

spectrophotometer

المطياف

مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية

مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية يرمز لها اختصاراً (UV/Vis) هي نوع من أنواع المطيافيات والتي تصنف تحت مطيافية الامتصاص، والذي يحدث في مجال طيف الأشعة فوق البنفسجية وفي الطيف المرئي، هذا يعني أن هذه المطيافية تستخدم الضوء في المجالين المرئي وفي المجالات المقاربة من طيف الأشعة فوق البنفسجية، وحتى أجزاء من طيف الأشعة تحت الحمراء القريب (NIR).

أن الامتصاص أو الانعكاس في المجال المرئي يؤثر على الإحساس باللون الظاهر على المواد الكيميائية، حيث تحدث انتقالات إلكترونية نتيجة تأثير الإشعاع الكهرومغناطيسي وتهتم هذه المطيافية بالانتقالات الإلكترونية من الحالة القاعية إلى الحالة المثارة، وهي تعد بذلك مكملة لمطيافية الفلورية، والتي تدرس الفلورية الناتجة عن الانتقال من الحالة المثارة إلى الحالة القاعية.

في مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية تتعرض الجزيئات إلى أشعة كهرومغناطيسية في المجالين المرئي وفوق البنفسجي، مما يؤدي إلى تهيج وإثارة إلكترونات التكافؤ (مثل إلكترونات p أو d في المدارات الخارجية)، أي أنها تكتسب طاقة ويحدث لها انتقال إلكتروني ضمن المستويات الطاقية للجزيء.

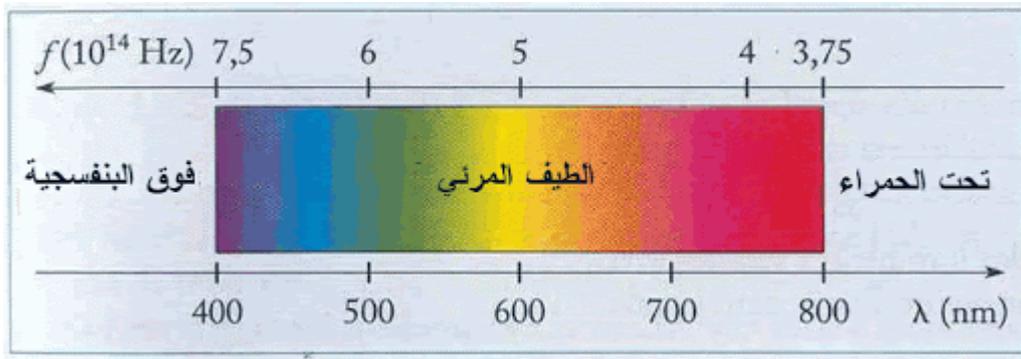
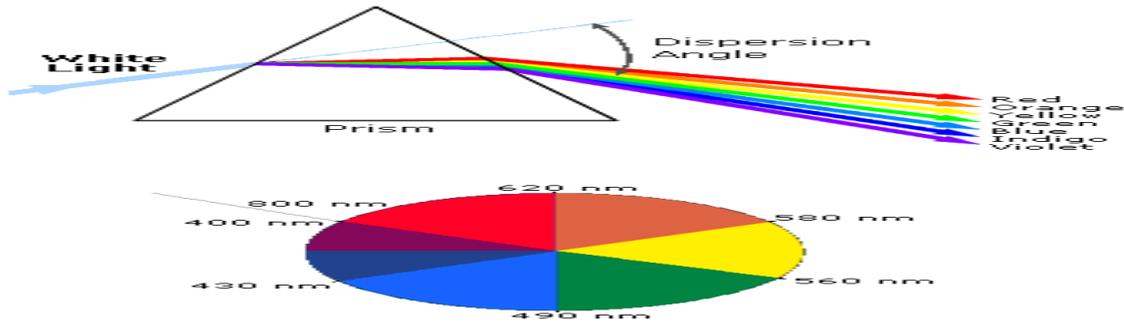
يعتمد مطياف الضوء المرئي على قياس التغير في طاقة الأشعة الكهرومغناطيسية ، نتيجة امتصاص المادة الملونة المراد تحليلها لهذه الأشعة، عند طول موجة يقع في المدى الخاص بالأشعة المرئية، كما أن كمية الطاقة الممتصة يتوقف على تركيز المادة الملونة المراد تحليلها، فكلما زاد تركيز المادة المراد تحليلها ، تزداد كمية الطاقة الممتصة ، والعكس صحيح.

