

التحليل الكيميائي الآلي

طرائق التحليل الطيفي

Optical Spectroscopic Methods

المصادر:

- 1- التحليل الكيميائي الآلي / فاضل جاسم واخرون- جامعة بغداد- كلية العلوم – 1984.
- 2- التحليل الكيميائي الآلي / عبد المحسن الحيدري – جامعة بغداد - كلية التربية ابن الهيثم- 1993 .
- 3- طرق التحليل الآلي / فتحي احمدعبيد – جامعة الموصل – كلية العلوم- 1988.
- 4- اسس الكيمياء التحليلية / مؤيد العباي وثابت سعيد الغبشة- جامعة الموصل – كلية العلوم .
- 5- الكيمياء الكهربائية / عمر عبدالله الهزازي.
- 6- Fundamental of Analytical Chemistry, by Skoog, 1985
- 7- Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry, Frank A. Settle, 1997
Prentice Hall Inc.
- 8- Modern Analytical Chemistry, David Harry, Mc Graq Hill Company, 2000

أعداد : أ.م. د. سلام عباس حسن

2015 -2014

Ultraviolet – Visible Spectrophotometry : مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية :

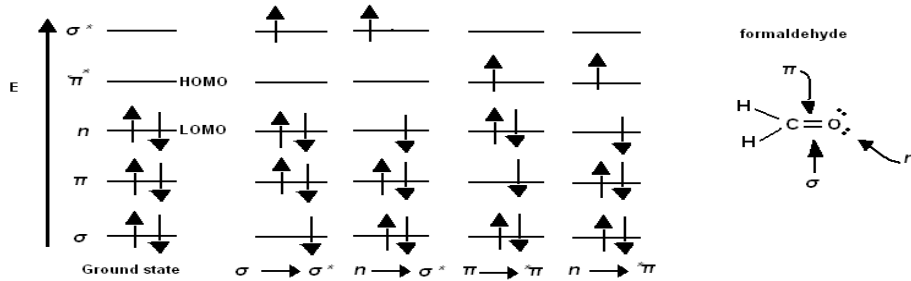
تؤلف كل من منطقتي الأشعة فوق البنفسجية والمرئية حيزا صغيرا جدا من الطيف الكهرومغناطيسي الكلي ، وتكون حدود الطول الموجي لمنطقة الأشعة فوق البنفسجية UV هي 400-200 nm وحدود الطول الموجي للمنطقة المرئية بين 400-750 nm والطاقات المقابلة لهذه المناطق هي 150 - 72 و 72 - 36 كيلو سعرة / مول Kcal / mole للمنطقتين على التوالي. ولان طاقة أشعة هاتين المنطقتين لها القدرة ذاتها على إثارة الكثرونات التكافؤ في الذرات والجزيئات وأحداث انتقالات متماثلة لهذا توضع المنطقتين معا.

Theoretical Principles: الأساس النظري

يعتمد الامتصاص في منطقتي الأشعة فوق البنفسجية والمرئية من الطيف لكهرومغناطيسي على عدد وترتيب الالكترونات في الجزيئات وتوجد ثلاثة أنواع من الانتقالات الالكترونية هي :

- 1 - انتقال الكثرونات أوربتالات σ و π و n .
- 2 - انتقال الكثرونات أوربتالات d و f .
- 3 - انتقال الشحنة في المعقدات .

1- انتقالات الكثرونات أوربتالات σ و π و n :
الالكترونات المعنية بالامتصاص هي الإلكترونات النأصرية المكونة لأواصر سيكما σ أو المكونة لأواصر باي π وكذلك الكثرونات التكافؤ اللأناصرية n ، والانتقالات المتوقعة هي :



انتقالات $\sigma \leftarrow * \sigma$ ، $n \leftarrow * \sigma$ تحصل في المركبات ذات الأواصر المنفردة مثل الهيدروكربونات المشبعة وتتطلب طاقة عالية توفرها منطقة الأشعة فوق البنفسجية البعيدة far UV (الفراغ Vacuum ، 185 Kcal /mole) ويتطلب انتقال $n \leftarrow * \sigma$ وجود ذرة لها أزواج الكثرونية غير مشاركة .

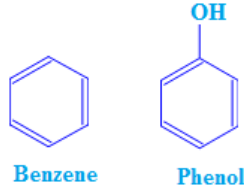
انتقالات $* \pi \leftarrow \pi$ ، $n \leftarrow \pi$ تمثل معظم تطبيقات امتصاص المركبات العضوية في منطقة UV-Vis ، وتتطلب انتقالات $* \pi \leftarrow \pi$ وجود مجموعة غير مشبعة تحتوي أوربتالات باي π تدعى حاملة اللون (كروموفور) .

Chromophore : مجموعة حاملة اللون (الكروموفور) :

هي جزيئه أو مجموعة غير مشبعة تحتوي أواصر مزدوجة تعطي انتقالات $* \pi \leftarrow \pi$ وتكون مسئوله عن حصول الامتصاص في منطقة UV-Vis مثل مجموعة الاثلين C=C ، الاستلين C≡C ، الكربونيل C=O ومركبات الأوزو AzO ، ويتطلب انتقال $* n \leftarrow \pi$ وجود مجموعة مطورة اللون (أوكسوكروم Auxochrome)

Auxochrome : مجموعة مطورة اللون (أوكسوكروم) :

هي جزيئه أو مجموعة مشبعة تحتوي أواصر منفردة فقط ولها الكثرونات غير مشاركة لا نأصرية و تظهر انتقالات $(* n \leftarrow \pi)$ وهي بذاتها لا تعطي امتصاص لأشعة UV-Vis ولكنها إذا تواجدت مع مجموعة حاملة اللون تسبب في إزاحة امتصاص الكروموفور نحو طول موجي أطول وفي زيادة شدة الامتصاص، مثل مجموعة الأمين NH₂ ، الهيدروكسيل OH والهالوجينات وغيرها .

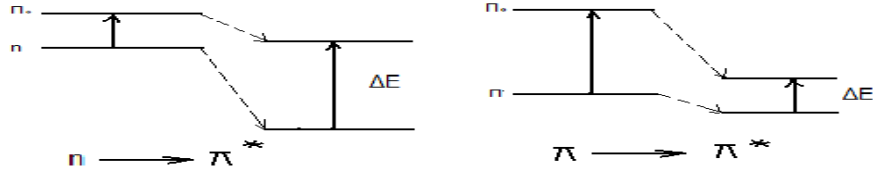


مثال: البنزين كروموفور يعطي امتصاص عند $\lambda_{max} = 255 \text{ nm}$ ومعامل ممتصية $\epsilon = 230$ لتر/مول. سم ويعطي الفينول (إضافة مجموعة اوكسوكروم OH إلى حلقة البنزين والتي تسبب إزاحة λ_{max} نحو طول موجي أطول واعطاء شدة أعلى) حيث يعطي امتصاص عند $\lambda_{max} = 270 \text{ nm}$ ومعامل ممتصية $\epsilon = 1450$ لتر/مول. سم .

