

مقرر: تحليل آلي (نظري)	كلية: الصيدلة
مدرس المقرر: أ. د. جمال محفوض	الرمز: PHAC556

# تحليل آلي

## Instrumental Analysis

السنة الرابعة

أ. د. جمال محفوض

Prof. Dr. Jamal MAHFOUD

## الفهرس

2	الفهرس
6	المقدمة
7	الفصل الأول: الكيمياء الكهربائية
8	1-1- مقدمة
9	2-1- معادلة نرنست
10	3-1- الخلايا الكهروكيميائية
11	4-1- تمثيل الخلايا الكهروكيميائية
12	5-1- الخلايا الغلفانية وخلايا التحليل الكهربائي
13	6-1- حساب كمون الخلية
13	7-1- أنواع المساري أو الاكترودات
19	8-1- المعايرة الكمونية
19	1-8-1- مبدأ المعايرة
23	2-8-1- أشكال منحنيات المعايرة الكمونية
26	9-1- المعايرة بقياس الناقلية
26	1-9-1- مبدأ المعايرة بقياس الناقلية
27	2-9-1- تطبيقات على المعايير بطريقة قياس الناقلية
35	الفصل الثاني : مطيافية التألق
36	1-2- مبدأ الطريقة
38	2-2- أجهزة التحليل التألقي
40	3-2- طيف التألق وطيف الإثارة
41	4-2- مميزات التحليل التألقي
42	5-2- تطبيقات التحليل التألقي

44	<b>الفصل الثالث : مقياس طيف الإصدار اللهبى</b>
45	3-1- مقدمة
46	3-2- مبدأ طيف الإصدار اللهبى
47	3-3- جهاز الإصدار الطيفى فى اللهب
48	1- مرذاذ
48	2- اللهب والموقد
50	3- مستفرد اللون
50	4- خلية كهروضوئية
50	3-4- الظروف الملائمة لتحليل العنصر فى اللهب
51	3-5- التحليل الكيفى والكمى
54	<b>الفصل الرابع : مقياس طيف الامتصاص الذرى</b>
55	4-1- مقدمة
55	4-2- مبدأ الطريقة
57	4-3- طرائق تقدير الامتصاص الذرى
61	4-4- أنواع مطياف الامتصاص الذرى للعناصر
63	4-5- مكونات مطياف الامتصاص الذرى
71	4-6- التقدير الكمي بواسطة مطياف الامتصاص الذرى
73	4-6-1- الحساسية
74	4-6-2- حد الكشف
74	4-6-3- تحضير المحاليل القياسية
77	4-6-4- خطوات العمل العامة
77	4-6-5- تجهيز العينات للتحليل بواسطة مطياف الامتصاص الذرى
79	<b>الفصل الخامس : مطيافية الأشعة تحت الحمراء</b>
80	5-1- المبادئ النظرية
83	5-2- أنماط الاهتزازات الطبيعية فى الطيف تحت الأحمر
83	5-2-1- اهتزاز الامتطاط

84	2-2-5- اهتزاز التشوه
85	3-5- أجهزة مطيافية تحت الحمراء
85	1-3-5- مصدر الإشعاع
86	2-3-5- ناخب الضوء أحادي اللون
86	3-3-5- خلايا القياس
86	4-3-5- المكشاف
86	4-5- تطبيقات مطيافية تحت الأحمر
<b>89</b>	<b>الفصل السادس : مطيافية الكتلة</b>
90	1-6- مقدمة
91	2-6- مكونات جهاز مطيافية الكتلة
92	1-2-6- وحدة وضع العينة
93	2-2-6- حجرة التأين
94	3-2-6- وحدة فصل أو فرز الأيونات
101	4-2-6- وحدة جمع الأيونات وتكبيرها
101	5-2-6- وحدة الكشف
103	3-6- أنواع الأيونات الناتجة عن عملية التأين
104	4-6- طيف الكتلة لبعض المركبات
<b>109</b>	<b>الفصل السابع: مطيافية الأشعة السينية</b>
110	1-7- مقدمة
112	2-7- مصدر الأشعة السينية الأولية
113	3-7- طيف الإصدار
116	4-7- طيف الامتصاص
118	5-7- تطبيقات طرائق الأشعة السينية

122	الفصل الثامن: مطيافية الرنين النووي المغناطيسي
123	8-1- مبدأ الطريقة
128	8-2- عملية الاسترخاء
129	8-3- طيف الرنين النووي المغناطيسي
129	8-4- الرنين النووي المغناطيسي لنواة ذرة الهيدروجين (البروتون)
131	8-5- أجهزة الرنين النووي المغناطيسي
133	8-6- تحضير العينات
135	8-7- الانتقال الكيميائي
138	8-8- تقدير الانتقال الكيميائي
139	8-9- طيف الامتصاص في الرنين النووي المغناطيسي
143	8-10- ازدواج الحركات المغزلية
149	8-11- التعرف على التركيب الجزيئي
153	8-12- الرنين النووي المغناطيسي للكربون -13
155	8-13- الرنين النووي المغناطيسي للفلور -19
156	8-14- الرنين النووي المغناطيسي للفوسفور -31

## مقدمة

يعد مقرر التحليل الآلي (Instrumental Analysis) جزءاً لا يتجزأ من علم الكيمياء بكافة فروعها . وهو يهتم بتحليل المواد المدروسة نوعاً وكماً . ويلعب التحليل الآلي في وقتنا الحاضر دوراً أساسياً في مجالات متعددة كالطب والعلوم والصيدلة والزراعة والجيولوجيا وبقية أنواع العلوم المختلفة . كما ازدادت أهمية التحليل الآلي بسبب التزايد المستمر في الإنتاج والسعي الدائم إلى الوصول لطرق تحليلية تقدم سرعة عالية في التحليل بالإضافة إلى تخفيض التكلفة، لهذا تزداد طرائق التحليل وتتطور يوماً بعد يوم نتيجة الحاجة الماسة لها .

يشتمل هذا المقرر على المبادئ والأسس الضرورية لطرائق التحليل الآلية التي يحتاجها المحلل خلال عمله، من معلومات عامة الكروماتوغرافيا السائلة العالية الأداء، الرحلان الكهربائي، الكيمياء الكهربائية، مطيافية التألق، مقياس طيف الاصدار اللهبى، مقياس طيف الامتصاص الذري، مطيافية الأشعة تحت الحمراء مطيافية الكتلة.

كما تم عرض بعض الأمثلة والتطبيقات الواقعية مما يساعد على تبسيط المواضيع المطروقة ليتم فهمها بشكل جيد .

وأتقدم بالشكر والتقدير إلى كل من ساهم في إنجاح هذا المقرر . وأرجو أن أكون قد وفقت في إفادة طلابي الأعزاء في اكتساب المزيد من المعرفة العلمية، وفي تأدية الجزء اليسير من واجبي تجاه وطني العزيز .

أ.د. جمال محفوض

الفصل الأول

Chapter 1

الكيمياء الكهربائية

Electrochemistry

تحليل آلي

أ. د. جمال محفوض



# الفصل الأول

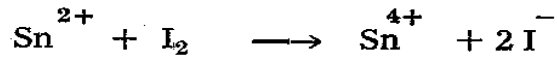
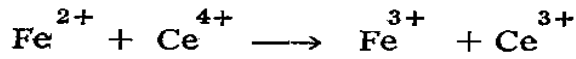
## الكيمياء الكهربائية

### Electrochemistry

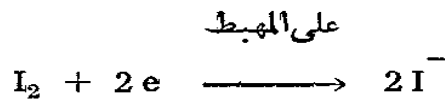
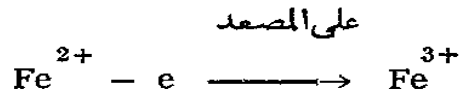
#### 1-1- مقدمة

إن التفاعلات الكيميائية هي التفاعلات التي تحصل فيها عمليات الأكسدة أو الإرجاع بواسطة مواد كيميائية ، بينما التفاعلات الالكتروكيميائية فهي التفاعلات التي تحصل فيها عمليات الأكسدة أو الإرجاع بواسطة المساري ومثال ذلك التفاعلات التالية :

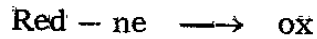
أ - تفاعلات كيميائية :



ب - تفاعلات الكتروليمية :



أي يمكن كتابة التفاعلات الالكتروكيميائية على الشكل التالي :



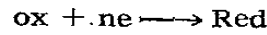
حيث  $\text{ox}$  = مادة مؤكسدة •

و  $\text{Red}$  = مادة مرجعة •

و  $ne$  = عدد الالكترونات المتبادلة •

## 2-1- معادلة نرنست :

ربط العالم نرنست بين كمون التوازن وتركيز المادتين المؤكسدة والمرجعة في ثنائية ما وفقاً للتفاعل الالكتروكيميائي العام التالي :



وحصل العالم نرنست على العلاقة المشهورة :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{ox}]}$$

حيث

- $E^{\circ}$  = الكمون القياسي للثنائية ، وهو يميز هذه الثنائية عن غيرها .
- $R$  = ثابت الغازات ويساوي 8,314 . فولطاً  $\times$  كولوناً /  $K^{\circ}$  / مول .
- $T$  = درجة الحرارة المطلقة .
- $\ln$  = اللوغاريتم الطبيعي =  $2,303 \log$  ، حيث  $\log$  = اللوغاريتم العشري

$$E = E^{\circ} - \frac{2,303 RT}{nF} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{ox}]}$$

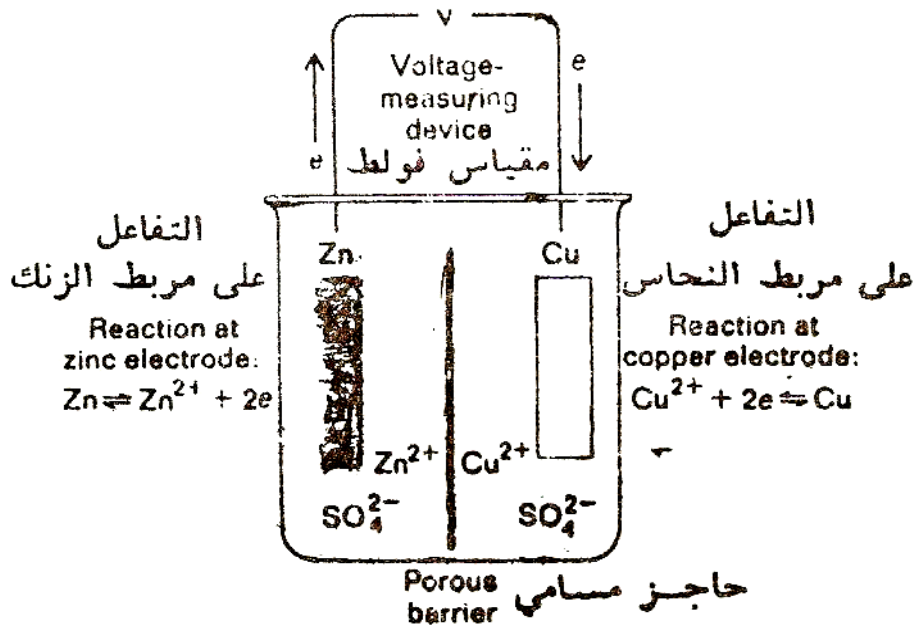
وبتبادل القيم العددية للشوابت المختلفة والتحويل الى اللوغاريتم العشري في الدرجة  $25^{\circ}C$  تصبح المعادلة السابقة على الشكل التالي :

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{ox}]}$$

### 3-1- الخلايا الكهروكيميائية

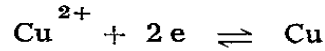
تتألف الخلية الكهروكيميائية من زوج من المساري الناقلة للتيار الكهربائي يغمس كل منها في كهوليت ما • ويلاحظ عند وصل المسارين بواسطة ناقل كهربائي خارجي مرور تيار كهربائي في الخلية • وتحدث أكسدة كيميائية على سطح أحد المسارين وإرجاع على سطح المسرى الآخر • والمخطط العام لخلية كهروكيميائية

يوضحه الشكل رقم (1)

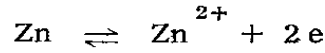


الشكل (1) الخلية الكهروكيميائية

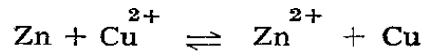
إن الشكل رقم (1) هو خلية كهروكيميائية تستطيع انتاج طاقة كهربائية نتيجة ميل المواد إلى التفاعل حتى تصل إلى مرحلة التوازن. حيث يجري على مسرى النحاس التفاعل التالي :



وعلى مسرى الزنك يلاحظ التفاعل التالي :



أي يحدث تآكل لمسرى الزنك وازدياد في حجم مسرى النحاس نتيجة ترسب النحاس الحر على هذا المسرى ويستمر انتقال هذه الالكترونات حتى يصل تركيز شوارد النحاس وشوارد الزنك الى المستوى الذي يحدده توازن التفاعل التالي:

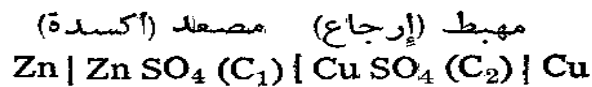


ولا يلاحظ أي انتقال للالكترونات بعد الوصول الى هذه الحالة من التوازن. كما يمكن قياس الكمون الكهربائي المتولد بين مسريي النحاس والزنك بواسطة مقاييس الفولط •

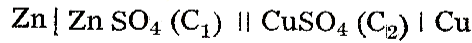
#### 4-1- تمثيل الخلايا الكهروكيميائية

تستخدم طريقة تمثيل الخلايا الكهروكيميائية لتبسيط وصفها • وبالتالي يمكن

تمثيل الخلية الموضحة في الشكل (1) كما يلي:



بحيث يوضح دائماً المصعد في اليسار ، والمهبط في اليمين ويمثل الخط العمودي حدود الطور في الخلية • وهناك كمون الوصل السائلي الذي يمثل فرق الكمون الناشئ على السطح الفاصل بين المحلولين ( بين محلول كبريتات الزنك ومحلول كبريتات النحاس ) ، وفي كثير من الأحيان يمكن جعل كمون الوصل السائلي يقترب من الصفر وذلك بوصل المحلولين بجسر ملحي يتألف من محلول كلور البوتاسيوم المشبع وبالتالي يمثل وجود الجسر الملحي بخطين متوازيين وعموديين • وبذلك تمثل الخلية السابقة كما يلي :



وعند تمثيل الخلية الكهركيميائية يعتمد على المبادئ الأساسية التالية :

- ١ - تمثل الجزيئات والعناصر والغازات ومواد المساري بوساطة الرموز الكيميائية •
  - ٢ - يعبر عن التراكيز والضغط بوساطة الأقواس ( ) •
  - ٣ - يستعمل الخط العمودي ( | ) لتوضيح الحدود بين الأطوار •
  - ٤ - يمثل الخطان العموديان المتوازيان ( || ) تماساً كهليتيّاً بين نصفي الخلية وهما يمثلان الجسر الملحي •
  - ٥ - يعد المسرى اليساري في الخلية مصعداً والمسرى اليميني مهبطاً •
- لذلك عند تمثيل الخلية الكهركيميائية يجب مراعاة الشروط السابقة كافة •

## 1-5- الخلايا الغلفانية وخلايا التحليل الكهربائي

هناك نوعان من الخلايا الكهركيميائية هما : الخلايا الغلفانية وخلايا التحليل الكهربائي •

فالخلايا الغلفانية : هي الخلايا التي تعطي طاقة كهربائية عند عملها ، أما خلايا التحليل الكهربائية : فهي الخلايا التي تستهلك طاقة كهربائية عند تشغيلها •

## 1-6- حساب كمون الخلية

إنه من بالغ الأهمية معرفة كمون خلية التحليل ، حتى يمكن التنبؤ بحدوث تفاعل أم لا. ويمكن حساب كمون الخلية من كمونات أنصاف التفاعل كما يلي:

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Cathode}} - E_{\text{Anode}}$$

حيث :  $E_{\text{cell}}$  تمثل كمون الخلية

$E_{\text{Cathode}}$  يمثل الكمون الإرجاعي للمهبط

$E_{\text{Anode}}$  يمثل الكمون الإرجاعي للمصعد

## 1-7- أنواع المساري أو الاكترودات:

تصنف المساري حسب استخدامها كما يلي :

أ – المساري الكاشفة : وهي المساري التي تستخدم لتحديد كمية المادة أو نوعها أو كليهما معاً .

ب – المساري المقارنة : وهي مساري ذات كمونات ثابتة ، حيث تقاس الكمونات الأخرى بالنسبة اليها ومثال عليها مسري الهيدروجيني ومسري كلور الفضة المقارن – مسري الكالوميل المقارن .

ج – المساري المولدة : وهي المساري التي تولد عليها المادة المستخدمة في التحليل .

كما يوجد عدة أنواع أخرى من المساري ندع البحث الى الاختصاصيين في هذا المجال .

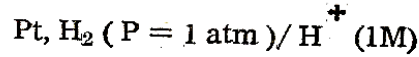
## أولاً- المساري المقارنة Reference Electrode

### 1- المسرى الهيدروجيني العياري Standard Hydrogen Electrode

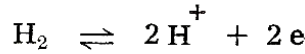
وهو من المساري الهامة لأنه تقيس عليه جميع المساري الأخرى ويتمتع بكمون ثابت ويمثل الشكل رقم (2) نموذجاً لمسرى الهيدروجيني العياري الذي يتألف من:

سلك من البلاتين غمس في محلول من شوارد الهيدروجين والتي فعاليتها تساوي الواحد ، وللحصول على مساحة سطح كبير يغطي نهاية سطح المسرى بطبقة من مسحوق البلاتين ( أسود البلاتين ) ، علماً أن البلاتين لا يسهم في التفاعلات الكيميائية وإنما يسهم فقط في تبادل الالكترونات . لذلك يدعى هذا المربط مربطاً غازياً لأن غاز الهيدروجين يتحول الى شوارد الهيدروجين أو العكس نتيجة التفاعلات الكيميائية .

ويمكن تمثيله كما يلي :

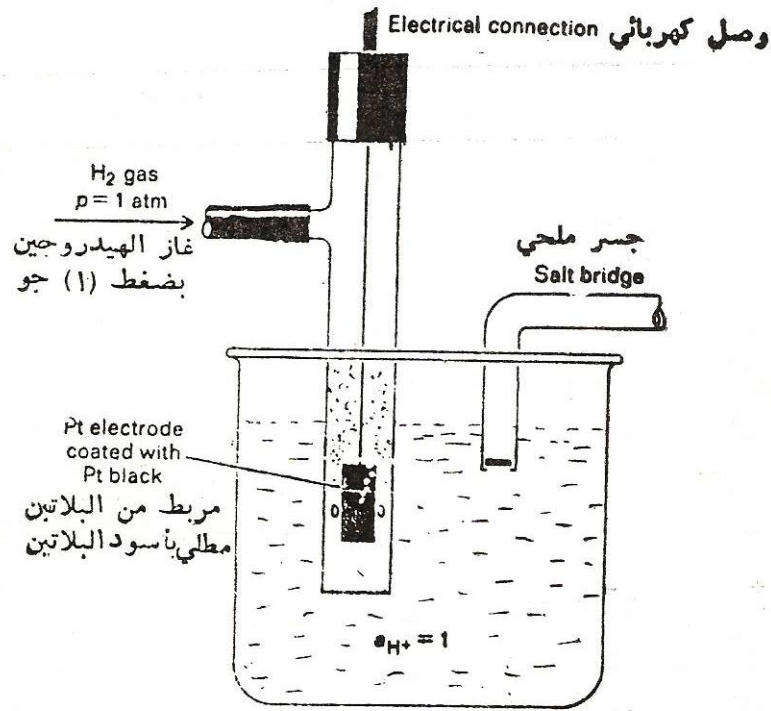


والتفاعل الجاري على هذا المسرى هو :



— يمكن أن يعمل مسرى الهيدروجين القياسي كمصعد أو كمهبط ، وذلك حسب نصف الخلية التي يوصل بها ، فعندما يعمل مصعداً : يتأكسد غاز الهيدروجين وفي حالة عمله كمهبط يحدث التفاعل العكسي أي إرجاع شوارد الهيدروجين الى غاز الهيدروجين .

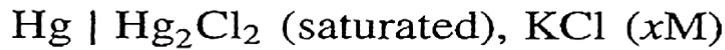
كما اعتبر كمونه يساوي الصفر في جميع درجات الحرارة.



