

# التحليل الطيفي

الأشعة المرئية وفوق البنفسجية

مذكرة المتابعة للطلاب

SPECTROPHOTOMETRY

Visible & UV

Pupil's Notes

مذكرة المتابعة للطلاب

# SPECTROSCOPY ( SPECTROPHOTOMETRY) التحليل الطيفي

مقدمة :

تعتمد معظم طرق التحليل الطيفي على ..... أو ..... جزء من الأشعة الكهرومغناطيسية من قبل المادة المراد تحليلها (Analyte)؛ وكما شدة الأشعة تعبر عن ..... (تحليل ..... ) ، بينما يعبر طول الموجة عن ..... (تحليل ..... ) .

الإشعاع الكهرومغناطيسي :

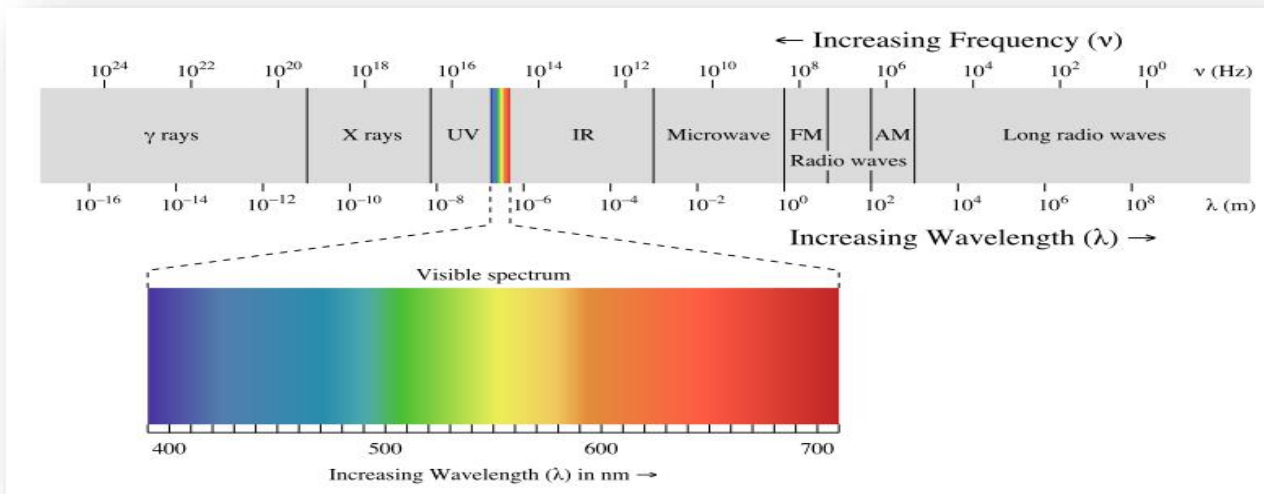
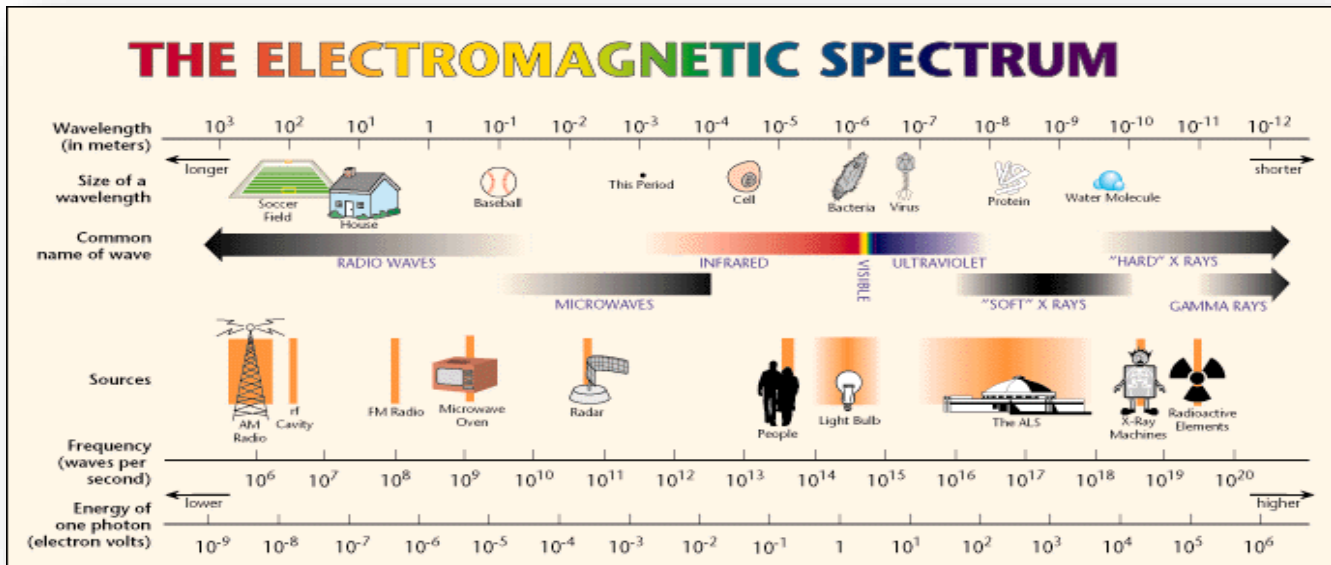
نوع من أنواع الطاقة ، وله خواص موجية ( ..... ) ؛ ويمكن تمييز الأشعة بـ ..... (  $\lambda$  ) أو ..... (  $\nu$  ) ( التردد يساوي ..... ) .

