تحليل الأغذية
المحاضرة الثانية
التحليل الطيفي
السبيكتروسكوبي
SPECTROSCOPY

مدرس الدكتور شيرين فاضل عباس
قسم علوم الاغذية
كلية الزراعة
جامعة البصرة

التحليل الطيفي السبيكتروسكوبي
SPECTROSCOPY

السبيكتروسكوبي عبارة عن دراسة تفاعلات او تداخلات الأشعة الكهرومغناطيسية مع المادة.

- يقع الطيف الإلكتروني للجزيئات ضمن الطول الموجي الذي يتراوح بين 100-800 نانومتر وتختصر ب nmللطيف الكهرومغناطيسي
- منطقة الضوء المرئي Visible region الذي اعتادت علية عين الأنسان تتراوح بين الأطوال الموجية 400- 800 نانومتر
- تقسم المنطقة فوق البنفسجية Ultra-Violet region الى منطقتين طيفيتين الأولى يقع طولها الموجي بين 200-400 نانومتر ويطلق عليها المنطقة فوق البنفسجية القريبة اما الثانية والتي يكون طولها الموجي اقل من 200 نانومتر فيطلق عليها المنطقة فوق البنفسجية المخلخلةVacuum ultre- violet region .

الوحدة المستعملة للتعبير عن الأطوال الموجية في المنطقتين المرئية والفوق بنفسجية هي النانومتر الواحد يساوي 10 انكستروم النانومتر او احيانا الانكستروم ويختصر بA .

النظرية المبسطة

- هناك نوعين من الطيف الاول الطيف الانبعاثي او طيف الانبعاث emission spectra والثاني هو طيف الامتصاص absorption spectra
- يمكن الحصول على طيف الانبعاث بتحليل الطيف المنبعث من مصدر مضئ منير اما طيف الامتصاص فيمكن الحصول علية من التحليل السبيكتروسكوبي للضوء المنتقل خلال وسط ممتص يوضع بين المصدر الضوئي والسبيكتروسكوبي
- تزداد طاقة جزيئة ما عند امتصاصها للإشعاع والزيادة الحاصلة في طاقة الجزيئة تكون مساوية لطاقة الفوتون ويعبر عنة بالمعادلة التالية

حيث ان E طاقة الفوتون بالأرج و V عبارة عن التردد للاسعة الكهرومغناطيسية (دورة بالثانية) و h يمثل رقم ثابت و λ عبارة عن الطول الموجي و c سرعة الضوء.

- الاشعة الكهرومغناطيسية عبارة عن نوع الطاقة المشعة التي تظهر صفات الموجات والدقائق معا

