طرق الفصل والتحليل الالي

Separation methods and Instrumental Analysis

E 303

By

Prof. Dr. Munther Abduljaleel M-Ali

Lecture 4

Fluorescence and phosphorescence التفلور والتفسفر

ان العمليات التي ترافق امتصاص الاشعة أحيانا انبعاث اشعة، ومن عمليات انبعاث الاشعة هذه التفلور والتفسفر وبعد كل منهما بالبريق (Luminescence) حيث تنبعث الطاقة المشعة بشكل اشعة فوق بنفسجية UV، اشعة مرئية .Vis، اشعة تحت الحمراء IR، ...الخ من الجزيئة او الايون او الذرة التي تصل الى الحالة المثارة (excitation state) عند امتصاصها للاشعة والتي غالبا ما تكون اشعة فوق البنفسجية وكما موضح في المخطط التالي الذي يوضح عملية التفلور والتفسفر.

$$\text{ground state} + \text{UV} \xrightarrow[\text{excitation}]{\text{absorption}} \text{excited state} \xrightarrow{emission} \textit{ground state} + \textit{Fluors or phosphor}$$

او

$$X + h\nu \rightarrow X^* \rightarrow X + h\bar{\nu}$$

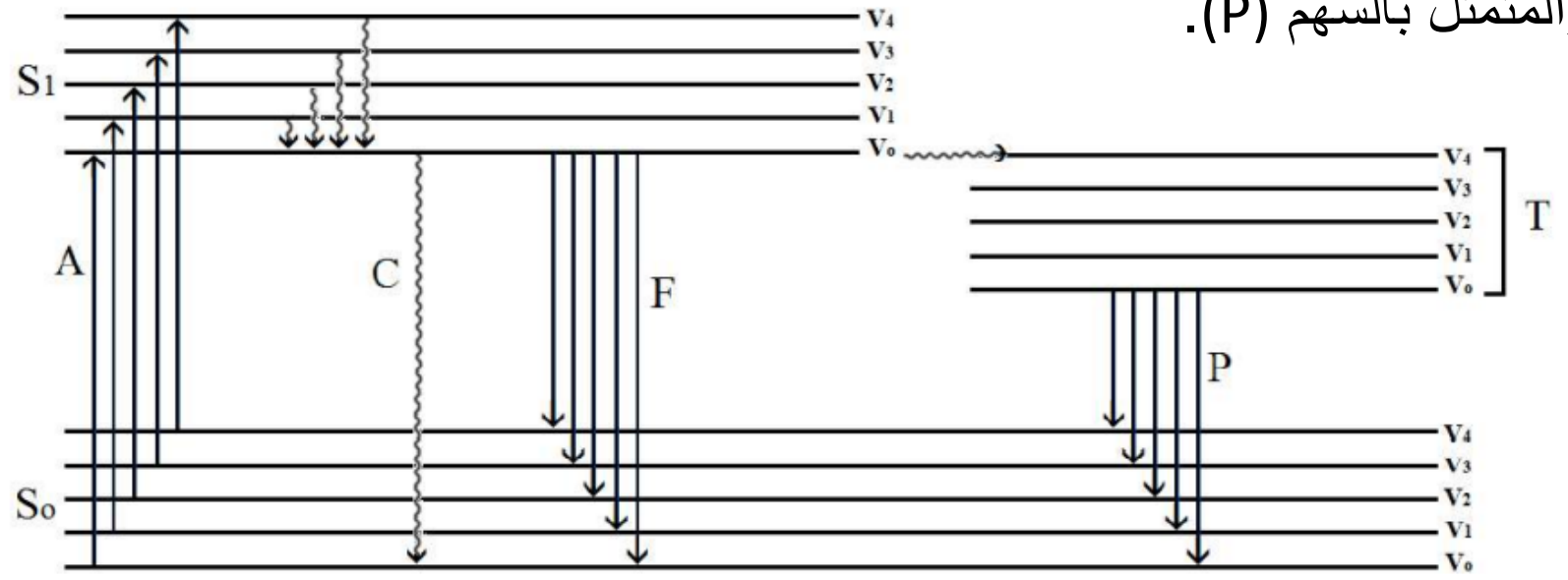
يحدث التفلور والتفسفر في منطقة اعلى من UV المستخدمة للاثارة >300nm .ان تفلور الانبعاث يبقى لفترة قصيرة جدا (10^{-9} sec – 10^{-6}) بعد وصول حالة الاثارة اما انبعاث التفسفر فيبقى لمدة أطول ($>10^{-4}$) وهذا الزمن يطلق عليه عمر النصف للتفلور والتفسفر.

