

## الامتصاص في المنطقة المرئية فوق البنفسجية في الجزيئات

امتصاص الطاقة في هذه يؤدي الى انتقالات الكترونية، اضافة الى تلك الانتقالات ، فان الجزيئات تتبنى نوعين اخرين من الانتقالات وهي الاهتزازية والدورانية حيث يمكن كتابة طاقة الجزيئة الكلية

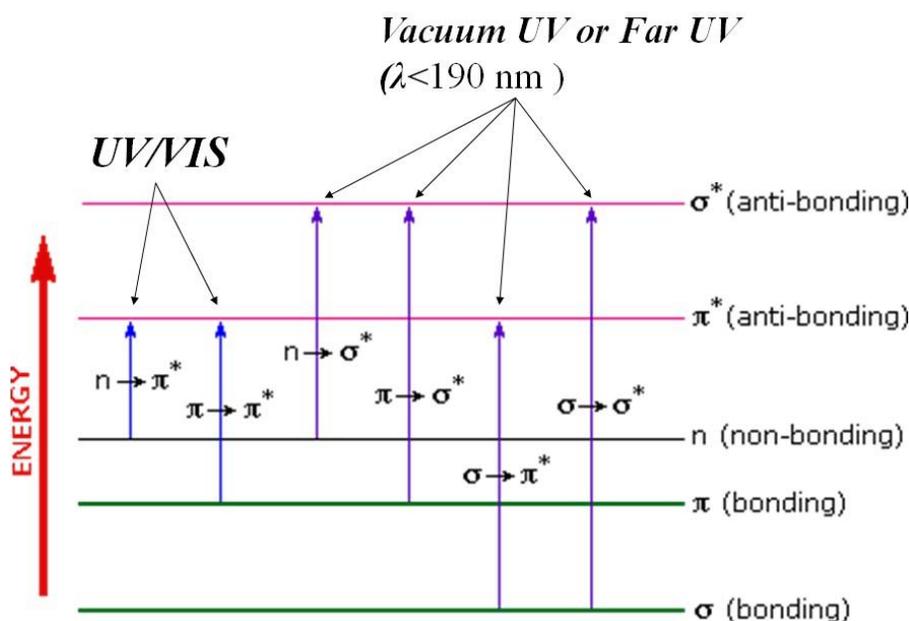
$$E = E_{Electronic} + E_{vib} + E_{rot}.$$

الجزيئة اذا سيكون لها امتصاصات كثيرة متداخلة لوجود ثلاث انواع من الانتقالات. في المحلول ستكون جزيئة محاطة بجزيئات المذيب والذي يكون يعيق حركة دورات الجزيئة مما يؤدي الى قمم اقل من بمعنى تبرز الانتقالات الإلكترونية والاهتزازية فقط. وفي حالات معينة يعمل المذيب كالماء مثلا على تعديل المستويات الاهتزازية للجزيئة تحت القياس مما يعطي فحوصا طيفيا عريضا، خالي من القمم المتعددة يحوي على قمة عريضة واحدة اشبه بالهضبة ، وهذا نتيجة التصادمات بين الماء والجزيئة مع احتمالية التداخل ايضا.

يمكن تصنيف الانتقالات الإلكترونية ذات العلاقة بمطيافية الاشعة فوق البنفسجية - المرئية الى ثلاث مجاميع رئيسية وهي:

1. انتقالات تشمل الكترونات اوربيتالي  $P, S$  والإلكترونات غير الترابطية  $n$
2. انتقالات تتضمن الكترونات انتقال الشحنة **Charge Transfer Electron** .
3. انتقالات تشمل الكترونات  $d, f$  .

امتصاص الاشعاع في هذا النطاق للمركبات العضوية محكوم ، بمجاميع عضوية معينة تدعى حاملات او مولدات اللون **Chromophore** ، الانتقالات التي تعاني منها مولدات اللون تحصل نتيجة نوعين فقط من الانتقالات حيث يكون مستوى طاقة الالكترن منخفضا وهي ( $n \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) وتحدث في منطقتي الاشعة فوق البنفسجية والمرئية على الترتيب، الشكل التالي يمثل اهم الانتقالات وكلا حسب نطاق امتصاصها.



## قانون بيير لامبيرت

يعطي توضيحا لكمية الاشعاع الممتص من قبل مادة ما , ويعتمد بشكل اساسي على تركيز المادة تحت الدراسة اضافة الى طول المسار الضوئي للامتصاص , بدءا بالنفاذية التي يمكن التعبير عنها

$$T = P/P_0 ; P_0: \text{قوة الاشعاع الساقط}$$

$P$ : قوة الاشعاع النافذ

الامتصاصية  $A$  تعبر عن النفاذية بشكل لوغاريتمي كما يلي:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P}$$

$$\text{or } A \cong \log \frac{P_{\text{solvent}}}{P_{\text{solution}}}$$

$$\therefore A = \log \frac{P_0}{P} = abc$$

طول المسار  $b$ :  $cm$ ; التركيز  $c$ :  $\frac{gm}{L}$ ; ثابت الامتصاصية  $a$ :

عند التعبير عن المعادلة السابقة بدلالة التركيز المولاري ستصبح

$$A = \epsilon bc \quad ; \quad \epsilon: L \text{ mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

## حدود قانون بيير لامبيرت

قانون بيير لامبيرت علاقة خطية بين الامتصاصية والمسار البصري عند تثبيت التركيز للنموذج, في حين العلاقة لن تكون خطية في حال العكس اذ عند تثبيت طول المسار الضوئي وتغير التركيز فان خطية هذا القانون ستكون محددة بمدى معين من التراكيز. وهذا ما يدعى الانحرافات الحقيقية **Real Deviations**.