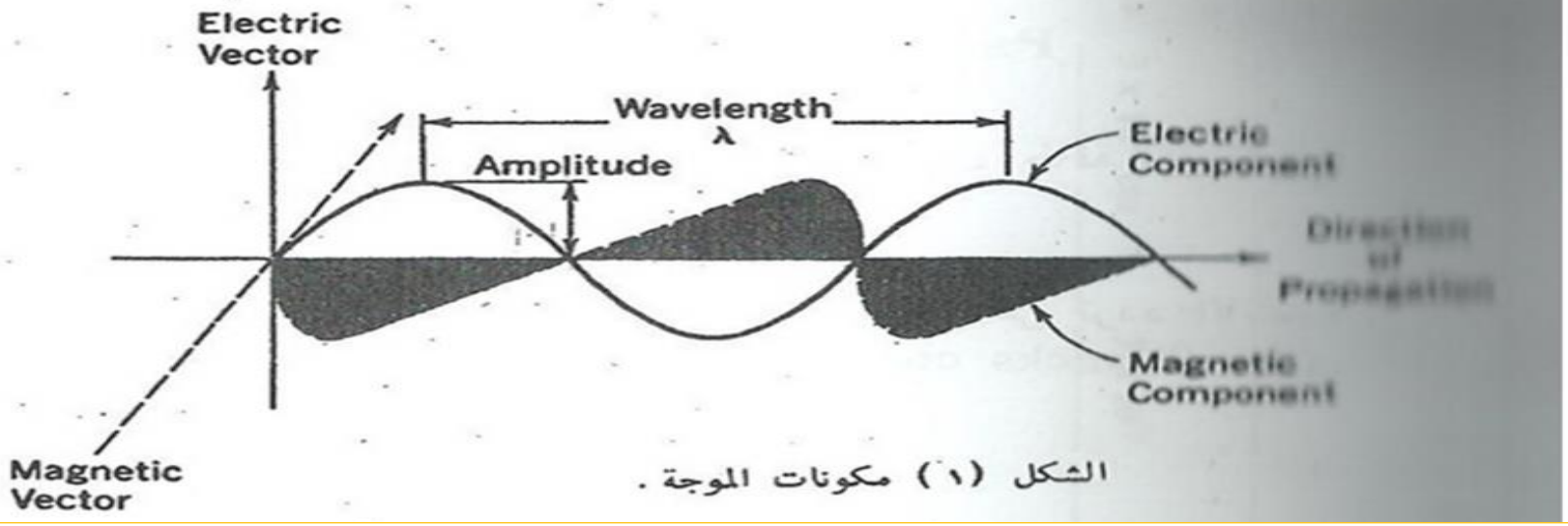
طبيعة الاشعة الكهرومغناطيسية

١- ان احد مكونات الموجة الكهرومغناطيسية هي كهربائية والاخرى مغناطيسية . يتذبذبان هذان المكونان للموجة في سطح بحيث يكون المكون الكهربائي عموديا على المكون المغناطيسي. حيث ان المكون الكهربائي هو الذي يكون فعالا فقط في تفاعلات تحول الطاقة مع المادة.

٢- صفات الدقائق

لواعتبرنا الضوء على انه حزمة غنية بالفوتونات فان طاقة كل فوتون تتناسب طرديا مع تردد الموجة كما في المعادلة التالية

