

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 تقديرًا كميًا .

تصنيف الكيمياء التحليلية

يمكن تصنيف الكيمياء التحليلية اعتماداً 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 المخالفات والتعرف عليها عن طريق الفصل وكذلك التعرف على الأسس الحامضية والقاعدية الموجودة في مركب واحد أو مخلوط يتكون من عدة مركبات ويمكن أن يتم ذلك أما باستخدام المواد والمحاليل الكيميائية .

2- التحليل الكمي Quantitative analysis

ويهتم هذا الجزء بالتقدير الكمي للعناصر أو الجذور الحامضية والقاعدية أو المركبات الموجودة في عينة ما وذلك عن طريق تقديرها تقديرًا كميًا .
ويتم تقدير المركب تقديرًا كميًا على صورة المركب بأكمله أو على على صورة أحد أنواع نواتج تفاعله أو 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 فيما فصلها وزنها باستخدام اما مرسبات عضوية او لاعضوية او كهربائية .

2- التحليل الحجمي Volumetric analysis

في هذا الجزء يعتمد في التحليل على تقدير الحجم حيث يمكن تسيح جميع اجزاء معلوم من محلول النموذج مع محلول القياسي (هو ذلك محلول الذي يتكون من اذابة وزن مضبوط من مادة قياسية اولية تتصرف بنقاوى عالية تزيد على 98-99% مستقرة وقابلة للتجميف وزنها 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 تسيخات الحامض والقاعدة وتسيخات الأكسدة والاختزال وتسيخات تموين المعدات .

3- التحليل الآلي **Instrumental analysis**

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

من ميزات طرق التحليل الآلي

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

لكن هذه الطرق تعاني من عدة صعوبات منها :

- 1- تحتاج إلى تعيير **Calibration** أولى
- 2- غالباً ما تكون الدقة النهائية **final accuracy** بحدود (-,+5%)
- 3- تعتمد الحساسية والدقة على مرجع الآلة أو الطرق الكيميائية المستخدمة للتغيير
- 4- تكون تكاليف وادامة الأجهزة معقدة وغالباً الثمن
- 5- تحتاج إلى مكان أو مختبر أوسع
- 6- تتطلب تربياً ومهارات خاصة

وتقسم طرق التحليل الآلي إلى ثلاثة أقسام رئيسية هي :

- 1- الطرق البصرية **Optical methods**
- 2- الطرق الكهربائية **Electrical methods**
- 3- الطرق الكرومتوغرافية **Chromatographic methods**

العوامل التي يموج بها يتم انتخاب طريقة التحليل

هناك أمور أساسية يجب أن يأخذها الكيميائي بنظر الاعتبار عند البحث عن واحدة أو أكثر من هذه الطرق أهمها :

- 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 بـ g/L ويمثل بالعلاقة الآتية:

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

- التعبير عن التركيز بـ mg/mL ويمثل بالعلاقة الآتية:

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

- التعبير عن التركيز بـ mg/L أو ماتعرف بـ ppm ويمثل بالعلاقة الآتية:

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

- التعبير عن التركيز بـ L/g أو ماتعرف بـ μg ويمثل بالعلاقة الآتية:

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

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

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

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

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

المolarية (M) Molarity (M)

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

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

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

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

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 الالي

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

1. انباع 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 الفوتومتر باللهم، حيث تثار المادة باستخدام أنواع مختلفة من اللهم وبعد رجوع المادة إلى حافة طاقة منخفضة تفاصي كمية الضوء المنبعثة.
- وميض الأشعة السينية حيث تثار المادة بأشعه سينية ذات طول موجي معين وبعد رجوعها إلى حالة طاقة منخفضة تفاصي الأشعة المنبعثة وهي التي تقوم بتمييز العنصر .

2. امتصاص الطاقة الضوئية

ويتضمن قياس كمية الطاقة الضوئية عند طول موجه معينة تمتصلها 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 وأنواعية 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 .
- جـ - التحليل بقياس الكمية الكهربائية حيث تفاصي الكمية الكهربائية بالكولوم اللازمة لإكمال التفاعل الكهروكيميائي.

4. التحليل الكروماتوجرافي

يعتمد هذا النوع من التحليل على اختلاف المواد بعضها عن بعض في ميلها للأمتراز 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 الأدمصاص: 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 راتجية.

3. كروماتوجرافيا التجزئة: ويقصد به التحليل الكروماتوجرافي عن طريق الفصل التجزئي 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 بالامتصاص أو التوزيع على الواح زجاجية تنشر عليها مادة مسامية يجري عليها الفصل والتحليل.
5. كروماتوجرافيا الغاز: ويتضمن هذا التحليل الكروماتوجرافي باستخدام غاز ناقل يقوم بحمل أبخرة المواد المحللة فيتتم اتصال أبخرة هذه المواد تبعاً لدرجات غليانها أي تظهر أولاً المواد ذات درجات الغليان المنخفضة يتبعها المواد ذات درجات الغليان العالية وتخرج هذه الأبخرة لتنضم 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 محلول.
 2. التحليل بقياس انكسار الضوء: يقاس معامل الانكسار الذي يقوم بتعيين التركيب الكيميائي للخليل.
 3. مطياف الكتلة: يمكن بهذه الطريقة قياس النسبة بين شحنة كتلة أيونات مختلفة ناتجة من تكسير جزيئات كبيرة ومنه يمكن إيجاد الوزن الجزيئي والتركيب.
 4. التوصيل الحراري: وفيه يقاس التوصيل الحراري ويستدل منه على تركيب المادة.
 5. طرق تحليل المواد المشعة: وفيه تشع المادة المادلة لتصبح ذات نشاط إشعاعي ثم تعد الأشعة أو الجسيمات المتدفقة منها لغرض تقديرها كمياً.

اختيار الاطوال الموجية

المرشحات

هو اداة تسمح بمرور الاشعة لاطوال موجية معينة وتمتص كلها او جزئيا بقية الاطوال الموجية . هناك 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 و اختيار حزم من الاطوال الموجية من مدى طيفي عريض ، ويمكن تنظيمها يدويا او اليا لاختيار الطول الموجي ، يتكون من مادة مشتتة (مثل المنشور او المحرز) مع استعمال شقين ضيقين ليتم مرور الاشعة الداخلة والاشعة الخارجة من خلالها.

راسم الطيف

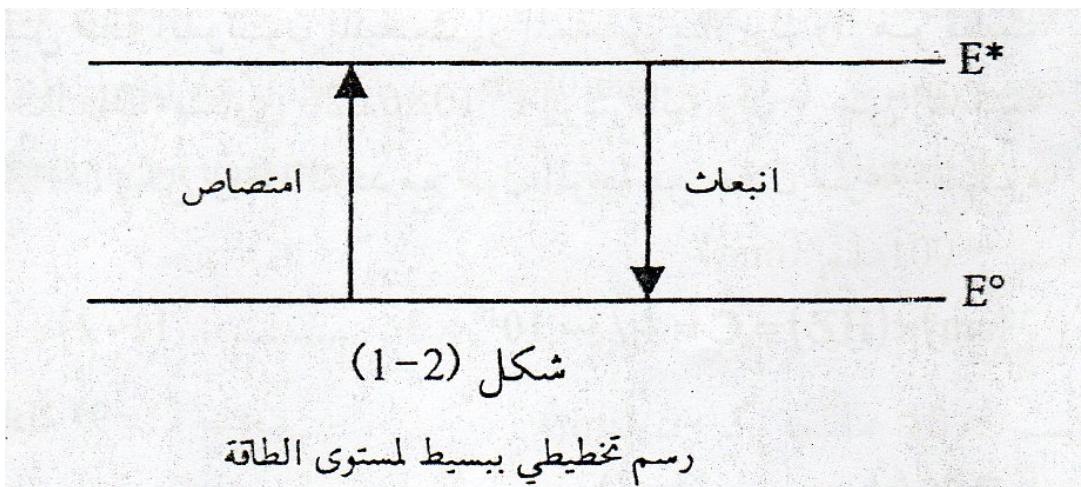
هو جهاز يشبه موحد اللون بعد حذف شق الهروج ليوضع في جهته لوح فوتوغرافي لتسقط الاشعة باطوالها الموجية المتعاقبة عليه وبهذا يتم تسجيل الطيف باكمله وفي ان واحد على اللوح الفوتوغرافي .