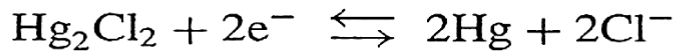
الشكل (2): نموذجاً لمسرى الهيدروجيني العياري

## 2- مسرى الكالوميل المقارن Calomel Reference Electrode

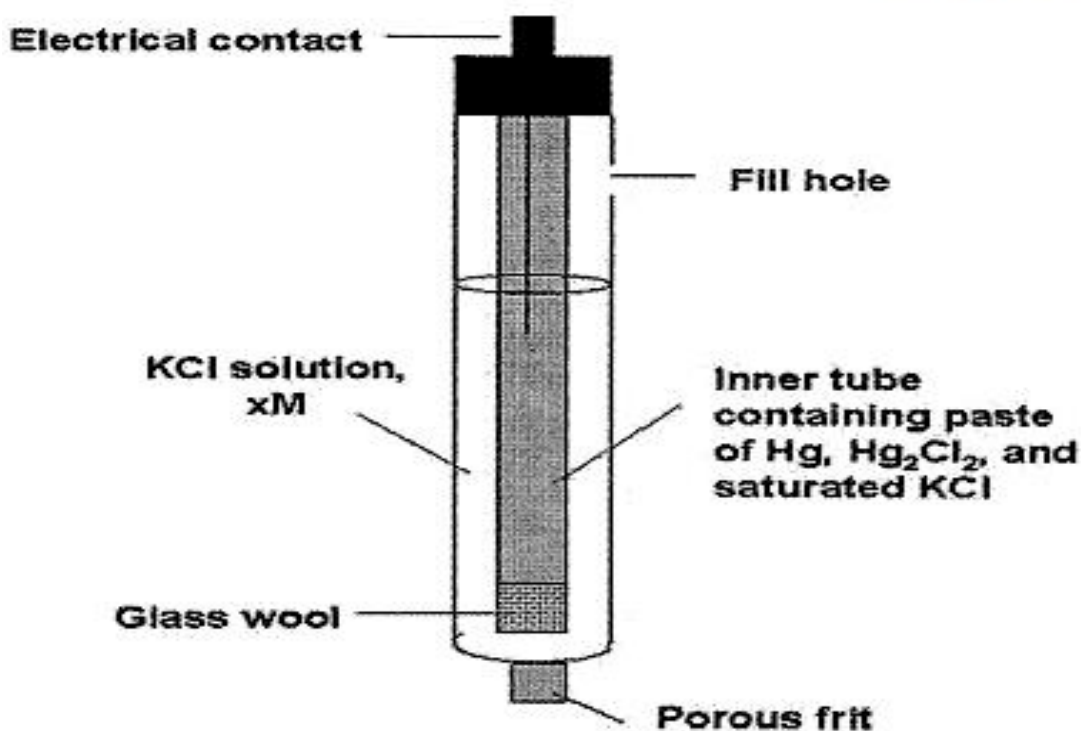
يتألف هذا المسرى من معدن الزئبق وكلوريد الزئبقي (الذي يعرف calomel) ومحللول من كلوريد البوتاسيوم المعلوم التركيز والشكل رقم (3) يمثل هذا المسرى. ويمكن تمثيل المسرى والتفاعل النصفى الجارى كما يلي:



The half-cell reaction for this electrode is:





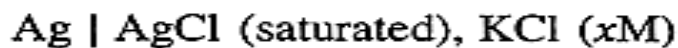


الشكل (3): مسرى الكالوميل المقارن

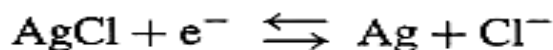
### 3- مسرى الفضة - كلوريد الفضة المقارن

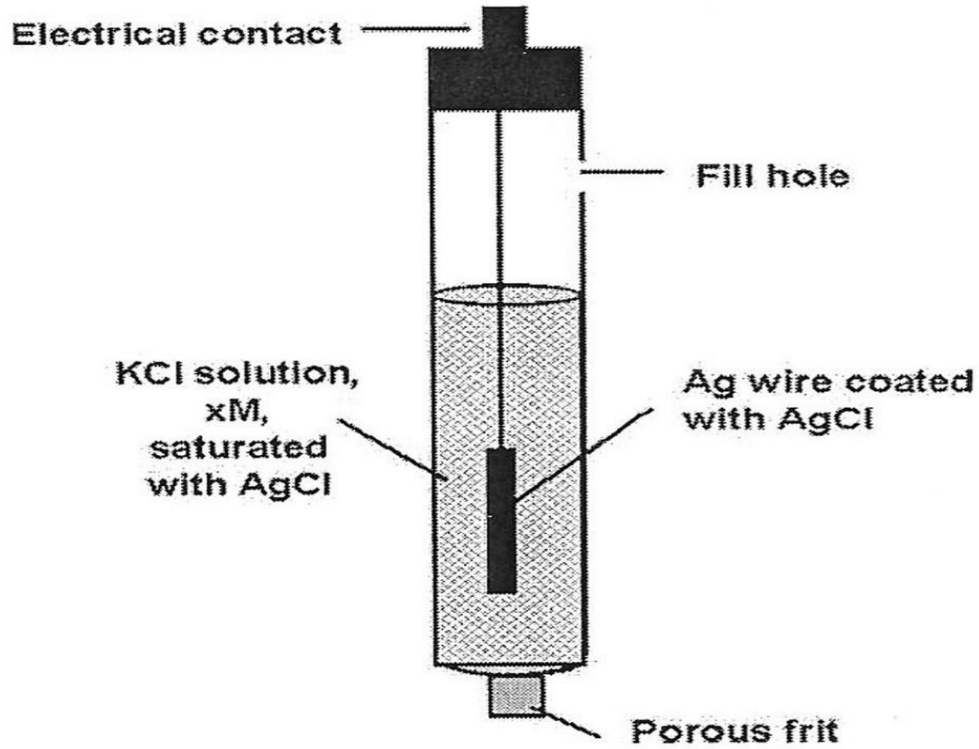
#### Silver, Silver Chloride Reference Electrode

يتألف هذا المسرى من معدن الفضة وكلوريد الفضة ومحلل من كلوريد البوتاسيوم المعلوم التركيز والشكل رقم (4) يمثل هذا المسرى . ويمكن تمثيل المسرى والتفاعل النصفى الجارى كما يلي:



The half-reaction is:





الشكل (4): مسرى الفضة - كلوريد الفضة المقارن

## ثانياً-المساري الكاشفة Indicator Electrode

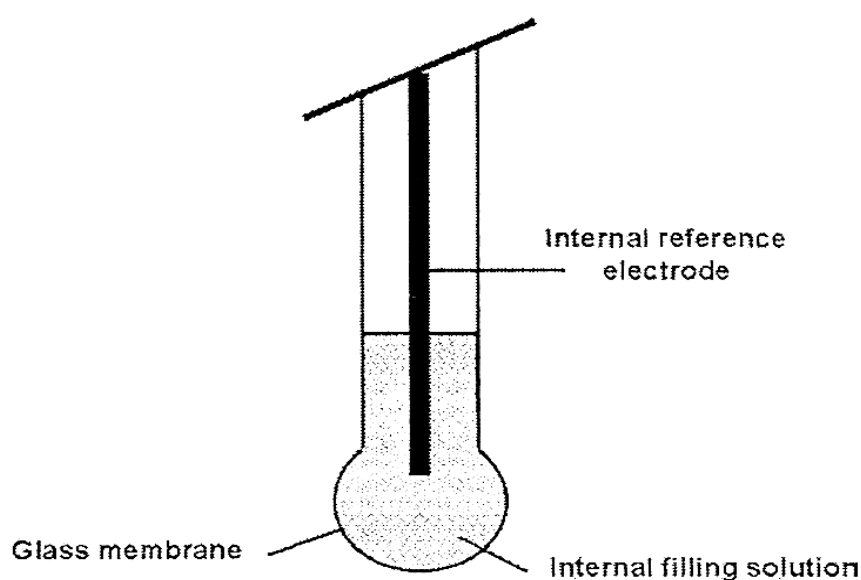
ولندرس مثلاً عليها الكترود قياس درجة الحموضة والكترودات انتقائية الأيون.

### 1-الكترود قياس درجة الحموضة pH Measuring Electrode

وهو الكترود زجاجي يحتوي على غشاء يفصل محلول الاختبار عن محلول داخلي مرجعي ذو حموضة معروفة وإن اختلاف فرق الكمون عبر الغشاء يقيس درجة الحموضة (pH) والشكل رقم (5) يمثل هذا المسرى . ويمكن تمثيل المسرى كما يلي :

Ag | AgCl (sat),  $[xCl^-]$  || test solution | glass membrane  
(external reference electrode)

| pH 7 buffer  $[xCl^-]$ , AgCl (sat) | Ag  
(internal reference electrode)



الشكل (5): مسرى قياس درجة الحموضة الزجاجي

## 2- الكترودات انتقائية الأيون Ion- Selective Electrode

وهي الكترودات انتقائية تتحسس فقط لنوع معين من الأيونات ولذلك سميت بهذا الاسم  
فمثلاً الكترود الصوديوم الانتقائي هو يتحسس فقط لأيون الصوديوم لذلك يسمى  $p^{Na}$   
ولذلك تدعى  $p^{ion}$  الكترود.

## 8-1- المعايرة الكمونية Potentiometric Titration

### 1-8-1- مبدأ المعايرة

تعتمد هذه المعايرة على قياس كمون الخلية وتسجيله بعد كل إضافة من الكاشف ، حيث يتم إضافة المحلول العياري إلى المادة المجهولة في البداية على شكل دفعات كبيرة ثم يقلل الحجم المضاف مع الاقتراب من نقطة نهاية المعايرة ( والتي يدل عليها تغير الكمون بشكل ملحوظ عند الاقتراب من نقطة نهاية المعايرة ) •

كما تعتمد المعايرة الكمونية على قياس كمون مسرى الكاشف وفقاً لمعادلة نرنست ويوضح الشكل رقم (6) مخطط جهاز المعايرة الكمونية.

إن منحنى المعايرة بالطريقة الكمونية يصف تغير تركيز المواد كتابع لحجم محلول الكاشف المضاف وبما أن الكمون يرتبط بالتركيز وفقاً لمعادلة نرنست ، فالكمون يتعلق إذاً بحجم الكاشف ويمكن تمثيل ذلك رياضياً :  $c = f(V)$

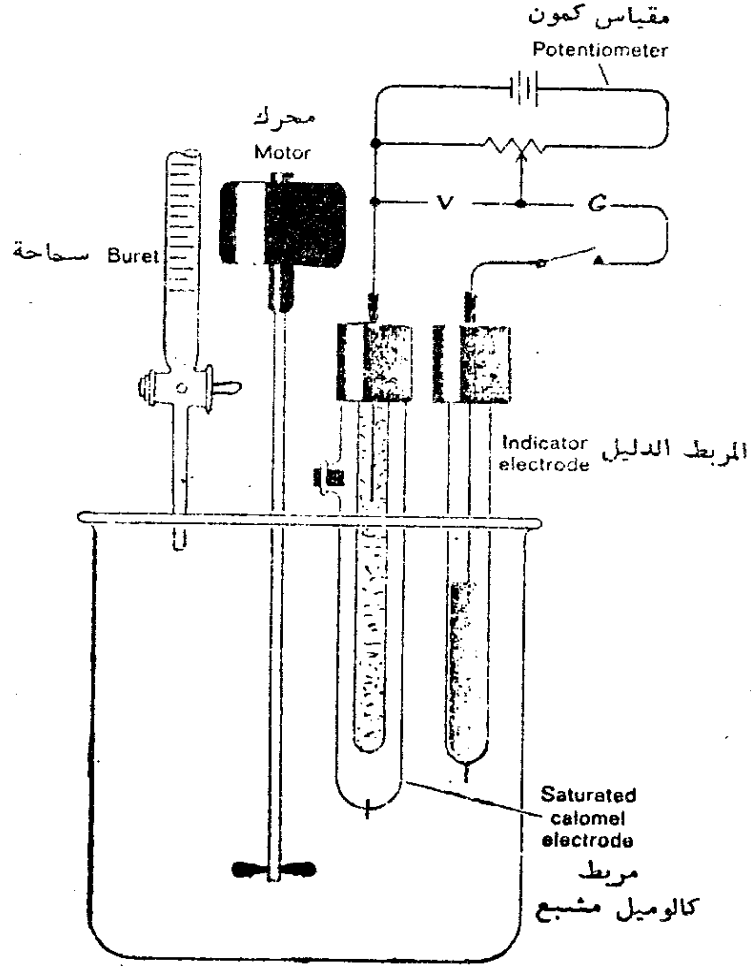
$$c = \text{التركيز} \cdot$$

$$V = \text{حجم محلول المادة الكاشفة} \cdot$$

وبما أن الكمون يرتبط بالتركيز حسب علاقة نرنست ، فعليه يكون الكمون (E) مرتبطاً بحجم المادة الكاشفة (V) أي أن :

$$E = f(V)$$

وبالتالي يتغير الكمون حسب حجم المادة المضافة ، ومن التمثيل البياني بين الكمون والحجم المضاف من المادة الكاشفة يمكن معرفة نقطة التكافؤ.

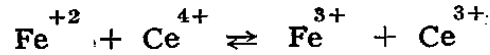


الشكل رقم (6) مخطط جهاز المعايرة الكمونية

ولنأخذ المثال التالي :

يراد معايرة الحديد الثنائي بواسطة محلول من السيريوم الرباعي بطريقة المعايرة الكمونية . علماً أن  $E^0_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} = 0.68 \text{ volt}$  و  $E^0_{Ce^{4+}, Ce^{3+}} = 1.44 \text{ volt}$

إن معادلة التفاعل الحاصلة هي :



إن المادة المراد تحديدها هي الحديد الثنائي والمادة الكاشفة هي السيريوم الرباعي .

## 1- الكمون قبل بدء المعايرة:

قبل بدء المعايرة يوجد فقط  $\text{Fe}^{2+}$  في المحلول وبما أنه توجد كمية قليلة من  $\text{Fe}^{3+}$  نتيجة أكسدة الهواء فتكون كمون الثنائية  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  أي كمون ثنائية الحديد هو الكمون البدائي

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0.68 \text{ V}$$

## 2 - الكمون عند نقطة التكافؤ :

إن الكمون الناشئ في هذه المرحلة ناتج عن الثنائيتين ( أي ثنائية الحديد وثنائية السيريوم ) وفي هذه المرحلة نجد أن :

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}]$$

وأيضاً

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}] \rightarrow 0$$

بالتالي الكمون الكلي يساوي المتوسط الحسابي لكموني الثنائيتين معاً :

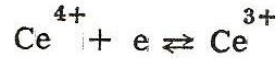
$$E = \frac{E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} + E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ}}{2}$$

وبالتعويض في القيم نجد قيمة الكمون :  $E = (1.44 + 0.68)/2 = 1.06 \text{ volt}$

### 3 - الكمون عند 200% من المعايرة

إن الثنائية العاملة هي ثنائية السيريوم

في هذه الحالة الثنائية العاملة هي :  $Ce^{4+} / Ce^{3+}$  ، وتكون شوارد الحديد الثنائي قد استهلكت من المحلول • وبالتالي يمكن معرفة الكمون الكلي من كمون ثنائية السيريوم •



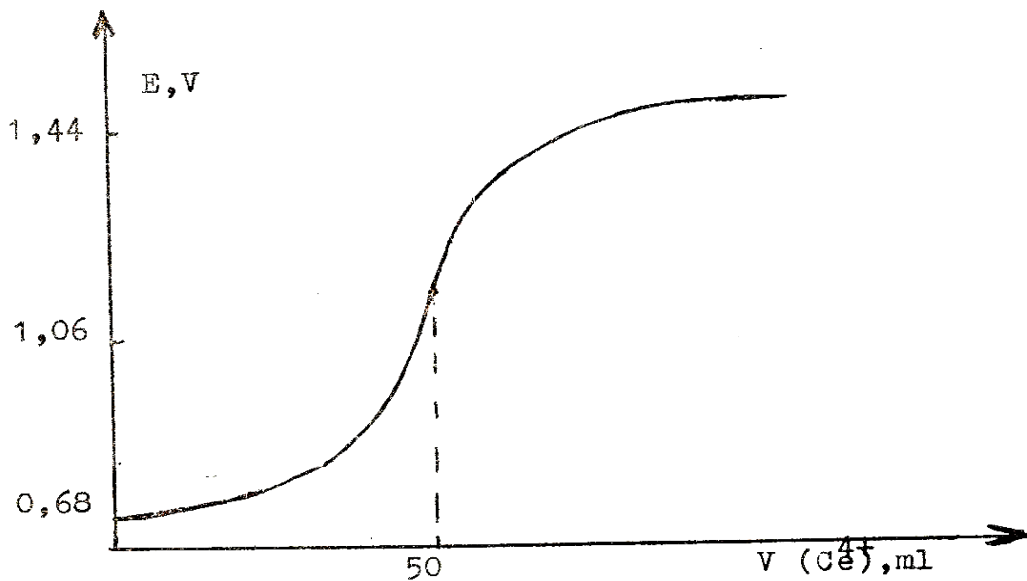
$$E = E^{\circ}_{Ce^{4+}, Ce^{3+}} - \frac{0,059}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

وفي هذه المرحلة كذلك يكون  $[Ce^{4+}] = [Ce^{3+}]$  وبالتعويض بعلاقة نرنست السابقة نجد :

$$E = E^{\circ}_{Ce^{4+}, Ce^{3+}} - 0,059 \log 1 = 1,44 - 0$$

$$E = 1.44 \text{ volt}$$

لاحظ الشكل رقم (7) الذي يوضح منحنى المعايرة الكمونية



الشكل (7): منحنى المعايرة الكمونية

ويمكن التنبؤ عن منحنى المعايرة الكمونية من النقاط الثلاث التالية:

- ١ - من قياس الكمون عند إجراء نصف المعايرة أي عند 50% من المعايرة.
- ٢ - من قياس الكمون عند نقطة التكافؤ أي عند 100% من المعايرة .
- ٣ - ومن قياس الكمون عند الوصول إلى 200% من المعايرة .
- حيث يتحدد الكمون عند نقطة منتصف المعايرة بوساطة الكمون الارجاعي القياس للمادة المجهولة .

- ويحسب الكمون عند نقطة التكافؤ من متوسط كموني الإرجاع القياسيين للمادة المجهولة والمادة الكاشفة .
- كما يحسب الكمون عند الوصول إلى 200% من المعايرة من كمون الإرجاع القياسي للمادة الكاشفة .

## 1-8-2- أشكال منحنيات المعايرة الكمونية

هناك ثلاثة أنواع من منحنيات المعايرة الكمونية وهي :

### أ - المنحنيات التكاملية :

هي المنحنيات التي يتم الحصول عليها من تغيرات الكمون مع تغير حجم الكاشف المضاف أي أن :  $E = f(V)$

وبما أن هذه المنحنيات تشبه إشارة التكامل لذلك سميت المنحنيات التكاملية كما أن نقطة نهاية المعايرة يمكن تحديدها عن طريق رسم مماسين للقفزة الكمونية ، أحدهما في بداية المنحني والآخر في نهايته . على أن يكونا متوازيين . ثم يتم رسم عمود عليهما ، بعد ذلك يتم تحديد منتصف العمود ، ومن نقطة منتصفه يجب رسم خط موازٍ للمماسين ، فنقطة تقاطع هذا الخط مع منحنى المعايرة تحدد الحجم اللازم لنقطة نهاية المعايرة وذلك بإنزال عمود من التقاطع على محور السينات لاحظ الشكل رقم (8) والمنحني رقم (1) يوضح منحنى المعايرة التكاملية.

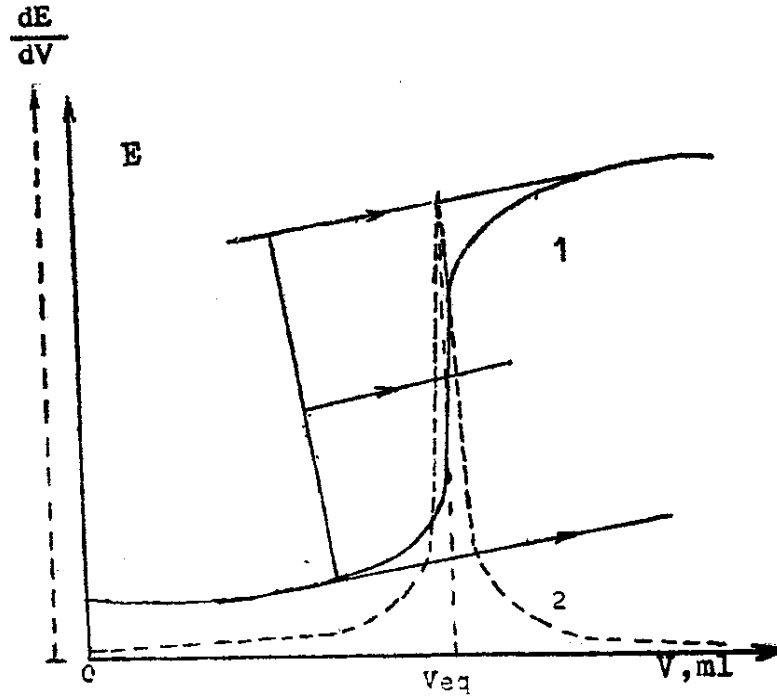


## ب - المنحنيات التفاضلية من الدرجة الأولى :

وهي منحنيات بين تفاضل الكمون بالنسبة للحجم والحجم المضاف أي

$$\frac{dE}{dV} = f(V)$$

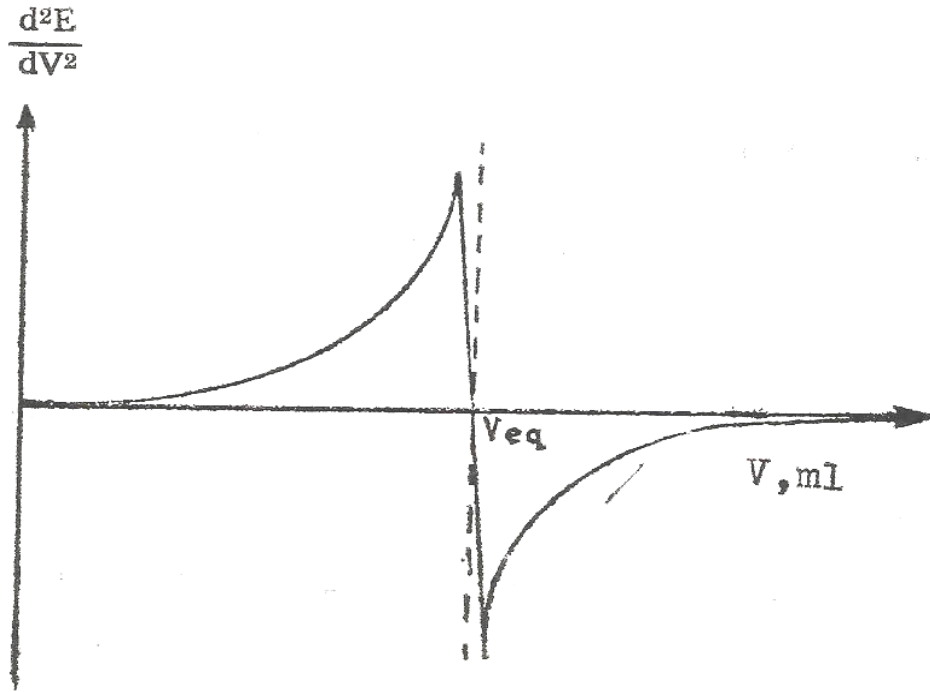
وهنا تحصل عند نقطة نهاية المعايرة قمة عظمى، والتي تقابلها في المنحنيات التكاملية نقطة انعطاف لاحظ الشكل رقم (8) والمنحني رقم (2) يوضح منحنى المعايرة التفاضلي من الدرجة الأولى.