ما يميز انتقالات $\pi \leftarrow \pi^*$ عن انتقالات $n \leftarrow \pi^*$ هو حصولها في طول موجي أقصر ، وشدة امتصاص أعلى لأنها تتطلب طاقة أعلى .
كروموفور chromophore ، كلمة مشتقة من الكلمة اليونانية chroma وتعني لون ، و phore وتعني منتج ، أما أوكسوكروم auxochrome هي مشتقة من الكلمة اليونانية auxcin وتعني زيادة increase .

زيادة شدة الامتصاص لمجاميع الكروموفور تدعى hyperchromic effect ونقصان شدة الامتصاص لمجاميع الكروموفور تدعى hypochromic effect .

ما هو تأثير المذيب على انتقالات $n \leftarrow \pi^*$ ، $\pi \leftarrow \pi^*$ ؟
المذيب القطبي يسبب إزاحة زرقاء hypsochromic or blue shift نحو طول موجي أقصر لانتهال $n \leftarrow \pi^*$ ، أما انتقال $\pi \leftarrow \pi^*$ تحصل إزاحة حمراء bathochromic or red shift نحو طول موجي أطول (أي يحصل العكس) .

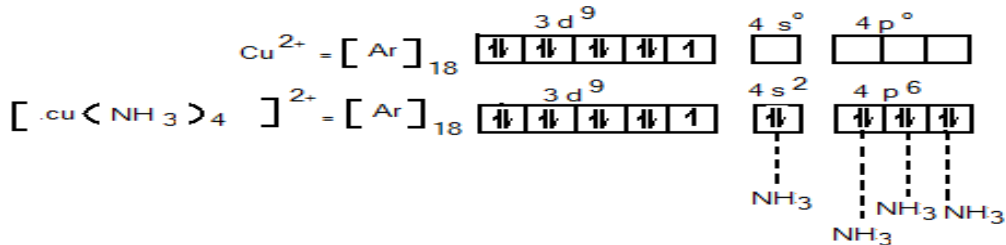


يسبب المذيب في خفض أوربتال n أكثر من أوربتال π^* لانتهال $n \leftarrow \pi^*$ أي يسبب زيادة طاقة الانتقال ΔE لهذا تحصل إزاحة زرقاء نحو طول موجي أقصر، أما لانتهال $\pi \leftarrow \pi^*$ يسبب المذيب نقصان في طاقة الانتقال ΔE لأنه يسبب في خفض أوربتال π^* أكثر من أوربتال π لهذا تحصل إزاحة حمراء نحو الطول الموجي الأطول .

2- انتقالات الكترولونات أوربتالات d و f :

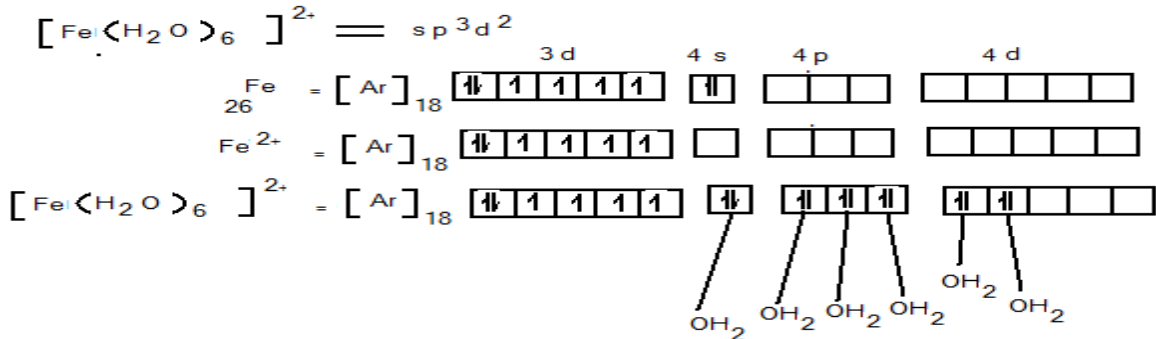
(وتسمى أيضا حزم امتصاص مجال الليكاند)

لمعظم أيونات ومعقدات العناصر الانتقالية تكون أوربتالات 3d و 4f مشغولة (ممتلئة) جزئيا بالالكترولونات ، ويحصل امتصاص الأشعة عندما ينشأ مستوى طاقة (أوربتال) غير مشبع (أوربتال d) يحيطه ويغلفه مستوى الكترولوني ثابت (أوربتالات ممتلئة) من جزئيات الليكاند ، مثل أيون النحاسيك Cu^{2+} في المعقد $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.



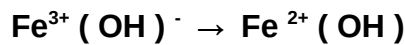
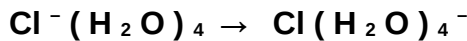
تتشارك أربعة جزئيات أمونيا مكونة أربعة أواصر تناسقية ، أي تشكل مستوى طاقة خارجي يحمي في داخله أوربتال 3d أو 4d غير المشبع ، تمتاز حزم الامتصاص هذه أنها تكون عريضة وتتأثر بعوامل البيئة الكيميائية .

وكذلك أيون الحديدوز في المعقد $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, تشترك ستة جزيئات ماء في تكوين ستة أوامر تناسقية مكونة مستوى طاقة خارجي يحمي أوربتال 3d غير المشبع يؤدي إلى حصول امتصاص الأشعة فوق البنفسجية - المرئية .



أما الامتصاص بواسطة أيونات عناصر اللانثانات و الاكتينات , الانتقالات المسؤولة عن الامتصاص تحصل بسبب اختلاف مستويات الطاقة للالكترونات في أوربتالات 4f و 5f , وتمتاز حزم الامتصاص هذه أنها تكون ضيقة نسبيا .
3- امتصاص فواصل انتقال الشحنة في المعقدات :

تظهر المعقدات اللاعضوية وبعض المعقدات العضوية امتصاص الأشعة فوق البنفسجية - المرئية بسبب انتقال الشحنة حيث يكون احد مكونات المعقد صفة وهب الالكترونات electron - donor والمكون الثاني صفة استقبال الالكترونات electron-acceptor وتتضمن إثارة وانتقال الإلكترون من المكون الواهب إلى أوربتال المكون المستقبل وهي بمثابة أكسدة و اختزال داخلي , مثلا معقد $[Fe(SCN)_6]^{3-}$, امتصاص الفوتونات بسبب انتقال إلكترون e من أيون SCN⁻ إلى أوربتال أيون الحديدك Fe^{3+} وحصيلة الامتصاص تكوين مكونات مثارة هي: أيون الحديدوز Fe^{2+} وجذر ثايوسيانات متعادل SCN⁻ , ومن الأمثلة الأخرى المعقدات الآتية :

