

## الكيمياء التحليلية Analytical Chemistry

هي احد فروع علم الكيمياء وتعرف بأنها الوسيلة الكيميائية التي يتم بها الكشف عن العناصر والمواد وطرق فصلها ومعرفة مكونات تلك المواد في خليط منها إضافة الى تقدير هذه المكونات تقديرا كيميا .

### تصنيف الكيمياء التحليلية

يمكن تصنيف الكيمياء التحليلية اعتمادا على الغرض من التحليل الى ثلاثة أصناف رئيسية هي :

#### 1- التحليل الوصفي أو النوعي Qualitative analysis

ويبحث هذا الجزء في كيفية فصل العناصر أو المواد من المخاليط والتعرف عليها عن طريق الفصل وكذلك التعرف على الأسس الحامضية والقاعدية الموجودة في مركب واحد أو مخلوط يتكون من عدة مركبات ويمكن ان يتم ذلك أما باستخدام المواد والمحاليل الكيميائية .

#### 2- التحليل الكمي Quantitative analysis

ويهتم هذا الجزء بالتقدير الكمي للعناصر أو الجذور الحامضية والقاعدية او المركبات الموجودة في عينة ما وذلك عن طريق تقديرها تقديرا كيميا . ويتم تقدير المركب تقديرا كيميا على صورة المركب بأكمله او على على صورة احد أنواع نواتج تفاعله او إحدى المواد التي يشتق منها ويقسم هذا الصنف الى جزئين هما :

#### 1- التحليل الوزني Gravimetric analysis

وهنا يمكن تقدير كمية المركب او العنصر بعملية وزنية وذلك بعد ترسيب المادة فيتم فصلها ووزنها باستخدام اما مرسبات عضوية او لاعضوية او كهربائية .

#### 2- التحليل الحجمي Volumetric analysis

في هذا الجزء يعتمد في التحليل على تقدير الحجم حيث يمكن تسحيح جميع اوجزاء معلوم من محلول النموذج مع المحلول القياسي ( هو ذلك المحلول الذي يتكون من اذابة وزن مضبوط من مادة قياسية اولية تتصف بنقاوى عالية تزيد على 99-98% مستقرة وقابلة للتجفيف ووزنها المكافئ عالي , ثابتة كيميائيا في حجم معلوم من المذيب ) حتى الوصول إلى نقطة نهاية التفاعل End point . وتصنف طرق التحليل لحجمي الى اربعة اقسام هي تسحيحات الحامض والقاعدة وتسحيحات الأكسدة والاختزال وتسحيحات تموين المعقدات .

### 3- التحليل الآلي Instrumental analysis

هنا يتم الاعتماد على الاجهزة في التحليل والتي تعتمد على قياس بعض الخواص التي ترتبط نوعيا بصورة مباشرة او غير مباشرة مع تركيز المادة المراد تحليلها كخواصها الكيميائية او الفيزيائية وفيه تقدر المادة بقياس إحدى اوبعض خواصها الفيزيائية او الكيميائية مثل الكثافة واللون ومعامل الانكسار والتوصيلية الكهربائية والتغيرات الكهربائية او الحرارية . وتتضمن الطرق الآلية استخدام آلات معقدة وتعتمد على الكهرباء والبصريات والحرارة حيث يجب قياس الطاقة التي لها علاقة بتركيز النموذج Sample .

#### من مميزات طرق التحليل الآلي

- 1- يكون التعيين سريعا
- 2- يمكن استخدام نموذج صغير
- 3- يمكن تحليل النماذج المعقدة
- 4- الحصول على حساسية عالية
- 5- الحصول على قياسات موثوق بها

#### لكن هذه الطرق تعاني من عدة صعوبات منها :

- 1- تحتاج الى تعيير Calibration اولي
- 2- غالبا ما تكون والدقة النهائية final accuracy بحدود ( 5%+, - )
- 3- تعتمد الحساسية والدقة على مرجع الاله او الطرق الكيميائية المستخدمة للتعيير
- 4- تكون تكاليف وادامة الاجهزة معقدة وغالية الثمن
- 5- تحتاج الى مكان او مختبر اوسع
- 6- تتطلب تريبا ومهارات خاصة

#### وتقسم طرق التحليل الآلي الى ثلاثة اقسام رئيسية هي :

- 1- الطرائق البصرية Optical methods
- 2- الطرائق الكهربائية Electrical methods
- 3- الطرائق الكروماتوغرافية Chromatographic methods

#### العوامل التي بموجبها يتم انتخاب طريقة التحليل

- هناك امور أساسية يجب ان ياخذها الكيميائي بنظر الاعتبار عند البحث عن واحدة او اكثر من هذه الطرق اهمها :
- 1- طبيعة مكونات العينة المطلوب تحليلها
  - 2- الوقت المتاح للتحليل

- 3- التركيز المتوقع للمادة عندما يكون المطلوب ايجاد التركيز
- 4- عدد النماذج التي يطلب تحليلها
- 5- دقة النتائج المطلوبة

### قوانين حساب التركيز في التحليل الكمي الحجمي

#### **طرق التعبير عن التركيز Methods Expressing Concentration**

•التعبير عن التركيز ب g/L ويمثل بالعلاقة الآتية:

$$\text{Conc.} = \frac{\text{wt. (g)}}{V_L} \quad (1)$$

•التعبير عن التركيز ب mg/mL ويمثل بالعلاقة الآتية:

$$\text{Conc.} = \frac{\text{wt. (mg)}}{V_{\text{mL}}} \quad (2)$$

•التعبير عن التركيز ب mg/L أو ماتعرف ب ppm ويمثل بالعلاقة الآتية:

$$\text{Conc.} = \frac{\text{wt. (mg)}}{V_L} \quad (3)$$

•التعبير عن التركيز ب  $\mu\text{g/L}$  أو ماتعرف ب ppb ويمثل بالعلاقة الآتية:

$$\text{Conc.} = \frac{\text{wt.}(\mu\text{g})}{V_L} \quad (4)$$

■ مثال: حضر محلول لكلوريد الصوديوم باذابة 5g منه في 500mL من الماء المقطر، عبر عن تركيز المحلول بـ g/L ، ppm و ppb

$$\text{Conc.}(\text{g/L}) = \frac{\text{wt.}(\text{g})}{V_L}$$

$$\text{Conc.}(\text{g/L}) = \frac{5}{0.5}$$

$$\begin{aligned} &= 10 \text{ g/L} \\ &= 10000 \text{ mg/L} \\ &= 10000 \text{ ppm} \\ &= 10^7 \mu\text{g/L} \\ &= 10^7 \text{ ppb} \end{aligned}$$

## المولارية (M) Molarity

$$m = \frac{\text{wt.}(\text{g})}{\text{Mo.wt}} \times \frac{1000}{\text{wt.of solv.}(\text{g})}$$

مثال: احسب التركيز المولاري لـ 4g من NaOH مذاب في 500mL من المحلول 1-mole .Mo.wt.= 40 g

$$M = \frac{4}{40} \times \frac{1000}{500}$$

العيارية Normality ( N)

$$N = \frac{\text{wt. (g)}}{\text{eq. wt}} \times \frac{1000}{V_{\text{mL}}} \quad (15)$$

مثال: احسب عيارية محلول HCl الذي يحتوي على  
**4.01 g/L**

$$N = \frac{\text{wt. (g)}}{\text{eq. wt.}} \times \frac{1}{V_L}$$

$$N = \frac{4.01}{36.45} \times \frac{1}{1} \\ = 0.11$$

## طرق التحليل الآلي

تقدر المادة بقياس بعض من خواصها الفيزيائية أو الكيميائية مثل الكثافة واللون ومعامل الانكسار والتوصيلة الكهربائية والتغيرلت الحرارية والكهربائية .....الخ. وتعتمد هذه الطرق أساساً على القياسات الآتية :

### 1. انبعاث الطاقة الضوئية

يتضمن هذا القياس إثارة المادة إلى مستويات عالية من الطاقة بالطاقة الضوئية أو الكهربائية ثم رجوعها إلى مستوى طاقة منخفض فينبعث منها من الطاقة الممتصة وتكون مقياساً لكمية المادة وذلك بواسطة الطرق الآتية :

- طرق تسجيل الطيف الانبعاثي، حيث تثار المادة باستخدام القوس الكهربائي.
- المطياف الفوتومتري باللهب، حيث تثار المادة باستخدام أنواع مختلفة من اللهب وبعد رجوع المادة إلى حافة طاقة منخفضة تقاس كمية الضوء المنبعثة.
- وميض الأشعة السينية حيث تثار المادة بأشعة سينية ذات طول موجي معين وبعد رجوعها إلى حالة طاقة منخفضة تقاس الأشعة المنبعثة وهي التي تقوم بتمييز العنصر .

### 2. امتصاص الطاقة الضوئية

ويتضمن قياس كمية الطاقة الضوئية عند طول موجة معينة تمتصها المادة المراد تحليلها، ولهذا يمكن استخدام مايلي:

- أ - الطرق الطيفية اللونية.
- ب - الطرق الطيفية في المنطقة فوق البنفسجية.
- ج- الطرق الطيفية في المنطقة تحت الحمراء.
- د - طريقة الأشعة السينية.
- هـ- الرنين النووي المغناطيسي: تتضمن هذه الطريقة التفاعل بين موجات الراديو وأنوية الذرات التي تكون في مجال مغناطيسي.

### 3 . الطرق الكهربائية

أ - التحليل بطريقة التوصيل الكهربائي حيث يقاس التغير في معامل التوصيل الكهربائي لمحلول النموذج.

ب - التحليل بقياس فرق الجهد حيث يقاس الجهد الكهربائي المتغير في أثناء التفاعل عند وضع القطب في المحلول ويمكن معرفة انتهاء التفاعل ومن ثم يمكن حساب تركيز المواد المتفاعلة.

ج- التحليل بقياس الكمية الكهربائية حيث تقاس الكمية الكهربائية بالكولوم اللازمة لإكمال التفاعل الكهروكيميائي.

### 4. التحليل الكروماتوجرافي

يعتمد هذا النوع من التحليل على اختلاف المواد بعضها عن بعض في ميلها للأمتزاز أو التجزئة أو التبادل خلال سطح مغلف بمذيب مناسب أو خلال مادة كيميائية ومن ثم يمكن أن تنفصل تلك المواد ، وتنقسم طرق التحليل الكروماتوجرافي إلى :

1. كروماتوجرافيا الادمصاص: ويقصد به التحليل الكروماتوجرافي عن طريق الأدمصاص على السطح.

2. كروماتوجرافيا التبادل الأيوني : ويقصد به التحليل الكروماتوجرافي عن طريق تبادل الأيونات بين مادة التقدير وبين أيونات السطح الذي يحدث عملية التبادل وهي مادة كيميائية راتنجية.

