# طرق الفصل والتحليل الالي

# Separation methods and Instrumental Analysis

# E 303

By

Prof. Dr. Munther Abduljaleel M-Ali

**Lecture 3**

# مطياف الأشعة المرئية /فوق البنفسجية

# UV/VIS spectrophotometer

في مطياف الضوء المرئي/فوق البنفسجي تم دمج جهاز مطياف الضوء المرئي مع مطياف الأشعة فوق البنفسجية في جهاز واحد، وهذا الجهاز مزود بمصدرين للضوء أحدهما مصدر للأشعة المرئية والآخر مصدر للأشعة فوق البنفسجية.

## مصدر طاقة الاشعاع Source of Radiation Energy

يستخدم هنا نوعين من مصادر الاشعاع في نفس الجهاز حيث يحتوي الجهاز على مصدر تنجستن كمصدر للأشعة المرئية ومصدر ديوتيريوم كمصدر للأشعة فوق البنفسجية ويتم استعمال كل مصدر على حدة عندما نحتاج اليها.

## موحدات أطوال الموجات Monochromators

- في أجهزة مطياف الضوء المرئي/فوق البنفسجي يستخدم المنشور prism أو محزوز الحيود Diffraction grating في عملية فصل الأطوال الموجية.
- وبدأت تحل موحدات الموجات محل المرشحات ، وبذلك نجد أن موحد الموجات يميز الاشعاع المختلط الى أطوال موجات منفردة في حزم مستدقة.

# خلايا العينات Sample containers

قد تكون العينات المختبرة بالأشعة فوق البنفسجية أو المرئية عينات سائلة أو غازية ، وتوضع العينات في خلايا مصنوعة من الكوارتز أو fused silica بينما يمكن استخدام الزجاج العادي في نطاق الأشعة المرئية.

وتكون سمك خلية القياس في خلايا الغازات من 0.1 - 10 mm بينما تكون في حالة المحاليل بين 1-10 cm وقد تستخدم خلايا دقيقة يطلق عليها micro cells لكي نتمكن من فحص العينات الصغيرة الحجم.

## وحدة قياس طاقة الأشعة Detectors

يمتص الكشاف طاقة الفوتونات الساقطة عليه ويحولها الى قياسات كمية ، ومعظم الكشافات الحديثة تولد اشارات إلكترونية يمكن تسجيلها بمقياس أو مسجل معين

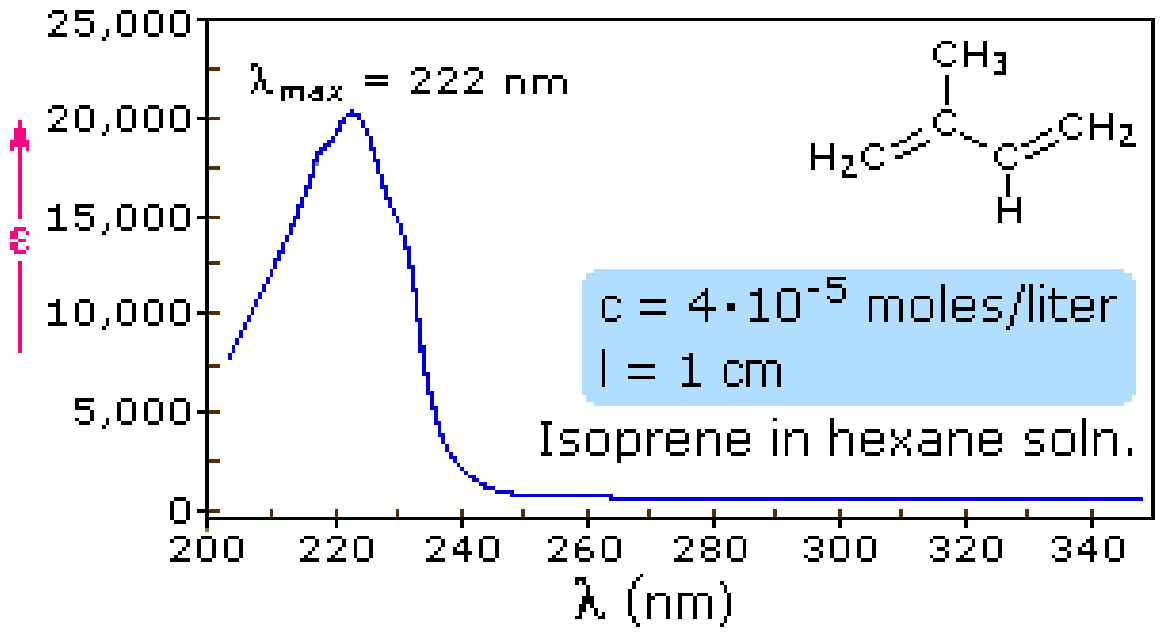
والكشافات المستخدمة في مطياف الأشعة المرئية- فوق البنفسجية هي الكشافات الكهروضوئية وهي تستخدم مع جميع أجهزة Spectrophotometers

