

التحليل الكيميائي الآلي

طرائق التحليل الطيفي

Optical Spectroscopic Methods

المصادر:

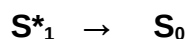
- 1- التحليل الكيميائي الآلي / فاضل جاسم واخرون- جامعة بغداد- كلية العلوم – 1984.
- 2- التحليل الكيميائي الآلي / عبد المحسن الحيدري – جامعة بغداد - كلية التربية ابن الهيثم- 1993 .
- 3- طرق التحليل الآلي / فتحي احمدعبيد – جامعة الموصل – كلية العلوم- 1988.
- 4- اسس الكيمياء التحليلية / مؤيد العباي وثابت 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

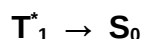
2015 -2014

عند سقوط الأشعة فوق البنفسجية UV على الجزيئة ، تمتص الجزيئة هذه الأشعة (الفوتونات) وتثار الالكترونات وتنتقل إلى مستوى الكتروني أعلى (في أحد المستويات الاهتزازية أو الدورانية) ولكي تعود إلى حالتها المستقرة تفقد الطاقة المكتسبة أو الفائضة بعملية إشعاعية (انبعاث طيف) أو غير إشعاعية واحدة أو أكثر ومنها ارتخاء اهتزازي V.R Vibrational Relaxation ضمن المستوى الالكتروني الواحد عند تصادم الجزيئات مع جزيئات المذيب أو تحول داخلي I.C Internal Conversion والذي يحصل بين مستويين الكترونيين أو الانتقال بين المنطومات S.T Inter System Crossing والذي تتحول فيه حالة برم الإلكترون من الحالة المنفردة Singlet إلى الحالة الثلاثية شبه المستقرة Triplet.

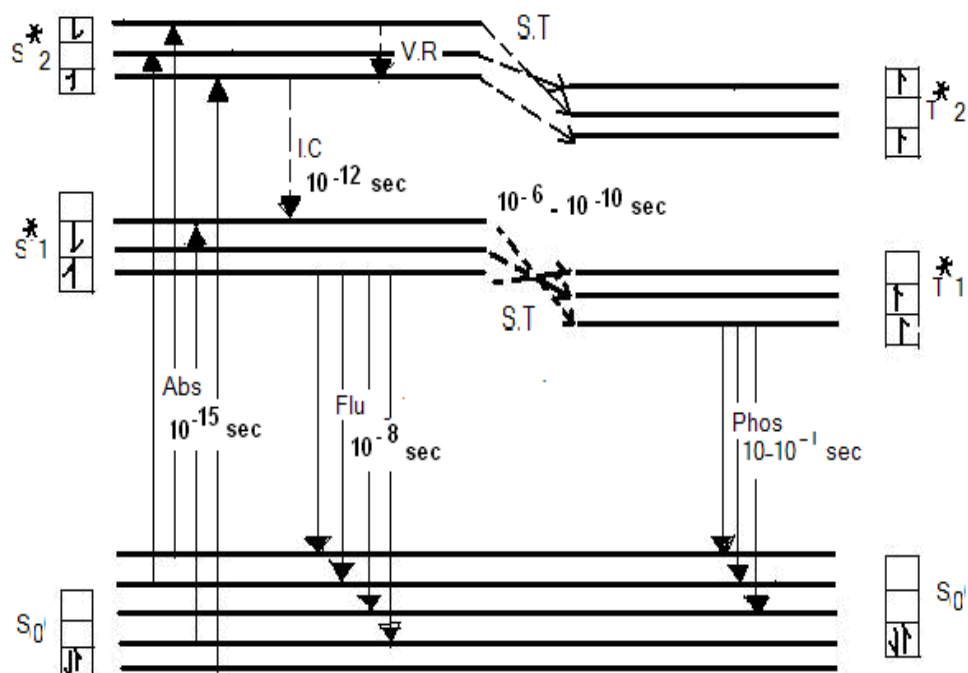
يحصل التفلور (فقدان الطاقة بشكل إشعاعي) عند انتقال الالكترونات من المستوى الالكتروني الأحادي الواطئ المثار S_1 Lowest Excited Singlet State إلى المستوى الالكتروني المستقر S_0 ويكون برم الالكترونات في الحالة الأساس والحالة المثارة متشابهة أي تكون أحادية أي الانتقال هو :