$$E = h\nu \quad , \quad \nu = \frac{c}{\lambda} \quad \Rightarrow \quad E = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{طول الموجة يتناسب عكسيا مع الطاقة والتردد})$$

حيث:

C: سرعة الضوء (  $2.998 \times 10^{10}$  m/sec )

h: ثابت بلانك (  $6.62 \times 10^{-34}$  joules/sec )



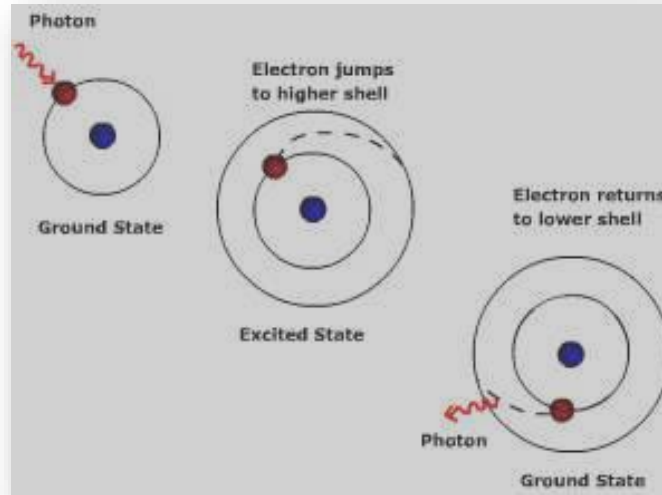
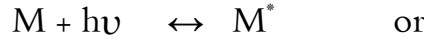
## تفاعل المادة مع الأشعة:

عند تسليط أشعة على مادة فإن هذه الأشعة إما أن: ..... ، ..... ، ..... أو ..... ؛ إذا انتقل جزء من طاقة الأشعة إلى المادة يحدث ال "....." ؛ وإذا تحول جزء من الطاقة الداخلية للمادة إلى إشعاع يسمى "....." ؛ دراسة التغيرات الحادثة للأشعة تعطينا فكرة ..... و ..... عن المادة المتأثرة ؛ هذه التغيرات تعتمد على طاقة الأشعة .....