## وحدة التسجيل Recorder (meter)

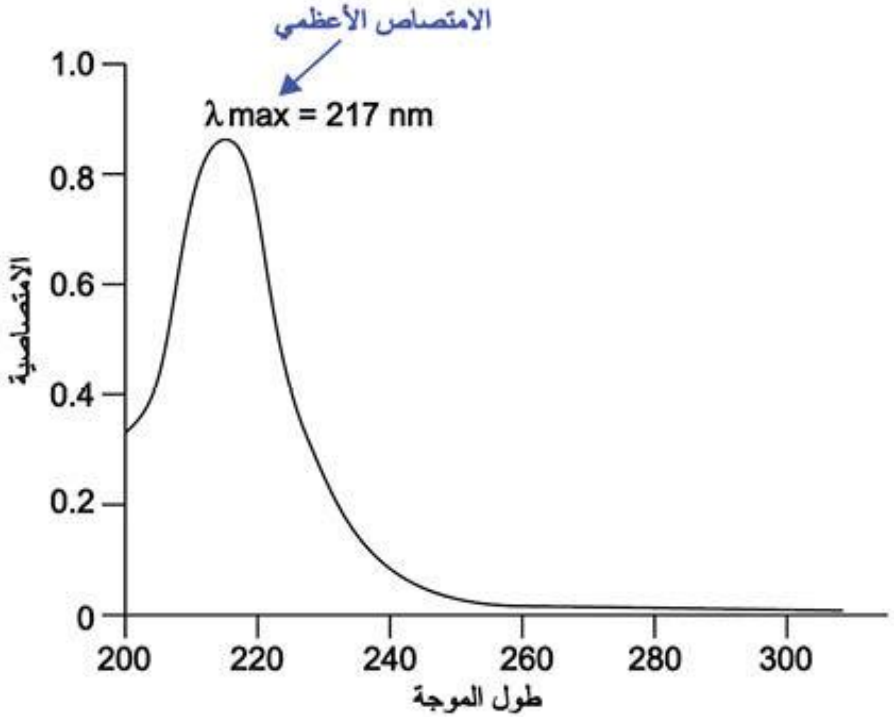
هناك طريقتان لعرض النتائج الخاصة بالامتصاص:

1- في حالة التقديرات الكمية والتي يستخدم فيها طول موجي واحد فان الامتصاص أو النفاذية تظهر على شاشة رقمية Digital

2- أما في أجهزة المطياف التي يقاس فيها الامتصاص كدالة في الطول الموجي فتعرض النتائج في صورة رسم بياني spectrograph