عندما يسلط ضوء ذي طول موجي مناسب على جزيئة معينة فانها تثار الى الحالة المثارة، وعند عودة الجزيئة الى الحالة المستقرة يمكن ان تحدث ثلاث احتمالات:

1- فقدان طاقة بشكل غير اشعاعي المتمثل بالسهم (C).

2- انبعاث ضوء بنفسجي او مرئي المتمثل بالسهم (F).

3- انتقال الى مستوى ثالثي شبه مستقر (T) ثم الانتهاء الى الحالة المستقرة (So) مع انبعاث ضوء بنفسجي او مرئي تفسفر والمتمثل بالسهم (P).



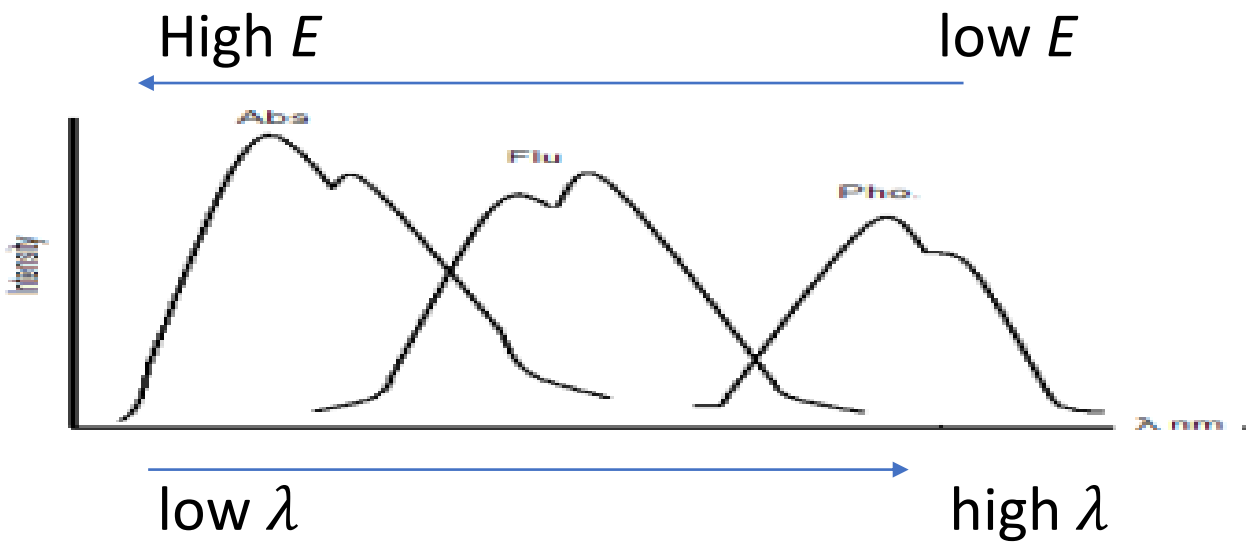
S_o : الحالة الأحادية المستقرة , S_1 : الحالة الأحادية المثارة , T : الحالة الثلاثية الأولى المثارة