## امتصاص وانبعث الأشعة:

عند تسليط أشعة مرئية أو فوق بنفسجية على ذرة ما فإن جزء من طاقة الأشعة ينتقل ل..... ؛ هذا الانتقال يمكن أن

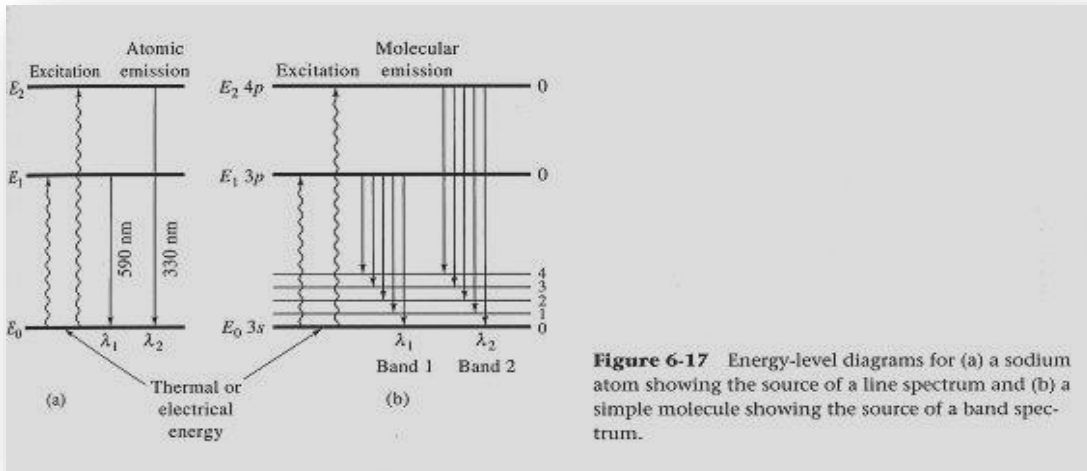
يمثل بالمعادلة التالية:



حيث أن  $M^*$  : الجزء المثار من المادة .

وكل عملية امتصاص للطاقة تُصاحب بعملية ..... للجزء الممتص.

يعتمد انتقال الإلكترون من الحالة المستقرة ( $E_0$ ) إلى الحالة المثارة ( $E^*$ ) على كمية ..... ؛ ويمكن حسابها من القانون ( $\Delta E = E^* - E_0$ ) ؛ والعكس يحدث في الانبعاث.



**Figure 6-17** Energy-level diagrams for (a) a sodium atom showing the source of a line spectrum and (b) a simple molecule showing the source of a band spectrum.

## الطيف:

كل مادة تمتص أو تبعث أشعة عند جزء معين من الطيف الكهرومغناطيسي ، هذا الجزء يختلف باختلاف المادة؛ وتختلف شدة الأشعة (الامتصاص أو المنبعثة) باختلاف طول ..... ؛ والعلاقة بين شدة الأشعة (Intensity) وطول الموجة يُسمى بـ " ..... " ؛ وهو نوعان :

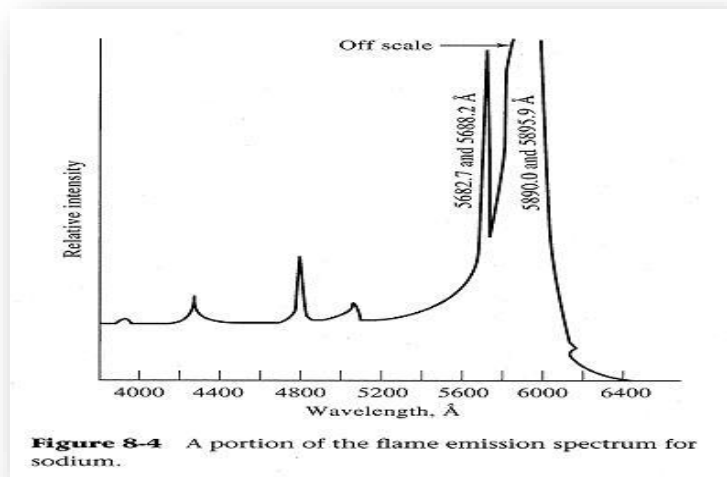
أ- طيف الانبعاث : وهو الجزء من الطيف الإلكترومغناطيسي الذي تبعث عنده المادة المثارة أشعتها ؛ ويقاس بتسليط أشعة في مجال طيف المادة؛ وبقياس شدة الأشعة المنبعثة من المادة عند أطوال الموجات المختلفة نحصل على طيف الانبعاث .