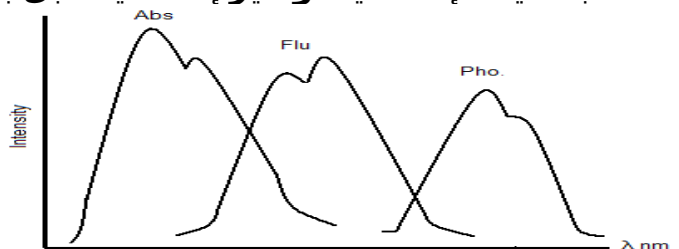
وأحيانا تنتقل الجزيئات عند تهيجها إلى المستوى الثلاثي شبه المستقر T^* Triplet قبل أن تعود إلى حالتها المستقرة وتبعث الطيف والذي يكون طيف التفسفر ويكون برم الالكترونات في الحالة المثارة يختلف عن الحالة الأساس أي الانتقال هو :



عندما يتوجه احد الالكترونات المتعاكسة البرم إلى مستوى طاقة أعلى تبقى حالة البرم كما هي ولا تتغير ولهذا يكون عدد الكم البرمي الكلي = صفر ($1/2+$ أو $1/2-$ = S_i) ويكون ناتج التعدد البرمي Spin multiplicity للحالة المستقرة و المثارة = $1 = 2S + 1$ (M) ولهذا يكون كلاهما منفرد Singlet ويكزن الانتقال Singlet ---- Singlet ولو حظ وجود تحولات في حالة الجزيئة يمكن أن تؤدي إلى تغير برم الإلكترون أي يكون لدينا الكترونان لهما نفس البرم ويكون عدد البرم الكلي = 1 والتعدد البرمي = 3 Spin multiplicity ولهذا تسمى الحالة الثلاثية شبه المستقرة Triplet State ووفقا لقواعد هوند Hund's Rules تكون لها طاقة أقل من الحالة المنفردة لنفس التوزيع.



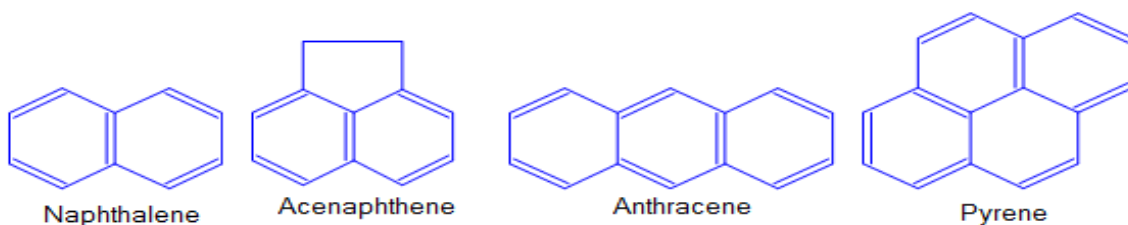
ويكون الطول الموجي للتفلور اقصر من الطول الموجي للتفسفر والشدة أعلى والسبب هو فقدان الطاقة بعمليات إشعاعية أو غير إشعاعية قبل بعث الطيف .



عوامل التركيب الجزيئي :

ما هي طبيعة الجزيئات التي تعطي تآلق جزيئي أي التي تعطي طيف التفلور أو التفسفر ؟

1- المركبات العضوية التي تحتوي على أواصر مزدوجة متبادلة Conjugated double bonds مثل الهيدروكربونات الأروماتية متعددة الحلقات PAH Poly Aromatic Hydrocarbons ، والجزيئات غير المتماثلة (غير المتجانسة Asymmetrical) في تركيبها والتي توجد في النفط الخام .

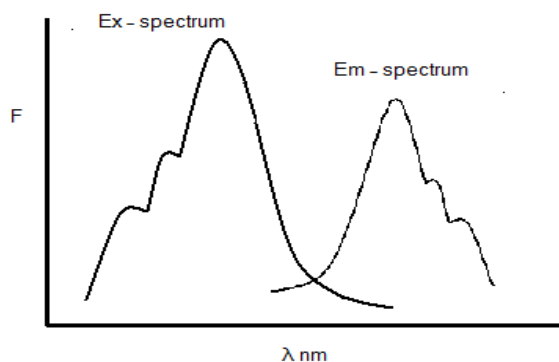


2- احتواء الجزيئات على مجاميع معوضة دافعة (واهبة) للالكترونات مثل $-OH$, $-NH_2$, $-OCH_3$, $-NHCH_3$ والتي تزيد من التفلور لأنها تزيد من فعالية الحلقة ومن الانتقال من الحالة المثارة S_1^* إلى الحالة المستقرة S_0 بينما تؤثر المجاميع الساحبة للالكترونات قليلا على التفلور حيث تضعف فعالية الحلقة مثل $-CN$, $-COOH$, $-N=N-$, Halides, $-SO_3H$, $-CHO$.