الشكل (8): منحنى المعايرة التكاملية (1) ومنحنى المعايرة التفاضلي من الدرجة الأولى (2).

### ج - المنحنيات التفاضلية من الدرجة الثانية :

وهي منحنيات بين التفاضل الثاني للكمون بالنسبة للحجم والحجم المضاف أي أن  $\frac{d^2E}{dV^2} = F(V)$  وفي هذه الحالة يلاحظ منحنيان أحدهما قبل نقطة نهاية المعايرة وقيمتها موجبة والآخر بعد نقطة نهاية المعايرة وقيمتها سالبة وتحدد نقطة نهاية المعايرة بوصل نهاية المنحني الأول مع بداية المنحني الثاني كما هو مبين في الشكل رقم (9).



الشكل (9): منحنى المعايرة التفاضلية من الدرجة الثانية.

إذاً يمكن تحديد نقطة نهاية المعايرة ، إما من المنحنيات التكاملية والتي تحددها نقطة الانعطاف من منحنى المعايرة ، أو من المنحنيات التفاضلية من الدرجة الأولى أي المشتق الأول للمنحنى التكاملية فمن القمة العظمى يمكن تحديد نقطة نهاية المعايرة ، أو من المنحنيات التفاضلية التي من الدرجة الثانية بحيث يكون المشتق الثاني للكمون بالنسبة للحجم مساوياً للصفر .

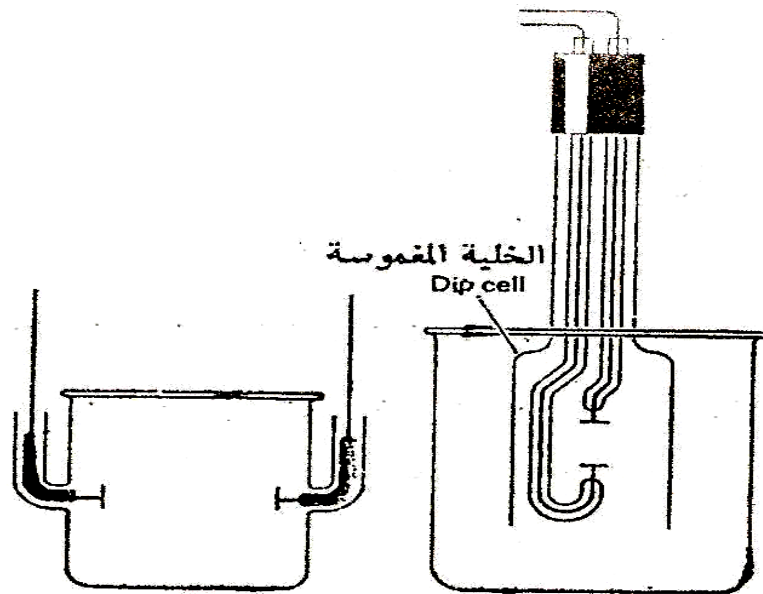
## 9-1- المعايرة بقياس الناقلية Conductometric Titration

### 1-9-1- مبدأ المعايرة بقياس الناقلية

من المعروف أن لكل شاردة سرعة حركة خاصة بها ، وأن هذه السرعات تكون عادة متقاربة فيما بينها ماعدا سرعتي حركة شوارد الهيدروجين والهيدروكسيل فهما كبيرتان جداً بالمقارنة مع سرعات الشوارد الأخرى ( حيث سرعة شاردة الهيدروجين أكبر من سرعة شاردة الهيدروكسيل ) كما أن الناقلية تزداد بازدياد عدد الشوارد وبازدياد سرعة حركتها •

ومبدأ المعايرة بطريقة قياس الناقلية ، يعتمد على قياس ناقلية العينة المدروسة وذلك بعد إضافات متتالية من الكاشف ، حيث يتم تحديد نقطة نهاية المعايرة من رسم منحنى الناقلية كتابع لحجم محلول الكاشف المضاف ، حيث تأخذ هذه المنحنيات أشكالاً مختلفة حسب المادة المدروسة ، وتتميز بصورة عامة بأنها أجزاء من خطوط مستقيمة لها ميل غير متشابه عند طرفي نقطة نهاية المعايرة • كما تستخدم هذه الطريقة بصورة رئيسة لمعايرات حمض - أساس، ومعايرات الترسيب وبعض معايرات تشكيل المعقدات أو الأكسدة والإرجاع •

ويبين الشكل رقم (10) الشكل الأساسي لخلية الناقلية الكهربائية والمؤلفة من زوج من المساري المثبتة بإحكام.

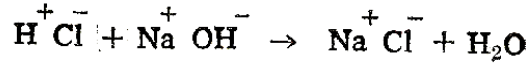


الشكل (10): خليتان نموذجيتان لقياس الناقلية

## 2-9-1- تطبيقات على المعايير بطريقة قياس الناقلية Applications

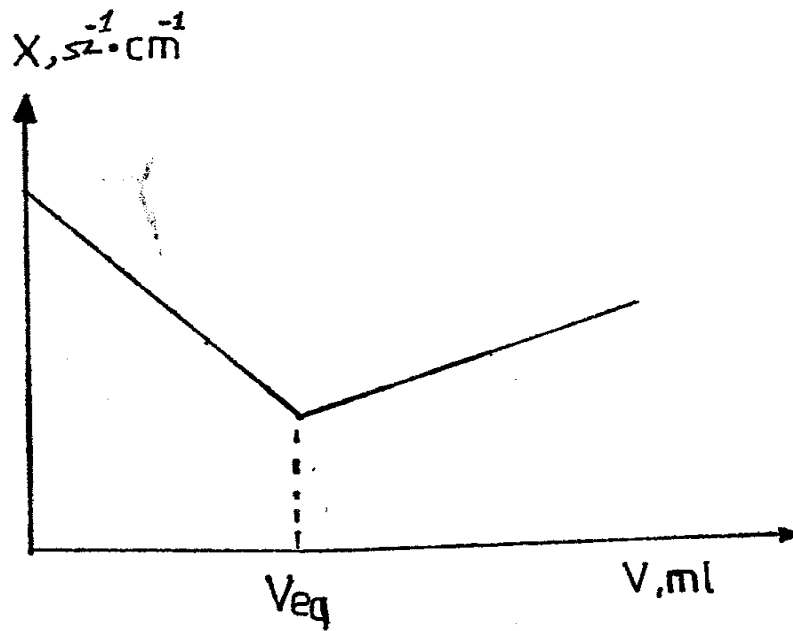
### 1- معايير حمض قوي بأساس قوي

كمثال على ذلك ندرس معايرة حمض كلور الماء بهيدروكسيد الصوديوم \*  
من معادلة التفاعل التالية نجد:



بأن الماء وملح كلور الصوديوم قد تشكلا ، فالماء معتدل وكلوريد الصوديوم  
ملح معتدل بالتالي يلاحظ أن شوارد الهيدروجين الموجودة في المحلول والسريعة

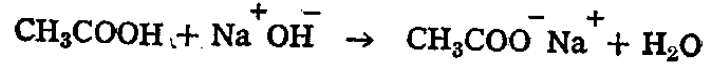
الحركة تستبدل بها شوارد الصوديوم الأقل حركة ، يؤدي ذلك الى نقصان الناقلية  
الكهربائية وتستمر حتى نقطة نهاية المعايرة ، وبعد نقطة نهاية المعايرة سيحصل  
فائض من الأساس القوي وهذا يؤدي الى ازدياد عدد الشوارد السريعة في  
المحلول ( شوارد الهيدروكسيل ) مما ينتج عنه ازدياد حاد في الناقلية الكهربائية،  
وتحدد نقطة نهاية المعايرة من تقاطع الخطين قبل نقطة نهاية المعايرة وبعدها ، انظر  
الشكل (11) يوضح منحنى المعايرة.



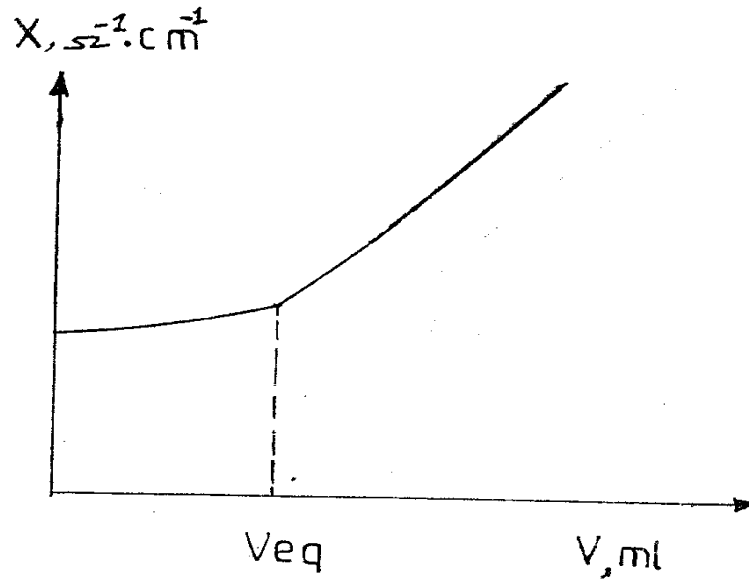
الشكل (11) : منحنى معاير حمض قوي بأساس قوي

## 2- معاير حمض ضعيف بأساس قوي

ومثال ذلك معايرة حمض الخل بماءات الصوديوم • عند معايرة الحمض الضعيف بالأساس القوي يتشكل ملح خلات الصوديوم شديد التشتت ، والذي يؤدي الى ازدياد الناقلية بشكل بطيء :



وحتى نقطة نهاية المعايرة تزداد الناقلية بشكل بطيء أما بعدها تزداد بشكل حاد نتيجة وجود فائض من ايونات الهيدروجين السريعة الحركة الشكل (12) يوضح منحنى المعايرة لهذا النموذج.

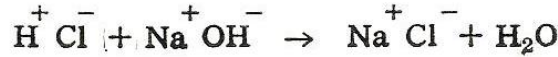


الشكل (12) منحنى معاير حمض ضعيف بأساس قوي

### 3- معايرة مزيج من الحموض بوساطة أساس قوي

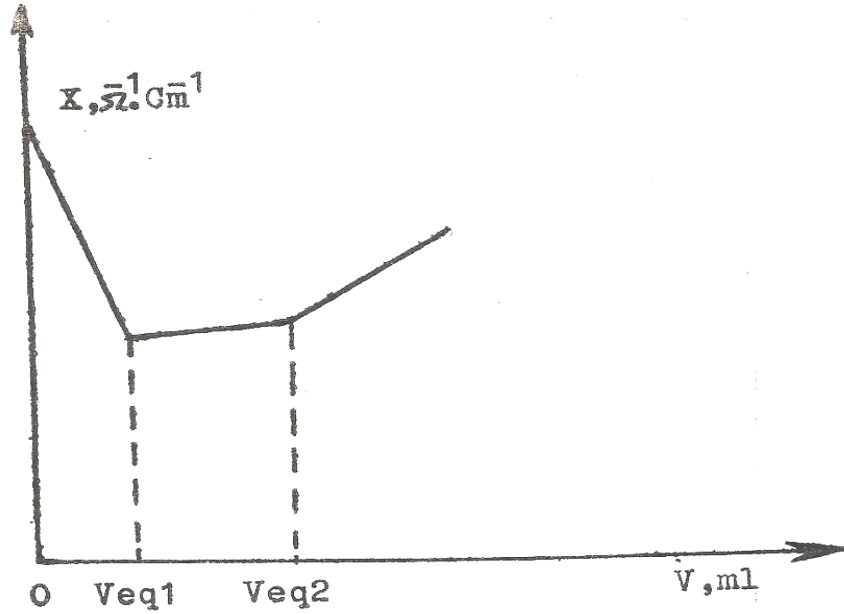
كمثال على ذلك معايرة مزيج من حمض كلور الماء وحمض الخل بهيدروكسيد الصوديوم • من المعروف عند معايرة مزيج من الحموض بأساس فإن الحمض القوي يتفاعل أولاً مع الأساس ثم الحمض الأقل منه قوة •

فهيدروكسيد الصوديوم يتفاعل مع حمض كلور الماء حتى نقطة نهاية معايرة حمض كلور الماء ثم يتفاعل هيدروكسيد الصوديوم بعد ذلك مع حمض الخل وذلك وفقاً للمعادلات التالية :



قبل بدء المعايرة : إن حمض كلور الماء حمض قوي بهذا تكون ناقليته عالية ولكن مع بدء المعايرة تتناقص تراكيز شوارد الهيدروجين بسرعة الحركة مما يؤدي الى نقصان الناقلية حتى نقطة نهاية معايرة حمض كلور الماء •

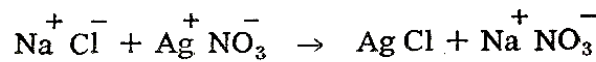
بعد معايرة حمض كلور الماء تبدأ معايرة حمض الخل الضعيف التشرديتشكل نتيجة تفاعل حمض الخل مع هيدروكسيد الصوديوم ملح خلات الصوديوم شديد التشرذ ، وهذا يؤدي إلى زيادة الناقلية حتى نقطة نهاية معايرة حمض الخل ، وبعد نقطة نهاية المعايرة يصبح فائض من ماءات الصوديوم فيؤدي ذلك إلى ازدياد الناقلية بشكل حاد. لاحظ الشكل (13) الذي يمثل منحنى المعايرة.



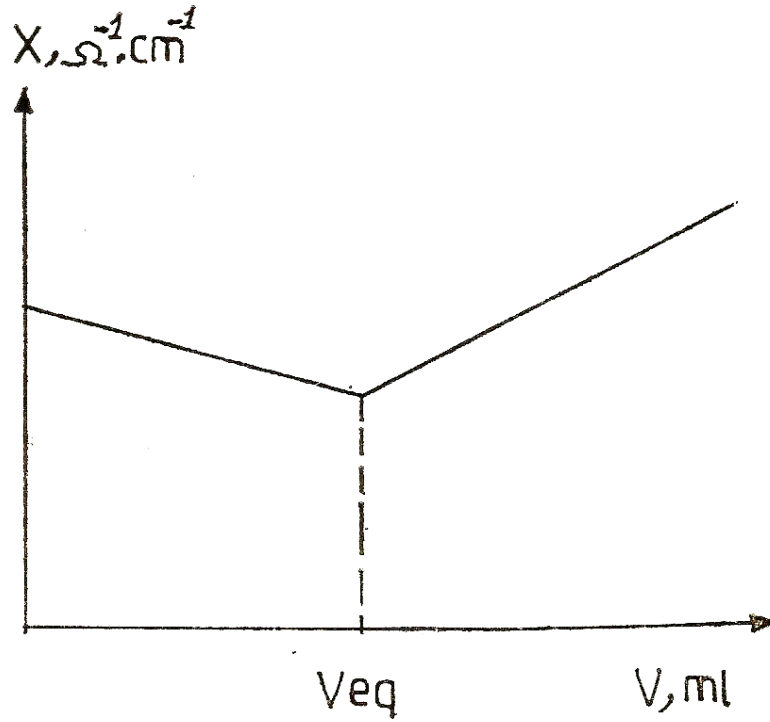
الشكل (13): منحنى معاير مزيج من حمض كلور الماء وحمض الخل بهيدروكسيد الصوديوم ضعيف بأساس قوي

#### 4- معايرات الترسيب

ولندرس كمثال على ذلك معايرة شوارد الكلوريد بنترات الفضة ، حيث تتفاعل شوارد الكلوريد مع شوارد الفضة لتشكّل راسباً قليل الانحلال من كلوريد الفضة وذلك وفقاً للتفاعل التالي :



حيث يلاحظ هنا استبدال شوارد الكلوريد بشوارد النترات ، وبما أن سرعة شوارد النترات أقل من سرعة شوارد الكلوريد فهذا يؤدي إلى تناقص الناقلية ببطء حتى نقطة نهاية المعايرة . أما بعد نقطة نهاية المعايرة ، فإنه يحصل فائض من شوارد الفضة والنترات مما يؤدي إلى ازدياد واضح في ناقلية المحلول ، انظر الشكل (14) الذي يمثل منحنى المعايرة.



الشكل (14): منحنى معايرة ايونات الكلوريد بأيونات الفضة.

تمتاز المعايرة بطريقة قياس الناقلية الكهربائية بسهولة استخدامها وبدقتها وحساسيتها العالية إلا أنها لا تصلح لتحديد المواد المتقاربة في ناقليتها ( فمثلاً لا يمكن تحديد مزائج الهالوجينات التي يمكن تحديدها بالمعايرة الكمونية ) .

ولندرس مثال تطبيقي على المعايرة بطريقة قياس الناقلية:

محلول مجهول التركيز يحتوي على حمض كلور الماء وحمض الخل حجمه (100 ml) ، تمت معايرته بطريقة قياس الناقلية وذلك بواسطة محلول عياري من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه (10 N) فاستهلك منه حتى حصول القفزة الأولى (10 ml) ، ثم تمت متابعة المعايرة حتى الحصول على القفزة الثانية فكان الحجم الكلي المستهلك (15 ml). والمطلوب ما يلي:

1 - ارسم منحنى المعايرة بطريقة قياس الناقلية محدداً عليه نقطة نهاية المعايرة لكل من حمض الخل وحمض كلور الماء .

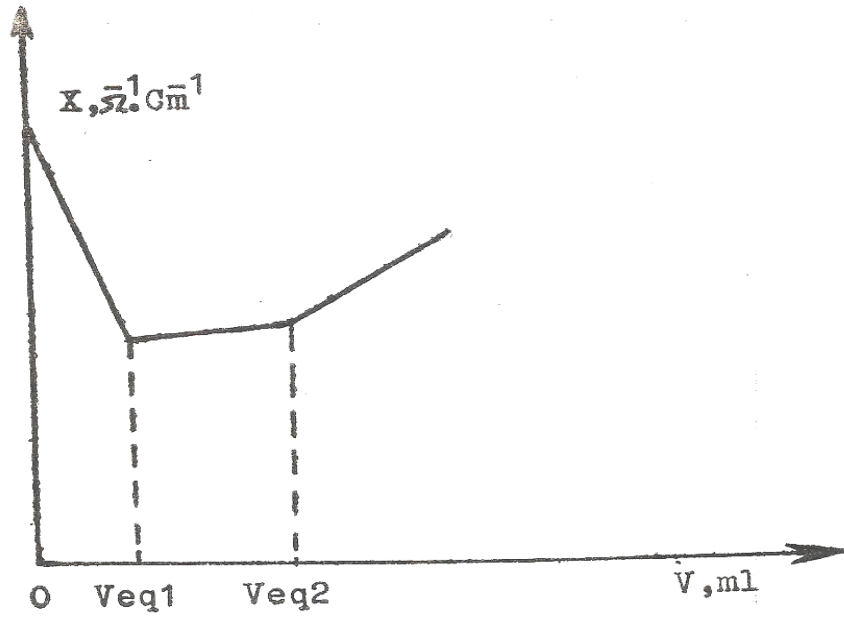
2 - فسّر سبب نقصان الناقلية أو ازديادها أثناء المعايرة



3 - أحسب تركيز كل من حمض الخل وحمض كلور الماء مقدراً بالنظامية ومن ثم النسبة المئوية الحجمية لكل منهما.

**الحل :**

1- إن منحنى الناقلية لهذا المزيج يمثل كما يلي:



حيث يمثل :  $V_{eq1} = 10 \text{ ml}$  الحجم اللازم من هيدروكسيد الصوديوم لمعايرة حمض كلور الماء .

$V_{eq2} = 15 \text{ ml}$  الحجم اللازم من هيدروكسيد الصوديوم لمعايرة حمض كلور الماء وحمض الخل معاً.

2 - تفسير سبب نقصان الناقلية أو ازديادها أثناء المعايرة

لاحظ الفقرة السابقة (3- معايرة مزيج من الحموض بوساطة أساس قوي)

3 - حساب تركيز كل من حمض الخل وحمض كلور الماء مقدراً بالنظامية ومن ثم النسبة المئوية الحجمية لكل منهما.

#### - لحمض كلور الماء HCl

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$$

$$10 \cdot 10 = N_{\text{HCl}} \cdot 100$$

$$N_{\text{HCl}} = 1$$

ومن تعريف النظامية: 
$$N = \frac{\text{وزن المادة المذابة في 1 ليتر}}{\text{الوزن المكافئ}}$$

$$N_{\text{HCl}} = \frac{x}{36,5} = 1$$

$$x = 36,5 \text{ gr/Liter}$$

$$x\% = 3,65\%$$

#### - لحمض الخل $\text{CH}_3\text{COOH}$

إن الحجم المستهلك من هيدروكسيد الصوديوم لمعايرة حمض الخل يساوي:

$$15 - 10 = 5 \text{ ml}$$

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$$

$$10 \cdot 5 = N_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot 100$$

$$N_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,5$$

$$N_2 = \frac{x}{60} = 0,5 \quad x = 30 \text{ gr/Liter}$$

$$x\% = 3\%$$

## الفصل الثاني

## Chapter 2

## مطيافية التآلق

## Fluorescence spectroscopy

### تحليل آلي

أ. د. جمال محفوض

## الفصل الثاني

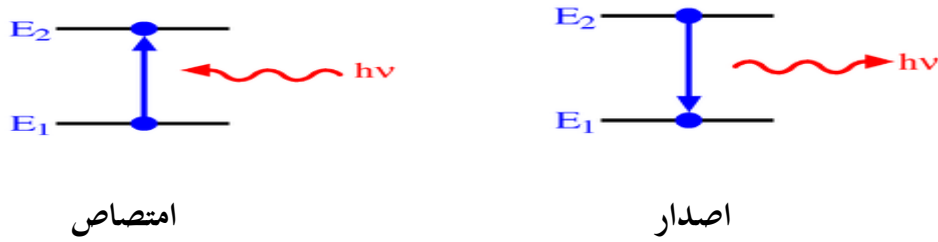
# مطيافية التآلق

## Fluorescence spectroscopy

### 1-2- مبدأ الطريقة

يؤدي تحريض بعض الجزيئات في حالتها العادية (*Normal state*) بأشعة ضوئية (أي بفوتونات) إلى انتقالها لحالة مثارة. ويتكون نتيجة ذلك جزيئات مثارة *Exited state*.