## أ- الانحرافات الخطية

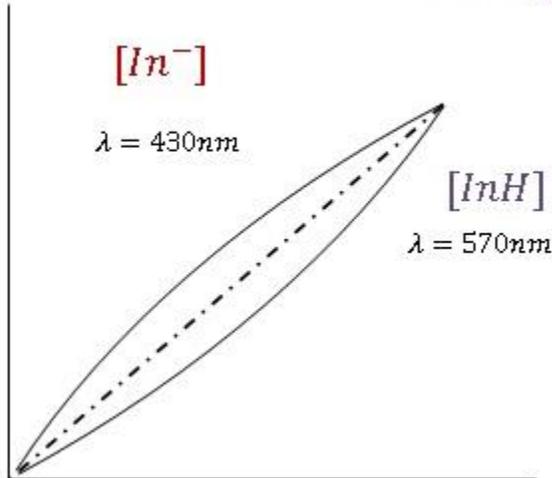
عند تراكيز اقل من  $0.01M$  فان معدل المسافة بين الايونات او الجزيئات للأصناف الممتصة محدد عند مسافة او نقطة حيث يكون كل جسيمة ( ايونات , جزيئات) تؤثر في توزيع الشحنة وبالتالي يمتد ذلك الى الامتصاصية الى الجسيمة المجاورة (راجع قانون هيكل ديبياي) وهناك تأثير مشابه في حال كون التراكيز عالية حيث ستكون الايونات جدا متقاربة وبالتالي ستكون الامتصاصية المولارية مغايرة نتيجة التداخل الالكتروني.

## ب- الانحرافات الكيميائية

تحصل انحرافات نتيجة الارتباط الكيميائي بين الجسيمات تحت الدراسة او مع المذيب او نتيجة التجزؤ او التفاعل مع المذيب مما يعطي نواتج لها قمم امتصاص مغايرة للنموذج المحلل, هذا النوع من الانحرافات يمكن توقعه من معرفة ثوابت التوازن للأصناف تحت الدراسة او المتوقعة (الناتجة) واذا كان مثل هذا النوع من التفاعلات يمكن السيطرة عليه او منع

حدوثه فان انواع اخرى من القياسات لا يمكن تجنب حدوث الحيود عن قانون بيير لامبيرت, وكمثال قياسات (المعدقات مع الليكندات) توازنات (المعدد مع الليكند) توازن من نوع (monomer –dimer)

$$c = [In^-] + [InH]$$



### ج- الانحرافات الالية (اشعاع متعدد الاطوال الموجية)

قانون بيير لامبيرت يفترض طولاً موجياً واحداً لكي يعطي نتائج مطابقة للامتصاصية. وعادة ما تجهز المعدات الطيفية بالمحزرات او الفلاتر للحصول على حزمة متناظرة على قدر المستطاع هذا النوع من الانحرافات نتيجة خلل في تلك المعدات , فلو فرضنا ان هنالك حزمة ذات طولين موجيين فقط هما  $\lambda', \lambda''$  ستكون الامتصاصية.

$$A' = \log \frac{P'_0}{P'} = \epsilon' bc$$

$$\text{or } \frac{P'_0}{P'} = 10^{-\epsilon' bc}$$

$$P' = P'_0 10^{-\epsilon' bc}$$

بنفس الطريقة

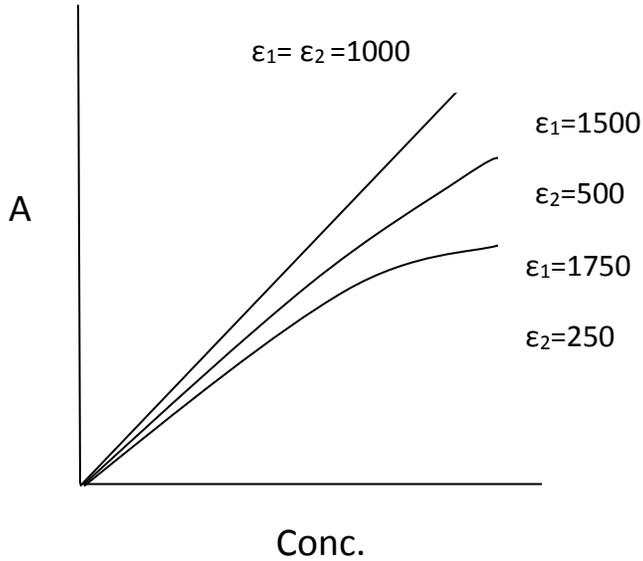
$$P'' = P''_0 10^{-\epsilon'' bc}$$

$$A_m = \log \left( \frac{P'_0 + P''_0}{P' + P''} \right)$$

$$A_m = \log \left( \frac{P'_0 + P''_0}{P'_0 10^{-\epsilon' bc} + P''_0 10^{-\epsilon'' bc}} \right)$$

في حال كون  $\epsilon' = \epsilon''$  سيكون لدينا

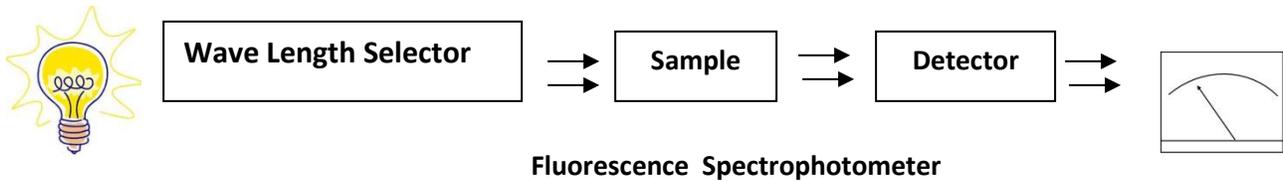
$$\epsilon'bc = \epsilon''bc$$



### السبكتروفوتومتريات Spectrophotometer

معظم اجهزة التحليل الطيفي في منطقة UV-Vis و IR تحوي على مكونات اساسية هي:

1. مصدر اشعاع مستقر
2. محدد اطوال موجية يتم به اختيار طول او منطقة قياس معينة.
3. حاوية نماذج واحدة او اكثر.
4. كاشف اشعاع يحول الاشعاع اشارة كهربائية يمكن قياسها
5. وحدة معالجة للإشارة مع وحدة اخراج النتائج.



