ 60\text{MHz}$ تكون قيمة الوحدة من δ تساوي 60Hz بينما تساوي هذه الوحدة 100Hz في أجهزة 100MHz وهكذا.

9-9- طيف الامتصاص في الرنين النووي المغناطيسي:

إذا احتوى الجزيء على نوع واحد من البروتونات مثل جزيء الميثان CH_4 ، فإن الجزيء في هذه الحالة يعطى امتصاصاً واحداً مميزاً لنوع البروتونات الموجودة في الجزيء، ويرجع ذلك إلى وجود درجة من التماثل في هذه الجزيئات مما يجعل جميع البروتونات في الجزيء متكافئة *equivalent* فالبروتونات التي يحدث لها امتصاص عند التردد نفسه (أى لها نفس قيمة الانتقال الكيميائي) مثل البروتونات في مجموعة CH_3 ومجموعة CH_2 يطلق عليها بروتونات متكافئة في الانتقال الكيميائي *chemical shift equivalent* أو متكافئة في ترددها *Resonance frequency equivalent* وتكون البروتونات متكافئة في الانتقال الكيميائي (التردد) إذا أمكن لها تبادل مواضعها في الجزيء نتيجة للدوران أو الانعكاس بالنسبة لمحور التماثل.

إن لطيف الرنين المغناطيسي لمركب خلات البنزيل *Benzyl acetate*



ثلاثة إمتصاصات وذلك لوجود ثلاثة أنواع من البروتونات أى ثلاثة أنواع غير متكافئة وهنا نجد أن ثلاثة بروتونات في $-CH_3$ متكافئة ولذلك يكون لها امتصاص واحد عند ذات قيمة الانتقال الكيميائي δ_1 ، وكذلك نجد أن البروتونين في $-CH_2-$ متكافئة ولها امتصاص واحد عند قيمة انتقال كيميائي δ_2 وأخيراً نجد أن البروتونات الخمسة في الحلقة العطرية يكون لها امتصاص واحد عند قيمة انتقال كيميائي واحدة وهى δ_3 .

وتوجد مجموعة من العوامل الأخرى التي تؤثر في الانتقال الكيميائي تُسمى *Intramolecular factors* يمكن إيجازها فيما يلي:

1- الكثافة الإلكترونية حول البروتون (*Inductive effect (Electron density)*)

تؤثر المجموعات أو الذرات المجاورة للذرة الهيدروجين في الانتقال الكيميائي لها، فالمجموعات الساحبة للإلكترونات *electron withdrawal* تقلل من الكثافة الإلكترونية حول البروتون أى تقوم بتعرية للنواة وهذا ما يُسمى *deshielding* وتزداد بذلك شدة المجال المغناطيسي

الخارجي المؤثر عند النواة، وتمتصُّ النوى الأشعة على تردد مرتفع *upfield* بالنسبة للمادة القياسية، أي تكون قيمة الانتقال الكيميائي لهذه البروتونات كبيرة بالمقارنة بالبروتونات المرتبطة بذرة أقل في الكهرسلبية *electronegativity*.

فمثلاً من المعروف أنَّ الفلور يسحب الإلكترونات بدرجة أعلى من الكلور يليه البروم يليه اليود:

الجزء	CH_3F	CH_3Cl	CH_3Br
درجة سحب الإلكترونات	4	3	2.8
الانتقال الكيميائي δ	4.6	3	2.6

وكلما زادت عدد المجموعات الساحبة للإلكترونات تنخفض الكثافة الإلكترونية أكثر:

CH_4	CH_3Br	CH_2Br_2	$CHBr_3$
0.2	2.6	4.9	6.8

وعلى العكس من ذلك نجد أن المجموعات الدافعة للإلكترونات تزيد من الكثافة الإلكترونية حول البروتون أي تقوم بتغطية للنواة، ويقل بذلك شدة المجال المغناطيسي الخارجي المؤثر عند النواة وتمتصُّ النوى الأشعة على تردد منخفض بالنسبة للمادة القياسية أي تكون قيمة الانتقال الكيميائي لهذه البروتونات صغيرة بالمقارنة بالبروتونات المرتبطة بمجموعات أقل في الدفع الإلكتروني.

2- التأثير الناتج عن التباين في الخواص المغناطيسية *Anisotropy of Magnet* *Chemical Bonds*

نجد في المركبات التي تحتوي على إلكترونات في روابط Π (الزوجية أو الثلاثية) أنَّ هذه الإلكترونات تكون أقل ارتباطاً عن الإلكترونات التي توجد في رابطة σ ، ويقلُّ الارتباط بصورة أكبر في المركبات التي تحتوي على روابط زوجية أو ثلاثية متبادلة فعند وجود هذه الإلكترونات تحت تأثير المجال المغناطيسي الخارجي تدور محدثة مجالاً مغناطيسياً ثانوياً يؤثر في قيمة المجال

المغناطيسي الخارجي عند النوى، وقد يكون هذا المجال المغناطيسي الثانوي في اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي مؤدياً إلى زيادة شدة المجال عند النواة أو قد يكون عكس اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي مؤدياً إلى خفض شدة المجال عند النواة.

وقد وجد أن قيمة الانتقال الكيميائي للبروتون في مجموعة الألدريد $H-C=O$ هي 9.97 وهذه القيمة أكبر بكثير مما هو متوقع بناء على السحب الإلكترونية المتوفرة بواسطة ذرة الأكسجين، ويرجع ذلك إلى حركة الإلكترونات في الرابطة $C=O$ التي تقوم بتغطية البروتونات الواقعة في الفراغ المخروطي *cone* أعلى وأسفل مجموعة الكربونيل ولكنها تعمل تعرية البروتونات التي تقع خارج الفراغ المخروطي وهذا ما يُسمى بـ *anisotropic effect*، وتُستخدم قيمة الانتقال الكيميائي في التعرف على المجموعات الكيميائية في الجزيء وعلى ذلك يمكن استخدام البيانات الخاصة بالانتقال الكيميائي في التعرف على المجموعات الكيميائية في جزيء غير معروف التركيب. فمثلاً وجد أن:

قيمة الانتقال الكيميائي للهيدروجين في جزيء البنزين $\delta=7.23$

قيمة الانتقال الكيميائي للهيدروجين في مجموعة الألدريد CHO هي $\delta=9.97$

قيمة الانتقال الكيميائي للهيدروجين في الكلوروفورم عند $\delta=7.25$

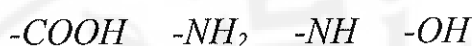
قيمة الانتقال الكيميائي للهيدروجين في الأسيتون عند $\delta=2.09$

قيمة الانتقال الكيميائي للهيدروجين في المركبات الأليفاتية في المجموعة $C-H$ ، يزداد في الاتجاه $CH > CH_2 > CH_3$ قيمة الانتقال الكيميائي للهيدروجين في الأوليفينات مثلاً في المجموعة $=CH$ يقع في المدى من $\delta = 4 - 6.5$ ، أما في المركبات العطرية يقع المدى بين $\delta = 7-9$

3- تأثير الروابط الهيدروجينية *Effect of hydrogen bonding*

وجود روابط هيدروجينية بين الجزيئات وبعضها يؤثر في قيمة الانتقال الكيميائي للبروتون حيث يظهر المجال المنخفض بالمقارنة بمكان الامتصاص قبل تكوين تلك الروابط،

وينتج كذلك عن تأثير تكوين الروابط الهيدروجينية أن يكون الامتصاص عريضاً وقد يكون من الصعب في بعض الأحيان الكشف عن هذا الامتصاص. ويتوقف تكوين الروابط الهيدروجينية على طبيعة المذيب المستخدم ودرجة الحرارة وكذلك على تركيز المركب الكيميائي. ومن أهم المجموعات التي يكون لبروتونها القابلية العالية لتكوين روابط هيدروجينية هي:

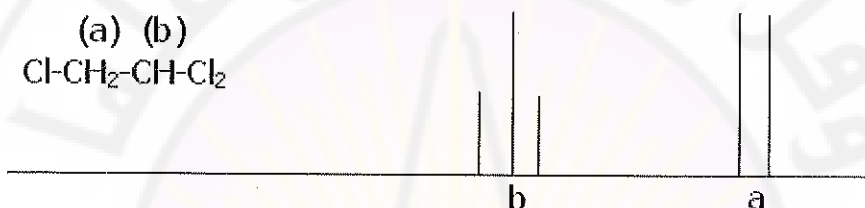


وقد وجد على سبيل المثال أن تكوين الروابط الهيدروجينية في كلٍّ من الفينولات والأحماض الكربوكسيلية يجعل الانتقال الكيميائي يظهر عند قيمة أكبر من 10 ppm ويمكن كسر الرابطة الهيدروجينية عن طريق رفع درجة الحرارة أو بعمل تخفيف بواسطة مذيب قطبي. وتظهر مجموعة $-OH$ في كحول الإيثانول عند تردد مرتفع عند زيادة درجة الحرارة أو عند تخفيف الإيثانول بواسطة رابع فلوريد الكربون والذي أدى إلى كسر الرابطة الهيدروجينية. ولذلك نجد أن معظم أجهزة NMR مزودة بوحدة تبريد ووحدة تسخين للعينة تسمح بإجراء القياس عند درجات حرارة مختلفة تتراوح بين $150 - 200^\circ C$ ويستخدم لهذه الغاية تروحين سائل في عملية التبريد، كما تُستخدم وحدة تسخين كهربائية.

9-10- ازدواج الحركات المغزلية *Spin-Spin coupling*

مما سبق نجد أن الكثافة الإلكترونية حول البروتون والتوزيع الفراغي لذرات الهيدروجين في الجزيء هي التي تحدد مواضع الانتقال الكيميائي *chemical shift*، ولكن لماذا نجد بعض الامتصاصات أحادية *singlet* وبعضها الآخر ثنائية *doublet* أو ثلاثية *triplet* وهكذا؟ في الحقيقة نجد أن بعض الامتصاصات الرئيسية تنقسم داخلياً إلى عدة امتصاصات وترجع هذه الانقسامات إلى التأثير المغناطيسي المتبادل بين البروتونات المتجاورة وغير المتكافئة أي إلى ما يسمى بالازدواج المغزلي *spin-spin coupling* وهذا التأثير المتبادل بين البروتونات المتجاورة يتمُّ خلال الإلكترونات الداخلة في تركيب الروابط التي تربط بين البروتونات، ويؤدّي هذا التأثير المتبادل إلى انقسام الامتصاصات الناتجة من كلِّ نوع من البروتونات إلى عدة

انقسامات ، ويتوقف عدد هذه الانقسامات على عدد ذرات الهيدروجين المتجاورة ، ويمكن شرح ازدواج الحركات المغزلية بالنظر إلى طيف الرنين النووي المغناطيسي لمركب ثلاثي كلورو إيثان $1, 1, 2\text{-trichloro ethane}$ حيث يظهر امتصاصين لهذا المركب ، الامتصاص الأول ثنائي ويظهر عند قيمة انتقال كيماوي 3.95 أمّا الامتصاص الثاني يكون ثلاثي ويظهر عند قيمة انتقال كيماوي 5.77 ، ولكن لماذا تظهر بروتونات (b) ثلاثية الامتصاص بينما بروتونات (a) ثنائية الامتصاص ؟ يفسر ذلك كما يلي :

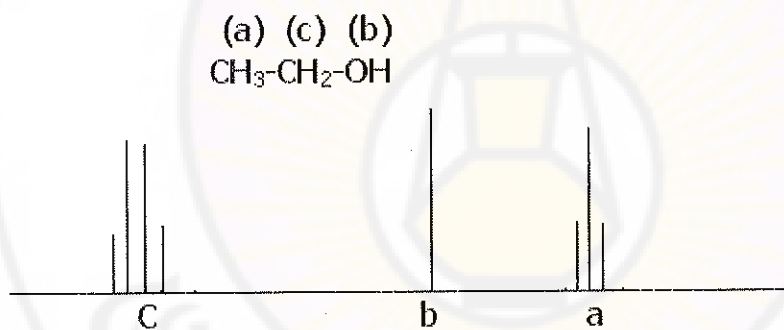


إذا نظرنا إلى ذرتي الهيدروجين a (بروتوني a) الاثنتين ورمزنا إلى البروتون الأول (a') والبروتون الثاني ($\tilde{a}$) نجد أنّ تأثيرهما على هيدروجين (b) (بروتون b) المجاور يكون على النحو التالي:

- 1- كلا بروتوني a متوازيان مع المجال المغناطيسي أي في نفس الاتجاه *Both parallel*
- 2- أحدهما يوازي المجال a' Parallel والآخر عكس المجال $\tilde{a}$ antiparallel
- 3- أحدهما يوازي المجال $\tilde{a}$ Parallel والآخر عكس المجال a' antiparallel
- 4- كلا البروتونين غير متوازيان مع المجال المغناطيسي أي في عكس الاتجاه *Both antiparallel* . وبما أنّ الحالة الثانية والثالثة متشابهة فيكون تأثيرهما متضاعف وعلى ذلك نجد أنّ بروتون b يتأثر ثلاث مرات ويظهر ثلاثة امتصاصات بنسبة 1 : 2 : 1 بدلا من 1:1:1 وثابت الازدواج بينهما حوالي 6 cps

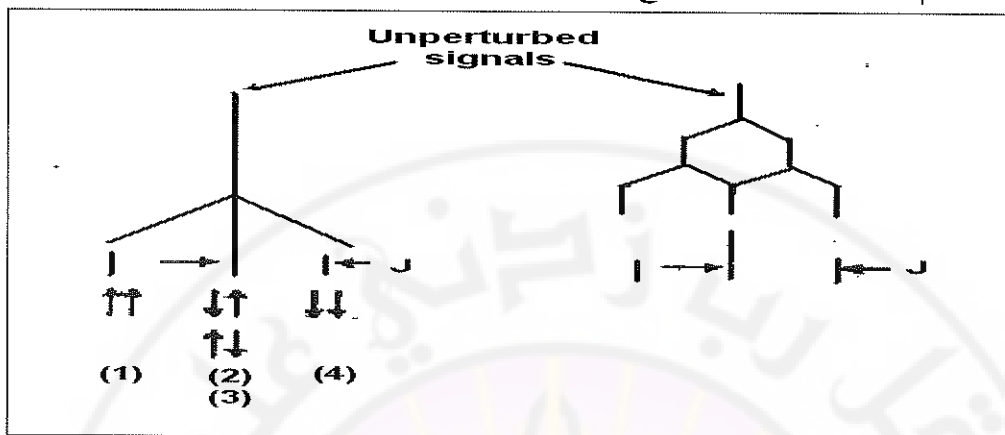
وعلى الجانب الآخر نجد أنَّ بروتوني a' & a'' متكافئان وبالتالي يؤثر بروتون b الوحيد في بروتونات a المتكافئة باحتمالين فقط أمَّا أن يكون مع المجال أو يكون ضد المجال ولذلك نجد أنَّ بروتوني a تظهر امتصاصاً ثنائياً فقط ونسبة متساوية $1:1$ وثابت الازدواج بينهما أيضاً حوالي 6 cps وأيضاً نجد أنَّ بروتونات (b) المجاورة لذرتين كلور تظهر رنيناً عند مجال منخفض أي بعيداً عن TMS بالمقارنة ببروتونات (a) المجاورة لذرة كلور واحدة والتي تظهر رنيناً عند مجال عالي ويرجع ذلك إلى أنَّ قدرة ذرتين كلور على سحب الإلكترونات أعلى من قدرة ذرة كلور واحدة وبالتالي فإنَّ تعرية بروتونات b تكون أكثر من تعرية بروتونات a فتظهر بروتونات b عند مجال منخفض بينما تظهر بروتونات a عند مجال أعلى أي قريباً من TMS

طيف كحول الايثانول



توجد طريقة أسهل في تقدير عدد الامتصاصات يمكن شرحها على النحو التالي:
تظهر مجموعة الميثيل (بروتونات a) امتصاص ثلاثي عند قيمة انتقال كيميائي 1.22 ppm لأنَّ جميع بروتونات مجموعة الميثيل متكافئة فيكون لها امتصاص واحد ولكنها تجاور ذرة كربون تحمل ذرتي هيدروجين فتؤثر كل ذرة من تلك الذرتين في امتصاص مجموعة الميثيل

وتقسمه الى قسمين متساويين ويتداخل القسم الثاني والثالث معاً ليكون في النهاية نسبة التقسيم $1:2:1$ كما هو موضح بالشكل (6-9).



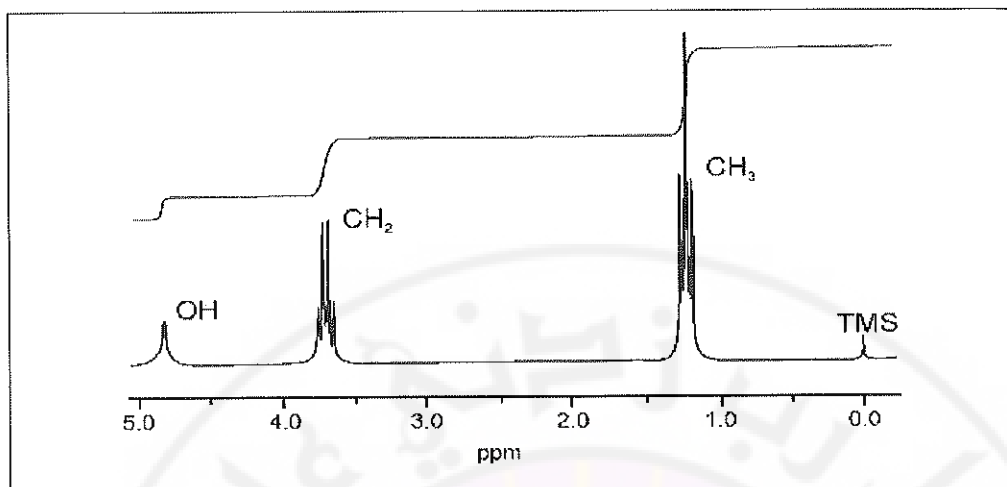
شكل (6-9): نسبة التقسيم في كحول الايتانول *Spin-spin splitting*

أمّا مجموعة الميثيلين CH_2 (بروتونات C) المجاورة لمجموعة الميثيل CH_3 فإنها لها امتصاص واحد لأنها تحمل بروتونين متكافئين ويتأثر هذا الامتصاص بثلاثة بروتونات مجموعة الميثيل فتقوم كل واحدة من بروتونات الميثيل بشق امتصاص مجموعة الميثيلين الى نصفين تتداخل هذه الانشغاقات حتى تعطي في النهاية امتصاص رباعي بنسبة $1:3:3:1$ ولسهولة توقع امتصاص أي مجموعة فإنها هي نفسها لها امتصاص واحد يضاف اليها امتصاصات بعدد ذرات الهيدروجين التي تحملها ذرة الكربون المجاورة. أي أنّ عدد الامتصاصات للبروتونات الموجودة على أي ذرة كربون = عدد البروتونات التي تحملها ذرة الكربون المجاورة + 1

وبذلك يكون امتصاص مجموعة الميثيل في كحول الايتانول $3 = 1 + 2$

أمّا امتصاص مجموعة الميثيلين في كحول الايتانول $4 = 1 + 3$

أمّا امتصاص مجموعة الهيدروكسيل في كحول الايتانول $1 = 1$ لأنّ ذرة الأكسجين تحول دون ازدواج بروتون الهيدروكسيل مع البروتونات المجاورة شكل (7-9).



شكل (9-7): طيف الرنين النووي لكحول الايثانول

ومن الجدير بالذكر أنَّ قيمة ثابت الأزواج (J) لا تتغير بتغيير شدة المجال المغناطيسي الخارجي بعكس الانتقال الكيميائي الذي يتوقف على شدة هذا المجال. يمكن تقسيم طيف الرنين المغناطيسي NMR بناءً على قيمة ثابت الأزواج (J) وكذلك قيمة الانتقال الكيماوي (δ) إلى:

9-11- طيف الرتبة الأولى *First order spectra*

وجد تجريبياً أن تحليل طيف الرنين النووي المغناطيسي يكون بسيطاً إذا كانت قيمة الانتقال الكيميائي (δ) كبيرة بين المجموعتين اللتين يحدث بينهما ازدواج مغزلي. وفي هذه الحالة يمكن وضع بعض القواعد الأساسية فيما يختص بهذه الانقسامات في هذه الأنظمة الكيميائية، والتي يطلق عليها قواعد الرتبة الأولى *First order rules* ، والطيف في هذه الحالة يطلق عليه طيف الرتبة الأولى *First order spectra* .

1- تحدث هذه الانقسامات نتيجة للتأثير المغناطيسي المتبادل بين البروتونات الغير متكافئة *non equivalent protons* ، أي التي تختلف في قيمة الانتقال الكيميائي.

2- يكون عدد الانقسامات في كل امتصاص رئيسي مساوياً $(n+1)$ حيث n هي عدد ذرات الهيدروجين في المجموعة المجاورة. وإذا كانت هناك مجموعة مجاورة أخرى تختلف في قيمة الانتقال الكيميائي عن المجموعة الأولى ، فيجب الأخذ في الحسبان التأثير الناتج من المجموعتين كل على حدة. ففي المجموعة المجموعة $CH_y-CH_a-CH_x$ يكون تأثير ذرة الهيدروجين H_x على ذرة H_a هو انقسامها إلى امتصاصين ويكون تأثير الذرة H_y على الذرة H_a هو انقسام هذين الامتصاصين إلى أربعة امتصاصات .

3- الكثافة النسبية للانقسامات في هذه الرتبة تتبع العلاقة التالية :

				1					
			1		1				
		1		2		1			
	1		3		3		1		
	1	4		6		4		1	
1		5	10		10	5			1
1	6		15	20		15	6		1

4- تكون قيمة J في هذه الرتبة كبيرة بين البروتونات التي لا تنفصل عن بعضها بأكثر من ثلاث روابط كيميائية، وتقل بعد ذلك بحيث تكون قيمته أقل من عرض الامتصاص الرئيسي وبذلك لا يمكن ملاحظته. ويطلق على البروتونات التي تختلف بدرجة كبيرة في قيمة الانتقال الكيميائي بالرمز AX للنظام الذي يحتوي على نوعين من البروتونات (بروتونات A وبروتونات X) ويعطي النظام في هذه الحالة طيفاً من الدرجة الأولى ويمكن تفسيره بواسطة قواعد الرتبة الأولى.

9-12- طيف الرتبة الثانية *Second order spectra*

إذا كان الاختلاف في الانتقال الكيميائي بين البروتونات متوسطاً فيرمز للنظام *AM* أو *ABC* للنظام الذي يحتوي على نوعين أو ثلاثة أنواع من البروتونات على التوالي، ويكون طيف هذا النظام هو طيف الرتبة الثانية والذي يصعب تفسيره في معظم الحالات من نتائج تجربة واحدة، ويُستعان ببعض التجارب الإضافية لتفسير هذا النظام مثل إزالة الازدواج *decoupling* أو استخدام أجهزة ذات مجال مغناطيسي قوي أو استخدام جواهر كشافة تزيد من قيمة الانتقال الكيميائي.

9-13- الازدواج بين الأنوية الأخرى *Coupling with other nuclei*

يمكن أن يحدث ازدواج بين بروتون الهيدروجين ونوى بعض الذرات الأخرى التي لها خواص مغناطيسية مثل الفوسفور والفلور، وعلى ذلك فإن عدد الانقسامات في امتصاص البروتونات الناتجة من تأثير الفلور أو الفوسفور، تكون متشابهة لتلك الناتجة من البروتون. ولكن الملاحظ في هذه الحالة أن قيمة J تكون كبيرة وقد يحدث خلال عدة روابط. وقد تصل قيمة J إلى 12Hz بين الفوسفور والبروتون (J_{P-H})

الازدواج في مركب *2, 2,2-Trifluoroethanol* CF_3-CH_2-OH :

نلاحظ أن امتصاص مجموعة $-CH_2-$ يظهر في صورة أربعة انقسامات نتيجة لوجود 3 ذرات فلور مجاورة.

ويختلف البروتون المرتبط بذرة غير ذرة الكربون $-OH$ من حيث إنه يكون أقل ارتباطاً بهذه الذرات، وبذلك يكون أقل تعرضاً للتأثير الناتج من المجال المغناطيسي للبروتونات المجاورة، وبذلك فإنه في حالات كثيرة يعطي امتصاصاً فردياً كما أن دخول البروتون في هذه الذرات يجعل موضع امتصاصه غير ثابت بل يتوقف على كثير من الظروف المحيطة في المحلول مثل التركيز ونوع المذيب ودرجة الحرارة. يمتص $-OH$ في الكحولات في مدى كبير δ 2 - 5.35 ويتوقف ذلك على التركيز ودرجة الحرارة، ومن ناحية أخرى يكون الامتصاص لأن

البروتون سريع التبادل مع الوسط، ولذلك لا يستمر مدة كافية على ذرة الأكسجين حتى يحس بالتأثير المغناطيسي من البروتونات المجاورة، ولذلك لا يحدث ازدواج بين هذا البروتون والبروتونات المجاورة. معاملة الكحولات النقية ببعض المركبات الخاصة مثل الأسيتون أو مركب *dimethylsulfoxide* يؤدي إلى انخفاض معدل تبادل البروتون في مجموعة $-OH$ وفي هذه الحالة يحدث ازدواج بين هذا البروتون والبروتونات المجاورة. وعلى ذلك يصبح امتصاص $-OH$ ثلاثياً في الكحولات الأولية $R-CH_2-OH$ ، بينما يكون الامتصاص ثنائياً في الكحولات الثانوية $R_2-CH-OH$.

9-14- إزالة الازدواج المغزلي *Spin decoupling*

يُعدُّ إزالة الازدواج المغزلي (المغناطيسي) *Spin decoupling* من الطرائق الفعالة في تبسيط طيف الرنين النووي المغناطيسي *NMR* ، وذلك بتحديد الموضع النسبي للبروتونات في الجزيء ، وتحديد مصدر الانقسام في كل امتصاص رئيسي.

فإذا تصورنا مجموعتين من البروتونات $(CA-CB)B,A$ فإن امتصاص كل منهما يظهر في صورة ثنائية نتيجة للتأثير المغزلي بينهما. فإذا أشعت الذرة B بحزمة ثانية من أشعة الراديو غير الحزمة الأساسية المستخدمة في الجهاز، وذلك عند التردد الخاص بامتصاص هذه الذرة (B) عند المجال المغناطيس المطابق لامتصاص الذرة الأخرى (A) ، فإنه يحدث تغير سريع في اتجاه العزم المغناطيسي الخاص بالذرة B من الاتجاه الموازي إلى الاتجاه المضاد للمجال المغناطيسي الخارجي .

ويكون نتيجة للتغير السريع لاتجاه العزم المغناطيسي للذرة B ألا تحس به الذرة A ، وبذلك لا يحدث تأثير مغناطيسي من الذرة B على الذرة A . وعند تسجيل طيف الامتصاص في منطقة الذرة A يظهر امتصاصها في صورة امتصاص فردي ويزول الانقسام الثنائي الناتج من تأثير الذرة B . وبهذه الطريقة يمكن استنتاج أن B هي المسؤولة عن انقسام الامتصاص في الذرة A . وفي الجزيئات المركبة التي تحتوي على عدد كبير من البروتونات يمكن إشعاع هذه

البروتونات بالتتابع لمعرفة العلاقة المغناطيسية، وبالتالي العلاقة الوضعية بالنسبة للبروتونات بعضها ببعض .

9-15- الجواهر الكشفية التي تزيد الانتقال الكيميائي *Shift reagent*

وجد أن بعض الجواهر الكشفية لها تأثير واضح على زيادة قيمة الانتقال الكيميائي للبروتونات في الجزيئات، وذلك عند وضع هذه المواد في محلول المركبات. وأكثر هذه المواد استعمالاً هي المركبات المعقدة المتكونة من بعض عناصر مجموعة اللانثانيد ومنها اليوربيوم *Eu* مع مجموعة عضوية، وأكثر المواد المستخدمة هي *(Tris- (dipivaloylmethanato)-BuIII complex (Euc (DPM)3* ويؤدي استخدام هذه الجواهر الكشفية إلى تبسيط طيف *NMR* ، ويكون تأثيرها مشابهاً لاستخدام مجال مغناطيسي قوي. فترتبط هذه المواد مع المجموعات القطبية في الجزيئات وتكون مركبات معقدة . ونظراً لأن هذه الجواهر الكشفية عبارة عن مواد بارامغناطيسية فهذا يؤدي إلى تغيير الانتقال الكيميائي للمجموعات القريبة من الارتباط المعقد .

9-16- التعرف على التركيب الجزيئي

أهم المعلومات التي نحصل عليها من طيف الرنين المغناطيسي ما يلي:

1- الانتقال الكيميائي للامتصاصات *(δ) chemical shift*

الانتقال الكيميائي يحدد نوع البروتونات في الجزيء حيث إن عدد الامتصاصات يدل على أنواع البروتونات (الهيدروجين) الموجودة في الجزيء. فنجد مثلاً أن مركب C_6H_5- يعطى ثلاثة امتصاصات عند ثلاث قيم مما يوضح أن هناك ثلاثة أنواع من البروتونات تختلف عن بعضها من ناحية الظروف الإلكترونية، بينما نجد مركب CH_3-OH يعطى امتصاصين فقط عند قيمتين مختلفتين من الانتقال الكيميائي ليدل بذلك على وجود نوعين من البروتونات. والطريقة النموذجية للتعرف على التركيب الجزيئي للمركب هي البدء بالرمز الجزيئي *molecular formula* وذلك لتحديد درجة عدم التشبع

unsaturation أو عدد الحلقات العطرية ويفيد فحص الانتقال الكيميائي في التفريق بين الروابط الشائية والحلقات العطرية ، فإذا كانت هناك امتصاصات في المنطقة ما بين : 7 δ فهذا يدل على وجود حلقة عطرية أمّا إذا ظهر امتصاص في المنطقة δ 6 : 4.5 فيمكن افتراض وجود رابطة زوجية.