$$E = h\nu$$

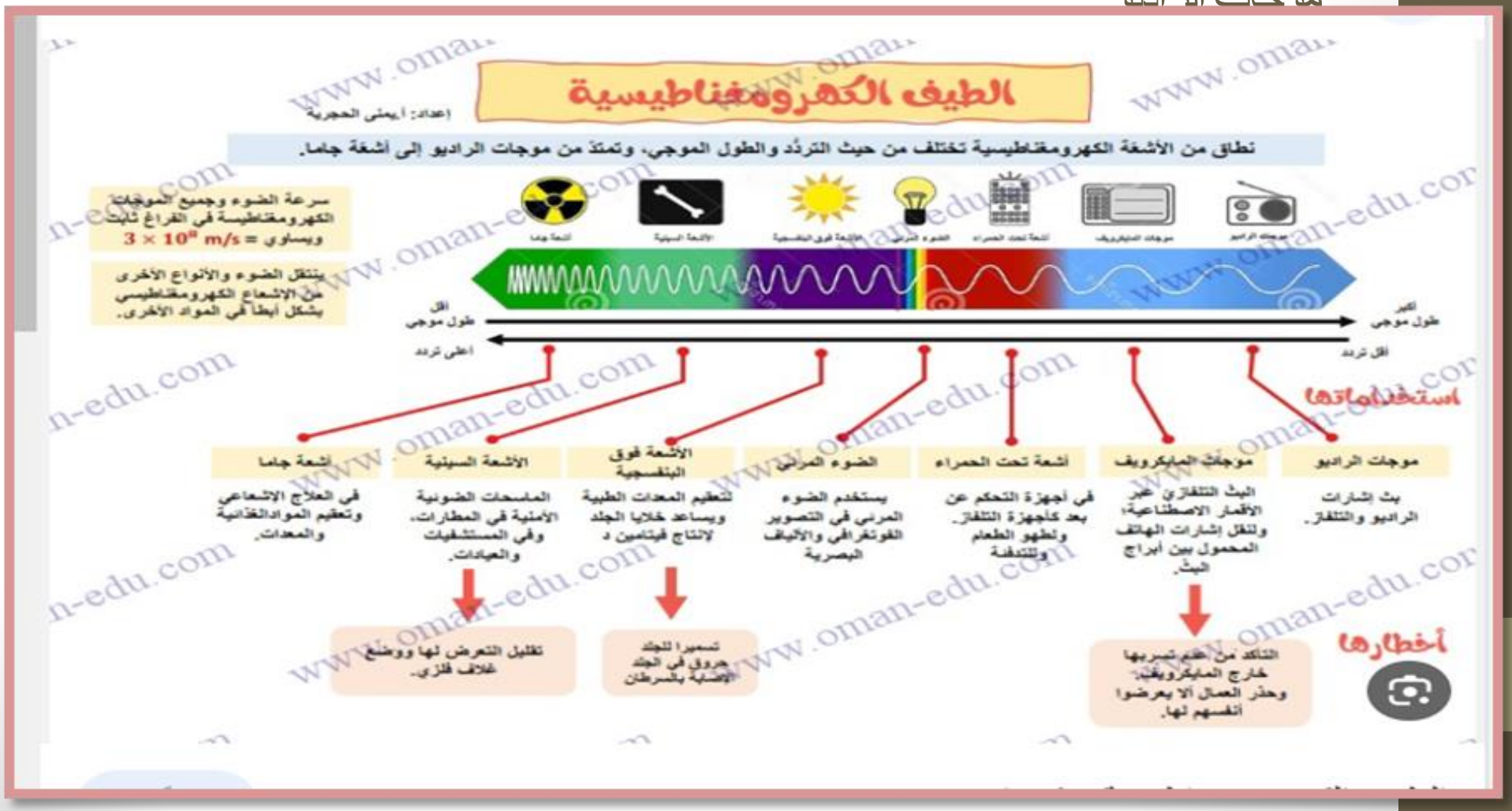


الشكل (١) مكونات الموجة .

طول الموجة نانو متر	اللون الممتص	اللون الملحوظ
400-450	بنفسجي	اخضر مصفر
480-435	ازرق	اصفر
490-480	ازرق مخضر	برتقالي
500-490	اخضرمزرق	احمر
560-500	اخضر	ارجواني
580_560	اخضر مصفر	بنفسجي
590-580	اصفر	ازرق
650-595	برتقالي	ازرق مخضر
680-650	احمر	اخضر مزرق

3-الطيف الضوئي

تتراوح الاشعة الكهرومغناطيسية في مجال التحليل الكيمياوي بصورة عامة من اشعة كاما ذات الطاقة العالية الى موجات الراديو ذات الطاقة الواطئة يطلق عليها موجات الراديو