امتصاص وانبعاث الاشعة الكهرومغناطيسية

Absorption and Emission of Electromagnetic Spectrum

عند امتصاص الطاقة من قبل ذرة او جزيئه تنتقل او تتحرك الذرة او الجزيئه الى حالة ذات طاقة عاليه وكل حالة متهيجه عدد معين من مستويات الطاقة وتكون المستويات متعددة ممكنه من خصائص ذرة او جزيئه معينة كما في الشكل دناه

رسما تخطيطيا بسيطا لمستويات طاقة ذرة او جزيئه ، ويشير الخطان الافقيان الى مستويات طاقة الجسيم وان E^0 هي الحالة الالكترونية المستقرة ذات الطاقة الواطنية **Electron ground state** وان E^* هي الحالة الالكترونية المتهيجه ذات الطاقة عاليه **Electron excited state** . عند اعطاء طاقة على شكل درارة او ضوء فان لالكترون المقدرة على الانتقال من E^0 الى E^* .



حيث تكون الذرة او الجزيئه . بعد امتصاص هذه الطاقة في حالة متهجنة ويمكن ان يفقد الجسم وهو في حالة تهيج - الزيادة في الطاقة بعدد من العمليات هي :

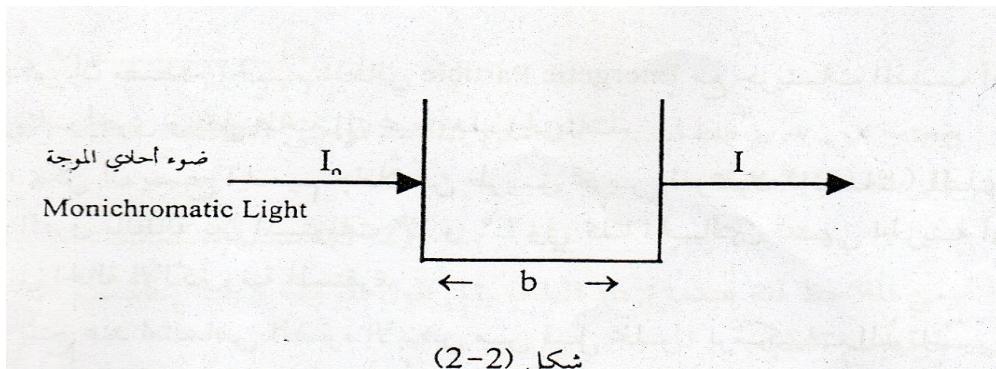
اولا: يمكن ان يصطدم الجسم الطافي **Energetic particle** مع جزيئات المذيب او اي جزيئات اخرى وتنقل طاقته الى محبيط هذه الجزيئات.

ثانيا: يمكن ان يصبح الجسم خاما عن طريق تحرير الفوتون (انبعاث) الذي يكافئ الفرق بالطاقة بين المستويات E^* و E^0 في كلتا الحالتين تنتهي الجزيئه او الذرة الى الحالة الالكترونية المستقرة.

ان حركة او انتقال الالكترون من E^0 و E^* (الامتصاص) يتطلب اضافة طاقة وان طاقة هذ الانتقال تساوي الفرق بين مستويات الطاقة . اما الانبعاث فيكون على عكس هذه الحالة اذ يعود الالكترون من E^* الى E^0 ويصاحب هذه العملية انبعاث فوتون وان طاقة الشعاع المنبعث مكافئ الفرق بين E^0 و E^*

قانون لامبرت Lambert 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 محلول يتناسب بشكل مباشر مع عرض الخلية التي تحتوي عليه النموذج



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

فإذا كان يمثل شدة الشعاع الساقط Incident beam وشدة الشعاع النافذ Transmittance T النفاذية b.transmitted beam تساوي

فإن قانون لامبرت ، حسب التعريف ، يعبر عنها بالمعادلة التالية

حيث ان A = الامتصاص (absorptivity) و a ثابت الامتصاص (absorbanice)

قانون بير (bear's law)

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

$$A = a \cdot b \cdot c$$

حيث ان c = تركيز محلول مول / لتر

قانون لامبرت - بير

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

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

$$A = abc$$

حيث A = الامتصاصية (Absorbanice) a = ثابت الامتصاصية تركيز محلول مول / لتر

T=1 /lo

حيث $T = \text{النغاذه}$

$$A = \epsilon b c$$

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

مصدر الانحرافات قانون بير

هناك مصادر مسؤولة او التي تسبب مثل هذه الاتحرافات هي :-

٤٠ محيط التجربة : مثل درجة الحرارة والضغط المتذبذب

٥٠ **الخطاء الالية**: تنشأ نتيجة بعض عيوب الالة المستخدمة مثل ضياع الاشعة وقلة استقرارية المصدر الضوئي

- **الانحرافات الكيميائية**: التغيرات في التوازن الكيميائي والاس الهيدروجيني (ph) وجود كواشف معتمدة.

معامل الانكسار النموذج : يعتمد معامل الامتصاص المولاري على معامل انكسار النموذج وهكذا فإن تغيير التركيز يسبب تغيير معامل انكسار المحلول ينتج عن انحراف قانون بير

• **عدم امكانية الحصول على اشعة ضوئية : احادية الموجة بصورة عملية**

صفات المحاليل الملونة التي تقامس بالمطياف الفوتومترى

١- ان يكون لون المحلول ذات شدة عالية يسمح بتقدير كميات ضئيلة من المادة محللة ولا يض محلل بسرعة

2- ان لا يتاثر اللون نسبياً 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 ذو انتقائية عالية

٥٠ من المحبذ ان يمتلك المحلول الملون بقوه في منطقة الطيف المرئية افضل من امتصاصه في المنطقة فوق البنفسجية وذلك لأن هناك عدد كبير من المواد التي من المحتمل ان يتداخل امتصاصها في المنطقة فوق البنفسجية.