2- عدد الانقسامات الداخلية في كل امتصاص رئيسي *Spin Spin Coupling*

إنّ فحص عدد الانقسامات في كل امتصاص رئيسي يفيد في تحديد الوضع النسبي لهذه البروتونات، فالانقسام الثلاثي يشير إلى وجود مجموعة CH_2 مجاورة أو مجموعة CH على كل جانب، أمّا الانقسام الرباعي يشير إلى وجود مجموعة CH_3 مجاورة أو مجموعتين إحداها CH_2 على جانب، CH على الجانب الآخر، أما الانقسام الثنائي يشير إلى وجود مجموعة CH مجاورة وهكذا. وإذا كان الجزيء يحتوي على ذرة أكسجين أو نتروجين فإنّه يجب أن نبحث عن امتصاص فردي عريض للبروتون لمجموعة OH أو NH وفي حالة عدم وجود هذا الامتصاص فإن هناك احتمالاً لأن تكون المادة مركب كربونيلي $C=O$ أو $R-O-R$

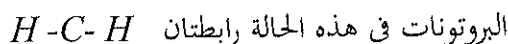
3- كثافة الامتصاصات *integration*

يوضح نسبة ذرات الهيدروجين إلى بعضها في الجزيء وكذلك عدد البروتونات في كلّ مجموعة امتصاص حيث إنّ كثافة كل امتصاص يتناسب طردياً مع عدد ذرات الهيدروجين.

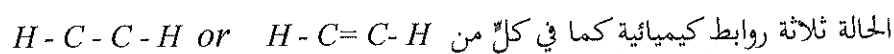
4- ثابت الازدواج *Coupling Constant (J)*

إنّ عملية الازدواج لا تظهر في البروتونات المتكافئة مغناطيسياً مثال ذلك البروتونات الموجودة على مجموعة CH_3 لأنّ هذه البروتونات لها التردد نفسه ويكون لها ثابت الازدواج نفسه مع البروتونات في المجموعات المتجاورة. وهذه البروتونات الثلاثة في المجموعة $C-CH_3$ لها حرية الدوران حول الرابطة الكربونية. أمّا في حالة البروتونات غير المتكافئة مغناطيسياً يحدث لها ازدواج بقيم مختلفة مع بروتون معين من المجموعة الأخرى. ويقسم ثابت الازدواج إلى ثلاثة أصناف:-

1. ازدواج البروتونات على ذرة الكربون نفسها **Geminal coupling** ويفصل



2. ازدواج للبروتونات المتجاورة **Vicinal coupling** ويفصل البروتونات في هذه



3. الازدواج على مدى طويل **Long range coupling**

مثال ذرات الهيدروجين على جزئي البنزين أو الهكسان الحلقي. وعموما قيمة ثابت الازدواج مهمة جداً في عملية تفسير الطيف حيث إنَّ قيمة (J) بين البروتونات تكون صغيرة ، حيث نجد أنَّها مثلاً في المركب $HC-CH$ تتراوح بين $2-9 \text{ Hz}$ بينما في المركب $-CH_2$ تتراوح بين $12-20 \text{ Hz}$ كما أنَّ قيمة J تختلف باختلاف المشابهات الهندسية فبينما نجد أنَّ قيمة J في المركب $cis-ethylene$ تساوي $6-14 \text{ Hz}$ نجد في المدى $11-18 \text{ Hz}$ في المشابهة $trans-ethylene$ أمَّا في حالة الإزدواج بين الهيدروجين والفلور أو الفوسفور فيكون أكبر من ذلك بكثير :

في حالة المركب $H-C-C-F$ يكون $J = 5 - 25 \text{ Hz}$

في حالة المركب $H-C=C-F$ يكون $J = 12 - 40 \text{ Hz}$

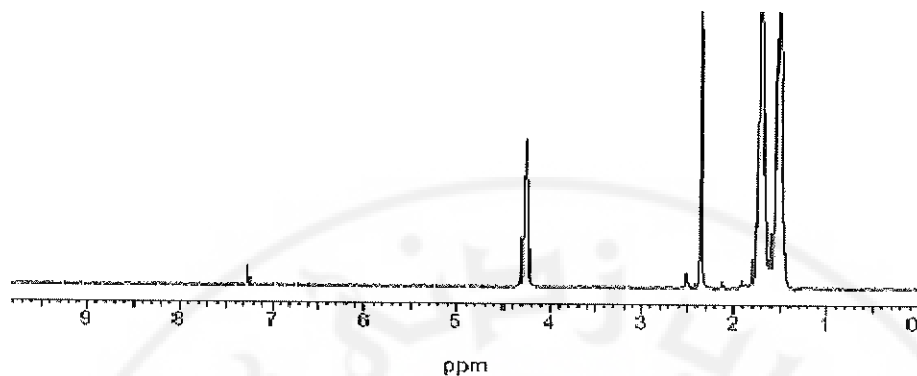
في حالة المركب $H-C-F$ يكون $J = 44 - 81 \text{ Hz}$

في حالة المركب $H-C-C-C-F$ يكون $J = 5 \text{ Hz}$

في حالة المركب $H-P-$ يكون $J = 200 \text{ Hz}$

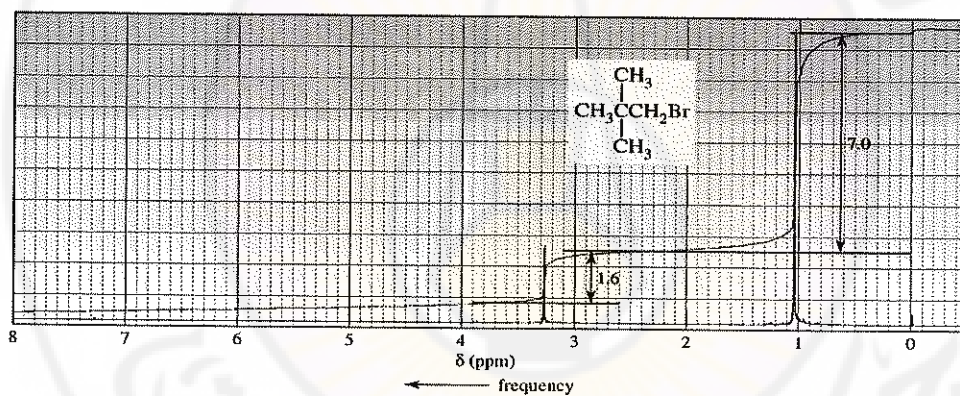
في حالة المركب $H-C-P=O$ يكون $J = 10 \text{ Hz}$

وسوف نستعرض فيما يلي شكل (8-9) حتى شكل (9-11) أطياف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني لبعض المركبات.



شكل (8-9): طيف الرنين المغناطيسي لمركب البنتانول الحلقي

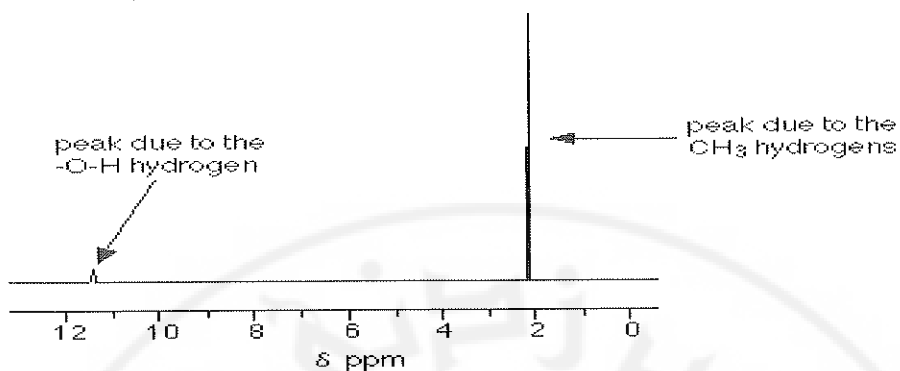
^1H NMR for cyclopentanol



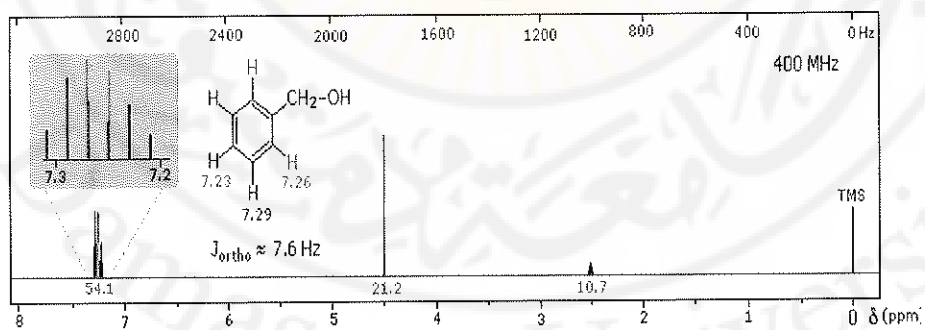
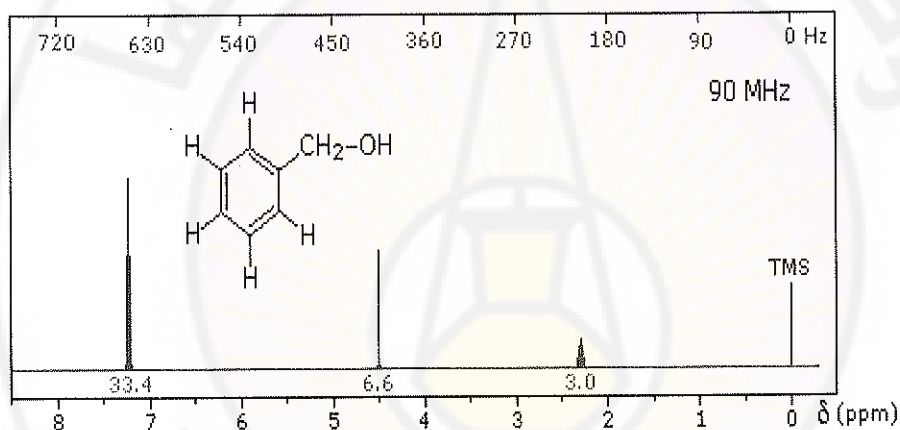
شكل (9-9): طيف الرنين المغناطيسي لمركب

2,2-Dimethyl-bromopropane

nmr spectrum for ethanoic acid, CH_3COOH



شكل (9-10): طيف الرنين المغناطيسي لحمض الخل

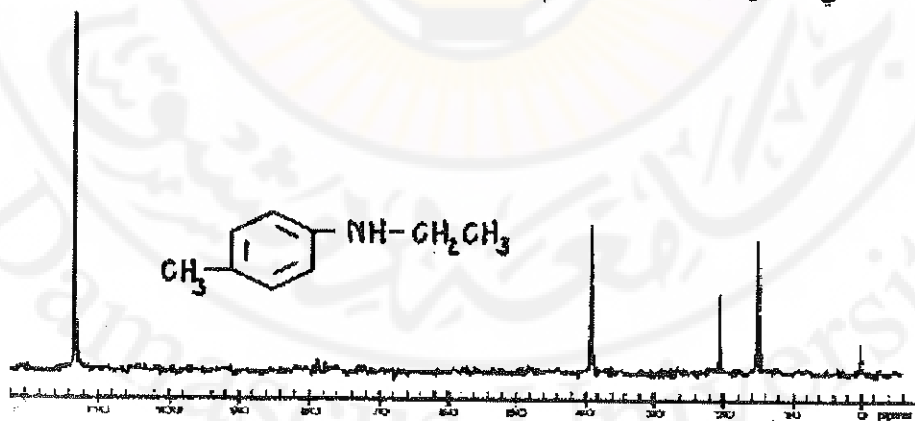


شكل (9-11): طيف الرنين المغناطيسي لكحول البنزيل

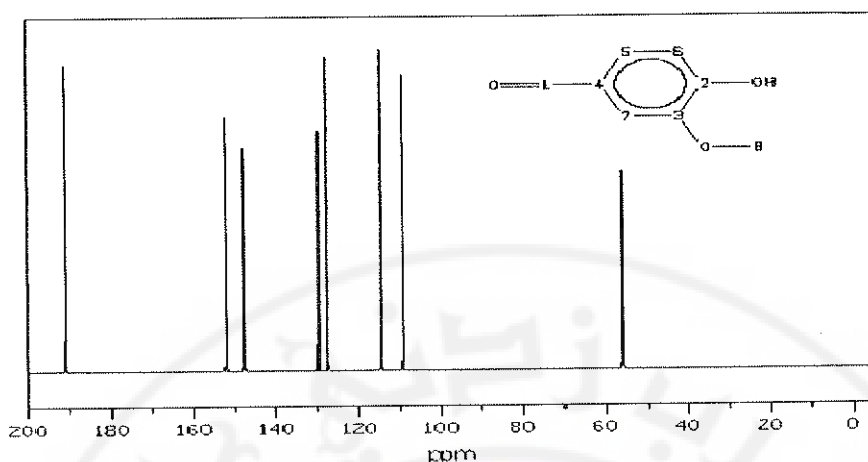
9-17- الرنين النووي المغناطيسي للكربون-13

نسبة الكربون-13 في الطبيعة لا تتعدى نسبة 1.11% ولذلك فإن الرنين النووي المغناطيسي للكربون-13 يكون ضعيف وله درجة حساسية أقل بكثير من النوى الأخرى ، ومن ناحية أخرى فإن وجود ^{13}C بنسبة ضئيلة يُعد مفيداً حيث إن التأثير المغزلي بين البروتون والكربون يكون غير واضح. ويجدر الإشارة هنا أنه لا يحدث ازدواج بين ^{13}C ، ^{13}C أخرى لأن احتمال وجود ذرتي كربون ^{13}C متجاورتين في الجزيء احتمال ضئيل جداً ولكن يمكن أن يحدث ازدواج بين ^{13}C وبين ذرات الهيدروجين المجاورة وقد يصل مدى الازدواج إلى أربعة روابط كيميائية، وفي هذه الحالة يكون الطيف معقد للغاية.

ولذلك هنا نستخدم طريقة إزالة الازدواج وتحت هذه الظروف فإن طيف NMR للكربون-13 يظهر في صورة امتصاصات فردية ويعبر كل امتصاص عن ذرة كربون واحدة في ظروف إلكترونية معينة. وباستخدام طيف الرنين المغناطيسي للكربون-13 يمكن الحصول على صورة واضحة عن الهيكل الكربوني العام للجزيء. ويلاحظ أيضاً أن الانتقال الكيميائي في الكربون-13 يشغل مدى كبيراً أيضاً حيث يبلغ قيمته حوالي δ 250 جزء في المليون. ويُستخدم TMS أو CS_2 كمادة قياسية في حالة الكربون-13. وفيما يلي طيف الرنين المغناطيسي لبعض المركبات باستخدام $^{13}\text{C}-\text{NMR}$ (شكل 9-12) ، (شكل 9-13).



شكل (9-12): طيف الرنين المغناطيسي $^{13}\text{C}-\text{NMR}$ لمركب

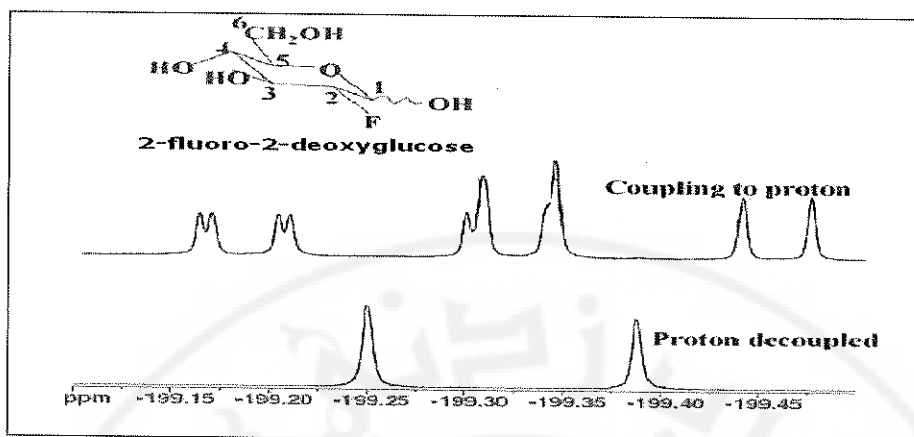


شكل (9-13): طيف الرنين المغناطيسي $^{13}\text{C-NMR}$ لمركب عطري يحتوي على 8 ذرات كربون

9-18- الرنين النووي المغناطيسي للفلور - 19

تشابه الخواص المغناطيسية للفلور مع البروتون ولذلك فإن التحليل الطيفي لكلاهما متشابه. ولكن طاقة الامتصاص تكون قليلة في حالة الفلور ويعد ذلك ميزة هامة حيث يمكن إجراء التحليل للفلور بوجود البروتونات في الجزيء باختيار مصدر أشعة مناسب يكفي فقط للفلور. ويختلف أيضاً الفلور عن البروتون في أن قيمة الانتقال الكيميائي (δ) تكون في مدى كبير حوالى 500 ppm وقد يصل إلى 1000 ppm بينما في حالة البروتونات يكون δ في حدود 10-15 ppm، وتكون المادة المرجعية في حالة الفلور هي *Trichloro fluoro* methane CFCl_3 حيث يُعد الانتقال الكيميائي لهذه المادة يساوي صفراً. وهنا يمكن أن يحدث امتصاص قبل المادة المرجعية أو بعدها. ويلاحظ أنه يحدث ازدواج مغناطيسي بين الفلور والفلور المجاور أو بين الفلور والبروتون المجاور وعلى ذلك فإن الطيف في معظم الأحيان يتكون من عدد كبير من الامتصاصات نتيجة لهذا الازدواج، وتكون قيمة الازدواج في هذه الحالة كبيرة حيث تكون بين الفلور والفلور في حدود:

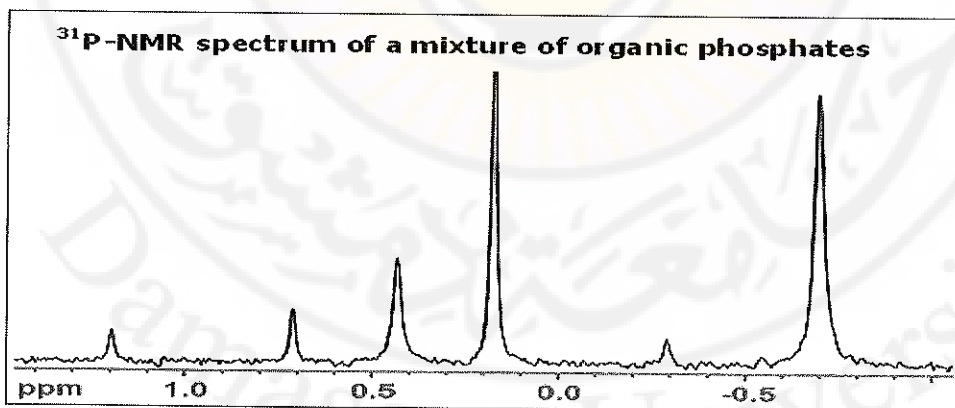
$F-F=2-300 \text{ Hz}$ بينما تكون بين الفلور والهيدروجين في حدود $F-H=40-90 \text{ Hz}$ (شكل 9-14).



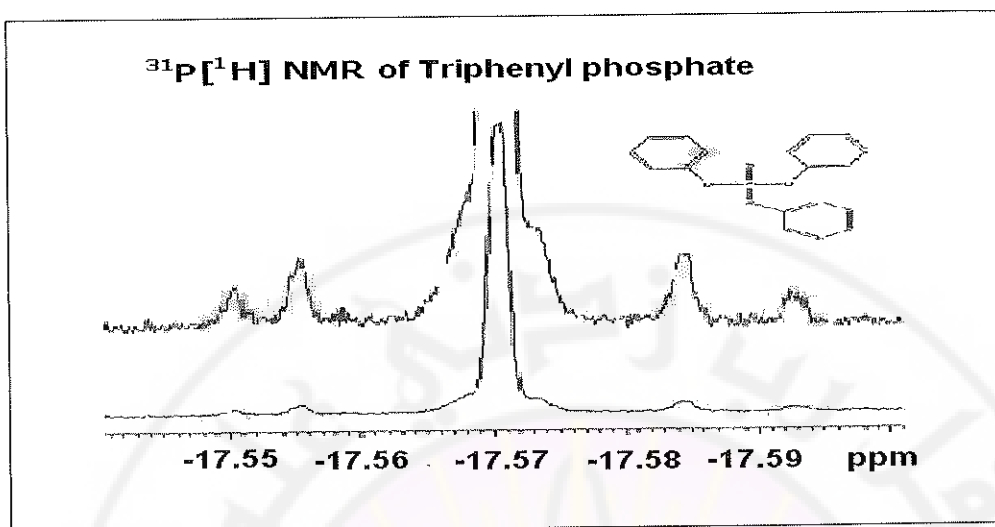
الشكل (9-14): طيف الرنين النووي المغناطيسي $^{19}\text{F-NMR}$ للمركب 2-fluoro-2-deoxyglucose

9-19- الرنين النووي المغناطيسي للفوسفور-31

يحدث ازدواج مغناطيسي بين الفوسفور والهيدروجين المجاور وعلى ذلك فإنَّ الطيف قد يتكون من عدد كبير من الامتصاصات نتيجة لهذا الازدواج ، وتكون قيمة الازدواج في هذه الحالة كبيرة حيث تكون في حالة المركب $H-P$ حوالي $J = 200 \text{ Hz}$ ويوضح الشكل (9-15) والشكل (9-16) طيف بعض المركبات الفوسفورية بواسطة مطياف الرنين النووي المغناطيسي للفوسفور-31.



شكل (9-15): الرنين المغناطيسي $^{31}\text{P-NMR}$ لمزيج من الفوسفات العضوي

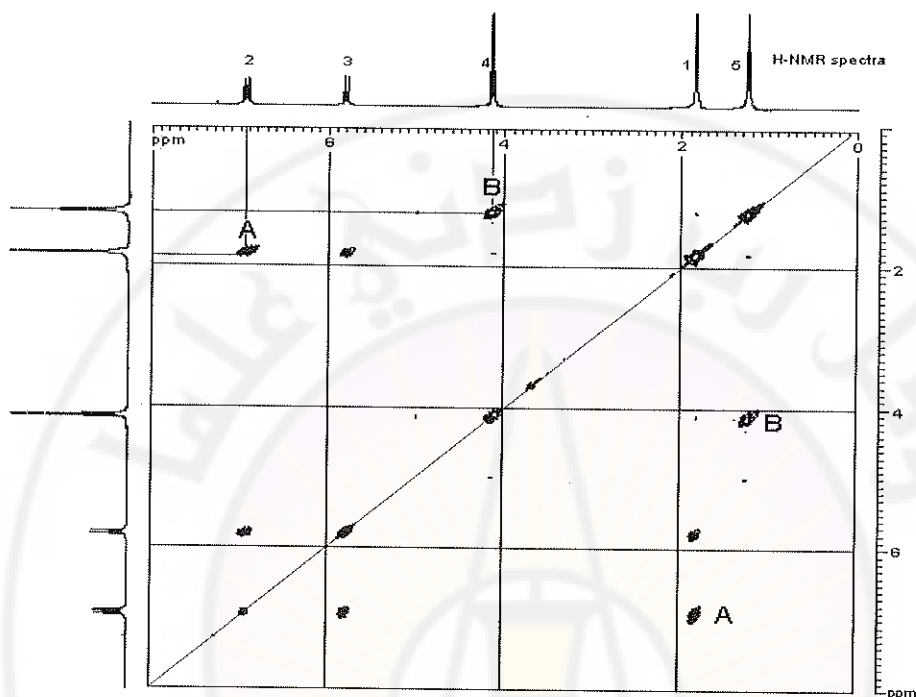


شكل (9-16): الرنين المغناطيسي $^{31}\text{P}-[^1\text{H}]$ NMR لمركب ثلاثي فينيل فوسفات

9-20- تقنية الرنين النووي المغناطيسي ثنائي الأبعاد *Two-Dimensional (2D) NMR Techniques*

يُستخدم طيف الرنين المغناطيسي ثنائي الاتجاه *Two-dimensional Techniques* لشرح عملية ازدواج وتداخل الأنوية مع بعضها، أي توضيح تداخل البروتونات مع بعضها لشرح عملية الانقسام، كما يُستخدم أيضاً لشرح تداخل البروتونات مع الكربون المجاور لها حيث يتم رسم طيف الرنين النووي المغناطيسي على المحور السيني وكذلك على المحور الصادي أي في اتجاهين ولذلك يطلق عليه *two dimensional*، وهنا يُستخدم نطاقان من ذبذبات أشعة الراديو *two radio frequency pulses* مع تغيير الزمن بين كل نطاق بحيث يتم بث نطاق تلو الآخر. وعندما نستخدم *(2D) NMR Technique* ثنائي الأبعاد لطيف ^1H -nmr يطلق عليه *^1H - ^1H Correlation Spectroscopy* أو يُسمى *COSY* وهو مفيد في استنتاج العلاقة بين تداخلات ازدواج البروتونات مع بعضها (الشكل 9-17). كما توجد تقنية أخرى تُستخدم لشرح وفهم طبيعة التداخلات

بين البروتونات مع ذرات أخرى مثل الكربون مثلاً H^1-C^{13} ، ويطلق على هذا النوع
Heteronuclear Correlation Spectroscopy أو يُسمَّى **HETCOR**.



شكل (9-17): طيف الرنين المغناطيسي ثنائي الابعاد **COSY NMR** لمركب **Ethyl 2-butenate**

الفصل العاشر

مطيافية الكتلة

Mass Spectrometer

1-10 مقدمة:

في طرائق التحليل الطيفي السابقة، يُؤدّي امتصاص الأشعة الكهرومغناطيسية إلى انتقال الذرات أو الجزيئات إلى مستويات طاقة مرتفعة، وتعود الذرات أو الجزيئات إلى حالتها الأصلية بفقدان هذه الطاقة في فترة زمنية صغيرة جداً .

وفي جميع هذه الطرائق جميعاً كما لاحظنا في الفصول السابقة أنه لكي يتم الانتقال (الامتصاص) يجب أن تكون طاقة الأشعة الكهرومغناطيسية مساوية للفرق في الطاقة بين المستويات التي يحدث بينها الانتقال .

أما في مطيافية الكتلة *Mass spectrometry* يختلف التحليل عن المطيافيات الأخرى حيث تُعرض الجزيئات إلى مصدر طاقة عالي، بحيث تكون طاقة هذا المصدر أكبر بكثير من الطاقة المناسبة لعملية الانتقالات السابق ذكرها. ويُستخدم لذلك حزمة من الإلكترونات السريعة الحركة، وتحت هذه الظروف يُؤدّي امتصاص الطاقة إلى انفصال إلكترون أو أكثر من الجزيء أي تحدث عملية تأين *ionization* للجزيء وتتكون أيونات موجبة *positive ions* للجزيء الأصلي، بالإضافة إلى ذلك فإنّ امتصاص الطاقة يُؤدّي إلى تكسير رابطة ضعيفة أو أكثر في الجزيء مما يؤدي إلى تكوين جذور صغيرة تُسمّى شظايا *fragments* . وبذلك يحتوي المزيج الناتج من معاملة المركب بهذه الطريقة على مجموعة من الأيونات الموجبة تختلف عن بعضها في الكتلة *mass (m)* والشحنة *charge (e)* . ولذلك يتم فصل هذه الأيونات على أساس اختلافها في نسبة الكتلة إلى الشحنة m/e باستخدام مجال مغناطيسي، أو باستخدام مجال مغناطيسي مزدوج مع مجال كهربائي . ولذلك يتم تسجيل نتائج التحليل في صورة طيف كتلي *mass spectrum* يوضح كتلة هذه الأيونات وتركيزها.

وبذلك نجد أنَّ تحليل العينات باستخدام جهاز *Mass spectrometer* يعتمد على عمليتين أساسيتين تحدث للمركب بعد قذفه بحزمة من الإلكترونات هما:

1. التأين *ionization*

2. التشظية *fragmentation*

عملية التأين: وفيه يحدث فقدان الكترون واحد من الجزيء، ويتكون ما يُسمَّى بالأيون الجزيئي *molecular ion* وكتلة هذا الأيون تساوي كتلة الجزيء الأصلي وذلك لأنَّ كتلة الإلكترون الذي فقده ضئيلة جداً جداً لا تؤثر في وزنه الجزيئي.

عملية التشظية: وفيها يتمُّ تكسير الروابط الضعيفة في الأيون الجزيئي الى شظايا، أو أيونات أصغر في الوزن الجزيئي *fragment ions*، ويتمُّ تحليل العينات الغازية أو السائلة أو الصلبة التي يمكن تحويلها إلى الصورة البخارية باستخدام درجات حرارة معتدلة، كما أن كمية المادة المطلوبة للكشف في حدود الميكروغرامات.