3. كروماتوجرافيا التجزئة: ويقصد به التحليل الكروماتوجرافي عن طريق الفصل التجزيئي لمخلوط من عدة مواد وتنقسم هذه الطريقة إلى كروماتوجرافيا العمود بالتجزئة ويتم فيها التحليل على عمود معبأ بمادة معينة.
  4. كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة: وفيه يتم التحليل الكروماتوجرافي بالادمصاص أو التوزيع على ألواح زجاجية تنثر عليها مادة مسامية يجرى عليها الفصل والتحليل.
  5. كروماتوجرافيا الغاز: ويتضمن هذا التحليل الكروماتوجرافي باستخدام غاز ناقل يقوم بحمل أبخرة المواد المحللة فيتم اتصال أبخرة هذه المواد تبعاً لدرجات غليانها أي تظهر أولاً المواد ذات درجات الغليان المنخفضة يتبعها المواد ذات درجات الغليان العالية وتخرج هذه الأبخرة لتتصلب إلى الغاز الناقل ومن ثم يمكن فصل هذه المواد عن بعضها وتعيينها ويمكن أيضاً بطريقة كروماتوجرافيا الغاز إجراء التقدير الكمي لهذه المواد المنفصلة.
- طرق أخرى مختلفة

1. التحليل باستخدام البولاروميتر: يقاس مقدار الانحراف الناتج عند مرور الضوء المستقطب خلال المحلول.
2. التحليل بقياس انكسار الضوء: يقاس معامل الانكسار الذي يقوم بتعيين التركيب الكيميائي للخليط.
3. مطياف الكتلة: يمكن بهذه الطريقة قياس النسبة بين شحنة كتلة أيونات مختلفة ناتجة من تكسير جزيئات كبيرة ومنه يمكن إيجاد الوزن الجزيئي والتركيز .
4. التوصيل الحراري: وفيه يقاس التوصيل الحراري ويستدل منه على تركيب المادة.
5. طرق تحليل المواد المشعة: وفيه تشع المادة لتصبح ذات نشاط إشعاعي ثم تعد الأشعة أو الجسيمات المتدفقة منها لغرض تقديرها كميًا.

## اختيار الاطوال الموجية

### المرشحات

هو اداة تسمح بمرور الاشعة لاطوال موجية معينة وتمتص كلياً او جزئياً بقية الاطوال الموجية . هنالك انواع متعددة من المرشحات متعددة للاستعمال اما وحدها او مجتمع لاختيار الاطوال الموجية في اي منطقة من مناطق الطيف , اي من اشعة -x الى منطقة تحت الحمراء.

### موحدات اللون

هو اداة يمكنها عزل واختيار حزم من الاطوال الموجية من مدى طيفي عريض , ويمكن تنظيمها يدوياً او آلياً لاختيار الطول الموجي , يتكون من مادة مشتتة ( مثل الموشور او المحرز) مع استعمال شقين ضيقين ليتم مرور الاشعة الداخلة والاشعة الخارجة من خلالها.

### راسم الطيف

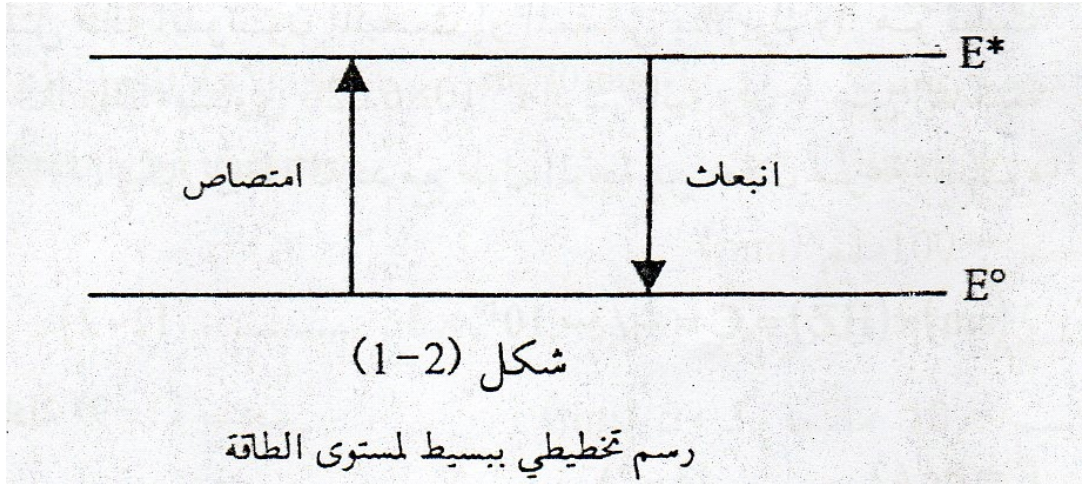
هو جهاز يشبه موحد اللون بعد حذف شق الخروج ليوضع في جهته لوح فوتوغرافي لتسقط الاشعة باطوالها الموجية المتعاقبة عليه وبهذا يتم تسجيل الطيف بأكمله وفي ان واحد على اللوح الفوتوغرافي.

## امتصاص وانبعث الاشعة الكهرومغناطيسية

### Absorption and Emission of Electromagnetic Spectrum

عند امتصاص الطاقة من قبل ذرة او جزيئة تنتقل او تتحرك الذرة او الجزيئة الى حالة ذات طاقة عالية ولكل حالة متهيجة عدد معين من مستويات الطاقة وتكون المستويات متعددة ممكنة من خصائص ذرة او جزيئة معينة كما في الشكل دناه

رسما تخطيطيا بسيطاً لمستويات طاقة ذرة او جزيئة , ويشير الخطان الافقيان الى مستويات طاقة الجسيم وان  $E^{\circ}$  هي الحالة الالكترونية المستقرة ذات الطاقة الواطنة **Electronic ground state** وان  $E^*$  هي الحالة الالكترونية المتهيجة ذات الطاقة عالية **Electronic excited state** . عند اعطاء طاقة على شكل حرارة او ضوء فان للالكترون المقدرة على الانتقال من  $E^{\circ}$  الى  $E^*$ .



بحيث تكون الذرة او الجزيئة . بعد امتصاص هذه الطاقة في حالة متهيجة ويمكن ان يفقد الجسم وهو في حالة تهيج - الزيادة في الطاقة بعدد من العمليات هي :

اولا: يمكن ان يصطدم الجسم الطافي **Energetic particle** مع جزيئات المذيب او اي جزيئات اخرى وتنقل طاقته الى محيط هذه الجزيئات.

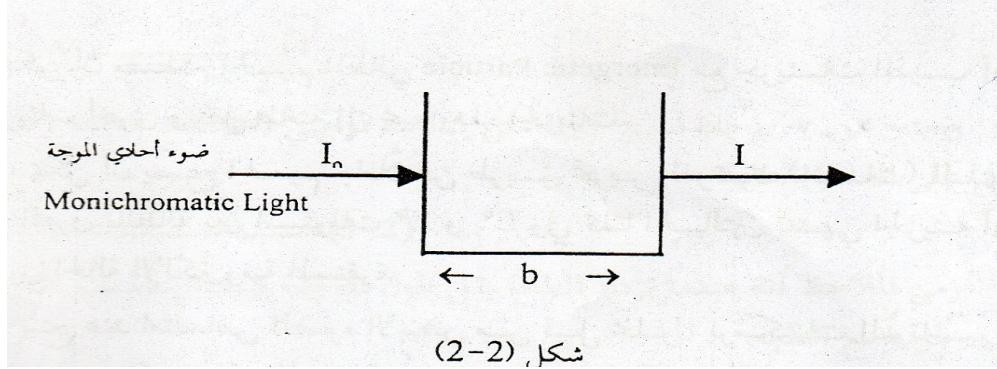
ثانيا: يمكن ان يصبح الجسيم خاملا عن طريق تحرير الفوتون ( انبعث ) الذي يكافئ الفرق بالطاقة بين المستويات  $E^*$  و  $E^{\circ}$  في كلتا الحالتين تنتهي الجزيئة او الذرة الى الحالة الالكترونية المستقرة.

ان حركة او انتقال الالكترون من  $E^{\circ}$  و  $E^*$  ( الامتصاص ) يتطلب اضافة طاقة وان طاقة هذا الانتقال تساوي الفرق بين مستويات الطاقة . اما الانبعث فيكون على عكس هذه الحالة اذ يعود الالكترون من  $E^*$  الى  $E^{\circ}$  ويصاحب هذه العملية انبعث فوتون **photon** وان طاقة الشعاع المنبعث مكافئ الفرق بين  $E^{\circ}$  و  $E^*$



## قانون لامبرت (lamber law)

يدعى هذا القانون بقانون بوكارس ايضا (bouguer's law) وينص على انه في حالة مرور ضوء احادي الموجة خلال محلول ذي تركيز ثابت فان امتصاص المحلول يتناسب بشكل مباشر مع عرض الخلية التي تحتوي عليه النموذج



(مرور شعاع احادي الموجة خلال محلول تركيزه ثابت (c) في خلية عرضها b سم) يبين الشكل اعلاه عملية سقوط الاشعة .

فإذا كان يمثل شدة الشعاع الساقط Incident beam والشدة الشعاع النافذ Transmitted beam  $b$ . عرض الخلية بالسنتيمتر.  $T$  النفاذية Transmittance تساوي

فان قانون لامبرت , حسب التعريف , يعبر عنها بالمعادلة التالية

حيث ان  $A = \text{الامتصاص (absorbanice)}$  و  $a$  ثابت الامتصاص (absorptivity)

## قانون بير (bear's law)

عند مرور ضوء احادي الموجة خلال محلول في خلية ذات عرض ثابت فان الامتصاص من قبل المحلول يتناسب طرديا مع تركيز المحلول ويعبر عن هذا القانون بالمعادلة التالية :

$$A = a.b.c$$

حيث ان  $c$  = تركيز المحلول مول / لتر

## قانون لامبرت - بير

يدعى هذا القانون بقانون لامبرت بير ايضا نتيجة اندماج قانوني بير ولامبرت ويمكن توضيحه بالمعادلة الاتية :-

$$\log = I_0 / I = abc$$

$$A = abc$$

حيث  $A = \text{الامتصاصية (Absorbanice)}$   $a$  = ثابت الامتصاصية  $c$  = تركيز المحلول مول / لتر

$$T = I / I_0$$

حيث  $T$  = النفاذية

$$A = \epsilon bc$$

علما بان (  $\epsilon$  ) هو معامل الامتصاص المولاري (molar absorptivity) وحدة (لتر . او لتر / مول . سم)

مصادر الانحرافات قانون بير

هناك مصادر مسؤلة او التي تسبب مثل هذه الانحرافات هي :-

- 0 **محيط التجربة :** مثل درجة الحرارة والضغط المتذبذب
- 0 **الايخطاء الالية :** تنشأ نتيجة بعض عيوب الالة المستخدمة مثل ضياع الاشعة وقلة استقرارية المصدر الضوئي
- 0 **الانحرافات الكيميائية :** التغيرات في التوازن الكيميائي والاس الهيدروجيني (ph) ووجود كواشف معتمدة.
- 0 **معامل الانكسار النموذج :** يعتمد معامل الامتصاص المولاري على معامل انكسار النموذج وهكذا فان تغيير التركيز يسبب تغيير معامل انكسار المحلول ينتج عند انحراف قانون بير
- 0 **عدم امكانية الحصول على اشعة ضوئية :** احادية الموجة بصورة عملية

صفات المحاليل الملونة التي تقاس بالمطياف الفوتومتري

- 1- ان يكون لون المحلول ذات شدة عالية يسمح بتقدير كميات ضئيلة من المادة المحللة ولا يضمحل بسرعة
  - 2- ان لا يتاثر اللون نسبيا بتغيير الدالة الحامضية (pH) ودرجة الحرارة
  - 3- ن لا يظهر اللون بسرعة كما يجب ان يكون الكاشف الكيميائي ذاته غير ملون او ان لا يعطي امتصاصا شبيها بالمركب الملون
  - 4- ان يكون التفاعل ذا انتقائية عالية
- 0 من المحبذ ان يمتص المحلول الملون بقوة في منطقة الطيف المرئية افضل من امتصاصه في المنطقة فوق البنفسجية وذلك لان هناك عدد كبير من المواد التي من المحتمل ان يتداخل امتصاصها في المنطقة فوق البنفسجية.