3- وجود بعض الايونات الفلزية ذات العدد الذري الكبير مثل المركبات العضوية المعدنية فيها يؤثر على التفلور والتفسفر.

طيف التفلور :

يعبر عن طيف التفلور بإحداثي أفقي يمثل الطول الموجي وإحداثي عمودي يمثل شدة التفلور F ويكون طيف الامتصاص (أو الإثارة) صورة مرآة معكوسة لطيف التفلور (أو الانبعاث) والذي يكون في طول موجي أطول وشدة اقل لان جزء من الطاقة قد استهلك عند نزول الجزيئة من المستويات الالكترونية المثارة إلى المستوى الأحادي الواصل المثارة S_1^* .



طيف تفلور pyrene

: Quantum Yield

منتوج كم الفلورة Q

إن الجزء الذي تهيج الكترونيا والذي يعطي طيف الفلورة يدعى محصول أو منتوج كم الفلورة Q_f , Quantum Yield, وهو ميزة لكل جزيئة من حيث حساسية الفلورة وأعلى قيمة لمنتوج كم الفلورة هو 1 صحيح وكلما يقترب منتوج الكم Q من 1 تكون الجزيئة أكثر تفلورا.

محددات التفلور : Limitations

تتأثر الفلورة كثيرا بتغيرات المحيط ومن هذه المحددات:

1- التفكك (التحلل) الضوئي: Photo dissociation

تؤدي أحيانا الأشعة فوق البنفسجية UV المستخدمة لإثارة العينة إلى تفكك أو تحطم المركب المتفلور ويمكن تلافي ذلك باختيار طول موجي أطول (له طاقة اقل) أو قياس التفلور بشكل سريع (أي التعرض قليل جدا) وتجنب تعرض المحاليل للضوء الخارجي باستعمال حاويات معتمة.

2- اللزوجة: Viscosity

تزداد شدة التفلور بزيادة لزوجة المحاليل لأنها تقلل من التصادمات بين الجزيئات و تقلل من عمليات تبديد الطاقة.

3- الإخماد: Quenching

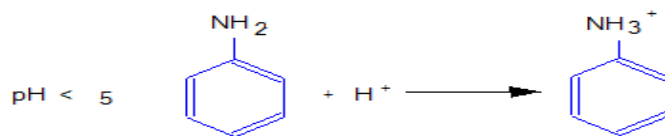
وهو هبوط أو انحسار وانخفاض شدة التفلور الناتج بسبب تأثير محيط العينة أو بعض مكونات المحلول بأنواع منها:

أ - إخماد حراري: Thermal Quenching
تقل شدة التفلور بزيادة درجة الحرارة، وبشكل عام يقل التفلور 1% بزيادة الحرارة درجة مئوية واحدة.

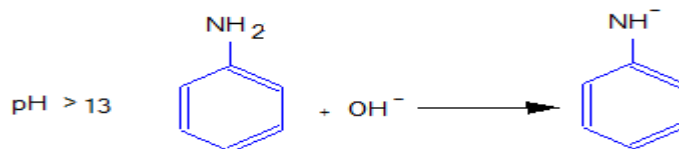
ب - الأوكسجين : Oxygen Quenching
يقل التفلور بزيادة الأوكسجين ، وعند وجود الأوكسجين بتركيز $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ تقل شدة التفلور بنسبة 20% ويفضل إزالة الأوكسجين من المحلول بإمرار غاز النتروجين في المحلول لزيادة حساسية الطريقة ، وان الأوكسجين يخمد التفلور جزئيا ويخمد الفسفرة كليا وبشكل تام .

ج - التركيز : Concentration Quenching
عند زيادة التركيز يقل التفلور لان التصادم بين جزيئات المادة يزداد ويزداد فقدان الطاقة بشكل غير إشعاعي ، قد تقوم الجزيئات غير المتفلورة بامتصاص طيف التفلور من الجزيئات المتفلورة وهو ما يدعى تأثير المرشح الداخلي inner filter effect والذي يؤدي إلى انحراف العلاقة باتجاه التركيز وإذا كان امتصاص التفلور (الإخماد) ناتج عن المركب المتفلور ذاته يسمى الإخماد الذاتي self quenching وقد تسبب زيادة التركيز في تكوين مركبات ثنائية (دايمر Dimmer) أو متعددة (بوليمر polymer) مسببا إخماد التفلور .

د - كيميائي (pH المحلول) : Chemical Quenching
يحصل الإخماد بسبب تغير طبيعة المركب كيميائيا وتحوله إلى جزيئة غير متفلورة بفعل pH المحلول أو بفعل بعض الايونات وتغير الشكل أو الشحنة أو الحالات الرنينية للكروموفور ، مثل الانلين Aniline الذي يعطي تفلور أزرق في محيط pH= 5-13 ، في الوسط الحامضي اقل من pH < 5 و بزيادة تركيز H^+ يتكون ايون الانلين الموجب الذي لا يعطي تفلور .