ب- طيف الامتصاص : نقيس هنا شدة الأشعة الممتصة عند كل طول موجة.

## الطيف الذري :

يجب تحويل العنصر إلى ..... في الحالة الغازية ثم قياس طيفه ؛ وهو يتكون من خطوط ضيقة عند أطوال موجات معينة ، كل خط يعبر

عن .....

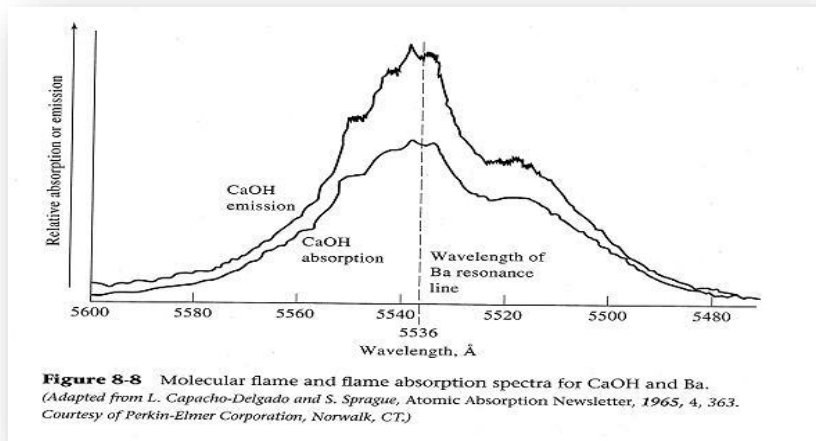


## الطيف الجزيئي:

طيف ناتج عن امتصاص أو انبعاث أشعة بواسطة ..... المادة ؛ ويتكون من عدد من النطاقات (Bands) وكل نطاق يحوي عدداً كبيراً

من الخطوط المتقاربة [لماذا .....] ، ولذا يبدو خط الطيف الجزيئي على شكل نطاقات

متداخلة نظراً لتوسع هذه الخطوط نتيجة الاصطدام بين الجزيئات .



**Figure 8-8** Molecular flame and flame absorption spectra for CaOH and Ba.  
(Adapted from L. Capacho-Delgado and S. Sprague, Atomic Absorption Newsletter, 1965, 4, 363.  
Courtesy of Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, CT.)