## أجهزة الطيف الكهرومغناطيسي

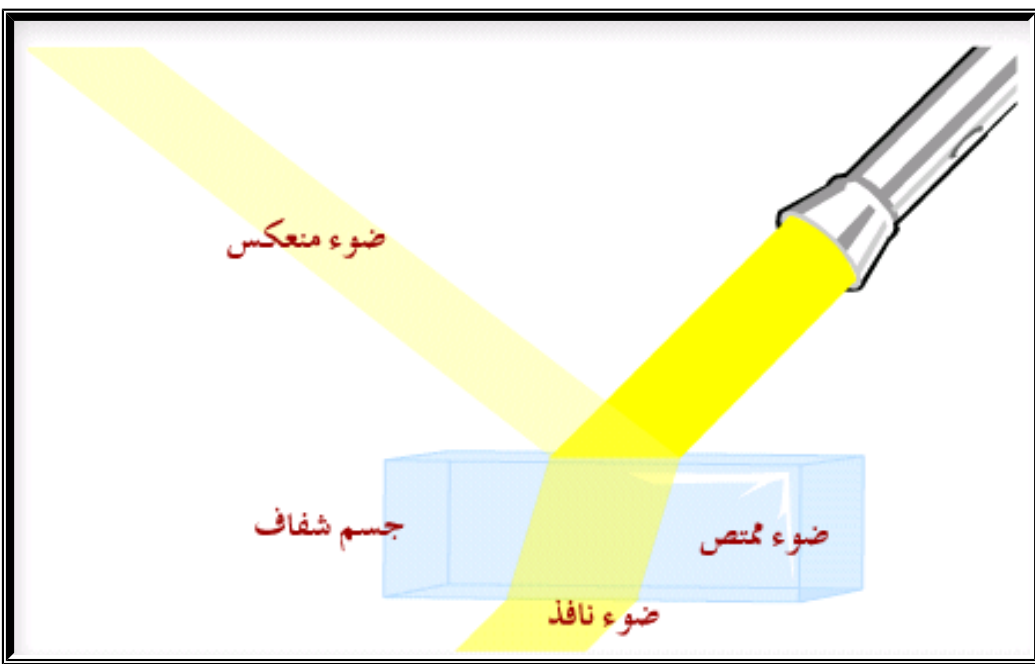
### المطياف (spectrometer)

هو جهاز يستعمل لقياس الخواص الضوئية عبر نطاق معين من طيف الموجات الكهرومغناطيسية بصفة خاصة يقوم بالتحليل الضوئي للتعرف على مكونات المواد ويستعمل المطياف لتكوين تحليل طيفي الذي يظهر في هيئة خطوط ضوئية ملونة نظرا لاختلاف طول الموجة لكل خط عن الآخر ويستخدم التعبير مطياف للتعريف عن الاجهزة التي تقوم بقياس طول موجة الاشعة في نطاق واسع مع طول الموجة من اشعة جاما ذات طول الموجة القصيرة جدا الى منطقة الاشعة السينية الى منطقة الضوء المرئي ذات طول موجة متوسطة الطول , الى نطاق الاشعة تحت الحمراء ذات الموجات الطويلة

### التحليل الطيفي (السيكتروسكوبي) Spectroscopy

هو فرع من الفيزياء والكيمياء يهتم بدراسة التداخلات بين الضوء أو أي إشعاعات كهرومغناطيسية أخرى مثل الموجات اللاسلكية مع المادة . وتحمل الموجات المختلفة كميات مختلفة من الطاقة وتؤدي إلى تداخلات مختلفة مع المادة . ويعتبر فرع التحليل الطيفي أداة قوية للغاية لاكتشاف وتحليل الجزيئات للعديد من الأسباب:  
فهو يمتاز بأنه:

- 1-حساس ولا يتطلب إلا كميات ضئيلة جداً من المادة المطلوب التعرف عليها
  - 2-يمكن تنفيذه على عينات بعيدة جداً ، ولذلك يستخدم في علم الفلك
  - 3-في معظم الأحيان لا يكون متلفاً للعينة محل الاختبار
  - 4-يمكن أن يعطينا معلومات مكانية زمانية
- وعند مرور حزمة ضوئية مكونة من خليط من الموجات في محلول مادة ما فان الضوء الساقط على المادة قد يتوزع في ثلاثة اتجاهات وهي:



ينعكس reflected  
على المادة.  
1- يمتص absorbed  
2- ينفذ transmitted

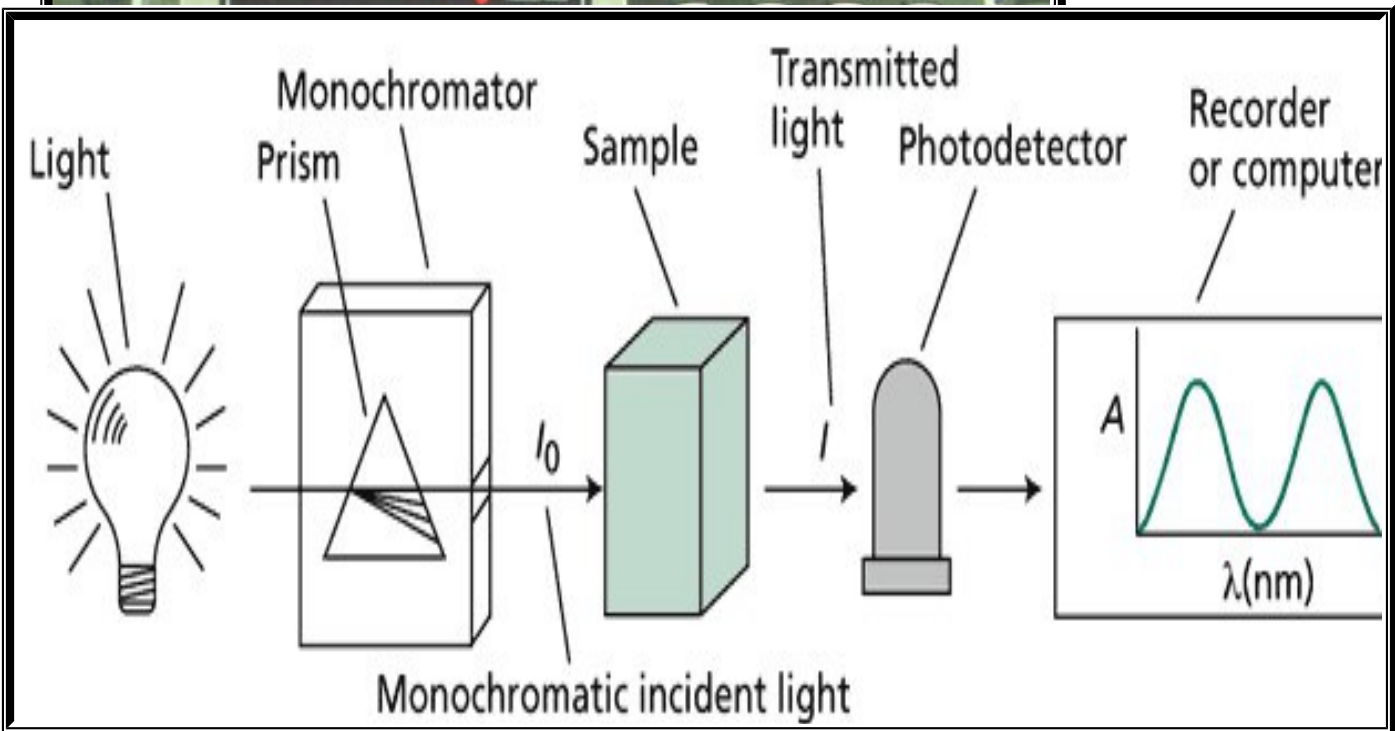
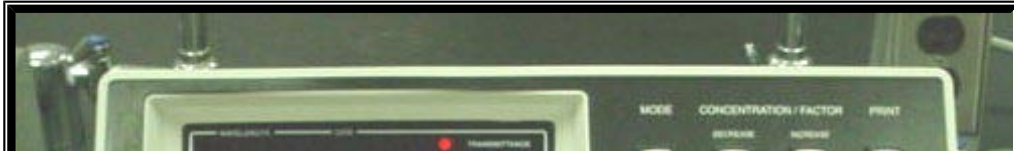
- 3- ونتيجة لامتصاص جزء من الضوء فان المادة تظهر ملونة للعين واللون الظاهر هو اللون المار.
- 4- هذا الجدول يمثل الالوان التي يمكن للعين البشرية رؤيتها.

اللون	الطول الموجي (نانومتر)
احمر	760 - 620
برتقالي	620 - 595
اصفر	595 - 560
اخضر	560 - 500
ازرق	500 - 460
نيلي	460 - 430
بنفسجي	430 - 380

وان سرعة الضوء في الفراغ هي  $3 \times 10^{10}$  سم / ثانية بغض النظر عن الطول الموجي.

### جهاز التحليل الطيفي Spectrophotometer

يستخدم هذا الجهاز في تحليل المواد الكيميائية اي حساب تركيز المركبات داخل العينات وهذا يعتمد على امتصاص جزيئات المركب للضوء ونسبة الضوء الداخل للعينه والضوء الخارج يحدد الامتصاصية للضوء . ويتالف المطياف الاعتيادي البسيط ( spectrophotometer) من مصدر الاشعة ( source of radiation ) والفرق ( mono chromatar ) وخلية النموذج ( cell of sample ) والكاشف (detec)



## تجربة رقم ( 1 )

أسم التجربة تعيين الطول الموجي الاعظم لامتصاص ( $\lambda_{max}$ ) لمحلول

برمنكنات البوتاسيوم (  $KMnO_4$  ) .

الغرض من التجربة :

قياس الطول الموجي لاعظم امتصاص (  $\lambda_{max}$  ) لمحلول برمنكنات البوتاسيوم  
لمدى من الاطوال الموجية يتراوح بين ( 480 – 580 nm ) .

الجزء النظري :

مقياس الفوتوميتر الطيفي spectrophotometer

ان الاجزاء الرئيسية المكونة لجهاز مقياس الامتصاص الكهروضوئي هي مصدر  
الضوء مع مرشح لاعطاء ضوء احادي اللون , خلايا زجاجية للمحاليل او المذيب و خلية  
كهروضونية مبربوطة الى جهاز القياس وعليه يقاس التيار الكهروضوئي الناتج من قبل  
الضوء بعد مروره خلال المذيب او المحلول ويجب اجراء عملية المعايرة **calibration**  
للتأكد من ان جهاز مقياس  
الامتصاص الكهروضوئي يعمل بصورة صحيحة لذا يجب فحصه تحت ظروف مشابهة لظروف  
استخدامه .