وبدراسة طيف الكتلة *MS* لأيِّ مركب يمكن تمييز الأيون الجزيئي ومن ثمَّ الوزن الجزيئي. أمَّا التركيب الجزيئي يمكن معرفته من موضع التكسير في الأيون الجزيئي حيث إنَّ الروابط الضعيفة تكسرها أسهل من الروابط القوية.

10-2 مكونات جهاز مطيافية الكتلة:

توجد تصميمات عديدة لأجهزة مطيافية الكتلة (شكل 10-1) ولكنها تشترك

جميعها في خمسة مكونات رئيسية وهي:

1- وحدة وضع العينة *Sample handling system*

2- حجرة تأين *Ionization chamber*

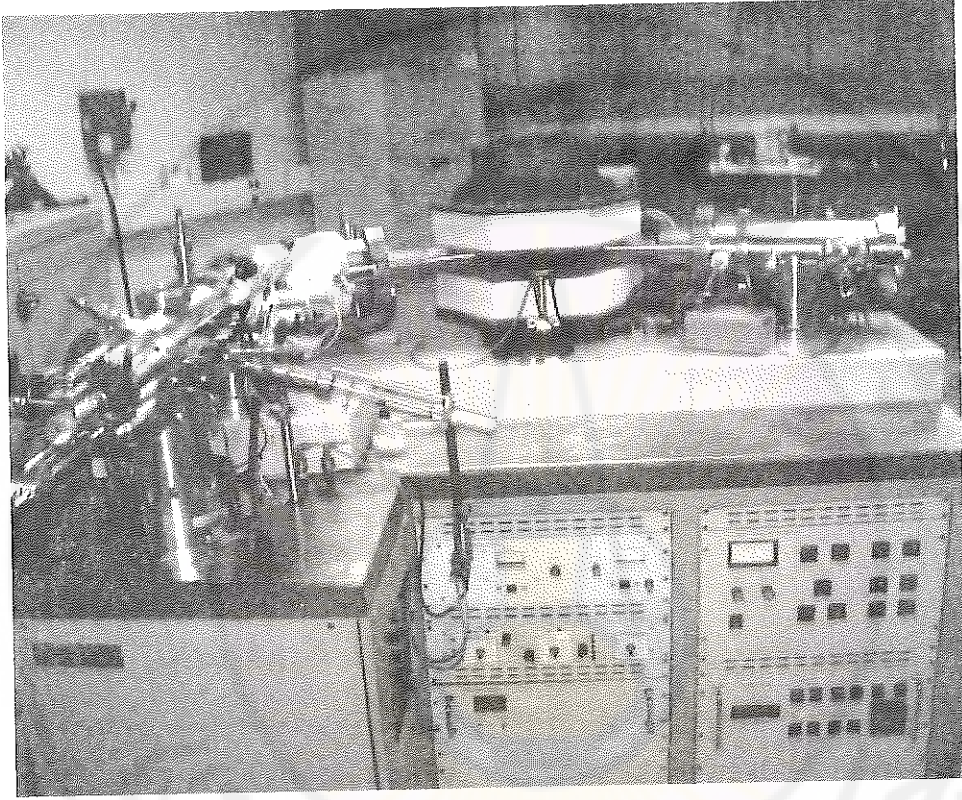
3- وحدة فصل أو فرز الأيونات *Ion analyzer or separator*

4- وحدة جمع الأيونات وتكبيرها *Ion collector & amplifier*

5- وحدة تسجيل *Recorder*

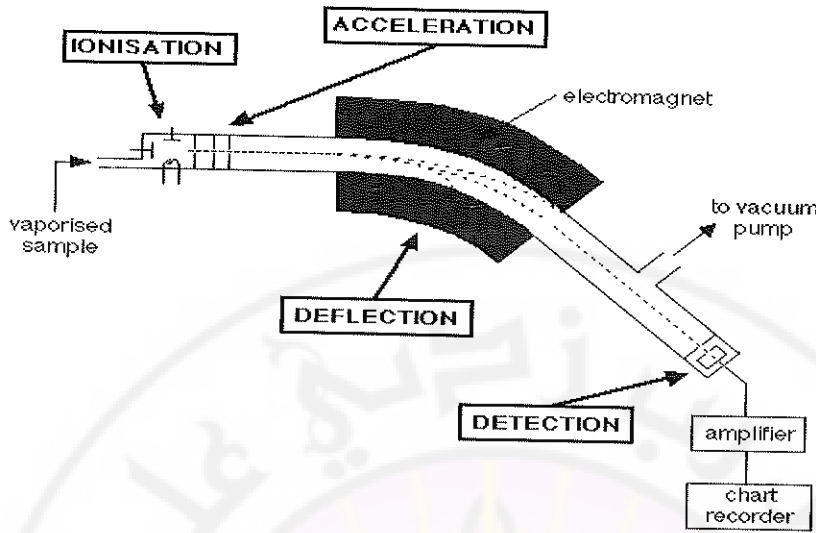
كما يحتوي الجهاز على وحدة تفريغ عالية *High Vacuum Pump* لتفريغ الهواء من وحدة وضع العينة وحتى وحدة التسجيل.

ويُوضَّح شكل (10-2) مخطط لجهاز مطياف الكتلة لتوضيح تتابع مكونات الجهاز.



شكل (10-1): جهاز مطيافية الكتلة *Mass spectrometer*

وعلى الرغم من بساطة فكرة الجهاز ، إلا أنه يُعدُّ من أعقد الأجهزة الإلكترونية والميكانيكية المستخدمة في مجال الكيمياء من حيث تركيب وتشغيل هذا الجهاز ، كما أنَّ جهاز مطيافية الكتلة مرتفع الثمن جداً نظراً لمتطلبات التشغيل.



شكل (10-2): رسم تخطيطي لمطياف الكتلة *Mass spetrometer*

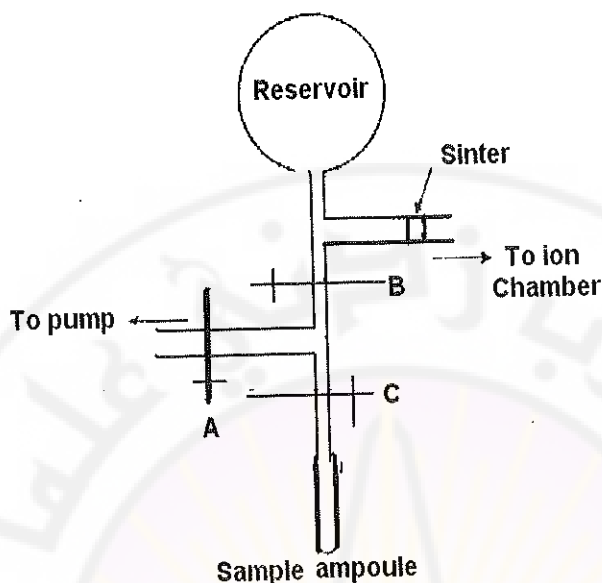
10-2-1- وحدة وضع العينة *Sample handling system*

يوجد بالجهاز أكثر من منظومة لوضع العينة حتى يمكن تحليل العينات سواءً أكانت غازية أم سائلة أو صلبة.

وفي جميع الحالات تحول المادة إلى الصورة الغازية والتي تنطلق بدورها إلى خزان خاص *reservoir* سعته خمسة لترات بحيث يكون الضغط في هذا الخزان أعلى مرتين من الضغط في حجرة التأين وذلك لضمان انتقال العينة من وحدة العينة إلى غرفة التأين المفرغة الشكل (10-3).

ويوجد بين وحدة وضع العينة ووعاء التأين مقياس ضغط دقيق *micro manometer* لتقدير كمية العينة الداخلة إلى حجرة التأين.

وتحتوي وحدة إدخال العينات على فتحتين لإدخال المواد الغازية والسائلة *Gas & Liquid inlet* ، والأخرى لإدخال المادة الصلبة *Solid vaporization inlet*

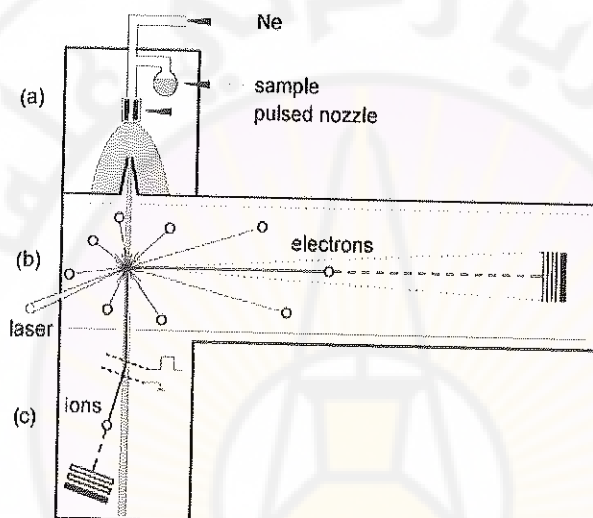


شكل (10-3): وحدة ادخال العينة *Inlet system*

المواد الغازية: تحقن العينات الغازية حجمها في حدود 0.1 cm^3 بواسطة حاقن دقيق وقد يصل حجمها الى 10^{-8} cm^3 حيث يتم تمدد العينات خلال وعاء أو خزان العينة. العينات السائلة: إمّا أن يتم إدخال العينات السائلة بواسطة ماصة صغيرة خلال قرص زجاجي يُسمى *Sintered glass disk*، أو تُحقن خلال حاجز من المطاط والسليكون. وإذا كانت هذه المواد السائلة ودرجة غليانها أقل من 150°C فإنها سوف تتحول إلى بخار على درجة حرارة الغرفة نتيجة الضغط المنخفض في وعاء العينة.

وفي حالة السوائل الأقل تطايراً: فإنه يمكن تسخين وحدة ادخال العينة حتى حوالي 200°C ، وتتوقف درجة التسخين المستخدمة على تركيب ودرجة ثبات المادة المراد تحليلها. والمعروف أنّ المواد المحتوية على آزوت أو أكسجين يحدث لها تفكك حراري *thermal decomposition* عند درجات حرارة أعلى من 200°C .

العينات الصلبة: العينات التي تنصهر عند درجة انصهار أقل من درجة حرارة وعاء العينة يمكن إدخالها مباشرة وتسخن العينة بعد ذلك للوصول إلى ضغط بخاري مناسب ويكون حجم العينة في حالة المواد الصلبة أو السائلة عدة ملي غرامات وقد يصل إلى ميكروغرامات. والمطلوب للتحليل تدفق مناسب وثابت من العينة إلى الشعاع المؤين خلال عملية التحليل كما هو موضَّح بالشكل (4-10).



شكل (4-10): تدفق العينة إلى الشعاع المؤين خلال عملية التحليل

Steady flow of sample into the ion beam

وبصفة عامة نجد أنَّ حجم العينة ودرجة تطايرها، تتشابه مع تلك المتوفرة في جهاز التحليل الكروماتوغرافي بالغاز.

ويمكن دمج جهازي التحليل الكروماتوغرافي الغازي وجهاز تحليل الطيف الكتلي معا ويُسمَّى جهاز *GC-MS*، حيث يسمح للعينة بالدخول عن طريق فتحة تسرب ضئيلة جداً من عمود جهاز التحليل الكروماتوغرافي الغازي إلى مطياف الكتلة، وذلك بعد فصلها وتحويلها إلى بخار، ويمكن التخلص من الغاز الحامل الحامل للعينة أثناء خروجها من عمود جهاز التحليل

الكروماتوغرافي الغازي، وذلك بواسطة تمريره من خلال أنبوبة زجاجية رقيقة الجدار (إذا كان الغاز الحامل هيليوم) أو من خلال أنبوبة بلاديوم *Palladium* (إذا كان الغاز الحامل هيدروجين).

ويُعَدُّ دور جهاز التحليل الكروماتوغرافي الغازي في هذه الحالة مجرد وسيلة لفصل مخاليط المركبات.

10-2-2-10-2- غرفة التأين *Ionization Chamber*

يسمح للعينة المراد تحليلها بالمرور من وحدة وضع العينة إلى غرفة التأين بعد تحويلها إلى صورة بخارية وفي هذه الحالة أيضاً يكون هناك تدرج في الضغط لأنَّ العينة تبدأ من الضغط الجوي العادي 760 torr (mmHg) إلى ضغط منخفض داخل وحدة وضع العينة يصل إلى 10^{-2} torr ثمَّ يقل هذا الضغط داخل غرفة التأين ليصل إلى 10^{-5} torr . وهكذا يحدث انخفاض تدريجي للضغط من نقطة وضع العينة حتى وحدة التسجيل للعينة وذلك لتفريغ الهواء داخل الجهاز، لضمان انتقال العينة من نقطة إلى أخرى بسهولة. ويتمَّ داخل غرفة التأين عملية تأين الجزيئات التي يتمَّ فصلها بعد ذلك.

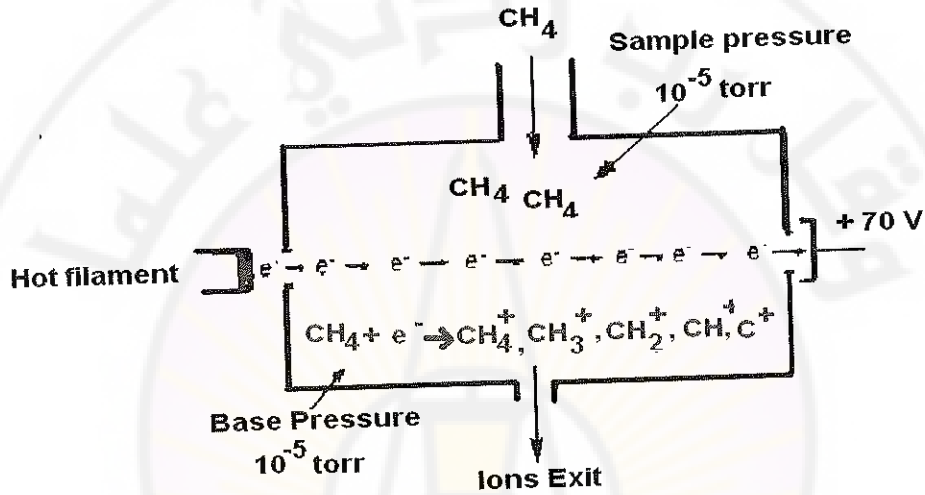
ويجب مراعاة اختيار مصدر وطريقة التأين المناسبة لكلِّ عينة حيث توجد عدة طرائق لتأين الجزيئات تتوقف أساساً على نوع العينة، والغرض من التحليل. ومصدر التأين له وظيفة مزدوجة هي: - تأين الجزيئات دون الفصل بين كتل الأيونات المختلفة، ثمَّ تسريع أو تعجيل *accelerating* هذه الأيونات إلى وحدة تحليل الأيونات.

10-2-2-1- الطرائق المختلفة لعملية التأين :

1-التأين بالتصادم الإلكتروني *Electron Impact Ionization (EII)*

يُعَدُّ هذا المصدر الأكثر شيوعاً في أجهزة مطيافية الكتلة، وفي هذه الطريقة يدخل تيار المادة في صورتها الغازية إلى وحدة التأين والتي تكون مفرغة من الهواء ودرجة حرارتها 200°C فتتعرض جزيئات المادة إلى حزمة من الإلكترونات ذات طاقة تبلغ 70 electron

volt وتنتج هذه الإلكترونات من سلك مسخن كهربائياً *hot filament*، وتتحرك هذه الإلكترونات عمودياً على اتجاه سريان الجزيئات بواسطة فرق الكمون . ويمكن التحكم في عدد الإلكترونات عن طريق تغيير درجة حرارة السلك وكذلك عن طريق تغيير فرق الكمون الشكل (5-10).



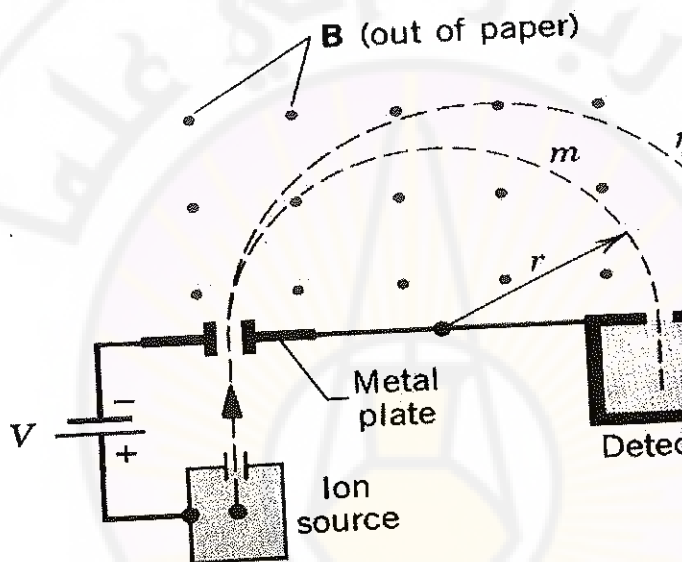
شكل (5-10) التأين بالتصادم الالكتروني

وعموماً عندما تتعرض جزيئات المادة لهذه الإلكترونات المرتفعة الطاقة، فإنها تتأين وتتكون أيونات موجبة الشحنة، تتحرك الأيونات الموجبة للأمام نتيجة للتنافر مع الشحنات الموجبة الموجودة على لوحة مشحونة إلكتروناتياً خلف الأيونات وتُسمى هذه اللوحة باسم الطارد *repeller*، وتتحرك الأيونات فإنها تتعرض لفرق كمون عالي مما يزيد من سرعتها أو تعجيلها، ثم يتم تركيز هذه الأيونات في صورة حزمة صغيرة تدخل إلى وحدة فصل الأيونات. وكمون التأين *ionization potential* لمعظم المركبات العضوية حوالي 10 eV وهذه الطاقة تكفي فقط لإنتاج أيون جزيء وحيد الشحنة *Single charged molecular ion* أي

، بالإضافة إلى تكوين الأيونات الجزيئية الموجبة نتيجة لفقدان الإلكترونات
ن، فإنه يتكون بعض الأيونات السالبة نتيجة لاتحاد الجزيئات المتعادلة مع

سالبة يتم امتصاصها على اللوحة المعدنية الأولى (الموجبة) كما هو موضح في

Repeller plate (e)



كل (6-10): امتصاص الأيونات السالبة على اللوحة المعدنية
Negative ion absorption on metal plate

التصادم الإلكتروني:

لأيونات بواسطة التصادم الإلكتروني غير مناسب للجزيئات عديدة
unstable mol حيث يؤدي ذلك إلى تكسير الأيونات الجزيئية إلى

فناء للأيون الجزيئي كلية في بعض المركبات.
طلب أن تكون العينة في الحالة البخارية.

تعطي قمة واحدة فقط تقابل الوزن الجزيئي للمركب الأصلي.

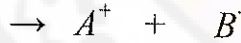
ولكن بزيادة قيمة فرق الكمون بين 50-70 eV فإن تخطم وتكسير ثابتة عند تكرار هذه العملية وبذلك استخدام الظروف نفسها.

وبذلك نجد أن الجزيئات عندما تتعرض لهذه الطاقة إما إلكترونات واحداً. ويتكون أيون جزيئي موجب الشحنة

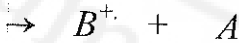
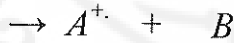
آلية تحطيم الأيونات الجزيئية:

من المعروف أن احتمال تحطيم رابطة كيميائية في وطاقة التنشيط ودرجة ثبات الوحدات المتكونة من مشحونة أو غير مشحونة.

وإذا رمزنا للأيون الجزيئي الذي يتكون من مجموعته كيميائية بالرمز $(AB)^+$ ، فإن الاحتمالات المختلفة 1- تحطيم بسيط يتكون عنه أيون موجب وجذر حر



2- تحطيم يؤدي إلى تكوين جزيء متعادل وجذر حر



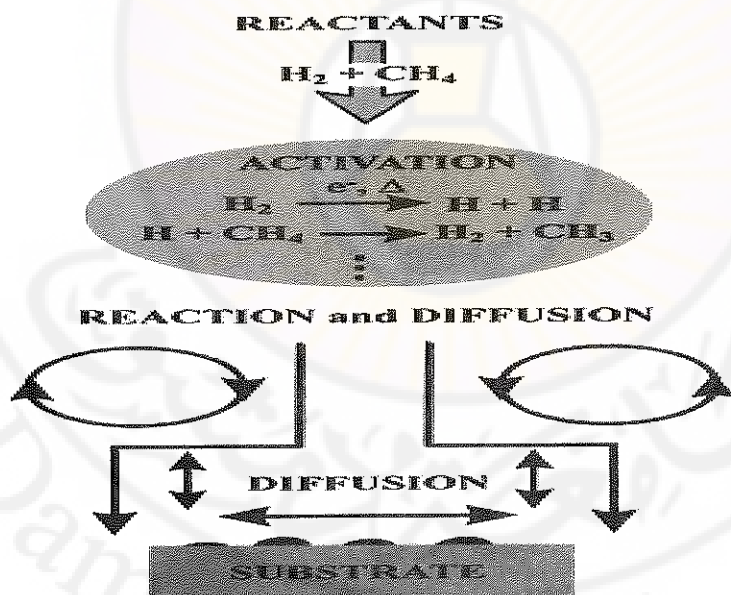
ونلاحظ أن الجذر الحر أو الجزيء المتعادل لا يتأثر جزيئات متعادلة.

4- وجود كمية قليلة من الغازات - نتيجة لعدم التفريغ الكامل - يؤدي إلى تأينها وظهورها في طيف الكتلة.

2- التأين الكيميائي (CI) Chemical ion

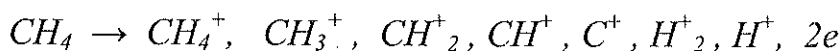
تعتمد هذه الطريقة على استخدام غاز الميثان بتركيز عالٍ، مما يحدث تأين لغاز الميثان نفسه عند دخوله مع العينة إلى غرفة التأين، نتيجة تعرضه لحزمة الإلكترونات ثم تقوم أيونات الميثان بعد ذلك بالتفاعل مع جزيئات المادة .

الدور الذي يؤديه غاز الميثان هنا هو تقليل طاقة الجزيئات. حيث إن التفاعل بين الجزيئات وأيونات الميثان ينتج عنه أيونات طاقتها أقل من طاقة التأين المباشر للجزيئات بواسطة حزمة الإلكترونات وبذلك فإن طاقة الأيونات الجزيئية تكون منخفضة وأقل تعرضاً لعملية التكسير ، ولذلك تُعد هذه الطريقة مناسبة في حالة الجزيئات غير الثابتة والتي يحدث للأيون الجزيئي الناتج منها تكسير كبير باستخدام طرائق التأين الأخرى (الشكل 11-7) .

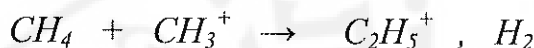
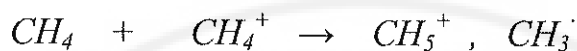


الشكل (10-7) طريقة التأين الكيميائي Chemical ionization

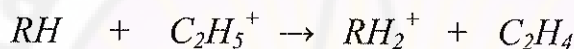
وتتم عملية التأين الكيميائي على الخطوات التالية :



وهذه الأيونات تتفاعل مع بقية جزيئات الميثان التي لم تتأين كآلاتي:



وتتفاعل هذه الأيونات بدورها مع جزيئات العينة RH كآلاتي:



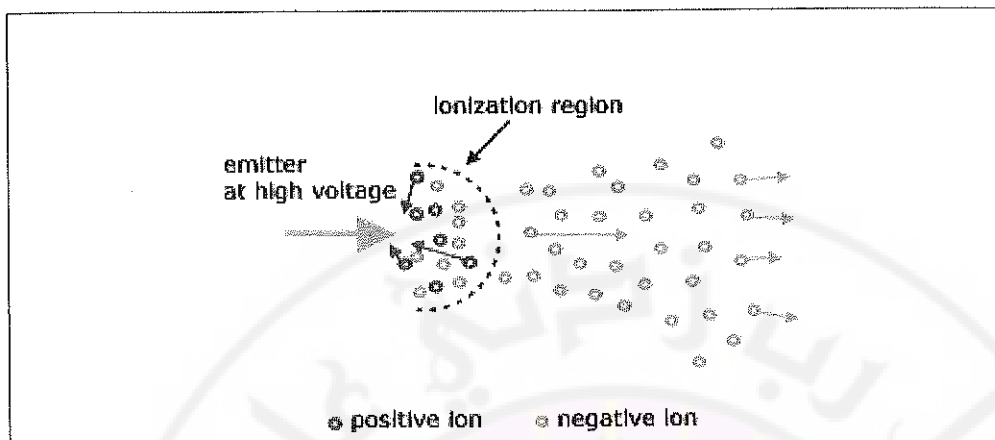
ويتكون بذلك RH_2^+ والتي قد تفقد الهيدروجين H_2 كآلاتي:



ولكن في معظم الأحيان يظهر الأيون RH_2^+ والذي تكون كتلته أكبر من كتلة الأيون الجزيئي بواحد وبذلك يمكن معرفة كتلة الأيون الجزيئي RH^+ .

3-التأين بواسطة مجال كهربائي (FI) *Field ionization (FI)*

تعتمد هذه الطريقة- كما هو موضَّح في شكل (8-10) على وجود سطح معدني في مجال كهربائي عالٍ (10^8 volt/cm^2) وعند اقتراب الجزيئات المندفعة إلى حجرة التأين من هذا السطح المعدني تنسحب الإلكترونات من تلك الجزيئات إلى القطب الموجب مؤدية إلى تكوين أيونات جزيئية موجبة. تتميز هذه الطريقة بحدوث عدد قليل جداً من التكسير، وقد لا يحدث تكسير على الإطلاق. وبهذه الطريقة يمكن تقدير الوزن الجزيئي، والصيغة الجزيئية للمركبات.

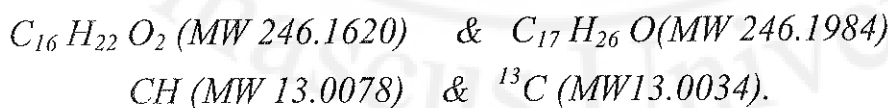


شكل (8-10) التأين بواسطة مجال كهربائي *Field ionization*

توجد طرائق أخرى لعملية التأين، مثل: استخدام الأشعة فوق البنفسجية، وأشعة الليزر وغيرها. وفي النهاية وبعد عملية التأين فإن الناتج من وعاء التأين عبارة عن أيونات موجبة في صورة مخلوط مع الأيون الجزيئي بالإضافة إلى بعض الأيونات الناتجة من تكسير الأيون الجزيئي، والأيونات الناتجة عن وجود بعض النظائر في تركيب الجزيئات. وكل هذه الأيونات تختلف عن بعضها في نسبة الكتلة إلى الشحنة m/e ، ولذلك يتم فصلها في وحدة فصل الأيونات بناءً على هذه الخاصية.

10-2-3- وحدة فصل أو فرز الأيونات *Ion analyzer or separator*

يتم فيها فصل مخلوط الأيونات الناتجة من عملية التأين على أساس الاختلاف في نسبة m/e حتى يمكن رصد وتسجيل هذه الأيونات كل على حدة ويجب أن تكون عملية فصل الأيونات على درجة عالية من الدقة والتمييز وخاصة في حالة الكتل المتقاربة جداً. ويمتاز جهاز مطيافية الكتلة بقدرة فصل وتفريق عالية إذ يستطيع الفصل بين الكتل التالية:



وبذلك تُعدُّ القدرة العالية على التفريق مطلباً أولاً وهاماً وضرورياً في وحدة فصل الأيونات. ويمكن التعبير عن كفاءة فصل الأيونات للجهاز وهي قدرته في تمييز الكتل المتقاربة بالمعادلة التالية:

$$R = M_1 / (M_2 - M_1)$$

حيث إن:

R : تعبر عن كفاءة الفصل للجهاز.

M_1, M_2 : كتلة الأيونات المتجاورة

أمَّا المطلب الثاني والهام أيضاً في وحدة فصل الأيونات هو الانتقال السريع للأيونات أو زيادة التيار الأيوني اللازم للتسجيل وهنا يبدو التعارض بين القدرة على الفصل (التفريق) وشدة التيار الأيوني لأنه بتصغير فتحة دخول وخروج الأيونات يزداد التفريق ولكن يقل التيار الأيوني اللازم للتسجيل والعكس صحيح ومن هنا نجد أنَّ الأجهزة المختلفة تتباين في طريقة التكيف بين هذين المطلبين.

10-2-3-1- طرائق فصل الأيونات: توجد عدة أنظمة مختلفة في فصل الأيونات، وهي:

أولاً- انحراف الأيونات في مجال مغناطيسي *Single focusing magnetic analyzer (low resolution)*

يتمُّ فصل الأيونات هنا باستخدام مجال مغناطيسي قوي ليعمل على حرف الأيونات الموجبة بدرجات متفاوتة أثناء مرورها في المحلل كما سيتضح في لاحقاً الشكل (10-9). ويتوقف مقدار الانحراف على نسبة m/e حيث تنحرف الأيونات الكبيرة الوزن بدرجة أقل من الأيونات الخفيفة على حسب المعادلة التالية:

$$m/e = H^2 r^2 / 2 V$$

حيث:

H : شدة المجال المغناطيسي .

r : قطر المسار الدائري الذي تسير فيه الأيونات.

V : كمون التسريع .

وعند ثبات كمون التسريع V وشدة المجال المغناطيسي H فإن الأيونات المختلفة في قيمة (m/e) تأخذ مساراً دائرياً يختلف في القطر r .