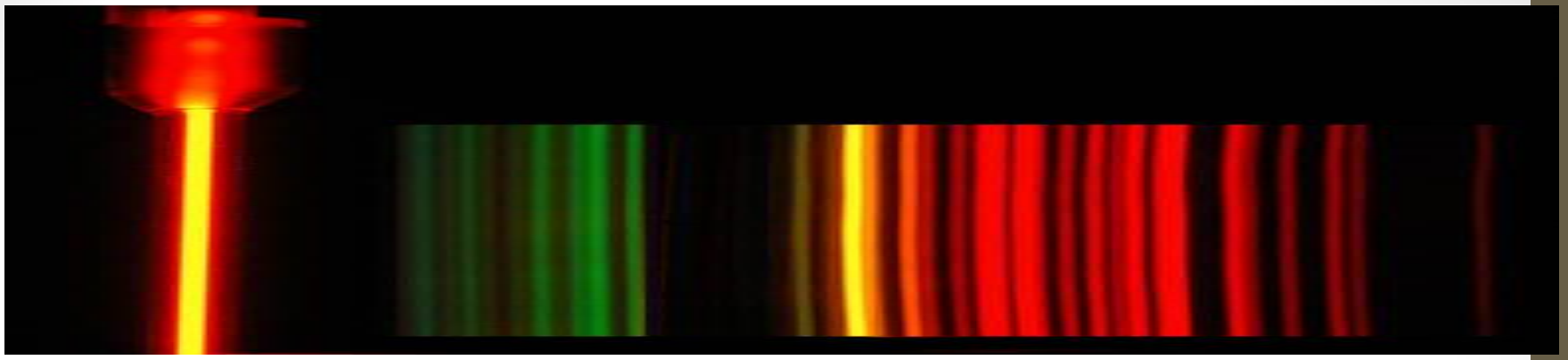


تفاعل الاشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة

- **طيف الامتصاص وطيف الانبعاث :**
- يتميز الطيف الكهرومغناطيسي الى كونه طيف امتصاص ، وطيف انبعاث ، ويعود الطيف الخطي - كما ذكرنا - الى الذرات المنفردة حيث تتباعد ذرات العنصر في الحالة الغازية (خاصة عند الضغوط المنخفضة) فلا تتداخل مع بعضها البعض ، وعلى الجانب الآخر يؤدي التلاحم الشديد بين الذرات في السوائل والجوامد والغازات عالية الضغط عند تسخينها الى التداخل الحتمي للخطوط الطيفية نتيجة للتأثيرات المتضاعفة للذرات المختلفة وتكون طيفا مستمرا أو متصلا بلا فواصل.
-
- اذا مر شعاع من ضوء الشمس خلال منشور فإنه يلاحظ أن هذا الشعاع يتحلل إلى جميع الألوان المرئية (كل الذبذبات) وهذا الشعاع يسمى بالشعاع المستمر لأن كل أطوال موجات الضوء المرئي موجودة فيه ، أما إذا كان مصدر الشعاع غاز مثل الهيدروجين أو بخار الصوديوم ، فإن الشعاع الناتج يسمى بطيف الانبعاث وإذا مر خلال منشور فإنه يعطي عدة خطوط طيفية محددة أي يعطي طيف خطي ، ويسمى بطيف الانبعاث الذري أو الطيف الذري .
- الطيف الذري: طيف مكون من خطوط ملونة محددة متباعدة ويوجد فواصل بين لون وآخر ، وهو ناتج عن ذرات العناصر المثارة في الحالة الغازية (شكل 1-5).

- **امتصاص الإشعاع**

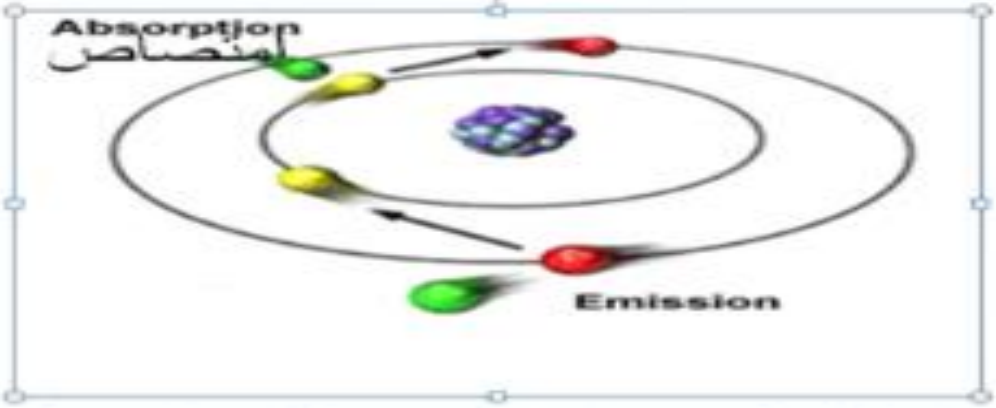
- عند مرور الإشعاع الكهرومغناطيسي خلل مادة ما فان ذلك يؤدي الى حدوث عدد
- من التغيرات واذا الفوتون محتويا على طاقة كافية فانه قد يمتص من قبل المادة
- ويؤدي الى تحول او انتقال الكتروني او تغيرات تذبذبية واذا كان الفوتون محتويا
- على طاقة اقل يؤدي الى تغيرات دورانية .
- ان امتصاص الذرات او الجزيئات للأشعة السينية او الأشعة فوق البنفسجية او الأشعة
- المرئية يؤدي الى حدوث ما يسمى بالانتقال الإلكتروني او يصاحب ذلك لكن بدرجة
- اقل تغيرات تذبذبية ودورانية. اما الأشعة تحت الحمراء تؤدي الى حدوث تغيرات
- تذبذبية في جزيئات المادة حيث التملك فوتونات هذه الأشعة الطاقة الكافية الحداث
- الانتقال