يحدث الامتصاص للاشعاع من قبل المادة المار خلالها عندما يكون تردد الاشعاع  
مكافئ للطاقة لايصال النظام الالكتروني للمادة الى مستوى عالي مسموح به حيث يقصد  
بالامتصاص ازالة الترددات معينة من الاشعاع الكهرومغناطيسي خلال نفاذه من طبقة شفافة  
صلبة او سائلة او غازية لقد تبين ان شدة الاشعاع تتناقص كلما كان تركيز المادة المار  
خلالها اعلى اي كلما زاد  
عدد الدقائق الماصة للاشعاع كما عبر عنها القانون الرياضي لعلاقة بير- لامبرت اذ يتناسب  
الامتصاص (  $A$  ) طرديا مع التركيز وكما يأتي :

$$A = \Sigma . C . X$$

حيث ان :

$$A = \text{الامتصاص}$$

$$\Sigma = \text{الامتصاصية المولارية ووحدها (cm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$C = \text{التركيز للمحلول ووحدها (mol/L)}$$

$$X = \text{سمك الخلية ووحدها (cm)}$$

كما يمكن قياس الامتصاص باستخدام العلاقة التالية :

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

حيث أن :

$$I_0 = \text{شدة الاشعاع الساقط}$$

$$I = \text{شدة الاشعاع النافذ}$$

حيث تدعى النسبة  $(I_0 / I)$  بالنفاذية إذ يمكن حساب الامتصاص عن طريق العلاقة التالية :

$$A = - \log T$$

تتضمن الطرق الطيفية **spectrophotometric** تتضمن قياس شدة الضوء الساقط والضوء النافذ عند طول موجي معين باستخدام مكشاف مثل الخلية الضوئية وكما يمكن استخدام طبيعة الامتصاص في التحليل النوعي للمادة الماصة .

#### الاجهزة والمواد الكيميائية

جهاز المطياف **spectrophotometer** , دورق (100ml) , برمنكنات البوتاسيوم , ماصة (10 ml) , ماصة (5ml) .

#### طريقة العمل

1- يحضر محلول مائي لبرمنكنات البوتاسيوم بإذابة (0.0316gm) منه في (100ml) من الماء المقطر ثم يجري سحب (5ml) من المحلول المحضر ويخفف لحد العلامة .

2- يتم تهيئة جهاز المطياف **spectrophotometer** .

3- نملا احدى الخليتين بالماء المقطر اذ يطلق على هذه الخلية اسم خلية بلانك ثم نقوم بتصفير الجهاز وذلك بجعل قيمة الامتصاص تساوي صفرا .

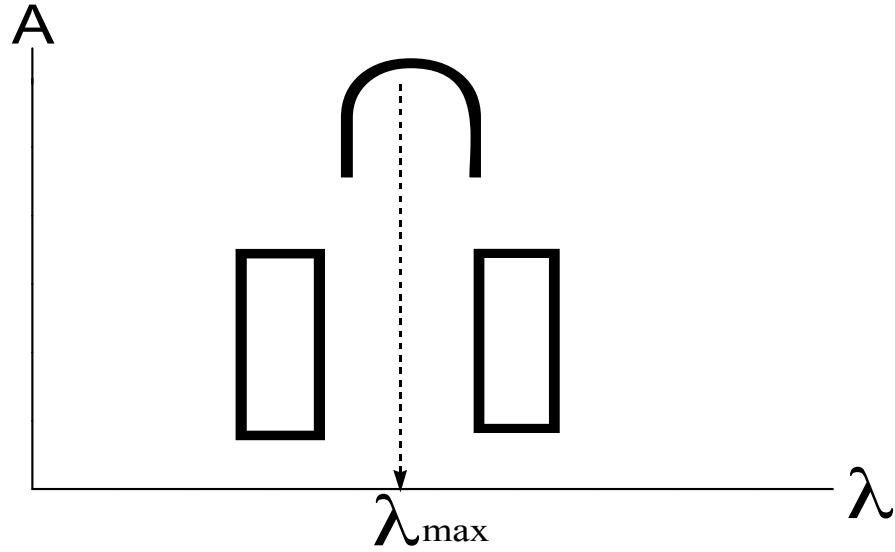
4- نقوم بوضع الخلية الاخرى الحاوية على محلول  $(KMnO_4)$  في الجهاز ونقيس

الامتصاص لذلك المحلول لمدى من الاطوال الموجية يتراوح بين ( 480 – 580

( nm

ينظم جدولا للنتائج برسم العلاقة بين (A) و (  $\lambda$  ) ويتم تعيين (  $\lambda_{max}$  ) من خلال

اعلى قيمة للامتصاص من الرسم البياني :



## رقم التجربة : ( 2 )

اسم التجربة : ايضاح قانون بير - لامبرت

الغرض من التجربة : تطبيق القانون باستخدام برمنكنات البوتاسيوم  $KMnO_4$

الجهاز المستخدم : Spectrophotometer

الجزء النظري

يعتبر قانون بير - لامبرت من اهم القوانين الرياضية التي تتضمن المعالجة الكمية لامتصاص

الطاقة الاشعاعية من قبل المادة فعندما نوجه شعاع احادي اللون **Monochromatic**

شدته ( $I_0$ ) بصورة عمودية على خلية من الزجاج او الكوارتز وبعد مرور مسافة ( $b$ ) خلال

العينة التي تحتوي على ( $N$ ) من الدقائق الماصة للاشعاع تقل شدة الاشعاع النافذ من الجهة

الاخري الى ( $I$ ) حيث ان النقصان في شدة الشعاع المار يتناسب طرديا مع عدد الدقائق

الممتصة الموجودة في المحلول والتي تعترض طريق الشعاع .

ينص قاتون بير-لامبرت على :

ان الزيادة المتتابة في عدد الجزيئات المتماثلة الماصة للاشعاع والواقعة في طريق حزمة

من اشعاع احادي اللون تمتص اجزاء متساوية من الطاقة الاشعاعية التي تمر بها .

يعبر عنه رياضيا بالصيغة التالية :

$$\text{Log } I_0/I = a = \epsilon bc$$

$$A = abc$$

او

حيث ان :

$I_0$  شدة الضوء الساقط على المحلول

$I$  شدة الضوء النافذ

$\epsilon$  ثابت التناسب ويسمى بالامتصاصية المولية

$a$  ثابت التناسب ويسمى بالامتصاصية النوعية

$B$  طول ممر الضوء خلال المحلول

$C$  تركيز المحلول

النسبة  $I/I_0$  تعرف بالنفاذية **Transmittance** ويرمز لها بـ  $T$  .

اما  $\text{Log } I_0/I$  تعرف بالامتصاصية **Absorbance** ويرمز لها بـ  $A$  . نظريا فان

رسم العلاقة بين  $A$  و  $C$  يجب ان تكون علاقة خطية تمر بقطعة الاصل وعمليا وجد ان

العلاقة بين الامتصاص والتركيز يمكن حصول انحراف مع ثبات مسار الاشعاع بما يعني عدم

مطابقة قانون بير او الانحراف عنه وحينئذ تنحرف القيمة الحقيقية انحراف موجبا

وانحراف سالبا .

طريقة العمل

1- يتم تحضير عدد من المحاليل القياسية من مادة برمنكنات البوتاسيوم والتي تركيزها

$0.002m$  وذلك بسحب 1 , 2 , 3 , 4 , 5 ..... مل بواسطة ماصة مدرجة

ووضعها في قنينة حجمية سعة 25 مل ونمل الحجم الى حد العلامة بواسطة الماء .



- 2- نشغل الجهاز ونثبت الطول الموجي عند 520 nm .
- 3- نملا احدى خليتي الجهاز بالماء ونضعها في المكان المخصص ونصفر الجهاز اي نجعل قراءة الامتصاص A مساوية الى الصفر .
- 4- نملا الخلية الثانية بالمحلول الاول المحضر في الخطوة 1 ونضعها في الجهاز ونسجل قيمة A .
- 5- نعيد الخطوة السابقة على المحاليل المحضرة الاخرى .
- 6- نأخذ المجهول ونكمل الحجم الى حد العلامة بواسطة الماء ويتم قياس الامتصاص له عند نفس الطول الموجي ونسجل القراءة .
- 7- نرسم البياني بين قيم الامتصاص A للمحاليل مقابل تركيزها
- 8- نستخرج تركيز المجهول من الرسم البياني

#### الحسابات

يتم حساب تركيز المحاليل المحضرة من خلال العلاقة

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

حيث ان:

C1 تركيز المحلول الاصلي

V1 الحجم المأخوذ من المحلول الاصلي

C2 تركيز المحلول المحضر

V2 حجم المحلول المحضر

ولإيجاد تركيز المجهول (Unknown) نرسم العلاقة بين الامتصاصية عند الطول

الموجي 520 ( A520 ) مقابل التركيز ( C /M )

التركيز	الامتصاصية	

تمرين

س 1 / من خلال استخدام تركيز معين من كلوريد الكوبلت تم قياس الامتصاصية ( ) والطول الموجي ( 0 ) وكانت النتائج كما مبين في الجدول ادناه .  
المطلوب ؟ مستعينا بالرسم البياني للعلاقة بين الطول الموجي والامتصاصية من الجدول ماهو ( )

	380	500	560	630	650	600	500	450
A	0.10	0.18	0.33	0.40	0.34	0.50	0.60	0.68

س 2/ ماهو تركيز المجهول من محلول كلوريد الكوبلت اذا علمت ان امتصاصيته كانت 0.40 مستعينا بالجدول ادناه من خلال رسم العلاقة بين التركيز والامتصاصية للمحلول ؟

الامتصاصية	التركيز g/l	رقم المحلول
0.10	0.5	1
0.18	1.0	2
0.27	1.5	3
0.36	2	4
0.45	2.5	5
0.50	3	6
0.60	3.5	7
0.73	4	8
0.4	المجهول	9

### تجربة رقم (3)

#### فصل الكربوهيدرات باستخدام الطبقة الرقيقة

تستخدم الألواح المطلية بجلاتين السيلكا بنجاح لفصل مزيج من الكربوهيدرات وعملية التظهير لاستغرق سوى 40 دقيقة .

#### المحاليل والكواشف

1- محلول مزيج يحوي كل 1 مل منه على 1ملغم من الكربوهيدرات التالية :

كلوكوز Glucose , فركتوز Fructose , سد كروز  
Sucrose

2- لوحة جاهزه مغطاة بطبقة رقيقة من جلاتين السيلكا .

3- مذيب مكون من المزيج التالي :

4- 9 حجم بيوتانول ( n-butanol ) + 6 حجم حامض الخليك +3حجوم ايثر  
اثيلي + 1حجم ماء .

5- كاشف رش مكون من :

18 حجم ايثانول + 1حجم حامض الكبريتيك + 1حجم من anisaldehyde  
( p-methoxybenzaldehyde )

#### طريقة العمل

إجلب النموذج على شكل قطرة على نقطة مؤشرة على بعد 2سم من احدى نهايتي اللوح  
الجاهزه كما في التجارب السابقة .

2 - يوضع المذيب في قعر الحوض الكروماتوغرافيوبعد ربع ساعة يوضع اللوح الجاهز  
في داخل الحوض بالطريقة المشروحة سابقا .

1- يترك اللوح لمدة 40-50 دقيقة .