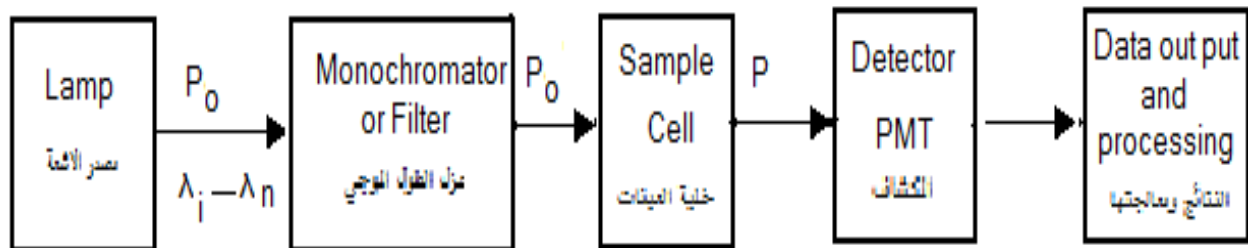


أجهزة قياس أطيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية: UV-Vis Spectrophotometers

- تكون هذه المطاييف نوعين :
- 1- منفرد (أحادي) الشعاع او الحزمة
 - 2- مزدوجة (ثنائي) الشعاع او الحزمة

Spectrophotometer Single - beam

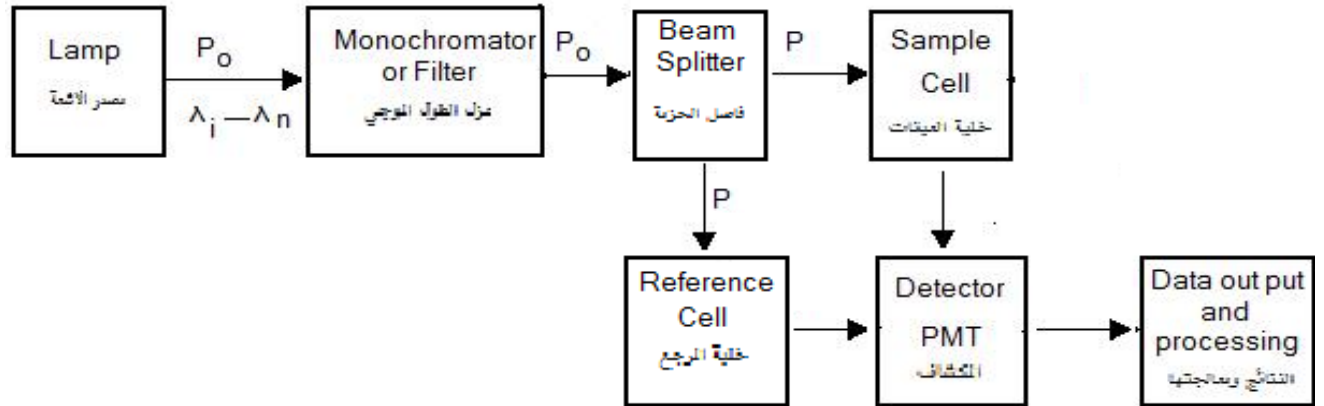
Spectrophotometer Double - beam



مكونات مطياف UV-Vis منفرد الحزمة أو الشعاع

في النوع الأول المنفرد الشعاع يكون أكثر حساسية و اقل دقة وسعره أقل ويكون المطياف المزدوج الشعاع أو الحزمة أقل حساسية وأكثر دقة و ثمنه غالبا لان أجزاءه أكثر يتطلب المطياف المنفرد تبديل محلول العينة و المحلول المرجع (الخلب) لكل طول موجي وعمل تصفير ومعايرة جديدة

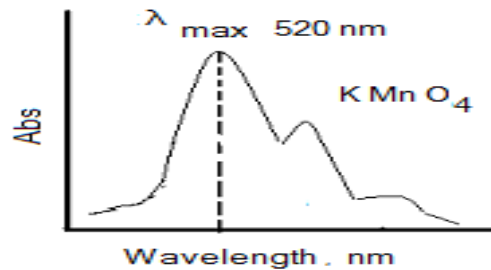
أما المطياف المزدوج الشعاع ينقسم أو ينشطر الشعاع باستعمال فاصل الحزمة Beam splitter وهو مرآة نصف شفافة تسمح للقسم الأول بالسقوط على خلية العينة و تسمح للقسم الثاني بالسقوط على محلول الخلب أو البلاك blank .



مكونات مطياف UV-Vis مزدوج الحزمة أو الشعاع

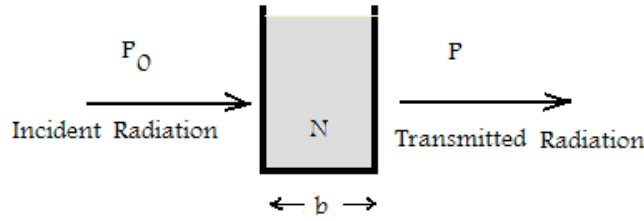
طيف الامتصاص :

يمثل طيف امتصاص أشعة UV-Vis بمحورين أو احداثيان، الاحداثي الأفقي يمثل الطول الموجي بوحدات nm و الاحداثي العمودي يمثل الامتصاصية A أو النفاذية % T , وتؤخذ منه قيمة الامتصاصية عند الطول الموجي لأعلى أو أعظم امتصاص λ_{max} وفيه يمتص المحلول أعلى طاقة و يمثل أعلى حساسية في الطيف.



قانون بير : Beers Law

إن عملية القياس بامتصاص الأشعة فوق البنفسجية - المرئية تتضمن تمرير الأشعة (الضوء) خلال العينة , ويرمز للشعاع الساقط P_0 incident , والشعاع النافذ P Transmitted , وسمك الخلية b وعدد الجزيئات الموجودة في b يرمز له N و تكون النفاذية , Transmittance T والنفاذية المئوية %T .



$$T = \frac{P}{P_0}$$

$$T \% = \frac{P}{P_0} \times 100$$

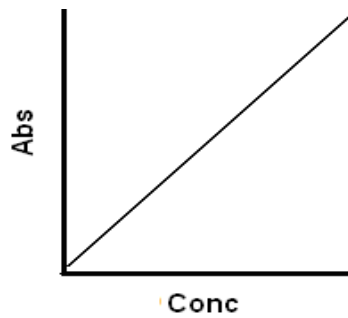
أوضح لامبرت Lambert أن كمية الضوء الممتص التي تمر خلال سمك منتظم لوسط متجانس تتناسب طردياً مع هذا السمك عند ثبوت التركيز بينما أفترض بيير Beer أنه إذا كان سمك العينة b ثابت ، تتناسب كمية الضوء الممتص طردياً مع تركيز الدقائق الممتصة أي : " عند إمرار شعاع في محلول يحتوي على جسيمات أو دقائق لها القابلية على امتصاص ذلك الشعاع ومقدار ما يمتص يتناسب طردياً مع عدد جسيمات أو دقائق المذاب الموجودة في المحلول بشرط ثبوت درجة الحرارة."