والجزيء المثار غير ثابت نتيجة للطاقة المكتسبة ، ويفقد الجزيء طاقة الإثارة خلال فترة صغيرة جداً (من  $10^{-9}$  من الثانية إلى عدة ثواني) ويعود مرة أخرى إلى حالته العادية حيث يفقد الطاقة المكتسبة الشكل (1) ، إمّا في صورة إشعاعية *Radiation* أو في صورة غير إشعاعية *Radiationless*.

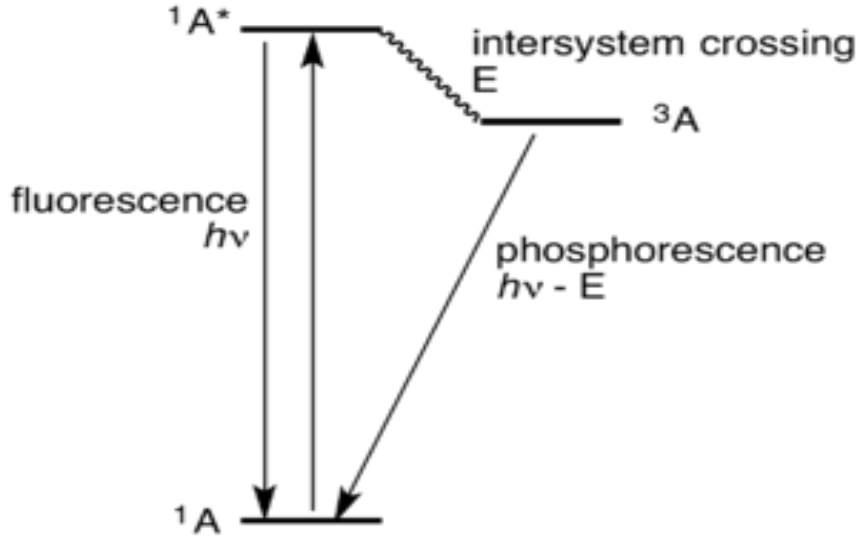


الشكل (1) عمليتا الامتصاص والاصدار الجزيئي

وتُعدُّ الفلورة Fluorescence والفسفرة Phosphorescence هما الحالتان المعروفتان لفقدان الطاقة في صورة إشعاعية في الجزيئات . ويطلق على ذلك الإصدار Emission .

يتمُّ في حالة الإصدار الجزيئي (الفلورة و الفسفرة) تقدير الأشعة الصادرة من الجزيئات .

وعند عودة الجزيئة من الحالة المثارة إلى الحالة العادية مباشرة تسمى حالة التآلق أو الفلورة (Fluorescence) أما اذا مرت الجزيئة إلى حالة نصف ثابتة ثم تعود إلى الحالة العادية تدعى هذه الحالة بالفسفرة (phosphorescence) . لاحظ الشكل رقم (2) الذي يوضح هذه العملية.



الشكل (2): عملية الفلورة والفسفرة

تركز مطيافية التألق على ثلاثة أنواع من الطرائق البصرية وهما

1-الفلورة

2-الفسفرة

3-التألق الكيميائي

وهذه الطرائق مجتمعة تدعى بطرائق التألق الجزيئي.

تتشابه ظاهرياً الفلورة fluorescence والفسفرة phosphorescence بأن الإثارة تحدث بامتصاص الفوتونات، لذا يشار إلى كلتا الظاهرتين بمصطلح أكثر عمومية هو التألق الضوئي photoluminescence. تختلف الفلورة عن الفسفرة بأن الانتقالات الطاقية الإلكترونية فيها لا تتضمن تغييراً في اللف الذاتي spin للإلكترون وبالتالي فإن الحالات المثارة في الفلورة ذات عمر قصير ( $10^{-5} \text{ s}$ )، بينما في حالة الفسفرة، التي يرافق فيها انتقال الإلكترون إلى حالة طاقة مثارة، بتغيير في اللف الذاتي، لذلك كانت الحالة المثارة ذات عمر طويل بالمقارنة مع الحالة الأولى، يتراوح بين عدة ثوان وبضع دقائق. في معظم الحالات، يحدث التألق الضوئي (الفلورة أو الفسفرة) عند طول موجة أكبر من طول موجة الإشعاع المثير.

يدعى النوع الثالث من التآلق بالتآلق الكيميائي chemiluminescence، وهو إصدار الأشعة بواسطة جسيمات تتشكل في التفاعل الكيميائي، وفي بعض الحالات، تكون الجسيمات المثارة نواتج تفاعل بين المادة المدروسة وعميل مناسب ( يكون عادة مؤكسداً ضوئياً مثل الأوزون أو بيروكسيد الهيدروجين ). تعطي هذه الجسيمات طيف إصدار، يصف منتجات التفاعل . وأحياناً، لا تدخل المادة المدروسة مباشرة في تفاعل تآلق كيميائي ولكنها يمكن أن تخمد تفاعل التآلق الكيميائي أو تحفزه.

## 2-2- أجهزة التحليل التآلقي Fluorimeters

إنّ الأجهزة المستخدمة لقياس التآلق تشبه إلى حدّ كبير الأجهزة المستخدمة لقياس الامتصاص الجزيئي حيث تتكون أساساً (لاحظ الشكل رقم 3 والمخطط رقم 4) من الأقسام التالية:

- 1- مصدر ضوئي
- 2- موحد طول الموجة الأولي
- 3- خلية القياس
- 4- موحد طول الموجة الثانوي
- 5- الكاشف
- 6- مسجل الإشارة

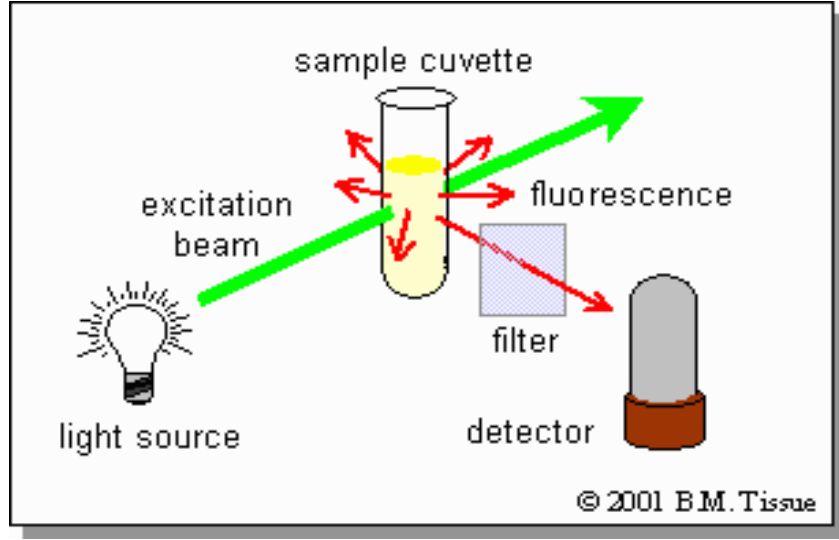
تستعمل كمصدر للضوء الأشعة فوق البنفسجية مثل مصباح الكزنيون أو مصباح الزئبق وتوجه الأشعة من المصدر إلى العينة بعد فصلها بواسطة موحد طول الموجة الأولي primary monochromator الذي يفصل الأشعة المناسبة للمادة المدروسة، وعند سقوط الأشعة المفصولة على العينة يُمتص جزء منها بواسطة المادة التي بدورها تصدر أشعة تآلفية يتم فصلها من الأشعة المشتتة بواسطة موحد طول الموجة الثانوي secondary monochromator ثمّ توجه إلى كاشف الأشعة الذي يقيس شدتها .

يُوضع الكاشف على زاوية 90° من مسار الأشعة الساقطة وذلك لمنع كل من الضوء النافذ والضوء المنعكس من الوصول إلى الكاشف . وأخيراً تعرض استجابة الكاشف بواسطة آلة العرض التي قد تكون عبارة عن مسجل أو مقياس مدرج أو مقياس رقمي والآن يستعمل الكمبيوتر.

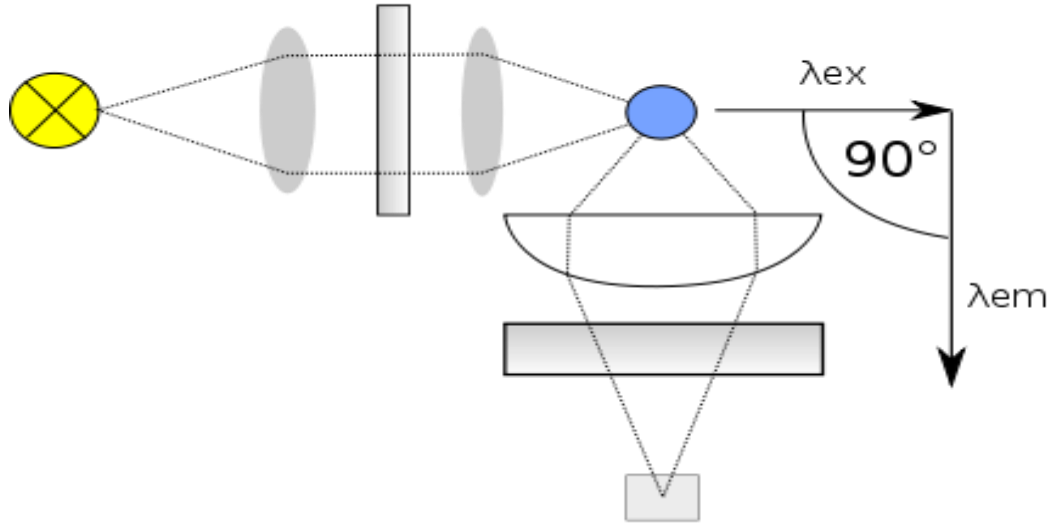
تصنع خلية القياس عادة من الزجاج أو الكوارتز حيث إنّ الزجاج يُنفذ بشكل جيد في المجال المرئي وحتى 320 nm أمّا الكوارتز فهو مُنفذ جيد في المجال المرئي وفوق البنفسجي حتى 190 nm . ولا بدّ أن يصبغ المكان الذي يوضع فيه وعاء العينة بصبغة سوداء ويرتب بحيث إن أيّ أشعة تُبعثر أو تُنفذ من المحلول تمتص من قبل المواد الصبغية وبذلك نتلافى انعكاسها ومرورها مع أشعة التآلق ، وهذا الاحتياط يُعدّ ضرورياً نظراً لأنّ 95% من أشعة الإثارة تنفذ من خلال المحلول ولا يمتص سوى 5% منها.

إنّ أجهزة التحليل التآلقي ذات النظام الثنائي الحزمة أدق من ذات النظام الأحادي، والسبب في ذلك أنّ طرائق الامتصاص تعتمد على قياس شدة الأشعة قبل وبعد مرورها خلال العينة . ولذا فإنّ أيّ اختلاف في شدة أشعة المصدر يسبب خطأ كبيراً في القياس، لهذا فإنّ النظام أحادي الحزمة لا يصلح لهذه الطرائق . أما النظام ثنائي الحزمة والذي فيه تقسم أشعة المصدر بواسطة قاسم الحزمة beam splitter إلى حزمتين ذات شدة متساوية واحدة تمرّ خلال وعاء لا يحتوي على العينة المراد تحليلها وإنّما يحتوي على المذيب بالإضافة إلى المواد الأخرى اللازمة للتفاعل الكيميائي ، هذه الحزمة تُسمى بحزمة المرجع standard (reference) beam والحزمة الثانية المارة خلال العينة تسمى بحزمة العينة sample beam . تجمع الحزمتين بواسطة مجمع الحزمة beam collector ثمّ تمرر إلى الكاشف بحيث تتم مقارنة شدة كلا الحزمتين في الوقت نفسه وبالتالي الفرق بين شدة الحزمتين يعبر عن الامتصاص الذي حصل بواسطة المادة المراد تحليلها فقط . وتجدر الإشارة إلى أنه يوجد العديد من الأجهزة التي تستخدم لقياس الامتصاص الجزيئي والتآلق معاً وتُسمى *spectrofluorimeters* .





الشكل (3): جهاز التحليل التآلقي ذو النظام الأحادي الحزمة

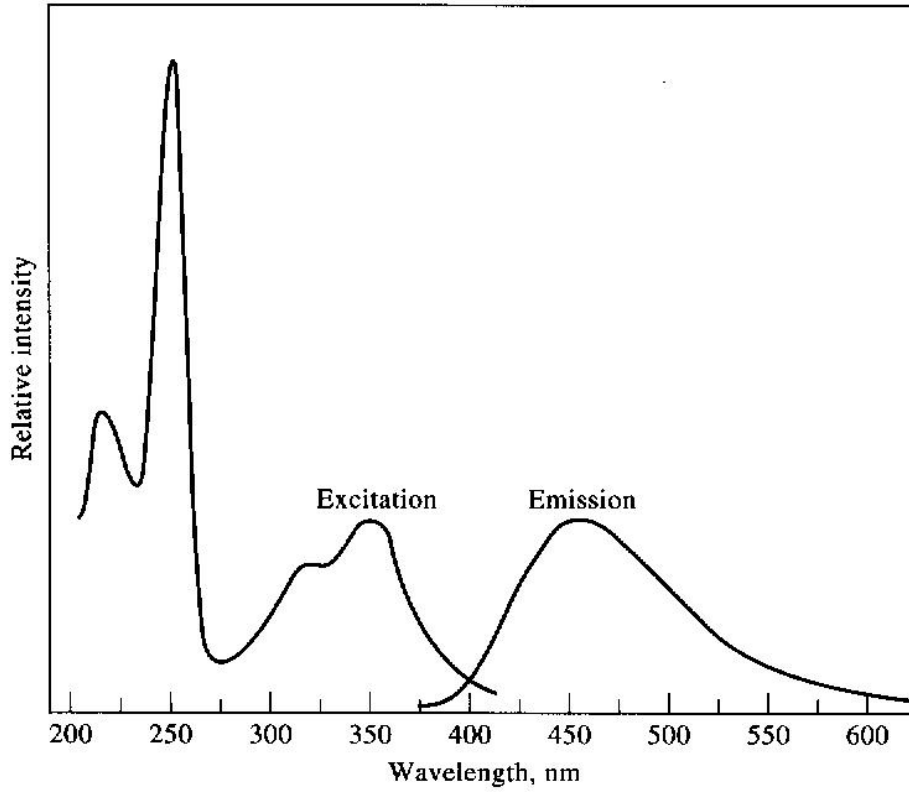


الشكل (4): مخطط جهاز التحليل التآلقي ذو النظام الأحادي الحزمة ويلاحظ التآلق على زاوية 90 درجة من مسار الأشعة الساقطة .

### 3-2- طيف التآلق وطيف الإثارة :

يُعدُّ طيف التآلق مميز للمادة ويشبه طيف الإثارة وطيف الامتصاص باستثناء أنه مُزاحٌ إلى ناحية الموجات الطويلة أي أنَّ طول موجة الإثارة  $\lambda_{ex}$  أقصر من طول موجة التآلق  $\lambda_{em}$  كما يُوضَّح ذلك طيف الإثارة وطيف التآلق للانتراسين الشكل رقم

(5) . وليس غريباً أن يحدث هذا التشابه نظراً لأنَّ الأشعة الممتصة بواسطة الجزيء هي نفسها التي أثارة الجزيء كما أنَّ أشعة التآلق عبارة عن اصدار للأشعة الممتصة. وتجدر الإشارة إلى أنَّ أشعة التآلق غالباً ما تقع في المجال المرئي إلاَّ إذا كانت الأشعة الممتصة في المجال الأقصر من 300 nm ففي هذه الحالة تقع أشعة التآلق في المجال فوق البنفسجي.



الشكل (5) طيف الإثارة وطيف التآلق للانتراسين

## 4-2- مميزات التحليل التآلقي :

تُعَدُّ طريقة التآلق أكثر حساسية من طريقة الامتصاص الجزيئي وذلك لأنَّه في طريقة الامتصاص تُقاس النسبة بين  $I_t$  و  $I_0$  . ولهذا فإنَّ الحساسية في هذه الطريقة تعتمد على المقدرة على التفريق بين هاتين الشدتين والتي تعتمد بدورها على مدى ثبات الجهاز بالإضافة إلى عوامل أخرى . أمَّا في طريقة التآلق فإننا نقيس الفرق بين صفر وعدد معين. ولذلك فإنَّ الحساسية تعتمد على شدة أشعة المصدر بالإضافة إلى مدى حساسية الكاشف وثباته، وهذا يعني أننا في طريقة التآلق نستطيع أن نزيد الحساسية عند طريق زيادة شدة أشعة المصدر وهذا غير ممكن في طريقة الامتصاص الجزيئي . خلاصة القول ان التحليل التآلقي يستعمل لتقدير التراكيز التي في حدود  $10^{-8}$  –  $10^{-9}$  M (أي

في حدود أجزاء من البليون (ppb) بينما يستعمل الامتصاص الجزيئي للتركيز التي في حدود  $10^{-6}$  M (أي في حدود أجزاء من المليون ppm) . وفي التحليل التآلقي تكون العلاقة بين شدة التآلق والتركيز خطية عبر مجال واسع من التركيز قد يصل في بعض الحالات إلى ألف ضعف بينما المجال المقابل في طريقة الامتصاص الجزيئي ضيق نسبياً.

## 5-2- تطبيقات التحليل التآلقي Fluorimetry

معظم المركبات التي تصدر أشعة تآلفية هي مركبات عضوية ، ويمكن القول بشكل عام إنَّ المركبات التي تمتصُّ في المجال فوق البنفسجي الأطول من 250 nm غالباً ما تصدر أشعة تآلفية ، إلاَّ أنَّه قد يحدث انطفاء لتلك الأشعة بالنسبة لكثير من هذه المركبات ، أما المركبات التي تمتصُّ في المجال الأقصر من 250 nm فغالباً ما يحدث لها تحلل ضوئي photo decomposition بدلاً من إصدار أشعة تآلفية نظراً لأنَّ طاقة الأشعة الممتصة في هذا المجال عالية نسبياً.

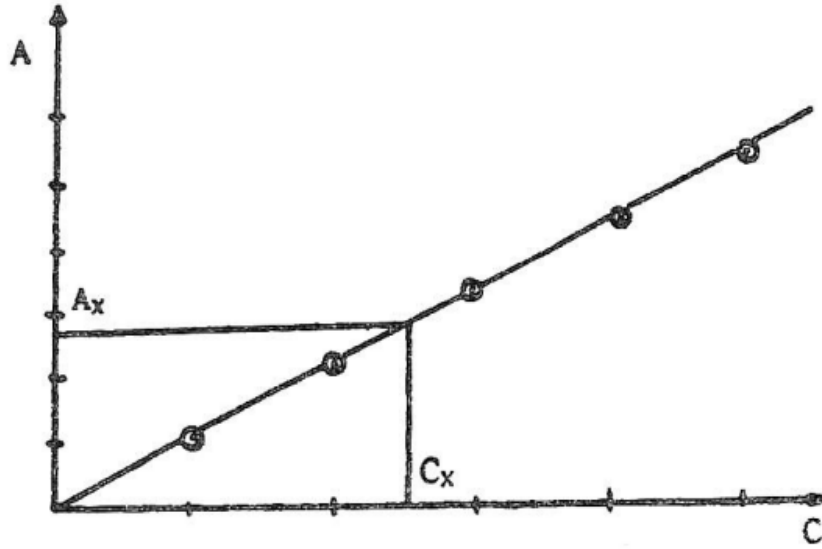
ويمكن القول بشكل عام إنَّ المركبات التي تُصدر أشعة تآلفية وذات أهمية في التحليل هي المركبات العضوية ذات التركيب الحلقي التي تحتوي على روابط مضاعفة متبادلة مثل المركبات الهيدروكربونية العطرية كالانتراسين والفينانترين. وتجدر الإشارة إلى أنَّ وجود بعض المجاميع مثل OH- و OR- و NH<sub>2</sub> في جزيء المركب يزيد من شدة التآلق بينما وجود بعض المجاميع الأخرى مثل SO<sub>3</sub>H- و NO<sub>2</sub> و I- و Br- و CO<sub>2</sub>H- يقلل من أو يمنع اصدار التآلق.

ويمكن تحليل أغلب أيونات الفلزات عن طريق مفاعلتها مع كواشف عضوية غير مشبعة حيث ينتج مركباتٌ معقدةٌ قادرةٌ على إصدار أشعة تآلفية فمثلاً، نجد أنَّ كاشف 8- hydroxyquinoline يُكوِّن معقدات تآلفية مع كثير من الأيونات الفلزية مثل أيونات الألمنيوم والغالسيوم والتاليوم الثلاثي والمغنيزيوم والتوتياء الثنائي.

ويمكن تحليل الكثير من الأيونات غير العضوية عن طريق تأثيرها الانطفائي على بعض المركبات التآلفية fluorescent (طرق غير مباشرة). فمثلاً نجد أنَّ أيون النترات يقلل من شدة الأشعة التآلفية الصادرة من مادة الفلورسين fluorescein ويمكن تعيينه بناءً على ذلك حيث تتناسب شدة التآلق عكساً مع تركيز النترات.

ويجرى التحليل الكيفي من معرفة طول الموجة التي يحدث عندها تألق أعظمي  $\lambda_{em}$ .

بينما التحليل الكمي يتم بتحضير سلسلة من المحاليل العيارية المعلومة التركيز، ويقاس لها شدة التألق (A) عند طول الموجة  $\lambda_{em}$  ومن ثم يرسم المنحني العياري لهذه المحاليل ما بين التركيز وشدة التألق. وعندما يراد تحليل عينة مجهولة التركيز يقاس لها شدة التألق ( $A_x$ ) ، ثم تحمل هذه القيمة على محور شدة التألق وتسقط على المنحني العياري ومن ثم يحسب التركيز ( $C_x$ )، لاحظ الشكل رقم (6) الذي يوضح ذلك.