2- يرفع اللوح من الحوض ويجفف بدرجة 100م لمدة 5-10 دقائق

3- يرش اللوح بكاشف الرش , حيث تظهر بقع ملونه كالآتي :

Rf	لون البقعة	المركب
0.55	ازرق خفيف	كلوكوز
0.45	بنفسجي	فركتوز
0.31	بنفسجي	سكروز

#### تجربة رقم ( 4 )

اسم التجربة : كروماتوغرافيا الورق **Paper chromatography**

تاريخ اجراء التجربة : 11/2010/ 3

#### الاساس النظري

الكروماتوغرافيا بصورة عامة هي طريقة تستعمل لفصل خليط من المواد الى مكونات نقية اعتمادا على اختلاف ذوبان تلك المواد في مذيب معين وعلى درجة امدصاصها فوق سطح معين والذي قد يكون شريحة من ورق ترشيح او طبقة خفيفة من جلاتين السيلكا او حبيبات ناعمة من الفحم

في هذه التجربة سوف نستعمل شريحة من ورق ترشيح نوع واتمان رقم (1) لفصل خليط من الدلائل **Indicators** الحامضية - القاعدية ذات الالوان البراقة في وسط معلوم رقمه الهيدروجيني **pH** .

ان هذه الطريقة ( كروماتوغرافيا الورق ) تستعمل لفصل المواد والتعرف عليها اذا كانت موجودة بكميات ضئيلة جدا لا تتجاوز مئة مايكروغرام في النموذج الذي يوضع قرب نهاية شريحة من ورق الترشيح وبعدها تغمس هذه النهاية بصورة عامة في مذيب معين حيث سيرفع ذلك المذيب على تلك الشريحة بواسطة الخاصية الشعرية حاملا معه محتويات الى الاعلى الى مسافة تعتمد على درجة ذوبانها في ذلك المذيب وقدرتها على الامتصاص على الشريحة . وسيستمر المذيب في مساره الى اعلى من المسافة التي سارها المذاب فمن قياس المسافة التي سارها المذاب (سم) والمسافة التي سارها المذيب (سم) يمكن حساب قيمة عامل الاعاقة **Rf**

المسافة التي يقطعها المذاب

= **Rf**

المسافة التي يقطعها المذيب

حيث ان لكل مادة معينة قيمة معينة من **Rf** تختلف عنها لمادة اخرى تحت الظروف نفسها لطريقة التحليل

#### المواد والاجهزة المستخدمة

1- المذيب المزيج **Elutig solvent** ويحضر باشباع مادة الكحول البيوتيلي الاعتيادي **Normal Butanol** بمحلول الامونيا المركز .

2- محاليل الكواشف التالية

- صبغة المثل البرتقالي

- صبغة الفينولفثالين

- صبغة البرموثامول الازرق

- صبغة الفينول الاحمر

3- شرائح ورق الترشيح

4- انابيب اختبار

5- مسطرة

طريقة العمل

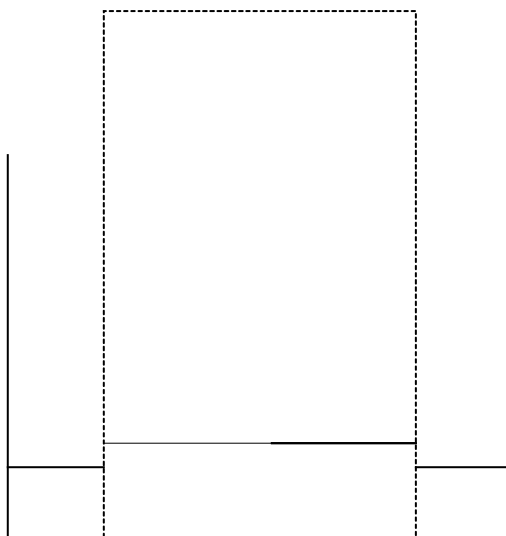
- 1- حضر ورقة ترشيح قياس  $5 \times 10$  سم
- 2- ضع خطا بواسطة قلم الرصاص على مسافة 2 سم من احد نهايتي الشريحة
- 3- ضع قطرة من الدلائل اعلاه بواسطة الانبوبة الشعرية على خط قلم الرصاص بحث لا تتجاوز القطرة اسم واتركها فترة حتى تجف او باستخدام مجفف ( الشسوار)
- 4- ضع المذيب ( المزيج ) 50 مل في بيكر ثم ضع ورقة الترشيح اعلاه دون غمر بقع النماذج في المذيب .
- 5- دع المذيب يرتفع في الشرائح لمدة (10-15) دقيقة
- 6- ارفع الشريحة واشتر بقلم الرصاص الى نهاية صعود المذيب والبقع
- 7- قس المسافة التي قطعها المذيب والمسافة التي قطعها ( كل نموذج ) والدلائل المستخدمة
- 8- ثم احسب قيمة  $R_f$  لكل من الدلائل اعلاه

#### ملاحظات

- تظهير البقع بواسطة بخار الامونيا في الوسط القاعدي او حامض  $HCl$  في الوسط الحامضي
- بعض الالوان قد يفتح لونها بسرعة مثل دليل الفينولفثالين وعليه يتوجب والحالة هذه سرعة قياس المسافة حال ظهور اللون
- في حالة تداخل الالوان على بعضها في محلول ما ممكن التعرف على محتويات ذلك المجهول في اختلاف اللون في الوسط الحامضي عنه في الوسط القاعدي

#### الحسابات

ت	المادة	المسافة التي قطعها المذيب	المسافة التي قطعتها المادة	$R_f$	اللون في الوسط القاعدي الامونيا	اللون في الوسط الحامضي $HCl$
1						
2						
3						
4						
المجهول						



## تجربة رقم (5)

### تحاليل اللهب ( Flame Photometry ) :

تدرس طرق الإنبعاث الذري للعناصر التي تثار بواسطة اللهب بصورة منفصلة عن تحاليل الإنبعاث الذري الأخرى . وقد وجد أن إستعمال اللهب للإثارة مفيد في تحاليل الفلزات القلوية والفلزات القلوية الأرضية ( alkali and alkaline earth elements ) وعدد قليل من الفلزات الأخرى .

هذا وينبغي أن تكون درجة حرارة اللهب أعلى في الإنبعاث الذري منها في حالة الإمتصاص الذري حيث أن الجزء الأكبر من الذرات المتبخرة ينبغي أن يكون في الحالة المثارة وليس في الحالة الذرية فقط . لكن الإرتفاع الكبير في درجة الحرارة قد يسبب تحول بعض الذرات إلى أيونات . ويستعمل في تحاليل الإنبعاث الذري الموقد كامل الإستهلاك ( total consumption burner ) حيث تنفث العينة في اللهب إما بواسطة الغاز المحترق أو الغاز المساعد على الإحتراق دون مزج الغازات مسبقاً . واللهب الناتج يركز الإنبعاث في مساحة صغيرة جداً .

ويمكن إستعمال الأستيلين المحروق بالأكسجين إلى جانب أنواع اللهب الأخرى المستخدمة . وتتناسب شدة الشعاع المنبعث عند طول موجة مميزة لعنصر ما مع تركيز ذلك العنصر .

ويجري تصحيح في البداية للإنبعاث الناتج عن اللهب وللضوء المشتت عند المنشور ( back ground correction ) . وبالإمكان أن تسبب العناصر الأخرى الموجودة في العينة تداخلاً حيث أن كل عنصر يعطي طيفاً يغطي مجالاً واسعاً . بالإضافة إلى إمكانية وجود بعض التأثيرات المتبادلة للمكونات ( specific interaction ) التي ربما تزيد أو تنقص من شدة الشعاع المنبعث . ويمكن التغلب على هذه الصعوبة بإضافة كمية كبيرة من المادة التي تسبب التداخل قبل التحليل فمثلاً تحاليل المياة الطبيعية الحاوية على الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم والماغنيسيوم يتداخل في تحليل كل عنصر فيها وجود العناصر

الثلاثة الأخرى ويلغى هذا التأثير باستعمال منظم شدة الإشعاع ( radiation buffer ) . فعند تقدير الصوديوم يضاف ل 25 ميليلتر من محلول العينة والمحاليل القياسية للصوديوم 1 ميليلتر من محلول مشبع بكلوريد البوتاسيوم والكالسيوم والماغنيسيوم ثم تؤخذ القراءات والتغير البسيط في تركيز الأيونات المتداخلة يمكن إهماله بالمقارنة للكمية الكبيرة المضافة . وكذلك عند تقدير البوتاسيوم يضاف ل 25 ميليلتر من العينة والمحاليل القياسية للبوتاسيوم 1 ميليلتر من محلول مشبع بكلوريد الصوديوم والكالسيوم والماغنيسيوم . وهكذا في حال تقدير الكالسيوم والماغنيسيوم . ويمكن بواسطة جهاز الإنبعاث بواسطة اللهب تقدير 1- 2 جزء بالمليون من الصوديوم أو البوتاسيوم و 3- 4 جزء بالمليون من الكالسيوم والحساسية تكون أقل في حالة الماغنيسيوم . كما يمكن إزالة تأثير التداخل بطريقة الإضافة القياسية ( standard addition method ) .

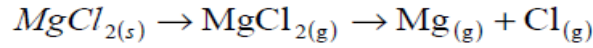


### الانبعاث الذري باللهب

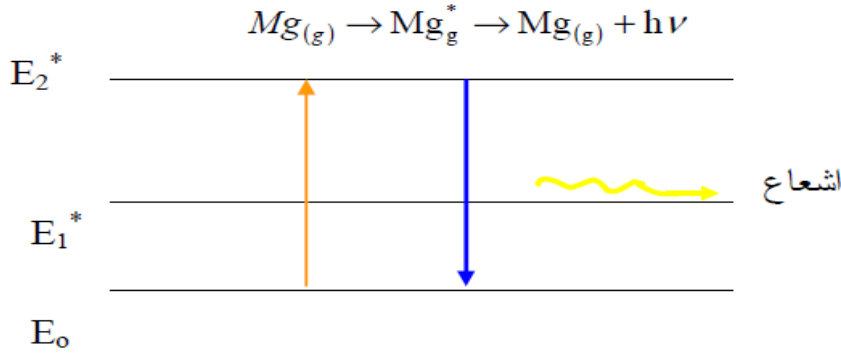
#### تمهيد نظري:

عند تمرير العينة في شكل رذاذ عن طريق المرشة إلى داخل اللهب تحدث الخطوات التالية بتتابع سريع.