## الكواشف Detectors

لأجل ايجاد معلومات طيفية لنموذج فان طاقة الشعاع سواء كان نافذا او منبعثا او متألقا يجب ان تتحسس بصيغة يمكن تحويلها الى كمية مقاسة.

الكاشف هو جهاز يشير لوجود خاصية او ظاهرة فيزيائية . وكمثال يمكن عد الفيلم في الكاميرا الفتوغرافية, و مستوى الزئبق في المحار ككاشف او ظاهرة تحت القياس. في المعدات الحديثة يتم تحويل المعلومات المستحصلة بعد معالجتها كإشارة كهربائية وتدعى عندئذ الكواشف ترانسديوسر Transducer وهذه الاخير هي كواشف تحول كميات مثل شدة الضوء او الكتلة . الحامضية , PH , درجة الحرارة الى اشارة كهربائية.

يتم تضخيمها وتحويلها الى ارقام وقيم تتناسب مع مقدار الكمية الاصلية المقاسة.

## انواع الترانديوسر Type of Transducers

هنالك نوعين اساسيين هما

- تلك التي تستجيب للضوء
- التي تستجيب للحرارة

جميع كواشف الفوتونات تستند على تداخل ما بين الاشعاع وسطح حساس له ينتج الكترونات Photoemission عند التداخل او يعمل على انتقال الكتروني (ترقية) الى مستوى طاقة بحيث تقوم بتوصيل تيار كهربائي Photoconduction في منطقة UV و منطقتي Vis, NIR تحصل الظاهرة الاولى Photoemission لذلك تكون هذه الظاهرة محدد باطوال موجية اقصر من 2000nm في حين الظاهرة الثانية تعمل في مناطق NIR ,mid IR, far IR

## أ- كواشف الفوتون

## 1. انابيب الفوتون , وانابيب متعدد الفوتون

وهذه تستند في عملها الى الظاهرة الكهروضوئية, يتكون عادة من الانبوب الفوتوني من كاثود سالب يقابله سلك يمثل انود كلاهما موضوعان في وعاء مفرغ زجاجي او مصنوع من الكوارتز, يكون شكل الكاثود بهيئة نصف اسطوانة وتصنع من

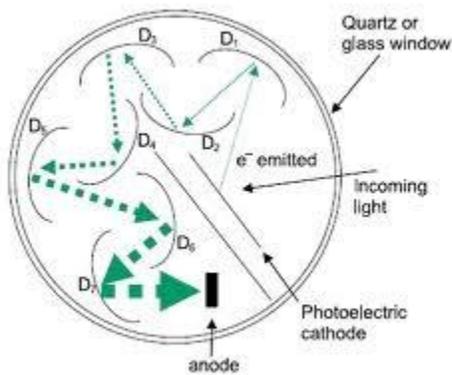
مادة حساسة للضوء عادة من هاليدات او اكاسيد بعض المعادن. عند سقوط الضوء على الكاثود سينبثق الكترون حر يتجه باتجاه الانود الموجب مكملا الدائرة الكهربائية عند التقاءه به. حيث يمكن تحسس تلك الاشارة الكهربائية بعد تضخيمها . عدد الإلكترونات المنبعثة في وحدة الزمن يتناسب مع شدة الشعاع الساقط.

اما الانابيب متعددة الفوتون (PMT) Photo Multiple Tube فان تركيبه مشابه للأول ولكنها تمتاز بحساسيتها العالية مقارنة به , وبدلا من انود واحد (+) سيكون PMT مزود بسلسلة من الاقطاب الموجبة تدعى dynodes , وعمله سيكون ما ان ينبثق الإلكترون الاول من سطح الكاثود متجها الى الالدينود dynode الاول فيصطدم به مولدا الكترونات ثانوية والتي بدورها ستعجل لتنتقل من سطح الالدينود الاول الى سطح ثاني حيث سيكون موجبا اكثر من الاول بمقدار 90-100V , وهكذا ستنقل الإلكترونات الثانوية من سطح الى اخر ليزداد عددها تباعا. بنفس الطريقة سيكون عدد الكترونات الناتجة بحدود  $(10^5-10^7)$  اكثر من تلك التي تولدت من اي سقوط فوتون.