الشكل (6): منحني المعايرة

الفصل الثالث

## Chapter 3

مقياس طيف الاصدار اللهبى

Flame Emission Spectrometry

تحليل آلي

أ.د. جمال محفوض

## الفصل الثالث

### مقياس طيف الاصدار اللهبى

### Flame Emission Spectrometry

#### 3-1- مقدمة :

تُعَدُّ طرائق قياس الاصدار الطيفي في اللهب (مطيافية الاصدار اللهبى) (الشكل 1) Flame emission spectrometry فرعاً خاصاً من طرائق الإصدار الطيفي التي تستخدم فيها اللهب لإثارة الذرات.

عندما يُرَدَّدُ المحلول الذي يحتوي على أيون مُعَيَّن خلال اللهب ، تحدث سلسلة من العمليات المتتابعة، وهي بالترتيب :

- 1- يَتَبَخَّرُ المذيب تاركاً دقائق الملح المذاب .
- 2- يَتَبَخَّرُ بعد ذلك الملح ويتفكك إلى ذرات .
- 3- تُثار الذرات بواسطة اللهب .
- 4- تصدر الإشعاعات من الذرات المثارة ، وتكون هذه الإشعاعات بدورها مُميّزة للأصناف الصادرة عنها .

وتجدر الإشارة إلى أنَّ كفاءة اللهب على تكوين ذرات مثارة تكون منخفضة . وبالتالي فإنَّ بعض العمليات التي تحدث في اللهب مثل تَكُونُ الأصناف الجزيئية ، وعدم اكتمال كلِّ من تبخُّر وإثارة الذرات ، تُؤدِّي إلى إنقاص شِدَّة إصدار الاشعاع الناتج عن الذرات.

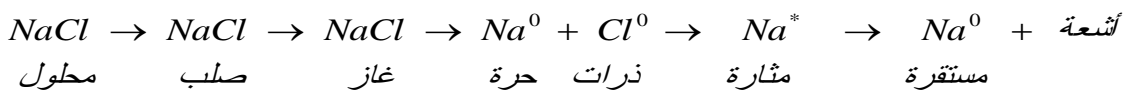
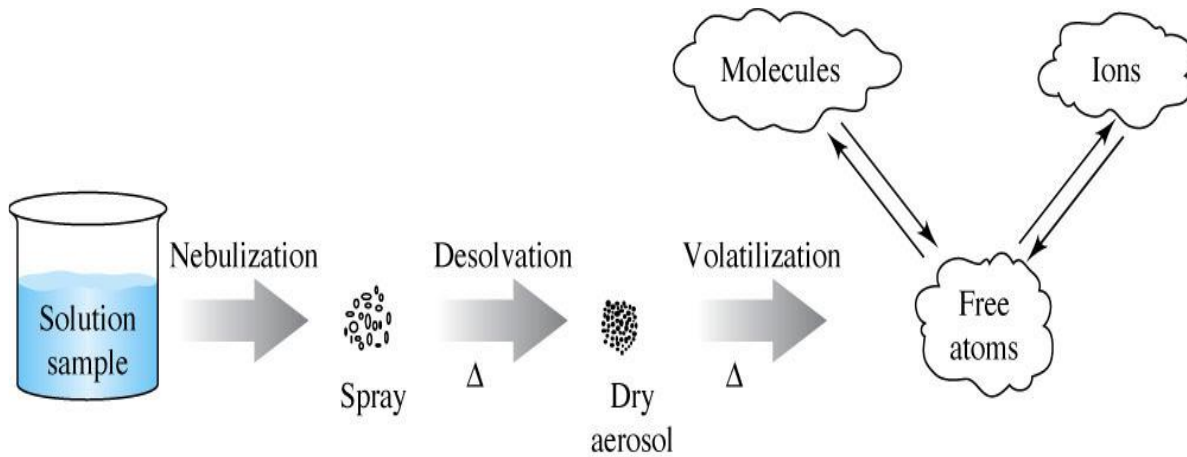
ونظراً لطاقة اللهب المنخفضة نسبياً ، فليس من الممكن أن يحدث إثارة فيه لجميع العناصر إلى الحدِّ الذي يمكن الاستفادة منه كما هو الحال في طريقة الإثارة الكهربائية (بالقوس الكهربائي arc excitation) . ويُنَحَصِرُ التطبيق الرئيسي لطرائق الإصدار الطيفي في اللهب في عملية تعيين العناصر القلوية والقلوية الترابية على تراكيز منخفضة تصل إلى حوالي 0,1µg/ml من المحلول أي ما يعادل (0,1 ppm) .



الشكل (1): جهاز الإصدار الطيفي في اللهب

### 2-3- مبدأ طيف الإصدار اللهب:

يعتمد مبدأ طيف الإصدار اللهب (Flame Emission Spectrometry) أو ما يعرف بطيف الإصدار الذري اللهب (Flame Atomic Emission) على إمرار محلول يحتوي على مركب عنصر ما (مثل كلوريد الصوديوم) إلى اللهب (الشكل 2) فإن أول خطوة تحصل هي تبخر المذيب أو احتراقه ليخلف جزيئات صلبة من المركب المذاب التي بدورها تنصهر وتتبخر وتتفكك إلى ذرات حرة في الحالة الغازية (ground state atoms) ثم يُثار جزءٌ من هذه الذرات الحرة بفعل حرارة اللهب. ولأن الذرات المثارة غير مستقرة لذا فإنها تفقد طاقتها المكتسبة بسرعة على هيئة إصدار (أشعة) في جميع الاتجاهات.



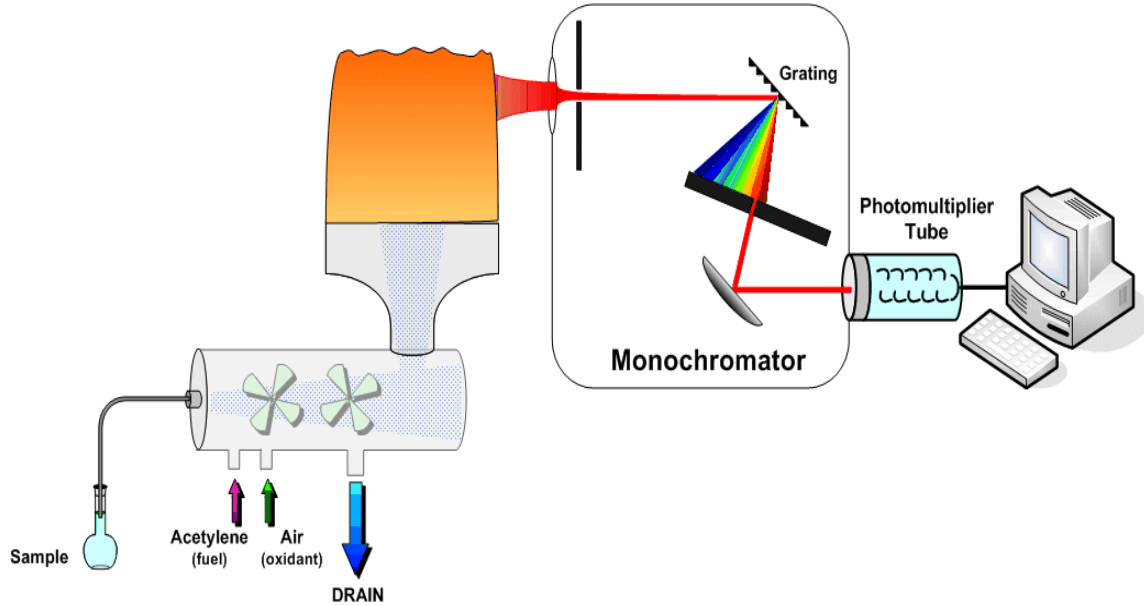
الشكل (2): خطوات تحليل العناصر بمطيافية الإصدار اللهب

ونظراً لأنّ الأشعة الصادرة من الذرات المثارة تتكون من عدة خطوط حسب نوع العنصر ولأنّ قياس الإصدار يتمّ عند الخط ذي الشدة الأعلى (خط الرنين) لذلك يمرر جزء من الأشعة الصادرة عبر ناخب طول الموجة (مرشح أو موشور أو مُفرق الأطوال الموجية أو الشبكة ، حسب نوع الجهاز) وذلك لفصل هذا الخط عن بقية خطوط طيف العنصر ، وبعد ذلك توجه الأشعة المفصولة إلى كاشف الأشعة الذي غالباً ما يكون عبارة عن الخلية الضوئية أو الخلية الضوئية المضاعفة وذلك لقياس شدتها وأخيراً تكبر استجابة كاشف الأشعة باستخدام المكبر كما تعرض هذه الاستجابة على آلة العرض (مقياس مدرج أو رقمي أو مسجل أو طابع) ، ويبين الشكل (3) رسم تخطيطي لجهاز الإصدار الذري اللهب .

### 3-3- جهاز الإصدار الطيفي في اللهب:

يتألف الجهاز من الأقسام التالية :

مرذاذ - اللهب والموقد - مفرق لوني - خلية كهروضوئية



الشكل (3): الأجزاء الرئيسية لجهاز الإصدار الذري اللهب



1- مرذاذ *Atomizer*: وظيفته إدخال المحلول المراد معايرته وهو على شكل رذاذ ناعم داخل اللهب وذلك بواسطة مضخة هوائية.

وفيه يتم تمرير محلول العينة إلى اللهب (Nebulization (Aspiration حيث يُمرر محلول العينة عادة على شكل رذاذ (قطرات صغيرة جداً) بواسطة ما يُسمى البخاخ (nebulizer (sprayer والذي يشكل مع الموقد وحدة متكاملة .

ويوجد نوعان شائعان من البخاخات أحدهما يدعى النوع ذو الاستهلاك الجزئي للمحلول partial consumption type والآخر يُسمى النوع ذو الاستهلاك الكلي للمحلول total consumption type .

## 2- اللهب والموقد Flame and Burner:

**اللهب:** يؤدي اللهب دوراً مهماً في هذه الطريقة حيث يقوم بتبخير المذيب وتحويل المادة إلى ذرات حرة في الحالة الغازية ومن ثم يقوم بإثارة هذه الذرات ولهذا تعتمد شدة الأشعة الصادرة من عنصر ما في اللهب اعتماداً كبيراً على تركيب ودرجة حرارة هذا اللهب . ويمكن تمييز نوع اللهب بناء على نوع الغازات المستخدمة حيث يتكون اللهب أساساً من خلط غازين أحدهما غاز الوقود fuel وغالباً ما يكون هيدروجين أو استيلين والثاني يُدعى الغاز المؤكسد oxidant وقد يكون هواء أو أكسجيناً أو أكسيد الآزوت  $N_2O$  . وتعتمد درجة حرارة اللهب على نوع هذا المزيج الغازي وكذلك على نسبة غاز الوقود إلى الغاز المؤكسد ويبين الجدول (1) أهم أنواع اللهب المستخدمة في طرق التحليل الطيفي عامة .

ويمتاز لهب الأستيلين بشكل عام بدرجة حرارته العالية مما يجعل كفاءة عملية التذرر عالية ويقلل من احتمال حدوث التداخلات الكيميائية وينتج عن ذلك أيضاً زيادة في الحساسية. ومن عيوب هذا النوع من اللهب أنَّ شدة الإصدار الناتجة منه (الإصدار الخلفي كما سنرى بعد قليل) عادة ما تكون عالية ، وينتج هذا الإصدار من جزيئات المخلوط الغازي المثارة مثل  $CH$  ,  $CN$  ,  $O_2$  ,  $OH$  .... إلخ . لاحظ أنَّ الإصدار الناتج من اللهب نفسه قد يتداخل مع الأشعة الصادرة من العنصر المراد تقديره ولهذا اعتبرنا ذلك عيباً .

**الجدول (1) : خواص أنواع اللهب الشائعة الاستخدام في التحليل الطيفي**

غاز الوقود	الغاز المؤكسد	سرعة الاحتراق m/sec	درجة الحرارة ° C
بروبان	هواء	0,8	1725
أستيلين	هواء	2,7	2400
أستيلين	أكسجين	25	3100
أستيلين	أكسيد الآزوت N <sub>2</sub> O	5,0	3000
هيدروجين	هواء	4,4	2000
هيدروجين	أكسجين	37	2700
هيدروجين	هواء (ممدد بالارغون)	-	1577

**الموقد:** هو الجزء الذي يتم فيه مزج غاز الوقود بالغاز المؤكسد للحصول على اللهب ويوجد نوعان من المواقد :

1- يُسمَّى بالموقد ذي المزج المبكر premixed burner وفيه يمزج غاز الوقود بالمؤكسد قبل الوصول إلى قاعدة اللهب ، والعيب الرئيسي لهذا النوع أنه عند استخدام مزيج الغازات الذي يمتاز بأن سرعة احتراقه عالية (أعلى من سرعة سريانه) مثل مزيج الهيدروجين والأكسجين أو الأستيلين والأكسجين (الجدول 1) فإن هناك احتمال بأن يدخل اللهب داخل أنبوبة الموقد مما يسبب انفجار الموقد ولهذا يجب تلافي ذلك عند استخدام هذا النوع من اللهب وذلك بفتح وقفل الغازات بالترتيب الصحيح بمعنى أن يفتح الغاز المؤكسد أولاً عند إشعال اللهب ويُقفل غاز الوقود أولاً عند إطفاء اللهب كما يجب أن تكون نسبة الوقود إلى المؤكسد نسبة صحيحة .

2- ويُدعى النوع الثاني من المواقد بالموقد ذي المزج المتأخر non-premixed burner وفيه لا يختلط الغاز المؤكسد بغاز الوقود إلا عند قاعدة اللهب حيث يتسرب كلُّ غاز على حدى وفي أنبوبة منفصلة ويلتقيان عند قاعدة اللهب ولهذا لا توجد خطورة فيما يتعلق بالانفجار حتى ولو كانت سرعة احتراق مخلوط الغازات عالية .

3- مستفرد اللون *Monochromator*: يكون عادة على شكل مرشحة أو على شكل آخر موشور أو شبكة، يسمح باختيار طول الموجة المناسب للمعايرة.

4- خلية كهروضوئية *Photocell*: نستعمل خلية كهروضوئية تحول النور إلى تيار كهربائي (كما في جهاز الطيف الضوئي) مع مضخم للتيار الناتج وجهاز غالفاني ومسجل كهربائي- كما مر معنا سابقاً - تزود الأجهزة الحديثة بقسم خاص لدراسة تكامل الإشارة.

### 3-4- إيجاد الظروف الملائمة لتحليل العنصر في اللهب :

يعتمد معدل السريان flow rate المناسب لكل من الغاز المؤكسد وغاز الوقود ومحلول العينة على نوع الموقد وتركيب محلول العينة ولهذا يجب علينا إيجاد المعدلات الملائمة عن طريق التجربة وذلك بتثبيت المتغيرات باستثناء المتغير المراد معرفته وهكذا إلى أن نحصل على جميع الظروف الملائمة . ويُستخدم الغاز المؤكسد في الغالب لبخ محلول العينة كما ذكرنا سابقاً، لذا يمكن التحكم في سرعة سريان محلول العينة عن طريق التحكم في سرعة سريان محلول العينة عن طريق التحكم في سرعة سريان الغاز المؤكسد . وسرعة سريان محلول العينة مهمة جداً لأنها تؤثر في حجم القطرات وفي كمية المذيب الداخلة إلى اللهب وهذين العاملين يؤثران بدورهما في الاصدار الذري الصادر من ذرات العنصر في اللهب . والمعدلات النموذجية للسريان في لهب الأستيلين والهواء ذي المزج المبكر هي كما يلي :  $2-5 \text{ ml/min}$  للأستيلين ،  $5-10 \text{ ml/min}$  للهواء ،  $3-10 \text{ ml/min}$  لمحلول العينة .

وتعتمد المنطقة من اللهب التي يكون فيها الإصدار أو الامتصاص الناتج من ذرات العنصر أعلى ما يمكن على كل متغيرات اللهب مثل نوع الغازات وسرعة سريانها ونوع الموقد وكذلك على نوع العنصر المراد تقديره ، فمثلاً امتصاص الفضة يزداد بزيادة الارتفاع عن الموقد بينما لفلزات أخرى يصل امتصاصها إلى نهاية عظمى ثم يقل مع زيادة الارتفاع ، والشيء نفسه ينطبق على الإصدار .

### 3-5- التحليل الكيفي والكمي (Qualitative and quantitative)

#### -التحليل الكيفي:

يعتمد التحليل الكيفي على معرفة طول الموجة الأعظمي لطيف الاصدار والتي تكون حساسيته عالية فمثلاً:

يحتوي طيف الصوديوم على ثلاثة خطوط في مطيافية اللهب وهي عند 589 nm وهو الخط الأعلى في الحساسية ويتم القياس عنده والخط الثاني أقل حساسية عند طول موجة 330 nm والثالث الأقل شدة عند طول موجة 819 nm.

والجدول رقم (2) يوضح طول الموجة لبعض العناصر التي يحدث عندها الإصدار ولون اللهب الناتج عن ذلك.

الجدول (2): طول الموجة التي يحدث عندها الإصدار ولون اللهب الناتج عن ذلك لبعض العناصر.

العنصر	طول الموجة الذي يحدث عندها الإصدار (نانومتراً)	لون اللهب
الصوديوم	589 – 596	أصفر
البوتاسيوم	404 – 405	بنفسجي
المنغنيز	475 – 482	أزرق
النحاس	510 – 522	أخضر

ويبين الجدول رقم (3) أسماء بعض العناصر التي يمكن الكشف عنها بطريقة طيف اللهب ، وبجانب كل عنصر طول موجة الإشعاع الذي يمتص عنده الضوء.

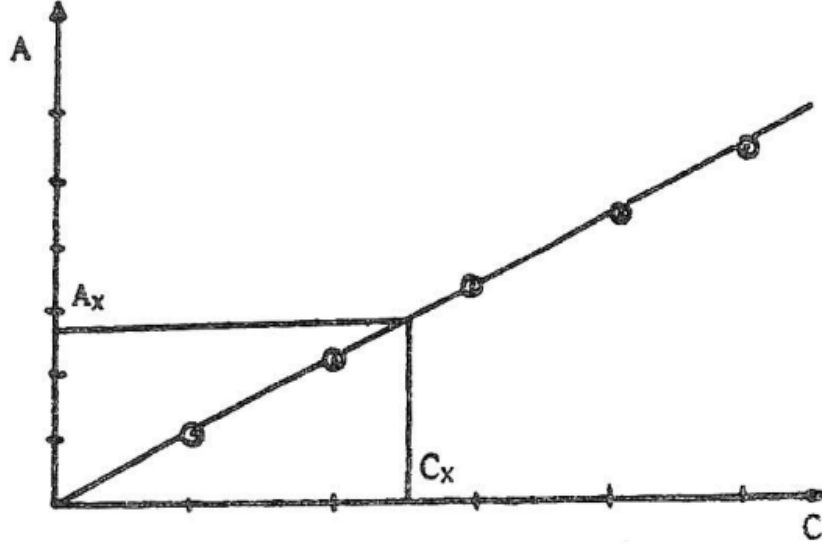
الجدول (3): أسماء بعض العناصر التي يمكن الكشف عنها بطريقة طيف الذهب.

العنصر	طول الموجة (nm)	العنصر	طول الموجة (nm)
Ag	328,1	Mo	313,3
Al	309,3	Na	589,0
As	193,7	Nb	405,9
Au	242,8	Ni	232,0
B	242,8	Pb	217,0
Ba	249,8	Pt	265,9
Be	234,9	Rb	780,8
Bi	223,1	Rh	343,5
Ca	422,7	Sb	206,8
Cd	228,8	Se	196,1
Co	240,7	Si	251,6
Cr	357,9	Sn	286,3
Cu	324,8	Sr	460,7
Fe	248,3	Ta	271,5
In	303,9	Te	214,3
K	766,5	Ti	364,3
Li	670,5	V	318,4
Mg	285	W	255,1
Mn	279,5	Zn	213,9
		Zr	360,1

#### -التحليل الكمي :

تتناسب شدة الأشعة الصادرة المقاسة طرداً مع عدد ذرات العنصر المثار التي بدورها تتناسب مع تركيز العنصر في المحلول ، نستنتج من ذلك أنَّ شدة الإصدار تتناسب طردياً مع التركيز. لذا يمكن تحضير سلسلة عيارية من المادة المراد قياس تركيزها ،

ومن ثم يتم رسم منحنى بين التركيز (C) وشدة الإصدار (A) وبعد ذلك يتم قياس شدة إصدار العينة المجهولة (Ax) من ثم يتم إسقاطها على المنحنى العياري وبالتالي يمكن إيجاد تركيز العينة المجهولة كما هو موضح في المنحنى العياري في الشكل (3).