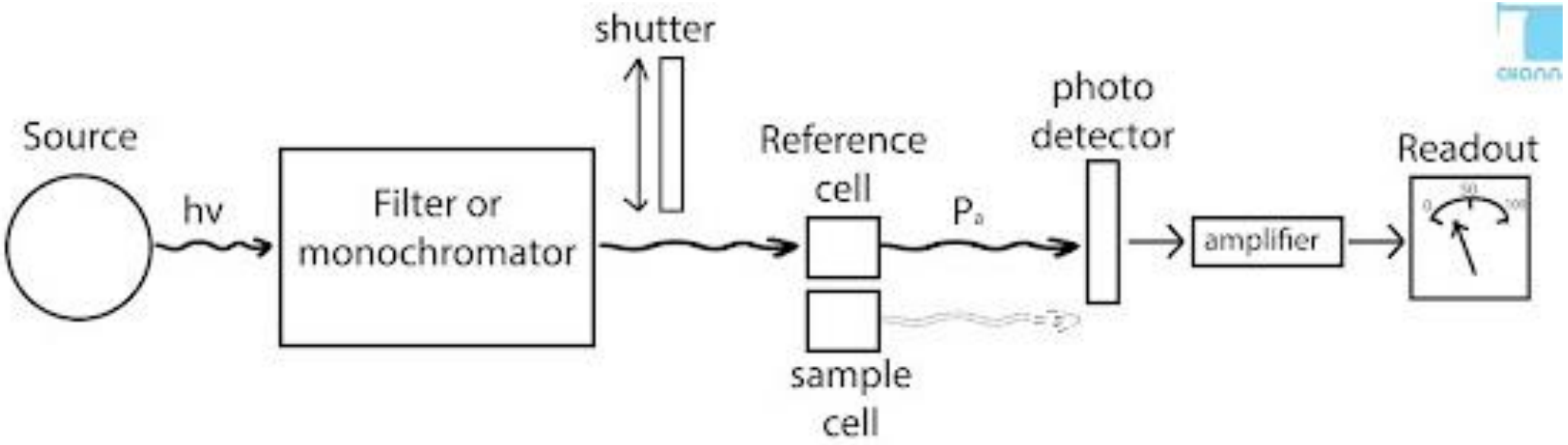



spectrographs



# Single Beam Spectrophotometer المطياف وحيد الحزمة

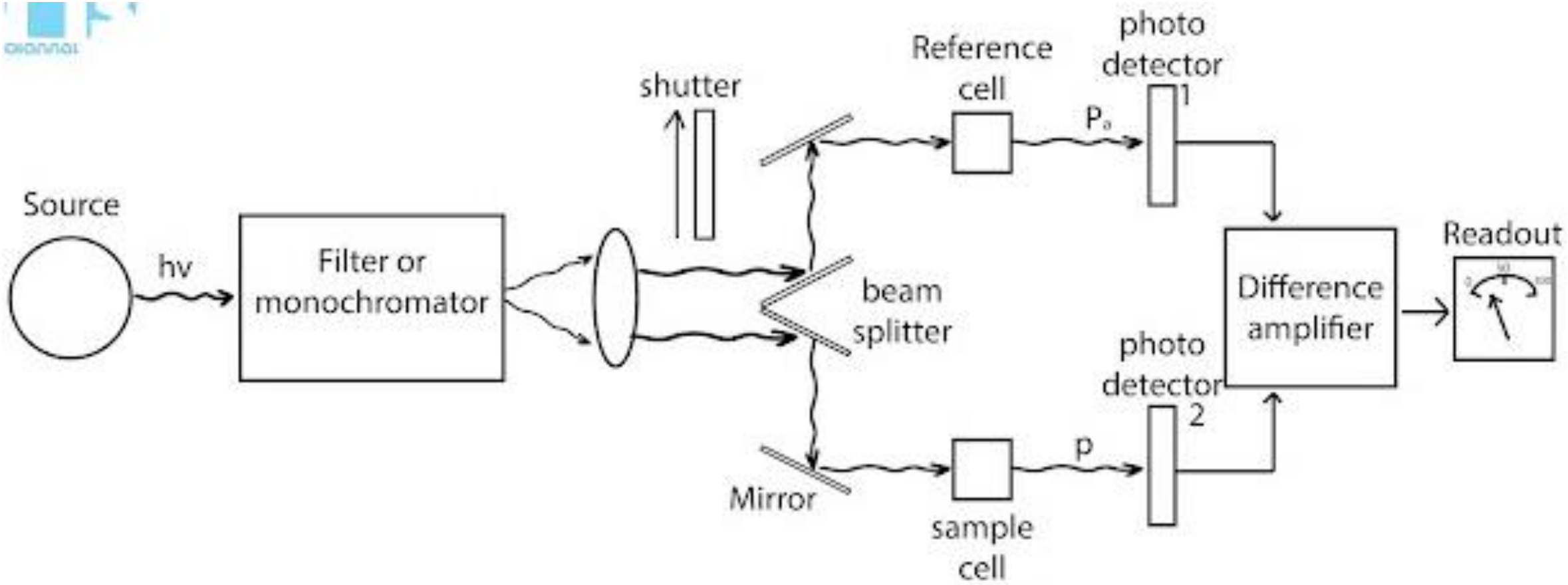
يوجد في هذه الأجهزة مسار واحد للأشعة من المصدر الضوئي الى وحدة القياس ، ويتم تشغيل الجهاز عادة على طول موجي معين يمكن توجيهه الى العينة بواسطة مفتاح في الجهاز يتصل بالمحزوز لتعديل وضعه الهندسي في المكان المناسب لتوجيه هذا الطول الموجي الى العينة ، وعلى ذلك يستخدم هذا النوع من الأجهزة في التقديرات الكمية