- تبخر المذيب أو احتراقه مخلفاً جسيمات صلبة من المركبات المذابة في المحلول.
- تتبخر أو تنصهر الجسيمات الصلبة وتتحول جزئياً إلى ذرات مستقرة في الحالة الغازية كما يلي:



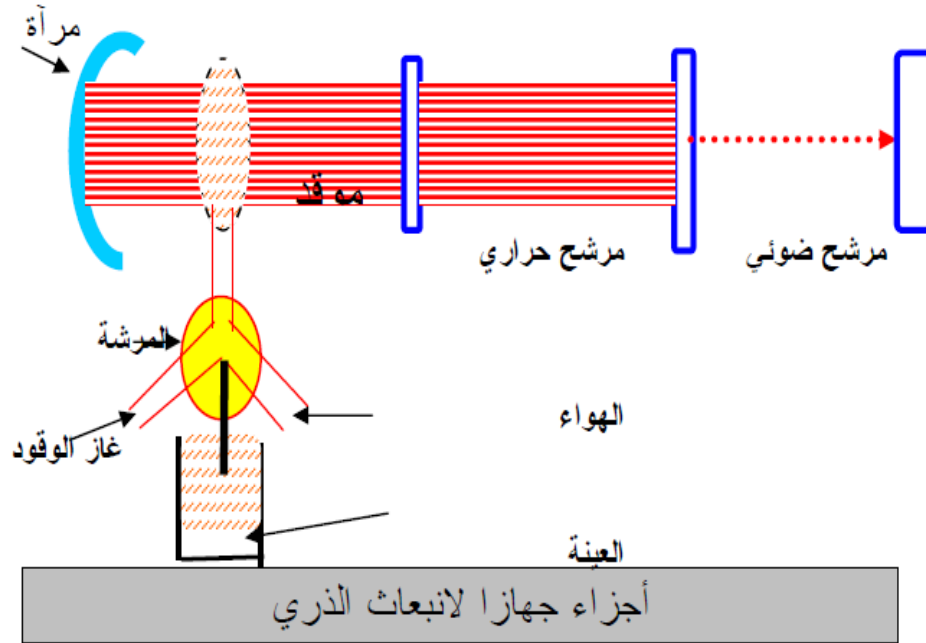
- يُثار جزء قليل جداً من هذه الذرات الحرة المستقرة بواسطة الطاقة الحرارية ولأنها غير مستقرة فإنها تعود بسرعة إلى حالة الاستقرار بفقد طاقتها المكتسبة على هيئة انبعاث أشعة مرئية أو فوق بنفسجية مميزة لكل عنصر كما يلي:



شدة الأشعة المنبعثة تتناسب طردياً مع عدد الذرات وبالتالي مع التركيز

(تحليل كمي).

ويبين الشكل أدناه رسم تخطيطي لجهاز الانبعاث الذري اللهب.



### تحليل الماء باستخدام جهاز الانبعاث الذري.

#### تمهيد نظري:

أهم الأيونات الموجودة في الماء هي الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم وتوجد عناصر أخرى بكميات ضئيلة مثل الماغنيسيوم والليثيوم. تراكيز هذه العناصر في الماء لها أهميتها من الناحية الطبية والصناعية والزراعية. وتكمن أهمية تحليل الماء لتأثيره على خواص التربة وبالتالي على النبات. ويمكن في هذه التجربة تقدير العناصر مثل الصوديوم والبوتاسيوم باستخدام طريقة الانبعاث الذري.

#### المواد الكيميائية المطلوبة:

- 1- كلوريد الصوديوم.
- 2- كلوريد البوتاسيوم.
- 4- الماء المقطر.

#### الأدوات المستخدمة:

- 1- ميزان.
- 2- كأس سعة 100 ml.
- 3- دوارق قياسية سعة 1000 ml.
- 5- دوارق قياسية سعة 100 ml.

#### خطوات العمل:

##### أولاً: تحضير المحاليل القياسية:

1. حضر محلولاً قياسياً تركيزه 1000p.p.m من البوتاسيوم من مادة كلوريد البوتاسيوم في دوارق قياسي سعة 1000 ml.

4. نتائج الانبعاث المقابلة للتراكيز المختلفة للمحاليل القياسية والمجهول في الجدول المرفق.
5. رسم منحني التدرج القياسي بين التركيز والانبعاث.
6. حدد تركيز المجهول من الرسم.
7. جميع ما سبق مع عنصر الصوديوم.

### الامتصاص الذري باللهب

### Atomic Absorption

#### تمهيد نظري:

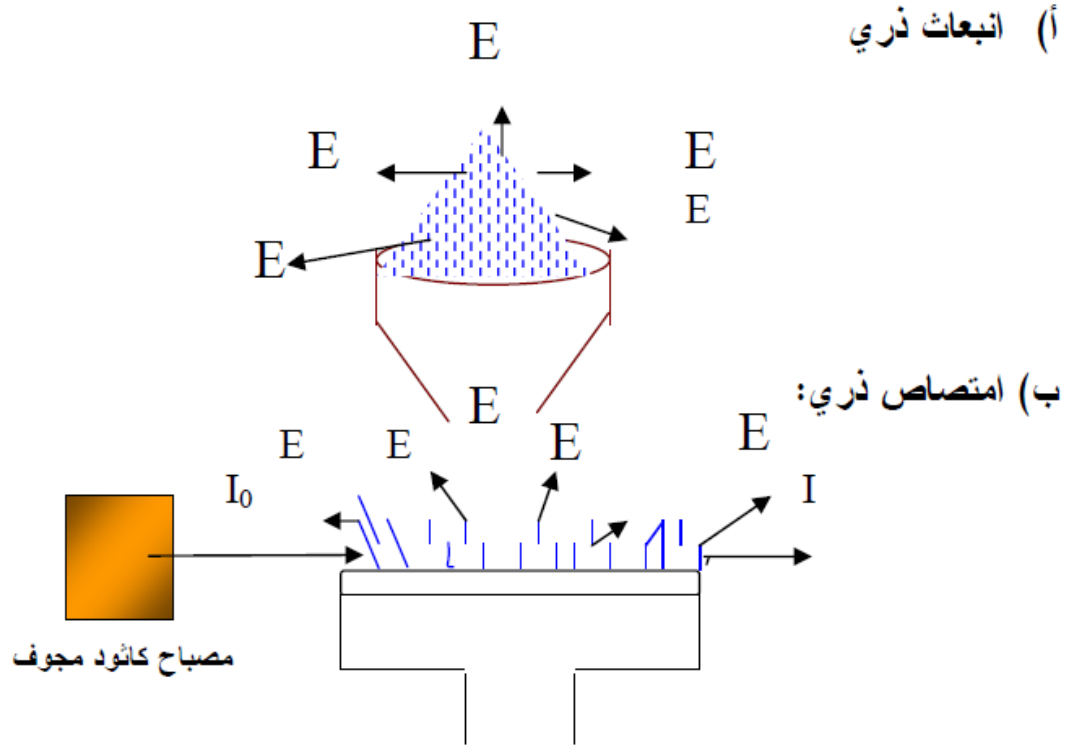
الامتصاص الذري Atomic Absorption والذي يعرف اختصاراً بـ "AA" من الطرق التحليلية المعتمدة على امتصاص أشعة فوق بنفسجية أو مرئية بواسطة ذرات المادة في الحالة الغازية، يتم تحويل العينة إلى ذرات بواسطة بخ محلول العينة إلى اللهب، هذه الذرات المتكونة تمتص أشعة آتية من مصدر مصباح كاثود المجوف.. يعتبر جهاز الامتصاص الذري من أكثر الأجهزة استخداماً في المختبرات في مجال التحليل الطيفي الذري وذلك بسبب البساطة والحساسية العالية التي قد تصل إلى جزء في البليون p.p.b

#### المبدأ:

عند سحب محلول العينة إلى داخل اللهب بواسطة المرشحة atomizer، يتبخر أو يحترق المذيب تاركاً العينة والتي بدورها تتفكك بواسطة الطاقة الحرارية إلى ذرات. الجزء الأكبر من هذه الذرات تكون في حالة الاستقرار، وجزء يسير منها (حوالي 5%) يثار ويبعث أشعة (في شكل خطوط) مميزة للعنصر (طريقة الانبعاث الذري).

أما الذرات المستقرة (حوالي 95%) فتمتص أشعة خاصة بها آتية من مصباح كاثود المجوف (الكاثود مصنوع من المادة المراد تحليلها)

الامتصاص الناتج يتناسب طردياً مع عدد الذرات والذي بدوره يتناسب طردياً مع التركيز، إذاً تحليل كمي. ويمكن تمثيل الطريقتين كما يلي:

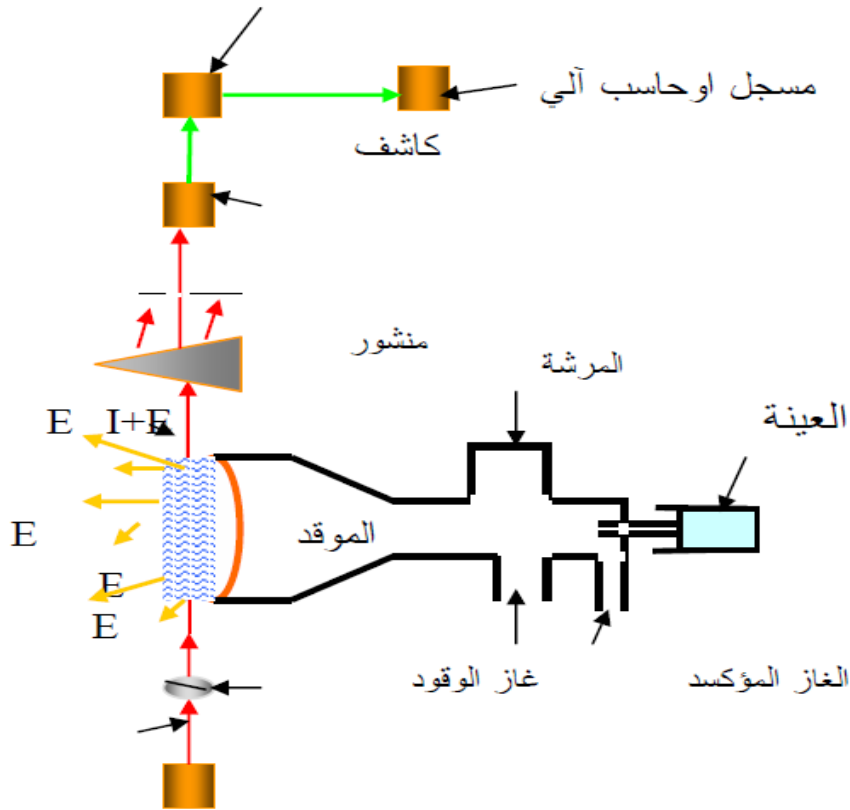


نلاحظ أن الانبعاث يحدث في طريقة الامتصاص الذري ولكن لتفادي هذه الظاهرة والتأكد من أن الامتصاص فقط هو الذي يقاس يتم إخضاع الجهاز إلى عملية

تعديل modulation

مكونات جهاز الامتصاص الذري:

- يتكون الجهاز من الأجزاء الرئيسية التالية كما في الشكل أدناه
- 1-مصدر خطي لإصدار الأشعة، وهذا في العادة عبارة عن المصباح ذي المهبط المجوف.
  - 2-وسيلة لتحويل المادة إلى ذرات حرة، ويتم ذلك عن طريق اللهب أو بالتسخين الكهربائي.
  - 3-موحد طول الموجة، وذلك لفصل خط الرنين المطلوب.
  - 4-مُقَدِّر، ويستخدم عادة الخلية الضوئية المضاعفة، كما تكبر استجابة المقَدِّر بالاستعانة بمكبر، ومن ثم تعرض هذه الاستجابة على آلة عرض مناسبة، والتي قد تكون مسجِّل أو مقياس مدرج أو رقمي مكبر تيار متردد



2. باستخدام قانون التخفيف خفف المحلول الأساسي p.p.m 1000 إلى 100-p.p.m في ورق قياس سعة 1000 ml.