أجهزة الطيف الكهرومغناطيسية

المطياف (spectrometer)

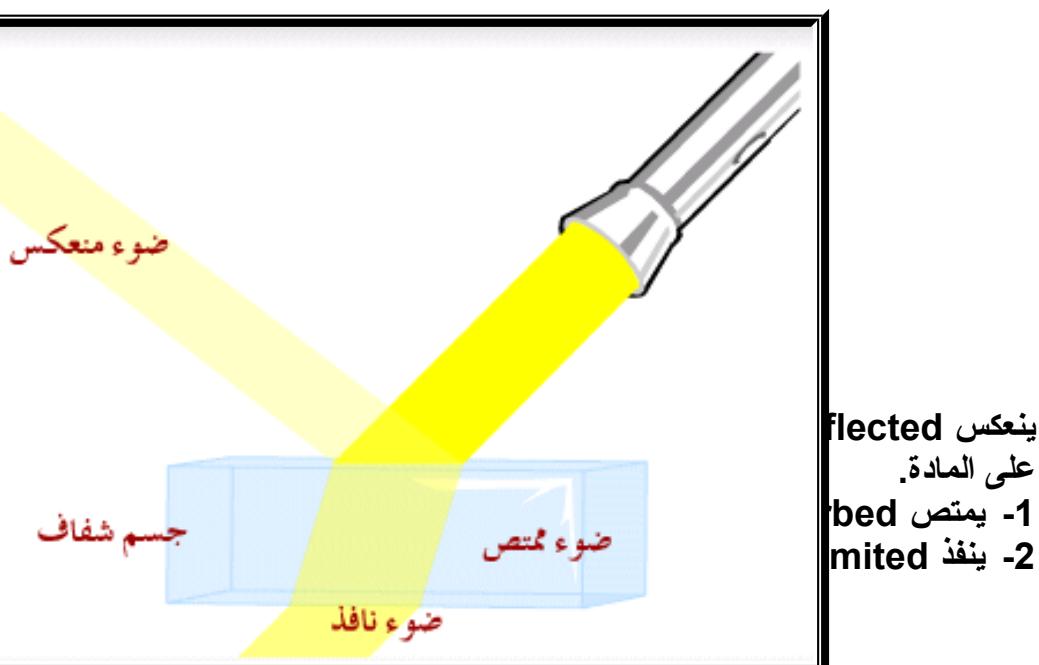
هو جهاز يستعمل لقياس الخواص الضوئية عبر نطاق معين من طيف الموجات الكهرومغناطيسية بصفة خاصة يقوم بالتحليل الضوئي للتعرف على مكونات المواد ويستعمل المطياف لتكوين تحليل طيفي الذي يظهر في هيئة خطوط ضوئية ملونة نظراً لاختلاف طول الموجة لكل خط عن الآخر ويستخدم التعبير مطياف للتعرف عن الأجهزة التي تقوم بقياس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

التحليل الطيفي (السبيكتروس코بي) 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 أداه 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 متماثلاً للعينة محل الاختبار
 - 4- يمكن أن يعطينا معلومات مكانية زمانية
- وعند مرور حزمة ضوئية مكونة من خليط من الموجات في محلول مادة ما فإن الضوء الساقط على المادة قد يتوزع في ثلاثة اتجاهات وهي:



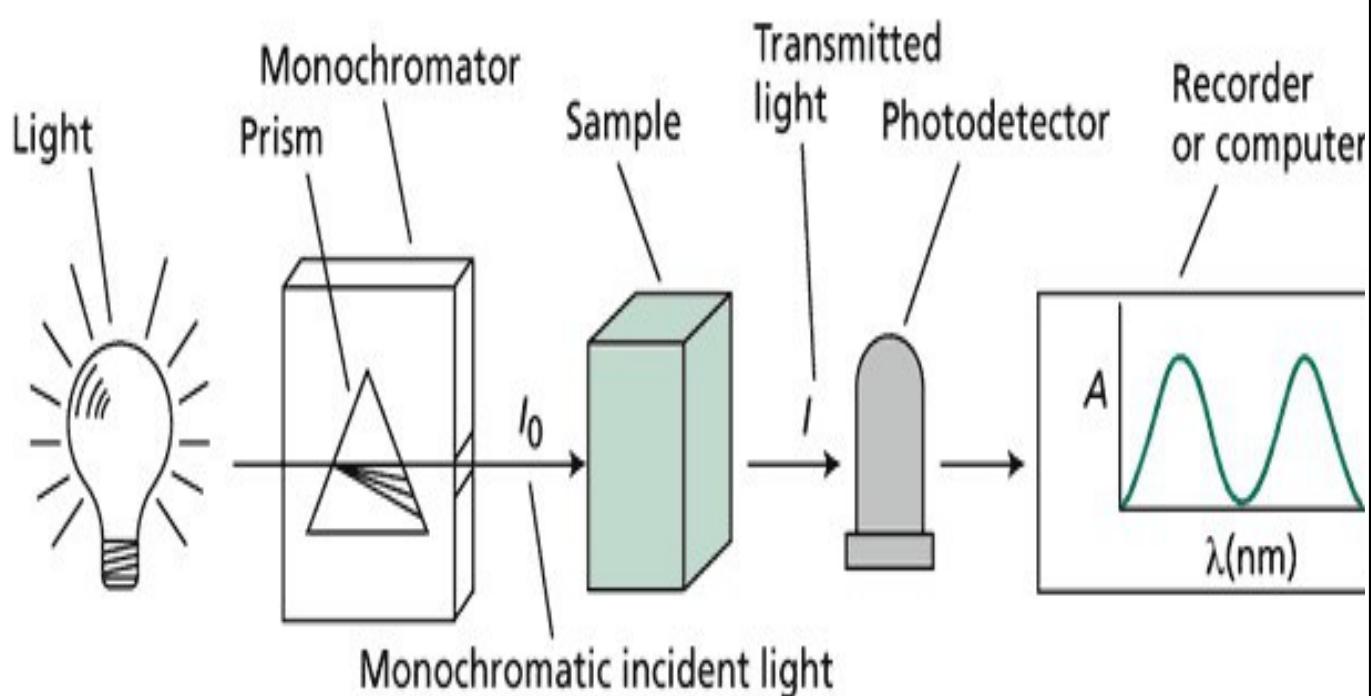
- 3- نتيجة لامتصاص جزء من الضوء فان المادة تظهر ملونة للعين واللون الظاهر هو اللون المار.
- 4- هذا الجدول يمثل الالوان التي يمكن للعين البشرية رؤيتها.

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 3×10^{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 . ويتألف المطياف الاعتيادي البسيط (source of radiation) من مصدر الاشعة (spectrophotometer) والفرق (detec) و الخلية النموذج (cell of sample) (mono chromatar)



تجربة رقم (1)

اسم التجربة تعيين الطول الموجي الاعظم لامتصاص (λ_{max}) لمحول برمكبات البوتاسيوم (KMnO₄) الغرض من التجربة :

قياس الطول الموجي لاعظم امتصاص (λ_{max}) لمحول برمكبات 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 وخلية كهروضوئية مربوطة الى جهاز القياس وعليه يقاس التيار الكهروضوئي الناتج من قبل الضوء بعد مروره خلال المذيب او المحلول ويجب اجراء عملية المعايرة calibration

للتتأكد 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 مكافاً للطاقة لايصال النظام الالكتروني للمادة الى مستوى عالي مسموح به حيث يقصد بالامتصاص ازالة الترددات معينة من الاشعاع الكهرومغناطيسي خلال نفاذة 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 :

$$A = \text{الامتصاص}$$

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

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

$$X = \text{سمك الخلية ووحداتها} \quad (\text{cm})$$

كما يمكن قياس الامتصاص باستخدام العلاقة التالية :

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

حيث ان :

$$I_0 = \text{شدة الاشعاع الساقط}$$

$$I = \text{شدة الاشعاع النافذ}$$

حيث تدعى النسبة (I / I_0) بالنفادية 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 .