## الخلية الكهربائية الضوئية Photo Conductive Cell

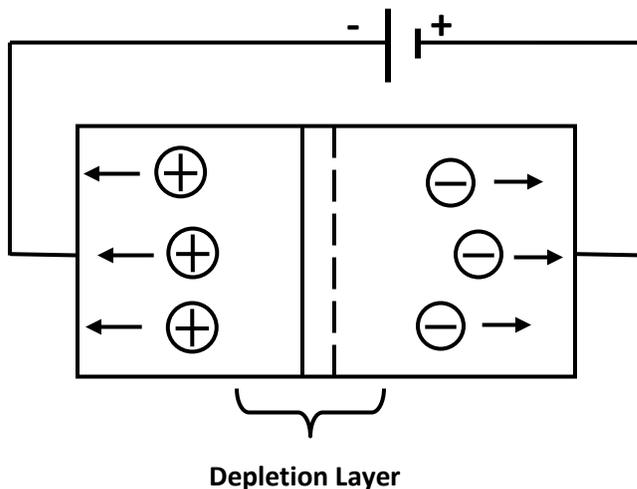
تتكون من أغشية رقيقة من أشباه الموصلات ترسب حراريا على شريحة من الزجاج, كمثال لتلك المواد هي  $\text{HgCdTe, PbS}$  توليد كاديوم الزنق او (MCT) انثيمونيد الانديوم  $\text{InSb Indium Antimonide}$  . عند امتصاص هذه المواد للاشعاع ستعمل على ترقية الكترونات تكافؤ غير موصلة الى مستويات طاقة عالية والتي بدورها تعمل على تقليل المقاومة الكهربائية لتلك المواد (اشباه الموصلات) توضح هذه الخلايا مع سلسلة من مصادر الفولتية ومقاومات الحمل , سيشير الى مقدار شدة الاشعاع الساقط ,  $\text{PbS, InSb}$  من الكواشف الشهيرة في منطقة  $\text{near IR}$  اما  $\text{MCT}$  فهو مناسب لمنطقتي  $\text{mid\&far IR}$  , ويفضل تبريده بسائل النروجين لتقليل الضوضاء الناتجة عن الحرارة.

### كاشف ثنائي السيليكون



تتكون هذه الكواشف من وصلتين من السيليكون الاولى من النوع الموجب P والآخرى من النوع السالب N حيث تكون وصلة السيليكون نوع P مطعمة بأحد عناصر من المجموعة الخامسة اما نوع N فتكون مطعمة بأحد عناصر المجموعة الثالثة مثل الالمنيوم وتدعى بوصلة PN يكون اتجاه التيار خلال الوصلة يسري باتجاه واحد , إذا ما ربطت الوصلة بمصدر خارجي وكما هو موضح بالشكل رقم (1) وفي حال العكس لا يسري التيار بل تتباعد الإلكترونات والفجوات بعضها عن البعض لتتكون عند منطقة ارتباط الوصلة منطقة خالية من كلاهما تدعى الطبقة المستنفدة **Depletion Layer** .

ان كواشف ثنائي السيليكون تعتمد على استخدام هذه الطبقة كجزء حساس للضوء لتوليد الكترونات وفجوات مما يولد تيار يمكن قياسه لتقدير كمية وشدة الضوء الساقط .



### الإصناف الممتصة Absorbing Species

امتصاص الإشعاع في المنطقة المرئية - فوق البنفسجية يحصل عموماً في واحدة أو أكثر من حزم الامتصاص الإلكترونية للجزيئة ( انتقال الكتروني) هذا الانتقال يحدث نتيجة انتقال الإلكتروني من المستوى الأرضي الى احد المستويات الثانوية في المستوى المتهيج تلك المستويات الثانوية تكون متقاربة لتكون بدورها المستويات الاهتزازية والدورانية لذلك المستوى, ولأن هنالك عدد كبير من تلك المستويات الاهتزازية والدورانية وحيث ان فرق الطاقة بينهما يكون متقاربا لذا سيكون عدد الخطوط الطيفية في مثل هذه الحزمة كبيراً جداً . وكمثال على ذلك طيف **1,2,3,4Tetrazine** في الطور الغازي مكون من عدد كبير من قمم الامتصاص العائدة للمستويات الدورانية والاهتزازية المرافقة للمستوى الإلكتروني المتهيج . في الطور الكثيف او في محلول تكون حرية حركة الجزيئة مقيدة خاصة للحركة الدورانية لذا الخطوط العائدة للانتقال الى مستويات دورانية ستختفي, وفي حال كون الجزيئة محاطة بجزيئات المذيب فان طاقات المستويات الاهتزازية المختلفة تتمحور بصيغة موحدة بحيث تكون طاقة ذلك المستوى المتضمن لها تظهر بشكل حزمة عريضة واحدة وهذا النمط او التأثير تتميز به المذيبات القطبية كالماء

### الامتصاص من قبل المركبات العضوية

امتصاص الإشعاع في المدى (180-780 nm) هو نتيجة انتقال الكترونات اما ان تكون تاصرية او عائدة الى مزدوجات الكترونية كذرات الاوكسجين او النتروجين او الكبريت. الطول الموجي الذي عنده تمتص المركبات العضوية يعتمد اساساً على مدى ارتباط الكترونات الانتقال , فمثلاً الكترونات اواصر من نوع **C-C** و **C-H** تكون قوية جداً بحيث يصعب تهيجها الى مستويات طاقة اعلى وهذه عادة تمتص في مديات اقل من 180nm , وطيف الاواصر المنفردة لم يتم اعارته اهمية ذلك ان العملية او القياس تتطلب تقنيات خاصة اضافة الى ذلك الهواء والكوارتز لها امتصاصات في هذه المنطقة , وبذا تتطلب استخدام معدات مفرغة من الهواء مع خلايا مصنوعة من  $CaF_2$  .

الالكترونات الاواصر الثانية والثلاثية ليست مرتبطة بقوة لذلك يمكن استثارتها بسهولة وبذا ستغدو الاصناف العضوية غير المشبعة ذات امتصاصية في منطقة **UV-Vis** (تحديداً 180-780 nm) وعادة ما يطلق على تلك الاصناف ذات الامتصاصات المميزة عند هذا النطاق بحاملات اللون **Chromophore** . اضافة الى ذلك فان وجود اكثر من اصرة غير مشبعة في وضعية تبادل سيؤثر على قمم الامتصاصية نحو طول موجي اطول **Red Shift** .