وكذلك في الوسط القاعدي $\text{pH} > 13$ اكبر من 13 يتكون ايون الانلين السالب الذي لا يعطي تفلور .



إن طريقة الفلورة لا تعتمد على نفاذية الضوء، لهذا يمكن قياس التفلور لمحاليل سائلة أو هلامية أو مساحيق أو رقائق صلبة (Slides) وحتى الأنسجة الحية إضافة إلى المحاليل الرائقة والغازات .

التحليل النوعي: Qualitative Analysis

تستخدم طريقة التفلور للتقدير النوعي للمركبات بمقارنة أطيف الإثارة والانبعاث للمركبات المختلفة. مع أطيف المركبات القياسية مثلا تقدير بعض المركبات الموجودة في النفط الخام Crude oil ،

التحليل الكمي : Quantitative Analysis

تستخدم العلاقة بين التركيز و شدة التفلور لأغراض التقدير الكمي ، باستعمال قانون مشتق من قانون بير Beer . تكون حدود الكشف طريقة الفلورة قليلة نسبيا مقارنة مع تقنيات الامتصاص حيث تكون أكثر حساسية من طريقة الامتصاص بمقدار ($2.303 P_0 Q_f a$) . (b)

$$F = P_0 Q_f (1 - 10^{-A})$$

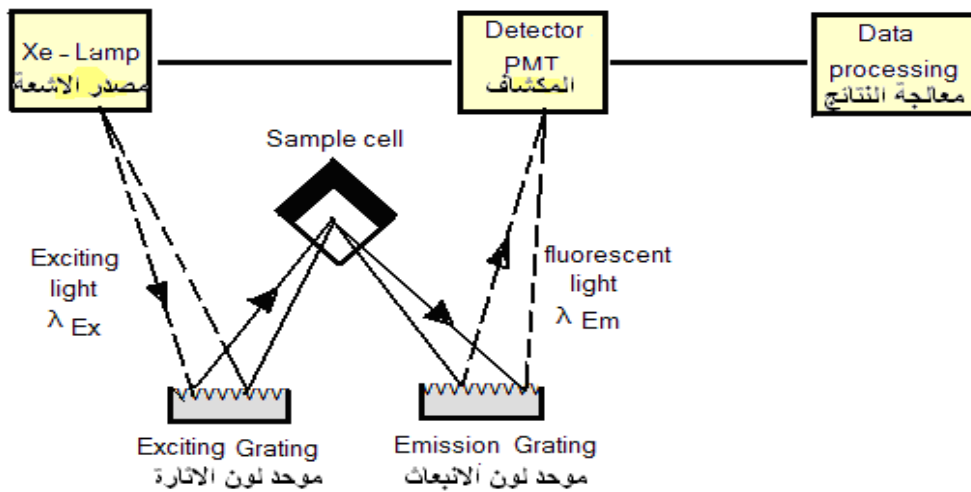
$$F = 2.303 P_0 Q_f A$$

$$F = 2.303 P_0 Q_f a b C$$

$$F = K C$$

حيث : F = شدة التفلور ، Q_f = منتج الكم ، P_0 = شدة الشعاع الساقط على العينة ، A = الامتصاصية = $a b C$ ، التركيز = $a b C$ ، a = معامل الامتصاصية ، b = مسار الضوء (سمك الخلية) ، K = ثابت يشمل المتغيرات الآلية $2.303 P_0 Q_f a b$.

مطياف التفلور : Spectrofluorometer



الشكل : مخطط مطياف التفلور

موحد اللون : Monochromator

يحتوي مطياف التفلور على موحد لون ، الأول موحد لون الإثارة Exciting mono . ويسمى المرشح الأولي primary filter لعزل طول موجي محدد λ_{Ex} لإثارة المواد

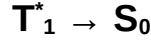
المتفلورة في العينة وبعد خروج الشعاع من خلية عينة المادة يوجد موحد لون ثاني هو موحد لون الانبعاث Emission mono. ويسمى المرشح الثانوي Secondary filter يقوم بعزل شعاع التفلور عند طول موجي معين λ_{Em} والتخلص من الأشعة غير المرغوبة .