3. باستخدام قانون التخفيف حضر المحاليل القياسية التالية: ( 5, 10, 15, 20, 25 p.p.m) في دوارق قياسية سعة 100 ml وذلك من محلول البوتاسيوم 100 p.p.m.

4. أعد الخطوات السابقة لتحضير الصوديوم من مادة كلوريد الصوديوم.

#### ثانياً: إيجاد تركيز المجهول:

1. ابدأ بتشغيل الجهاز لقياس البوتاسيوم حسب الخطوات المرفقة مع الجهاز.
2. باستخدام المحلول الخالي والمحلل ذي التركيز الأعلى اضبط حساسية الجهاز.
3. ابدأ بقياس الانبعاث للمحاليل القياسية مبتدئاً بالأدنى ثم الأعلى، ثم سجل النتائج في جدول.

4. قس انبعاث المجهول ( ماء الصنبور، ماء الصحة ).

5. كرر الخطوات أعلاه لقياس الصوديوم.

#### النتائج والحسابات:

1. وزن كلوريد البوتاسيوم اللازم لتحضير p.p.m 1000 من البوتاسيوم في ورق قياس سعة 1000 ml.
2. الحجم المأخوذ من المحلول الأساسي p.p.m 1000 لتحضير 100-p.p.m في ورق قياس سعة 1000 ml.
3. الأحجام المأخوذة من المحلول القياسي p.p.m 100 لتحضير المحاليل القياسية التالية ( 5, 10, 15, 20, 25 p.p.m) في دوارق سعة 100 ml.

## تجربة رقم ( 7 )

### Infrared Waves الأشعة تحت الحمراء

تعني كلمة Infra تحت وهذا يعني اننا في منطقة الاشعة تحت الحمراء والتي ترددها اقل من تردد الاشعة الحمراء في الطيف الكهرومغناطيسي المرئي. الاجهزة التي تستخدم الاشعة تحت الحمراء يمكنها الرؤية في الظلام الدامس لأنها تعتمد على الاشعاع الحراري المنطلق من الاجسام. ويسمى الجهاز المستخدم للرؤية الليلية بالبالوميتر Balometers.

يقع طيف الاشعة تحت الحمراء بين الطيف المرئي وطيف اشعة المايكروويف. تغطي الاشعة تحت الحمراء منطقة واسعة من الطيف الكهرومغناطيسي ككل

### وتقسم إلى ثلاثة مناطق وهي على النحو التالي

الاشعة تحت الحمراء القريبة Near infrared وهي الاقرب إلى الاشعة المرئية وبالتحديد اللون الأحمر  
الاشعة تحت الحمراء البعيدة Far infrared وهي التي تكون الاقرب إلى اشعة المايكروويف  
الاشعة تحت الحمراء الوسطى Med infrared وهي التي تقع بين المنطقتين السابقتين

### الأشعة تحت الحمراء

هي أشعة حرارية وتنبعث من كافة الاشياء من حولنا مثل الفرن او المصباح الحراري أو من الاحتكاك أو من تسخين أي جسم وتنبعث كذلك من اجسامنا وهي الاشعة التي تصلنا من الشمس ويشعر الجلد بالدفء عند التعرض إلى اشعة الشمس.  
ولهذا تستخدم الاشعة تحت الحمراء في بعض الاحيان لتسخين الطعام أو الابقاء عليه ساخناً.  
يجب التأكيد على نقطة هامة وهي أن الاشعة تحت الحمراء القريبة لا تعد ساخنة ولا يمكن الشعور بها وهي التي تستخدم في أجهزة الرموكتنترول للتحكم بالاجهزة عن بعد.  
العديد من الاشياء تصدر اشعة تحت الحمراء مثل جسم الانسان والحيوان والنباتات وكذلك الكرة الأرضية والشمس والاجرام السماوية، هذه الاشعة ليتمكن رؤيتها بالعين المجردة وباستخدام اجهزة خاصة تمكن الانسان من الرؤية في الظلام الدامس باستخدام هذه الاشعة.

### تطبيقات الاشعة تحت الحمراء

#### الطب

يستخدم الأطباء الأشعة تحت الحمراء لمعالجة الأمراض الجلدية ولتخفيف الألم التي قد تصيب العضلات. يتم في هذه المعالجة تسليط الاشعة تحت الحمراء على جسم المريض حيث تخترق الجلد وتعمل على تدفئة الجلد بدرجة معينة لتنشيط الدورة الدموية

### الصناعة:

استخدمت الاشعة تحت الحمراء في بعض الافران الخاصة للطلاء الجاف للاسطح مثل الجلد والمعادن والاوراق والاقمشة.



## طيفية الأشعة تحت الحمراء :-

هي قياس شدة امتصاص الأشعة تحت الحمراء في منطقة تحت الحمراء الوسطية " mid-infrared " وهي المنطقة التي يبلغ طول الموجة فيها من

$$(2.5 - 50 \mu m, 4000 - 200 \text{ cm}^{-1})$$

الوحدة المستخدمة في أطياف IR هي  $(\text{cm}^{-1})$

، وهي وحدة تتناسب مع التردد وتساوي عدد الموجات في 1 سم .  
لكن معظم الأوراق التي ترسم عليها الأطياف تُظهر تدريجياً مقابلاً بوحدة طول موجي كانت تستخدم الميكرون ( $\mu$ )

## طرق تعيين أطياف IR

يمكن تعيين أطياف IR بإحدى الطرق التالية :

1- إذابة المركب في مذيب مناسب مثل شريطة أن يكون جافاً نقياً . وفي هذه الحالة تستخدم خلية أخرى فيها مذيب نقي في جهاز يقسم الشعاع إلى قسمين ، فيمر قسم في خلية المحول والقسم الآخر في خلية المذيب . وبهذا تحذف الامتصاصات الخاصة بالمذيب ويسجل الجهاز الامتصاصات الخاصة بالمذاب فقط ..

2- إذا كان المركب سائلاً ، فإنه يوضع دون مذيب على صورة غشاء رقيق في الخلية أو بين قرصين من NaCl . وإذا كان المركب صلباً يتوصل إلى عمل غشاء رقيق بصحنه مع زيت معدني " مخلوط الكانات " تكون امتصاصاته محدودة العدد معروفة المواقع وبعد الصحن التام تفرش المادة بين قرصين من NaCl ويسجل الطيف ...

3- طريقة قرص KBr وهذه الطريقة صالحة للمواد الصلبة ، وفيها يصحن المركب مع قليل من

KBr الجاف ثم يوضع المسحوق في قالب قرصي ويعرض لضغط عالي ، فيتكون قرص رقيق ينتشر المركب فيه خلال بانتظام تقريباً ويسجل الطيف بوضع القرص في حامل ..

ويوضح هذا الجدول ترددات الأطوال الموجية التي تظهر عندها بعض المجموعات الوظيفية الشائعة :

Functional Group	Molecular motion	Wave number ( $\text{cm}^{-1}$ )
alkanes	C-H stretch	2950-2800
	CH <sub>2</sub> bend	1465 ~
	CH <sub>3</sub> bend	1375~
	CH <sub>2</sub> bend (4 or more )	720~

alkenes	CH stretch=	3100-3010
	C=C stretch (isolated)	1690-1630
	C=C stretch (conjugated)	1640-1610
	C-H in –plane bend	1430-1290
	C-H bend (monosubstituted)	910~ & 990~
	C-H bend disubstituted -E	970
alkynes	Acetylenic C-H stretch	3300~
	C ,C triple bond stretch	2150~
	Acetylenic C-H bend	650-600

Functional Group	Molecular Motion	Wave number (cm <sup>-1</sup> )
aromatics	C –H stretch	3020 – 3000
	C=C stretch	~1600 & ~1475
	C – H bend (mono)	770-730 & 715-685
	C – H bend (ortho)	770-735
	C –H bend(meta)	~880&~780&~690
	C –H bend (para)	~3650 or 3400-3300
alcohols	O-H stretch	~3650 or 3400 - 3300
	C – O stretch	1260-1000
Aldehydes	C-H aldehyde stretch	~2850&~2750
	C=O stretch	~1725
ketones	C=O stretch	~1715
	C-C stretch	1300-1100
Carboxylic acids	O-H stretch	3400-2400
	C=O stretch	1730-1700
	C-O stretch	1320-1210
	O-H bend	1440-1400
esters	C=O stretch	1750-1735
	C-C (O) –C stretch (acetates)	1260-1230
	C-C (O) –C stretch (all others)	1210-1160
Acid chlorides	C=O stretch	1810-1775
	C-Cl stretch	730-550

anhydrides	C=O stretch	1830-1800 & 1775-1740
	C-O stretch	1300-900
amines	N-H stretch (1 per N-H bond)	1300-900
	N-H bend	3500-3300
	C-N stretch (alkyl)	1640-1500
	C-N stretch (aryl)	1360-1250
	N-H (oop)	~800

Functional Group	Molecular Motion	Wave number (cm <sup>-1</sup> )
amides	N-H stretch	3500-3180
	C=O stretch	1680-1630
	N-H bend	1640-1550
	N-H (bend (1)	1570-1515
Alkyl halides	C-F stretch	1400-1000
	C-Cl stretch	785-540
	C-Br	650-510
	C-I	600-485
nitriles	C,N triple bond stretch	~2250
Isocyanates	-N=C=O stretch	~2270
Isothiocyanates	-N=C=S stretch	~2125
Imines	R <sub>2</sub> C=N-R stretch	1690-1640
Nitro groups	-NO <sub>2</sub> (aliphatic)	1600-1530 & 1390-1300
	-NO <sub>2</sub> (aromatic)	1550-1490 & 1355-1315
Mercaptans	S-H stretch	~2550
Sulfoxides	S=O stretch	~1050
Sulfones	S=O stretch	~1300 & ~1150
sulfonates	S=O stretch	~1350 & ~11750
	S-O stretch	1000-750
Phosphines	P-H stretch	2320-2270
	PH bend	1090-810
Phosphine oxide	P=O	1210-1140

وسُميت ببصمات الأصابع التي تميّز الشخص عن غيره . فإذا وضع طيفان أحدهما لمركب

معروف والأخر لعينة مجهولة، ووجد أنهما يتطابقان في هذه المنطقة فبالتأكيد ستكون لمركبواحد، ذلك أنه لا يوجد مركبان يتطابق فيهما طيفا IR دون أي فروق .

### جهاز طيف الأشعة تحت الحمراء : Infrared Spectroscopy

هو أحد أجهزة تحاليل الطيف وتستخدم به مرايا محدبة ومقعرة عاكسة على سطحها الأمامي ولهذه المرايا العديد من المميزات فهي ليس لها معامل إنكسار (chromatic aberration) ويمكن صنعها من مواد صلبة وقاسية دون النظر إلى النفوذية الضوئية كما أنه من السهل تثبيتها في الأجهزة .

أما النوافذ الضوئية كالتى تحمي الكشاف (detector) وخلية العينة والمنشور فينبغي أن تصنع من مادة بلورية صلبة تسمح للضوء ذو طول الموجه المعنية بالنفاذ بصورة كاملة . إذا استعمل المنشور كمحدد لطول الموجه فينبغي أن تحم حمايته من الرطوبة مع وضع مجفف ليضمن عدم وصول الرطوبة إليه .