A : امتصاص , F : فلورة , P : فسفرة

** الاسهم المستقيمة هي فوتونات مشعة , أما الأسهم المتعرجة تمثل فقدان طاقة غير اشعاعي.

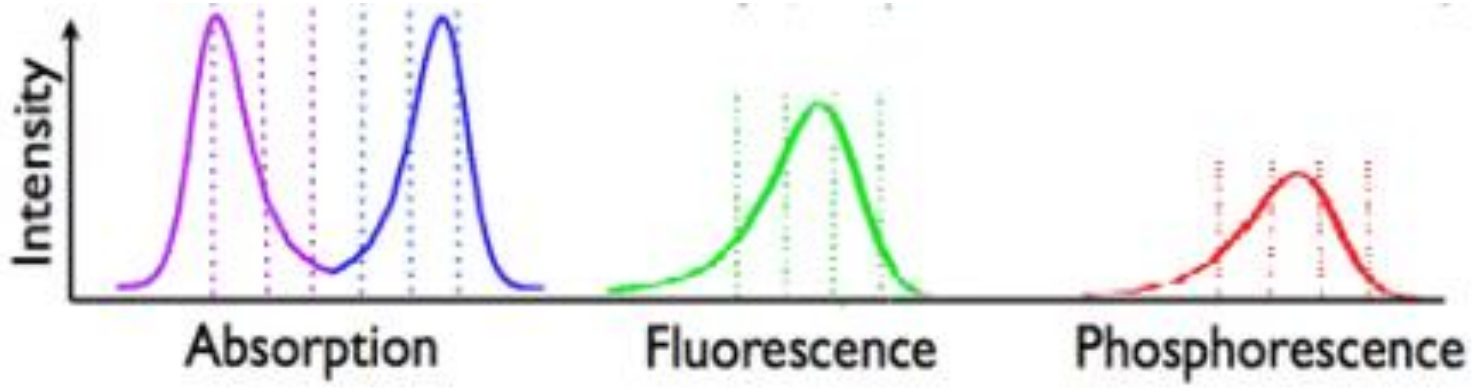
ويكون الطول الموجي للتفلور اقصر من الطول الموجي للتفسفر والشدة أعلى والسبب هو فقدان الطاقة

بعمليات إشعاعية أو غير إشعاعية قبل بعث الطيف .



$$E = h\nu$$

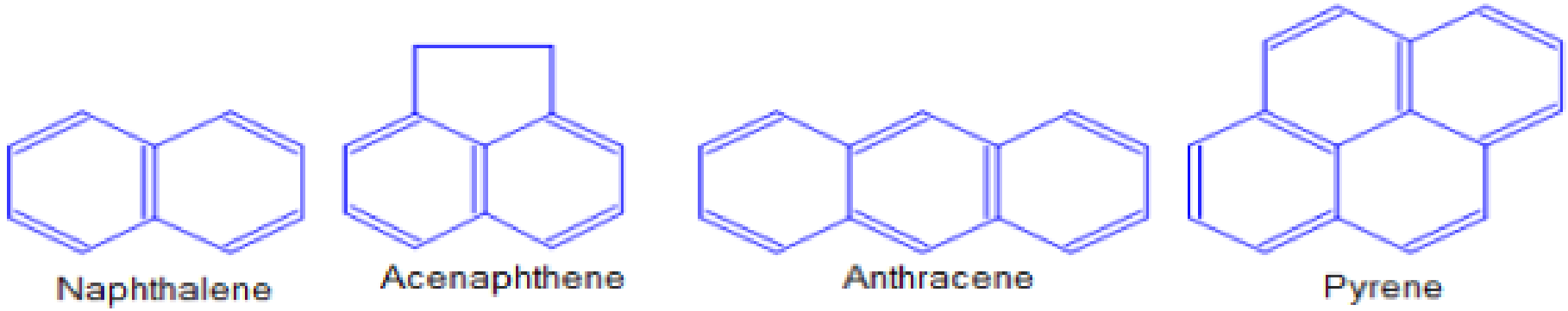
$$E = h\frac{c}{\lambda}$$



العوامل المؤثرة على التفلور والتفسفر

1- وجود تركيب جزيئي له القابلية على امتصاص الاشعة (UV-Vis) وكلما زاد امتصاص الجزيئة فإن التفلور او التفسفر يزداد أي كلما زاد معامل الامتصاص المولاري أيضا يزداد التفلور أو التفسفر.