المركبات العضوية المشبعة الحاوية على ذرات غير الكربون مثل الاوكسجين تحوي على مزدوجات الكترونية غير ترابطية , والتي بدورها يمكن اثارتها في مدى بين (170-250 nm) . جزء من هذه المركبات تستخدم كمذيبات لذا سيكون امتصاصها ذو تأثير سلبي على امتصاصية المواد المحللة (زيادة في قيمة الامتصاصية ) الذاتية فيها عند قياسات اقل من (180-200nm) وعادة ما يتم القياس في هذا النطاق لتحليل مركبات الحاوية على الهالوجينات والكبريت بنسب قليلة.

### امتصاص المركبات اللاعضوية.

بشكل عام فان ايونات ومعقدات عناصر السلسلتين الاولى والثانية الانتقاليين لهما حزم امتصاص عريضة في هذه المنطقة **UV-Vis** وعلى الاقل في احد اشكال تاكسدها ولذا يمكن اعتبارها ملونة هنا الامتصاص يتضمن انتقال بين اوربتالات المشغولة مع تلك التي فارغة من الالكترونات مع مقدار طاقة الانتقال يعتمد على نوع الليكن المرتبط مع ايون العنصر. ان فرق الطاقة بين الاوربتالين يعتمد بشكل رئيسي على موقع العنصر في الدورة , (وهذا هو الذي سيحدد موقع قمة الامتصاص) وحالة تاكسده , طبيعة الليكند

امتصاص العناصر في سلسلة لانثانات والاكثينات يختلف عما سلف حيث ان الالكترونات هنا تكون محجوبة من التأثيرات الخارجية (طبيعة الليكند) وذلك لوجود الكترونات تحتل اوربتالات ذات اعداد كم كبيرة ونتيجة لذلك ستكون الحزم اكثر ضيقاً وتحديداً.

## امتصاص انتقال الشحنة Charge Transfer Absorption

لأغراض التقدير الكمي يعد هذا النوع من الامتصاص ذو أهمية حيث تكون قيمة الامتصاصية المولارية  $\epsilon > 10000$  مما يزيد من حساسية الكشف , الكثير من المعقدات تتبنى هذا النوع من الامتصاص .

معقدات انتقال الشحنة تحوي مجاميع مانحة للإلكترون مرتبطة تاصريا بمستقبل للإلكترون (عادة معدن) , عند امتصاص هذا المنتج للإشعاع سينتقل الكترون من المانح (عادة الليكند) الى اوربتال موجود في المستقبل وستكون الحالة المتهيجة هي عملية اكسدة -اختزال داخلية (ضمن المركب) وهذه العملية مغايرة للحالة في حاملات اللون Chromophore حيث يكون الإلكترون المتهيج في اوربتال الجزينة عاندا الى اثنان او اكثر من الذرات , من الامثلة لمعقدات انتقال الشحنة هي المعقدات الفينولية للحديد الثلاثي ,  $1,10\text{-phenanthroline Fe}^{II}$  , ومعقدات اليود للصبغة البروسية الزرقاء , اللون الاحمر لمعقد ثاوسيانات الحديد الثلاثي , امتصاص الفوتون للمعقد الاخير ينتج عنه انتقال الكترون من ايون  $SCN^-$  الى اوربيتال عاندا في الاغلب الى ايون  $Fe^{+3}$  والنتاج سيكون جزر حر  $SCN^{\circ}$  وايون الحديد  $Fe^{II}$  , الرجوع من الحالة المتهيجة يعني رجوع المعقد الى حالته الاولية  $Fe^{+3}SCN^-$  .

في اغلب معقدات انتقال الشحنة يكون دور المعدن كمستقبل للإلكترون والليكند كمانح , كما ان هنالك استثناء في معقد  $1,10\text{-phenanthroline Fe}^{II}$  حيث يكون المعدن هو المانح والليكند هو المستقبل.

### التطبيقات النوعية لمطيافية الاشعة فوق البنفسجية -المرئية

القياسات الطيفية بالأشعة فوق البنفسجية اداة نافعة لتحديد المجاميع الحاملة للون Chromophore Group حيث جزء كبير من الجزينات العضوية المعقدة هي شفافة للإشعاع ذو طول موجي اطول من  $180\text{nm}$  وان وجود قمة واحدة او اكثر ضمن نطاق امتصاص بين  $200\text{-}400\text{nm}$  يعد مؤشرا لوجود المجاميع غير المشبعة (اواصر-ثنائية متبادلة او ثلاثية) او ذرات مثل الكبريت او الهالوجين , وفي الغالب يمكن الحصول على هوية المجاميع الممتصة بمقارنة طيف النموذج المحلل مع طيف الذي يعود لجزينات بسيطة حاوية على مجاميع حاملة للون والمتعارف عليه ان طيف UV-vis لا يعطي تفاصيل كافية عن تركيب لذا يلجأ الى استكمال التحليل بطرق اخرى فيزيائية او كيميائية للتشخيص مثل طيف الرنين المغناطيسي النووي NMR او طيف الاشعة تحت الحمراء IR او كلاهما.

### التطبيقات الكمية

تعد مطيافية الاشعة المرئية- فوق البنفسجية من اهم الطرق في الحسابات الكمية التي يستخدمها الكيميائي. ومن اهم تلك الخواص التي جعلتها الرائدة في القياسات الكمية. هي.