لا يمكن استعمال المحاليل المائية في خلايا العينات ولكن تأثر الخلية بالماء ليس السبب الوحيد في عدم إمكانية استعمال المحاليل المائية فالماء ذاته يمتص الأشعة تحت الحمراء بصورة كبيرة ولذا لا يمكن استعماله كمذيب .

هذا وينبغي أن تحفظ خلايا العينات في مجفف في حالة عدم استعمالها .



### المصادر الضوئية :

إن المصادر الضوئية الأكثر استعمالاً هما مصباح نيرنست المتوهج (Nernst) ومصباح جلوبر المتوهج (Globar) الأول عبارة عن قضيب مكون من أكاسيد الزوركونيوم والسيريوم والثوريوم يسخن كهربائياً إلى درجة حرارة تتراوح بين 1000-1800 درجة مئوية أما الثاني فيتكون من قضيب من كربيد السيليكون (Sintered Silicon Carbide) الي يسخن إلى نفس درجة المصباح الأول . وعند هذه الدرجة المرتفعة يبتث كل

من هذين المصدرين الأشعة تحت الحمراء . وكلا المصدرين يحقق مطلبين هامين في المصدر الضوئي وهما عدمذبذبة الشعاع الضوئي وثبات شدته لفتره طويله . ولكن نجد عملياً أن شدة الأشعة الضوئية ليست هي نفسها عند كل الترددات المستخدمه .

الكشافات :

أكثر الكشافات إستعمالاً في أجهزة الأشعة تحت الحمراء هي مقياس الطاقة الحراريه ( bolometer ) والمزدوج الحراري ( thermocouple ) والمقاوم الحراري ( thermistor ) :

تحضير العينات وأنواع الخلايا المستعمله :

يستعمل طيف إمتصاص الأشعة تحت الحمراء لتعيين هوية المركبات الصلبه والسائله والغازيه ومن الطبيعي أن تعامل العينات بطرق مختلفه تتناسب مع حالة كل منها .

- في العينات الصلبه تسحق ثم تجعل على شكل عجينه مع ماده سائله عاليه اللزوجه مثل زيت البرافين النيوجل ( Nujol ) أو شحم كلورو فلورو كربون ثم توضع كميّه بسيطه من هذه العجينه بين قرصين من بروميد البوتاسيوم أو كلوريد الصوديوم لتكون طبقه رقيقه جداً .

- في العينات السائله فأبسطها هي التي يمكن أن توضع مباشره في خليه من كلوريد الصوديوم أو بروميد البوتاسيوم أو بروميد الثوريوم ثم يسجل طيف إمتصاص الأشعة تحت الحمراء للماده المراد دراستها . وفي الجهاز ثنائي الشعاع تستعمل خليه مماثله تحوي على ماده قياسيه ( reference material ) كالمذيب مثلاً . وينبغي حماية الخلايا من الرطوبه كما ينبغي تجفيف المذيبات العضويه قبل إستعمالها لأن وجود كميات قليله من الماء تؤثر على جدار الخليه مما ينتج عليه أخطاء كبيره وهذه الطريقه مناسبه للتحاليل الكيفيه والكميه . كما يمكن وضع قطره من العينه بين قرصين من بروميد البوتاسيوم أو كلوريد الصوديوم لتكون طبقه رقيقه جداً ويسجل الطيف لها . ولكن هذه الطريقه لاتصلح إذا كانت الماده سريعه التبخر كما أنها لاتصلح للتحليل الكمي .

- في العينات الغازيه توضع في خلايا كبيره غالباً مايكون طولها 10 سم وتصنع نهاياتها من كلوريد الصوديوم أو بروميد البوتاسيوم .

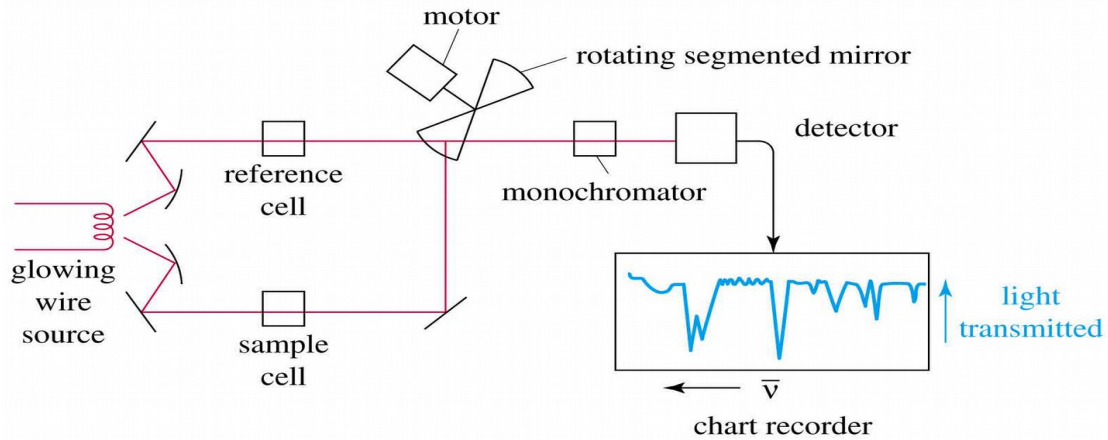
تطبيقات امتصاص الأشعة تحت الحمراء :

هو التحليل الكيفي للكثير من المركبات العضويه في حالتها النقيه أو في مزيج منها . كما أن تردد الشعاع الذي يمتصه جزيء من ماده ما تردد ثابت وهذا يعني إمكانية معرفة وجود ذلك الجزيء إذا عين طيف إمتصاصه . بالإضافة إلى ذلك فإن المجموعات الفعاله (

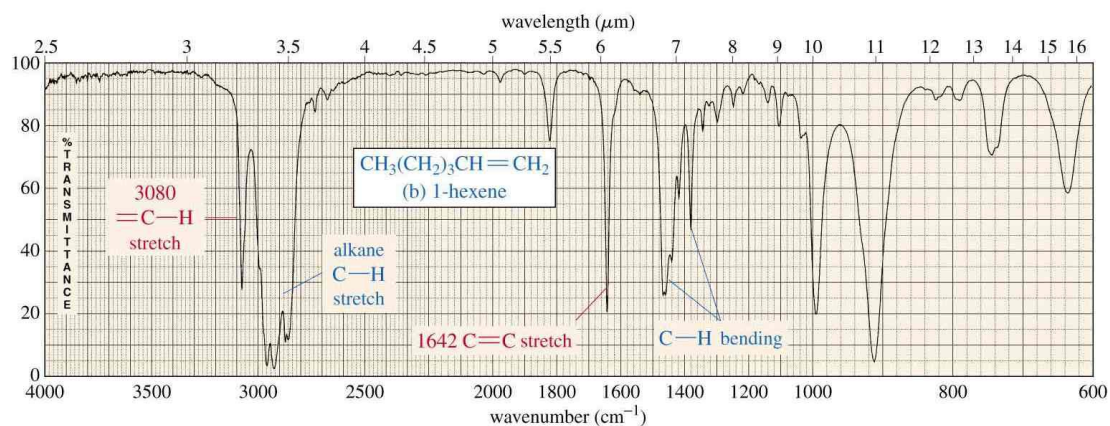
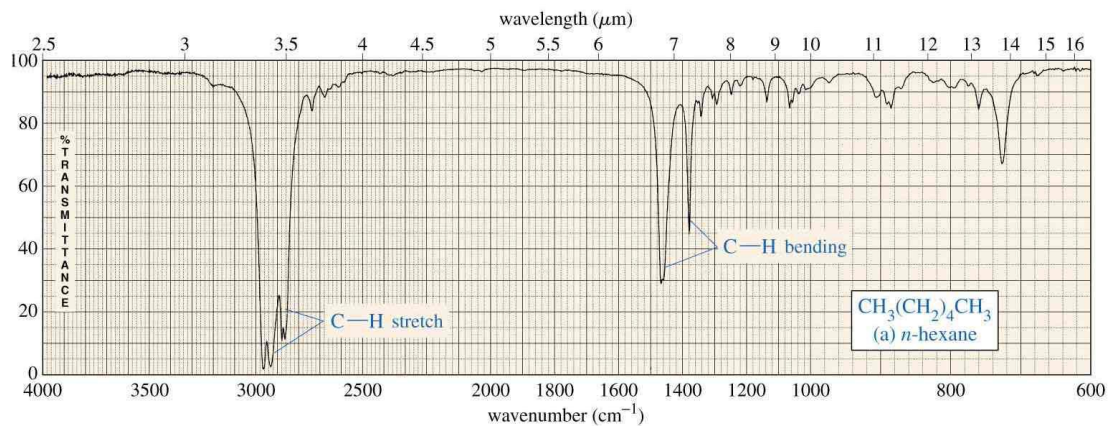
functional groups ) يمكن أن تسلك سلوكاً وكأنها كتل منفصله وتعطي طيف إمتصاص محدد لها . وهذه الحقيقه تمكننا من التعرف على العديد من المجموعات الفعاله المهمه في المركبات العضويه بواسطه مقارنة طيف المركب المجهول بأطياف المجموعات الفعاله .

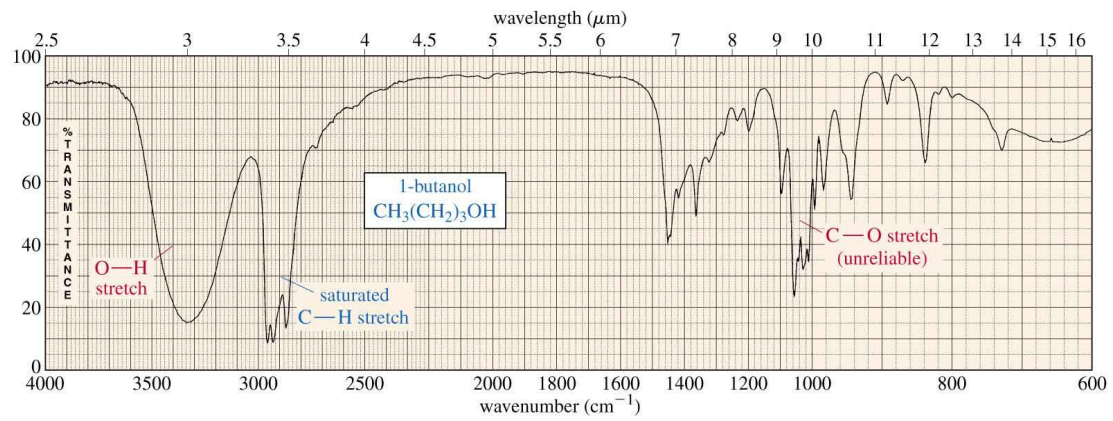
مخطط لجهاز الاشعة تحت الحمراء

Schematic of a dispersive IR absorption spectrometer



الاتي عدد من الامثلة التطبيقية للاشعة تحت الحمراء





الجامعة المستنصرية  
كلية التربية الاساسية  
قسم العلوم / فرع الكيمياء

# كيمياء التحليل الالي العملي

للمرحلة الرابعة  
قسم العلوم – فرع الكيمياء  
للسنة الدراسية 2016 - 2017

مدرس المادة  
م. رحيم جعفر عزيز