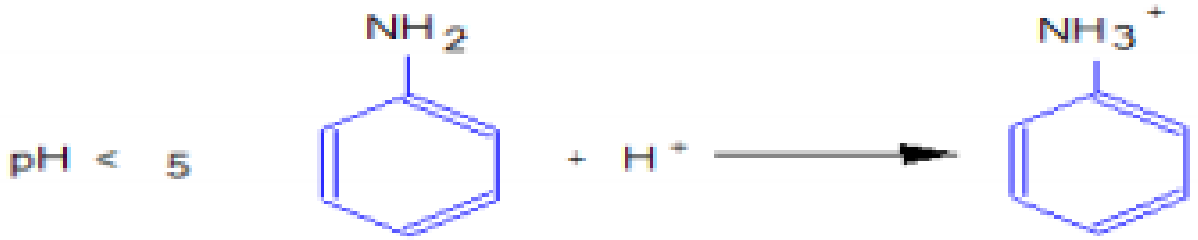
2- وجود روابط π (أواصر مزدوجة ومتعاقبة) أو تركيب aromatic: فإن وجود روابط πأو تركيب حلقي اروماتي مفيد للغاية في عملية الامتصاص ، التي تعتبر بدورها المتطلب الأولي للإثارة ، ومن ثم انبعاث الوميض. لذلك من البديهي أن ينعكس وجود روابط π أو تركيب حلقي اروماتي بشكل إيجابي على كل من الفلورة والفسفرة.



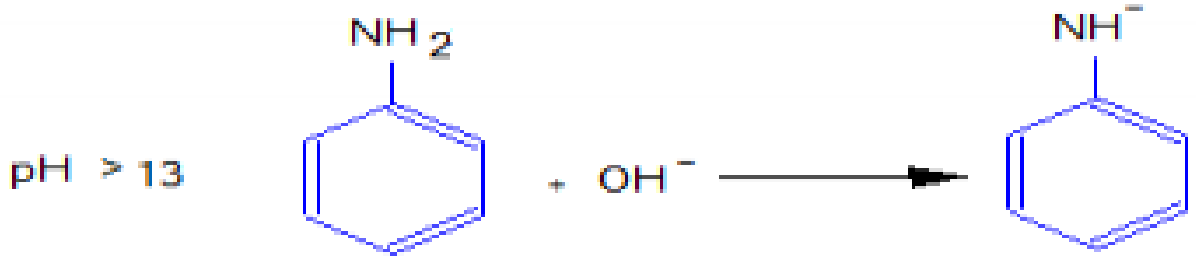
3- المجاميع المعوضة (Substituent groups): فان بعض المجاميع تزيد من شدة الوميض الصادر عن الجزيئات التي تحتوي على روابط π (مثل مجموعات ال- OR, $-NH_2$, $-OH$)أما المجموعات مثل ال – SO_3H, $-NO_2$, $-COOH$ فإنها تقلل من شدة الوميض.

4- درجة الحرارة: درجة الحرارة تؤثر على كل من الفلورة والفسفرة بشكل كبير ، حيث تقل الفلورة والفسفرة كلما زادت درجة الحرارة ، وذلك بسبب سهولة حركة الجزيئات في الأوساط ذات درجات الحرارة المرتفعة مما يزيد فرصة التصادمات وفقدان الطاقة الممتصة بشكل غير اشعاعي.

5- تأثير pH: يؤثر pH على عمليات التفلور والتفسفر بسبب ظاهرة الاخماد الكيميائي التي تحول المركب الى جزيئة غير متفلورة من خلال تغيير الشكل والشحنة. مثلا مركب الانلين الذي يعطي تفلور ازرق في محيط pH = 5-13، في الوسط ألحامضي pH < 5 وبزيادة تركيز H يتكون ايون الانلين الموجب الذي لا يعطي تفلور.



وكذلك في الوسط القاعدي pH > 13 يتكون ايون الانلين السالب الذي لا يعطي تفلور .



الأجهزة Instrumentations:

جهاز التفلور : Spectrofluorometer ويتكون من الأجزاء التالية :

1- المصدر الضوئي مثل الزينون Xe.