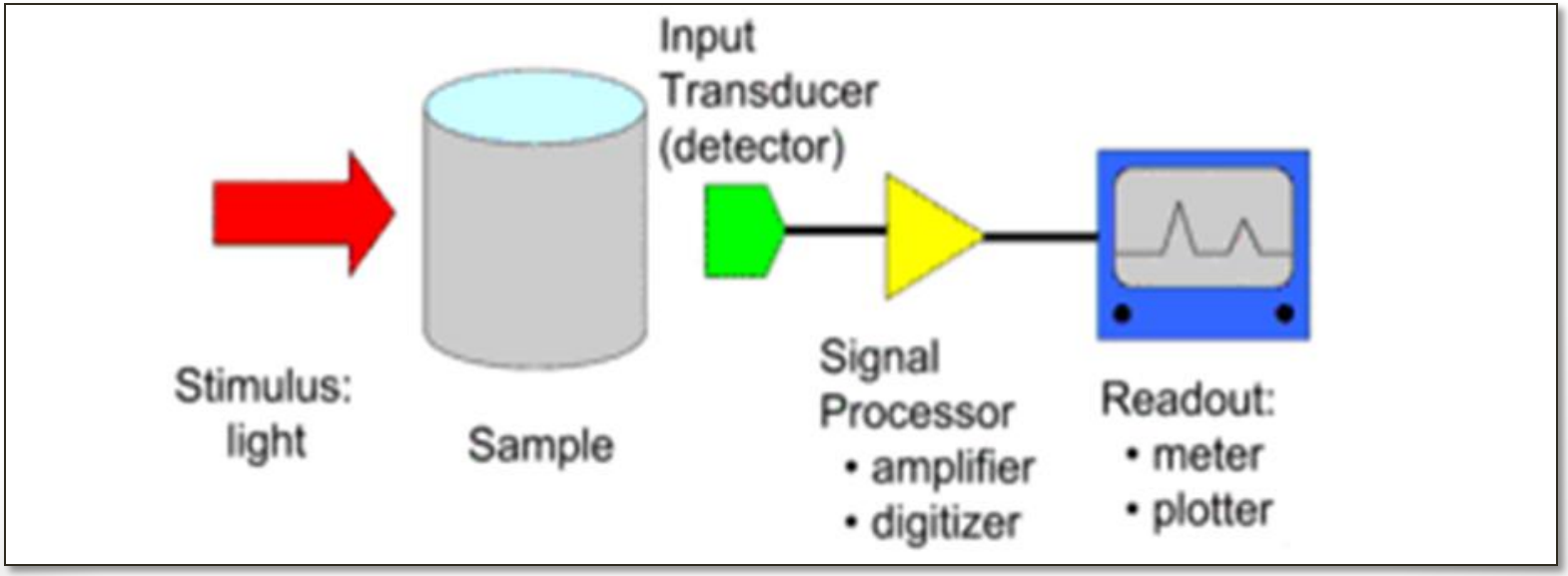
- ومن الواضح أن الضوء الذي يشعه عنصر ما في الحالة الغازية لا يتألف من جميع الأطوال الموجية ، وإنما من أطوال موجية محددة وليس على نحو متصل كما في طيف ضوء الشمس والمصباح الكهربائي.
- ويمكن الحصول على طيف الانبعاث لأي مادة عن طريق تسليط حرارة أو كهرباء لعينة من هذه المادة ، كما تظهر مناطق معتمة في الطيف مما يدل على أنه توجد أطوال موجات غير منبعثة أي ممتصة في هذا الضوء وهذه المناطق المظلمة تدل على طيف الامتصاص (هذه المناطق تبدو على هيئة خطوط مظلمة). وعلى ذلك فان طيف الانبعاث هو الطيف الذي تبعثه المواد المثارة سواء كانت صلبة ، أو سائلة ، أو غازية . وهو يكون طيفا خطيا أو متصلا.

أما طيف الامتصاص فهو عبارة عن ظهور خطوط سوداء في مواقع خاصة في ضوء الشمس . ويحدث ذلك عند مرور ضوء الشمس بأطيافه المختلفة خلال أبخرة بعض العناصر فتمتص هذه العناصر الأطياف الخطية الخاصة بها ، فيظهر مكانها خطوطا سوداء.