$$A = a b C$$

هذه العلاقة هي الشكل الخطي لقانون بيير وهي علاقة خطية بين التركيز و الامتصاصية مع وجود بعض الافتراضات ومنها :

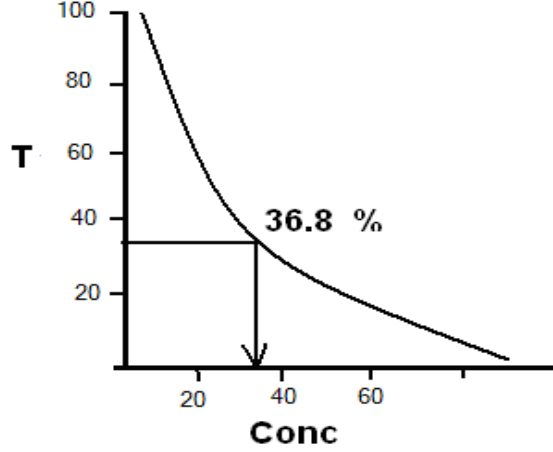
- 1- يكون الشعاع الساقط أحادي الطول الموجي.
- 2- العينة متجانسة ولا تعكس أو تشتت الشعاع الساقط.
- 3- الشعاع الساقط يسلك نفس المسار في العينة أي يعاني ذات الطرق خلال نفوذه في عينة الامتصاص

يعطي الشكل الخطي لقانون بيير العلاقة بين الامتصاصية والتركيز فقط ويستخدم لمعرفة مدى خطية العلاقة اي مدى المطاوعة لقانون بيير وعندما يكون الخط منحنى قليلاً تكون الدقة غير جيدة .



أحياناً يكتب قانون بيير بشكل هندسي أو بشكل أسّي وتكون العلاقة بين النفاذية T والتركيز C علاقة غير خطية ويمكن الحصول على الدقة والتركيز من هذا المنحنى.

$$T = \frac{P}{P_0} = 10^{-abc}$$



$$A = \text{Log} \frac{P_0}{P}$$

C = التركيز، بوحدهات غرام / لتر g / L

b = سمك العينة، بوحدهات سم cm

a = معامل الامتصاصية absorptivity coefficient لتر / غرام . سم L / g . cm

ترتبط أو تتعلق الامتصاصية A لوغارتميا بالنفاذية T :

$$A = \text{Log} \frac{P_0}{P} = \text{Log} \frac{1}{T}$$

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

ويمكن تحويل قيم الامتصاصية إلى النفاذية المئوية %T من العلاقة :

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

وتستخدم هذه العلاقة لتحويل قيم الامتصاصية A إلى النفاذية T والعكس .

لدينا اصطلاح آخر هو الممتصية المولارية ϵ , Molar absorptivity , ووحدهات (لتر / مول . سم)
 L / mole . cm ويستعمل عند إجراء القياس الامتصاص لمواد معلومة الوزن الجزيئي (M)
 بوحدهات (غرام / مول) :

$$\epsilon = a M \quad \text{or}$$

$$a = \frac{\epsilon}{M}$$

ويكتب قانون بيير عندما يكون لدينا تركيز مولاري :

$$A = \epsilon b C \quad \text{or}$$

$$\epsilon = \frac{A}{bC}$$

ϵ

$$A = \frac{b C}{M}$$

س : تظهر كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 في محيط قاعدي أعلى امتصاصية λ_{max} عند 372 نانومتر , ويعطي محلول قاعدي يحتوي على $3 \times 10^{-5} M$ من كرومات البوتاسيوم نفاذية مئوية $T\% = 71.6$ عند وضعه في خلية قياس سمكها 1 سم أحسب :
1- قيمة الامتصاصية A لهذا المحلول ؟ ب- الامتصاصية المولارية ϵ لكرومات البوتاسيوم عند 372 نانومتر ؟

ملاحظة: اذا كان لدينا تركيز مولاري تستعمل ممتصية مولارية ϵ , واذا كان لدينا تركيز غرامي (غرام / لتر او ppm) تستعمل الممتصية a .

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

$$A = 2 - \text{Log } 71.6 \quad A = 2 - 1.855$$

$$A = 0.145$$

$$A = \epsilon b C$$

$$\epsilon = \frac{A}{bC} = \frac{0.145}{1 \times 3 \times 10^{-5}}$$

$$\epsilon = \frac{0.145}{1 \times 3 \times 10^{-5}}$$

$$\epsilon = 4833 \text{ L / mole.cm}$$

س : معامل الامتصاصية المولارية (ϵ) لمادة وزنها الجزيئي 32 غرام / مول يساوي 1.1×10^4 لتر / مول . سم في خلية سمكها 1 سم وتحتوي على محلول من المادة تركيزه 3×10^{-5} مولاري؟ احسب: ا- معامل الامتصاصية a
ب- الامتصاصية (A) ؟ ج- النفاذية المئوية (T%)
(ملاحظة: التركيز المعطى مولاري ولهذا يطبق مباشرة قانون الممتصية المولارية)

$$\epsilon = \frac{A}{bC} = \frac{1.1 \times 10^4 \text{ L / mole .cm}}{32 \text{ g/mole}}$$

$$a = 343.75 \text{ L / g.cm}$$

$$A = \epsilon b C$$

$$= 1.1 \times 10^4 \text{ L / mole .cm} \times 1 \text{ cm} \times 3 \times 10^{-5} \text{ mole/L} = 0.33 \text{ absorbance unit}$$

$$A = 2 - \text{Log } T\% \quad 0.33 = 2 - \text{Log } T\% \quad \text{Log } T\% = 2 - 0.33 = 1.67$$

$$T\% = \text{anti Log } 1.67 \quad T\% = 46.77\%$$

$$\text{or } A = a b C$$

$$= 343.75 \text{ L / g.cm} \times 1 \text{ cm} \times 3 \times 10^{-5} \text{ mole/L} \times 32 \text{ g/mole}$$