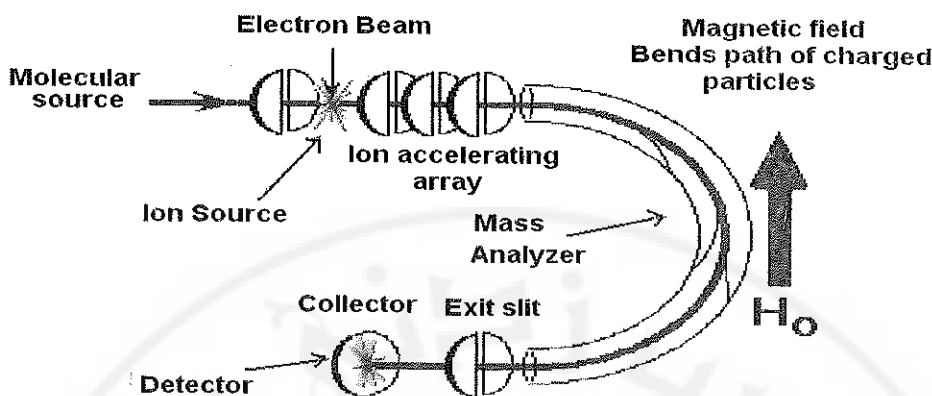
وعلى ذلك فإن الأيونات التي يكون مسارها الدائري مطابقاً مع أنبوبة التحليل تصل إلى وحدة القياس، أما الأيونات الأخرى فيكون مسارها مخالفاً لمسار أنبوبة التحليل وتضطدم بجدار أنبوبة التحليل فتتعاذل حيث يتم سحبها من وحدة تحليل الأيونات وعلى ذلك فإن المجال المغناطيسي يقوم بعزل الأيونات إلى حزم تختلف كل منها في قيمة m/e .

وللحصول على طيف الكتلة يغير الكمون V بمعدل ثابت وعلى ذلك فإن الأيونات تصل إلى وحدة التسجيل بالتتابع، تبدأ بالأيونات ذات الكتل الصغيرة وتنتهي بالكتل الكبيرة.

ويلاحظ أن استخدام المجال المغناطيسي في فصل الأيونات يتيح فصل الأيونات التي تختلف عن بعضها بمقدار الوحدة أي أنه يمكن فصل الأيونات التي كتلتها 200 من الأيونات التي كتلتها 199 والأيونات التي كتلتها 201 .

وتُعدُّ الأجهزة التي تستخدم المجال المغناطيسي بمفرده في فصل الأيونات أجهزة ذات قدرة فصل أو تمييز منخفضة.

ويمكن استخدام هذا النوع من الأجهزة في فصل المركبات التي كتلتها في المدى من 200 - 600 وحدة من وحدات الوزن الجزيئي.



الشكل (9-10): انحراف الأيونات في مجال مغناطيسي

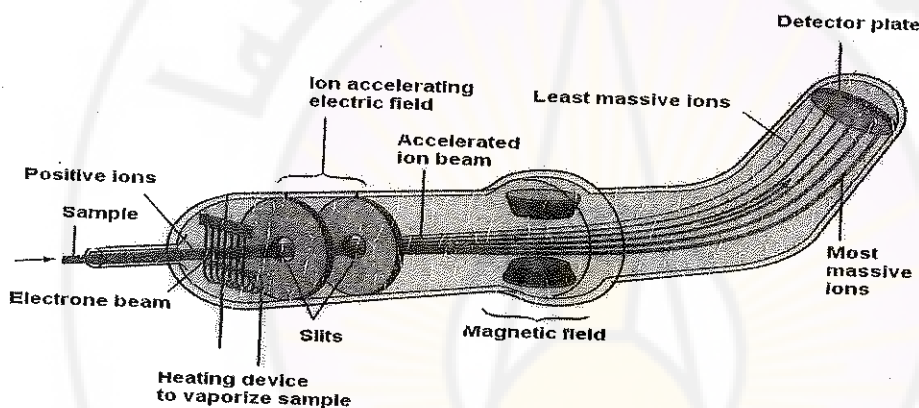
Single focusing mass spectrometer

ثانياً- فصل الأيونات بالتركيز البؤري المزدوج Double focusing analyzer

يتم فصل الأيونات هنا باستخدام مجال كهربائي ومجال مغناطيسي ويُسمى ذلك *double focusing*، ويعتمد المجال الكهربائي على أن الأيونات بعد خروجها من عملية التصادم مع حزمة الإلكترونات فإنها تخرج بطاقات حركية مختلفة من غرفة التأين وبالتالي فإن سرعة هذه الأيونات غير متكافئة أي سرعات مختلفة لاختلاف طاقتها الابتدائية، وعلى ذلك يقوم المجال الكهربائي بفصل تلك الأيونات بناءً على طاقتها حيث يتم فصل الأيونات التي تختلف في طاقتها إلى حزم قبل فصلها بواسطة المجال المغناطيسي، بينما يقوم المجال المغناطيسي بعد ذلك بفصل الأيونات ذات الطاقة المتساوية بناءً على نسبة الكتلة إلى الشحنة m/e أي أننا هنا نستخدم المجال الكهربائي كوسيلة لتقليل تلك الفوارق الطاقة قبل وصولها إلى المجال المغناطيسي ولذلك فإن الفصل هنا يتم على أساس تركيز السرعة، والاتجاه، بينما الأجهزة التي تستخدم مجال مغناطيسي فقط يتم فيها فصل الأيونات بواسطة الاتجاه فقط.

تتميز أجهزة التركيز البؤري المزدوج بالقدرة على تجميع وتمييز الأيونات المتساوية في السرعة أو الطاقة الحركية (شكل 10-10) ، ولقد أعطى ذلك الفرصة لاستخدام تيار أيوني ضعيف نسبياً مع قدرة أكبر على التفريق.

والأيونات الخارجة من مصدر الأيونات أي من غرفة التأين تمر أولاً على مجال كهربائي من الفتحة الأولى حيث يتم تركيز الأيونات التي لها طاقة حركية متساوية عند الفتحة الثانية والتي تعمل في هذه الحالة كنقطة بداية لفصل الأيونات المتساوية في الطاقة بمرورها على مجال مغناطيسي بناءً على نسبة الكتلة إلى الشحنة m/e وبذلك يحدث التركيز المزدوج .



شكل (10-10): فصل الأيونات بالتركيز البؤري المزدوج

Double focusing MS

ثالثاً- فصل الأيونات بالتركيز البؤري الدائري Cycloidal focusing analyzer

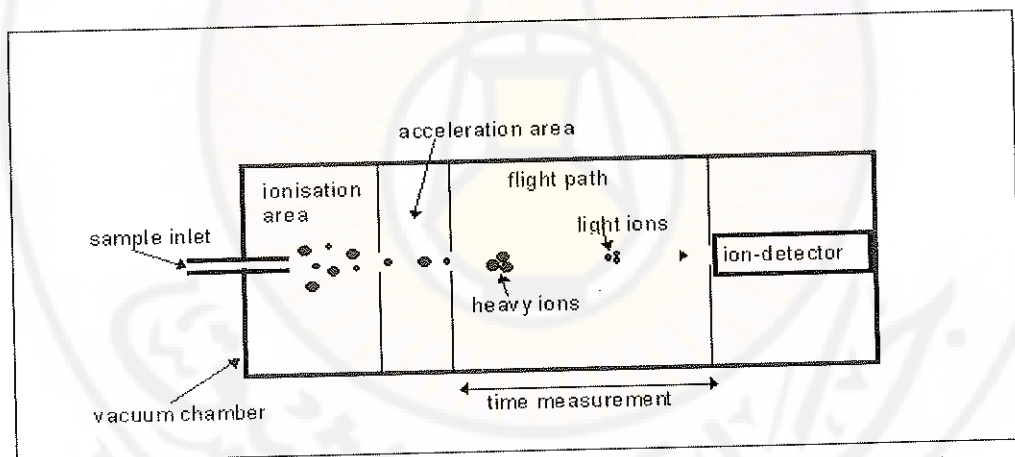
يستخدم مجال كهربائي مع مجال مغناطيسي لفصل الأيونات، ويكون المجال الكهربائي عمودياً على المجال المغناطيسي، وبذلك تتعرض الأيونات إلى كل من المجال الكهربائي والمغناطيسي في الوقت نفسه مما يجعل الأيونات تأخذ مساراً دائرياً .

والأيونات التي لها القيمة نفسها m/e ولكنها خارجة من وحدة التأين بطاقات حركية مختلفة سوف تأخذ مسارات دائرية مختلفة، ولكنها ستصل جميعها إلى وحدة القياس. وبتغيير شدة المجال الكهربائي أو المغناطيسي فإن الأيونات تصل إلى وحدة القياس تبعاً بناءً على نسبة m/e

رابعاً- فصل الأيونات على أساس اختلاف سرعتها (TOF) *Time of flight system*

يعتمد الفصل بهذه الطريقة على أن الأيونات التي تختلف في كتلتها ولها طاقة الحركة نفسها سوف تختلف في سرعتها وعلى ذلك سوف تختلف الأيونات التي تختلف في كتلتها في الوقت الذي تستغرقه من وحدة التأين إلى وحدة القياس.

وهنا يتم قذف الجزيئات بنبضات قصيرة *short pulses* من الإلكترونات لفترة تصل إلى ميكرو ثانية والأيونات الناتجة تسير بسرعة عالية بواسطة مجال كهربائي موجود بين فتحتين تسريع الشكل (10-11).

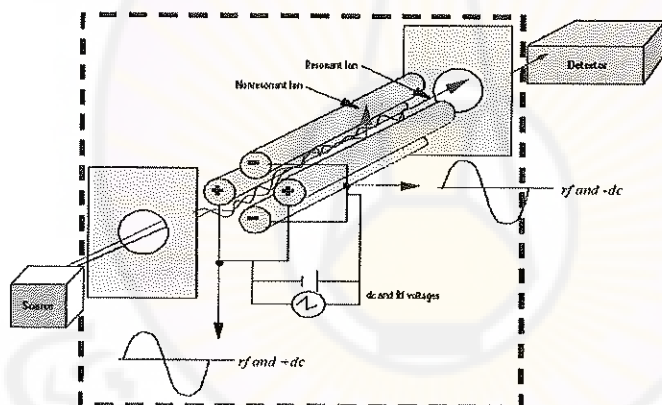


الشكل (10-11): فصل الأيونات على أساس اختلاف سرعتها

Time of flight system (TOF)

خامساً- فصل الأيونات باستخدام المجال الناتج عن أربعة أقطاب كهربائية Quadrupole Analyzer system

يتكون المجال الكهربائي الرباعي من أربعة أقطاب موضوعة بطريقة متماثلة حول مماس دائرة، ثم يوصل كل زوج من هذه الأقطاب عن طريق تلامس أسطحها، ويوصل كل زوج بجهد متساوي في الشدة ومضاد في الاتجاه، وبذلك يكون الكمون في هذه المنطقة متذبذباً، وعندما تسير الأيونات في خط مواز للأقطاب يحدث لها اهتزاز *oscillation* بين الأقطاب بدرجة تتوقف على نسبة الكتلة إلى الشحنة. بعض الأيونات تمر بدون الاصطدام بأحد الأقطاب وبعضها الآخر يكون له حركة تذبذبية غير مستقرة وتصطدم بأحد الأقطاب الشكل (10-12).

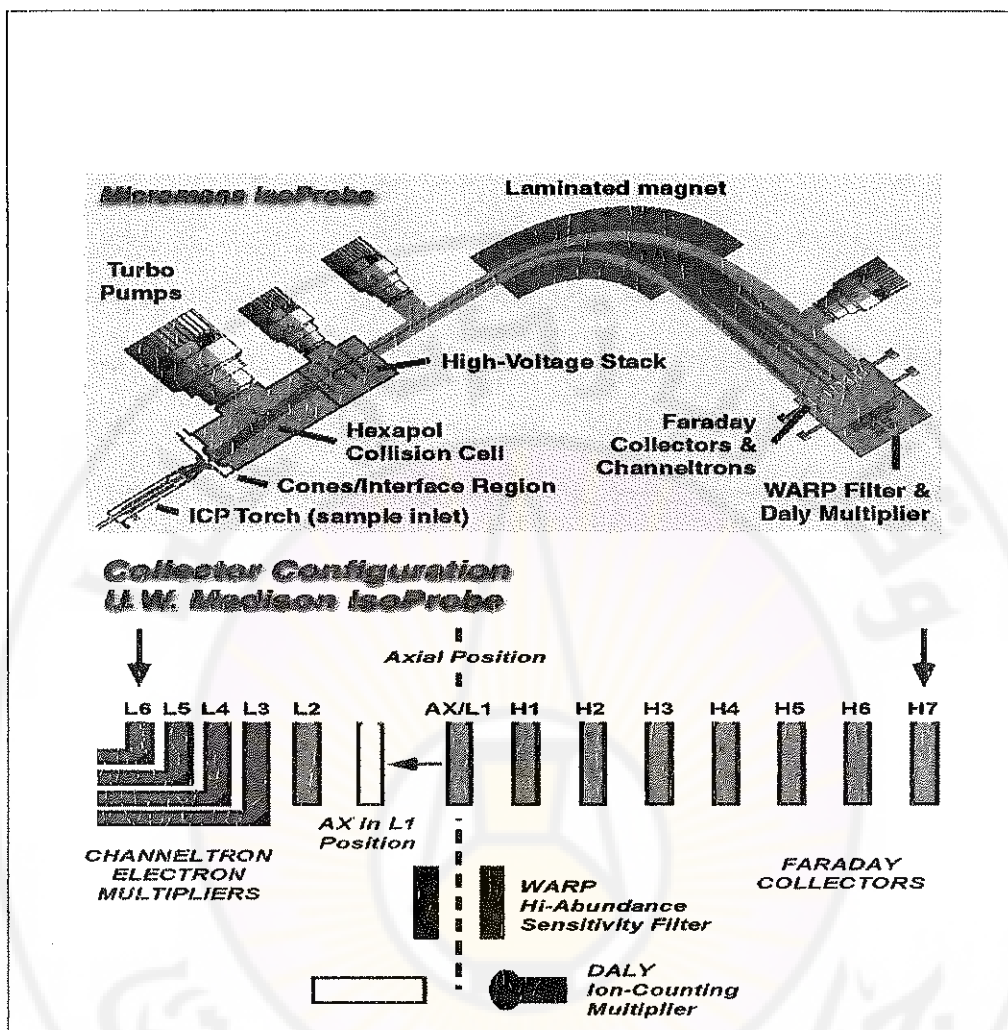


الشكل (10-12): فصل الأيونات باستخدام المجال الناتج عن أربعة أقطاب كهربائية

Quadrupole mass spectrometer

10-2-4- وحدة جمع الأيونات وقياسها والكشف عنها & Ion collector Detector

تخرج الأيونات بالتتابع حسب نسبة m/e من وحدة الفصل من فتحة صغيرة إلى وحدة الكشف حيث يمكن تسجيلها الشكل (10-13) .



الشكل (10-13): وحدة جمع الأيونات وقياسها

Ion collector & Detector

وعملية التأين تشمل تكوين الأيون الجزيئي والأيونات الناتجة من تحطمه، والأيونات الناتجة عن تحويره ثم تحطمه، كما أن تصادم الأيونات الجزيئية قد يؤدي إلى تكوين أيون كتلته أكبر من كتلة الأيون الجزيئي.

10-2-4-1- أنواع الأيونات الناتجة عن عملية التأين:

أولاً- الأيون الجزيئي (*molecular ion (parent ion)*)

وهو الأيون الذى ينتج من فقدان إلكترون واحد من الجزيء (M^+) أو يكتب M وهذا الأيون له كتلة مماثلة للوزن الجزيئي للمركب وعلى ذلك فإن تمييز هذا الأيون يُعدُّ هاماً في تحديد الوزن الجزيئي للمركب وكذلك الرمز الجزيئي.

ويعتمد تركيز هذا الأيون على درجة ثباته والتي تتوقف بدورها على تركيبه. فيحتاج الأيون الجزيئي الى فترة زمنية حوالي 10^{-5} ثانية لكي يصل الى وحدة القياس دون تحطم.

ويزداد ثبات الأيون الجزيئي في حالة الجزيئات المحتوية على روابط π والتي يسهل فيها فقدان الالكترن بالمقارنة برابطة σ ، كما أن تحطم رابطة π لا يؤدي إلى إنقسام الجزيء بل يظل الجزيء كما هو بوزنه نفسه ويعطي الأيون الجزيئي أو يُسمى الـ *parent peak*.

ويختلف تركيز أو ارتفاع الأيون الجزيئي $[M^+]$ من مركب لآخر. حيث يتوقف تركيزه على درجة ثباته، ففي حالة كونه ثابتاً إلى درجة مناسبة يكون تركيزه مرتفعاً وقد يُمثِّل أعلى تركيز بين الأيونات جميعها في طيف الكتلة بينما ينخفض تركيزه في المركبات غير الثابتة.

قد لا يظهر في بعض المركبات الأيون الجزيئي نتيجة لتحطمه إلى أيونات أصغر مثال ذلك مركب رابع كلوريد الكربون CCl_4 .

ويقلُّ بصفة عامة الارتفاع النسبي للأيون الجزيئي في بعض المركبات على حسب الترتيب التالي:

المركبات العطرية < الألكينات المتبادلة الروابط < الحلقات الأليفاتية < الكبريتيدات < الهيدروكربونات غير المتفرعة < الكيتونات < الأمينات < الاسترات < الأثيرات < الأحماض الكربوكسيلية < الهيدروكربونات المتفرعة والكحولات.

ثانياً- الأيونات الناتجة عن تكسير الأيون الجزيئي (الشظايا) *Fragments*

إذا كانت فترة حياة الأيون الجزيئي أقل من 10^{-5} ثانية يحدث له تحطيم وتتكون شظايا أيونية أصغر ويتوقف تركيب الأيونات الصغيرة على موضع انفصال الروابط في الجزيء وعلى درجة ثبات هذه الأيونات.

ثالثاً- أيون القمة الأساسي *Base peak* :

هو الأيون الذي يعطي أعلى تركيز بين الأيونات في طيف الكتلة، ولذلك تنسب إليه تراكيز أو ارتفاعات باقى الأيونات كنسبة مئوية من هذا الأيون (*abundancy*) وقد يكون الأيون الأساسي هو الأيون الجزيئي أو أحد الأيونات الناتجة عن تكسيه.

رابعاً- قمم النظائر *Isotopic peaks*

في المركبات العضوية توجد وفرة طبيعية *natural abundance* من النظائر الطبيعية مثل ^{14}C , ^{37}Cl , 2H , ^{13}C وغيرها، وهذه النظائر توجد بنسب معروفة في الطبيعة، ولذلك تظهر عدة أيونات كتلتها أكبر من كتلة الأيون الجزيئي.

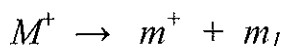
فإذا وُجدَ نظيران لعنصر في ذات الجزيء مثل ^{14}C و ^{13}C فإنه يظهر $[M+1]$ ، $[M+2]$ بجوار الأيون الجزيئي $[M]$ ويشدُّ عن ذلك عنصري الكلور والبروم فنجد أنَّ القمة الناتجة عن النظير $[M+2]$ الخاص بكلٍّ منها عالية وإشارتها قوية، ويعود ذلك إلى زيادة نسبة توفر هذه النظائر في الجزيء وتُسمَّى *isotopic peaks*

^{35}Cl , 75.8 %	$[M^+]$	^{79}Br , 50.5 %	$[M^+]$
^{37}Cl 24.2 %	$[M+2]$	^{81}Br , 49.5 %	$[M+2]$

خامساً- الأيون شبه المستقر (m^+) *Meta stable ion* :

في بعض المركبات قد يظهر أيون يُسمَّى ظاهري أو مؤقت الاستقرار أو ما نسميه شبه المستقر *meta stable ion* يختلف في سلوكه عن الأيونات الأخرى. وهذا الأيون ينتج عن

تخطيط الأيون الجزيئي في المنطقة بين حجرة التأين ووحدة الفصل وليس في حجرة التأين
كباقي الأيونات وبذلك يتكون أيون أصغر ويكون أيضاً جزئياً متعادلاً



وتكون الطاقة الحركية لهذا الأيون أقل من طاقة الأيونات التي تتكون في حجرة التأين وعلى
ذلك فإنها تسلك سلوكاً مخالفاً لهذه الأيونات وتظهر في وحدة التسجيل في صورة خط
ضعيف وعريض وغالباً ما تكون كتلته ليست رقماً صحيحاً ، وظهور مثل هذا الأيون الشبه
مستقر يفيد في دراسة ميكانيكية التخطيط للأيون الجزيئي.

ويمكن حساب كتلة الأيون الشبه مستقر من المعادلة:

$$m^* = (m^+)^2 / M^+$$

حيث m^* كتلة الأيون شبه المستقر المتوقعة

m^+ كتلة الأيون الناتج من تخطيط الأيون الجزيئي

M^+ كتلة الأيون الجزيئي

وعند دراسة طيف الكتلة لمركب الاسيتوفينون *acetophenone* تم اكتشاف وجود أيون

$$m/e = 91.88$$

شبه مستقر عند القيمة

ويمكن تفسير ذلك على النحو التالي:

عندما يفقد هذا المركب إلكترونًا يتحول إلى أيون جزيئي والذي يحدث له انقسام بعد ذلك
ويعطي أيوناً شبه مستقر .

2-الهيدروكربونات غير المشبعة *Alkenes*

تشبه الألكانات إلى حد كبير ويحدث فقد لمجموعة CH_3 أو مجموعة اتيلين .

3-المركبات الهالوجينية *Halogen compounds (RX)*

في هذه المركبات يحدث تحطيم للأيون الجزيئي (RX^+) بفقد الهالوجين (X) وبذلك يتكون أيون كتلته مساوية ($M-X$)

4-الكحولات والفينولات *Alcohols & Phenols*

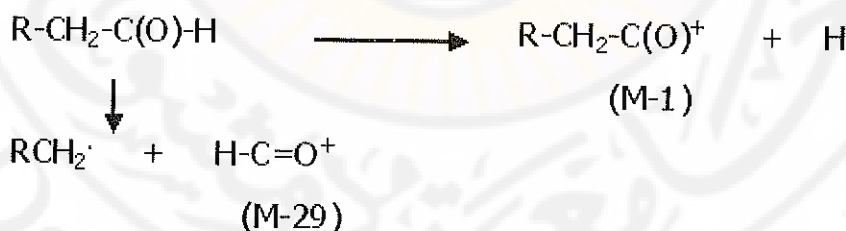
تتميز بأن M^+ يكون تركيزه منخفض جداً ويظهر فيها أيون تركيزه مرتفع عند ($M-18$) نتيجة لفقد جزيء من الماء ، كما أن الكحولات المتفرعة غالباً ما تعطي ($M-15$) نتيجة لفقد مجموعة $-CH_3$

5-الايثرات *Ethers*

يحدث تحطيم في احدى الرابطتين على جانبي ذرة الأكسجين وعلى ذلك يلاحظ دائماً أيون يُمثل إحدى مجموعتي الألكيل أو كليهما في الأيثرات.

6-الألدهيدات *Aldehydes*

تتميز بظهور أيون كتلته ($M-1$) نتيجة لفقد ذرة هيدروجين وكذلك أيون $M-29$



7-الكيتونات *Ketones*

يحدث تحطيم رئيسي على جانبي الكربونيل.

8- المركبات العطرية Aromatic compounds

يُلاحظ في هذه المركبات أنَّ الأيون الجزيئي يكون تركيزه مرتفعاً وبذلك يمكن تمييزه بسهولة ويرجع ذلك إلى درجة الثبات الكبيرة للأيون الجزيئي الناتج عن الحلقات العطرية. وتتوقف طريقة التحطيم في المركبات العطرية على طبيعة وعدد المجموعات الاستبدالية على الحلقة.

10-2-4-5- تقدير الوزن الجزيئي:

يُعدُّ مطياف الكتلة أدق طريقة لتقدير الوزن الجزيئي للمركبات العضوية بطريقة مباشرة ويمكن تقدير الوزن الجزيئي للمركبات التي قد يصل وزنها إلى 10000 وحدة وذلك باستخدام الأجهزة ذات قدرة الفصل العالية.

ويلاحظ أنه في بعض المركبات يصعب التعرف على الوزن الجزيئي وذلك بسبب:

- أنه قد لا يظهر في طيف الكتلة لعدم ثباته بدرجة كبيرة أو يظهر بتركيز منخفض جداً للدرجة يصعب تحديده وهنا يمكن زيادة تركيزه برفع حساسية الجهاز وخفض طاقة الإلكترونات المستخدمة في التأين إلى حوالي 15 eV ، كما أنَّ زيادة تركيز المادة يُؤدِّي في كثير من الأحيان إلى زيادة تركيز الأيون الجزيئي.
- قد يكون الأيون الجزيئي موجوداً ولكن ضمن مجموعة من الأيونات التي يكون تركيزها مساوياً أو أكبر من الأيون الجزيئي. فقد يُؤدِّي تصادم الأيونات الجزيئية التي تحتوي على ذرة غير كربونية (O, N, S) إلى تكوين أيونات كتلتها (M+1) نتيجة لانتقال ذرة هيدروجين . وفي بعض الأحيان يكون تركيز هذا الأيون أكبر بكثير من الأيون الجزيئي.



وفي حالة عدم ظهور الأيون الجزيئي يستدل عليه من الأيونات الصغيرة، فمثلاً الكحولات تعطي أيون جزيئي تركيزه منخفض جداً ولكن في الوقت نفسه يظهر أيون كتلته (M-18) نتيجة لفقدان جزيء ماء.

10-2-5- طرائق القياس والكشف Detection methods

1. استقبال الأيونات على سطح معزول (قفص فاراداي Faraday cage):

بمجرد أن يصطدم الأيون الموجب بجامع الأيونات فإنه يلتقط أحد الإلكترونات ويتكون نتيجة ذلك تيار إلكتروني صغير في اتجاه المجمع collector، وهذا التيار يكون في حدود 10^{-5} : 10^{-11} أمبير ويمكن تكبيره بواسطة تأثير المجال في الترانزستور Field-effect transistor

2. استخدام خلايا ضوئية للتكبير الإلكتروني electron multiplier phototube

تستخدم الخلايا الضوئية للتكبير الإلكتروني إذا كان التيار أقل من 10^{-15} أمبير وهذه الطريقة تسمح بعملية تسجيل سريع للأيونات وذلك لأنه يمكن خفض ثابت الوقت إلى درجة مناسبة.

ونتائج التحليل تعرض في صورة تسجيل كتابي بواسطة راسم الذبذبات Oscillograph باستخدام عدد من الغلفانومتر (3-5) تختلف في درجة حساسيتها.

3. استخدام لوحة فوتوغرافية photographic plate

تعطي استخدام لوحة فوتوغرافية درجة فصل مناسبة أكبر من وحدات القياس الإلكترونية وهي من أكثر أجهزة القياس حساسية فيمكن بها الكشف عن كميات صغيرة من المواد، وكذلك الأيونات غير الثابتة التي تكون فترة حياتها صغيرة جداً والتي قد يكون من غير الممكن الكشف عنها بوسائل الكشف الإلكترونية.

10-2-6- نظام التفريغ Vacuum system

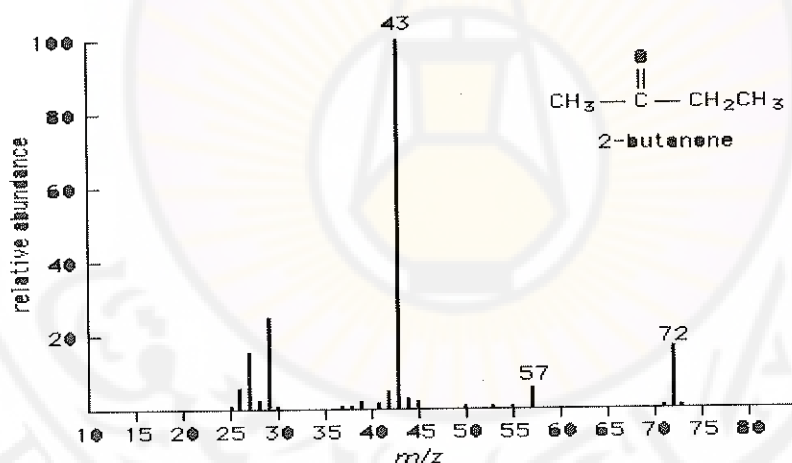
يحتاج جهاز مطياف الكتلة إلى نظام تفريغ جيد لإتمام عملية التأين تحت ضغط منخفض حتى لا يحدث تعادل للأيونات الناتجة بواسطة التصادم. وتتم عملية التفريغ بالتدريج داخل الجهاز، فبينما نجد أن دخول العينات يكون عند ضغط حوالي 10^{-2} torr يكون مصدر الأيونات عند ضغط حوالي 10^{-5} torr. يكون الضغط عند وحدة فصل الأيونات حوالي

10^{-7} torr أو أقل من ذلك، وعادة تستخدم مضخات الانتشار الزيتي. ويمكن استخدام المضخات الأيونية *ion pump* أو المضخات بالتبريد *cryogenic pump* *system* إذا كان المطلوب تفريغ أكثر.