 Visible spectrophotometer

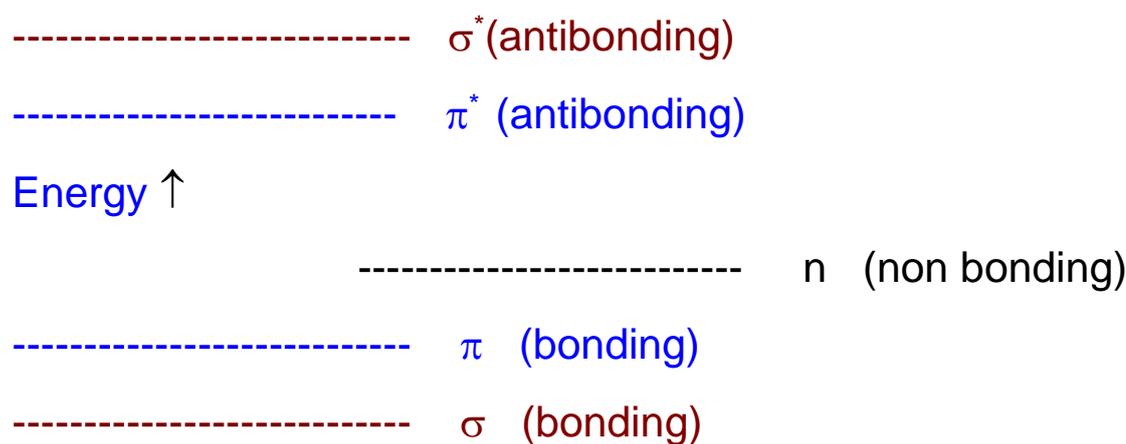


امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والمرئية**Ultra - violet and Visible absorption radiation**

الأشعة المرئية هي الجزء من الطيف الكهرومغناطيسي (400-800) نانومتر الذي نراه ونرى بواسطته حيث أن الرؤية تعتمد على انعكاس هذا الطيف الكهرومغناطيسي من الأجسام وسقوطها على العين، ونحن نرى هذا الطيف على شكل ألوان كالتي تظهر في السماء بعد سقوط المطر وتعرف بقوس قزح ، ولكل لون من هذه الألوان طول موجي خاص يكون فيها اللون الأحمر أطول طول موجي في الطيف المرئي بينما يكون اللون الأزرق أقصر الأطوال الموجية. أما الأشعة فوق البنفسجية لها طول موجي أقصر من الطول الموجي للضوء الأزرق (200-400) نانومتر ، والأشعة فوق البنفسجية غير مرئية بالنسبة للإنسان ولكن بعض الطيور يمكنها أن ترى بواسطتها ، كما أن هذه الأشعة تساعد على تنشيط التفاعلات الكيميائية في النباتات ولكن التعرض لها أكثر من اللازم يقتل الخلايا النباتية.



وتترتب المسارات الجزيئية المختلفة بحسب مستويات الطاقة كما هو موضح في شكل (1) حيث أن الطاقة اللازمة للانتقال الإلكتروني من مسار لآخر تكون أعلى ما يمكن في حالة $\sigma \rightarrow \sigma^*$ يليها الانتقال في حالة $n \rightarrow \sigma^*$ ثم يليها بعد ذلك الانتقال من $\pi \rightarrow \pi^*$ وفي النهاية يكون أقل كمية من الطاقة هي التي تستهلك في حالة الانتقال من $\pi \rightarrow \pi^*$



شكل (1): تدرج مستويات الطاقة للمسارات الجزيئية المختلفة

إن طبيعة وطريقة ترتيب الإلكترونات في الجزيء هي المسؤولة عن مدى امكانية امتصاص الجزيء في المجال المرئي وفوق البنفسجي وتنقسم إلكترونات الجزيء إلى أربعة أقسام:

1- إلكترونات الأغلفة الداخلية وهذه طاقة إثارتها عالية جدا لذلك فهي لا تؤدي إلى امتصاص الأشعة UV-VIS أي تحتاج الى طاقة الأشعة السينية لانتقالها

2- إلكترونات الروابط الأحادية المشبعة σ -electrons وهذه طاقة إثارتها أيضا عالية فالجزيئات التي تحتوي على هذا النوع فقط مثل الهيدروكربونات المشبعة لا تمتص في المجال فوق البنفسجي القريب والمرئي، لكنها تمتص في المنطقة المفرغة من المجال فوق البنفسجي 10-200 نانومتر.