Sample Cell

خلايا العينات :

وتصنع من زجاج السيليكا (كوارتز Quartz) ويكون وجهي الخلية الخلفيين بشكل مرآة وزاوية القياس 90 درجة .
الفسفرة (أو الوميض) :
Phosphorescence

عندما تمتص الجزيئة الفوتونات من مصدر أشعة UV وتتحول إلى الحالة المثيجة وبشكل منفرد S, Singlet* وتحصل انتقالات غير إشعاعية منها الانتقال ما بين المنظومات S.T حيث تنتقل الالكترونات إلى الحالة الثلاثية شبه المستقرة T, triplet , ويظهر أو يحصل طيف الفسفرة عند انتهاء الجزيئة إلى أوطأ مستوى الكتروني ثلاثي أولي منار T₁ , Lowest Excited Triplet State , ومنه تعود إلى الحالة الأساس المنفردة المستقرة S₀, أي يكون برم الالكترونات في الحالة المثارة وفي الحالة المستقرة مختلف .

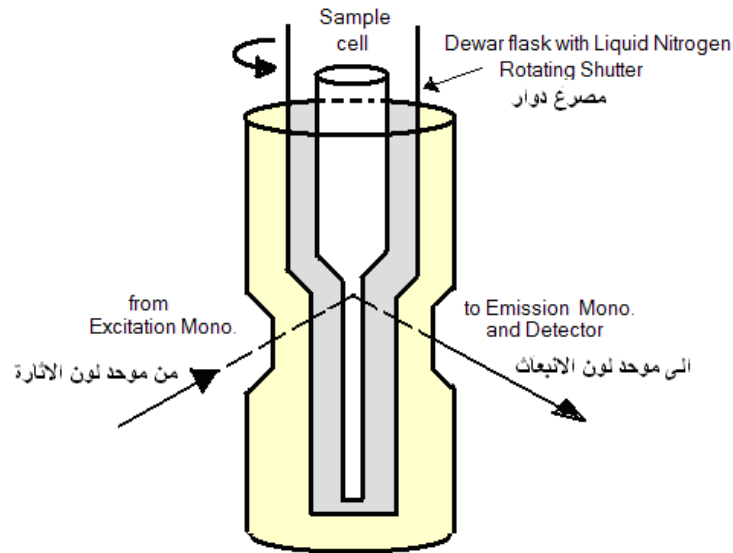


المذيب المستعمل لإذابة العينات بطريقة التفسفر هو خليط من المذيبات العضوية EPA وهي : أثير الأثيل Ethyl ether - ايزو بنتان iso- pentane - الكحول الأثيلي Ethyl alcohol وبنسبة (5 : 5 : 2) ولا يستعمل الماء كمذيب لأنه يتبلور في درجة حرارة سائل النتروجين وينفصل من العينة , أما المذيب EPA فيتحول إلى شكل زجاج متجانس . قليل من المركبات العضوية تعطي تفسفر في درجة حرارة الغرفة ولكنها تعطي تفسفر إذا كان العمل في درجة حرارة سائل النتروجين حيث تكون المادة بشكل زجاج متجمد وليس بلورات والسبب إن انخفاض درجة الحرارة يزيد من احتمال الانتقال ما بين المنظومات S.T أي الانتقال من حالة الإثارة الأحادية المنفردة S* إلى الحالة الثلاثية شبه المستقرة T^{*} وهي سبب حدوث التفسفر فضلا عن احتمالية انخفاض الانتقالات غير الإشعاعية V.R أو I.C .

Phosphoroscope

مطياف التفسفر (فوسفوروسكوب) :

يتألف المطياف من دوار Dewar flask يحتوي على سائل النتروجين يوضع في أسطوانة المطياف التي تحتوي على فتحتين أو شقين , الأولى لدخول أشعة UV لتسقط على محلول العينة وتخرج الأشعة من الفتحة الأخرى .



الشكل : مخطط مطياف التفسفر (فوسفوروسكوب) Phosphoroscope
ما هي الفروقات بين التفلور و التفسفر ؟

التفسفر

1- أما عمر التفسفر فهو 10^{-10} - 10^{-11} ثانية

2- الطول الموجي أطول من

3- الانتقال الإلكتروني $S_1^* \rightarrow S_0$ - الانتقال الإلكتروني $T_1 \rightarrow S_0$

4- يتم العمل في درجات حرارة

(درجة حرارة سائل النروجين)

S_0, S_1^* - البرم مختلف لحالتي الانتقال T_1

التفلور

1- عمر النصف للتفلور هو 10^{-8} ثانية

2- الطول الموجي أقصر من التفسفر التفلور

3- الانتقال الإلكتروني 3

4- يحصل التفلور في درجات الحرارة الاعتيادية واطئة جدا

5- البرم متشابه لحالتي الانتقال T_1, S_0