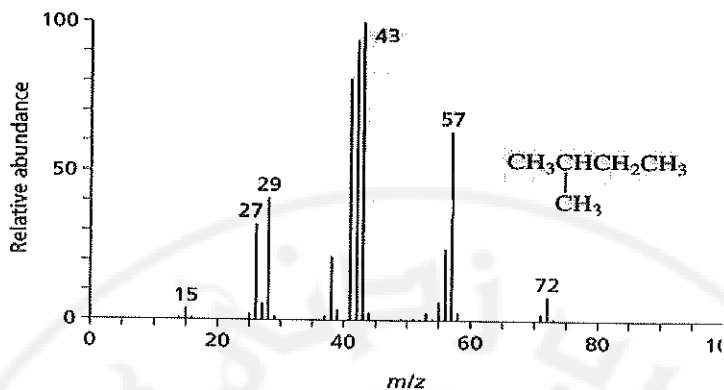
طيف الكتلة لبعض المركبات *Mass Spectrum*

يتم عرض طيف الكتلة في صورة رسم بياني يوضح العلاقة بين الكتلة على الشحنة m/e أو أحيانا تكتب m/z للأيونات على الأحداثي الأفقي والوفرة النسبية لهذه الأيونات *relative abundance* على الأحداثي الرأسي.

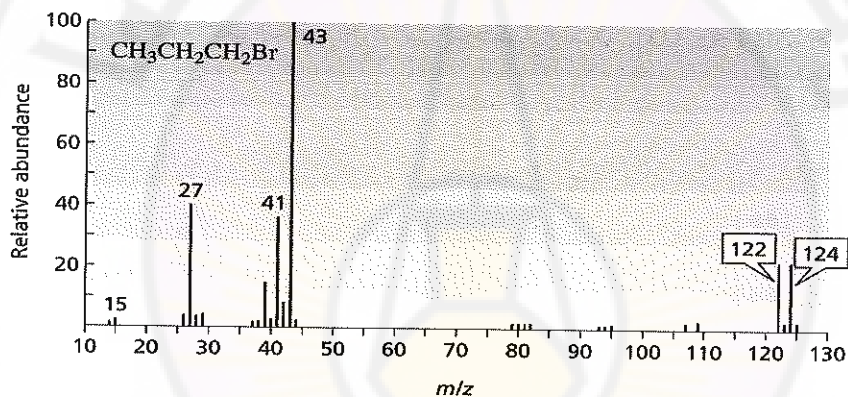
وفيما يلي طيف الكتلة لمجموعة من المركبات المختلفة الشكل (10-14) : الشكل (10-17).



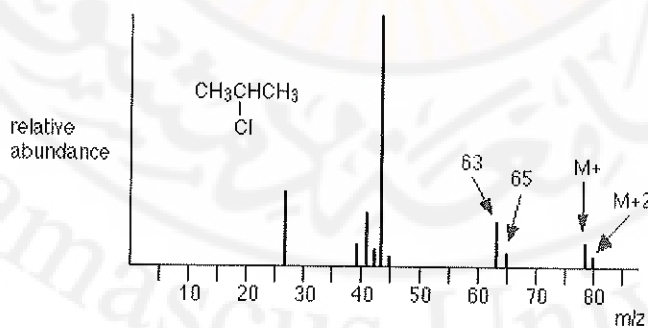
الشكل (10-14): طيف الكتلة لمركب 2-butanone



شكل (10-15): طيف الكتلة لمركب 2-methyl butane



شكل (10-16): طيف الكتلة لمركب bromopropane



شكل (10-17): طيف الكتلة لمركب 2-Chloropropane

الفصل الحادي عشر

طرائق قياس الإشعاع الذري

Measurement Methods of Radioactivity

11-1- مقدمة: من المعروف أنّ الانسان لا يستطيع أن يشعر بالاشعة المؤينة ولذلك كان لا بدّ من الاعتماد كلياً على أجهزة خاصة لكشف وقياس الأشعة.

فالكاشف النووي هو وسط مادي (غازي - صلب - سائل) والذي اذا تعرض للإشعاع تفاعل معه و انتج كميات فيزيائية أخرى أو غير شيئاً من خواص هذا الوسط حيث تحصل ظواهر فيزيائية (تأين-تشكل فقاعة...) بالإضافة الى المفعول الكهروضوئي، تشتت كومبتون، وإنتاج الأزواج الكترون - بوزيترون) بحيث يمكن قياس هذا الإشعاع من خلال معالجة هذه الكميات أو هذه التغيرات. وفي جميع الاحوال تكون استجابة جهاز الكشف مع كمية الأشعة الساقطة و مع مواصفات هذه الأجهزة عندما يتفاعل الإشعاع معها.

صنم العديد من النماذج وتطورت كثيراً مع الزمن لتلائم مختلف التطبيقات حيث اخترع عداد غايغر مولر عام 1904 وأجري عليه تطويرات واستخدم للكشف عن الإشعاع وقياس شدتها واخترع العداد التناسبي عام 1940 فاستخدم للكشف وقياس الطاقة. ولاحظ العالم يونغ عام 1958 الآثار النووية في الجسم الصلب عندما شاهد آثاراً صغيرة على بلورة فلوريد الليثيوم التي كانت على تماس مع رقاقة اليورانيوم حيث شععت بالنترونات الحرارية.

يعتمد التصنيف الاساسي للكواشف على تفاعلات الإشعاع مع مادة الكاشف، وهذه الاخيرة مبنية على تبادل الطاقة بين الإشعاع والمادة فيتم أثناءها فقدان أو امتصاص للطاقة كلها أو بعضها داخل مادة الكاشف .

كما يوجد تصنيف آخر من حيث استجابتها وتحصيل المعلومات خلال الزمن:

1- كواشف فعالة والتي تعطي عند مخرجها إشارة كهربائية تقيس الإشعاع بالزمن الحقيقي (أي تستخدم منبع كهربائي خارجي) مثل الكواشف التي تعمل بمبدأ التأين.

2- كواشف غير فعالة (منفعلة) و التي لا تحتاج لأي مصدر كهربائي خارجي وإنما تعتمد بشكل مباشر على تأثير الإشعاع على المادة الكاشف ومن ثم تحتاج لمعالجة خاصة (غالباً كيميائية) أي لا يمكن أخذ معلومات في الزمن الحقيقي وغالباً ما تستخدم للمراقبة و للوقاية الفردية للأشخاص مثل (كواشف مستحلبات التصويرية، التالقات الحرارية، والأثر النووي بالأجسام الصلبة ويمكن تصنيفها حسب مبدأ عملها أيضاً:

1- كواشف تجميع الأيونات ومنها:

أ- تجميع ومضاعفتها مثل عداد غايغر والعداد التناسبي، الكاشف الومضي .

ب- تجميع أيونات مثل نصف الناقلة والكواشف الغازية.

2- كواشف غير مبنية على تجميع الأيونات وتضم كواشف التصوير الإشعاعي مثل حجرة الشرارة والحجرة الفقاعية والحجرة الضبابية وغيرها.

يحصل التفكك الإشعاعي للعديد من المواد المشعة حيث تتحول هذه المواد الى مواد أخرى بتغير تركيب النواة وأثناء هذا التفكك الإشعاعي ينطلق من المادة المتفككة الإشعاعات التالية: $\alpha, \beta^-, \beta^+, \gamma, n$ والتي تُسمى حسب التسلسل التالي:

1- أشعة ألفا (α - rays)

يُرمز لها بالرمز α وهي عبارة عن أشعة غير مرئية تحتوي على جسيمات نوى الهيليوم وتمتلك شحنة كهربائية (+2) وتتميز هذه الأشعة بقدرة عالية على التأين ولكن بالمقابل تمتلك قدرة ضعيفة على اختراق المواد المختلفة.

2- أشعة بيتا (β^- - rays) يرمز لها بالرمز β^- وهي عبارة عن أشعة غير مرئية تحتوي على جسيمات من الإلكترونات وتمتلك شحنة الإلكترون (-1) وتتميز هذه الأشعة

بقدره ضعيفة على التأين ولكن بالمقابل تمتلك قدرة متوسطة على اختراق المواد المختلفة.

3- أشعة بيتا (β^+ rays) يرمز لها بالرمز β^+ وتُسمى بأشعة البوزيترونات وهي عبارة عن جسيم له صفات الإلكترون ولكن موجب الشحنة (+1) وتتميز هذه الأشعة بقدره ضعيفة على التأين ولكن بالمقابل تمتلك قدرة متوسطة على اختراق المواد المختلفة.

4- أشعة غاما (γ - rays)

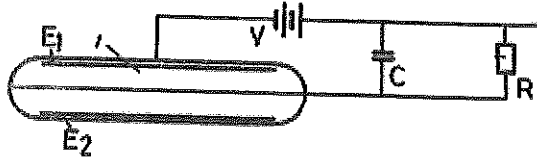
يُرمز لها بالرمز γ وهي عبارة عن فوتونات ضوئية لا تحمل شحناً كهربائية، أي أن شحنتها تساوي الصفر، وتتميز هذه الأشعة بقدره ضعيفة على التأين ولكن بالمقابل تمتلك قدرة عالية جداً على اختراق المواد المختلفة.

5- حزمة النوترونات (n- neutrons)

يرمز لها بالرمز n وهي عبارة عن جسيمات من النوترونات لا تحمل شحناً كهربائية، أي أن شحنتها تساوي الصفر، وتتميز هذه الأشعة بقدره ضعيفة على التأين ولكن بالمقابل تمتلك قدرة عالية جداً على اختراق المواد المختلفة.

11-2- طريقة التشرد (أو التأين) Ionization Method

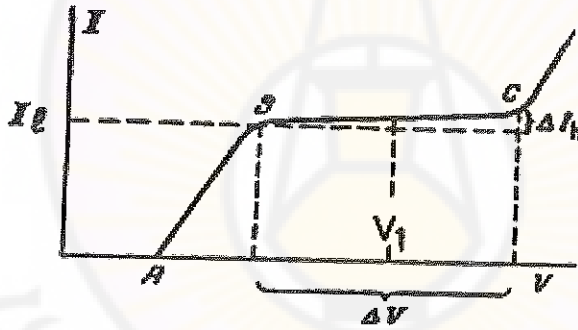
تعتمد طريقة التشرد لقياس شدة الإشعاع الذري على تأيين الغازات داخل أنبوب مفرغ (عداد) بواسطة الإشعاع حيث يسبب نبضة كهربائية. يتناسب عدد النبضات الكهربائية الصادرة عن العداد مع شدة الإشعاع. أمّا ثابت التناسب فيتعلق بعدة عوامل منها نوع الإشعاع والتوتر المطبق على العداد ونوعية العداد نفسه. إن من أشهر العدادات عداد غايغر - مولر والمبين على الشكل (1-11).



الشكل (1-11) دائرة كاشف الاشعاع الذري عن طريق التشرد

1- كاشف، E_2, E_1 - الكترودان، V - توتر عالي، C - مكثفة، R - مقاومة كبيرة

ويمكن اختيار التوتر العالي المطبق على العداد بحيث يقع في منتصف العتبة لمنحني المواصفات العملية للعداد " $I = f(V)$ " حيث I نبضة في الدقيقة ". وقد وجد أن العداد يعمل بشكله الطبيعي إذا كان التوتر المطبق عليه موافقاً لتوتر العتبة انظر الشكل (1-11). كما أن ميل هذه العتبة (Δ)، ذو تأثير على دقة عمل العداد. وقد وجد أن هذا الميل إذا لم يتعدَّ 0.15% من قيمة I الموافقة لمنتصف العتبة بالنسبة للفولط الواحد فإن الخطأ يكون صغيراً حيث إن:



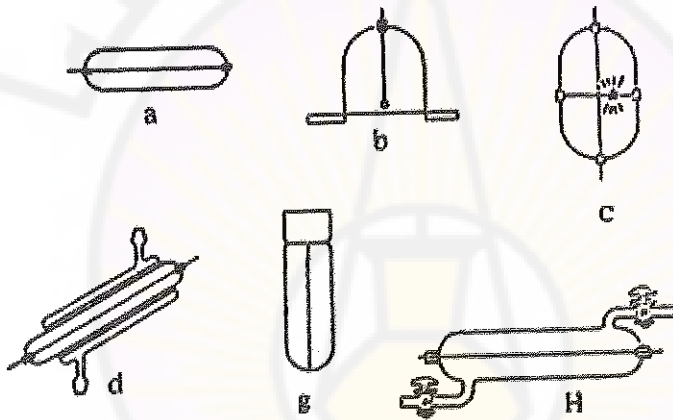
الشكل (2-11) المواصفات العملية لعداد غايغر - مولر ، حيث V_1 توتر منتصف العتبة

$$\Delta = \frac{\Delta I_h \cdot 100}{\Delta V \cdot I} 0.15 \quad (1-11)$$

إن اختيار التوتر الموافق لمنتصف العتبة (V_1) يقلل من الخطأ بسبب تأثيره في ثابت تناسب عدد النبضات مع شدة الإشعاع الذري. كذلك يجب اختيار شكل العداد المناسب للتحليل المدروس. حيث توجد هناك أنواع كثيرة تتلاءم مع الغرض التي ستستخدم فيه كما في الشكل (3-11). فهناك العدادات الأسطوانية الشكل (11-3-3) أو شبه الناقوس الشكل

(b-3-11) أو ذو الحجيرات المغطى بطبقة رقيقة من معدن ليتلاءم مع قياس إشعاعات α الشكل (c-3-11) كما أن النافذة الصغيرة للشكل شبه الناقوس والذي يملك جداراً رقيقاً جداً يتلاءم مع قياس شدة إشعاع β الضعيفة الطاقة وكذلك قياس أشعة α . كما أن هناك نوع أسطواني مع قميص لقياس إشعاع الغازات الشكل (d-3-11). أمّا في المحاليل والسوائل فيستخدم العداد على شكل أنبوب يغطس في المحلول أو السائل المراد قياس شدة الإشعاع فيه الشكل (g-3-11).

إن النبضة المنبعثة من العداد تكون صغيرة جداً ولذا نمررها على مضخم إلكتروني قبل وصولها إلى الجهاز الحاسب للنبضات. ويجب التذكير بأن لكل حاسب قدرة معينة على سرعة العد.

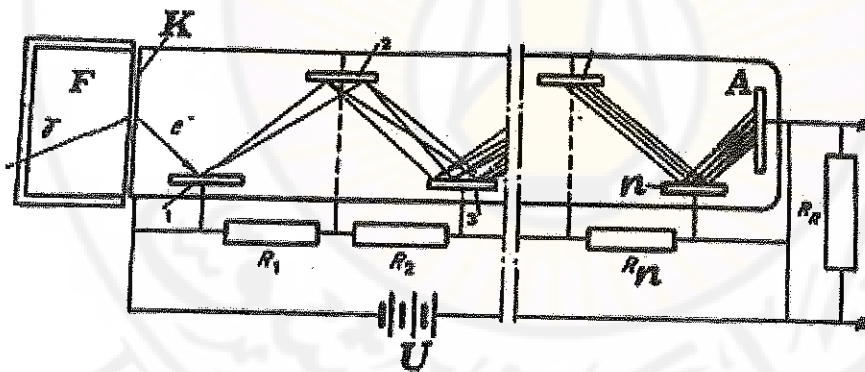


الشكل (3-11) أشكال عدادات غايغر - مولر ، المستخدمة في التحليل الإشعاعي

3-11- طريقة جهاز التضاعف الكهروضوئي بتأثير الإشعاع الذري: photoelectronic Multiplier

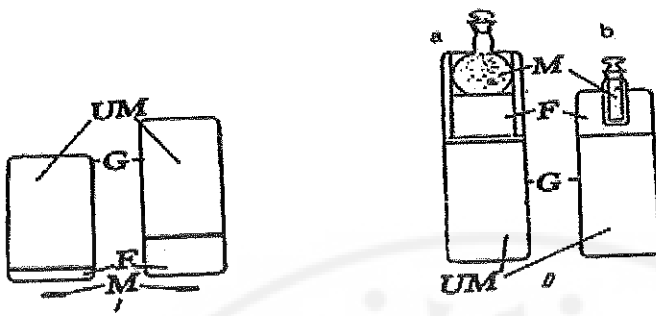
تعتمد هذه الطريقة على تعريض مادة موضوعة في الجهاز للإشعاع الذري الذي يسبب في هذه المادة ما يشبه الفسفرة أي أن هذه المادة تطلق كمات ضوئية بسبب تعرضها للإشعاع بحيث تكون كمات الضوء المنطلقة متناسبة مع الإشعاع الذري المستخدم. إن مواد الفسفرة المستعملة في هذا المجال عبارة عن عدد من الأملاح البلورية وكذلك $LiI(Sn)$, NaI , $ZnS(Ag)$, Th ، الإنتراسين، النفثالين ... إلخ.

إنَّ تعرض مادة الفسفرة للإشعاع الذري يجعل ذراتها تتهيج ثمَّ ما تلبث أن تعود إلى وضعها الطبيعي مطلقة كمات ضوئية في المجال المرئي أو فوق البنفسجي. هذه الكمات الضوئية تصطدم الكاثود الحساس للفوتونات (عنصر ضوئي) والذي يطلق الإلكترونات، بسبب ذلك ينتقل الإلكترون إلى دينود $Dynode$ (I) كمونه أعلى من كمون الكاثود فيصدر، بفعل خاصية الإصدار الثنائي للإلكترونات، إلكتروناتٍ آخر مع هذا الإلكترون وهكذا يسقطان هذان الإلكترونان على دينود (II) الذي يضاعفها وهكذا بعد عدد من المرات يتضاعف عدد الإلكترونات بشكل كبير مما يحول النبضة البسيطة إلى طاقة كبيرة كما في الشكل (11-3). أمَّا إذا كانت المادة المشعة سائلة أو محلول فيستخدم الجهاز بحيث تكون مادة الفسفرة في الأعلى وتوضع المادة المشعة في دورق تحليل أو في بئر تحليل الشكل (11-3-3, b). إنَّ طريقة عداد غايغر - مولر التي تستخدم التشريد في غاز العداد و طريقة التضاعف الإلكتروني بتأثير الإشعاع الذري مع أجهزة الحاسبات للنبضات تمكن من قياس كافة أنواع الإشعاعات الذرية.



الشكل (11-3) دائرة جهاز التضاعف الإلكتروني لقياس الإشعاع الذري

F - مادة فسفرة، K - المهبط، $1, 2, 3, \dots, n$ دينودات، A - المصعد، $R_1, R_2, \dots, R_n$ - مقاومات لتدرج التوتر، U - توتر عالي، R_A - مقاومة السلسلة،



الشكل (4-11)

الدائرة المستخدمة لجهاز التضاعف الإلكتروني بتأثير الإشعاع الذري في حال كون المادة المشعة صلبة (a) أو سائلة (b) بطريقتي الدورق (a) أو طريقة البشير (b)
M - المادة المشعة، F - مادة الفسفرة، G - غطاء واقفي، UM - جهاز التضاعف الإلكتروني

4-11 طرائق التحليل الإشعاعي الذري المباشرة *Direct Methods of Radiometric Analysis*

تعتمد طريقة التحليل الإشعاعي الذري المباشرة على تعيين المواد كميًا ونوعيًا عن طريق كمية الإشعاع الصادر عنها ونوع هذا الإشعاع كما يمكن أن نعين المواد المشعة أو غير المشعة وفقاً لهذه الطرائق. تشمل طرائق التحليل الإشعاعي الذري المباشرة على عدد كبير من الطرق نذكر منها:

1-4-11 طريقة التعيين المباشر في التحليل الإشعاعي الذري *Direct Determination Methods of Radiometric Analysis*

1-1-4-11 مبدأ الطريقة - Principle

تعتمد الطريقة المباشرة في التحليل الإشعاعي على ترسيب أيونات المادة المحددة بفائض من كاشف معلوم التركيز وله نشاط إشعاعي نوعي محدد (أي أن المادة الكاشفة عبارة عن أحد النظائر المشعة). وبحيث تشكل المادة المدروسة مع أيونات المادة الكاشفة

راسباً قليل الانحلال ضمن شروط التجربة. مع العلم أنَّ المادة المحددة ليست فعالة إشعاعياً وأنَّ المادة المرسبة هي الفعالة إشعاعياً فقط.

إنَّ تعيين كمية المادة المدروسة يتمُّ وفق إحدى الطريقتين التاليتين:

آ- التعيين الكمي بالاعتماد على الراسب المتشكل:

في هذه الحالة يؤخذ الراسب ويغسل جيداً ثمَّ نقيس النشاط الإشعاعي الذري له I_1 ونقيس النشاط الإشعاعي الذري النوعي I_0 للمادة الكاشفة (المرسبة) أي كمية الإشعاع لكمية $m_0 = 1$ مكافئ غرامي ثمَّ نحسب كمية المادة من العلاقة التالية:

$$m = m_0 \frac{I_1}{I_0} = \frac{I_2}{I_0}, \text{ g-eq} \quad (2-11)$$

حيث إن m كمية المادة المدروسة معطاة بالمكافئ الغرامي أمَّا I_1 فتعطي نبضة في الدقيقة و I_0 تعطي نبضة في الدقيقة للمكافئ الغرامي.

ب- طريقة تعيين الفائض:

في هذه الطريقة نأخذ حجماً محدداً للمحلول المدروس V_2 نفاعله مع حجم محدد من المادة المرسبة V_1 . قبل الترسيب نحدد النشاط الإشعاعي النوعي للمادة المرسبة I'_0 معطاة بنبضة في الدقيقة للملي لتر. وبعد الترسيب نحدد النشاط الإشعاعي لواحد ملي لتر من الرشاحة I_2 معطاة بنبضة في الدقيقة للملي لتر. ونحسب كمية المادة المدروسة m من العلاقة التالية:

$$m = m_a - m_b = \frac{I'_0 V_1 - I_2 (V_1 + V_2)}{I'_0 V_1} \quad (-311)$$

حيث إنَّ: m_a عدد المكافئات الغرامية الابتدائية للمادة المرسبة.

m_b عدد المكافئات الغرامية في الرشاحة للمادة المرسبة.

11-4-2- مميزات الطريقة *Features*:

تمتاز هذه الطريقة بتعيين كميات صغيرة من المواد المختلفة على أن تحقق شرط تشكيل راسب قليل الانحلال مع مادة مشعَّة. وإنَّ دقة وحساسية الطريقة يتعلقان بثبات

الراسب المتشكل وقلة انحلاليته وعدم تشكل معلق من الراسب أو محاليل غروية حيث يستلزم الأمر ترشيح الراسب بإحدى الطرائق المختلفة من ورق ترشيح إلى استخدام المنفلات عالية الدوران. فإذا كانت الانحلالية الراسب AB هي 10^{-10} فهذا يعني إمكانية تحديد 10^{-8} مكافئ غرامي من المادة المطلوبة في اللتر بخطأ في الحساسية لا يتعدى $2 \cdot 10^{-10}$ مكافئ غرامي في اللتر. أما الدقة فتتعلق أيضاً بطريقة القياس ونوعية الأشعة المستخدمة فيه حيث يمكن أن تصل إلى حوالي 2%. كذلك فإن طريقة تعيين الفائض أسهل بكثير من طريقة التعيين الكمي بالاعتماد على الراسب المتشكل لأن التعامل مع المحاليل أسهل وأدق من التعامل مع المادة الصلبة.

11-4-1-3- تطبيق على طريقة التعيين المباشر Application:

سندرس مثلاً على طريقة تعيين الفائض وذلك بترسيب بعض الكاتيونات على شكل فوسفات قليلة الانحلالية باستخدام نظير الفوسفور المشع ^{32}P .

أ- تعيين النشاط الإشعاعي النوعي:

نحضر محلولاً من Na_2HPO_4 (الحاوي على النظير ^{32}P المشع) ذو تركيز محدد بدقة $M (0.3-0.1)$. نأخذ 1 ml من هذا المحلول بواسطة ماصة آلية (خاصة للعمل بمحاليل المواد المشعة) ونضعه في جفنة ثم نبخر تحت مصباح التجفيف حتى تمام الجفاف. ثم نقيس النشاط الإشعاعي النوعي باستخدام كاشف أشعة β في شروط عيارية للجهاز المستخدم.

ب- التعيين الكمي:

نأخذ 10 ml من المحلول المدروس ونصب عليه من محلول Na_2HPO_4 بواسطة سحاحة آلية (مخصصة للمحاليل المشعة) حتى انتهاء الترسيب مع وجود فائض بسيط نفضّم الراسب المتشكل على حمام مائي حتى يصبح متكتل وسهل الترشيح. نرشح ثم نأخذ 1 ml من الرشاحة ونضعه في جفنة ونبخر تحت مصباح التجفيف

حتى تمام الجفاف ثم نقيس النشاط الإشعاعي له بالشروط السابقة نفسها. وبعد تحديد I_0' و I_2 بالقياس و حيث إن $V_2 = 10 \text{ ml}$ ، V_1 تعرف من السحاحة نعوض هذه المعطيات في العلاقة (11-3). ونحسب كمية المادة المدروسة m .

11-4-2- طريقة التعيين بنظير مشع في التحليل الإشعاعي الذري: Determination Method by Active Isotope

11-4-2-1 مبدأ الطريقة - (Principle):

تعتمد هذه الطريقة على إضافة كمية محددة m_0 من نظير مشع للمادة المدروسة، معلوم الفعالية الإشعاعية النوعية S_0 ، وله فعالية إشعاعية مقدارها I_0 . وبعد مزج الكمية المضافة (الكمية المراد تحديدها m_x) مع الكمية المدروسة بشكل جيد نأخذ كمية مقدارها m_1 ونقيس الفعالية الإشعاعية لها I_1 فتعطى الفعالية الإشعاعية للمزيج S_1 بالعلاقة:

$$S_1 = \frac{I_1}{m_1} = \frac{I_0}{m_0 + m_x} \quad (4-11)$$

وبما أن :

$$S_0 = \frac{I_0}{m_0}$$

لذلك فإن :

$$m_x = m_0 \left(\frac{S_0}{S_1} - 1 \right) \quad (5-11)$$

أو:

$$m_x = m_1 \frac{I_0}{I_1} - m_0 \quad (6-11)$$

فإذا كانت $m_x \gg m_0$ أمكن اختصار العلاقة (6-11) إلى الشكل التالي:

$$m_x + m_0 = \frac{I_0}{I_1} m_1 \approx m_x$$

أي أن:

$$m_x = m_1 \frac{I_0}{I_1} \quad (7-11)$$

حيث يجب أن لا يحصل أي تفاعل بين المادة المضافة (النظير) وأي من المواد الموجودة مع المادة المدروسة.

11-4-2-2- مميزات الطريقة (Features):

تتماز طريقة التعيين بنظير مشعّ بإمكانية تعيين العديد من المواد (غير المشعّة) في مزائج لها معقدة جداً. كذلك فهي عالية الحساسية ولها دقة مقبولة تحليلياً. إلا أنّ هذه الطريقة لا تستخدم في حال وجود طريقة أخرى غير إشعاعية تعطي نتائج مرضية لتعيين المادة المطلوبة. كما أن هذه الطريقة تتطلب الحصول على مواد نقية جداً من أجل التعيين بها مما يتطلب استخدام طرق الاستخلاص أو الكروماتوغرافيا أو التصعيد... إلخ من أجل تنقية هذه المواد. كما أنّ تعيين المواد المنتقاة للإضافة (التمديد بها) يجب أن يعيّن كمياً بدقة وذلك باستخدام الطرائق الطيفية أو الإلكتروكيميائية أو الورقية... إلخ.