3- الإلكترونات الحرة اللاترابطية (n) والتي توجد في الجزيئات التي تحتوي على ذرات العناصر

الهالوجينات و S و O و N، وهي لا تساهم بتكوين الروابط، وهي أسهل إثارة من إلكترونات الروابط الأحادية المشبعة لذلك فهي تمتص في المجال فوق البنفسجي القريب والمرئي.

4-الإلكترونات الموجودة في مدارات من النوع π أي إلكترونات الروابط المضاعفة، وهي أسهل إثارة مقارنة بالأنواع، السابقة وعليه نجد المركبات التي تحتوي على هذا النوع من الإلكترونات هي المسؤولة عن أغلب عمليات الامتصاص في المجال فوق البنفسجي والمرئي. وعلى ذلك لا تمتص المركبات الهيدروكربونية المشبعة - الخالية من إلكترونات n والمشملة فقط على روابط σ اشعاعات UV العادية.

التحليل الكمي بامتصاص الإشعاع الكهرومغناطيسي

عند توجيه حزمة من اشعاع الى اناء زجاجي يحتوي محلولاً فان شدة الحزمة النافذة تكون اقل من شدة الحزمة الأصلية الساقطة عليه، قد يكون السبب في هذا النقص الى الانعكاسات التي يسببها التقاء سطح الهواء والسائل والزجاج، او التشتت الناجم عن وجود اية دقائق عالقة في المحلول، على ان مثل هذا التشتت قد يكون قليلاً جداً يمكن اهماله في السوائل الرائقة، وقد يكون السبب الرئيس في نقصان شدة الحزمة النافذة هو امتصاص دقائق المحلول للطاقة الإشعاعية اذا كان للفوتونات المصطدمة بالدقائق مقدار من الطاقة مساوي للذي يلزم لإحداث إثارة مكنمة لتلك الدقائق.

القوانين الكمية لامتصاص :قانون بير لامبرت

عند تداخل شعاع كهرومغناطيسي مع المادة يحدث امتصاص في حالة كون تردد الشعاع مكافئ الى الطاقة اللازمة لأىصال النظام الى مستوى اعلى مسموح به و هذا ما يطلق عليه بالامتصاص او الممتصة (Absorbance) ويرمز له بالرمز (A) وقد أشتقت قوانين الامتصاص بقانونين قانون لامبرت وقانون بير (Lambert , beers) ويطلق على القانونين بقانون واحد يسمى قانون بيير- لامبرت و أحيانا قانون بيير وينص قانون لامبرت - بير على ان ((الزيادة المتتالية في عدد الجزيئات المتماثلة الممتصة للإشعاع والواقعة في طريق حزمة من شعاع احادي اللون تمتص أجزاء متساوية من الطاقة الإشعاعية التي تمر بها)).

ويعبر عن ذلك رياضيا كما يلي:

$$A = \epsilon bc$$

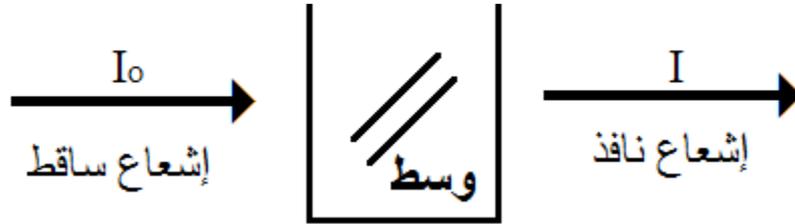
حيث A: الامتصاص (absorbance).