- ويمكن الحصول على طيف الامتصاص من خلال تمرير ضوء يصدر من مصدر مستمر من خلال غاز أو سائل مقطر حيث تمتص الطاقة ذات الطول الموجي المنبعث من الضوء . ويتألف هذا الطيف من سلسلة من
- الخطوط السوداء (تمثل الموجات الممتصة) أي أنه ينتج من تمرير ضوء أبيض مثلا من مادة معينة ثم يتم تحليل الضوء النافذ بواسطة جهاز المطياف. ويوضح شكل (1-6) طيف الامتصاص والانبعاث.



شكل (1-6): طيف الامتصاص وطيف الانبعاث

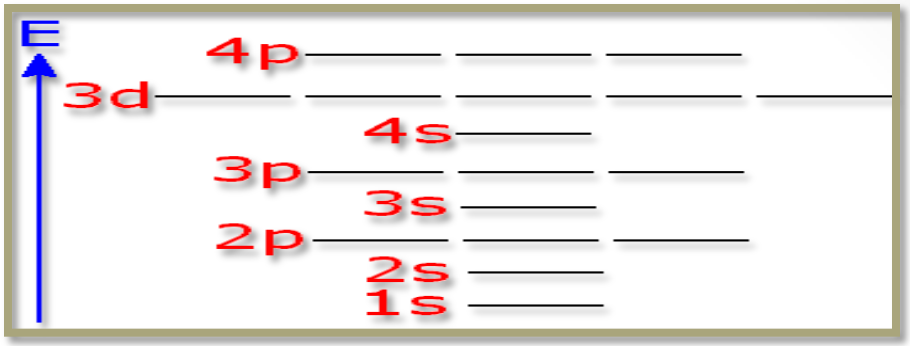


- **التداخل بين الشعاع الكهرومغناطيسي والمادة:**

- عند تسليط طيف أو شعاع كهرومغناطيسي على المادة ، فان هذا الشعاع يحدث تغيرات عديدة بالمادة تتوقف على كل من طاقة هذا الشعاع الضوئي ، وطبيعة المادة نفسها. وتعتمد كل أجهزة التحليل الطيفي spectroscopic instruments على التداخل بين المادة والشعاع الكهرومغناطيسي ، وعلى هذا الأساس تم تصميم العديد من الأجهزة التي يمكن استخدامها في الكشف عن تلك المواد على أساس التغيرات التي تحدث بها نتيجة تداخلها مع الشعاع الكهرومغناطيس عند أطوال موجية معينة ، ثم يتم رصد هذه التغيرات التي تحدث بالمادة من خلال جهاز قياس الطيف والذي عموما يتكون من الاجزاء الموضحة في الشكل (شكل 1-7).

عند مرور الأشعة الكهرومغناطيسية على المادة ، فإن جزيئات المادة تمتص الشعاع الساقط quantum of energyعليها عندما تضاهي طاقة فوتونات هذا الشعاع كمية الطاقة المطلوبة لحدوث انتقالات بين مستويات الطاقة داخل الجزيء المختلفة ويحدث اما انتقالات Vibrational، أو تغيرات تذبذبية Electronic transitionأليكترونية ، أو Rotational changes، أو تغيرات دورانية changes

- اثنين منها معا، أو جميعها معا. وتعود الجزيئات والذرات المثارة الى حالة الاستقرار بسرعة جدا ، اما عن طريق فقد الطاقة في صورة حرارة ، أو عن طريق انبعاث اشعاع كهرومغناطيسي منها.
- ويجب أن نعلم أن الشعاع الساقط على المادة لا يمتص كله ولكن قد يمتص منه جزءا absorption بينما جزءا من الشعاع يمكن أن يتشتت scattering أو ينعكس reflecting أو قد ينبعث emitted مرة أخرى من المادة بعد امتصاصه ، ويكون الشعاع المنعكس بنفس طول الموجة التي امتص عندها أو قد يختلف.