## المطياف مزدوج الحزمة Double Beam Spectrophotometer

هذه الأجهزة مزودة بمجزئ للأشعة Beam splitter حيث يقوم المجزئ بتقسيم أشعة المصدر الى حزمتين احداهما تمر على العينة والأخرى تمر على المذيب أو العينة المقارنة، وفي هذا النوع من الأجهزة يمكن تغيير الطول الموجي المستخدم في التقدير بطريقة ذاتية ومستمرة وبذلك يمكن تقدير الامتصاص على الأطوال الموجية المختلفة والحصول على طيف الامتصاص وتسجيله.

وتستخدم هذه الأجهزة في التحليل الوصفي عندما يكون الغرض هو الحصول على طيف الامتصاص لمركب تحت الدراسة




**Double Beam Spectrophotometer**

## المطياف مزدوج الحزمة

1- مقياس الطيف الضوئي ذو الحزمة المزدوجة هو أداة تحليلية يتم فيها تقسيم شعاع الضوء القادم من مصدر الضوء إلى جزأين لعينتين في نفس الوقت

2- يستخدم مقياس الطيف الضوئي ذو الشعاع المزدوج شعاعًا ضوئيًا ينقسم إلى جزأين قبل المرور عبر العينة

3- القياسات المأخوذة من مقاييس الطيف الضوئي ذات الحزمة المزدوجة قابلة للتكرار بدرجة كبيرة لأن التأثيرات الإلكترونية والميكانيكية على كل من العينة والحزم المرجعية متساوية

## المطياف وحيد الحزمة

1- مقياس الطيف الضوئي ذو الحزمة الواحدة هو أداة تحليلية تمر فيها جميع موجات الضوء القادمة من مصدر الضوء عبر العينة في مكان ثابت

2- يستخدم مقياس الطيف الضوئي أحادي الحزمة شعاع ضوء غير مقسم

3- تعتبر القياسات المأخوذة من أجهزة قياس الطيف الضوئي ذات الحزمة الواحدة أقل قابلية للتكرار بسبب استخدام حزمة ضوئية واحدة