ϵ : معامل الامتصاص المولي (molar absorptivity)

(C) تركيز المادة بوحدات مول/لتر (مولاري)، هذا بالنسبة للمواد معروفة الوزن الجزيئي أما بالنسبة للمواد الغير معروفة الوزن الجزيئي يعبر عن التركيز بوحدات غم/لتر ويستعاض عن (ε) بالثابت (a) ويدعى حينها بمعامل الامتصاصية (absorptivity) أو معامل الامتصاص (absorptivity coefficient) ويعد صفة مميزة للمادة الممتصة و مقياس امتصاص الأشعة ويعتمد وحداته على وحدات التركيز (c) فتصبح العلاقة كما يلي:

$$A = abc$$

b يمثل عرض الخلية



لذلك يمكن ايجاد الامتصاص (A) من العلاقتين التاليتين وحسب المطيات في السؤال:

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$A = \epsilon bc \quad \dots\dots\dots(2)$$

وبالتعويض عن الامتصاص (A) في المعادلة الاولى بالمعادلة الثانية نحصل على:

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc \quad \dots\dots\dots(3)$$

حيث أن :

I : شدة الضوء الساقط

I₀ : شدة الضوء النافذ

b : سمك المحلول أو المسافة التي يمر خلالها الضوء

ε : ثابت التناسب ويسمى معامل الانطفاء او الاخماد المولي

C : عبارة عن تركيز المحلول مول / لتر.

حيث $\frac{I}{I_0}$: تمثل نسبة الشعاع النافذ الى الشعاع الساقط او القادم من المصدر وتدعى بالنفاذية بالنفاذية T

اما مقلوبها $\frac{I_0}{I}$ فتمثل الامتصاصية A او الكثافة الضوئية، ويعبر عن النفاذية (T)Transmition

بالعلاقة التالية:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

ولأن الامتصاص يمثل اللوغاريتم السالب للنفاذية T ويعبر عنها بما يلي:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I}$$

اما النسبة المئوية للشعاع النافذ فيعرف بالمعادلة التالية:

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

هناك تحددات عند استخدام قانون بيير - لامبرت وهي:

1- لا يزيد تركيز النموذج عن 0.01 لأنه يؤدي الى الانحراف.

2- عدم حدوث تفلور او تفسير للنموذج.

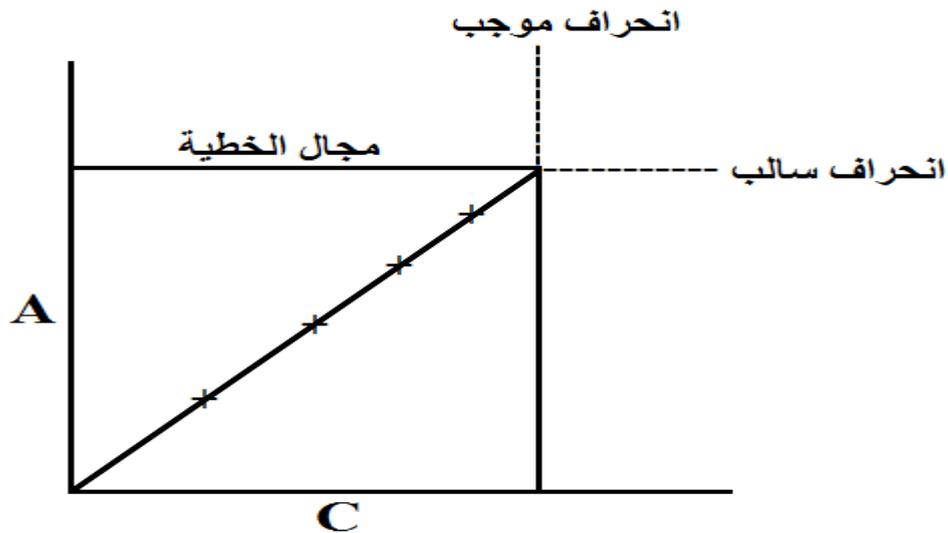
3- لا يتغير معامل الانكسار عند التراكيز العالية للمادة المحللة.

4- الشعاع الضال.

5- ان الاشعاع الساقط هو اشعاع احادي الطول الموجي.

وتبقى العلاقة بين الامتصاص والتركيز وفقا لقانون لامبرت بيير ضمن حدود معينة لتركيز المادة الى

ان تصل الى تركيز يبدأ الخط البياني بالانحراف لذلك يجب ان يجري التحليل ضمن مجال الخطية لهذا القانون.



*لذلك من اجل إجراء التحليل المثالي يجب ان لا يكون التركيز عالي جدا او واطى جدا. ويمكن حساب معامل الامتصاص المولاري (ϵ) أو معامل الامتصاصية (a) بتطبيق قانون بيير-لامبرت ولإيجاد قيمة اكثر دقة يمكن الحساب بأخذ المعدل لمعاملات الامتصاص المولاري المحسوبة لكل نقطة من العلاقة الخطية بتطبيق القانون.