1. ذات تطبيقات واسعة , حيث هنالك عدد كبير من الاصناف العضوية واللاعضوية , والحياتية لها امتصاصات في منطقتي UV-Vis , كما ان هنالك اصناف لا تعطي امتصاصا في هذه المنطقة يمكن تحويلها كيميائيا لتعطي امتصاصا في هذا النطاق الطيفي.
2. حساسيتها العالية. ان مستوى حدود القياس لها تقع بين  $(10^{-4}\text{-}10^{-5})$  مولاري . وباستخدام طرق قياس محورة يمكن ان تصل حدود القياس الى  $10^{-6}\text{M}$  وحتى الى  $10^{-7}\text{M}$  .
3. انتقائيتها المتوسطة , تجعل منها وسيلة لاحتياج الى فصل مسبق اذ ان الاصناف المحللة في الغالب يكون لكل منها قمة امتصاص مميزة وفي حال وجود تداخل بين قمم الامتصاص يلجأ الى قياسات تكميلية عند اطوال موجية اخرى.
4. ذات دقة جيدة. , ان مستوى الخطأ النسبي يتراوح بين  $(1\text{-}5)\%$  مع اخذ بعض الاحتياطات يمكن ان يصل الى حدود اقل من  $(1)\%$  .

5. سهولة ويسر التعامل معها.

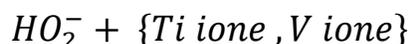
### تطبيقات مطيافية UV-VIS للأصناف ذات الامتصاصية

الكثير من المركبات العضوية لها امتصاصيات مميزة وقوية في هذا النطاق الطيفي ذلك لاحتوائها على مجاميع عضوية مزودة بذرات هجينة تحمل مزودات الكترونية غير مرتبطة اضافة الى وجود الاواصر المزدوجة والثلاثية , والمقترنة. كذلك الحال في المركبات اللاعضوية ايضا تمتص في هذه المنطقة فأيونات العناصر الانتقالية عموما تكون محاليتها ملونة لذا يمكن قياسها اضافة الى وجود اصناف ذات امتصاصات مميزة كأيونات النترات والنترت والكرومات كذلك اكاسيد النتروجين , والاوزون والهالوجينات.

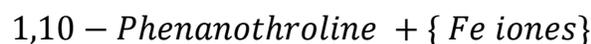
### استخدام مطيافية الاشعة المرئية فوق البنفسجة للأصناف الشفافة.

الكثير من الاصناف ليس لها طيف امتصاص في المنطقتين المرئية والفوق البنفسجية وعادة ما يتم معالجة هذا الخل بمفاعلتها بعامل مسبب للون **Chromophoric Reagent** , حيث يسبب تكوين ناتج ذو امتصاص حاد في هذا النطاق الطيفي. نجاح هذا التطبيق مرهون بتفاعل العمل اللوني مع الصنف المحلل , وهنا سيكون العنصر الانتقالي حاملا او مسببا للون

بالنسبة للأصناف اللاعضوية ( خاصة ايونات العناصر الانتقالية ) توجد مجموعة من المركبات العضوية تلعب دورا كمسبب للون **CHROMOPHORE** لتلك الايونات وهي كالتالي



ومن العوامل العضوية المهمة في هذا المجال هي اليكائدات المخليبية والتي تكون معقدات ملونة مستقرة مثل



عوامل اخرى ممكن ان تستخدم لتقدير مركبات عضوية محددة بالاعتماد على المجاميع العضوية الفعالة فيها بحيث يمكن تقديرها كيميا. فايونات السيريوم الرباعي **Ce(IV)** يكون معقد احمر اللون مع الكحولات الاليفاتية ذات الوزن الجزيئي الواطن . مما يسهل تقديرها كيميا.

تتضمن الطرق الكمية مجموعة من الخطوات تهدف الى الحصول على تركيز احد الاصناف المجهول مسبقا وتتضمن.

### أ- اختيار الطول الموجي

لأجل الحصول على حساسية عالية واستجابة جيدة عند تغير التركيز خلال كل قياس يراعى ان يتم اختيار الطول الموجي الاقصى  $\lambda_{max}$  , ذلك ان مخطط الامتصاصية او المنحنى يكون خطيا عند هذا الطول الموجي.

## ب- المتغيرات التي تؤثر على الامتصاصية.

المتغيرات التي يجب تؤخذ بنظر الاعتبار عند قياس الامتصاصية .

1. طبيعة المذيب.
2. PH المحلول .
3. درجة الحرارة.
4. الاكتروليت ذو التركيز العالي.
5. وجود مواد تسبب التداخل.

## ج- ايجاد علاقة بين الامتصاصية والتركيز (منحنى المعايرة).

منحنى لمجموعة من المحاليل القياسية يتم رسمه بقياس الامتصاصية لها بحيث يكون خطيا ويغطي جميع اصناف تحت القياس كما يمثل او يحتوي على جميع التراكيز المحتملة للمجهول.

## طريقة الاضافة القياسية

يمكن ان تاخذ هذه الطريقة اشكال او صيغ عديدة منها طريقة النقطة الاحادية , وطريقة الاضافة المتعددة وهذه الاخيرة اكثر استعمالا تتضمن هذه الطريقة اضافة محلول قياسي الى جزء من المحلول المراد قياسه تركيزه (نفس المادة) وبكميات متساوية . في حال كون النموذج المراد قياس تركيزه بكمية صغيرة يلجأ الى استخدام هذه الطريقة.