الاجهزه والمواد الكيميائية

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

طريقة العمل

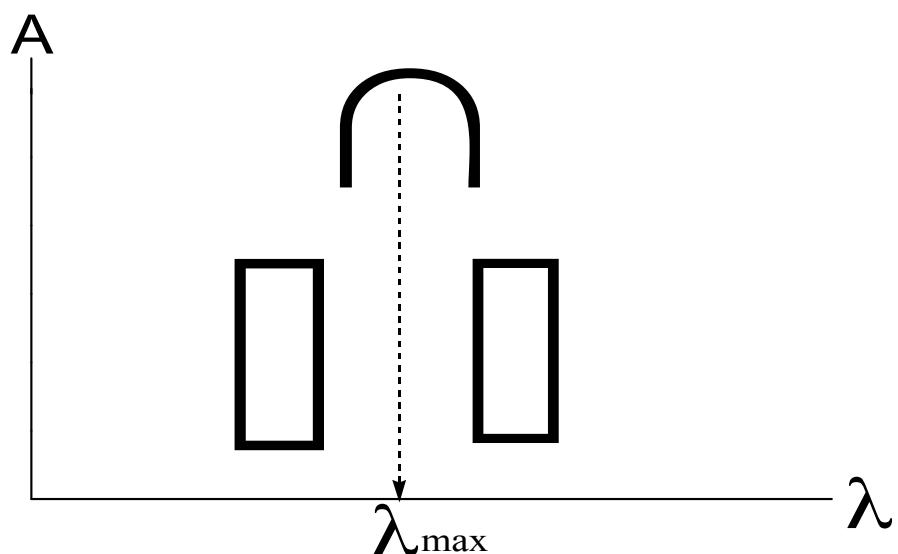
1- يحضر محلول مائي لبرمنكبات البوتاسيوم باذابة (0.0316gm) منه في (100ml) من الماء المقطر ثم يجري سحب (5ml) من محلول المحضر ويحذف لحد العلامة .

2- يتم تهيئة جهاز المطياف spectrophotometer .

3- نملا احدى الخلتين بالماء المقطر اذ يطلق على هذه الخلية اسم خلية بلاك ثم نقوم بتصفير الجهاز وذلك بجعل قيمة الامتصاص تساوي صفراء .

4- نقوم بوضع الخلية الاخرى الحاوية على محلول $(KMnO_4)$ في الجهاز ونقيس الامتصاص لذلك محلول لمدى من الاطوال الموجية يتراوح بين $(480 - 580)$ (nm)

ينظم جدولا للنتائج برسم العلاقة بين (A) و (λ) ويتم تعين (λ_{max}) من خلال اعلى قيمة لامتصاص من الرسم البياني :



رقم التجربة : (2)

اسم التجربة : ايساص قانون بير - لامبرت

الغرض من التجربة : تطبيق القانون باستخدام برمكبات 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 (I₀) بصورة عمودية على خلية من الزجاج او الكوارتز وبعد مرور مسافة (b) خال العينة التي تحتوي على (N) من الدقائق الماصة للاشعاع تقل شدة الاشعاع النافذ من الجهة الاخرى الى (I) حيث ان النقصان في شدة الشعاع المار يتناسب طرديا مع عدد الدقائق الممتصة الموجودة في المحلول والتي تعترض طريق الشعاع .

ينص قانون بير-لامبرت على :

ان الزيادة المتتابعة في عدد الجزيئات المتماثلة الماصة للاشعاع والواقعة في طريق حزمة من اشعاع احادي اللون تتصادم اجزاء متساوية من الطاقة الاشعاعية التي تمر بها .

يعبر عنه رياضيا بالصيغة التالية : $\log \frac{I_0}{I} = a = \epsilon bc$ او

حيث ان :

I₀ شدة الضوء الساقط على المحلول

I شدة الضوء النافذ

Molar Absorptivity ثابت التناوب ويسمى بالامتصاصية المولية

Specific Absorptivity ثابت التناوب ويسمى بالامتصاصية النوعية

B طول ممر الضوء خال المحلول

C تركيز المحلول

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

اما $\log \frac{I_0}{I}$ تعرف بالامتصاصية **Absorbance** ويرمز لها بـ A . نظريا فان

رسم العلاقة بين A و C يجب ان تكون علاقة خطية تمر بقطة الاصل وعمليا وجد ان العلاقة بين الامتصاص والتركيز يمكن حصول انحراف مع ثبات مسار اشعاع بما يعني عدم مطابقة قانون بير او الانحراف عنه وحينئذ تتحرف القيمة الحقيقية انحراف موجبا او انحراف سالبا .

طريقة العمل

1- يتم تحضير عدد من المحاليل القياسية من مادة برمكبات 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 $nm 520$.
- 3- نملا احدى خلبيتي الجهاز بالماء ونضعها في المكان المخصص ونصرف الجهاز اي نجعل قراءة الامتصاص A مساوية الى الصفر .
- 4- نملا الخلية الثانية بال محلول الاول المحضر في الخطوة 1 ونضعها في الجهاز ونسجل قيمة A .
- 5- نعيد الخطوة السابقة على المحاليل المحضرة الاخرى .
- 6- نأخذ المجهول ونكملا 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

$$C1V1 = C2V2$$

حيث ان:

$C1$ تركيز محلول الاصل

$V1$ الحجم المأخوذ من محلول الاصل

$C2$ تركيز محلول المحضر

$V2$ حجم محلول المحضر

ولاجاد تركيز المجهول (Unknown) نرسم العلاقة بين الامتصاصية عند الطول الموجي 520 ($A520$) مقابل التركيز (C / M)

	الامتصاصية	التركيز

تمرين

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

	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 / ما هو تركيز المجهول من محلول كلوريد الكوبالت اذا علمت ان امتصاصيته كانت 0.40 مستعينا بالجدول أدناه من خلال رسم العلاقة بين التركيز والامتصاصية للمحلول ؟

الامتصاصية	التركيز g/l	رقم محلول
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 الكاربوهيدرات باستخدام الطبقة الرقيقة

تستخدم الالوح المطالية بجلatin السيليكا بنجاح لفصل مزيج من الكاربوهيدرات وعملية التظهير لاستغرق سوی 40 دقيقة .

المحاليل والكافاف

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

س كروز , Fructose , كلوکوز Glucose
Sucrose

2- لوحة جاهزه مغطاة بطبقة رقيقة من جلاتين السيليكا .

3- مذيب مكون من المزيج التالي :

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

5- كافاف رش مكون من :

anisaldehyde 18 حجم ايثانول + 1 حجم حامض الكبريتيك + 1 حجم من (

p-methoxybenzaldehyde)

طريقة العمل

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

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

1- يترك اللوح لمدة 40-50 دقيقة .