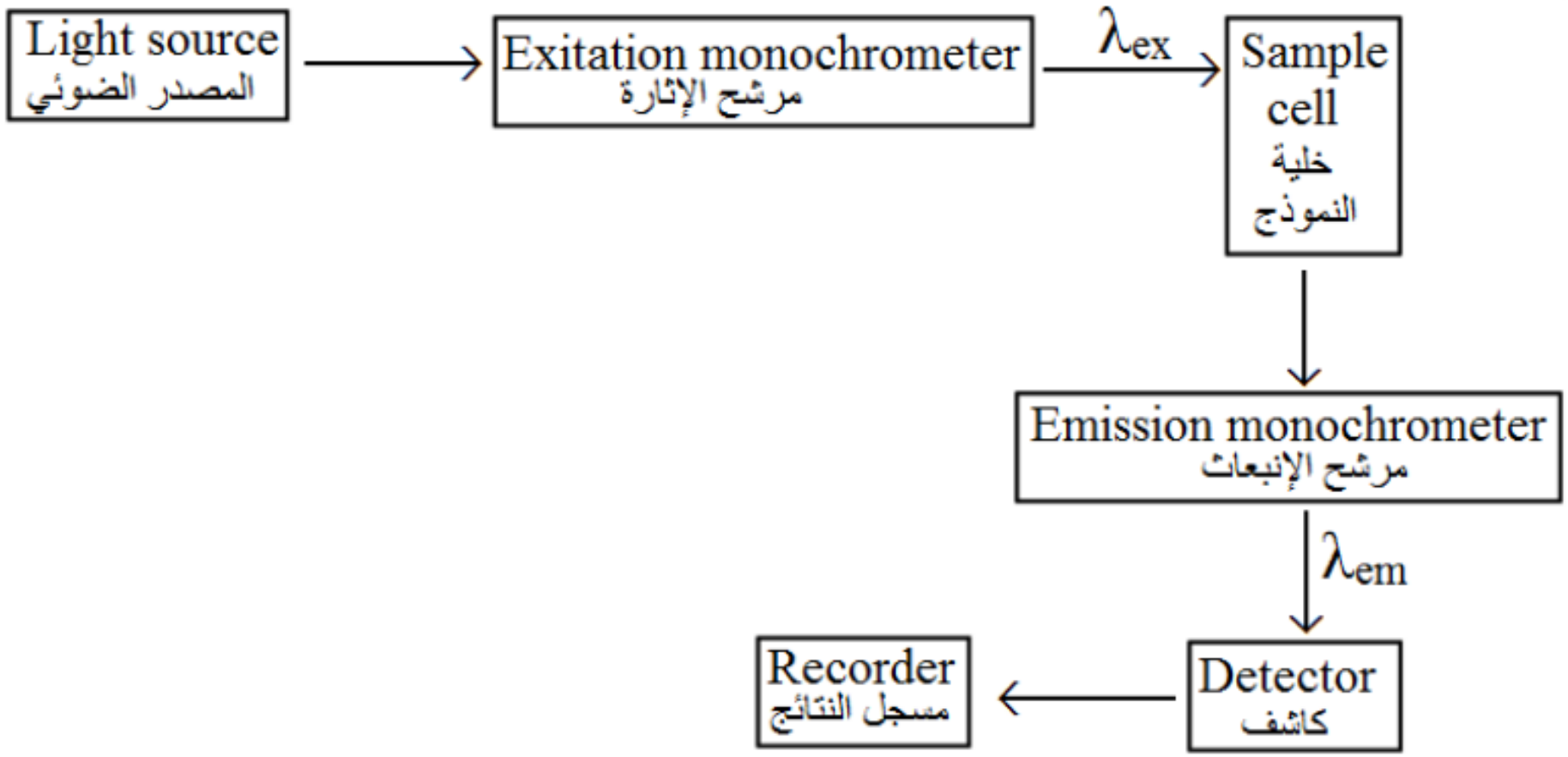
2- موحد لون اولي: مرشح او مفرق أولي Primary Filter ويسمى مرشح الاثارة أيضا ويستخدم لعزل طول موجي محدد (λex) لاثارة المواد المتفلورة في العينة.