11-4-2-3- تطبيق على استخدام الطريقة:

سندرس تطبيقاً على هذه الطريقة تعيين اليوديد في مزيج من البروميد و الكلوريد ، نحضر محلولاً من العينة المطلوبة يحتوي اللتر منه على $g(2-1)$. بعد تمام الانحلال نأخذ كأسين سعة 100مل ونضع في كل منهما بواسطة ماصة حجمية 10ml من المحلول المدروس ثم 1ml من محلول لليوديد المشع (النظير ^{131}I) حيث يحتوي الـ 1ml منه m_0 غرام من اليوديد وبممتلك فعالية إشعاعية نوعية مقدارها S_0 . ثم نضيف إلى كل من الكأسين 2ml محلول ماءات الأمونيوم المركز و 10ml ماء مقطر (الحجم الكلي 23ml). بعد ذلك نصب فوق الكأس الأول 4ml والثاني 6ml من محلول نترات الفضة تركيز 0.05M. نحرك جيداً ثم نضيف بلورات من نترات الأمونيوم من أجل تحسين الترسيب. ثم نسخن حتى قرب الغليان (يتم ذلك تحت الساحة وبمعزل عن الأضواء القوية) ثم نضيف بضع بلورات من ثيوسلفات

الصوديوم لإرجاع اليود في حال وجوده في المحلول. نحرف الراسب A من الكأس الأول و الراسب B من الكأس الثاني بواسطة محلول 0.01 M من حمض الآزوت إلى قمعي بوختر معلومي الوزن ثم نغسل الراسبين بواسطة قليل من الماء المقطر ثم الكحول أو الأسيتون. ثم نحفف تحت تأثير سحب الماء بواسطة قمع بوختر على أن نحجب الراسب من التعرض للضوء لئلا يتفكك وبعد الجفاف (يمكن التجفيف عند الدرجة 100-105° معزل عن النور) يوزن القمعين مع الراسبين ونحدد وزن الراسب في كل منهما ونحوه إلى يود حيث إن كل $235g AgI$ تقابل $127g$ يود (m_1', m_1'') ثم نقيس الفعالية الإشعاعية لكل منهما I_1' و I_1'' فإذا كانت $m_1' = m_1''$ يعني أن كمية نترات الفضة كانت كافية في كلا الكأسين لتمام ترسيب اليوديد. وإذا تحقق ذلك يكون $I_1' = I_1''$. نحسب الفعالية الإشعاعية النوعية لكل من الراسبين:

$$S_1' = \frac{I_1'}{m_1'}$$

$$S_1'' = \frac{I_1''}{m_1''}$$

فإذا كانتا متقاربتين أي:

$$S_1' \approx S_1''$$

نأخذ القيمة الوسطية لهما أي:

$$S_1 = \frac{S_1' + S_1''}{2}$$

وإذا لم تكونا متقاربتين نكرر القياسات. وبعد ذلك نحسب كمية اليوديد الموجود في العينة من العلاقة (7-11) فإذا فرضنا أن كمية اليوديد كانت مساوية $2mg$ (حيث إن العينة الأساسية $1.25 g/l$) فإن نسبة اليوديد في العينة تحسب كما يلي :

$2mg$ يود يوجد في $10 ml$ من المحلول المحضر للعينة ذو الحجم $1000 ml$. وبالتالي فإن العينة تحتوي على:

$$m = 2 \times \frac{1000}{10} = 200 \text{ mg} = 0.2 \text{ g}$$

وبما أن وزن العينة 1.25 g ، تكون نسبة اليود في العينة:

$$A_1 \% = \frac{0.2 \times 100}{1.25} = 16\%$$

وإذا كانت المواد على شكل هالوجين البوتاسيوم تكون النسبة KI في العينة:

$$A_{KI} \% = 20.88\%$$

وإذا لم تكن m_0 محددة فيمكن تعيينها بمعايرة حجم معلوم من محلول النظير المشع المضاف بمحلول عياري من نترات الفضة. وكذلك إذا لم تكن S_0 معلومة فيمكن حسابها من ترسيب 1 مل من محلول النظير المشع بالشروط السابقة نفسها ثم قياس الوزن وتحويله إلى يود (كل AgI 235g تحتوي على 127g يود) نحسب S_0 من قياس I_0 وفق العلاقة:

$$S_0 = \frac{I_0}{m_0}$$

11-4-3- طريقة تعيين مركبات العناصر بقياس الإشعاع الذري لنظائرها الطبيعية:

Determination Method by Nature Radioactive Isotopes

11-4-3-1- مبدأ الطريقة:

تعتمد هذه الطريقة على قياس الإشعاع الذري لعناصر المركبات الكيميائية التي تُعدُّ عناصر مشعَّة وهذا يعني كل النظائر المشعة الطبيعية والصناعية الواقعة ضمن الأدوار ما بعد البزموت. أمَّا من العناصر غير المشعَّة فلا يوجد سوى البوتاسيوم بهذه الطريقة. وتُستخدم هذه الطريقة بعدة أشكال:

أ- الطريقة المطلقة:

تعين كمية العنصر عن طريق قياس الفعالية الإشعاعية لنموذج المادة المطلوبة على أن

تعطى (بإشعاع في الثانية) ثمَّ حساب الكمية من العلاقة التالية:

$$N_t = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

حيث N_0 العدد الابتدائي للنوى المشعة، و t زمن التفكك.

ومن أجل ذلك يجب أن تكون I معروفة. كذلك فإنَّ هناك صعوبة كبيرة لقياس عدد الإشعاعات في الثانية في أغلب الحالات وهذا ما يجعل استخدام هذه الطريقة وفق الشكل المذكور قليلاً جداً.

ب- الطريقة النسبية:

إنَّ الطريقة الأكثر سهولة هي الطريقة النسبية حيث نقارن الفعالية الإشعاعية للنموذج المدروس I_x مع الفعالية الإشعاعية، للعنصر نفسه الموجود في النموذج المدروس وذلك باستعمال نموذج عياري أو سلسلة نماذج عيارية (أي تركيز هذا العنصر فيها معروف بشكل دقيق) ولنرمز لها بـ I_i . حيث تكون جميع الشروط ثابتة أثناء القياسات مثل: وضع العينة، بعدها، سماكتها، الوزن النوعي لها... إلخ. فإذا كانت كمية العنصر المطلوب في العينة العيارية C_1 (عندها فعالية إشعاعية I_1) وفي العينة المدروسة C_x فإنَّ C_x تحسب بالمقارنة:

$$C_x = C_1 \frac{I_x}{I_1} \quad (7-11)$$

كما يمكن قياس I_i لعدد من النماذج العيارية التركيز بالنسبة للعنصر المدروس (أي كمية العنصر المدروس فيها C_i معلومة بدقة كبيرة) ونرسم المنحني العياري $I_i = f(C_i)$ ثمَّ بعد ذلك نقيس I_x ومن تعويضها على محور I نعين من المنحني العياري C_x .
إنَّ استخدام المنحني العياري أفضل بكثير من طريقة المقارنة ويقلل من الخطأ في النتائج. أمَّا إذا استخدمت طريقة المقارنة فيجب أن نكرر القياسات عدة مرات لأخذ القيمة الوسطية للنتائج.

ج - طريقة النظير الوليد:

تعتمد هذه الطريقة على تعيين كمية النظير المشع المتولد (النظير الوليد أثناء التفكك الإشعاعي) والمتوفرة خلال برهة زمنية محددة، من المادة الأم، حيث تعطى هذه الكمية وفق العلاقة التالية:

$$N_M = \frac{\lambda_d \cdot N_d}{\lambda_M (1 - e^{-\lambda_d \cdot t})} \quad (8-11)$$

حيث إن N_M : كمية الذرات للنظير المشع الأم ،

N_d : كمية الذرات للنظير المشع الوليد ،

λ_M : ثابت التفكك الإشعاعي للنظير الأم ،

λ_d : ثابت التفكك الإشعاعي للنظير الوليد ،

t : زمن توفر النظير الوليد من النظير الأم.

تستخدم هذه الطريقة عندما نريد تعيين نظير مشع يعطي أثناء تفككه الإشعاعي نظيراً مشعاً آخر. ومثال ذلك تفكك الراديوم إلى الراديونيوم فاليريونيوم.

11-4-3-2- مميزات الطريقة (Features):

في هذه الطريقة يمكن قياس الفعالية الإشعاعية المطلقة للنظير الوليد المشع وكذلك للنظير الأم، إلا أن هذا لا يخلو من صعوبات عديدة. كما أن القياسات ثم حساب كمية المادة المطلوبة يتطلب معرفة λ بدقة. كما أن الزمن الذي تجرى خلاله القياسات يجب أن يكون متساوياً في كل الحالات وإلا لحدث خلل في العلاقات السابقة واستوجب الأمر أخذ عامل الزمن بالحسبان وعندها تقول العلاقة (7-11) إلى الشكل التالي:

$$C_x = C_1 \frac{I_x}{I_1} \frac{1 - e^{-\lambda_d \cdot t_2}}{1 - e^{-\lambda_M \cdot t_1}} \quad (9-11)$$

حيث إن t_1, t_2 : زمن توفر العنصر الوليد في العينة المدروسة وفي النموذج العياري.

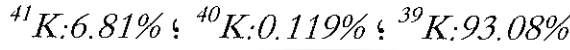
إن هذه الطريقة ذات حساسية عالية، أمّا دقتها فتتعلق بالشروط المطبقة والدقة في

استخدامها وفي أغلب الحالات تقع ضمن مجال الدقة المقبولة تحليلياً. إلا أن هذه الطريقة لا

تستعمل إلا في حالات خاصة ومحددة جداً فهي لا تعين العناصر غير المشعة ما عدا عنصر البوتاسيوم.

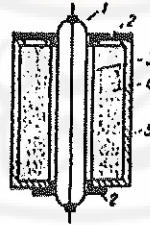
11-4-3-3- تطبيق على استخدام الطريقة (Application):

سندرس مثلاً على هذه الطريقة تعيين البوتاسيوم عن طريق الفعالية الإشعاعية الطبيعية له. يتألف البوتاسيوم الطبيعي من النظائر التالية:

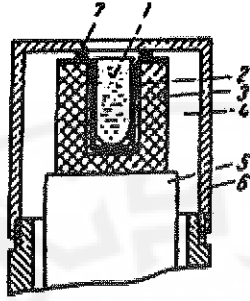


إنَّ النظير ^{40}K يعتبر مشعاً ودور نصف العمر له يساوي 1.2×10^{10} سنة يطلق أشعة β والطاقة العظمى لهذه الأشعة 1.33 ميغا إلكترون فولط. إنَّ العمر الطويل لهذا النظير يعني أنه خلال دقيقة واحدة تصدر إشعاعتان لكل 1mg من البوتاسيوم الطبيعي لذلك لا بدَّ من استخدام كميات كبيرة من البوتاسيوم الطبيعي لأجل إجراء القياسات. كما أنَّ الإشعاعات الصادرة عنه يمكن امتصاصها حتى من قبل الطبقة التي تحترقها قبل أن تنفذ من داخل المعدن. لذلك تُستخدم شروط خاصة لأجل القياسات فعند استخدام عداد غايغر-مولر نستخدمه وفق الشكل (11-5) حيث تحيط العينة بالعداد من كل الجهات وتُسمى بالحجيرة التحليلية لعداد غايغر-مولر.

نضع المادة الخلفية (الفون) في الحجيرة التحليلية لعداد غايغر-مولر ونقيس الفعالية الإشعاعية للفون (NaCl). بعد ذلك ندخل سلسلة النماذج العيارية لمزيج $\text{KCl} + \text{NaCl}$ وبهذه المعطيات ننشئ المنحني العياري ثمَّ نقيس الفعالية الإشعاعية للعينة المدروسة ومن المنحني العياري نحدد كمية البوتاسيوم في العينة المدروسة. أمَّا إذا أردنا استخدام جهاز التضاعف الإلكتروني فيجب أن يتمَّ القياس في وضع ملائم للحالة المدروسة كما في الشكل (11-6).



الشكل (11-5) الحجيرة التحليلية لعداد غايغر-مولر من أجل قياس النشاط الذري للبوتاسيوم ^{40}K 1- العداد، 2- سطح الحجيرة التحليلية، 3- أسطوانة من البولي إيثيلين، 4- المادة المدروسة، 5- جدار الحجيرة التحليلية.



الشكل (11-6) الحجييرة التحليلية لقياس الفعالية الاشعاعية للبيوتاسيوم ^{40}K باستخدام جهاز التضاعف الإلكتروني 1-
المادة المدروسة ، 2- حاجز من الألمنيوم الرقيق، 3- تسميكة من البلاستيك، 4- أسطوانة تابعة لجهاز التضاعف، 5-
مادة فسفرة، 6- جهاز التضاعف الإلكتروني، 7- جدار الحجييرة التحليلية و جهاز التضاعف الإلكتروني.

11-4-4- طريقة التحليل الإشعاعي الذري بالاعتماد على انعكاس أشعة β

Determination Method by Reflex β -Rays

11-4-4-1- مبدأ الطريقة :

تعتمد هذه الطريقة على أن أشعة β المنعكسة على بعض المواد تغير من شدتها وطاقاتها. أما التغيرات التي تحصل على شدة هذه الأشعة فتتعلق بشحنة نوى الذرات (Z) للمادة العاكسة وذلك وفق العلاقة:

$$I = K \cdot Z^{\frac{2}{3}} \quad (10-11)$$

حيث إن: I: معامل الانعكاس الذي يحدد التغيرات على شدة الأشعة.

K: ثابت التناسب.

أما طاقة هذه الأشعة المنعكسة (E'_{max}) فتتعلق بشحنة نوى الذرات للمادة العاكسة وكذلك بطاقة الأشعة (أشعة β) الواردة (E''_{max}) وذلك وفق العلاقة:

$$E'_{max} = 0.127 \cdot Z^{0.38} \cdot E''_{max} \quad (11-11)$$

إنَّ العلاقتين (10-11) و (11-11) تبينان أن طاقة وشدة أشعة β المنعكسة على المواد ذات النوى الكبيرة << من طاقة وشدة الأشعة المنعكسة على النوى الصغيرة أي أنَّ شدة وطاقة أشعة β (الواردة بطاقة محددة وثابتة) على العناصر الخفيفة أقل بكثير من شدتها وطاقاتها عندما تنعكس على العناصر الثقيلة. وهذا العامل يستخدم لتعيين العناصر الثقيلة إذا كانت في العناصر الخفيفة.

أما طريقة التعيين فتتم بتوجيه أشعة β من المنبع المخصص لها على المادة المدروسة. أما الأشعة المنعكسة فتتمرر على فلتر خاص قبل وصولها إلى الكاشف بحيث يمتص هذا الفلتر كلَّ الأشعة التي تصدر عن الانعكاس على العناصر الخفيفة. ثمَّ تحضر عينات عيارية. ونجعل الأشعة تنعكس عليها ونقيس شدة هذه الأشعة بعد مرورها على الفلتر (المرشح) المذكور. وبعد ذلك ننشئ المنحني العياري بين شدة الأشعة المنعكسة وكمية العنصر الثقيل. ثمَّ نعين شدة الأشعة المنعكسة على العينة المدروسة ونعوضها على المنحني المعياري ومنه نحسب كمية العنصر الثقيل في هذه العينة.

11-4-4-2- مميزات الطريقة (Features):

هذه الطريقة قليلة الاستخدام نظراً لقلة دقتها وصعوبة استخدامها كما أنَّها لا تصلح إلاَّ لحالات خاصة فهي لا تعين مزائج العناصر الثقيلة ولا الخفيفة ولا حتى مزائج العناصر الثقيلة في الخفيفة. لذلك فإنَّ استعمالها يقتصر على بعض الحالات الصناعية كتواجد عنصر ثقيل محدد في عناصر خفيفة.

كما أنَّ هذه الطريقة ليست عالية الحساسية كباقي طرائق التحليل الإشعاعي وذلك لضيع الكميات الصغيرة من الإشعاع المنعكس والتي يجب أن تنفذ من الفلتر الماص للأشعة المنعكسة على العناصر الخفيفة.

إلاَّ أنَّها تبقى قليلة الكلفة صناعياً وتعطي نتائج مقبولة إذا طبقت على بعض الحالات الخاصة الموافقة.

11-4-4-3- تطبيق على هذه الطريقة (Application):

سندرس مثلاً على استخدام هذه الطريقة هو تعيين الحديد في الخامات الخفيفة. نستخدم منبعاً لأشعة β هو (^{90}Sr ، ^{204}Tl) على أن يكون مغلقاً من أجل الحصول على أشعة تتراوح فعاليتها الإشعاعية بين 5-10 ميلي كوري وبحيث نستخدم الأشعة الخارجية فقط. من أجل قياس أشعة β المنعكسة نضع عن طريق ملقط طويل منبع أشعة في الحجرة المخصصة للعداد وتحت علبه النماذج العيارية المغطاة بغطاء رقيق من الألمنيوم كافية لامتصاص أغلب الأشعة المنعكسة على العناصر الخفيفة في النموذج. بعد قياس شدة الأشعة المنعكسة لمختلف النماذج العيارية نقيسها أيضاً للعينة المدروسة. وننشئ المنحنى العياري بين شدة الأشعة المنعكسة وكمية العنصر الثقيل في الخامات (أي كمية الحديد). ثم نعوض قيمة شدة الأشعة المنعكسة على العينة المطلوبة في المنحنى العياري ونحسب الكمية المجهولة.

11-4-5- طريقة التفعيل الإشعاعي: Activation Analysis

11-4-5-1- مبدأ الطريقة:

أ- الطريقة المطلقة:

تعتمد هذه الطريقة على تعريض نموذج المادة المراد تعيينها إلى سيالة إشعاع نووي مما يؤدي إلى توليد نظير مشع لهذه المادة. وقد وجد أن الفعالية الإشعاعية للنظير المتشكل تتناسب مع عدد ذرات المادة المحددة (المادة الأم) ومع شدة سيالة الإشعاع النووي ومع المقطع، المتعرض للإشعاع النووي، من نموذج المادة المحددة. إن قانون توليد النظائر يعطي فكرة عن الفعالية الإشعاعية للنظير المشع المتولد وفق ما يلي :

$$A_0 = 6.02 \times 10^{23} \frac{m \cdot k \cdot \sigma \cdot F_0}{A_B} \left[1 - \exp \left(- \frac{0.693 \cdot t_1}{T_{1/2}} \right) \right] \quad (12-11)$$

حيث إن: A_0 : الفعالية الإشعاعية للنظير المتشكل (إشعاع في الثانية)، m : كمية المادة (العنصر) المحددة بالغرام، k : الوجود النسبي للعنصر المشيع في العنصر، σ : المقطع المؤثر للتفاعل النووي (سم²) ، F_0 : شدة سيالة الإشعاع النووي (جسيم على السم² في الثانية) ، t_1 : زمن التعرض للإشعاع (ثانية) ، A_B : الوزن الفعال للعنصر الذي يحدث منه توليد النظير المشع ، $T_{1/2}$: دور نصف العمر للنظير المشع المتولد (ثانية).

إنَّ تحديد كمية العنصر المطلوب m يتطلب معرفة مسبقاً لـ: $T_{1/2}, A_B, k, \sigma$ وقياس A_0 في الزمن t_1 إلا أنَّ القياس يستغرق بعض الوقت t_2 بعد توقيف سيالة الإشعاع النووي، ولذا لا بدَّ من إدخال عامل تصحيح على العلاقة (11-12). لتصبح كمية المادة للنظير المشع المتولد بعد التصحيح تعطى بالعلاقة:

$$m = \frac{A_t \cdot A_B}{6.02 \times 10^{23} \cdot k \cdot \sigma \cdot F_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{0.693 \cdot t_1}{T_{1/2}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{0.693 \cdot t_2}{T_{1/2}}\right) \right]} \quad (13-11)$$

حيث إن: A_t : الفعالية الإشعاعية للنظير المشع المتولد خلال التعرض للإشعاع النووي وحتى t_2 بعد انتهاء الإشعاع.

إنَّ إيجاد كمية المادة المحددة من العلاقة (11-13) يتطلب شروطاً دقيقة جداً وصعوبات جمة ولذلك فإنَّ دقة هذه الطريقة (الشاقة التطبيق) لا تتعدى 40-50% ولذلك يُستعاض عنها بالطريقة النسبية.

ب- الطريقة النسبية:

تعتمد هذه الطريقة على تشكيل عدة نماذج عيارية للعنصر المدروس تمتلك (تقريباً) تركيبة العنصر المدروس نفسه. ثمَّ نعرض هذه النماذج وكذلك نموذج العينة المطلوبة للإشعاع النووي معاً. ثمَّ تقاس الفعالية الإشعاعية للجميع بالشروط نفسها وتحسب كمية المادة المطلوبة إما بطريقة المقارنة وفق العلاقة:

$$m_x = m_1 \frac{I_x}{I_1} \quad (14-11)$$

حيث أن:

m_1 : كمية العنصر المدروس في النموذج العياري، I_1 : الفعالية الإشعاعية للنموذج العياري، I_x : الفعالية الإشعاعية للنموذج المطلوب.

أو عن طريق المنحني العياري بين الفعالية الإشعاعية وكمية المادة أي $I = f(m)$ وبعد رسم المنحني العياري نحسب كمية العنصر المدروس في العينة المحددة بتعويض I_x على هذا المنحني العياري.

إن دقة هذه الطريقة تصل إلى 10%. وقد تصل إلى قيمة أفضل في الحالات التي لا تتشكل فيها عناصر معيقة نتيجة التفاعلات مع الإشعاع النووي المطبق على العينات.

11-4-5-2- مميزات الطريقة :

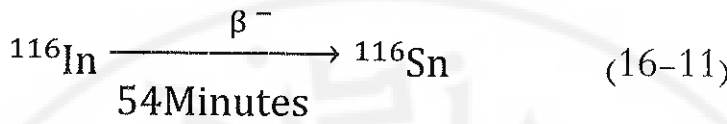
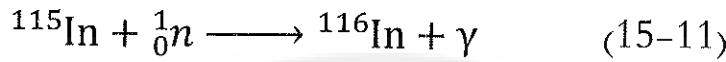
إن هذه الطريقة تستعمل في الصناعة و الدراسات المخبرية المتخصصة بشكل رئيسي. وذلك لأنها تحتاج إلى منبع للإشعاع النووي وهذا يتطلب احتياطات كبيرة من أجل الحفظ والاستخدام. كما أن دقة هذه الطريقة تعتبر غير مقبولة في الحالات العادية إذا ما استخدمت بالشكل المطلق (حيث يكون الخطأ أكثر من 40% في بعض الحالات). أما إذا استخدمت وفق الشكل النسبي فتكون مقبولة إلى حد ما إذا لم يتشكل (نتيجة التفاعلات النووية للشوائب الموجودة مع العنصر المدروس مع الإشعاع النووي) عناصر معيقة للتعين المطلوب. وعندها تصل الدقة إلى حوالي 10%.

إلا أن هذه الطريقة ذات حساسية عالية جداً في كثير من الحالات حيث تصل هذه الحساسية إلى حوالي 10^{-12} غرام من المادة وبذلك فهي تمتلك ميزة لا تتوفر في طرائق التحليل غير الإشعاعي.

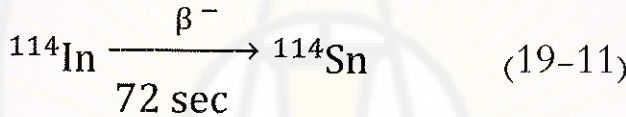
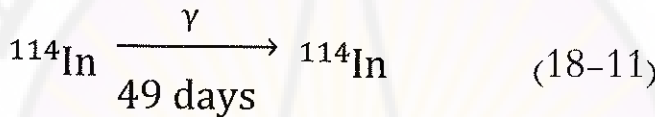
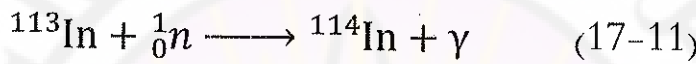
11-4-5-3- تطبيق على استخدام الطريقة:

سندرس كمثال على استخدام طريقة التفعيل الإشعاعي تحديد أيونات الإنديوم In: يحتوي الإنديوم الطبيعي على نظيرين هما الإنديوم ^{115}In و الإنديوم ^{113}In إلا أن المقطع

الفعال لتفاعل الاستيلاء على النوترونات من سيالة الإشعاع النووي عند الإنديوم ^{115}In أكبر من المقطع الفعال لتفاعل الاستيلاء على النوترونات عند الإنديوم ^{113}In بحوالي 54 مرة. وعند التعرض للنوترونات فإن التفاعلات النووية التالية تحصل للإنديوم ^{115}In :



وكذلك للإنديوم ^{113}In :



إن هذه التفاعلات تبين لنا إن النظير ^{116}In و النظير ^{114}In هما النظيران المشعان بعد التعرض للإشعاع النووي (أي التعرض لأشعة النوترونات). ولكن استخدام وقت قصير للتعرض للإشعاع النووي المولد للنظيرين السابقين وكبر المقطع الفعال لتفاعل الاستيلاء على النوترونات من سيالة الإشعاع النووي عند الإنديوم ^{115}In بالنسبة لما هو عليه عند الإنديوم ^{113}In سيؤدي إلى عد أن الفعالية الإشعاعية المقاسة ناتجة (تقريباً) عن إشعاع الإنديوم ^{116}In المتولد عن الإنديوم ^{115}In حسب التفاعلين (15-11) و (16-11). يُعَيَّن الإنديوم وفقاً لما ذكر عن طريق قياس الفعالية الإشعاعية للنظير ^{116}In المشع بالطريقة النسبية. أمّا مولدات النوترونات فتستخدم المولدات المخبرية والتي تمتلك شدة إشعاع حوالي 10^6 نوترون في الثانية. تحضر خمسة أنابيب مصنوعة من الكوارتز لحمسة محاليل عيارية

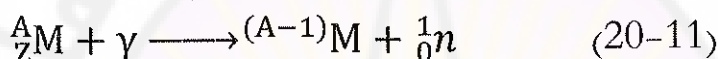
للإندسيوم وأنبوب سادس لمحلل العينة المطلوبة. ثم تعرض لسيالة الإشعاع النووي لمدة ساعتين تقريباً ثم تقاس الفعالية الإشعاعية لهذه الأنابيب I_5-I_1 و I_x .

إنَّ حساسية تعيين الإنديوم عالية جداً. إذ تصل إلى حوالي 10^{-11} g من الإنديوم في العينة المحللة. كما أنَّ دقة التحديد الكمي تصل على حوالي 9-10%.

11-4-6- الطريقة الفوتونيترونية : *Photoneutronic Method*

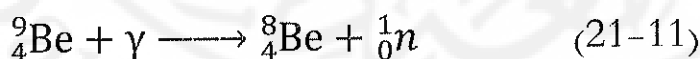
11-4-6-1- مبدأ الطريقة:

تعتمد هذه الطريقة على توليد النوترونات نتيجة التفاعل النووي بين نواة العنصر وأشعة γ وفق ما يلي:

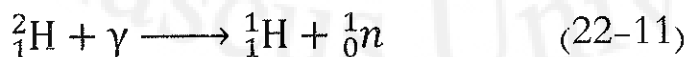


حيث تحسب كمية النوترونات المتولدة عن طريق عداد النوترونات. إلا أنَّ هذه التفاعل يتطلب طاقة عالية للفوتونات تزيد عن طاقة الارتباط بين النكليونات داخل النواة. ومن المعروف أنَّ طاقة الارتباط بين النكليونات في أغلب العناصر تبلغ حوالي 8 ميغا إلكترون فولط في حين أنَّ طاقة أشعة γ (الفوتونات) في أقوى الحالات الطبيعية (أي بدون استخدام مسرعات) لا تزيد عن 3 ميغا إلكترون فولط. ولذلك فإنَّ استخدام هذه الطريقة وفق التفاعل (20-11) لا يصلح إلا في حالات خاصة، تكون فيها طاقة ارتباط النكليونات داخل النواة أقل من 3 ميغا إلكترون فولط. مثل الديتيريوم (2.226 ميغا إلكترون فولط) والبيريليوم (1.66 ميغا إلكترون فولط).

في الوقت الحاضر لا تستخدم هذه الطريقة إلا لتعيين البيريليوم وفق التفاعل:



إلا أنَّ وجود الديتيريوم ${}_1^2\text{H}$ يعيق هذه التعيين حيث يتفاعل الديتيريوم وفق ما يلي :



وقد أمكن التغلب على هذه المشكلة باستخدام طاقة لأشعة الفوتونات تقل عن الطاقة اللازمة للتفاعل (11-22) أي أقل من 2.226 ميغا إلكترون فولط وتزيد عن الطاقة اللازمة للتفاعل (11-21) أي أكثر من 1.666 ميغا إلكترون فولط.

إن المنبع الإشعاعي الذي يؤمن ذلك يمكن استخدامه لتعيين البيريليوم. في أغلب الحالات يستخدم منبع الإثمنان ^{124}Sb والذي يتفكك مطلقاً أشعة γ ، حيث يبلغ دور نصف العمر له حوالي شهرين (أي 60.1 يوم). وتبلغ طاقة الفوتونات المنطلقة منه بين 2.2-1.7 ميغا إلكترون فولط. وتبلغ الطاقة الفوتونية المتوسطة والتي تتشكل خلال التفاعل (11-21) حوالي 0.024 ميغا إلكترون فولط. وهي طاقة عالية يستوجب امتصاصها أثناء التجربة كما أن أهم سمات منبع الإثمنان ^{124}Sb المشع هو عمره القصير. يتم التعيين الكمي بهذه الطريقة عن طريق المنحنى العياري $I = f(C)$ أو بطريقة المقارنة مع محلول (أو عينة) عياري. وعندها يحسب التركيز وفق العلاقة:

$$C_x = C_1 \frac{I_x}{I_1}$$

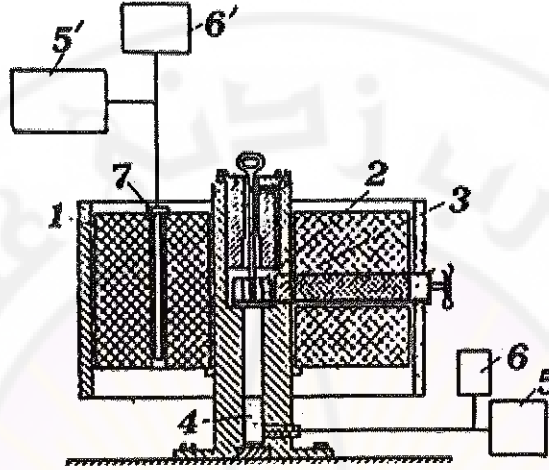
حيث I_x ، I_1 : الفعالية الإشعاعية للمحلل المطلوب و المحلول العياري على التسلسل.

C_1, C_x : تركيز المادة المحددة في المحلول المطلوب وفي المحلول العياري على التسلسل أيضاً. ولزيادة دقة النتائج لطريقة المقارنة يُستخدم وعاءان للتحليل. الأول صغير والثاني كبير ويستخدم تركيزان أحدهما يختلف عن الآخر ويوضع كل منهما في وعاء على أن يكون التركيز المجهول (الذي يحسب من العلاقة السابقة بشكل تقريبي) يقع بين التركيزين للوعاءين المذكورين. وعندها فإن النسبة المئوية للمادة المدروسة تعطى بالعلاقة:

$$P_x = P_1 + \frac{(P_1 - P_2)d_1}{d_2 - d_1} \quad (23-11)$$

حيث P_x : النسبة المثوية للمادة المطلوبة في العينة، P_1, P_2 : النسبة المثوية للمادة نفسها في العينات والموجودة في الوعاء الصغير والكبير على التسلسل، d_1, d_2 : سماكة طبقة المادة في الوعاء الصغير والكبير على التسلسل.