= 0.33 absorbance unit

س : محلول كحولي لفيتامين D₂ ذو طول موجي أعظم $\lambda_{max} = 264$ نانومتر وممتصية مولارية (ε) = 18200 لتر / مول . سم يطبق قانون بيير على مدى واسع من التركيز . أحسب : معامل الممتصية (a) (إذا كان وزن الصيغة الكيميائية للفيتامين يساوي 397 غرام / مول وما هو تركيز الفيتامين عند الامتصاصية A = 0.9 وحدة امتصاصية علما أن سمك الخلية هو 1 سم ؟

$$\epsilon = a M$$

$$a = \frac{\epsilon}{M} = \frac{18200 \text{ L / mole.cm}}{397 \text{ g / mole}} =$$

$$a = 45.85 \text{ L / gm .cm}$$

$$A = a b C$$

$$C = \frac{A}{a b} = \frac{0.9}{45.85 \text{ L /gm.cm} \times 1 \text{ cm}} =$$

$$C = 0.0196 \text{ g / L}$$

$$C = 19.6 \text{ mg /L (ppm)}$$

or

$$A = \epsilon b C$$

$$0.9 = 18200 \text{ L / mole.cm} \times 1 \text{ cm} \times C$$

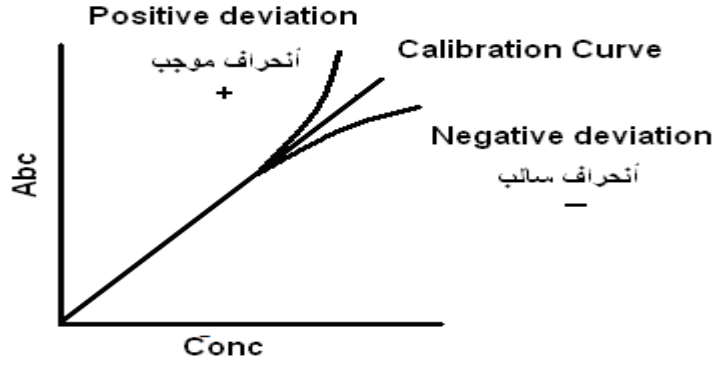
$$C = 0.00004945 \text{ mole/L}$$

$$= 0.00004945 \text{ mole/L} \times 397 \text{ g/mole}$$

$$= 0.01963 \text{ g/L (19.6 mg/L or ppm)}$$

الانحراف عن قانون بيير :

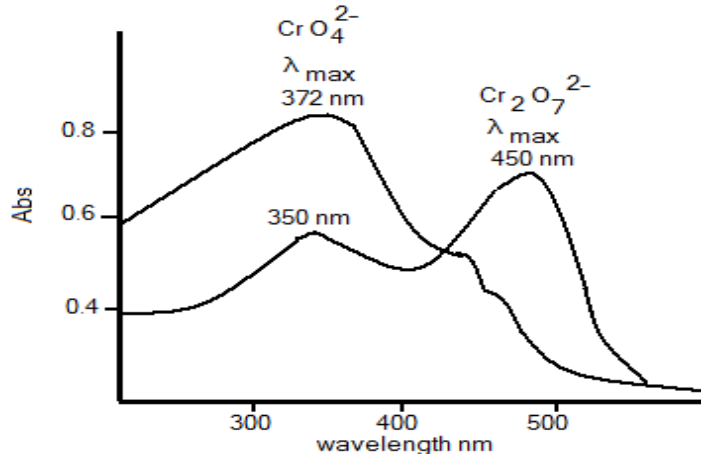
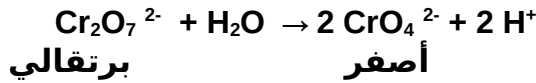
يعطي قانون بيير علاقة خطية بين قيم التركيز C و الامتصاصية A ، وقد ينحرف شكل المنحنى عن الاستقامة انحراف موجب أو سالب لعدة أسباب منها :



1- أسباب (أو عوامل) كيميائية :

وهي تأثيرات كيميائية ومنها :

1- التفاعل أو التأثير Interaction بين جزيئات المذاب مع المذيب لتكوين مركبات جديدة تختلف عن المركب الأصلي ، مثلا تغير اللون البرتقالي لمحلول ثنائي كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 إلى اللون الأصفر عند التخفيف بالماء وتحوله إلى كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$. (تعطي الكرومات CrO_4^{2-} قمة امتصاص واحدة أما ثنائي الكرومات $Cr_2O_7^{2-}$ فتعطي قمتان لهما شدة امتصاص وخطية اقل من الكرومات)



2- تفاعل أو تآثر جزيئات المذاب مع بعضها عند زيادة التركيز لتكوين مركبات جديدة تختلف في قابلية الامتصاص عن الجزيئات الأولية مثل البوليمرات ، وتقل الامتصاصية و يحدث انحراف سالب ، كما ويحدث انحراف عند تآين جزيئات المذاب .

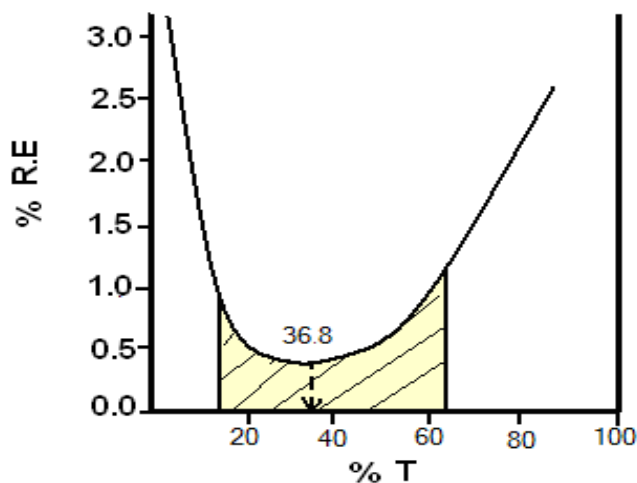
ب - الخطأ الألي: من هذه الأسباب :

- 1- استخدام شعاع غير نقي أي غير أحادي الطول الموجي ويسبب انحراف سالب .
- 2- مجموعة من الأسباب منها : عدم استقرار مصدر الضوء أو الفولتية ، الاستجابة غير الخطية لمنظومة الكاشف - المضخم ، وأخيرا الأشعة الشاردة أو التائهة stray light وهي الأشعة التي لا تمر بالعينة وتذهب إلى الكاشف بسبب وجود الغبار أو الخدوش وهذه الأسباب تزال باستعمال مطياف مزدوج الحزمة .

Photometric Accuracy

دقة القياسات الطيفية:

لمعرفة أي تركيز يستخدم ليعطي أفضل دقة في القياسات الطيفية تم تهيئة عينات لها تراكيز مختلفة وأجريت القياسات الطيفية لحساب التركيز وبعد إجراء المعالجات الإحصائية لحساب الخطأ النسبي المئوي %R.E. وجد أن أفضل دقة تتم عند قياس محلول ذو تركيز يعطي امتصاصية $A = 0.4343$ ، أو نفاذية $T = 36.8\%$ لان قيمة الخطأ النسبي المئوي %R.E. حيث تكون اقل قيمة وتبين ذلك من الشكل الذي يوضح العلاقة بين النفاذية %T والخطأ النسبي المئوي %R.E. ويكون مقدار الخطأ النسبي المئوي مقبولا في معدل نفاذية %T بين 15-65% ، أي معدل امتصاصية A بين 0.2 - 0.8 لان قيمة والخطأ النسبي المئوي %R.E. لا يكون أكبر كثيرا.