- ويوضح شكل (1-8) – كما سنرى - المستوى الطاقي للمسارات المختلفة داخل الذرة ، فمثلا لكي ينتقل الإليكترون من المسار 1s الى المسار 2s فانه يحتاج الى قدر من الطاقة يتوفر في الأشعة السينية فتمتص الذرة أشعة x-ray فيتوفر قدر من الطاقة يساوي الفرق بين طاقة المسار 1s وطاقة المسار 2s فينتقل الإليكترون جراء هذه الاثارة. $\Delta E_1 = E_{1s} - E_{2s}$, X-rays

- وبالمثل لكي ينتقل الإليكترون من المسار 2s الى المسار 2p فانه يحتاج الى قدر من الطاقة يتوفر في الأشعة فوق البنفسجية فتمتص الذرة أشعة uv-rays فيتوفر قدر من الطاقة يساوي الفرق بين طاقة المسار 2s وطاقة المسار 2p فينتقل الإليكترون جراء هذه الاثارة. $\Delta E_2 = E_{2s} - E_{2p}$, UV-rays

- وكذلك وجد أن الطاقة المطلوبة لا حداث انتقال للإليكترونات من المسار 3d الى المسار 4d تضاهي طاقة أشعة الضوء المرئي VL-rays ، فعندما يمتص الإليكترون أشعة visible light ينتقل من 3d ----> 4p

- $\Delta E_3 = E_{4p} - E_{3d}$, vis-rays

المجاميع المسببة لألوان والانتقالات

ان المواد الملونة تظهر ملونة لوجود اصرة غير مشبعة واحدة او اكثر في تركيبها ويطلق على هذه الأواصر او المجاميع المسببة او المضيفة لألوان بالمواد

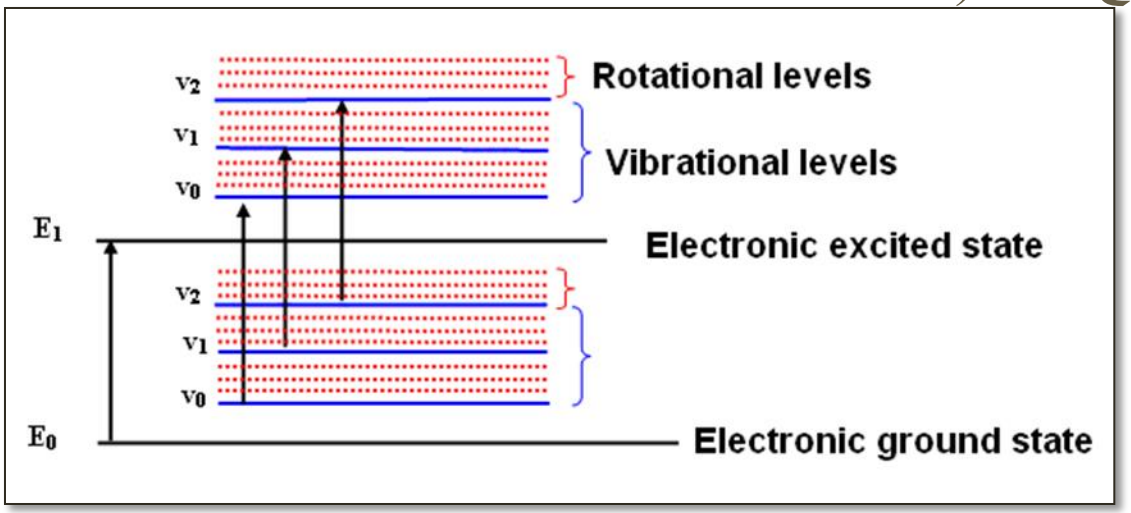
بالمقابل توجد مجاميع اخرى التي C=C ,O=C , N=N ومن امثلتها Chromophores التضفي اي لون علة المادة لكنها تعمل على زيادة القوة المسببة للون يطلق على هذه المجاميع ب 2Auxochromes ومن امثلتها CNH

- **الامتصاص الجزيئي للأشعة Molecular absorption of EMR**
- يتميز الامتصاص الجزيئي للأشعة الكهرومغناطيسية بالتعقيد عن الامتصاص الذري في حالة الذرة المنفردة ، وقد وجد أن فرق الطاقة بين المستويات الأليكترونية الجزيئية Molecular Electronic Levels (MEL) أكبر بكثير مما بين مستويات التذبذب Molecular Vibrational Levels (MVL) وكذلك فرق الطاقة بين مستويات التذبذب أكبر بكثير مما بين مستويات الدوران الجزيئي Molecular Rotational Levels (MRL)
- $\Delta E_{MEL} > \Delta E_{MVL} >> \Delta E_{MRL}$