3- خلية النموذج: تصنع من الكوارتز.

4- موحد لون ثانوي: مرشح أو مفرق ثانوي Secondary Filter ويسمى مرشح الانبعاث أيضا يقوم بعزل شعاع التفلور عند طول موجي معين (λem) والتخلص من الاشعة غير المرغوب فيها.

حيث ان λex : الطول الموجي المستخدم للاثارة، λem: الطول الموجي للانبعاث التفلور.

5- الكاشف.



مخطط لجهاز التفلور

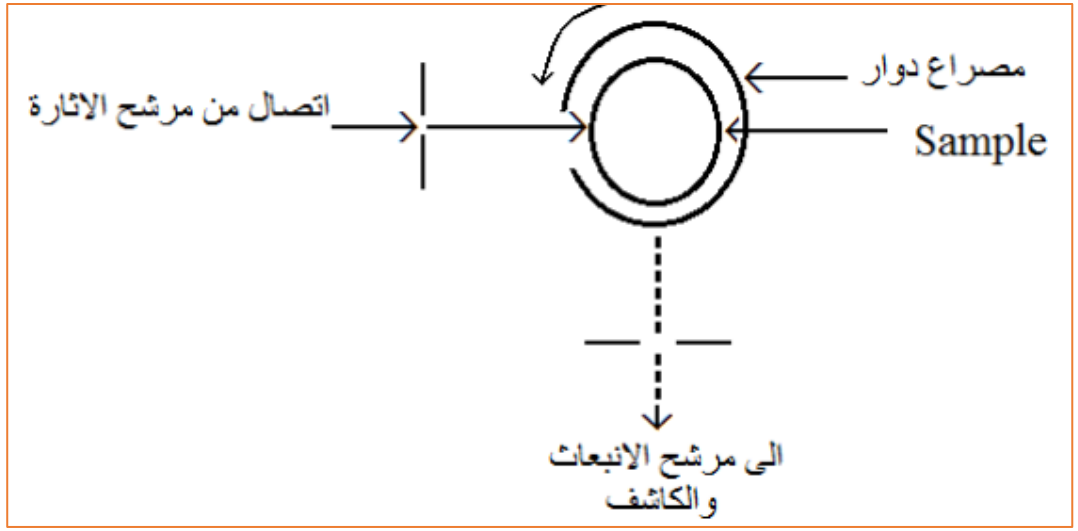
جهاز التفلور

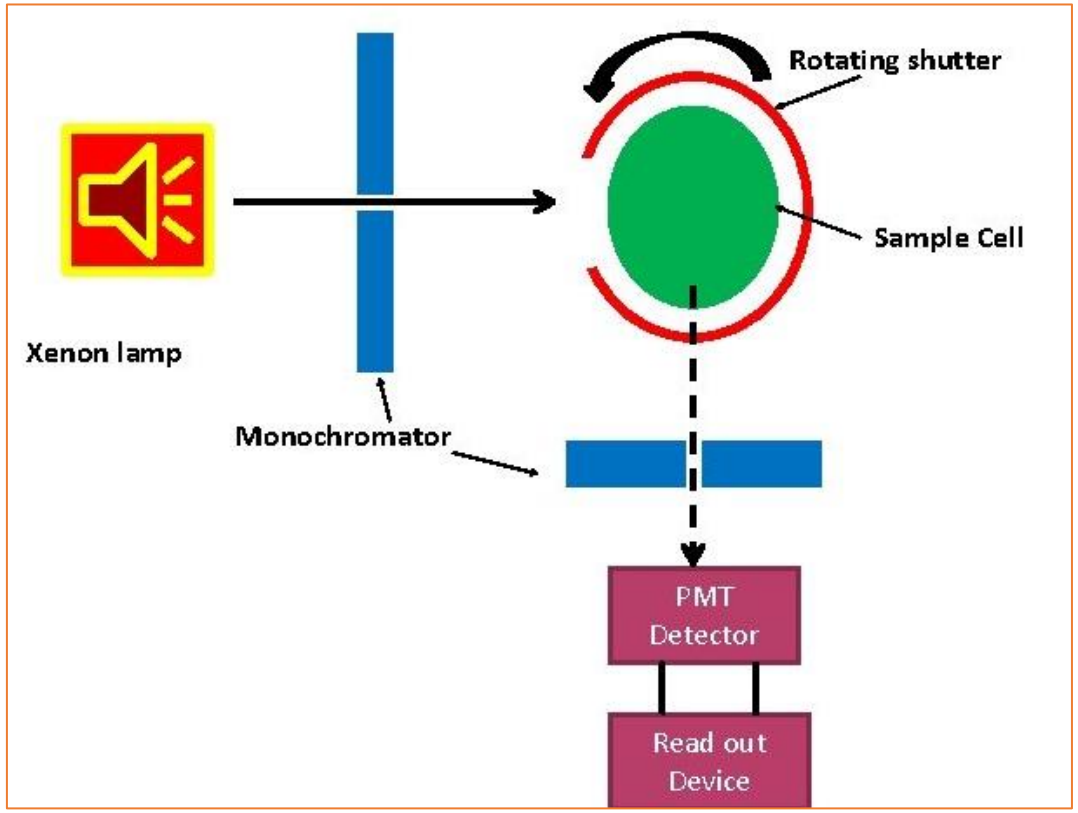
2- جهاز التفسفر Spectrophosphorometer

حيث يكون مشابها لجهاز التفلور مع إضافة الأجزاء التالية :

1- يستخدام مصراع دوار rotating shutter يسمى فسفوروسكوب Phosphoroscope.