الشكل : منحنى دقة القياسات الطيفية

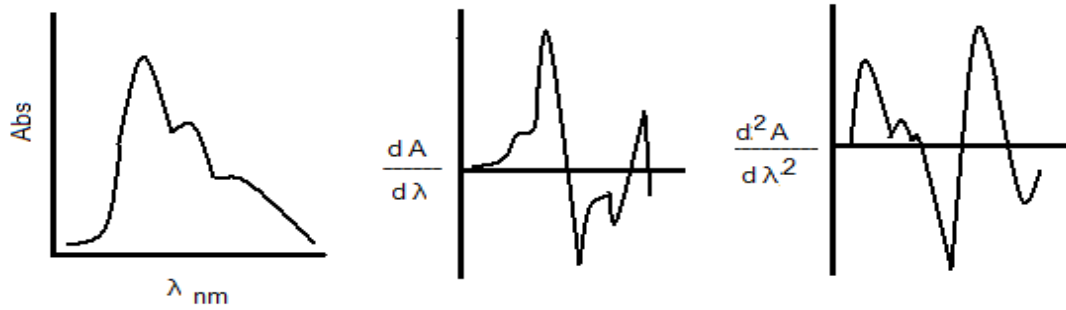
Qualitative & Quantitative Analysis

التحليل النوعي و الكمي

Qualitative Analysis

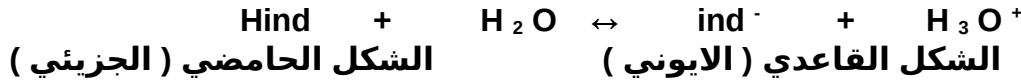
1- التحليل النوعي :

تستخدم أطيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية UV-Vis في التحليل النوعي للعينات المجهولة بمقارنتها مع أطيف المواد القياسية وعادة تكون الأطيف بين قيم الامتصاصية أو النفاذية مقابل الطول الموجي. طيف النفاذية لتكون حدوده من 100-0 % لأي تركيز ولا يتضمن تناسب الشدة إلى التركيز ويميل لفقدان الحدة في الشكل عند قيم النفاذية T الواطئة. أما أطيف الامتصاصية فتعطي حزم امتصاص تتناسب طرديا مع التركيز ، ويمكن أن تختلف قليلا بتغير التركيز، ويمكن تلافي ذلك برسم قيم لوغارتم الامتصاصية $\log A$ مقابل الطول الموجي. يمكن الحصول على تفاصيل طيفية أكثر باستخدام المشتقة الأولى $(dA / d\lambda)$ أو الثانية $(d^2A / d\lambda^2)$ لطيف الامتصاص، حيث نحصل على معلومات أكثر فائدة من الأطيف الأصلية ولكن المعوقات هنا ، هي الحساسية الشديدة لشكل رسوم المشتقات مع التركيز.

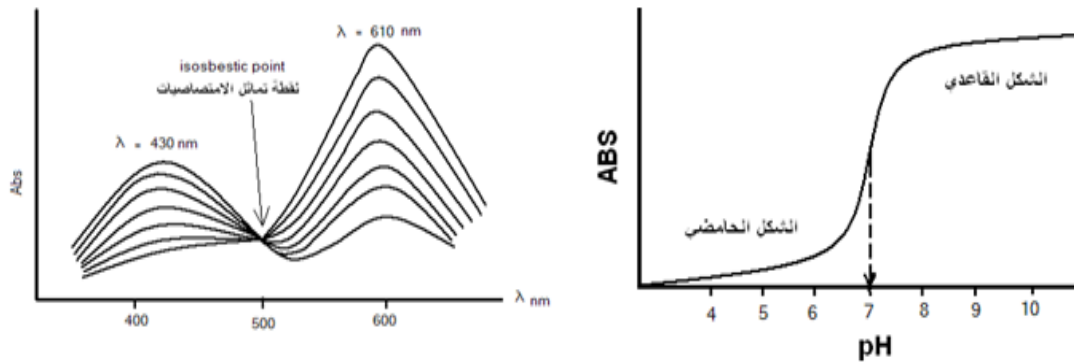


1- إيجاد قيمة pK_{ind} للدلائل الكيميائية:

الدلائل الكيميائية: هي حوامض أو قواعد عضوية ضعيفة ويكون لها لون في صيغتها الجزيئية (الحامضي) ولون آخر في صيغتها الايونية (القاعدي) . يكون تغير شكل طيف امتصاص دلائل حامض - قاعدة عند تغير قيمة الأس الهيدروجيني pH طريقة ممتازة لتقدير قيمة pK والتي يتساوى فيها نسبة الشكل الحامضي (الجزيئي) والشكل القاعدي (الايوني) للدليل، أي يكون نصف الدليل بالشكل القاعدي والنصف الآخر بالشكل الحامضي.



مثلا دليل الفينول الأحمر phenol red ، يعطي قمتي امتصاص الأولى عند 430 nm والثانية عند 610 nm حيث تحضر محاليل ذات تركيز ثابت ولكن في قيم pH مختلفة، و يؤخذ لها طيف الامتصاص ، ويلاحظ انه بزيادة pH المحلول يزداد الامتصاص عند 610 nm بينما يقل الامتصاص عند 430 nm ، المنحنيات المتعددة تتقاطع عند نقطة معينة عند طول موجي 500nm ، وتسمى نقطة تساوي أو تماثل الامتصاصات isoabsorption point أو isosbestic point وهي صفة مميزة للدليل ويكون فيها يتساوي ويتوازن التركيز الكيميائي بين شكل الدليل الجزيئي (الحامضي) والشكل الايوني (القاعدي) .
لحساب pK_{ind} تؤخذ قراءات الامتصاصية A عند الطول الموجي 610 nm (أكثر حساسية) لمحاليل الدليل ثابتة التركيز والمتغيرة قيم pH وترسم مقابل قيم pH لهذه المحاليل ، يظهر لدينا منحنى بشكل حرف S ، في المنتصف وعند نقطة الانعطاف inflection point تكون قيمة $pH = pK_{ind}$ ، وبالنسبة إلى دليل الفينول الأحمر يكون $pH = 7$ ، ويمثل القسم الأسفل من المنحنى الشكل الحامضي للدليل (pH أقل من 7) والقسم الأفقي الأعلى يمثل التغير إلى الشكل القاعدي للدليل .



امتصاص الفينول الأحمر عند 610nm كدالة لقيم pH

$$\text{pH} = \text{p} K_{\text{ind}} = 7$$

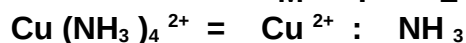
$$\Delta \text{pH} = \text{p} K_{\text{ind}} \pm 1$$

$$\Delta \text{pH} = 7 \pm 1$$

ويكون مدى pH الذي يتغير فيه لون الدليل من 6-8 حيث يتغير اللون من الأصفر (pH = 6) إلى الأحمر (pH = 8).
وإذا أظهر الدليل الكيميائي نقطتي تماثل الامتصاصيات isosbestic point , يكون للدليل ثلاثة تراكيب جزيئية في حالة توازن ويعطي لونين آخرين في المنطقة الأخرى عند مدى pH مختلف .