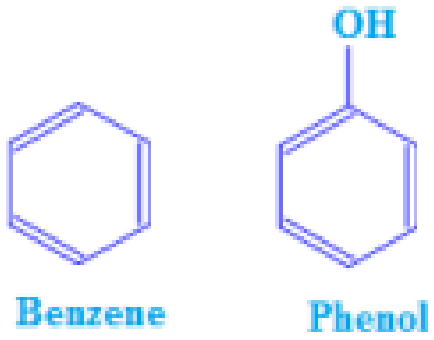
**س: ما هي المواد التي تمتص في المنطقة فوق البنفسجية والمرئية؟**

يعتمد الامتصاص في منطقتي الاشعة فوق البنفسجية والمرئية من الطيف الكهرومغناطيسي على عدد وترتيب الالكترونات في الجزيئات وتوجد ثلاث أصناف من المركبات هي :

1- المركبات العضوية الاروماتية في منطقة UV-Vis

مثل البنزين ومشتقاته والمركبات الحاوية على أواصر مزدوجة C=C ، C≡C ، C=O ، C=N ، N=N

العديد من الملوثات العضوية كالمبيدات هي مركبات عضوية




2- معظم أيونات ومعقدات العناصر الانتقالية والعناصر الثقيلة

مثل النحاس $Cu^{2+}$ ، $Fe^{2+}$ ، $Ni^{2+}$ ، $Co^{2+}$

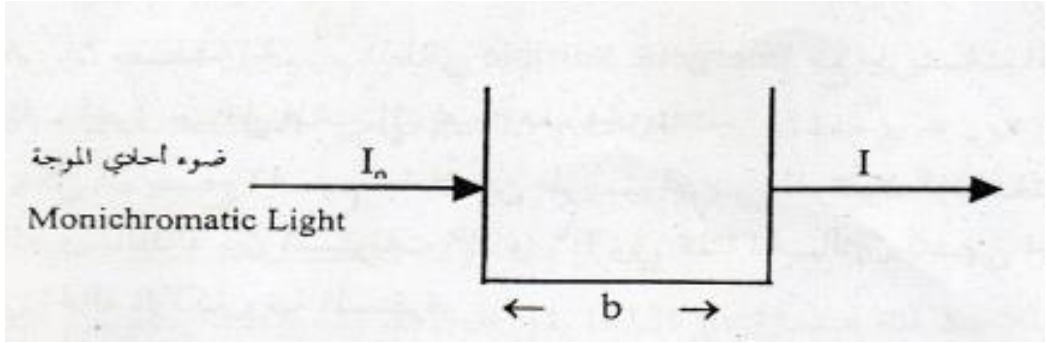
3- مركبات انتقال الشحنة في المعقدات.

# قوانين الامتصاص

وهي القوانين التي تربط العلاقة بين الامتصاص وعرض الخلية والتركيز

## 1- قانون لمبرت Lambert Law

وينص على انه في حالة مرور ضوء احادي الموجة خلال محلول ذي تركيز ثابت فان امتصـاص المحلـول يتناسـب بشكل مباشر مع عرض الخلية التي تحتوي عليه النموذج




$$A = \log \frac{I_0}{I} = \frac{k}{2.303} b$$

حيث: A : الامتصاص،

$I_o$ : شدة الضوء الساقط ،

I : شدة الضوء النافذ،

k : ثابت يعتمد على الطول الموجي ودرجة الحرارة،

b: عرض الخلية

## 2- قانون بير Beer's Law

عند مرور ضوء احادي الموجة خلال محلول في خلية ذات عـرض ثـابت فـان الامتصـاص من قبل المحلول يتناسب طرديا مع تركيز المحلول ويعبر عن هذا القانون بالمعادلة التالية