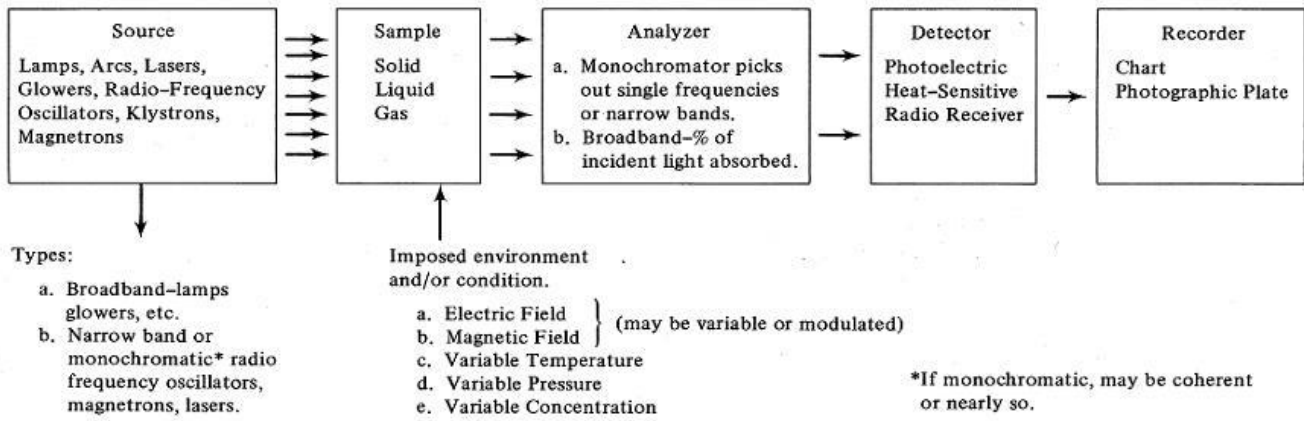


FIGURE 6.3. Block diagram of a basic spectrometer, including some typical devices and conditions.

### قانون بير-لامبرت :

عند سقوط حزمة من الأشعة ذات شدة  $I_0$  وطول موجة واحدة  $\lambda$  على العينة ، فإن جزءاً من الأشعة ..... بواسطة جدران الوعاء، وجزءاً آخر ..... بواسطة الحبيبات المعلقة للمذاب (إن وُجدت)، وجزءاً يتم ..... ( $I_a$ ) ؛ وجزءاً (المتبقي) ..... ( $I_t$ ) إلى المقدّر؛ وعند استخدام أوعية زجاجية فإن الأشعة ..... ضئيلة جداً، وفي المحاليل الحقيقية نسبة ..... منخفضة ولذا نجد أن:

$$I_0 = I_a + I_t$$

وبما أننا لا نستطيع قياس القيم المطلقة لـ  $I_0$  و  $I_t$  ؛ فإنه لا يمكن معرفة القيمة المطلقة لشدة الأشعة الممتصة  $I_a$  ، وحتى نتغلب على هذه المشكلة فإن المقدّر يقاس ( $I_0 / I_t$ ) أو ( $I_t / I_0$ ) ؛ وتُعاير آلة العرض بحيث تعطي الامتصاص  $A$  :

$$A = \log \frac{I_0}{I_t} = \log I_0 - \log I_t$$

### - النفاذية " T " Transparency :

وهي النسبة بين الأشعة النافذة والأشعة الساقطة ( $I_t / I_0$ ) ؛ والنسبة المئوية لها تساوي:

$$\%T = \frac{I_t}{I_0} \times 100$$

### - قانون لامبرت:

الامتصاص يتناسب طردياً مع طول مسار الأشعة في العينة ( والذي يرمز له بـ  $l$  ) أي أن :

$$A \propto l$$

### - قانون بير:

الامتصاص يتناسب طردياً مع التركيز ( والذي يرمز له بالرمز  $C$  ) ؛ أي أن :

$$A \propto c$$

وبدمج هاتين العلاقتين نتوصل إلى قانون بيير-لامبرت :

$$A \propto l C \Rightarrow A = a l C$$

حيث " a " هو ثابت التناسب .

- معامل الامتصاص الجزيئي (أو المولاري):

عند استخدام المولارية للتعبير عن التركيز يُسمى معامل الامتصاص بـ " معامل الامتصاص الجزيئي

(أو المولاري) " ويُرمز له بـ "  $\epsilon$  " ؛ حيث:

$$A = \epsilon l C \Rightarrow \epsilon = A / l C$$

حيث  $\epsilon$  : معامل الامتصاص الجزيئي ( وحدته  $L/mol.cm$  ) .

- العوامل المؤثرة على كمية الأشعة الممتصة : ١- التركيز C .

٢- طول مسار الأشعة l .

٣- احتمال حدوث انتقالات إلكترونية ( علاقة طردية مع الامتصاص).

جزء صغير من الجزيئات في المحلول هو الذي يمتص (أو يبعث) الأشعة (لا يتعدى ٥%)؛ ومع ذلك تعتبر القياسات الطيفية حساسة .