2- تقدير الاتحاد العنصري نسبة المخلّب Ligand إلى الفلز في المعقد: (M : L)
Stoichiometry

تتكون المعقدات من جزأين ، الأول الفلز M والأخر لا فلز هو المخلّب أو الليكاند L :

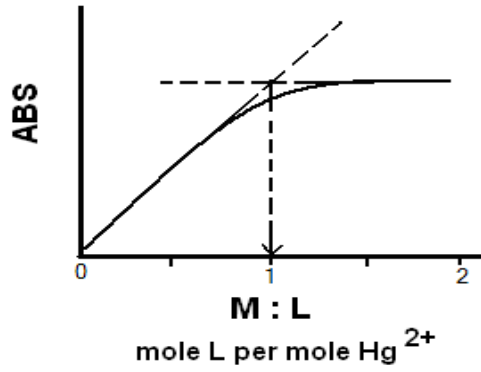


المعقدات العضوية الفلزية تظهر امتصاص في منطقة الأشعة فوق البنفسجية - المرئية UV-Vis وتستعمل هذه التقنية لتقدير تركيب الاتحاد العنصري M:L بإحدى الطريقتين :

Mole - Ratio Method

أ- طريقة النسبة المولية :

مثلا، معقد ثنائي فينيل كربازون - أيون الزئبق Hg²⁺ - diphenyl carbazone , يتم تحضير عدة محاليل تحتوي على تركيز ثابت من الفلز M (أو المخلّب L) مع تركيز متغير من المخلّب (أو الفلز إذا كان تركيز المخلّب ثابت) أي أحدهم ثابت التركيز والثاني متغير التركيز، وتقاس الامتصاصية لهذه المحاليل عند طول موجي معين (520 nm) وترسم قيم الامتصاصية مقابل النسبة المولية (M : L) مول الفلز إلى مول المخلّب) ، يظهر منحنى مائل يدل على وجود كميات متكافئة لكل من الفلز M والمخلّب L وهذه إشارة إلى تكوين المعقد وتزداد قيم الامتصاص بزيادة المخلّب (أو الفلز إذا كان المخلّب هو الثابت أو بالعكس) إلى أن تثبت قراءة الامتصاصية ويصبح الخط أفقيا مما يدل على أن زيادة تركيز المخلّب المضاف لا تعطي أي زيادة متكونة من المعقدلان تركيز الفلز M (أي Hg²⁺) قد استهلك . وتحسب قيمة النسبة المولية (M : L) من الرسم مباشرة من نقطة تقاطع امتداد الخط المستقيم لضلعي المنحنى وتساوي 1 لمعقد ثنائي فينيل كربازون - أيون الزئبق .



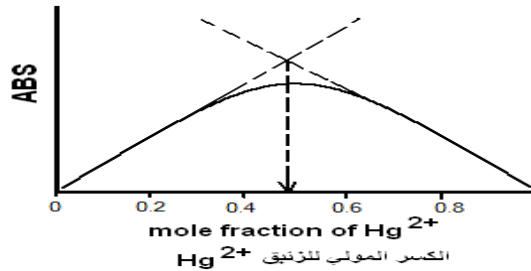
ب- طريقة التغير المستمر (Job Method) Continuous Variation Method

يتم تحضير سلسلة محاليل تحتوي تراكيز متغيرة للمكونين M و L وبشرط إن يكون مجموع التراكيز ثابت ، وكمثال معقد ثنائي فنيل كربازون - ايون الزئبق²⁺ - Hg²⁺ : diphenyl carbazone

Hg ²⁺	0	0.25	0.5	1	1.25	0.5	1.75	2.0	ml x 10 ⁻⁴ M
L	2	1.75	1.5	1	0.75	0.5	0.25	0	ml x 10 ⁻⁴ M

حيث إن المقدار الكلي للمحلول ثابت وهو 2 وتقاس امتصاصية هذه المحاليل وترسم قيم الامتصاصية كأحداثي عمودي مقابل الكسر المولي للزئبق²⁺ Hg²⁺ حيث يعطي المنحني الناتج قمة عظمى maximum عند الكسر المولي لذلك المعقد (الكسر المولي لا يزيد عن 1) ويتم الحصول على الكسر المولي من القمة وتساوي 0.5 لمعقد الزئبق - ثنائي فنيل كربازون Hg²⁺ - Diphenyl carbazone ، أي النسبة المولية (M : L) هي 1:1 .

$$0.5 = \frac{1}{2} = \frac{1}{1+1}$$



ومن مساوي هذه الطرائق احتمال تكوين أكثر من معقد ثابت لكل من الفلز والمخلب .

Quantitative Analysis

2- التحليل الكمي :

تستخدم مطيافية UV-Vis غالباً في التقدير الكمي بسبب سهولتها وحساسيتها ودقتها الجيدة ورخص الاجهزه ورخص كلفة التحليل ويتم التحليل بطريقتين :

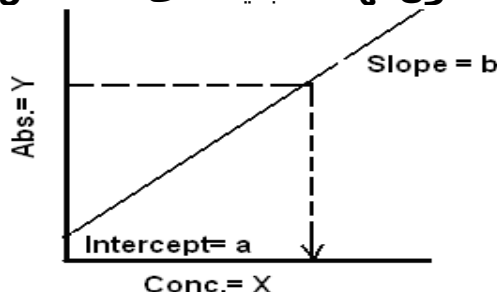
1- التقدير المباشر:

يستخدم هذا الأسلوب عند احتواء العينة على مجموعة حاملة اللون (كروموفور) حيث تقاس الامتصاصية مباشرة عند الطول الموجي الأعظم للامتصاص λ_{max} ، ويتم تهيئة

مادة قياسية لرسم وتحضير المنحنى المعياري calibration curve باستعمال المعالجات الإحصائية المناسبة.

2- التقدير غير المباشر :

يستخدم هذا الأسلوب من التحليل عندما لا تحتوي المادة على مجموعة حاملة اللون (كروموفور) ويتم تفاعل المادة مع جزيئه ذات مجموعة حاملة اللون أو كاشف لتعطي ناتج ذي مجموعة حاملة اللون لها القابلية على امتصاص أشعة UV- Vis.