لنفترض ان مجموعة من الاحجام المعلومة للمادة المجهولة  $V_x$  ذات تركيز مجهول هو  $C_x$  يتم نقلها الى قنينة حجمية ذات حجم  $V_t$  الى كل واحدة من هذه القناني الحجمية ثم يتم نقل احجام متغيرة معلومة مسبقا من نفس محلول المادة مقدارها  $V_s$  وذات تركيز معلوم هو  $C_s$  , ومن بعد ذلك يتم اضافة العامل اللوني **Chromophoric Reagent** (المسؤول عن اظهار قم الامتصاص للمحلول عموما) وجميع المحاليل يتم تخفيفها الى نفس الحجم لذا ستكون الامتصاصية .

$$A_s = \frac{\epsilon b V_s C_s}{V_t} + \frac{\epsilon b V_x C_x}{V_t}$$

$$= k V_s C_s + k V_x C_x$$

$$k = \frac{\epsilon b}{V_t} , \quad b: \text{optical path}$$

**b** : طول المسار الضوئي

وعند رسم  $A_s$  كدالة مقابل  $V_s$  ولعدة اضافات سيتم رسم خط مستقيم له قاطع ناتج عن المعادلة.

$$A_s = m V_s + b'$$

سيكون  $m$  يمثل الميل و  $b'$  هو القاطع

$$m = k C_s$$

$$b' = k V_x C_x$$

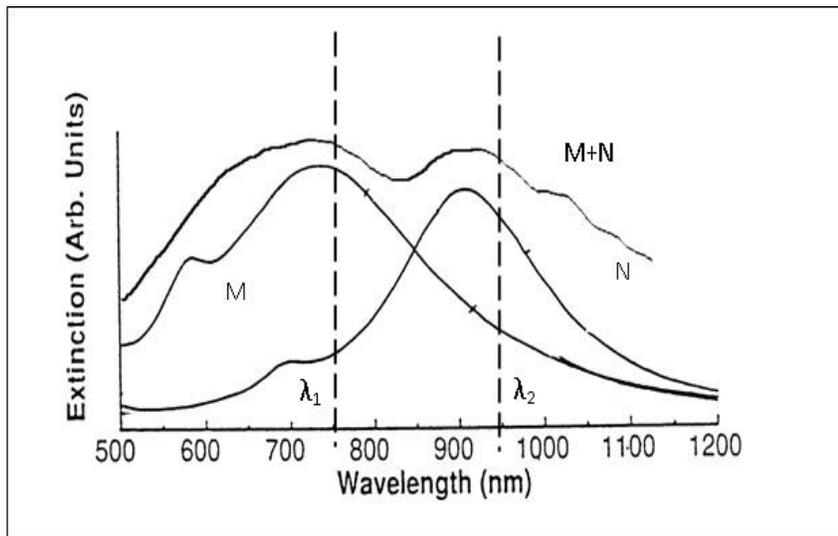
بقسمة كلا من  $b', m$ 

$$\frac{m}{b'} = \frac{kC_s}{kV_x C_x}$$

$$C_x = \frac{bC_s}{mV_x}$$

### تحليل وقياس المزائج Analysis of Mixture

حيث ان الامتصاصية الكلية لمحلول عند اي طول موجي تساوي مجموع الامتصاصيات للاصناف الموجودة في المحلول , وبهذا سنتمكن من ايجاد تركيز كل صنف من الاصناف حتى لو كان هنالك تداخلا تاما بين اطيافها , تتضمن الطريقة تحديد طولين موجيين ليكن احدهما  $\lambda_1$  بحيث يكون امتصاص كلا الصنفين مختلفا بشكل كبير والآخر ليكن  $\lambda_2$  بنفس الطريقة يستخرج  $\epsilon_{M1}$  و  $\epsilon_{M2}$  عند الطولين الموجيين الانفين  $\lambda_1$  و  $\lambda_2$  على الترتيب بواسطة مجموعة من المحاليل القياسية , وكذلك يستخرج  $\epsilon_{N1}$  و  $\epsilon_{N2}$  بنفس الطريقة.



لذا يمكن كتابة

$$A_1 = \epsilon_{M1} b C_M + \epsilon_{N1} b C_N$$

$$A_1 = \epsilon_{M2} b C_{M2} + \epsilon_{N2} b C_N$$

وإذا كان  $b$  ثابتا وبعد التعويض سنحصل على تركيز  $C_M$  بدلالة  $C_N$  عند  $\lambda_1$

و  $C_N$  بدلالة  $C_M$  عند  $\lambda_2$  تحل المعادلتين خطيا لاستخراج القيمتان.

### تقدير نسبة المخلب /الفلز في معقد

مطيافية UV-Vis من الادوات القيمة في الكشف عن تركيب المعقدات اضافة الى تحديد ثابت تكوينها, ذلك ان عملية القياس تجري دون التلاعب بتوازن التفاعل , ولا تقتصر عملية القياس على الاصناف التي لها امتصاصات جيدة بل يمكن تحديد اصناف اصلا هي شفافة فمثلا ايون الحديدوز  $Fe^{II}$  له امتصاصات جيدة لكن اليكند 1,10-phenanthroline

شفاف فاذا تفاعلا كونا معقدا يمكن متابعته طيفيا حيث تم الكشف عن ثابت تكوين مساويا  $k_f=2 \times 10^{21}$  اضافة الى تركيب المعقد (3M:1L) ويمكن ادراج ثلاث طرق اساسية لدراسة تكوين معقد - ايون هي:

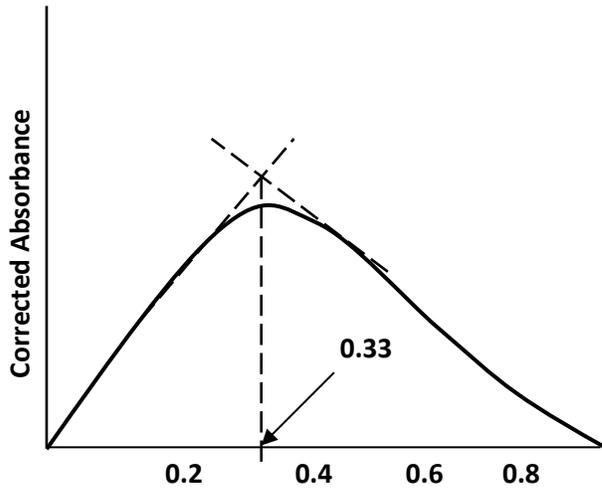
#### أ- طريقة الاضافة المستمرة

في هذه الطريقة يتم مزج ايون موجب مع الليكند بنسب حجمية متغيرة حيث يكون الحجم النهائي ثابتا والعدد المولات الكلي ايضا ولكن تتغير الاحجام لكلا المتفاعلين وتبعاً لذلك النسب المولية ايضا.

(9:1, 8:2, 7:3,.....5:5, 4:6,.....1:9)

يتم قياس الامتصاصية لكل مزيج ويتم رسمهما مقابل النسبة الحجمية لأحدهما  $\frac{V_M}{V_M+V_L}$  حيث  $V_M$  هو حجم ايون المعدن ,

$V_L$  حجم الليكند , وكما هو مبين في الشكل



$$\frac{V_M}{V_M + V_L} = 0.33$$

حيث ستمثل نسبة L:M المقدار

$$\frac{V_L}{V_M + V_L} = 0.66$$

$$\frac{1}{2} = \frac{0.33}{0.66}$$

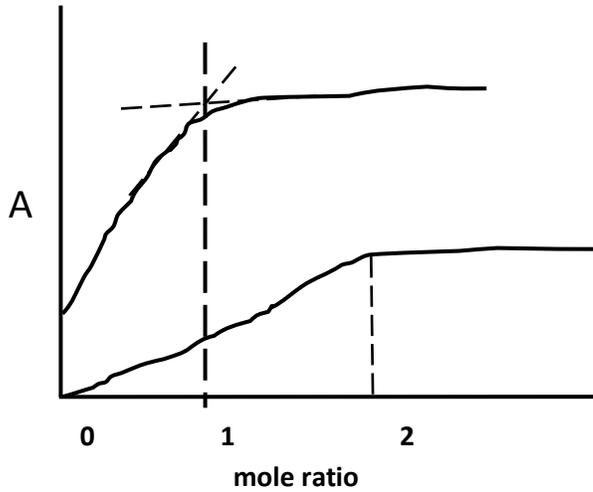
لذا سيكون تركيب المعقد هو  $ML_2$

#### ب- طريقة النسب المولية

في هذه الطريقة سيعتمد الى تحضير مجموعة من المحاليل الممتزجة بين  $L, M$  حيث يكون تركيز احدهما ثابتا وعادة ما يكون المعدن  $M$  في حين يكون الليكند متغيرا . الرسم سيكون بين الامتصاصية والنسبة المولية للمتفاعلات واذا كان ثابت التكوين كبيرا سيعطينا خطين بميلين مختلفين والقاطع لهما عند محور  $X$  سيمثل نسبة التفاعل المثلى بين المتفاعلين .

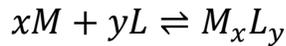
هنالك احتمالية كون امتصاصية المعدن غير المرتبط تندمج مه امتصاصية المعقد , في معقدات من نوع  $1M:1L$  ذلك ان النقطة الابتدائية هي اكبر من صفر.

بالإمكان من خلال هذه الطريقة ان نبين تكوين اكثر من معقد بالرجوع الى تغير الميل مقابل الامتصاصية للنسب المولية



## ج- طريقة نسب الميل

هذه الطريقة جيدة لحساب تكوين المعقدات الضعيفة وتطبق للتفاعلات التي ينتج عنها معقدا واحدا



$$C_M = [M] + x[M_xL_y]$$

$$C_L = [L] + y[M_xL_y]$$

حيث ان  $C_M$ ,  $C_L$  هما التركيزان المولاريان للمعدن و اليكائد على الترتيب , سنفرض الان ان هنالك كمية كبيرة من  $L$  متواجدة لذا سيكون اتجاه التوازن باتجاه المعقد وان  $[M] \ll [M_xL_y]$

$$C_M = x[M_xL_y]$$

$$A_1 = \epsilon b [M_xL_y] = \frac{\epsilon b C_M}{x}$$

ان رسم  $A_1$  مع  $C_M$  سيولد خطا مستقيما عند توفر كمية مناسبة من  $L$  , وبنفس الطريقة سنفرض ان كمية  $M$  كبيرة جدا بحيث ان

$[L] \ll [M_xL_y]$  لذا سنكتب

$$C_L = y[M_xL_y]$$

$$A_2 = \epsilon b [M_xL_y] = \frac{\epsilon b C_L}{y}$$

وستكون نسبة الميلين لكلا الرسمين تساوي

$$\frac{\frac{\varepsilon b C_M}{x}}{\frac{\varepsilon b C_L}{y}} = \frac{y}{x}$$

يمكن تطبيق هذه الطريقة بعد فرض

1. ان تكوين المعقد سيصل الى التمام بواسطة دفعه بزيادة من احد المتفاعلات.
2. ان هذا النظام يخضع لقانون بيير لامبيرت
3. هنالك معقد واحد سيتمص عند الطول الموجي المختار او تحت الفحص.