$$A \propto C$$

## 3- قانون بير-لامبرت Beer's- Lambert Law

يتناسب الامتصاص A مع كل من عرض الخلية b والتركيز c

$A = a\ b\ c$ , $a = L / g.\ cm$ معامل الامتصاص

ويمكن ان يعبر عن التركيز بوحدة مول/لتر

$A = \varepsilon\ b\ c$ , $\varepsilon = L / mol.\ Cm$ معامل الامتصاص المولاري

A: الامتصاص، a: ثابت الامتصاص (الامتصاصية)، ε: معامل الامتصاص المولاري،

b: عرض الخلية cm، c: تركيز المحلول اما غم/لتر او مول/لتر

ان معامل الامتصاص

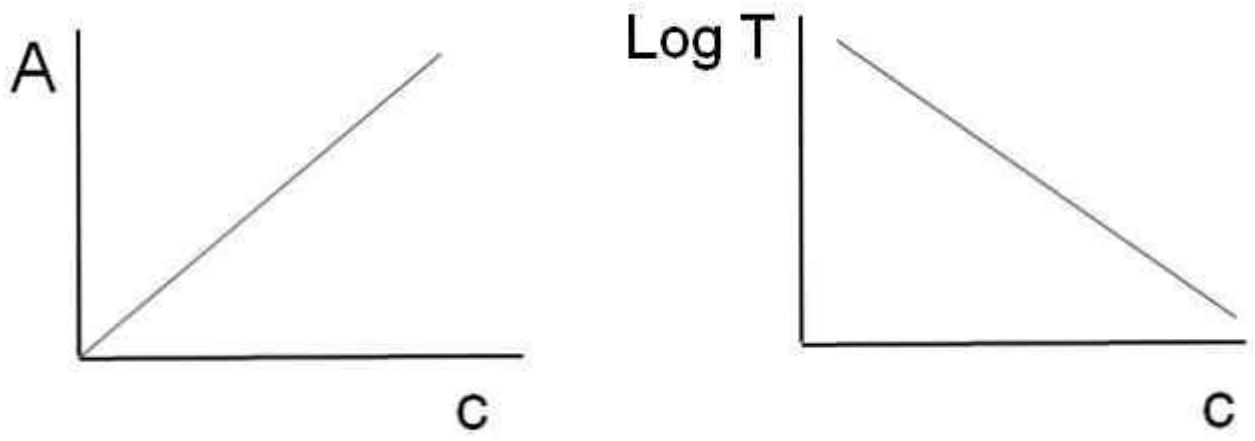
a او ε

هو صفة مميزة لمزيج المذاب والمذيب عن طول موجي معين، ولا يعتمد على التركيز او عرض الخلية

علاقة الامتصاصية بالنفاذية

$A = 2 - \log T\%$

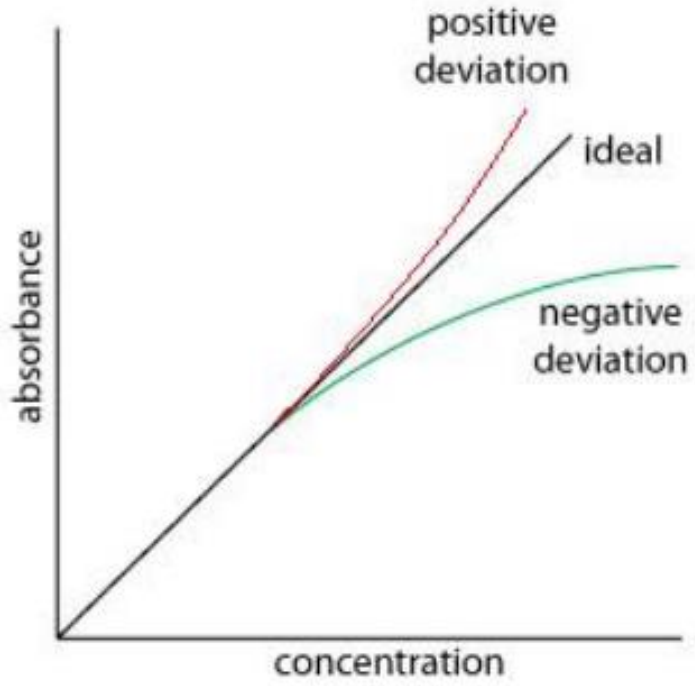
$\log T\% = 2 - A$



إن العلاقة بين التركيز والامتصاص من المفترض ان تكون علاقة خطية ، إلا أنه - في الواقع