في التحليل الكمي يطبق قانون بير ويمكن إيجاد التركيز من معالجة النتائج إحصائياً وتطبيق المعادلة الآتية:

$$Y = bX \pm a$$

$$X = \frac{Y \pm a}{b}$$

Y = الامتصاصية , X = التركيز , b = الميل , a = القطع intercept

Additivity of Absorbances

إضافة أو جمع الممتصيات :

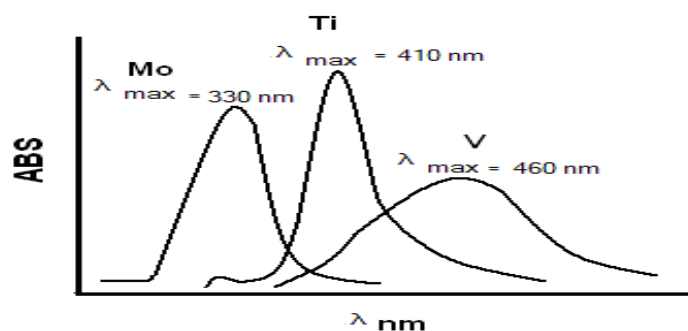
إذا مر شعاع في محلول يحتوي على أيونات تتناسب الامتصاصية طردياً مع عدد الجزيئات أو التركيز، أما إذا كان المحلول يحتوي على أيونات أو دقائق لأكثر من مادة واحدة فإن دقائق أو جزيئات المواد سوف تمتص جزء من الشعاع، وتتناسب الامتصاصية مع تركيز المادة و مجموع الممتصيات يدعى إضافة الممتصيات Additivity of Absorbances، وبهذا يمكن تعيين عنصرين أو أكثر في خليط منهما بشرط عدم وجود تداخل في الطول الموجي الأعظم للامتصاص λ_{max} لكل مادة من مكونات المحلول ، أي أن أطيف المواد تكون منفصلة ، حيث تصاغ معادلات يمكن حلها وإيجاد تركيز كل مادة في الخليط ويمكن التعبير عنها بطريقة حسابية وكما يلي:

$$A_i = a_i b_i C_i$$

$$A_i = b \sum a_i C_1 + a_i C_2 + a_i C_3$$

مثال : عناصر Ti ، V ، Mo في محاليل قياسية تحتوي 0.4mg / L عوملت مع مزيج من H₂O₂ و H₂SO₄ المخفف فأعطت معقدات هذه العناصر الثلاث أعظم امتصاص λ_{max} في الأطوال الموجية ، Mo= 330nm ، V = 460nm ، و Ti= 410nm ، ويمكن تقديرها في المزيج المجهول كما يلي :

الفلز	الامتصاص عند λ_{max} nm	الامتصاص عند λ_{max} nm	الامتصاص عند λ_{max} nm
Mo	0.416	0.048	0.002
Ti	0.130	0.608	0.410
V	0.00	0.148	0.200
Unknown	0.248	0.857	0.714



$$A = a b C$$

$$a = \frac{A}{C}, \quad b = 1$$

$$A_{total} = b \sum a_i C_1 + a_i C_2 + a_i C_3$$

$$A_{total} = a_{Mo} C_{Mo} + a_{Ti} C_{Ti} + a_V C_V$$

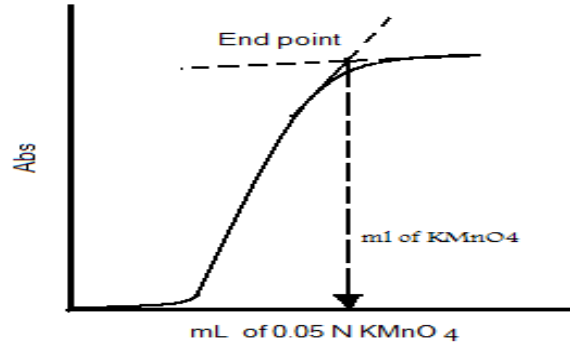
$$A_{330} \quad 0.248 = \frac{0.416}{0.4} C_{Mo} + \frac{0.136}{0.4} C_{Ti} + \frac{0.0}{0.4} C_V$$

$$A_{410} \quad 0.857 = \frac{0.048}{0.4} C_{Mo} + \frac{0.608}{0.5} C_{Ti} + \frac{0.148}{0.4} C_V$$

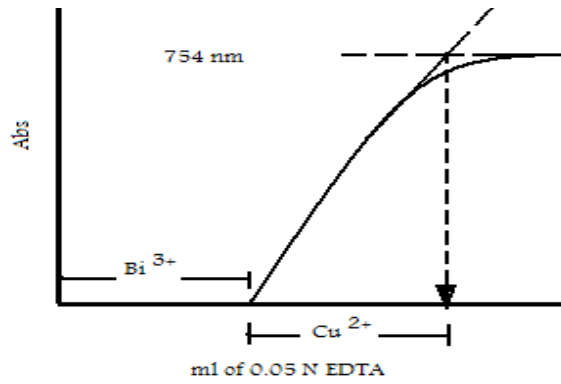
$$A_{460} \quad 0.714 = \frac{0.002}{0.4} C_{Mo} + \frac{0.410}{0.4} C_{Ti} + \frac{0.2}{0.4} C_V$$

التسحيح الطيفي: Spectrophotometric Titration

تتضمن التسحيح الطيفي إضافة المادة القياسية إلى العينة المجهولة وقياس الامتصاصية بعد كل إضافة. مثلاً: تقدير كمية ايون الحديدوز Fe^{2+} في عينة من محلول كبريتات النحاس $CuSO_4$ ، في التسحيح الاعتيادي في وسط مائي، يسحح المحلول مع محلول قياسي من برمنكنات البوتاسيوم $KMnO_4$ وتلاحظ نقطة نهاية التسحيح End Point ، ولكن وجود $CuSO_4$ يعيق ظهور اللون ، وفي التسحيح الطيفي يستعمل المطياف لقياس امتصاصية العينة عند الطول الموجي الأعظم للامتصاص λ_{max} بعد كل إضافة من محلول $KMnO_4$ القياسي ونستمر بالإضافة إلى ثبوت قراءة الامتصاصية، ومن رسم العلاقة بين الامتصاصية المقاسة وحجم محلول برمنكنات البوتاسيم القياسي $KMnO_4$ نجد التركيز.



مثال: عينه تحتوي خليط من ايونات البزموت Bi^{3+} و النحاس Cu^{2+} ، لإيجاد تركيزهما، نسحج مع محلول قياسي من EDTA ، وتقاس الامتصاصية بعد كل إضافة من EDTA القياسي عند الطول الموجي الأعظم للامتصاص ($\lambda_{\text{max}} = 754 \text{ nm}$)



يظهر المنحني نقطتي نهاية تسحيح ، الأولى نقطة نهاية تسحيح ايون Bi^{3+} الذي لا يعطي امتصاص مع EDTA ، والثانية نقطة نهاية تسحيح ايون Cu^{2+} الذي يعطي معقد ملون.

إن إضافة EDTA تزيد الحجم ولهذا يقل التركيز وتقل الامتصاصية ، ولإزالة تأثير التخفيف يتم تحضير تركيز عالي من محلول EDTA بحيث لا يؤثر الحجم المضاف القليل على التركيز أو عمل تصحيح لقيمة الامتصاصية A وذلك بضربها في عامل التخفيف هو مجموع الحجم الأصلي و المضاف مقسوما على الحجم الأصلي .