س1: احسب A لمحلول له ( %T= 93 ) عند 450nm .

A1:

س٢: محلول تركيزه ( 6ppm ) يعطي ( A= 0.4 ) عند (  $\lambda = 500nm$  ) و ( l= 2.5cm ) ؛ احسب معامل الامتصاص (a).

A2:

س٣: محلول له ( A= 0.2 ) عند (  $\lambda = 510nm$  ) و ( l= 1cm ) و (  $\epsilon = 10 Lmol^{-1}cm^{-1}$  ) ؛ احسب C.

A3:

س٤: استنتج تركيز محلول برمنجنات مجهول التركيز ( نرّمز للمحلول مجهول التركيز بـ u مثلاً ولذا فيرمز لتركيزه المجهول بـ  $C_u$  ) الذي أعطى امتصاصاً قدره (  $A_u = 0.5$  ) عند (  $\lambda = 518nm$  ) و ( l= ?cm ) ؛ فإذا عرفت أن محلولاً آخر للبرمنجنات ( نرّمز لهذا المحلول بـ S ) تركيزه (  $C_s = 1 \times 10^{-4}M$  ) يعطي (  $A_s = 0.2$  ) عند (  $\lambda = 525nm$  ) وباستخدام نفس الوعاء (الخلية) .

A4:

- طرق التعبير وتحليل النتائج :

عملياً يصعب تطبيق قانون بير لحساب تركيز مجهول بسبب .....

- أسباب الحيود عن قانون بير:

١- الحيود الآلي (.....) :

٢- الحيود الكيميائي :

٣- الخطأ الطيفي :

أ- عندما تكون A صغيرة :

ب- عندما تكون A كبيرة :

- كيفية التعبير وتحليل النتائج :

هناك طريقتان رئيسيتان للتعبير عن التحليل الطيفي ، وكلتاها يرسمان العلاقة بين الامتصاص ( أو النفاذية ) و التركيز ( أو الحجم المضاف ) .

أ- طريقة منحنى التعبير القياسي :

تحضر محاليل قياسية للمحلول مجهول التركيز ثم تقاس عند نفس الظروف ؛ وترسم

العلاقة بين التركيز والاستجابة ، وعند نفس الظروف يقاس المحلول المجهول، ميل المستقيم يعبر عن حساسية الطريقة ؛ حيث:

$$\text{Slope (m)} = A / C = \epsilon l C / C = \epsilon l \Rightarrow \epsilon = m / l \xrightarrow{\text{usually } l=1\text{cm}} m = \epsilon$$

إذا لم ترسم النقاط ( القراءات ) خطاً مستقيماً لابد من استخدام معادلة الخط المستقيم ، والتي تعطي الميل والقاطع بصورة أدق من الرسم المباشر.

$$Y \text{ (متوسط قيم } y) = m \text{ (الميل)} X \text{ (متوسط قيم } x) + b \text{ (القاطع)}$$

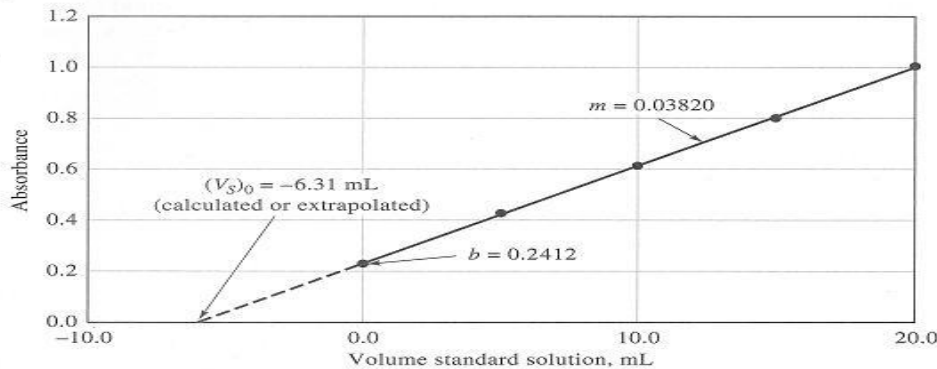
ب- طريقة الإضافة القياسية:

عند عدم معرفة المادة المجهولة، يقاس أولاً امتصاص المجهول وليكن A، ثم يضاف إلى نفس

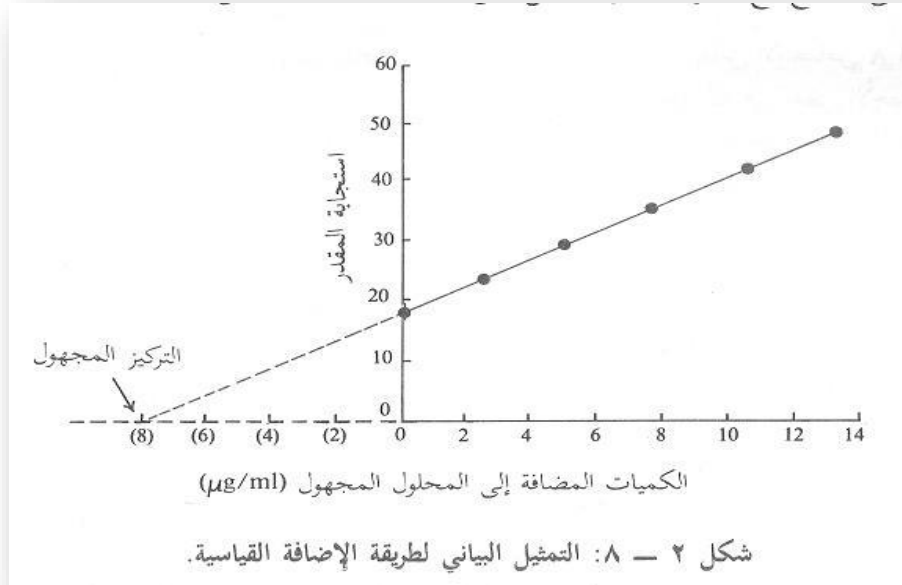
المحلول كمية معروفة من نفس المادة المراد تحليلها ولتكن  $\bar{C}$  ثم يقاس الامتصاص وليكن

$\bar{A}$  ، وتكرر العملية حتى نحصل على خط مستقيم، بتمديده بتقاطع من محور التركيز (X) لتحصل على التركيز المجهول.

$$\frac{A}{\bar{A}} = \frac{C}{C + \bar{C}}$$



**Figure 14-13** Data for standard addition method for the determination of  $\text{Fe}^{3+}$  as the  $\text{SCN}^-$  complex.

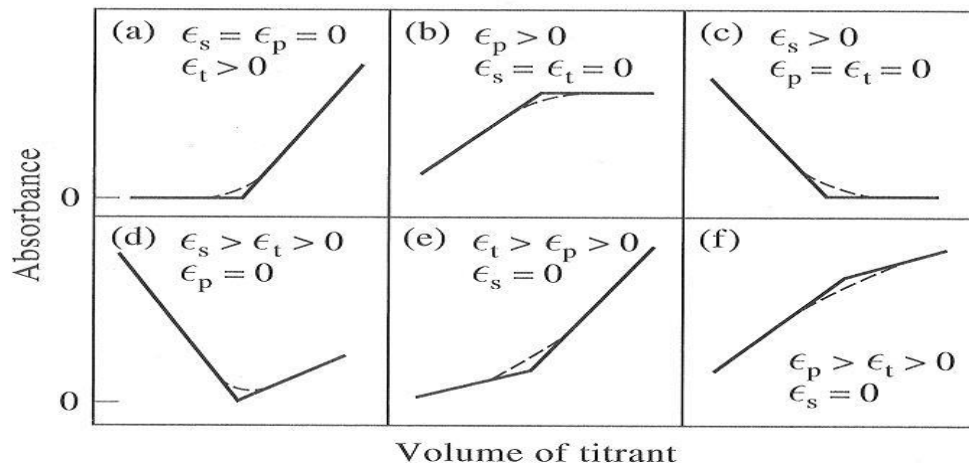


#### - المعايير الطيفية :

رسم العلاقة بين الامتصاص أثناء المعايرة وحجم المحلول القياسي المضاف يعطي خطين مستقيمين  
لهما ميلان مختلفان يلتقيان عند نقطة النهاية.