2- يرفع اللوح من الحوض ويجفف بدرجوا 100م لمندة 10-5 دقائق

3- يرش اللوح بكاشف الرش ، حيث تظهر بقع ملونه كالاتي :

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

تاریخ اجراء التجربة : 11/2010/ 3

الاساس النظري

الクロماتوغرافيا بصورة عامة هي طريقة تستعمل خاصة لفصل خليط من المواد الى مكونات نقية اعتمادا على اختلاف ذوبان تلك المواد في مذيب معين وعلى درجة امتصاصها فوق سطح معين والذي قد يكون شريحة من ورق ترشيح او طبقة خفيفة من جلاتين السيليكا 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 ضئيله جدا لاتتجاوز منه 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 R_f

$$\frac{\text{المسافة التي يقطعها المذاب}}{\text{المسافة التي يقطعها المذيب}} = R_f$$

حيث ان لكل مادة معينة قيمة معينة من R_f تختلف عنها لمادة اخرى تحت الضروف نفسها لطريقة التحليل

المواد والاجهزة المستخدمة

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

- محليل الكواشف التالية
- صبغة المثيل البرتقالى
- صبغة الفينولفثالين
- صبغة البرموثامول الازرق

- صبغة الفينول الاحمر
- 3- شرائح ورق الترشيح
- 4- أنابيب اختبار
- 5- مسطرة
- طريقة العمل**

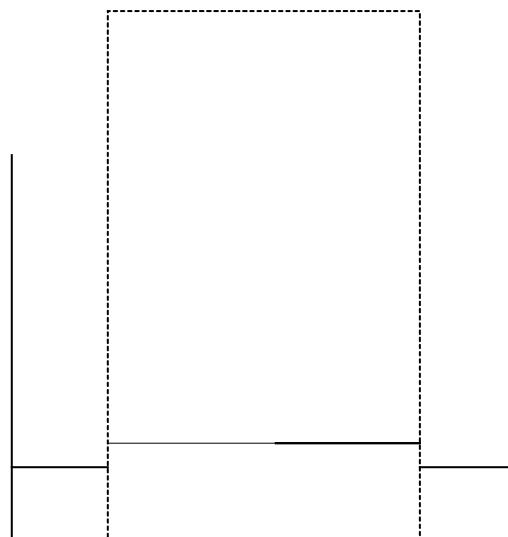
- 1- حضر ورقة ترشيح قياس 5 $10 \times$ سم
- 2- ضع خطأ بواسطة قلم الرصاص على مسافة 2 سم من احد نهايتي الشريحة
- 3- ضع قطرة من الدلائل اعلاه بواسطة الانبوبة الشعرية على خط قلم الرصاص بحث لاتتجاوز القطرة اسم واتركها فترة حتى تجف او باستخدام مجفف (الشسوار)
- 4- ضع المذيب (المزيج) 50 مل في بيكر ثم ضع ورقة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

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



تجربة رقم (5) تحاليل اللهب (Flame Photometry)

تدرس طرق الإباعث الذري للعناصر التي تثار بواسطة اللهب بصورة منفصلة عن تحاليل الإباعث الذري الأخرى . وقد وجد أن استعمال 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 الإباعث الذري منها في حالة الامتصاص الذري حيث أن الجزء الأكبر من الذرات المتاخرة ينبع أن يكون في الحالة المثاره وليس في الحالة الذرية فقط . لكن الإرتفاع الكبير في درجة الحرارة قد يسبب تحول بعض الذرات إلى أيونات . ويستعمل في تحاليل الإباعث الذري الموقد كامل الاستهلاك (total consumption burner) حيث ت النفث العينة في اللهب إما بواسطة الغاز المحترق أو الغاز المساعد على الاحتراق دون مزج الغازات مسبقاً . واللهب الناتج يركز الإباعث في مساحة صغيرة جداً .

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

ويجري تصحيح في البداية للإباعث 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 ويلغي هذا التأثير بإستعمال منظم شدة الإشعاع (radiation buffer) .

فبعد تقدير الصوديوم يضاف ل 25 ميليلتر من محلول العينة والمحاليل القياسية للصوديوم 1 ميليلتر من محلول مشبع بكلوريد البوتاسيوم والكالسيوم والماغنيسيوم ثم تؤخذ القراءات والتغيير 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 ب الكلوريد الصوديوم والكالسيوم والماغنيسيوم . وهذا في حال تقدير الكالسيوم والماغنيسيوم . ويمكن بواسطة جهاز الإباعث بواسطة اللهب تقدير 1- 2 جزء بالمليون من الصوديوم أو البوتاسيوم و 3- 4 جزء بالمليون من الكالسيوم والمحساسية تكون أقل في حالة الماغنيسيوم . كما يمكن إزالة تأثير التداخل بطريقة الإضافة القياسية (standard addition method) .

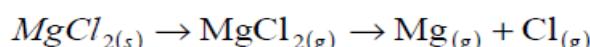
الابعاث الذري باللهم

تمهيد نظري:

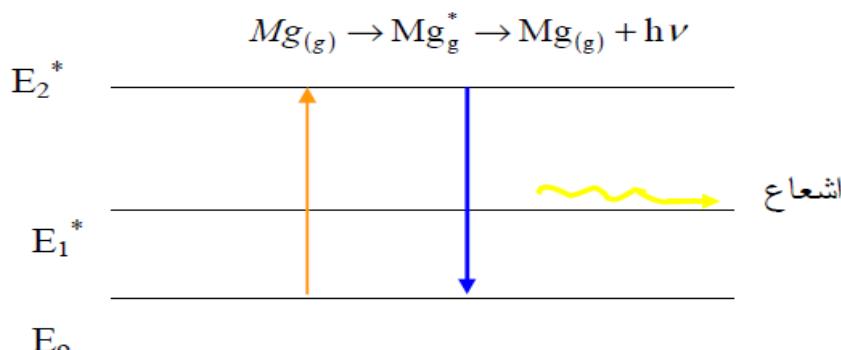
عند تمرير العينة في شكل رذاذ عن طريق المرشة إلى داخل اللهم تحدث الخطوات التالية بتباع سريع.

- تَبَخُّر المذيب أو احتراقه مخلفاً جسيمات صلبة من المركبات المذابة في المحلول.

- تَبَخُّر أو تنصهر الجسيمات الصلبة وتتحول جزئياً إلى ذرات مستقرة في الحالة الغازية كما يلي:

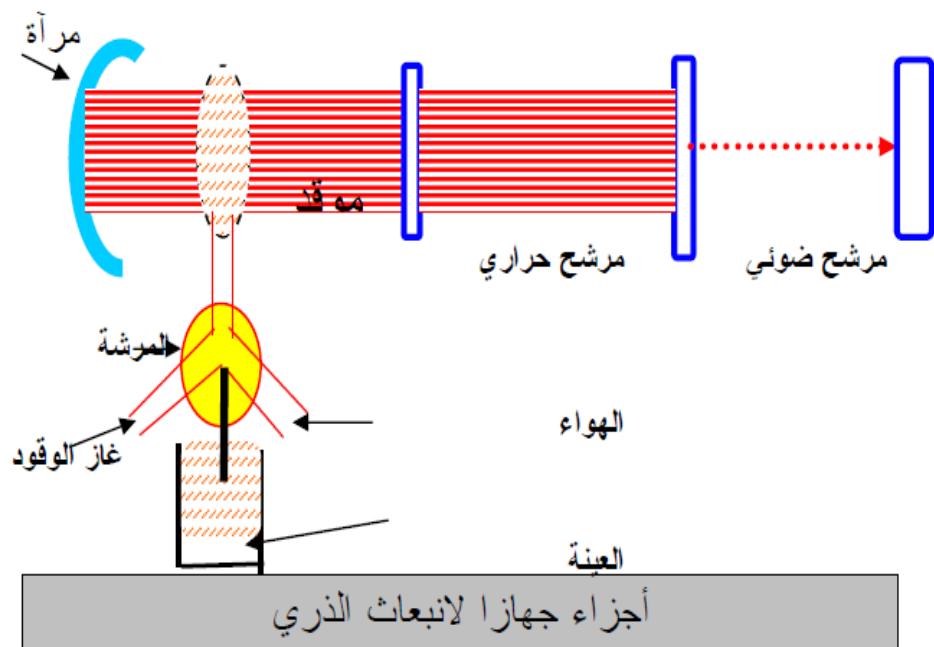


يُثار جزء قليل جداً من هذه الذرات الحرارة المستقرة بواسطة الطاقة الحرارية ولأنها غير مستقرة فإنها تعود بسرعة إلى حالة الاستقرار بفقد طاقتها المكتسبة على هيئة ابعة أشعة مرئية أو فوق بنفسجية مميزة لكل عنصر كما يلي:



شدة الأشعة المنبعثة تتناسب طردياً مع عدد الذرات وبالتالي مع التركيز (تحليل كمي).