أمّا الجهاز المستخدم لهذه الطريقة فمبين على الشكل (7-11).



الشكل (7-11) الجهاز المستخدم في التحليل الإشعاعي الذري بالطريقة الفوتونية لتحديد البريليوم.

- 1- جدران من الرصاص، 2- منيع أشعة، 3- الوعاء الحاوي على المحلول المدروس، 4- عداد أشعة γ ، 5-5" جهاز التغذية الكهربائية للعداد، 6-6" جهاز العدّ أو التسجيل لأشعة γ والنترونات على التسلسل، 7- عداد النترونات.

11-4-6-2- مميزات الطريقة:

هذه الطريقة كما ذكرنا محدودة الاستعمال في الوقت الحاضر على الأقل. ولا تُستخدم إلا لتحديد البريليوم. تبلغ حساسية هذه الطريقة (عند استخدام منيع للإشعاع ^{124}Sb شدة إشعاع الفوتونات له تبلغ 100 ميلي كوري وزمن قياس يبلغ 25 دقيقة) 1mg من أكسيد البريليوم BeO في العينة. أمّا دقة هذه الطريقة فأكثر بكثير من دقة الطرائق الأخرى إذ تصل إلى حوالي 3% في بعض الحالات. وتحصل الأخطاء نتيجة

امتصاص العينة نفسها للنترونات ولأشعة γ . وكذلك للجهاز المستخدم وبعض العوامل الأخرى.

11-4-7- طريقة امتصاص الأشعة (α, γ, n)

Determination Method by Absorption (α, γ, n) - Rays

11-4-7-1- طريقة امتصاص أشعة β (Method of Absorption β -Rays):

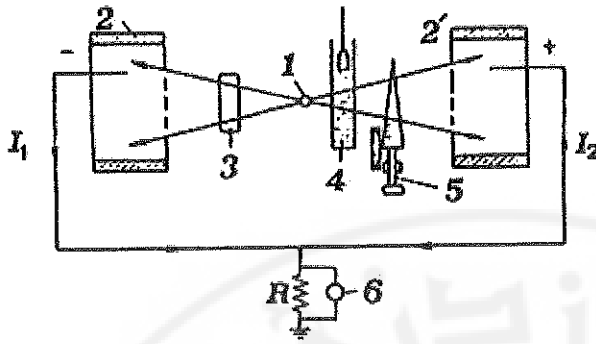
إن هذه الطريقة تعتمد على قياس المقدار الممتص من أشعة β بعد مرورها من طبقة رقيقة من العنصر المدروس. وهذا يعطى وفق العلاقة:

$$I = I_0 \cdot e^{-\frac{K \cdot Z \cdot N_A}{A_b} P \cdot X} \quad (23-11)$$

حيث إن: N_A : عدد أفوغادرو، P : الوزن النوعي للمادة، Z : شحنة النواة، A_b : الوزن الذري، K : ثابت، X : سماكة الطبقة التي يتم فيها الامتصاص، I_0, I : عدد جسيمات β الواردة والنافذة من الطبقة X .

وبما أن $\frac{1}{2} \approx \frac{Z}{A_b}$ لذا فإن معرفة X تمكن من تحديد P إذا قيست I_0 و I . كذلك فإن معرفة P, X وقياس I_0 و I تمكن من تحديد $\frac{Z}{A_b}$ وحيث أن $\frac{Z}{A_b}$ لأغلب العناصر ومنها الكربون 0.5 بينما هي بالنسبة للهيدروجين تساوي 1 لذا يمكن تعيين نسبة الهيدروجين إلى الكربون في المركب المدروس وهذا ذو أهمية كبيرة في التحليل العضوي.

يستخدم لهذه الغاية جهازاً كما في الشكل (11-8) حيث تنطلق الأشعة من المنبع في اتجاهين متعاكسين لتصلطدم بحجرتين للتأين موصولتين بشكل متعاكس مع كاشف للتيار الصفري. في إحدى الحجرتين تسقط الأشعة التي تنفذ من عنصر عياري ماص للأشعة ثابت السماكة، أما في الحجرة الثانية فتسقط الأشعة النافذة من المحلول المدروس والمارة على إسفين (مثلث زجاجي) إن وضع الإسفين مرقم بواحدات $\frac{H}{C}$ ولكن يجب أن يكون P و X معلومين.



الشكل (8-11) دائرة الجهاز المستخدم في تعيين نسبة الهيدروجين إلى الفحم في المركبات العضوية بطريقة

امتصاص أشعة β

1- منبع لأشعة β ، 2-2' حجرتان للتأين ، 3 - عنصر ماص للأشعة ذو سماكة ثابتة ،
4 - المحلول المدروس ، 5 - الإسفين المتحرك ، 6 - مقياس التيار الصفري ، R مقاومة
مفرعة ، $-I_1$ التيار الكهربائي الناتج عن شدة الأشعة المارة من العنصر الماص الثابت ، $-I_2$
التيار الكهربائي الناتج عن شدة الأشعة المارة خلال المحلول المدروس.

وبالتالي نقارن الأشعة النافذة من المحلول المدروس مع الأشعة النافذة من العنصر العياري
الماص للأشعة. وحيث إن التحول من مادة كاملة من الهيدروجين إلى مادة كاملة من الفحم
يعني تحول النسبة $\frac{Z}{A_b}$ من 1 إلى 0.5 وبناءً على قيمة $\frac{Z}{A_b}$ الناتجة تعرف نسبة الهيدروجين
إلى الفحم في العينة المدروسة.

إن ثبات $X.P$ وكذلك K و N_A يجعلنا نكتب العلاقة (11-23) على النحو التالي:

$$I = I_0 \cdot e^{-\phi \frac{Z}{A_b}} \quad (24-11)$$

حيث إن:

$$\phi = K \cdot N_A \cdot P \cdot X \quad (25-11)$$

إنَّ كبر النسبة $\frac{Z}{A_b}$ يجعل الحد $-\Phi \frac{Z}{A_b}$ يتناقص مما يُؤدِّي إلى نقصان I ولذلك نعوض عن نقصان أو زيادة الأشعة النافذة عن طريق الإسفين والذي يمكن أن يكون على شكل شق مثلث الشكل فبرفعه إلى الأعلى يكبر الشق وتزداد مساحته وبالتالي تزداد كمية الأشعة الواصلة إلى الحجرة المتأينة ويزداد تيارها وهكذا فإنَّ تحريك الإسفين يعدل من فرق تغير شدة الأشعة النافذة تبعاً للنسبة $\frac{Z}{A_b}$ أو $\frac{H}{C}$ ، إنَّ دقة هذه الطريقة عالية جداً وتصل إلى حوالي 0.03%.

11-4-7-2- طريقة امتصاص أشعة γ (Method of Absorption γ -Rays):

إنَّ أشعة γ عند مرورها في المواد (شرائح من السبائك المعدنية غالباً) فإنَّ هذه المواد تمتص جزءاً منها أي أنَّ الأشعة النافذة تعطى بالعلاقة:

$$I = I_0 \cdot e^{-\frac{\mu}{\rho} X} \quad (26-11)$$

حيث إنَّ μ معامل يتعلق بتركيب المادة التي ينفذ منها الشعاع γ ، X : المسافة التي يقطعها الشعاع داخل المادة (أي سماكة الشريحة) ، ρ : الوزن النوعي للمادة . وبالتالي فإنَّ قياس الوزن النوعي ρ والسماكة X وشدة الأشعة الواردة I_0 والنافذة I تمكن من حساب μ (التي تتعلق بتركيب المادة) لذا يرسم المنحني العياري بين μ و نسبة العنصر المدروس في عينات عيارية . ثمَّ تحسب μ للمحلول المطلوب وتعين نسبة العنصر في العينة المبحوثة.

11-4-7-3- طريقة امتصاص النيوترونات (Method of Absorption Neutrons):

Neutrons) n

إنَّ العديد من النظائر تمتلك مقطعاً فعالاً كبيراً لامتصاص النيوترونات الساخنة ولذلك فإنَّ الأشعة النافذة من الجسم المستعمل تعطى وفق العلاقة:

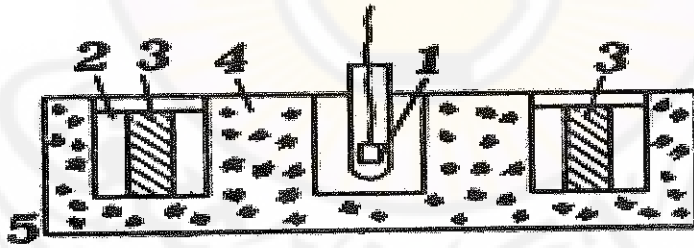
$$I = I_0 \cdot e^{-\sigma \cdot L \cdot X} \quad (26-11)$$

حيث إنَّ I_0, I : شدة سيالة النترونات النافذة والواردة إلى الجسم الماص على التسلسل،
 X : سماكة الجسم الماص، L : عدد الذرات للعنصر الماص في الـ 1سم^3 ، σ : المقطع الفعال
 للتفاعل النووي (cm^2).

إنَّ الموادَّ تُحدد تبعاً لهذه العلاقة بالطريقة النسبية. حيث تُقاس I لعدد من العينات العيارية
 ثمَّ تُقاس I_x للعينة المجهولة التركيز، ثمَّ نرسم المنحني العياري $I = f(C)$ ومنه نحسب قيمة
 C_x .

إنَّ هذه الطريقة تصلح لتعيين العديد من العناصر مثل: البور، الكاديوم، الليثيوم، وعناصر
 الأرض النادرة.

أمَّا الدارة المستخدمة في جهاز التحديد بهذه الطريقة فمبين على الشكل (9-12) أمَّا عداد
 النترونات فيستخدم أحد العناصر التي تتحول إلى عنصر آخر أو نظير. مثلاً يتحول ^{55}Mn
 عندما يتعرض للنترونات إلى ^{56}Mn حيث يتفكك هذا النظير المشع مطلقاً أشعة غاما
 بدور نصف عمر يساوي 2.5 ساعة. إنَّ فعالية الأشعة للنظير ^{56}Mn تدلُّ على عدد
 النترونات التي سقطت على ^{55}Mn وحولته إلى ^{56}Mn .



الشكل (9-11) الدارة المستخدمة في جهاز التحديد بطريقة الامتصاص للنترونات.

1- منبع النترونات ، 2- العينة المدروسة، 3- عداد النترونات، 4- قالب من البرافين، 5- جدار من الرصاص.

11-5- Radiometric Titrations: المعايرات الإشعاعية الذرية

سندرس في هذا الفصل الطرائق المختلفة للمعايرات الإشعاعية الذرية والتي تعتمد على كون المادة المراد معايرتها مشعة أو غير مشعة ولكنها تتفاعل مع مادة مشعة مشكلة في كلتا الحالتين راسباً أو مادة قابلة للاستخلاص. ونذكر من طرائق المعايرات الإشعاعية الذرية:

1- المعايرة لمواد مشعة بكاشف غير مشع.

Radiometric Titration for Radioactive Materials.

2- المعايرة الإشعاعية الذرية لمواد غير مشعة بكاشف مشع.

Radiometric Titration by Radioactive Reagents.

3- المعايرة الإشعاعية الذرية لمواد مشعة بكاشف مشع وبعض المزائج.

Radioactive Titration for Radioactive Mixtures.

11-5-1- المعايرة الإشعاعية الذرية لمواد مشعة بكاشف غير مشع

Radiometric Titration for Radioactive Materials

11-5-1-1 مبدأ الطريقة (Principle):

تعتمد هذه الطريقة على معايرة المادة المشعة والموجودة في المحلول المدروس بكاشف يشكل معها مركباً جديداً، على أن يكون هذا المركب إما راسباً قليل الانحلال أو مادة قابلة للاستخلاص فإذا كانت المادة المحددة A والمادة الكاشفة B فإن تفاعل A مع B يجب أن يكون وفق المعادلة :



حيث إن AB إما راسب قليل الانحلال أو مادة قابلة للاستخلاص بمحل مناسب.

أ- عندما يكون ناتج المعايرة راسباً قليل الانحلال:

في هذه الحالة يتناقص تركيز المادة المحددة في المحلول حتى نقطة نهاية المعايرة " " فإن الفعالية الإشعاعية للمحلول (بعد عزل الراسب) تتناقص حتى نقطة نهاية المعايرة فتصبح

معدومة وتبقى كذلك بعدها. لأنَّ المادة المشعَّة أثناء المعايرة تترسب بنتيجة التفاعل (11-27).

ب- عندما يكون ناتج المعايرة راسباً قابلاً للاستخلاص:

في هذه الحالة نأخذ حجماً محدداً للمحل المستخلص والذي يتميز باستخلاص ناتج التفاعل (11-27) فقط. إنَّ المادة المحددة المشعَّة والتي تنتقل إلى المركب AB نتيجة تفاعل المعايرة وحيث إنَّ AB هو المركب الوحيد (في هذه الحالة) القابل للاستخلاص بالمحل، لذلك فإنَّ الفعالية الإشعاعية للخلاصة تزداد حتى نقطة نهاية المعايرة. بعد نقطة نهاية المعايرة يتوقف تشكل المادة AB وبالتالي يتوقف تزايد الفعالية الإشعاعية وتبقى ثابتة بعد ذلك. أمَّا في المحلول بعد الاستخلاص فإنَّ الفعالية الإشعاعية تتناقص نظراً لتناقص تركيز المادة A المشعَّة والتي تشكل المركب AB أثناء المعايرة. وبهذا تتوافق مع الحالة (آ) السابقة الذكر.

11-5-1-2- طريقة القياس:

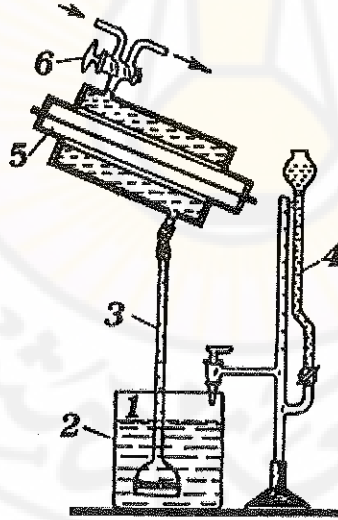
يُستخدم من أجل إجراء القياسات (أي قياس الفعالية الإشعاعية) جهازاً كما في الشكل (11-10) وبحيث تجري عليه بعض التعديلات ليتلاءم مع نوع التجربة (إن كانت بالترسيب أو بالاستخلاص)

آ- في حالة كون ناتج المعايرة راسباً قليل الانحلال:

في هذه الحالة يكون القمع الماصُّ مغطى من الأسفل بمرشح (فلتر) ذي مسام صغيرة لمنع دخول الراسب. وبحيث يغطس هذا القمع بالمحلول المدروس بعد كلِّ إضافة مع التحريك الجيد وبسحب المحلول بواسطة جهاز ماصٍّ حتى يغمر العداد فتؤخذ القياسات ثمَّ يفرغ من جديد.

ب- في حالة كون ناتج المعايرة قابلاً للاستخلاص:

في هذه الحالة يمكن استخدام الجهاز نفسه المبين في الشكل (10-11) مع بعض التعديلات في الخلاط الميكانيكي أو وضع القمع الماص. يعمل الخلاط في هذه الحالة بحيث يكون دوران أجنحته السفلية بشكلٍ مائلٍ لمزج المحل المستخلص بالمحلول المدروس أثناء الدوران لتأمين انتقال المادة الناتجة عن التفاعل إلى المحل المستخلص والذي يكون غالباً في الأعلى (حيث تتشكل طبقتان العلوية للخلاصة والسفلية للمحلول المدروس). فإذا كنا نراقب تغير الفعالية الإشعاعية في الخلاصة، نوقف الخلاط الميكانيكي بعد كل إضافة بحوالي 30 ثانية. ثم بعد 30 ثانية أخرى ننزل القمع الماص إلى طبقة الخلاصة، بواسطة الزاqqة، ثم نسحب الخلاصة بواسطة الجهاز الماص لتغمر العداد ونأخذ القياس ثم نفرغه. أما إذا كنا نراقب تغير الفعالية الإشعاعية في المحلول المدروس، فنوقف الخلاط الميكانيكي بعد كل إضافة من الكاشف بحوالي 30 ثانية. ثم بعد 30 ثانية أخرى ننزل القمع الماص إلى طبقة المحلول المدروس وبحيث يكون وضع ساحب الجهاز الماص في الوضع B.



الشكل (10-11) الدارة المستخدمة في جهاز قياس الفعالية الإشعاعية للمحاليل

- 1- المحلول المدروس، 2- وعاء التحليل، 3- القمع الماص ذو الفلتر، 4- سحاحة تحتوي على محلول الكاشف، 5- عداد غايغر- مولر مع قميص لادخال المحلول المراد قياسه حول العداد، 6- الجهاز الماص.

ندفع الساحب إلى الوضع A لطرده أي أثر من الخلاصة تكون قد علقت بالقمع وذلك بطرده عن طريق الهواء. ثم بعد ذلك يسحب المحلول ويدفع، ثم يسحب من جديد ليغطي العداد ثم تؤخذ القياسات.

11-5-1-3- منحنيات المعايرة (Titration Curves):

إنَّ منحنيات المعايرة تتعلق بطبيعة ناتج المعايرة (AB) ويمكن ملاحظة الشكلين التاليين:

آ- في حال كون ناتج المعايرة راسباً قليل الانحلال:

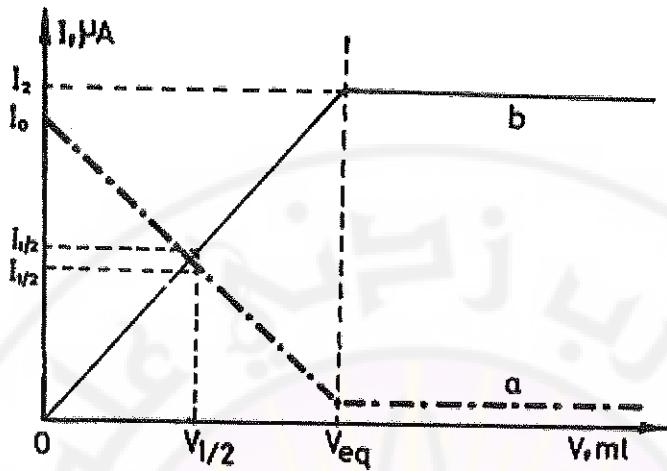
في هذه الحالة تكون الفعالية الإشعاعية (I) أعظمية قبل بدء المعايرة (I_0) ثم تتناقص نتيجة لتناقص تركيز المادة المشعة في المحلول وترسبها وبالتالي فإنَّ الفعالية الإشعاعية تتناقص حتى تصبح صفراً في نقطة نهاية المعايرة وتستمر كذلك كما في الشكل (11-11-a)

ب- في حال كون ناتج المعايرة قابلاً للاستخلاص:

في هذه الحالة يمكن ملاحظة حالتين:

1- عندما نراقب تغيرات الفعالية الإشعاعية في الخلاصة: فإنَّ تركيز المادة المشعة يزداد في الخلاصة نظراً لانتقال المادة الناتجة عن التفاعل (والتي تضم المادة المشعة) إليها. لذلك فإنَّ منحنى المعايرة يتزايد حتى نقطة نهاية المعايرة، ثمَّ يثبت بعد ذلك كما هو موضح في الشكل (11-11-b).

2- عندما نراقب تغيرات الفعالية الإشعاعية في المحلول المدروس: إنَّ تركيز المادة المشعة يتناقص نظراً لانتقاله إلى المادة الناتجة عن التفاعل والتي تستخلص بالمحل المستخدم. يستمر هذا التناقص حتى نقطة نهاية المعايرة، ثمَّ بعد ذلك يثبت وذلك كما في المنحنى a من الشكل (11-11).



الشكل (11-11) منحنيات المعايرة الإشعاعية لمادة مشعة بكاشف غير مشع

الحالة a عندما يكون ناتج المعايرة راسباً قليل الانحلال، الحالة b عندما يكون ناتج المعايرة قابلاً للاستخلاص.

11-5-1-4 طريقة حساب التركيز (Calculation):

يحسب التركيز (C_x) للمادة المدروسة إذا رسمنا كامل المنحني للمعايرة المبينة في الشكل

(11-11) و من معرفة V_{eq} من المنحني وتركيز الكاشف C_1 وقياس حجم المحلول المعاير V_x ، وذلك وفق العلاقة التالية:

$$C_x = C_1 \frac{V_{eq}}{V_x} \quad (28-11)$$

إلا أنه من الناحية العملية تقاس نقطتين فقط قبل بدء المعايرة (عند $V_1 = 0$) وقرب منتصفها ونحسب V_{eq} كما يلي:

إذا كان ناتج المعايرة راسباً قليل الانحلال فإن منحنى المعايرة يوافق الشكل (11-11-a) فإذا صببنا V'_1 من الكاشف فإن الفعالية الإشعاعية توافق I'_1 وبالتالي فإن امتداد الخط $I'_1 - I_0$ حتى التقاطع مع محور V يدلنا على V_{eq} . والتي تحسب من الشكل (11-11-a) حيث إن:

$$tg \alpha_2 = \frac{V'_1}{I_0 - I'_1} = \frac{V_{eq}}{I_0} \quad (29-11)$$

ومن العلاقة (29-11) نجد أن :

$$V_{eq} = V'_1 \frac{I_0}{I_0 - I'_1} \quad (30-11)$$

أما إذا كان ناتج المعايرة قابلاً للاستخلاص فإنَّ منحني المعايرة يوافق الشكل (11-11-11)، فإذا صَبَّنا V'_1 من الكاشف فإنَّ الفعالية في الخلاصة تساوي I''_1 ثم نصب كمية فائضة من الكاشف ونستخلص ونقيس الفعالية الإشعاعية في الخلاصة فنجد أنها تساوي I_2 ثم نحسب V_{eq} كما يلي:

$$cotg \alpha_3 = \frac{V'_1}{I''_1} = \frac{V_{eq}}{I_2} \quad (31-11)$$

ومنه فإن:

$$V_{eq} = V'_1 \frac{I_2}{I''_1} \quad (32-11)$$

أما إذا كنا نراقب الفعالية في المحلول المدروس بعد الاستخلاص فإنَّ V_{eq} تحسب من العلاقة (32-11) ثم بعد معرفة V_{eq} نحسب التركيز C_x من العلاقة (11-28).

12-5-1-5- مميزات الطريقة:

تتمتاز هذه الطريقة بحساسية عالية إذا ما قورنت بطرائق المعايرات الأخرى في غير التحليل الإشعاعي كما أنَّ دقة هذه الطريقة جيدة أيضاً. إنَّ الخطأ الأعظمي الذي يحصل هو عامل تغير الحجم بسبب إضافات الكاشف من السحاحة لذلك يأخذ عامل الحجم بالحسبان. فإذا فرضنا أنَّ حجم المحلول المعيار V_0 وأن الحجم المصبوب من السحاحة V_1 ، فإنَّ قيمة الفعالية الإشعاعية المقروءة I_1 يجب أن تضرب بالمعامل التالي:

$$K = \frac{V_0 + V_1}{V_1} \quad (33-11)$$

حتى تصبح متناسبة خطياً مع حجم المعايرة قبل نهايتها وبالتالي فإن قيمة الفعالية الإشعاعية الصحيحة I_1' هي:

$$I_1' = K \cdot I_1 \quad (34-11)$$

إن تأثير تغير الحجم (أو عامل الحجم) يكون أكثر وضوحاً عند استخدام القياس للمحلول المتبقي بعد الاستخلاص في تعيين الفعالية وذلك لأننا نقيس الفعالية الإشعاعية I_2 بعد صب فائض من الكاشف وهذا يؤدي إلى تغير ملموس في الحجم. إن مجالات استخدام هذه الطريقة واسع الانتشار في الصناعة والأبحاث وذلك لسهولة وسرعة نتائجها وكذلك دقتها وحساسيتها العاليتين في تعيين المواد المشعة والنظائر المشعة أيضاً.

11-5-2- المعايرة الإشعاعية الذرية لمواد غير مشعة بمواد مشعة

Radioactive Titration by Radioactive Reagents

11-5-2-1- مبدأ الطريقة:

تعتمد الطريقة على استخدام مادة مشعة كاشفاً في المعايرة وعلى أن يكون ناتج المعايرة كما في التفاعل (11-27) مادة قابلة للاستخلاص أو راسباً قليل الانحلال. ففي حالة حدوث راسب قليل الانحلال فإن الفعالية الإشعاعية للمحلول (بعد عزل الراسب) تكون معدومة لأن المادة المشعة المصوبة تبقى في الراسب وهكذا حتى نقطة نهاية المعايرة ثم ما تلبث أن تزداد بعد نقطة نهاية المعايرة نظراً لتزايد فائض الكاشف.

أما في حالة الاستخلاص فإن المادة المشعة تزداد مع استمرار المعايرة حتى نقطة نهايتها ثم يثبت تركيزها في الخلاصة ولذلك فإن الفعالية الإشعاعية أيضاً تزداد حتى نقطة نهاية المعايرة ثم تثبت. إن طريقة القياس والجهاز المستخدم لا تختلف عما ذكر في البحث السابق.

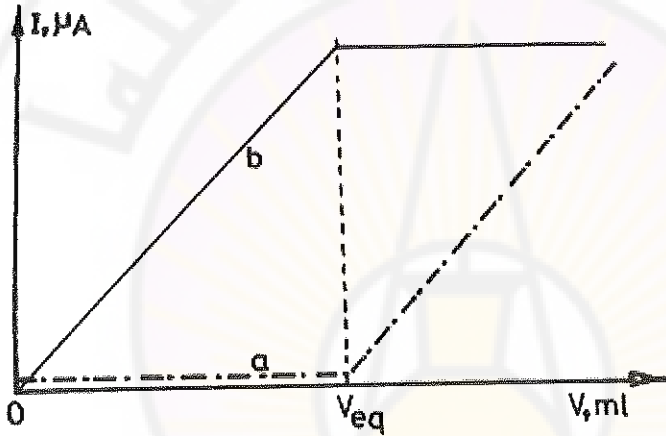
11-5-2-2- منحنيات المعايرة:

إنَّ منحنيات المعايرة تتعلق بطبيعة ناتجها (AB) كما في التفاعل (11-27) ولذلك هناك حالتان:

أ- عندما تكون المادة الناتجة عن التفاعل راسباً قليلاً الانحلال:

في هذه الحالة تبقى الفعالية كما ذكرنا ثابتة حتى نقطة نهاية المعايرة ثمَّ تتزايد كما هو مبين في الشكل (11-12- a).

ب- عندما تكون المادة عن التفاعل قابلة للاستخلاص :



الشكل (11-12) منحنيات المعايرة الإشعاعية الذرية لمادة غير مشعَّة بكاشف مشعَّ

الحالة a عندما يكون ناتج المعايرة راسباً ، الحالة b عندما يكون ناتج المعايرة قابلاً للاستخلاص.

تزداد الفعالية الإشعاعية في هذه الحالة حتى نقطة نهاية المعايرة ثمَّ تثبت بعد ذلك كما في الشكل (11-12- b).

11-5-2-3- طريقة حساب التركيز :

إذا رسمنا كامل منحنى المعايرة فإنَّ التركيز (C_x) يحسب من العلاقة (11-28) ولكن عملياً لا تؤخذ القياسات إلاً مرتين. و يحسب التركيز بعد حساب V_{eq} كما يلي:

آ- حالة كون ناتج المعايرة راسباً قليلاً الانحلال:

في هذه الحالة نصب كمية من الكاشف أكبر من V_{eq} ولتكن V_1' و نقيس الفعالية الإشعاعية الموافقة لها I_1' ثم نصب كمية أخرى فيصبح حجم الكاشف المصبوب V_1'' ونقيس الفعالية الإشعاعية الموافقة له I_1'' وحيث إن:

$$tg \alpha_2 = \frac{I_1'}{V_1' - V_{eq}} = \frac{I_1''}{V_1'' - V_{eq}} \quad (35-11)$$

لذا فإن:

$$V_{eq} = \frac{V_1' \cdot I_1'' - V_1'' \cdot I_1'}{I_1'' - I_1'} \quad (36-11)$$

وبعد معرفة V_{eq} نحسب التركيز من العلاقة (28-11).

ب- حالة كون ناتج المعايرة قابلاً للاستخلاص:

في هذه الحالة نصب حجماً من الكاشف $V_2' > V_{eq}$ ونقيس الفعالية الإشعاعية الموافقة له ولتكن I_2' ثم نصب كمية أخرى بحيث تصبح الكمية المصبوبة من الكاشف $V_2'' < V_{eq}$ ونقيس الفعالية الإشعاعية الموافقة له ولتكن I_2'' و بالتالي V_{eq} تحسب كما يلي:

$$tg \alpha_2 = \frac{I_2'}{V_2' - V_{eq}} = \frac{I_2''}{V_{eq} - V_2''} \quad (37-11)$$

ومنه فإن:

$$V_{eq} = V_2' \frac{I_2''}{I_2' - I_2''} \quad (38-11)$$

وبعد معرفة V_{eq} نحسب C_x من العلاقة (28-11). يجب أخذ عامل الحجم

بالحسبان بالنسبة لقيم الفعالية الإشعاعية كما في العلاقة (36-11).