- توجد اسباب تجعل هذه العلاقة تحيد عن علاقة الخط المستقيم، ومن اهم تلك الأسباب هو استخدام محاليل ذات التراكيز العالية، وهناك أسباب أخرى

- عدم انطباق بعض المركبات للقانون مثل بعض الصبغات
- وجود بعض التفاعلات في المحلول تغير من تركيز المحلول
- تأثير الدالة الحامضية على بعض المركبات
- الانحرافات الالية خاصة بالجهاز



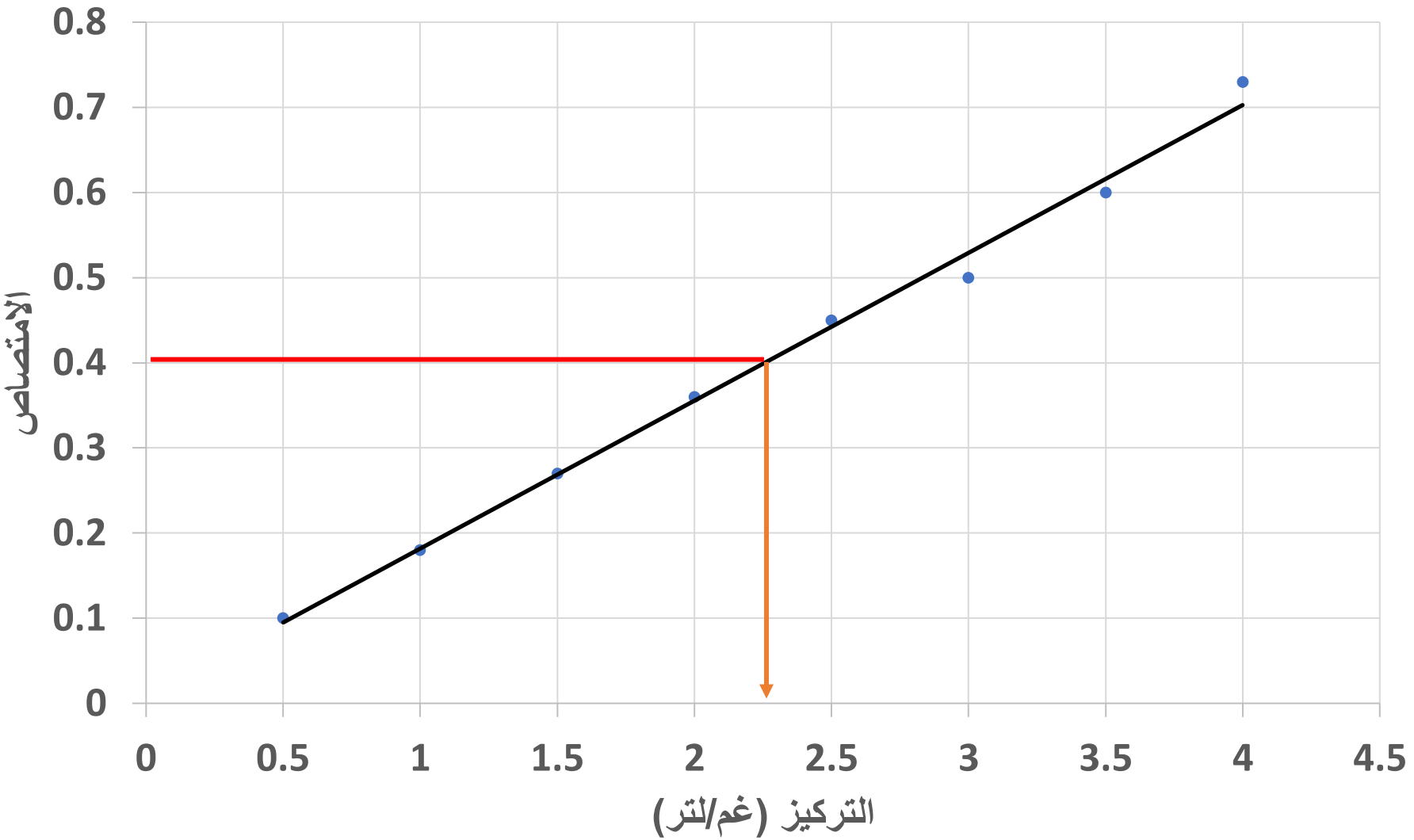
## طرق حساب التركيز للمادة مجهولة التركيز، ما هي هذه الطرق؟