ولقد وضع العالم بروود (Braud) قيم معامل الامتصاص المولاري (ϵ) وفق العلاقة التالية)

High probability transition $\log \epsilon \geq 4$

أي سبب الانتقال الذي يملك اعلى احتمالية (اكثر حساسية) أي قيمة $\epsilon \geq 10,000$ هي

وان الانتقال الذي يملك اقل حتمالية (أقل حساسية) Low probability transition وفق العلاقة

$\log \epsilon \leq 3$ أي قيمة $\epsilon \leq 1000$ هي

**ويمكن تمثيل الحساسية في الاطياف الجزيئية (UV – Visible) بالمصطلحين:

1- معامل الامتصاص المولاري (ϵ)

2-دالة ساندل **Sandels index** : وتسمى بدالة الحساسية وتعرف بأنها عدد الميكروغرامات من

المركب المراد تقديره الذي يتحول الى ناتج ملون موجود في محلول ذي مقطع عرضي 1 سم²

ويعطي امتصاص قدره **0.001**.

$$\frac{M}{\epsilon} = \text{دالة ساندل}$$

M : الوزن الجزيئي او الوزن الذري

ϵ : معامل الامتصاص المولاري.

العوامل المؤثرة على موقع الحزم فى طيف ال(UV – Vis)

1- التعاقب Conjugation

وهي أحد العوامل التي تسبب الازاحة الحمراء نتيجة استطالة نظام التعاقب او زيادة طول السلسلة المحتوية على الأواصر المتعاقبة مع بعضها مما يؤدي الى قلة الطاقة اللازمة للانتقالات الالكترونية

2- تأثير الإعاقة الفراغية على الطيف

حيث للبيوتاديين وضعية Cis , Trans وفي صيغة ال- trans تكون مدارات π جميعها في مستوى واحد لأن الجزيئة مستوية وهذا يساعد على التداخل بين مدارات π بشكل افضل من وضعية ال- Cis والتي تكون غير مستوية وبها إعاقة فراغية . وكلما زادت عملية التداخل بين المدارات قلت طاقة الانتقال بين $\pi-\pi^*$ لذلك فأن وضعية ال- trans تعطي انتقال في طول موجي أطول وطاقة أقل وشدة امتصاص اعلى من وضعية ال- cis

3- تأثير المذيب

ان اختيار المذيب في طيف ال- (UV-Vis) مهم جدا ومن شروط المذيب المستخدم هي :

(أ) ان لا يمتص في نفس المنطقة التي تمتص فيها المادة (امتصاص الضوء)

(ب) يفضل المذيب الذي ليس له أواصر مزدوجة متعاقبة لكي يكون شفاف نحو ال-(UV).

(ج) يفضل المذيب غير القطبي حتى لا يكون رابطة هيدروجينية مع المذاب تؤدي الى ظهور طيف

غير دقيق للمادة

ويوضح الجدول ادناه λ_{max} للمذيبات

Solvent	λ_{max}
Acetonitril	190 nm
Chloroform	240 nm
Cyclohexan	195 nm
1,4 Dioxin	215 nm
Ethanol	205 nm
n- hexane	201 nm
Methanol	205 nm
Water	190 nm
Tri methyl phosphate	210 nm

الانحراف عن قانون بير - لامبرت: Deviation from Beers law

تعتمد القياسات الطيفية على مدى خطية العلاقة بين الامتصاصية والتركيز حيث ينص قانون بير على العلاقة الخطية بين الامتصاص والتركيز تمثل بخط مستقيم يمر من خلال نقطة الأصل وميله يساوي E_b وان الانحرافات عن التناسب الطردى بين الامتصاص والتركيز تؤدي الى عدم تطبيق قانون بير وعندما تنحرف عن الخط المستقيم فهي اما انحراف سلبي (يكون انحراف المنحني نحو الأسفل) او انحراف ايجابي (يكون انحراف المنحني نحو الأعلى) وكلاهما يسبب خطأ في القياسات الطيفية وهناك عدة أسباب للحيدود عن العلاقة الخطية بين التركيز والامتصاص التي يقترحها قانون بير - لامبرت ومن الممكن تصنيف تلك الأسباب إلى ثلاث مجموعات:

1- عوامل كيميائية Chemical Factors : وتشمل

أ) تغير تركيز الدقائق الماصة للاشعاع في المحلول بسبب أما تداخل جزيئات المذاب مع بعضها البعض او تفكك هذه الجزيئات أو تفاعلها مع جزيئات المذيب.