و تُعد هذه الطريقة أقل استخداماً من سابقتها إلا أنها مثلها ذات دقة وحساسية عاليتين.

11-5-2-4- تطبيق على استخدام الطريقة:

سندرس مثلاً على هذه الطريقة معايرة محلول (Mg^{2+}) بمحلول من الفوسفات، التي تحتوي على النظير المشع ^{32}P في وسط من هيدروكسيد الأمونيوم و كلوريد الأمونيوم. إن المحلول المدروس يجب أن يحتوي على 0.0005 جزئية في الميلي لتر. نحضر وعائي تحليل ونضع في كل واحد 10ml ثم 5ml محلول هيدروكسيد أمونيوم 25% و 5g من كلوريد الأمونيوم الصلب ونمدد بالماء المقطر حتى 50ml ثم نقيس الفعالية الإشعاعية لهذا المحلول (نبضة في الدقيقة).

نبدأ بصب الكاشف (ذي التركيز 0.1M) 1ml في كل مرة ثم نحرك عن طريق الخلاط الآلي ونقيس الفعالية الإشعاعية في المحلول (بعد عزل الراسب) باستخدام الجهاز المبين على الشكل (11-12). نستمر في ذلك حتى تأخذ الفعالية الإشعاعية بالتزايد، عندها نقيس الفعالية الإشعاعية عند الحجمين V_1' ، V_1'' (يقعان بعد نقطة نهاية المعايرة) واللتين تساويان I_2' ، I_2'' ثم نحدد V_{eq} من العلاقة (11-38) ونحسب تركيز المادة المطلوبة (Mg^{2+}) في المحلول وفقاً للعلاقة (344). فإذا كانت V_1' و V_1'' تساويان على التسلسل 6 و 8 مل وكانت الفعالية الإشعاعية الموافقة لهما على التسلسل هي : 0.5 و 1.2 كيلو نبضة في الدقيقة فإن V_{eq} تساوي :

$$V_{eq} = \frac{6 \times 1.2 - 8 \times 0.5}{0.7} = \frac{3.2}{0.7} = 4.56 \text{ ml}$$

ومنه فإن تركيز المغنيزيوم في المحلول المعيار على افتراض أن الحجم 10 مل (الحجم الأساسي):

$$C_x = C_1 \frac{V_{eq}}{V_x} = 0.1 \frac{4.56}{10} = 0.0456 \text{ M}$$

11-5-3- المعاييرة الإشعاعية الذرية لمادة مشعة بكاشف مشع و لبعض المزائج

Radiometric Titration For Radioactive Mixtures

11-5-3-1- معايرة مادة مشعة بكاشف مشع:

أ- مبدأ الطريقة:

تعتمد هذه الطريقة على معايرة مادة مشعة بمادة (كاشف) مشعة أيضاً على أن يكون ناتج المعايرة راسباً قليل الانحلال أو قابلاً للاستخلاص بواسطة محل مناسب. ففي حالة تشكل راسب قليل الانحلال فإنَّ الفعالية الإشعاعية تتناقص حتى تبلغ الصفر في نقطة نهاية بالمعايرة ثمَّ ما تلبث أن تزداد تبعاً لزيادة تركيز الكاشف المشع في المحلول (كفائض). أمَّا في حالة كون المادة الناتجة من التفاعل قابلة للاستخلاص بمحل ما ، فإنَّ الفعالية الإشعاعية في الخلاصة تزداد حتى تبلغ قيمة عظمى ثمَّ تتوقف عن الزيادة و تثبت قيمتها. إنَّ الجهاز المستخدم للقياسات هو الجهاز نفسه المبين في الشكل (11-10).

ب- منحنيات المعايرة :

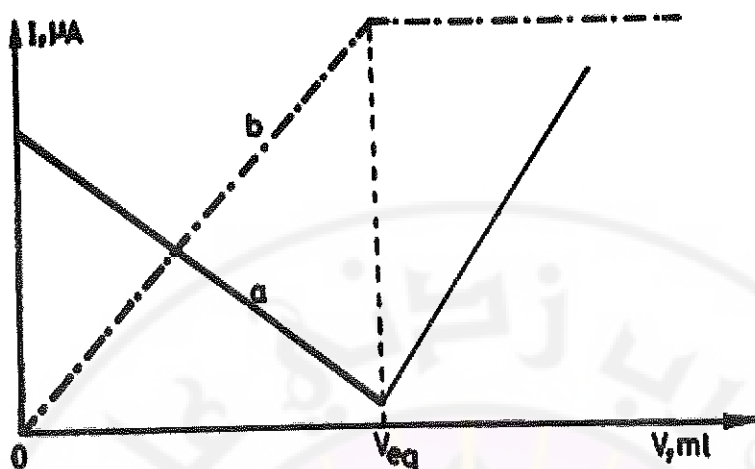
إنَّ لهذه المعايرة نوعين من المنحنيات توافق الحالتين التاليتين:

1- عندما ينتج عن المعايرة راسب قليل الانحلال:

في هذه الحالة تتناقص الفعالية الإشعاعية تبعاً لتناقص تركيز المادة المشعة في المحلول حتى نقطة نهاية المعايرة ثمَّ تزداد كما في الشكل (11-13 - a).

2- عندما يكون ناتج المعايرة مادة قابلة للاستخلاص بمحل مناسب:

في هذه الحالة تزداد الفعالية الإشعاعية نظراً لزيادة تركيز المادة المشعة فيها إلاَّ أنَّ هذا التزايد يكون أكبر و أعنف مما هو عليه في الحالات الأخرى لأنَّ الطرفين المشكلين للمادة الناتجة عن التفاعل (11-27) أي (AB) يكونان مشعَّين. كما هو مبين في الشكل (11-13)



الشكل (11-13) منحنيات المعايرة الاشعاعية الذرية لمادة مشعة بكاشف مشع أيضاً
الحالة a عندما يكون ناتج المعايرة راسباً قليل الانحلال، الحالة b عندما يكون ناتج المعايرة مادة قابلة
للاستخلاص.

ج- طريقة حساب التركيز:

إنَّ حساب التركيز في حالة تشكّل راسب قليل الانحلال بنتيجة تفاعل المعايرة وكذلك
في حالة كون المادة الناتجة قابلة للاستخلاص بمحل مناسب. تتوافق مع العلاقات (11-28)،
(11-30)، (11-32).

11-5-3-2- المعايرة للمزائج (Mixtures Titrations):

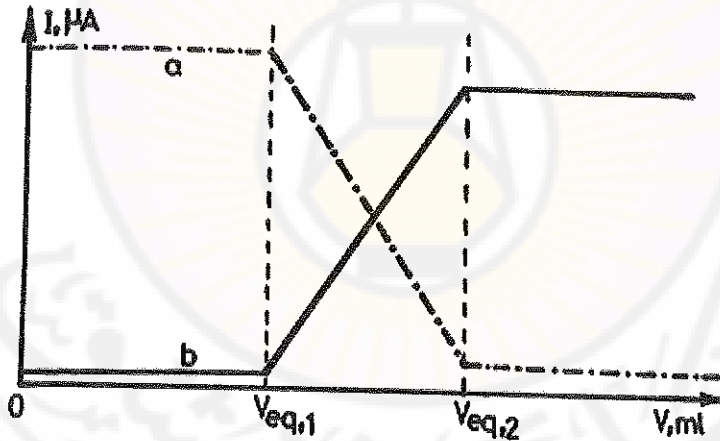
آ- معايرة مزيج مادتين إحداهما مشعة بكاشف غير مشع:

في هذه الحالة إذا كانت المادة المشعة تتفاعل أولاً فإنَّ المنحنيات و طريقة الحساب
للتكرير للمادة المشعة تنطبق مع الحالة الواردة في البحث الأول من هذا الفصل ولكن لا
يمكن تعيين المادة غير المشعة (ويشترط أن يكون ناتج تفاعل المادة المشعة مع الكاشف
راسباً قليل الانحلال أو مادة قابلة للاستخلاص بمحل مناسب).
أمّا إذا كانت المادة غير المشعة تتفاعل أولاً فهنا نلاحظ حالتين:

1- عندما يتشكل راسب قليل الانحلال للمادة المشعة مع الكاشف:
في هذه الحالة فإنَّ الفعالية الإشعاعية تبقى ثابتة حتى انتهاء المادة غير المشعة ثمَّ تبدأ بالتناقص حتى الصفر في نقطة نهاية المعايرة وتستمر كذلك بعدها كما هو مبين في الشكل (a-13-11). نحدد نقطة نهاية المعايرة للمادة غير المشعة من التقاطع الأول ونقطة نهاية المعايرة للمادة المشعة من التقاطع الثاني في منحنى المعايرة.

2- عندما تتشكل بنتيجة التفاعل بين المادة المشعة والكاشف مادة قابلة للاستخلاص بمحل مناسب:

في هذه الحالة فإنَّ الفعالية الإشعاعية للخلصة تبقى مساوية الى الصفر حتى نهاية المعايرة الثانية (أي للمادة المشعة) ثمَّ تثبت قيمة الفعالية عند هذا الحد كما هو مبين في الشكل (b-13-11) و بذلك كما في الحالة السابقة ، يمكن تعيين المادة غير المشعة و المادة المشعة أيضاً.



الشكل (13-11) منحنيات المعايرة الإشعاعية لمزيج من مادتين غير مشعة ومشعة بمادة غير مشعة. (حيث إنَّ المادة المشعة تتفاعل بعد أن تنتهي المادة غير المشعة من التفاعل مع الكاشف حيث إن $V_{eq,2} = V_2$ و $V_1 = V_{eq,1}$).

الحالة a - عندما يكون ناتج المعايرة للمادة المشعة مع الكاشف راسبا قليل الانحلال.

الحالة b - عندما يكون ناتج المعايرة للمادة المشعة مع الكاشف مادة قابلة للاستخلاص بمحل مناسب.

ب- تطبيق على هذه الحالة:

إن مزيج من Zn^{2+} و Hg^{2+} (والذي يحتوي على النظير المشع ^{65}Zn) يتفاعل مع الديتيزون مشكلاً معقدين يمكن استخلاصهما بالكلوروفورم. حيث إن Hg^{2+} يتفاعل أولاً. إن منحنيات المعايرة الإشعاعية الذرية لهذا المزيج تبدو كما في الشكل (b-13-11) أما التراكيز فتحسب كما يلي :

$$C_{x.Hg} = C_1 \frac{V_{eq.Hg}}{V_{x.Hg}}$$

وبفرض أن:

$$V_{eq.Hg} = V_1$$

و كذلك فإن:

$$V_{eq.Zn} = V_2 - V_{eq.Hg}$$

$$C_{x.Zn} = C_1 \frac{V_{eq.Zn}}{V_{x.Zn}}$$

11-5-3-3- معايرة مزيج من ثلاث مواد تكون فيه الأولى والثالثة مواد مشعة بمادة غير مشعة:

في هذه الحالة يجب أن يتحقق أي من شرطي المعايرة الإشعاعية (أن يكون ناتج تفاعل المعايرة للمواد المشعة مع الكاشف إما رواسب قليلة الانحلال أو مواد قابلة للاستخلاص وإن إحدى المادتين المشعتين تتفاعل أولاً. بينما تتفاعل الأخرى بعد المادة غير المشعة).

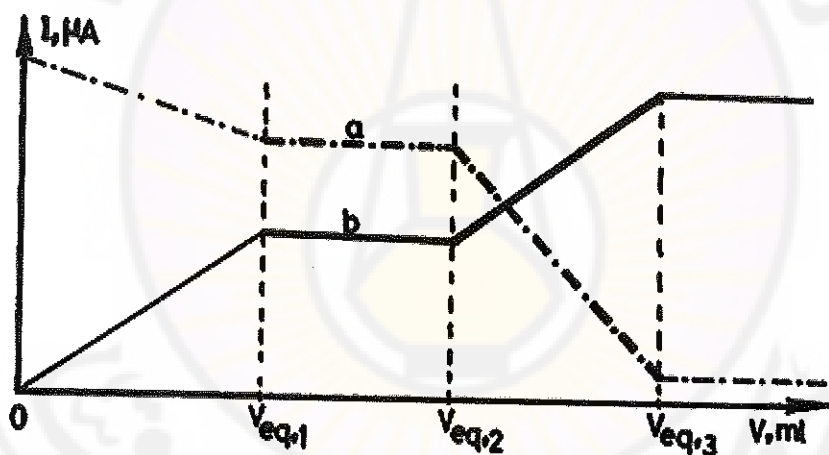
آ- في حالة كون نواتج تفاعل المادتين المشعتين مع الكاشف راسبين قليلي الانحلال:

في هذه الحالة تتناقص الفعالية الإشعاعية تبعاً لتناقص المادة الأولى المشعة في المحلول وذلك حتى تنتهي هذه المادة ثم تثبت قيمة الفعالية الإشعاعية حتى تنتهي المادة غير المشعة ثم

تعود للتناقص بتناقص تركيز المادة المشعة الأخيرة حتى تصبح صفراً في نقطة نهاية المعايرة وتستمر كذلك بعدها كما هو مبين في الشكل (11-14-a) .

ب- في حالة كون نواتج تفاعل المادتين المشعيتين مع الكاشف قابلين للاستخلاص بمحل مناسب:

في هذه الحالة تترادف الفعالية الإشعاعية في الخلاصة حتى نقطة نهاية المعايرة للمادة المشعة الأولى نتيجة تزايد تركيزها في الخلاصة. ثم تثبت قيمة الفعالية الإشعاعية حتى انتهاء المادة غير المشعة ثم تعود إلى الزيادة نتيجة معايرة المادة المشعة الأخيرة وهكذا حتى نقطة نهاية معايرتها وتستمر ثابتة عند هذا الحد كما هو مبين في الشكل (11-13-b) أمّا التراكيز فتحدد من العلاقة (11-28).



الشكل (11-14) منحنيات المعايرة الإشعاعية الذرية لمزيج مكون من ثلاث مواد الأولى والأخيرة فيه مشعتان.

(حيث أن $V_{eq,1} = V_1$, $V_{eq,2} = V_2 - V_1$, $V_{eq,3} = V_3 - V_1$).

- عندما تكون نواتج التفاعلات رواسب قليلة الانحلال a. الحالة

- عندما تكون نواتج المعايرة مواد قابلة للاستخلاص بمحل مناسب b. الحالة

الملاحق



ملحق رقم (1)

بوادئ المضاعفات والكسور-الحروف الهجائية اليونانية

Prefixes of Multiples and Fractions-Greek Alphabet

المضاعف	البادئة	الرمز	المضاعف	البادئة	الرمز
10^{-1}	ديسي	D	10	ديكا	da
10^{-2}	سنتي	C	10^2	هيكثو	h
10^{-3}	ميللي	M	10^3	كيلو	K
10^{-6}	ميكرو	μ	10^6	ميغا	M
10^{-9}	نانو	N	10^9	غيغا	G
10^{-12}	بيكو	P	10^{12}	تيرا	T
10^{-15}	فيمتو	F	10^{15}	بيتا	P
10^{-18}	أتو	A	10^{18}	إكسا	E

ملحق رقم (2)

العلاقة بين مختلف وحدات الطاقة

وحدة القياس	جول/مول	سعر/مول	سم ³ . جو/مول	الكثرون فولط للجزيء
جول/مول	1	0.2390057	9.86923	$10^{-5} \times 1.036409$
سعر حراري/مول	4.18400	1	10×4.12929	$10^{-5} \times 4.33634$
سم ³ . جو/مول	0.1013250	$10^{-2} \times 2.42173$	1	$10^{-6} \times 1.050141$
كيلو واط ساعة/مول	$10^{-6} \times 3.60000$	$10^{-5} \times 8.60421$	$10^{-7} \times 3.55292$	37.3107
الكثرون فولط/الجزيء	96487.0	23060.9	$10^{-5} \times 9.52252$	1
سم ³ /جزيء	11.96258	2.85912	118.0614	$10^{-4} \times 1.239812$

ملاحظة: 1 جول (مطلق) = 10^{-7} ارغ ، 1 كيلو جول (مطلق) = 10^{-10} ارغ ، السعر

الدولي الحراري التكنيكي (المتبع في الجداول الدولية لبخار الماء) 1 سعر = 4.1868 جول

(بالتعريف) ، السعر عند الدرجة 15 م ، 1 حريرة عند الدرجة 15 م = $(4.1856 \pm)$

0.0002 جول ، ميغا الكثرون فولط

(1 MeV) = 10^{-6} الكثرون فولط .

ملحق رقم (3)
الثوابت الفيزيائية الأساسية

القيمة	الرمز	الكمية
$2,9979 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$	C	سرعة الضوء في الفضاء الحر
$9,807 \text{ ms}^{-2}$	G	عجلة الجاذبية الأرضية
$6,672 \times 10^{-11} \text{ Nm}^2 \text{ Kg}^{-2}$	G	ثابت الجاذبية
$1,013 \times 10^5 \text{ new tons/sg.meter}$ 1013250 dynes/cm	1 atm	الضغط الجوي القياسي
$931,147 \text{ mev}$	amu	وحدة الوزن الذري
$6,0233 \times 10^{23} \text{ atoms per mole}$	$N \text{ و } N_0$	عدد أفوغادرو
$1,38041 \times 10^{16} \text{ erg per degree}$ $8,6167 \times 10^{-5} \text{ electron volt per degree}$	K	ثابت بولتزمان
$6,626 \times 10^{-34} \text{ JS}$	H	ثابت بلانك
$8,3144 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	R	الثابت العام للغازات
$9,6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$		الفاراداي
$1,6022 \times 10^{-19} \text{ C}$	E	شحنة الكترون
$1,6022 \times 10^{-19} \text{ J}$	ev	الكترون فولط
$9,1095 \times 10^{-31} \text{ Kg}$		الكتلة الساكنة للإلكترون
$1,6726 \times 10^{-27} \text{ Kg}$		الكتلة الساكنة للبروتون
$1,6749 \times 10^{-27} \text{ Kg}$		الكتلة الساكنة للنيوترون
$4\pi \times 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$	μ_0	النفاذية في الفراغ

ملحق رقم (4)

أسماء ورموز الوحدات الأساسية في النظام الدولي SI للوحدات

الكمية	اسم الوحدة	الرمز	تعريف الوحدة
الطول	متر	M	هو الطول الذي يساوي 1650763.73 طولاً موجياً في الفراغ للإشعاع الذي يناظر الانتقال بين المستويين $2p$ و $5d$ في ذرة الكربون-86 (خط برتقالي-أحمر في الطيف).
الكتلة	كيلوغرام	Kg	هو وحدة الكتلة ويساوي كتلة النموذج الأصلي الدولي للكيلو غرام (محفوظ في سيفريه باريس).
الزمن	ثانية	S	هو مدة دوام 9192631770 زمناً دورياً لإشعاع يناظر انتقالاً معيناً في ذرة السيزيوم 133.
التيار الكهربائي	أمبير	I	هو التيار الكهربائي الثابت الذي يحدث قوة تساوي 2×10^7 نيوتن لكل متر بين موصلين ، إذا كان الموصلان متوازيين وكانت مساحة مقطع كل منهما متساويتين ويفصلهما مسافة متر واحد في الفراغ.
درجة الحرارة الترموديناميكية	الكلفن	K	هو وحدة درجة الحرارة الترموديناميكية ويساوي 1/273.16 من درجة الحرارة الترموديناميكية للنقطة الثلاثية للماء.
كمية المادة	المول	Mol	هو مقدار مادة مجموعة تحتوي على وحدات أولية عديدة كذرات الكربون 12 في 0.012 كغ.
كثافة الضوء	كاندل	cd	هي الشدة الضيائية في الاتجاه العمودي ، لسطح مساحته $600000/1$ م ² من جسم أسود عند درجة حرارة البلاتين المتجمد تحت ضغط 101325 باسكال.



المصطلحات العلمية

أ

Destructive	إتلافي
Singlet	أحادي
Quenching	إخماد
Ground	أرضي
Displacement	إزاحة
Spectral shifts	إزاحات طيفية
Vibrational relaxation	استرخاء إهتزازي
Deduce	استنباط
Electron capture	أسر الإلكترون
Radiation	اشعاع
Electromagnetic radiation	اشعاع كهرومغناطيسي
X-ray	أشعة سينية (X)
Vacuum ultraviolet	أشعة فوق بنفسجية فراغية
Emission light	إصدار الضوء
Bioluminescence	إصدار حيوي
Standard addition	إضافة مادة قياسية
Decay	إضمحلال
Radiation	الأشعة
Precursor ion	الأيون الطليعي
Photoluminescence	التألق الضوئي
Field ionization	التأيين الحلقي
Tandem in space	الترادف الزمني

Photographic recording	التسجيل بالتصوير
Predissociation	التفكك المسبق
Neutron activation	التشيط النروني
Hyphenated	التوصيلي
Image current	التيار الوهمي
Ion trap	الفخ الأيوني
Mass-selective ejection	القذف الإنتقائي للكتلة
Proportional counters	العداد التناسبي
Magnetic moment	العزم المغناطيسي
Prevalent	الغالب
Gas-filled transducer	المحول الغازي
Quantum yield	المردود الكوانتي
Matrix	المنسج
Radio activity	النشاط الإشعاعي
Absorbance	امتصاص
Absorption light	امتصاص الضوء
Molar absorptivity	امتصاصية جزيئية (مولارية)
Stretching	امتطاط
Beer`s deviations	انحرافات بير
Tube	أنبوبة
Internal conversion	إنتقال داخلي
Forbidden transition	إنتقال محظور
Desorption	إنتزاز
Sheer	انحراف
Splitting	انشقاق

Diffraction	انعراج
Reflectance	انعكاس
Diffuse reflectance	انعكاس منتشر
Angstrom	انغستروم
Transmittance	انفاذية
Positron	بوزيترون
Effect	تأثير
Retardation	تأخير
Wagging	تأرجح
Scattering	تبعثر
Band assignment	تحديد أشرطة الطيف
Disintegration	تحلل
Dilution	تخفيف
Interference	تداخل
Spectral interference	تداخل طيفي
Chemical interference	تداخل كيميائي
Conflation	ترابط
Overlap	تراكب
Infrared group frequencies	تردد المجموعات الوظيفية في المنطقة تحت الحمراء
Coding	ترميز
Dispersive	تششت
Irradiation	تشعيع

Modulation	تعديل-تحويل
Application	تطبيق
Counting	تعداد
Infrared interpretation	تفسير أطياف المنطقة تحت الحمراء
Analog	تمائلي
Rigidity	تماسك
Oscillated	تحتز
Metal ion excitation	تهييج الأيونات الفلزية
Combination	توليفة
Planck`s constant	ثابت بلانك
Double-focusing	ثنائية التبعير
Triplet	ثلاثي
Triplet	ثلاثية
Mount	حامل
Chromophore	حامل اللون
Masking	حجب
Ionization chamber	حجرة التأين
Dynamic	حركي
Beam	حزمة
Sensitivity	حساسية
Detector sensitivity	حساسية المكشاف
X-ray diffraction	حيود الأشعة السينية

ج

Laminen flow

جريان صفحي

Parts per thousand

جزء في الألف

Parts per million

جزء في المليون

Molecular

جزيئي

Particle

جسيم

Instrument

جهاز

خ

Cell spectrometric

خلية قياسات طيفية

Photoconductive cell

خلية توصيل ضوئية

Physical properties

خواص فيزيائية (طبيعية)

د

Inlet

دخول

Ignition temperature

درجة الاحتراق

Temperature

درجة الحرارة

Aliquot

دفقة

Precicion

دقة

ذ

ر

Qudrupole

رباعي الأقطاب

Order

رتبة

Wafer

رقاقة

Resonance

رنين

Visualization	رؤية
Uncertainty	رؤية (شك)
Increment	زيادة
Rate	سرعة
Intensity	شدة
Absorption	شدة الامتصاص
Emission intensity	intensity
Fluorescence	شدة الاصدار
Absorption band	شدة التفلور
Capillary	شريط الامتصاص
Peak shape	شعري
Accuracy	شكل القمة
Spacer	صحة القياس
Shot noise	صفحة فاصلة
Monochromatic light	ضجيج رشقي
Energy	ضوء أحادي اللون
- absorption	طاقة
	- الامتصاص

- emission	- الاصدار
- activation	- التنشيط
Molecular energy	طاقة جزيئية
Optical methods	طرق ضوئية
Flame photometry	طرق ضوئية لهبية
Spectroscopy	طرق طيفية
Atomic fluorescence spectroscopy	طرق الفلورة الذرية الطيفية
Influence correction methods	طريقة تصحيح التأثير
Micro method	طريقة ميكروية (دقيقة)
Wave length	طول الموجة
Spectrum	طيف
Line spectra	طيوف خطية
Synchronous spectra	طيوف متزامنة
Phenomenon	ظاهرة
Intersystem crossing	عبر داخلي
Process	عملية
Deactivation	عملية النصل
Flame gas	غازات اللهب
Nondestructive	غير إتلافي

ف

Faraday	فاراداي
Hyperchromic change	قُوط لونِي
Phosphorescence	فسفرة
Interaction	فعل متبادل
Fluorescence	فلورة
X-ray fluorescence	فلورة الأشعة السينية
Photon	فوتون

ق

Tunable	قابل للتوليف
Beer`s law	قانون بِير
Bragg`s law	قانون براغ
Bombardment	قذف
Hybrid qudrupole-sector	قطاع-رباعي الأقطاب المهجين
Channel	قناة

ك

Reagent	كاشف
Piesvelectric	كهروضغطية

ل

م

Isoelectronic	متساوية كهربائياً
Multiplex	متعدد الإرسال
Attenuated	متناوب
Microprobe	مجس ميكروني
Ensemble	مجموعة

Prompt	معرض
Terminus	محطة نهائية
Analyzer	محلل
Magnetic sector analyzer	محلل القطاع المغناطيسي
Transducer	محول
Reference	مرجع
Filter	مرشح
Chopper	مروحة
Accelerator	مسرع
Dispersive	مشتت
Xenon lamp	مصباح كزيتون
Emitter	مصدر
Photomultiplier	مضاعف ضوئي
Amplification	مضخم
Vacuum pump	مضخة خلاء
Spectroscopy	مطيافية
Atomic absorption spectroscopy	مطيافية الامتصاص الذري
Plasma emission spectrometry	مطيافية الاصدار البلازمي
Atomic emission spectroscopy	مطيافية الاصدار الذري
Arc emission spectrometry	مطيافية اصدار القوس الكهربائي
Flame emission spectrometry	مطيافية الاصدار اللهب
Atomic spectroscopy	مطيافية الذرات
Atomic fluorescence spectroscopy	مطيافية الفلورة الذرية
Tandem mass spectrometry	مطيافية الكتلة الترادفي
Coefficient	معامل
Signal processor	معالج الإشارة

Discriminator	مفرق
Scissoring	مقص
Profile	مقطع
Diffractometer	مقياس إنعراج
Interferometer	مقياس تداخل
Spectrofluoromete	مقياس فلورة
Detector	مكشاف
Component	مكون
Smooth	ملس
Source	منبع
Monochromotor	موحد طول الموجة
ن	
Selector	ناخب
Pulse	نبضة
Radio isotope	نظير مشع
Pattern	نموذج
Mode	نمط
Radionuclide	نوكليد مشع
هـ	
Hydrogen	هيدروجين
و	
Units	وحدات
Specific gravity	وزن نوعي
Luminescence	وميض

المراجع

1. Gary D. Christian: Analytical Chemistry. John Wiley and Sons, New York, 1980.
2. D. F. Swinehart. ``The Beer-Lambert Law,`` /.Chem. Educ.,39,333,(1962).
3. G. W. Ewing, Instrumental methods of Chemical Analysis; Fourth edition, McHill, new York, 1975.
4. Skoog, D. A., West, D. M., 1976, Fundamentals of Analytical Chemistry , Holt-Saunders Int. editions USA.
5. Skoog, D. A., Holler, F.J. and Crouch, S.R.(2007) Principles of Instrumental Analysis (6th edn), Thomson Brooks/cole.
6. Quntitative Chemical Analysis , Eighth Edition , Daniel C. Harris, Michelson laboratory, China lake, California.
7. в. п. васьильев АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ физико-химические методы анализа 2. Москва "Высшая школа" 1989
8. А. Т. Пилипенко , И. В. Пятницкий "Аналитическая химия 2 " МОСКВА "ХИМИЯ" 1990.

9. إبراهيم الزامل ، الكيمياء التحليلية - التحليل الآلي، الطبعة الثالثة، دار الخرجي للنشر، 1998م.

10. عبد المنعم محمد السيد الأعسر، التحليل الطيفي للأنظمة الكيميائية والبيوكيميائية، الطبعة الأولى ، الدار العربية للنشر والتوزيع.

11. دونالد. ج. بيتريزك، وكلايد و. فرانك ، ترجمة الدكتور عبد المطلب جابر و الدكتور سليمان سعسع ، الكيمياء التحليلية، الطبعة الأولى، مجمع اللغة العربية الأردني.

12. مبادئ التحليل الآلي- الدكتور عبد العزيز رمضان - منشورات جامعة حلب .

13. التحليل الآلي (2) - الدكتور سعد انطكلي - منشورات جامعة حلب.

اللجنة العلمية :

الأستاذ الدكتور عصام قلق

الأستاذ الدكتور محمد جمال الخطيب

الأستاذ الدكتور جمال حمدو

المدقق اللغوي :

الدكتور برهان أبو عسلي

حقوق الطبع والترجمة والنشر محفوظة لمديرية الكتب والمطبوعات