ويبين الشكل أدناه رسم تخطيطي لجهاز الانبعاث الذري الالهي.



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. وتكون 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 قياسية سعة 1000 ml.

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

الامتصاص الذري باللهم

Atomic Absorption

تمهيد نظري :

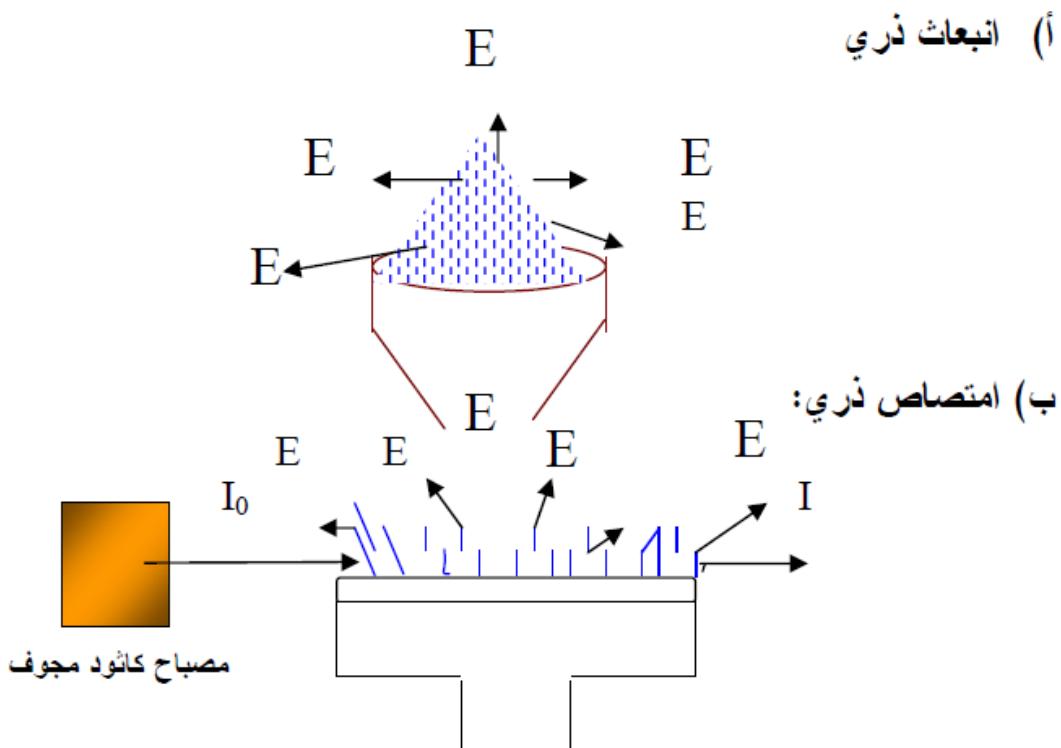
الامتصاص الذري Atomic Absorption والذي يعرف اختصاراً بـ "AA" من الطرق التحليلية المعتمدة على امتصاص أشعة فوق بنفسجية أو مرئية بواسطة ذرات المادة في الحالة الغازية، يتم تحويل العينة إلى ذرات بواسطة بخ محلول العينة إلى اللهم ، هذه الذرات المتكونة تمتص أشعة آتية من مصدر مصباح كاثود المجوف ..يعتبر جهاز الامتصاص 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 اللهم بواسطة المرشة atomizer، يتبخّر أو يحترق المذيب تاركاً العينة والتي بدورها تتفاكم بواسطة الطاقة الحرارية إلى ذرات. الجزء الأكبر من هذه الذرات تكون في حالة الاستقرار، وجزء يسير منها (حوالى 5%) يثار ويعث أشعة (في شكل خطوط) مميزة للعنصر (طريقة الانبعاث الذري).

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

الامتصاص الناتج يتتناسب طردياً مع عدد الذرات والذي بدوره يتتناسب 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

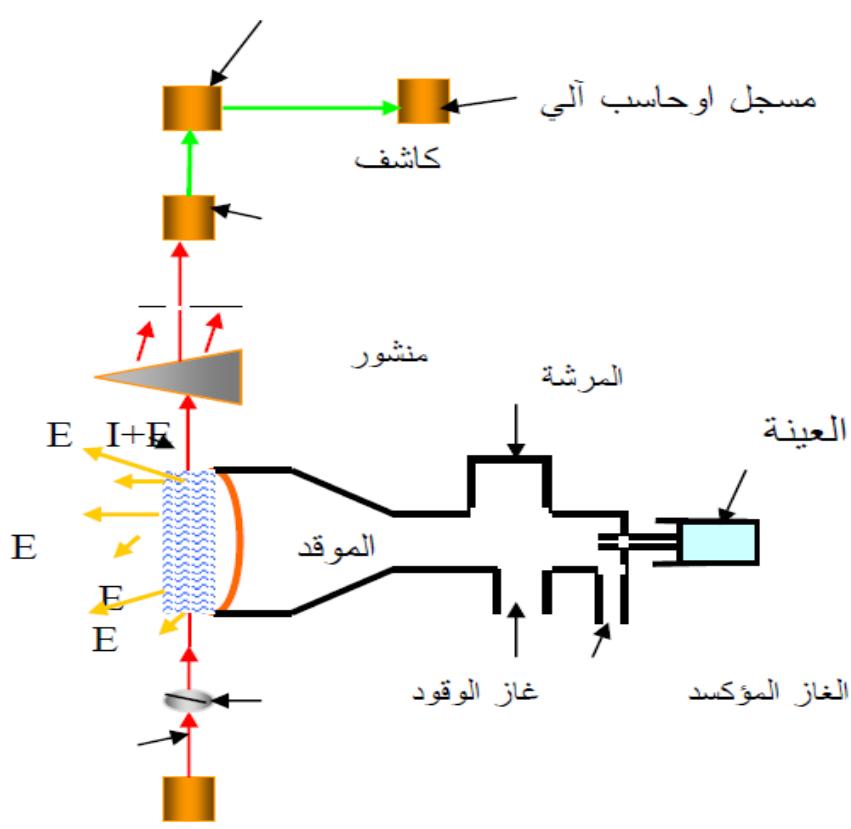
1- مصدر خطى لإصدار الأشعة، وهذا في العادة عبارة عن المصباح ذي المهبّط المجوف.

2- وسيلة لتحويل المادة إلى ذرات حرّة، ويتم ذلك عن طريق اللّهّب أو بالتسخين الكهربائي.

3- موحد طول الموجة، وذلك لفصل خط الرّنين المطلوب.

4- مقدّر، ويستخدم عادة الخلية الضوئية المضاعفة، كما تكّبر استجابة المقدّر بالاستعانة بمكّبر، ومن ثم تعرّض هذه الاستجابة على آلة عرض مناسبة، والتي قد تكون مسجّل أو مقياس مدرج أو رقمي

مكّبر تيار متّرد



2. باستخدام قانون التخفيف خف المحلول الأساسي p.p.m 1000 إلى 100-p.p.m في دورق قياسي سعة 1000 ml.