ب) تأثير المذيب : حيث ان تغيير المذيب قد يؤدي الى إزاحة الطيف الى أطوال موجية أطول (إزاحة حمراء)

ج) الحرارة : حيث تؤثر درجة الحرارة على ثباتية بعض المواد المراد تحليلها

- د) الزمن : حيث يؤثر الزمن على ثبات بعض الوان المعقدات الماصة للاشعاع
 هـ) محاليل بعض الحوامض والقواعد لا تطاوع القانون عند التخفيف
 و) التأثيرات الضوئية الناتجة من التفلور او بعثرة الضوء في الأنظمة الغروية

2- عوامل آلية Instrumental Factors : وتشمل

- أ) تصميم الجهاز .
 ب) عدم ثبات شدة مصدر الاشعاع.
 ت) اللادقة في تنظيم موقع الخلية او تلفها.
 ث) التغيير في حساسية الكاشف.
 ج) الأشعاع الضال الذي يصل المكشاف.
 ح) الاشعة الشاردة لوجود عيوب في النظام البصري للمنظومة.
 د) عرض الشق الخاص بدخول الاشعاع.

3- تأثير الأشعة المتعددة الطول الموجي

غير ان هناك عاملا يفوق بقية العوامل التي ذكرت وهو تأثير الاشعة المتعددة الطول الموجي، حيث عندما يكون الاشعاع الساقط احادي الطول الموجي نلاحظ خضوع تام لقانون بيير ولكن الأجهزة التي تمرر حزمه اشعاع متعددة الطول الموجي تسبب انحراف عن قانون بيير ويزداد الانحراف مع زيادة عرض الحزمة.

أمثلة حسابية لتطبيق قانون بيير- لامبرت

مثال 1: يتفاعل البلاديوم مع ثايو كيتون (thio ketone) مكونا معقدا ملون وأعطى 0.2 ppm من نموذج البلاديوم امتصاص مقداره 0.390 عند طول موجي 520 nm باستعمال خلية عرضها 1 سم ، احسب معامل الامتصاص المولاري (ε) لمعقد البلاديوم
الحل : نحول التركيز من ppm الى التركيز المولاري
 ppm تعني mg/ L لذلك يجب تحويل الـ mg الى gm ثم نقسم على الوزن الجزيئي للبلاديوم.

$$0.2 \text{ ppm} = \frac{2.0 \times 10^{-4} \text{ g/L}}{106.4 \text{ g/mol}} = 1.88 \times 10^{-6} \text{ mol/L} = 1.88 \times 10^{-6} \text{ M}$$

او

$$\frac{\text{concentration of pd(ppm)}}{\text{M.wt of pd} \times 1000} = \text{التركيز المولاري}$$

$$\text{التركيز المولاري} = \frac{0.2 \text{ ppm}}{106.4 \times 1000} = 1.88 \times 10^{-6} \text{ mol/L} = 1.88 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$A = \epsilon bc$$

$$0.390 = \epsilon \times 1.0 \text{ cm} \times 1.88 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\epsilon = \frac{0.390}{1.88 \times \frac{10^{-6} \text{ mol}}{\text{L}} \times 1.0 \text{ cm}} = 2.1 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

مثال 2 : اختزلت شدة الاشعاع الضوئي الساقط بنسبة 20% عندما يمر خلال خلية عرضها 1 cm تحوي على وسط ماص , ما نسبة الاختزال عند مرور الاشعاع خلال الوسط نفسه اذا كان عرض الخلية 5 cm ؟
الحل : عندما تكون نسبة الاختزال 20 % يعني ان النفاذية T هي 80%

$$\log \frac{I_0}{I} = -\log T = \epsilon bc$$

عندما تكون (b = 1 cm)

$$abc = -\log T$$

$$ac = -\log T$$

$$ac = -\log 0.8 = 0.096$$

*ملاحظة 80% = 0.8

عندما تكون (b = 5cm)

$$abc = -\log T$$

$$0.096 \times 5 = -\log T$$

$$-\log T = 0.48 \rightarrow T = 0.331 = 33.1\%$$

$$100\% - 33\% = 67\%$$

اذن نسبة الاختزال تساوي