## التقدير الطيفي الكمي

### 1- طريقة المنحنى القياسي

س: ماهو تركيز المجهول من محلول كلوريد الكوبلت اذا علمت ان امتصاصيته كانت 0.4 مستعينا بالجدول ادناه من خلال رسم العلاقة بين التركيز والامتصاصية للمحلول ؟

| رقم المحلول | التركيز g/l | الامتصاصية |
|---|---|---|
| 1 | o.5 | o.10 |
| 2 | 1.0 | 0.18 |
| 3 | 1.5 | o.27 |
| 4 | 2 | o.36 |
| 5 | 2.5 | 0.45 |
| 6 | 3 | 0.50 |
| 7 | 3.5 | 0.60 |
| 8 | 4 | 0.73 |
| 9 | المجهول | 0.4 |


0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
الامتصاص
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
4.5
التركيز (غم/لتر)

## 2- استخدام القيمة القياسية لمعامل الامتصاص المولاري

ويتم الحصول على معامل الامتصاص المولاري من الجداول الموجودة في دستور الأدوية البريطاني أو أي من الدساتير الاخرى ثم يطبق قانون بير – المبرت لقياس التراكيز

$$A = \varepsilon\, b\, c$$

$$c = A / \varepsilon\, b$$

## 3- طريقة المقارنة القياسية

يتم في هذه طريقة قياس امتصاص محلول النموذج والمحلول القياسي . إذ يجب أن يكون محلول النموذج مشابها للمحلول القياسي وأن يكون تركيز المحلول القياسي قريب إلى تركيز النموذج وبعد قياس امتصاص النموذج والمحلول القياسي يتم تطبيق العالقة الاتية لحساب تركيز النموذج

$$C_{test} = \frac{A_{test} \times C_{std}}{A_{std}}$$

$C_{test}$ ، $C_{std}$ : تركيز محلول النموذج والمحلول القياسي على التوالي .

$A_{test}$ ، $A_{std}$ : امتصاص محلول النموذج والمحلول القياسي على التوالي .

س: احسب النسبة المئوية للنفاذيه إذا كانت الامتصاصية تساوي 0.2؟

الحل: Log T% = 2 – A

س: احسب معامل الامتصاص (a) ومعامل الامتصاص المولاري ε لمحلول برمنكنات البوتاسيوم (الوزن الجزيئي = 54.9) تركيزه 0.01 g / 100 ml اذا كانت قيمة الامتصاص تساوي 0.434 باستخدام خلية قياس سمكها 1.5 cm عند طول موجي 550 نانوميتر

$A = a\ b\ c$ , $a = L / g.\ cm$

$a = A/bc$ c in g/L

$A = \varepsilon\ b\ c$ , $\varepsilon = L / mol.\ cm$

$\varepsilon = A/bc$ c in mole/L

س: محلول مائي ملون ذو معامل امتصاص مولاري ε يساوي 3200 لتر/ مول. سم عند طول موجي 525 نانوميتر. احسب قيمة الامتصاص (A) والنسبة المئوية للنفاذية لمحلول تركيزه $3.4 \times 10^{-4}$ مولاري باستخدام خلية سمكها 1 سم

الحل: $A = \varepsilon\ b\ c$

$\text{Log } T\% = 2 - A$