#### - منحنيات المعاير الطيفية:

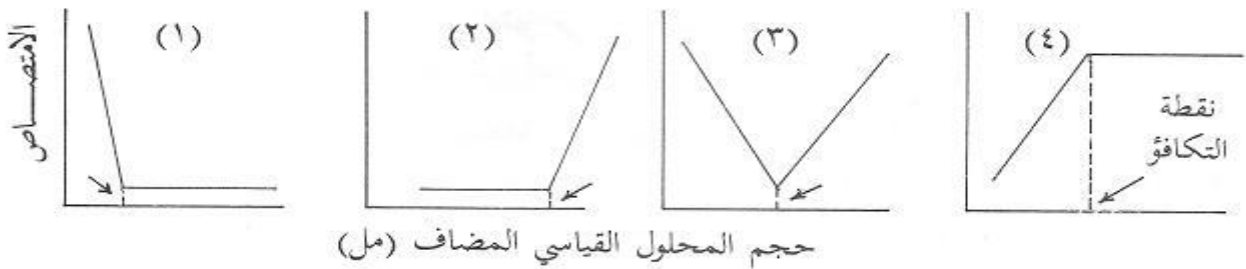
يتضح جلياً من هذه المنحنيات مدى مقدرة المواد الداخلة في المعايرة على امتصاص الأشعة  
المسلطة .



**Figure 14-18** Typical photometric titration curves. Molar absorptivities of the substance titrated, the product, and the titrant are given by  $\epsilon_s$ ,  $\epsilon_p$ ,  $\epsilon_t$ , respectively.

$E_s$ =titrated substance (المادة المعايرة - في الكأس-) ,  $E_p$ = product ,  $E_t$ = titrant (المادة المعايرة - في السحاحة-)





شكل ٢ - ١٤ : منحنيات المعايرة الطيفية:

- ١ - معايرة محلول مادة ماصة بمحلول قياسي لمادة غير ماصة (نواتج التفاعل غير ماصة).
- ٢ - معايرة محلول مادة غير ماصة بمحلول قياسي لمادة ماصة (نواتج التفاعل غير ماصة).
- ٣ - معايرة محلول مادة ماصة بمحلول قياسي لمادة ماصة (نواتج التفاعل غير ماصة).
- ٤ - معايرة محلول مادة غير ماصة بمحلول قياسي لمادة غير ماصة (نواتج التفاعل ماصة).

#### - ميزاتهما:

- ١- وجود مواد أخرى لا يؤثر لأننا نقيس تغير الامتصاص النسبي للمحلول عند الإضافة.
- ٢- لا يشترط أن يكون التفاعل تاماً لأن القياسات تؤخذ في مناطق بعيدة عن نقطة النهاية ( ولذا فهي تستخدم لتحليل تراكيز منخفضة ، ولا يعتبر التغير الطفيف عند نقطة النهاية عائقاً).
- ٣- وجود مادة واحدة على الأقل داخلية في التفاعل لها القدرة على الامتصاص يكفي ( لا يلزم لمادتنا أن تكون ماصة).
- ٤- دقتها تصل إلى ٠,٥% ( مقارنة بطرق الامتصاص المباشر) لأن منحنى المعايرة يعطي المعدل (المتوسط) .
- ٥- تستخدم في المحاليل المعتمدة لأن الخلية الضوئية أكثر حساسية في تمييز التغيرات في المحلول من العين.