3. باستخدام قانون التخفيف حضر المحاليل القياسية التالية: (25, 20, 15, 10, 5) في دورق قياسي 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 الحالي والمحلول 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 دورق قياسي سعة 1000 ml.

2. الحجم المأخوذ من المحلول الأساسي p.p.m 1000 لتحضير 100-p.p.m في دورق قياسي 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 دورق سعة 100 ml.

تجربة رقم (7) الأشعة تحت الحمراء Infrared Waves

تعني كلمة **Infra** تحت وهذا يعني اننا في منطقة الاشعة تحت الحمراء والتي ترددتها اقل من تردد الاشعة الحمراء في الطيف الكهرومغناطيسي المرئي. الاجهزه التي تستخدم الاشعة تحت الحمراء يمكنها الرؤيه 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

الأشعة تحت الحمراء القريبة **Near infrared** وهي الأقرب إلى الاشعة المرئية وبالتحديد اللون الأحمر

الأشعة تحت الحمراء البعيد **Far infrared** وهي التي تكون الأقرب إلى اشعة المايكروويف
الأشعة تحت الحمراء الوسطى **Med infrared** وهي التي تقع بين المنطقتين السابقتين

الأشعة تحت الحمراء

هي أشعة حرارية وتتبعت من كافة الاشياء من حولنا مثل الفرن او المصباح الحراري او من الاحتکاك او من تسخين أي جسم وتتبعت 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 او 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 الرمونكترونول للتحكم بالاجهزه عن بعد. العديد من الاشياء تصدر اشعة تحت الحمراء مثل جسم الانسان والحيوان والنباتات وكذلك الكره الأرضية والشمس والاجرام السماوية، هذه الاشعة يمكن 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 ولتحفييف الألم التي قد تصيب العضلات. يتم في هذه المعالجة تسلیط الاشعة تحت الحمراء على جسم المريض حيث تخترق الجلد و تعمل على تدفئة الجلد بدرجة معينة لتنشيط الدورة الدموية

الصناعة:

استخدمت الاشعة تحت الحمراء في بعض الافران الخاصة للطلاء الجاف للاسطح مثل الجلد والمعادن والوراق 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

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

الوحدة المستخدمة في أطيف IR هي cm^{-1} ، وهي وحدة تتناسب مع التردد وتساوي عدد الموجات في 1 سم . لكن معظم الأوراق التي ترسم عليها الأطيف تظهر تدريجياً مقابلًا بوحدة طول موجي كانت تستخدم الميكرون (μ)

طرق تعين أطيف IR

يمكن تعين أطيف 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 تزحف 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 يتوصى إلى عمل غشاء رقيق بصحنه مع زيت معدني " مخلوط الكائنات " تكون امتصاصاته محدودة العدد معروفة الموضع 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 قرسي ويعرض لضغط عالي ، فيتكون قرص رقيق ينتشر المركب فيه خلال بانتظام تقربياً ويسجل الطيف بوضع القرص في حامل ..

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

Functional Group	Molecular motion	Wave number (cm^{-1})
alkanes	C-H stretch	2950-2800
	CH ₂ bend	1465 ~
	CH ₃ bend	1375~
	CH ₂ 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 ⁻¹)
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 ⁻¹)
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 stitch	~2125
Imines	R2C=N-R stretch	1690-1640
Nitro groups	-NO ₂ (aliphatic)	1600-1530&1390-1300
	-NO ₂ (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

وسميت ببصمات الأصابع التي تميز الشخص عن غيره . فإذا وضع طيفان أحدهما لمركب

المعروف والأخر لعينة مجهولة، ووجد أنهما يتطابقان في هذه المنطقة فبالتأكيد ستكون لمركب واحد، ذلك أنه لا يوجد مركبان يتطابق فيما طيفا IR دون أي فروق .

جهاز طيف الأشعة تحت الحمراء **Infrared Spectroscopy** هو أحد أجهزه تحاليل الطيف وستستخدم به مرايا محدبة ومقرئ عاكسه على سطحها الأمامي ولهذه المرايا العديد من المميزات فهي ليس لها معامل إنكسار (chromatic) ويمكن صنعها من مواد صلبة وقاسية دون النظر إلى النفوذية الضوئية كما أنه من السهل تثبيتها في الأجهزة .

أما النوافذ الضوئية كالتى تحمى الكشاف (detector) وخلية العينه والمنشور فينبغي أن تصنع من ماده بلوريه صلبه تسمح للضوء ذو طول الموجه المعنوي بالنفاذ بتصوره كامله . إذا استعمل المنشور كموحد لطول الموجه فينبغي أن تحكم حمايته من الرطوبه مع وضع مجفف ليضمن عدم وصول الرطوبه إليه .

لايمكن إستعمال المحاليل المائية في خلايا العينات ولكن تأثر الخلية بالماء ليس السبب الوحيد في عدم إمكانية إستعمال المحاليل المائية فالماء ذاته يمتص الأشعة تحت الحمراء بتصوره كبيره ولذا لايمكن إستعماله كمذيب .

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



المصادر الضوئيه :

إن المصادر الضوئيه الأكثر إستعمالاً هما مصباح نيرنست المتوجه (Nernst) ومصباح جلوبرالمتوجه (Globar) الأول عباره عن قضيب مكون من أكسيد الزوركونيوم والسيريوم والثوريوم يسخن كهربائياً إلى درجة حرارة تتراوح بين 1000-1800 درجة مئوية أما الثاني فيكون من قضيب من كربيد السيلikon (Sintered Silicon Carbide) الي يسخن إلى نفس درجة المصباح الأول . وعند هذه الدرجة المرتفعه يبز كل

من هذين المصادرين الأشعه تحت الحمراء . وكلا المصادرین يحقق مطلبین هامین فی المصدر الضوئی و هما عدم ذبذبة الشعاع الضوئی و ثبات شدته لفتره طويله . ولكن نجد عملياً أن شدة الأشعه الضوئیه ليست هي نفسها عند كل الترددات المستخدمه .

الکشافات :

أكثر الكشافات استعمالاً في أجهزة الأشعه تحت الحمراء هي مقياس الطاقه الحراري (bolometer) والمزدوج الحراري (thermocouple) والمقاومة الحراري (thermistor) :

تحضير العينات وأنواع الخلايا المستعمله :

يستعمل طيف إمتصاص الأشعه 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 عجينة مع ماده سائله عاليه اللزوجه مثل زيت البرافين النيوجل (Nujol) أو شحم كلورو فلورو كربون ثم توضع كميه بسيطه من هذه العجينة بين قرصين من بروميد البوتاسيوم أو كلوريد الصوديوم لتكون طبقه رقيقه جداً .

• في العينات السائله فابسطتها هي التي يمكن أن توضع مباشره في خلية من كلوريد الصوديوم أو بروميد البوتاسيوم أو بروميد الثوريوم ثم يسجل طيف إمتصاص الأشعه تحت الحمراء للماده المراد دراستها . وفي الجهاز ثانوي الشعاع تستعمل خلية مماثله تحوي على ماده قياسيه (reference material) كالمنذيب مثلاً . وينبغي حماية الخلايا من الرطوبه كما ينبغي تجفيف المذيبات العضويه قبل إستعمالها لأن وجود كميات قليله من الماء تؤثر على جدار الخلية 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 سريعة التبخّر كما أنها لاتصلح للتحليل الكمي .