الشكل (3) : منحنى العياري لطيف الإصدار الذري اللهبى

تستخدم طريقة التحليل بطيف اللهب من أجل تحديد مختلف العناصر •  
وتستخدم على نطاق واسع لتحديد العناصر القلوية والقلوية الترابية وبعض العناصر  
الأخرى مثل التالسيوم ، المنغنيز ، النحاس الرصاص ، الفوسفور ... وغيره •

إن العناصر القلوية بإمكانها أن تنهيج في درجات حرارة مابين  
1200 – 1400 م وهذه الحرارة يمكن الحصول عليها باستخدام غاز الميثان  
العادي على أن يمزج مع الهواء •

أما العناصر القلوية الترابية فتحتاج الى درجات حرارة أعلى تصل الى نحو  
2300 م° حتى تنهيج ، حيث يمكن الحصول على مثل هذه الدرجة من الحرارة  
بوساطة مزيج من الهواء والاستلين •

الفصل الرابع

Chapter 4

مقياس طيف الامتصاص الذري

*Atomic Absorption Spectrometer (AAS)*

تحليل آلي

أ.د. جمال محفوض

## الفصل الرابع

### مقياس طيف الامتصاص الذري

### *Atomic Absorption Spectrometer (AAS)*

#### 4-1- مقدمة:

يتم الامتصاص على المستوى الجزيئي في مطيافية الأشعة المرئية ، ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية ، ونتيجة لهذا الامتصاص الطاقى تحدث انتقالات الكترونية في الذرات داخل الجزيئات ، وكذلك يتم الامتصاص على المستوى الجزيئي في مطياف الأشعة تحت الحمراء مسببا اهتزازات داخل الجزيئات ويحدث انتقال الجزيء من المستوى الاهتزازي المنخفض إلى المستويات الاهتزازية العالية الطاقة مما يؤدي الى تمدد أو تقلص في الروابط الكيميائية بين الذرات أو يحدث تغيير في الزوايا بين الروابط المكونة للجزيئات ، بينما في حالة مطيافية الامتصاص الذري للعناصر يتم الامتصاص على المستوى الذري فقط وليس على مستوى الجزيء ، ولذلك لا بد من تحويل العنصر المطلوب قياسه في الجزيء الى الحالة الذرية.

هناك العديد من الطرائق التي يمكن بها اثار ذرات العناصر ونقلها من الحالة الأرضية ground state الى الحالة المثارة excited state ، وأبسط هذه الطرائق لإثارة المادة هي أن تسخن العينة إلى درجة حرارة عالية، مما يؤدي الى حدوث إثارة نتيجة للتصادمات التي تحدث بين ذرات العينة ، وهذه الطريقة مستعملة في مطياف الامتصاص والإصدار عن طريق اللهب .

#### 4-2- مبدأ الطريقة

يعمل مطياف الامتصاص الذري Atomic Absorption spectrometer على فحص أطوال موجات الفوتونات الممتصة أثناء إثارة ذرات العناصر ، بينما يعمل مطياف الإصدار الذري Atomic Emission Spectrometer على فحص



أطوال موجات الفوتونات الصادرة من الذرات أثناء انتقالها من الحالة المثارة إلى الحالة المستقرة أو ذات الطاقة الأقل ، ومن المعروف أنَّ كلَّ عنصرٍ يصدر مجموعة مميزة من الأطوال الموجية المنفصلة طبقاً لتركيبه الإلكتروني، وبدراسة هذه الأطوال الموجية يمكن معرفة العناصر المكونة للعينة.

تقوم مطيافيات الامتصاص والإصدار الذري بتقدير العناصر في محاليلها كطريقة من طرائق القياسات الطيفية spectroscopy ، وتعتمد فكرة التقدير على تحويل محلول العينة إلى رذاذ atomization ، ثمَّ خلط الرذاذ مع مخلوط من الغازات مثل الأستيلين والهواء أو الأسيتلين، وأكسيد النيتروز ويتمَّ حرق العنصر بواسطة اللهب الناتج عن خلط هذه الغازات ويتحول العنصر إلى الصورة الذرية والتي تتعرض إلى مصباح الكاثود الأجوف Hollow cathode lamp خاصة بالعنصر المراد قياسه.

ويعطي مصباح الكاثود الخاص بكلِّ عنصر ضوءاً ذا ترددٍ معينٍ مشابهٍ للطيف الذري للعنصر المطلوب قياسه ، فتمتصُّ ذرات العنصر قدر من هذا الضوء يتناسب مع تركيزها في اللهب أي أنه كلما كان عدد ذرات العنصر أو تركيز ذرات العنصر في اللهب عالياً فإنه يحدث امتصاص لقدرٍ كبيرٍ من الطاقة، وعن طريق مقارنة كمية الطاقة الممتصة أو الصادرة لتراكيز معلومة (محاليل عيارية) من العنصر بكمية الطاقة الممتصة بواسطة العينات المجهولة التركيز للعنصر نفسه يتمُّ التقدير.

وببساطة شديدة يمكن ملاحظة طيف الإصدار عن طريق اللهب وذلك باستخدام موقد بنزن Bunsen burner وعينات من المعادن ، فمثلاً عند وضع معدن الصوديوم على اللهب فإنه يتوهج باللون الأصفر بينما يتوهج معدن الكالسيوم باللون الأحمر والنحاس باللون الأخضر.

وسوف نخصُّ بالشرح مطياف الامتصاص الذري **Atomic Absorption Spectrometer (AAS)** على أساس أنه الأوسع استخداماً وانتشاراً.

### 4-3- طرائق تقدير الامتصاص الذري:

يوجد أكثر من طريقة لتقدير الامتصاص الذري للعناصر ، وهي تختلف على حسب نوع ، وتركيز العنصر المراد تقديره في العينة.

#### 1- الامتصاص الذري للعناصر بطريقة اللهب Flame Atomic Absorption (Direct Aspiration method)

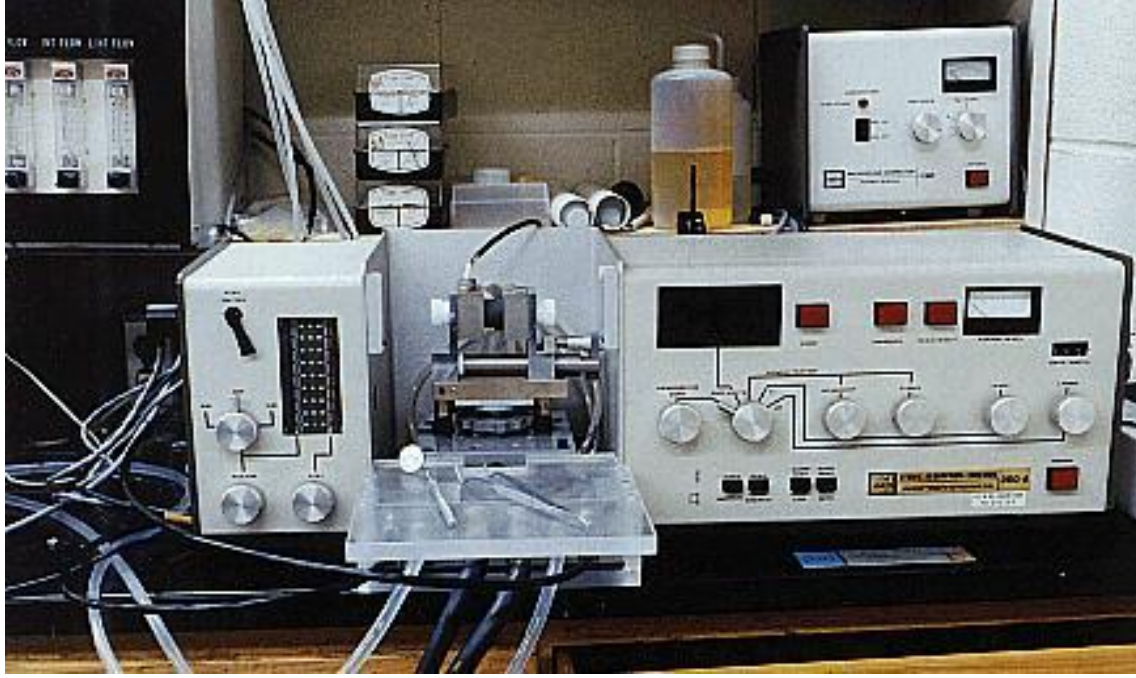
وهنا يتم تحويل العنصر إلى الحالة الذرية عن طريق اللهب حيث يتم تسليط حزمة ضوئية من مصباح الكاثود الأجوف مصنوع من العنصر نفسه المراد تقديره خلال اللهب إلى موحد الموجات ثم إلى كاشف لقياس كمية الضوء الممتص بواسطة اللهب ، ويعتمد الامتصاص على وجود ذرات حرة في حالتها المستقرة في اللهب ، ويتم تقدير العناصر بهذه الطريقة في حدود تراكيز من العنصر بالجزء في المليون ppm .

#### 2- الامتصاص الذري للعناصر بطرائق أخرى غير اللهب Flameless Atomic Absorption

وهنا يتم تحويل العنصر إلى الحالة الذرية بطرائق أخرى غير اللهب ، مثل استخدام الأفران الكهربائية، أو الاعتماد على بعض التفاعلات الكيميائية مثل توليد هيدريدات الغازات المتطايرة volatile gaseous hydrides لبعض العناصر مثل الزرنيخ ، والسيلينيوم ، والأنتيموان ، والقصدير عن طريق إضافة مادة مرجعة، أو على بعض الخصائص الكيميائية مثل ظاهرة التسامي لتقدير بعض العناصر مثل الزئبق والتي يتحول فيها العنصر إلى بخار بدون تسخين سواء باللهب أو بالأفران الكهربائية ولندرس كل منها على حدة.

#### أولاً-استخدام الأفران الكهربائية Graphite furnace method

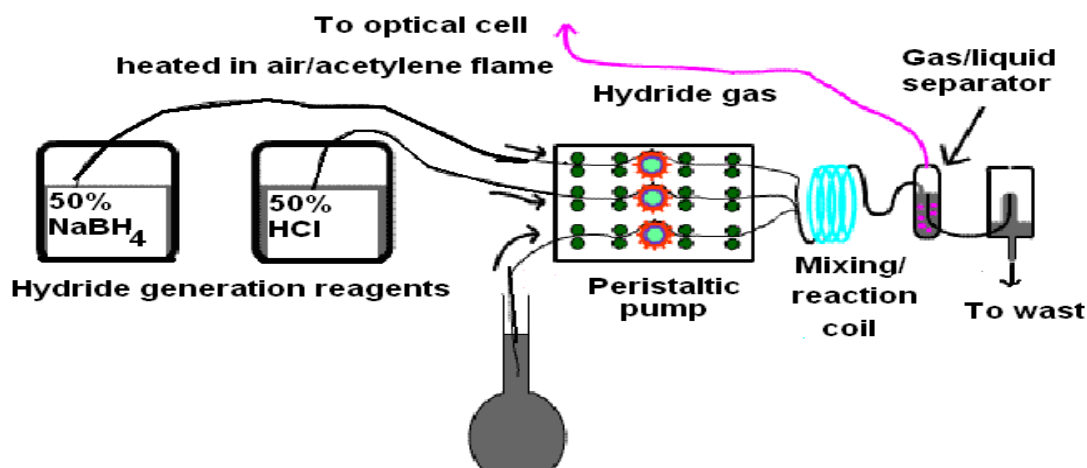
وهي طرائق أكثر حساسية من استخدام اللهب حيث يصل فيها التقدير إلى حدود تراكيز بالجزء في البليون ppb ، وهنا توضع العينة في أنبوبة من الغرافيت داخل الفرن الكهربائي حيث يتم تبخيرها حتى الجفاف وحرقتها وتحويلها إلى الحالة الذرية وهنا يكون نسبة الذرات التي تتبخر وتتحلل وتصبح جاهزة لامتصاص الطاقة أكبر مما هو في حالة اللهب المباشر مما يجعل هذه الطريقة مناسبة لتقدير التراكيز الضئيلة من العناصر ، وفكرة التقدير هنا مماثلة تماماً لما يحدث في حالة اللهب المباشر ما عدا أن الفرن هنا هو الذي يقوم بتحويل محلول العينة الى ذرات بدلاً من اللهب المباشر (الشكل1).



الشكل (1): استخدام الأفران الكهربائية

### ثانياً-استخدام طريقة توليد الهيدريد Hydride Generation method

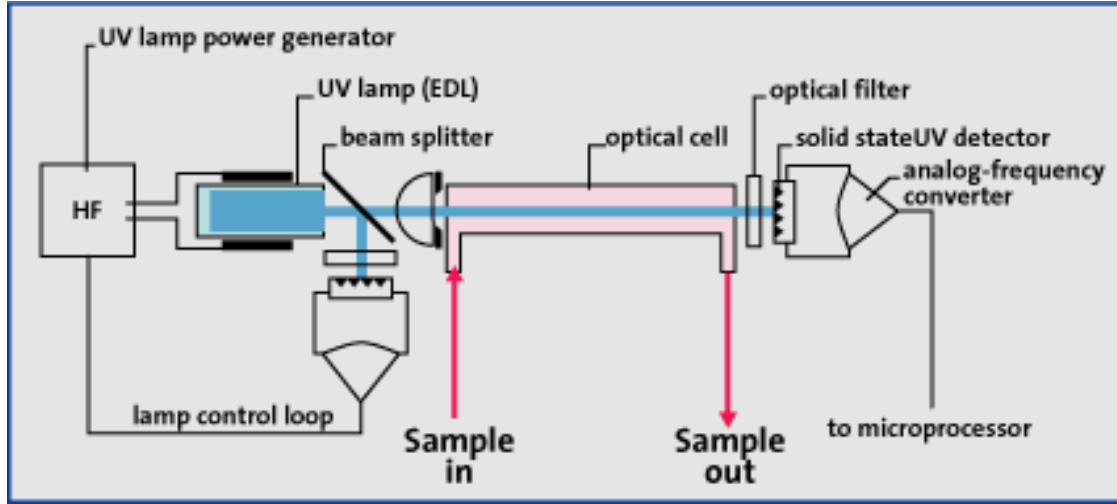
وهي طريقة قديمة تستخدم في جهاز الامتصاص الذري للعناصر لأخذ عينة كبيرة وفصل هيدريدات الغازات المتطايرة volatile gaseous hydrides لبعض العناصر ، مثل الزرنيخ ، والسيلينيوم ، والأنتيموان ، والقصدير ، وهنا يتم إضافة مادة مرجعة مثل مادة بوروهيدريد borohydride أو مادة ليثيوم - ألومنيوم هيدريد إلى حجم كبير من العينة وحمل الهيدريد المتطاير إلى رأس الموقد في وحدة الامتصاص الذري للعناصر وتلك العملية تسمى توليد الهيدريد ويسمى الجزء الذي يجرى فيه هذا التفاعل الكيميائي مولد الهيدريد (شكل 2).



الشكل (2): طريقة توليد الهيدريد

### ثالثاً- استخدام طريقة البخار البارد Cold vapor method

وهي طريقة كيميائية تستخدم في تقدير عنصر الزئبق ، تعتمد على ظاهرة التسامي لهذا العنصر حيث يتحول فيها الزئبق من الصورة السائلة إلى البخارية مباشرة. وفيها يتم عزل بخار الزئبق الذري من محاليل العينة المائية. فيستخدم كلوريد القصديري كمادة مرجعة لتحرير الزئبق من المحلول كما يُستخدم غاز الأرجون أو الهواء لغسل البخار الذري وامتصاصه خلال خلية من الكوارتز محمولة على رأس الموقد في جهاز الامتصاص الذري (الشكل 3) .



### الشكل (3): استخدام طريقة البخار البارد

و عموماً فإنَّ تحليل العناصر - بصرف النظر عن الطريقة المستخدمة - سواء باللهب المباشر ، أو بطرائق لا يُستخدم فيها اللهب مثل الفرن الكهربائي أو التسامي ، يتم عن طريق:

- تحضير محلول قياسي محمض للعنصر standard solution .

- تحضير سلسلة تراكيز في مدى معين في حدود الجزء في المليون في حالة استخدام اللهب المباشر أو في حدود الجزء في البليون في حالة استخدام الفرن وتحضير العينة في صورة محلول مائي محمض ( مثلاً محلول 10% حمض الآزوت مذاباً في ماء مقطر ومنزوع الأيونات .

- يتم إدخال الشاهد الخاص بالمحلول القياسي ثمّ المحلول القياسي للعنصر إلى الجهاز .

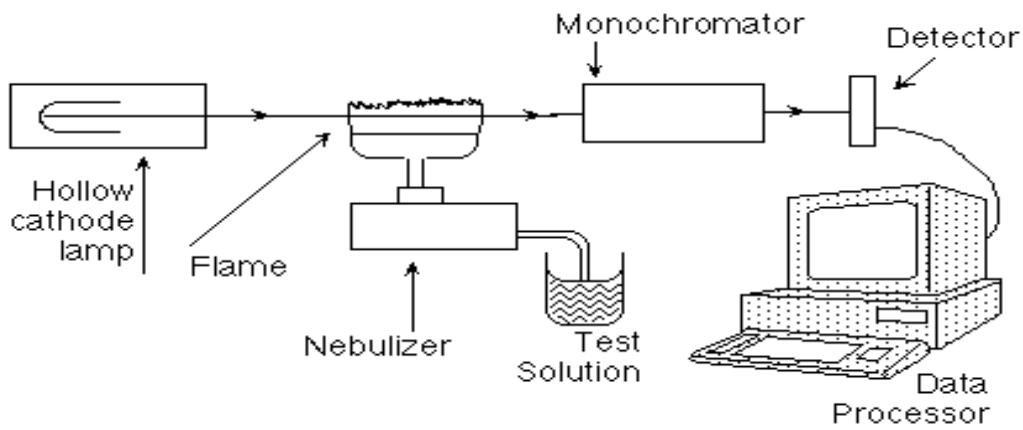
- يتمّ بعد ذلك إدخال الشاهد الخاص بالعينات ثمّ محلول العينات المطلوب تقدير تركيز العنصر نفسه فيها إلى الجهاز عن طريق ادخال أنبوبة سحب المحلول المتصلة بالجهاز في داخل المحلول المراد قياسه حيث يسحب جزء من المحلول ويحول إلى رذاذ ثمّ يخلط الرذاذ مع الغازات وهكذا.

#### 4-4- أنواع مطياف الامتصاص الذري للعناصر:

##### 1- مطياف الامتصاص الذري أحادي الحزمة الضوئية Single beam AAS

وتعتمد القياسات في مطياف الامتصاص الذري أحادي الحزمة الضوئية على مرور شعاع منفرد على العينة في اللهب.

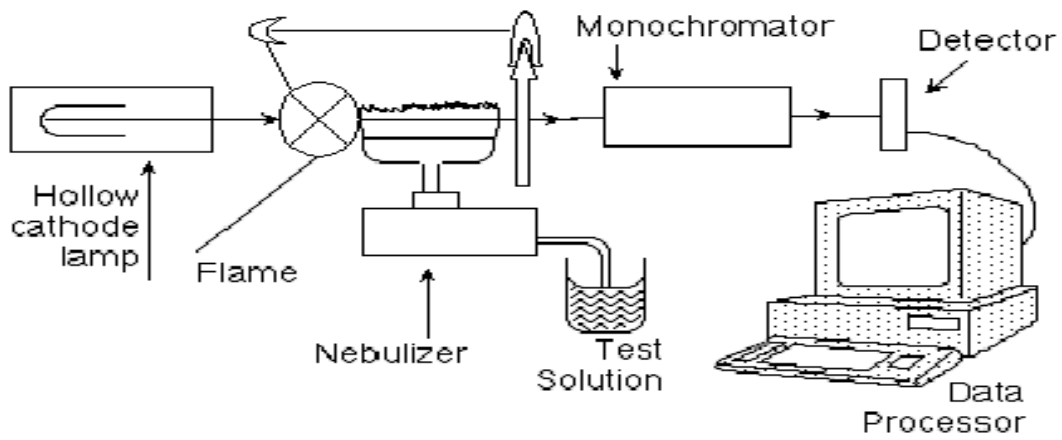
ومن عيوب هذا المطياف أنّ القراءات تتأثر بأيّ أخطاء أو أيّ تذبذب يحدث في مصدر الضوء. وللتغلب على هذا التذبذب في شدة الضوء يتمّ تسخين مصباح الكاثود قبل بدء القياسات ولكن ذلك يؤثر أيضاً في العمر الافتراضي لمصباح الكاثود (الشكل 4)



الشكل (4): مطياف الامتصاص الذري أحادي الحزمة الضوئية

## 2- جهاز الامتصاص الذري ثنائي الحزمة الضوئية Double beam AAS

تعتمد القياسات في جهاز الامتصاص الذري ثنائي الحزمة الضوئية على أنَّ الأشعة الناتجة من مصدر الضوء تنقسم الى جزئين ، جزءً من الشعاع يمرُّ على العينة في اللهب sample beam ، وجزءً آخر من الشعاع يدور حول اللهب و لا يمرُّ به Reference beam ويستخدم هذا الشعاع المرجع كدليل على شدة مصدر الضوء (الشكل 5).



الشكل (5): مطياف الامتصاص الذري ثنائي الحزمة الضوئية

ويتميز مطياف الامتصاص الذري ثنائي الحزمة عن المطياف أحادي الحزمة الضوئية فيما يلي:

أنَّ القراءة الناتجة في حالة الجهاز ثنائي الحزمة الضوئية double beam عبارة عن نسبة بين شدة الشعاع الذي يمرُّ على العينة sample beam والشعاع المرجع reference beam وذلك يعني أنَّ التذبذب في شدة مصدر الضوء لا يؤثر في القراءات في أجهزة double beam . بينما في حالة مطياف أحادي الحزمة الضوئية single beam فإنَّ القراءة تعطي شدة الشعاع المنفرد والتي تتأثر بأيّ تذبذب في مصدر الضوء.

وتمتاز الأجهزة ذات النظام الثنائي أيضا بأنّها أكثر دقةً حيث يمكن التخلص من التداخلات الطيفية عن طريق إضافة كمية مناسبة من المواد المتداخلة في كلا الوعائين.

إنَّ صفر الجهاز والذي نضبط عليه قراءة الشاهد blank يكون أكثر ثباتاً ، وذلك لأنَّ التذبذب في شدة مصدر الضوء لا يؤثر في القراءات.

لا نحتاج إلى تسخين مصباح الكاثود في أجهزة الامتصاص الذري ثنائي الحزمة الضوئية قبل بدء القياسات كما يحدث في المطياف الأحادي الحزمة مما يطيل من العمر الافتراضي لها.