- وهكذا فان كل انتقال إليكتروني في الجزيء يواكب أو يحدث معه في نفس الوقت superimposed تغيرات تذبذبية ودورانية وبذلك يتضمن التغير الإليكتروني في الجزيء تغيرات تذبذبية وأخرى دورانية مما يزيد من نطاق الفوتونات الممكن امتصاصها. وهذا يسبب عرض طيف الامتصاص وبساطة الطيف وشموله على عدة اطوال موجية متصلة بشكل قمة تأخذ شكل التل او الهضبة على عكس الطيف الذري الذي يكون طيف انبعاثه او امتصاصه حادا وضيقا وغير متصل مع الاطوال الموجية المجاورة له بسبب عدم وجود حركة الاهتزاز والدوران للذرات المنفردة لا نها لا تحوي اصرة.
- في حالة المواد الصلبة والسائلة فقد تنعدم التغيرات الدورانية أو تنتشر حول مستويات التذبذب وبذلك فانه في حالة المواد الصلبة والسائلة تحدث تغيرات التذبذب فقط وعند طاقة معينة مؤدية الى narrow absorption bands أي طيف امتصاص محدد ضيق وهذا النوع من الامتصاصات أو طيف الامتصاصات يظهر في نطاق الأشعة تحت الحمراء القريبة والأساسية near and fundamental infra red regions

broaderللجزيئات الغازية تعطي قمم مستعرضة نوعا ما IRوكما هو متوقع فان الـ نتيجة للتغيرات الدورانية الكثيرة المحتمل اصطحابها في هذه الحالات بينما يعطي bands في نطاق الموجات القصيرة sharp linesامتصاص نفس الجزيئات الغازية خطوط حادة نتيجة لانخفاض الطاقة الممتصة في هذا النطاق والتي تؤدي الى تغيرات microwave دورانية فقط.

داخل الجزيء)|و تختلف مستويات الطاقة في حالة الدوران والتذبذب والانتقال الأليكتروني كما هو موضح بشكل (1-9



شكل (1-9): مستويات الطاقة في حالة الدوران والتذبذب والانتقال الإليكتروني داخل الجزيء

قانون بير Law Beers

يعتمد امتصاص الضوء في التحليلات الكيمياوية الكمية والوصفية على امتصاص الضوء وان هذا الامتصاص

من قبل اي مادة يتعلق بتركيز المادة في المحلول وينص قانون بير على ان كمية الضوء الممتص تتناسب طرديا

مع تركيز المادة وطول مسار الضوء. وقانونة هو

Log I0

/ I = abc

=a معامل الامتصاص الجزيئي

= bطول المسار الضوئي للخلية بالسنتمترات

= cتركيز المادة

0 شدة اضاءة الضوء الساقط =I

= Iشدة اضاءة الضوء الخارج

فاذا وضع محلول لمادة لها خاصية امتصاص الضوء على طول موجي معين في خلية ذات ابعاد معلومة واسقطت عليها اشعة ضوئية نجد ان بعض هذا الضوء ينفذ من الخلية والبعض االخر يمتص. هذا وتتناسب كمية

الضوء طرديا مع تركيز المادة.

Log I0

/ I =

وطبقا لقانون بير فان الامتصاص Aلمحلول ما يجب ان يبقى ثايتا طالما يبقى ناتج ضرب تركيز المادة xطول

المسار الضوئي ثابتا ولكن في الحقيقة من الناحية العملية هي غير ذلك الن غالبا ما تتفاوت قيمة معامل

الامتصاص الجزيئي بدرجة كبيرة بتفاوت تركيز المادة ويعود هذا التفاوت لعدة اسباب منها:

- يحصل اتحاد بين جزيئات المذاب في التراكيز العالية
- تأين المادة المذابة كما هو الحال في الحوامض والقواعد فلورة المذاب

عدم انتقال الضوء بصورة جيدة في المذيب

شكرا لحسن اصغائكم

شكرا لحسن اصغائكم