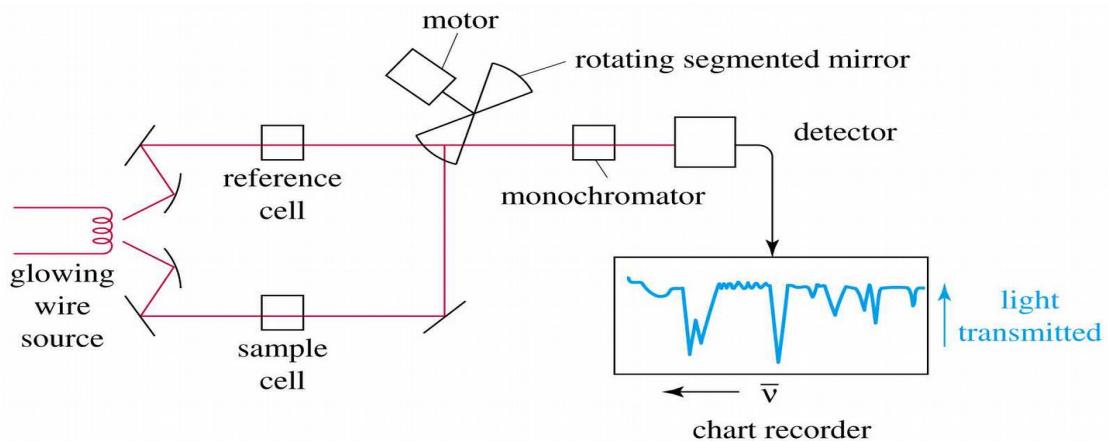
• في العينات الغازيه توضع في خلايا كبيره غالباً ما يكون طولها 10 سم وتصنع نهاياتها من كلوريد الصوديوم أو بروميد البوتاسيوم .

تطبيقات امتصاص الأشعه تحت الحمراء :

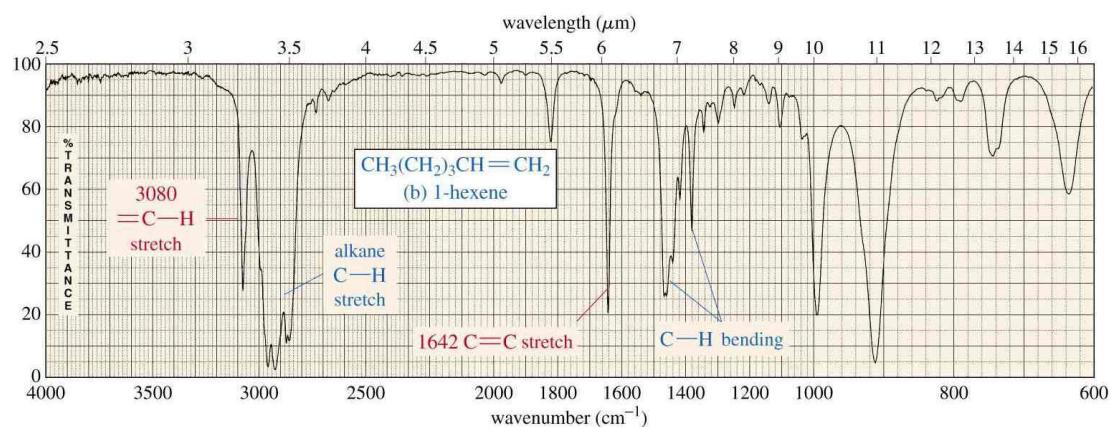
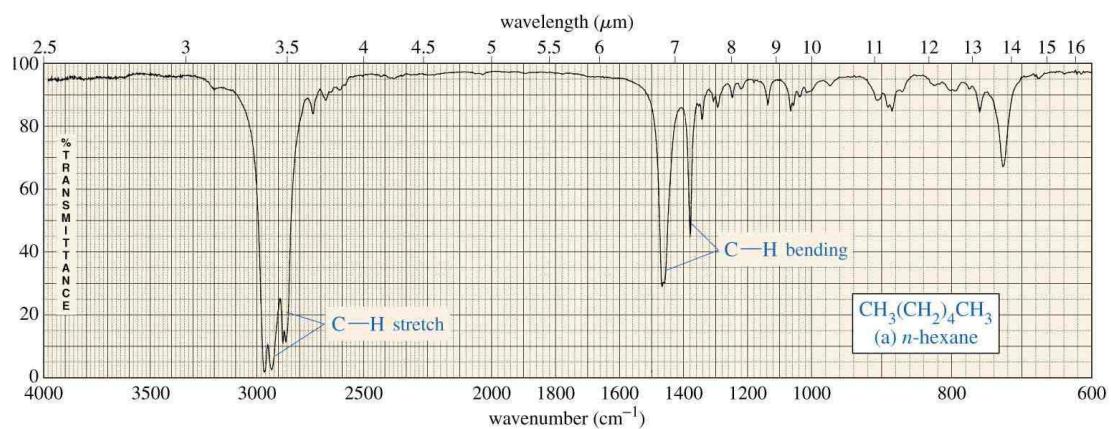
هو التحليل الكيفي للكثير من المركبات العضويه في حالتها النقيه أو في مزيج منها . كما أن تردد الشعاع الذي يمتصه جزيء من ماده ما تردد ثابت وهذا يعني إمكانية معرفة وجود ذلك الجزيء إذا عين طيف إمتصاصه . بالإضافة إلى ذلك فإن المجموعات الفعاله (functional groups) يمكن أن تسلك سلوكاً وكتها كتل منفصله وتعطي طيف إمتصاص محدد لها . وهذه الحقيقة تمكنا من التعرف على العديد من المجموعات الفعاله المهمه في المركبات العضويه بواسطه مقارنة طيف المركب المجهول بأطيف المجموعات الفعاله .

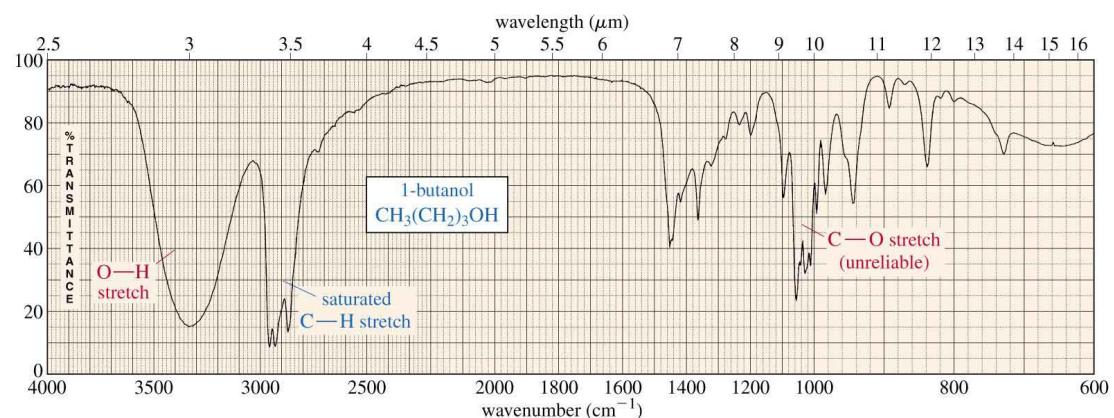
مخطط لجهاز الاشعة تحت الحمراء

Schematic of a dispersive IR absorption spectrometer



الاتي عدد من الامثلة التطبيقية للاشعة تحت الحمراء





الجامعة المستنصرية
كلية التربية الأساسية
قسم العلوم / فرع الكيمياء

كيمياء التحليل الالي العملي

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

مدرس المادة
م. رحيم جعفر عزيز