## 4-5- مكونات مطياف الامتصاص الذري:

يتكون مطياف الامتصاص الذري للعناصر من الوحدات الأساسية التالية:

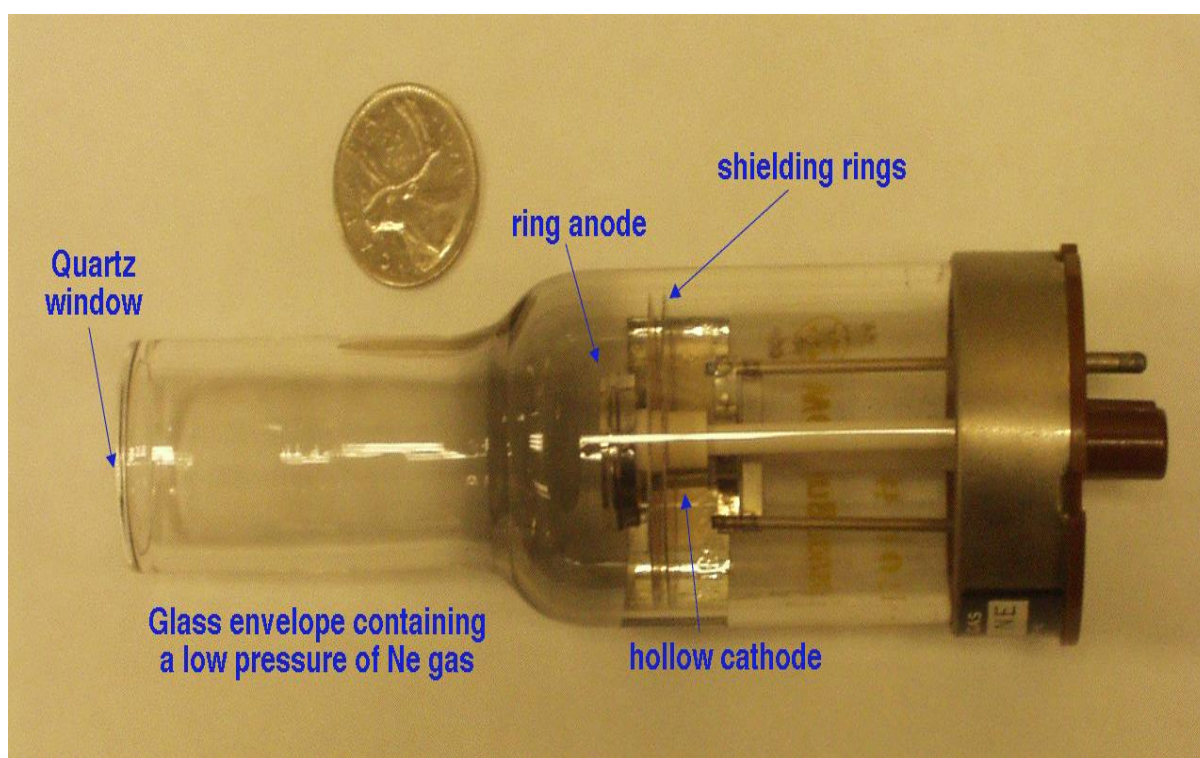
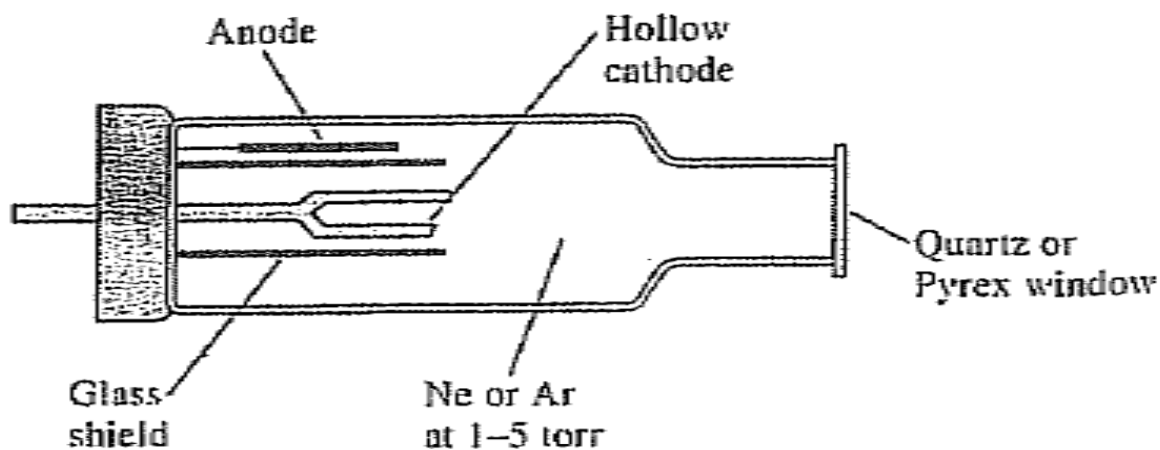
مصدر الضوء - حجرة العينة - الموقد - اللهب - قاطع الضوء - ناخب الأطوال الموجية - كاشف.

### 1- مصدر الضوء Light Source

مصدر الضوء في مطياف الامتصاص الذري هو مصباح الكاثود الأجوف Hollow Cathode Lamp ، وهي تعطي طيفاً في المدى 190 – 800 nm ، كما أنَّ كل عنصر له مصباح خاص به تمثل مصدر للضوء ، ويشع مصدر الضوء الطيف الذري للعنصر المراد تقديره ويُسمَّى مصدر الضوء باسم العنصر نفسه ، أي مصباح الرصاص يستخدم لتقدير عنصر الرصاص. ومصباح النحاس تستخدم لتقدير عنصر النحاس وهكذا.

ويتكون مصباح الكاثود - كما هو موضحُ بالرسم (الشكل 6) - من أنبوبة زجاجية مفرغة تحت ضغط يصل إلى 2 mm Hg ، وهذه الأنبوبة تُملأ بغاز خامل مثل النيون أو الأرجون ، ويوجد في أحد طرفيها نافذة يمرُّ منها الضوء وعند الطرف الآخر يوصل التيار الكهربائي حيث ينتهي هذا الطرف بسلكين من التنغستين أحدهما يعمل أنود والآخر يعمل كاثود وهو متصل بأسطوانة مفرغة ومغطاة بطبقة من المعدن (نحاس - قصدير - نيكل أو أي عنصر آخر).

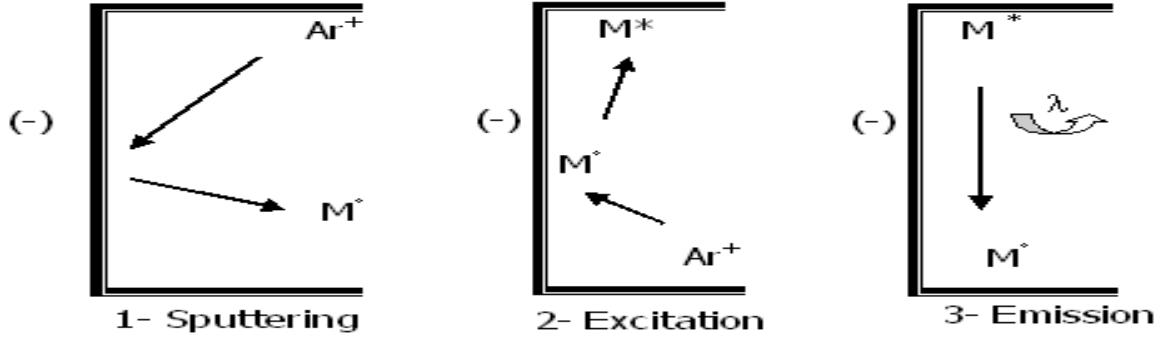




**الشكل (6): مصباح الكاثود الأجوف Hollow Cathode lamp**

ويمكن استخدام مصباح لأكثر من عنصر وتُسمَّى Multi-element lamp ، والمصابيح التي تستخدم لعنصر واحد فقط single element تكون أفضل في الاستخدام لأنها أرخص في الثمن، وإذا تلف المصباح لأي سبب من الأسباب يكون لعنصر واحد فقط مما يسهل شراء غيرها.

ويصدر الضوء من المصباح على ثلاث مراحل كما هو موضح بالشكل (7) وهي :



الشكل (7): مراحل إصدار الضوء

#### أولاً- مرحلة التهيج sputtering :

عند توصيل التيار الكهربائي يحدث فرق في الكمون بين الأنود والكاثود فينتج عنه تأين لبعض جزيئات الغاز الخامل الموجود داخل اللمبة.

#### ثانياً- مرحلة الاثارة excitation :

تنجذب أيونات الغاز الخامل الموجبة إلى سطح الكاثود المحمل بشحنة سالبة وتصطدم به وتنشطر بعض ذرات العنصر التي تعمل كطبقة تغطي سطح الكاثود.

#### ثالثاً- مرحلة الإصدار emission :

بعض ذرات العنصر المنشطرة من سطح الكاثود تكون مثارة وبالتالي تعود تلقائياً إلى حالة الاستقرار ويصدر منها أشعة لها التردد والطول الموجي نفسه الخاص بطيف العنصر المراد قياسه. يمتص جزء من هذه الأشعة عند مرورها على ذرات العنصر في اللهب ويقاس تركيز هذه الذرات بمقدار كمية من الطاقة الممتصة.

## العوامل التي تؤثر في كفاءة تشغيل المصباح:

- يتم تشغيل اللبة باستخدام تيار مباشر DC لايزيد عن (20-30) مللي أمبير ويمكن تشغيل المصباح لمدة 6 أشهر أو لفترة اضاءة اجمالية 5000 ساعة ، وبما أن التشغيل ينتج عنه ازالة أو تآكل جزء من الكاثود ، فإن المصباح يستهلك بعد فترة ، ويتوقف معدل استهلاك المهبط على مقدار شدة التيار المستخدم وعلى نوع العنصر، حيث إن العناصر الطيارة يكون فيها استهلاك المهبط بمعدل أعلى.

- عدم تشغيل المصباح لفترات طويلة يؤدي الى تلفها ، لأنه يحدث ادمصاص لجزيئات الغاز على الجدار الداخلي الخاص بالمصباح ، وبالتالي لا يحدث تأين لغاز الأرجون أو النيون المالى عند التشغيل.

## 2- حجرة العينة Sample compartment

يتم تقدير العنصر في صورة بخار ذري ، ليحدث للعينة إرجاع فتصبح جسيمات ذرية متعادلة ثم تتبخر وتتفرق في حزمة الأشعة.

وتتكون حجرة العينة من المرذاذ (بخاخ) ، وموقد ، ولهب .

## 3- المرذاذ Nebulizer :

وظيفة المرذاذ nebulizer هي سحب محلول العنصر المطلوب تقديره وتحويله إلى رذاذ دقيق، ويمكن أن يسحب حجم من العينة حوالي ml/min (3-4) مما يجعل الاستجابة سريعة وتظهر القراءة بعد ثانية واحدة فقط من عملية السحب .

ويصنع المرذاذ من مادة غير قابلة للتآكل حيث إن العينات تحتوي على أحماض ناتجة عن عملية الهضم وكذلك أحماض مستخدمة في تمديد العينات واذابتها ، ويتم سحب العينات خلال أنبوبة شعرية توضع في المحلول تحت تأثير ضغط الهواء الى داخل غرفة خلط الغازات بالموقد وتكون العينة في صورة رذاذ دقيق ويصرف بقية الرذاذ المتبقي الى الخارج من فتحة أسفل المرذاذ nebulizer أو يتم تكسيدها الى حبيبات أدق لزيادة حجم العينة المستخدمة في القياس التي لا تزيد عن 10% من الكمية المستخدمة من العينة.

ومن أهم عيوب المرذاذ حدوث انسداد في الأنبوبة الشعرية بسبب وجود أي راسب في العينة، لذلك يجب الترشيح والتأكد من تجانس العينة.

#### 4- الموقد burner :

ويوجد نوعان من الموقد Burner وهما:

#### الموقد ذو المزج المبكر Pre-mix type

لقد تم التكلم عن ذلك بالفصل السابق.

#### الموقد ذو الاختلاط المتأخر non-premixed burner

لا يختلط فيه الغاز المؤكسد بغاز الوقود إلا عند قاعدة اللهب . حيث يتسرب كل غاز على حده وفي انبوبة منفصلة ويلتقيان عند قاعدة اللهب يستعمل فقط مع طريقة الاصدار الذري . ويكون اللهب الناتج عن الموقد ذو الاختلاط المبكر أكثر هدوءً وتجانساً من ذلك الناتج عن الموقد ذو الاختلاط المتأخر. ولذلك يُعدُّ النوع الأول الأكثر استخداماً .

ويتم خلط كل من العينة والوقود والمادة المؤكسدة في النوع الأول - الموقد سابق الخلط - قبل الوصول إلى اللهب في غرفة خلط الغازات ، حيث يتم سحب المحلول داخل المرذاذ ويدفع في صورة رذاذ دقيق في غرفة خلط الغازات التي تحتوي على فتحتين أحدهما يدخل منها الوقود ، والأخرى العامل المؤكسد لحدوث الاشتعال ، ويدفع تيار الغاز حبيبات الرذاذ معه إلى رأس الموقد Burner head فيتم الاشتعال والاحتراق ، ويتم تحويل العنصر إلى ذرات. ويصنع رأس الموقد من مادة غير قابلة للتأكسد في درجات الحرارة العالية.

#### 5- اللهب Flame :

يشترط في أجهزة flame atomic absorption أن تكون حرارة الشعلة 2000 k أو أكثر ولهذا يتم إشعال الغاز مع عامل مؤكسد ، مثل الهواء ، أو أكسيد النتروجين ( $N_2O$ ) ، أو الأكسجين مخلوطاً مع النتروجين أو الأرجون.

ويوجد عدة مخاليط من الغازات تعطي لهباً ذا درجات حرارة مختلفة تناسب وخواص العناصر تحت التقدير للحصول على أعلى حساسية من المحلول المستخدم في القياس (جدول 1) .

جدول (1): الغازات المستخدمة في تكوين اللهب ودرجات الحرارة المقابلة لكل خليط منها.

Fuel gas	Oxidant gas	Temperature
Acetylene	Air	2300 °C
Acetylene	Nitrous oxide	2900 °C
Hydrogen	Air	2200 °C
Hydrogen	Nitrous oxide	2900 °C
Propane	Air	1900 °C
Propane	Nitrous oxide	3000 °C

ويجب مراعاة ضبط سرعة سريان غاز الاشتعال والغاز المؤكسد حيث يكون أحيانا معدل سريان غاز الاشتعال هو الأعلى ، وأحيانا أخرى يكون سريان الغاز المؤكسد هو الأعلى.

ويمكن استخدام الأسيتيلين التجاري كغاز اشتعال Commercial grade acetylene، كما يمكن استخدام الهواء المدفوع من مضخة (الشكل 8) ، أو من خلال أسطوانة بها هواء مضغوط كغاز مؤكسد.



الشكل (8): مضخة دفع الهواء وعدادات ضبط سرعة الغازات

ويُعدُّ مزيج الهواء مع الأسيتيلين Air-Acetylene هو أفضل أنواع المزائج حيث يعطي درجة حرارة لهب مناسبة لتقدير حوالي 39 عنصر .

عند استخدام غاز الأسيتيلين كوقود في جهاز طيف الامتصاص الذري يجب مراعاة ما يلي:

-عدم انخفاض المخزون في أسطوانة غاز الأسيتيلين عن 5 Kg / cm<sup>2</sup> وبخاصة إذا استخدم غاز الأسيتيلين التجاري المستخدم في اللحام. لأنَّه غالباً يكون مخلوطاً بالأسيتون ، مما يقلل من دقة النتائج ، فعند انخفاض الضغط يخرج الأسيتون مخلوطاً مع الأسيتيلين ، وبالتالي يؤثر الأسيتون في بعض الوصلات في الجهاز والمصنوعة من المطاط .

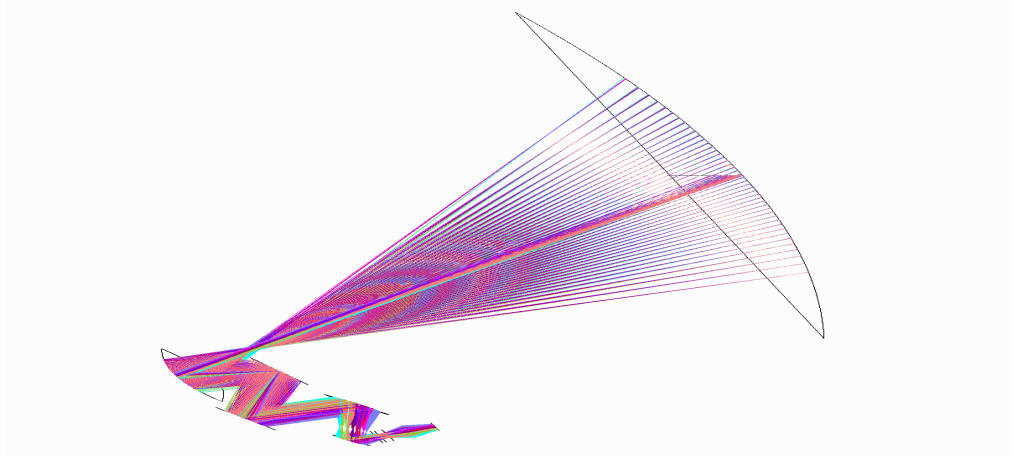
-عدم زيادة ضغط غاز الأسيتيلين الخارج من الاسطوانة عن 1 Kg/cm<sup>2</sup> حتى لا يحدث تحلل للغاز يعقبه انفجار.

يُستخدم مزيج غاز أكسيد النترجين مع الأسيتيلين في تقدير العناصر التي تحتاج الى حرارة عالية مثل الفوسفور والكالسيوم والسيليكون والألمنيوم ، حيث إنَّ هذه العناصر تكون ثابتة عند درجة الحرارة التي يوفرها مزيج الهواء مع الأسيتيلين (2300 °C) ولكن عند رفع درجة الحرارة الى 2900 °C يسهل تفكك ذرات هذه العناصر وتحويلها الى الصورة الذرية المستقرة.

أمَّا تقدير العناصر باستخدام الفرن الكهربائي فإننا هنا لا نحتاج إلى غاز أسيتيلين أو أكسيد النترجين أو إلى الهواء لأننا لا نحتاج الى لهب ، ولكن نحتاج فقط الى غاز الأرجون لعمليات التبريد حيث إنَّ حرق العينات يتم في الفرن الكهربائي بعد سحبها بطريقة أوتوماتيكية بواسطة auto sampler .

## 6-قاطع الضوء Chopper :

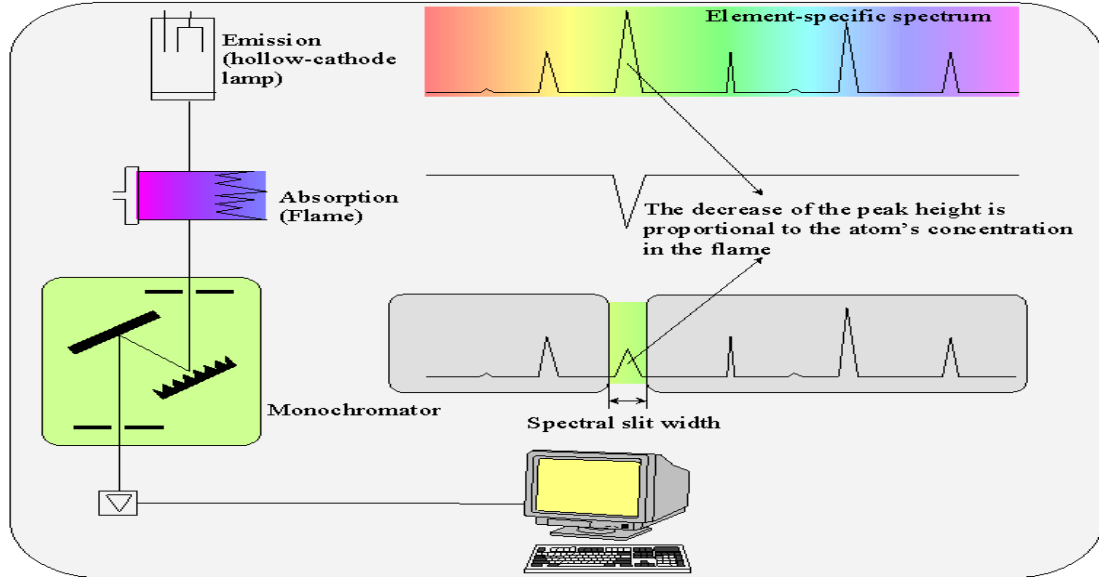
يقوم بالتحكم في مرور الأشعة modulate the radiation source حيث يمنع ثم يسمح بمرور الأشعة الناتجة من مصدر الضوء الى اللهب بسرعة ثابتة على التوالي (switched on and off) ، مما يؤدي إلى تكبير الأشعة الناتجة من مصدر الضوء في فترة السماح بمرور هذه الأشعة وعدم السماح بمرور الضوء الصادر من اللهب في فترة الظلام الشكل (9).



الشكل (9): قاطع الضوء Chopper

## 7- ناخب الأطوال الموجية Monochromators :

يُستخدم مفرق الشبكة في مطياف الامتصاص الذري لتمييز الأطوال الموجية الصادرة من مصدر الضوء والمارة باللهب وذلك للسماح فقط بمرور الأطوال الموجية المطلوبة دون مرور الموجات الأخرى لتصل إلى كاشف الأشعة حيث تدخل الحزمة الضوئية الصادرة من اللبة والمارة باللهب من فتحة دخول مفرق الشبكة فتصل إلى مرآة عاكسة لتعكس الحزمة الضوئية على مفرق الشبكة التي تعمل على تفريق وتمييز الموجات الساقطة عليها ثم تعكسها على مرآة عاكسة أخرى موضوعة بزاوية معينة بحيث تسمح فقط بمرور الأطوال الموجية المرغوب فيها من فتحة الخروج إلى كاشف الأشعة (الشكل 10).