2- نظام النتروجين المسال والذي يسمح لدراسة النموذج عند درجة حرارة منخفضة

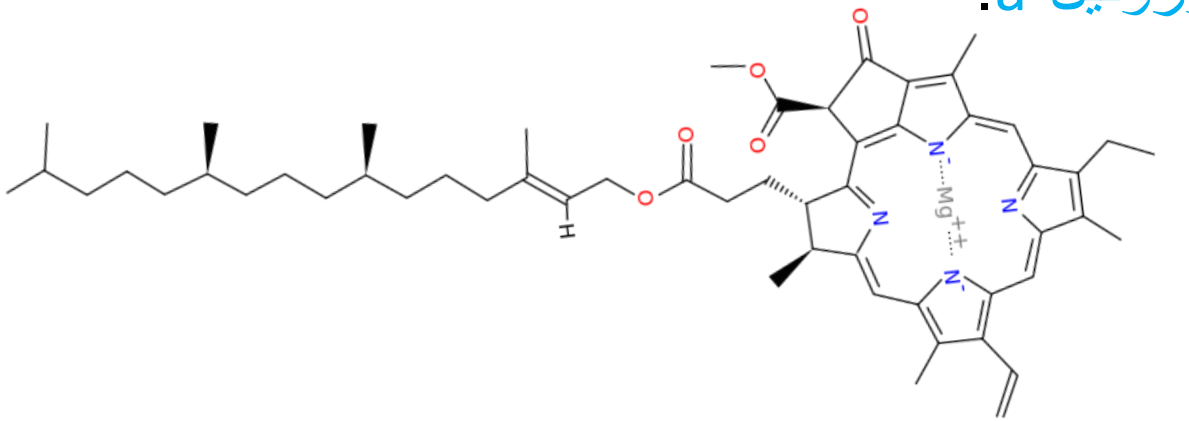




التطبيقات

طرق البريق الضوئي ذات حساسية تقدر بـ 10^3 مرة أكثر من الطرق الامتصاصية كما انها انتقائية حيث يمكن استخدام التفلور في التحليل العضوي واللاعضوي والكيميائي الحياتي والدوائي والزراعي.

للتفسفر تطبيقات في البيولوجي والطب والادوية والتلوث وان قياسات التفسفر أكثر حساسية من قياسات التفلور كما انها أكثر انتقائية.

تقدير بعض المركبات الموجودة في النفط الخام Crude oil

تقدير تراكيز بعض الصبغات النباتية مثل صبغة الكلوروفيل-a.