الشكل (10): ناخب الأطوال الموجية في مطياف الامتصاص الذري monochromator

#### 8- كاشف الأشعة Detector

تُستخدم أنابيب تكبير الضوء photomultiplier tube للكشف عن شدة الشعاع الساقط عليها وذلك بتحويلها إلى تيار كهربائي يعتمد في شدته على شدة الضوء الساقط على الخلية الضوئية. ثم يتم تكبير التيار الكهربائي الناتج من الخلية الضوئية ويحول إلى قياسات تدلُّ على مقدار امتصاص العينة من الضوء Absorbance على شاشة رقمية تتراوح قراءتها بين 0.000 – 1.999 على أساس قانون بيير Beer ، وفي الأجهزة الحديثة تحول القراءة مباشرة إلى تركيز العنصر في العينة معبراً عنها بوحدات (ppm) mg/liter.

#### 4-6- التقدير الكمي بواسطة مطياف الامتصاص الذري Quantitative analysis

عندما يمر شعاع ضوئي شدته ( $I^0$ ) على اللهب أثناء احتوائه على العنصر المراد تقديره فإنَّ جزءاً من الشعاع يمتص absorbed وجزءاً آخر يمرُّ transmitted شدته ( $I$ ).



يُعبّر عن الجزء الممتصّ من الشعاع بالنسبة المئوية للامتصاص % Absorption ويمكن التعبير عن ذلك رياضياً باستخدام قانون بيير - لامبرت Lambert Beer's law التالي :

$$A = \text{Log } (I^{\circ} / I) = -\text{Log } T = \text{Log}(1/T)$$

$$= \text{Log } 100 / T\% = \text{Log } 100 - \text{Log } T\%$$

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

حيث : A - تعبر عن الامتصاص

$I^{\circ}$  - شدة الشعاع الساقط من مصدر الضوء

I - شدة الشعاع النافذ إلى أنابيب تكبير الفوتونات

T - النفوذية

$$A = \epsilon l C$$

حيث :  $\epsilon$  - معامل الامتصاص ويتوقف على نوع العنصر المراد تقديره.

L - طول مسار الضوء في اللهب ( flame )

C - تركيز العنصر.

يمكن تمثيل العلاقة بين الامتصاص وتركيز العنصر المراد تقديره في صورة معادلة خط مستقيم ورسمها بيانياً (الشكل 11).

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

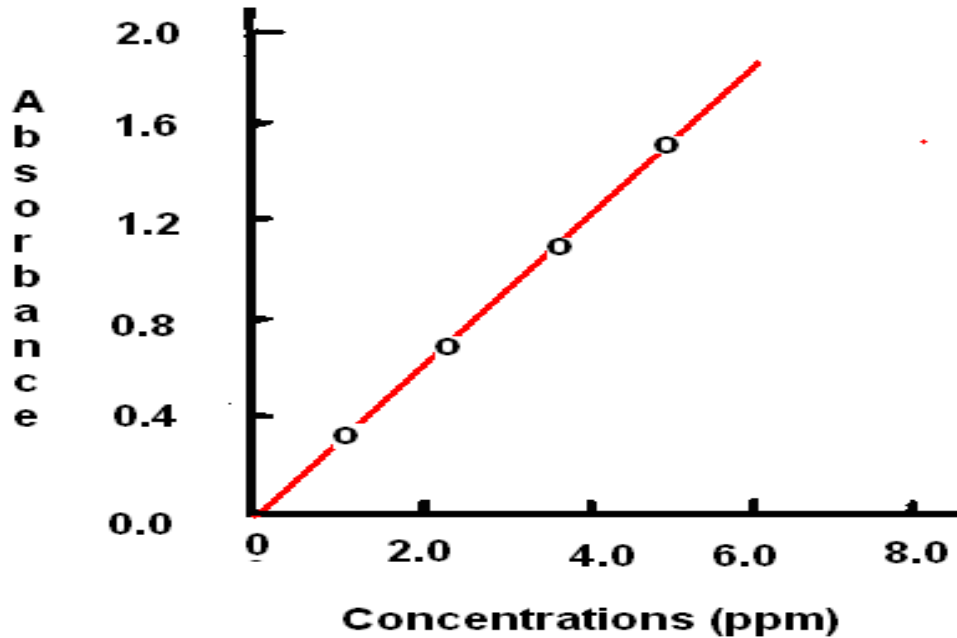
وعندما يحدث امتصاص كامل لشدة الضوء الساقط فإنّ النفوذية تكون صفراً

$$\text{Log } T\% = \text{zero}$$

$$A = 2 - \text{Log zero}$$

$$A = 2$$

حيث تُمثل A على محور العينات بحدّ أقصى 2 أي عندما يحدث امتصاص كامل للضوء الساقط ، وتُمثل C على محور السينات ويعبر عن التراكيز المختلفة للعنصر المراد قياسه بوحدات ppm . ويجب أن تقع القراءات في خط مستقيم حتى ينطبق عليها صورة معادلة الخط المستقيم.



الشكل (11): العلاقة بين الامتصاص و تركيز العنصر المراد تقديره

#### 1-6-4- الحساسية Sensitivity

هي تركيز العنصر المراد تقديره في المحلول بوحدات (mg / L) والذي يمتص ما يوازي 1% من الأشعة الآتية (أي عند T%=99%) من منبع الضوء الخاص بالعنصر. أو هي تركيز العنصر (mg / L) الذي يعطي امتصاصية تساوي 0.0044 تبعاً لقانون Lambert – Beer:

$$A = \text{Log } 100 - \text{Log } T\%$$

$$A = \text{Log } 100 - \text{Log } 99 = 2 - 1.9956 = 0.0044$$

وفي النهاية يمكن القول إنّ الحساسية sensitivity هي التركيز الذي يقابل امتصاصية قدرها 0.0044 أو نسبة مئوية للامتصاص قدرها 1 % من الشعاع الوارد.

#### 2-6-4- حد الكشف Detection Limit

هو أصغر تركيز من العنصر يمكن كشفه بمستوى ثقة confidence level قدره 95% أو هو أصغر تركيز يعطي إشارة مميزة عن الـ back ground noise تعادل ضعف قيمة تقلبات قراءة الشاهد على الجهاز (signal to noise ratio).

أو هي تركيز العنصر الذي يعطي امتصاصية تساوي مثلي قيمة الانحراف القياسي لسلسلة من القياسات عند مستوى ثقة 95%.

#### 3-6-4- تحضير المحاليل القياسية Preparation of standard solution

يتم التحضير باستخدام معادن عالية النقاوة أو أكاسيدها أو أملاح المعادن النقية باستخدام ماء مقطر منزوع الأيونات وحمض الآزوت أو حمض كلور الماء بعد تقطيرها وينصح بتجنب حمض الكبريت والفوسفور. وعموماً تُستخدم الآن حموض عالية النقاوة دون الحاجة إلى تقطيرها.

يتم تحضير تركيز 1000 ppm من العنصر المراد تحليله ، ويمكن استخدام المحاليل القياسية المحضرة تجارياً .

يتم تجهيز محاليل قياسية للمعايرة Calibration standards بتمديد تركيز المعدن الأصلي عند وقت التحليل ويجب أن يتم ذلك عند كل تحليل ويهمل ما يتبقى من تلك المحاليل الممددة للمعايرة ولا تستخدم في المرة التالية للتحليل.

يجب تحضير محلول الشاهد blank solution وعلى الأقل أربعة تراكيز متدرجة التمديد في المدى المناسب للقياس وهو المدى الخطي أي الذي يكون فيه علاقة طردية بين التركيز والامتصاصية.

**مثال: لتحضير محلول قياسي من الكالسيوم في المدى المسموح به لقراءات الجهاز.**

يُستخدم ملح كربونات الكالسيوم ويذاب في أقل كمية من حمض HCl لتحضير تركيز 1000 ppm على أساس الكالسيوم فيلزم 2.5 g من كربونات الكالسيوم نحلها في ليتر واحد من الماء المقطر.

ولتحضير محلول بتركيز (10ppm) من الكالسيوم في حجم (500 ml) نطبق العلاقة التالية :

$$1000 \text{ ppm} \times V_{\text{ml}} = 10 \text{ ppm} \times 500 \text{ ml}$$

$$V_{\text{ml}} = 5 \text{ ml}$$

أي يُؤخذ (5 ml) وتُمدد الى (500 ml) لتعطي (10 ppm) ، ثمَّ نحضّر منها سلسلة التراكيز المطلوبة وهي : (1 , 2 , 4 , 5 ppm) في (100 ml) .

وكلُّ عنصرٍ من العناصر له مدى من التراكيز التي تكون فيها الاستجابة خطية في حالة القياس بطريقة اللهب وفي حالة القياس بالأفران الكهربائية وكذلك حدود التعيين تختلف في كلِّ طريقة (جدول 2) .

جدول (2): الحساسية وحدود التقدير للعناصر باستخدام جهاز طيف الامتصاص الذري.

Metal	Flame technique			Furnace technique	
	Det. Limit mg/L (ppm)	Sensit. mg/L (ppm)	Optimum Concentration range mg/L (ppm)	Det. Limit µg/L (ppb)	Optimum Concentration range µg/L(ppb)
Al	0.1	1	5 - 50	3	20 - 200
Sb	0.2	0.5	1 - 40	3	20 - 300
Ba	0.1	0.4	1 - 20	2	10 - 200
Cd	0.005	0.025	0.05 - 2	0.1	0.5 - 10
Co	0.05	0.2	0.5 - 5	1	5 - 100
Cu	0.02	0.1	0.2 - 5	1	5 - 100
Fe	0.03	0.12	0.3 - 5	1	5 - 100
Pb	0.1	0.5	1 - 20	1	5 - 100
Mg	0.001	0.007	0.02 - 0.5	-	-
Mn	0.01	0.05	0.1 - 3	0.2	1 - 30
Hg	0.0002	-	0.00 02 - 0.01	-	-
Ni	0.04	0.15	0.3 - 5	1	5 - 50
K	0.01	0.04	0.1 - 2	-	-
Se	0.002	-	0.00 2 - 0.02	2	5 - 100
Ag	0.01	0.06	0.1 - 4	0.2	1 - 25
Na	0.002	0.015	0.03 - 1	-	-
Sn	0.08	4	10 - 300	5	20 - 300
Zn	0.005	0.02	0.05 - 1	0.05	0.2 - 4

## 4-6-4- خطوات العمل العامة General Procedure

نختار مصباح الكاثود المناسب للعنصر المطلوب تقديره.

يسخن المصباح على الأقل 15 دقيقة في حالة الأجهزة أحادية الحزمة أو يمكن استخدامها مباشرة في حالة أجهزة ثنائية الحزمة.

يتم ضبط الجهاز بتحديد طول الموجة المستخدم وتحديد اتساع الفتحة التي تخرج منها حزمة الأشعة وضبط شدة التيار للمصباح على حسب توصيات الشركة المصنعة للمصباح.

ضبط سرعة سريان الغاز في الموقد والمرذاذ لكي نحصل على أعلى نسبة امتصاص مع ثبات القراءات.

نرسم المنحنى القياسي calibration curve الذي يربط العلاقة بين التركيز والامتصاصية باستخدام المحاليل القياسية.

يتم قياس العينة وتعيين تركيزها مع إدخال المحاليل القياسية للتعيين بعد كل عدد من العينات للتأكد من ثبات الجهاز.

## 4-6-5- تجهيز العينات للتحليل بواسطة مطياف الامتصاص الذري :

عند تقدير التراكيز الضئيلة من المعادن فإنه يجب الحذر من حدوث تلوث للعينات أو حدوث فقد في العينات، ولذلك فإن جمع العينات ومعاملتها قبل التقدير غاية في الأهمية وتحتاج إلى دقة عالية.

عند تقدير مكونات ذائبة في العينة فإنه يجب ترشيح العينة بواسطة مرشح دقيق 0.45  $\mu$  membrane filter بعد جمع العينات مباشرة ثم تحميض الرشاحة بواسطة محلول حمض الآزوت : الماء (1:1) حتى الوصول إلى رقم الحموضة  $\text{pH} < 2$  .

وعادة يكفي إضافة 3 ml من محلول حمض الآزوت : الماء (1:1) لكل لتر من العينة وذلك يكون كافياً لحفظ العينات وإذا تكون أي راسب بعد التحميض فإنه يجب إجراء عملية تهضيم للعينات.

عند تقدير معادن معلقة في العينات فإنه يجب أخذ حجم معلوم من العينة قبل إضافة أي شيء إليها ونرشحها ونأخذ الراسب المتبقي على المرشح ونجري له عملية تهضيم

.

عند تقدير عينات صلبة مثل الخضروات أو الفواكه أو الحبوب أو غيرها يجب هرسها أو طحنها وتجفيفها في فرن كهربائي عند درجة  $150^{\circ}\text{C}$  لمدة 24 ساعة ثم إجراء عملية الإذابة بالحمض.

الفصل الخامس

## Chapter 5

مطيافية الأشعة تحت الحمراء

***Infra-Red Spectroscopy***

تحليل آلي

أ.د. جمال محفوض



## الفصل الخامس مطيافية الأشعة تحت الحمراء

### *Infra-Red Spectroscopy*

#### 1-5- المبادئ النظرية: Theoretical principles

تُقسم منطقة الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مناطق رئيسة كما هو مبين في الجدول (1) وهي:

- الأشعة تحت الحمراء القريبة Near IR وتتراوح بين  $4000 - 12500 \text{ cm}^{-1}$ .
- الأشعة تحت الحمراء الوسطى Mid IR وتتراوح بين  $200 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ .
- الأشعة تحت الحمراء البعيدة Far IR وتتراوح بين  $10 - 200 \text{ cm}^{-1}$ .

الجدول (1) يبين الطاقة والطول الموجي والعدد الموجي لأقسام IR

Ranges	Far infrared	Middle infrared	Near infrared
Wavelength range	50–1000 $\mu\text{m}$	2.5–50 $\mu\text{m}$	0.8–2.5 $\mu\text{m}$
Wave number range	200–10 $\text{cm}^{-1}$	4000–200 $\text{cm}^{-1}$	12 500–4000
Energy range	0.025–0.0012 eV	0.5–0.025 eV	1.55–0.5 eV

$$\text{\AA} = \text{angstrom} = 10^{-10} \text{ meter} = 10^{-8} \text{ centimeter} = 10^{-4} \text{ micrometer}$$

$$\text{nm} = \text{nanometer} = 10^{-9} \text{ meter} = 10 \text{ angstroms} = 10^{-3} \text{ micrometer}$$

$$\mu\text{m} = \text{micrometer} = 10^{-6} \text{ meter} = 10^4 \text{ angstroms}$$

$$1\text{\AA} = 10^{-1} \text{ nm} = 10^{-4} \mu\text{m} = 10^{-7} \text{ mm} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m}$$

إنَّ طاقة الأشعة تحت الحمراء غير كافية لحدوث الانتقالات الإلكترونية كما هو الحال في حالة أشعة ما فوق البنفسجي أو المرئي وإنما يحدث اهتزاز للجزيئات والشكل (1) يبين تأثر جزيء مكون من ثلاث ذرات لجميع المجالات من الإشعاع .

يُقاس في مطيافية الـ IR العدد الموجي بدلاً من الطول الموجي ويُقَدَّر بوحدة  $\text{cm}^{-1}$  وعند حصول المحلل الكيميائي على معلومات بدلالة الطول الموجي يجب تحويلها إلى العدد الموجي.

وتُعطى العلاقة بين الطاقة  $E$  والتردد  $\nu$  بالعلاقة:

$$E = h \nu$$

حيث:  $h$  يمثل ثابت بلانك وقيمته:

$$6.62 \cdot 10^{-27} \text{ erg. Sec. Molecule}^{-1} \text{ أو}$$

$$6.62 \cdot 10^{-34} \text{ joule. Sec. Molecule}^{-1}$$

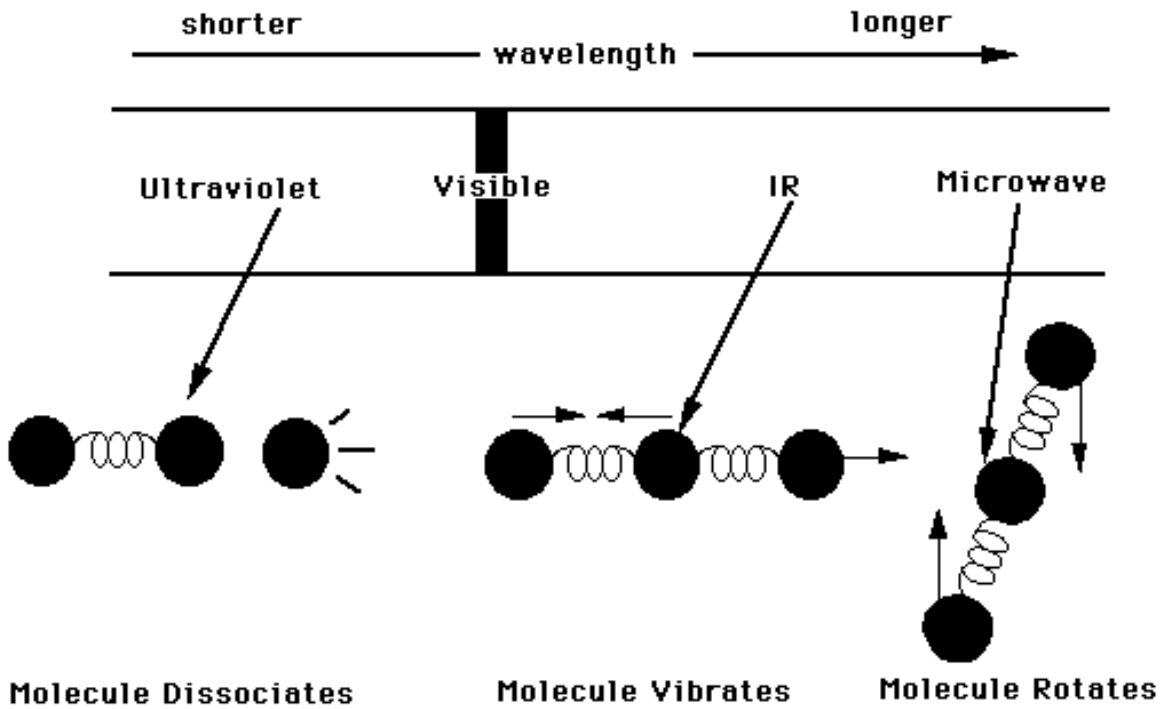
وتُعطى العلاقة بين الطول الموجي  $\lambda$  والتردد  $\nu$  بالعلاقة

$$C = \nu \lambda$$

حيث إن  $C$  سرعة الضوء في الفراغ وتعادل  $3 \cdot 10^8 \text{ m. sec}^{-1}$

$$\bar{\nu} = 1 / \lambda = \nu / c$$

العدد الموجي wavenumber ( $\bar{\nu}$ ): ويمثل عدد الأمواج في وحدة الطول ويُقاس بعدد الموجات لكل سنتيمتر  $\text{cm}^{-1}$ .



الشكل (1) يبين تأثير جزيء مكون من ثلاث ذرات لمجالات متعددة الإشعاع.

تتخصص منطقة تحت الحمراء البعيدة بدراسة الحركة الدورانية الصرفة للجزيئات Pure rotation spectroscopy ، وبسبب الصعوبات التقنية والعملية في تشخيص الإشارات الناتجة عند الترددات المنخفضة، فإن منطقة تحت الحمراء البعيدة نادراً ما تُستخدم في مجالات التحاليل الكيميائية. لذلك سيكون أغلب اهتمامنا بمنطقتين تحت الحمراء الوسطى والقريبة. حيث يمكن دراسة الانتقالات الاهتزازية الصرفة Pure vibrational transition إضافة إلى الانتقالات الاهتزازية والدورانية Vibrational and Rotation transition.

وهكذا فإن الجزيئات القادرة على إعطاء طيف في مجال تحت الأحمر هي تلك التي يحدث ضمنها اختلاف في العزم الكهربائي لثنائي القطب وهذا ما يحصل إما في الجزيئات غير المتناظرة التي يكون فيها مركز الشحنات الموجبة والسالبة متميزاً أو التي يسبب فيها الاهتزاز الحاصل حالة غير متناظرة، وفي هذه الحالة فقط يحصل التأثير المتبادل فيما بين الجزيئة والإشعاع الكهرومغناطيسي ونحصل بذلك على طيف المادة، أما الجزيئات التي تحتوي على ذرات متماثلة فإنها غير قادرة على الامتصاص في مجال الأشعة تحت الأحمر ومنها جزيئات  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $Cl_2$ .

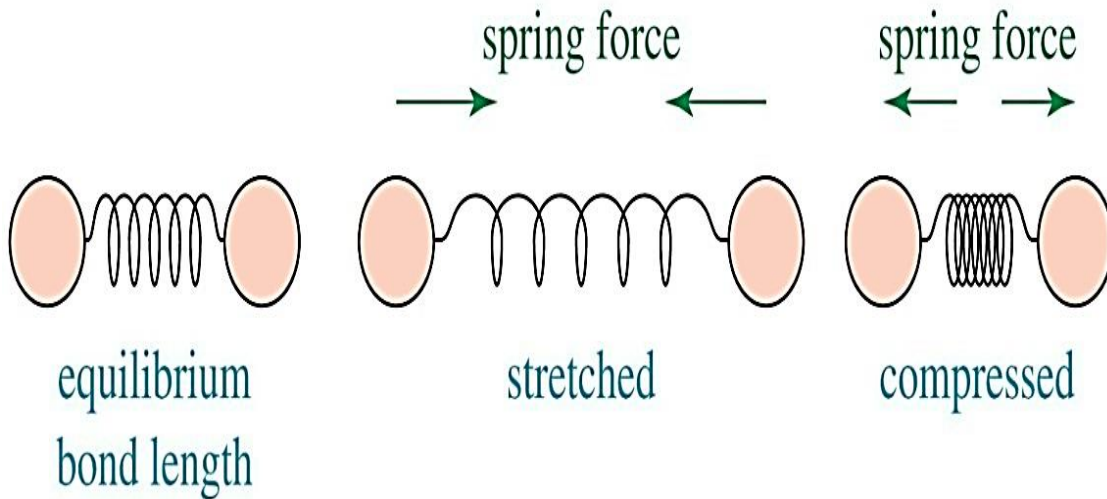
إنَّ الجزيئات المختلفة بكتلتها وقوة روابطها توافق ترددات اهتزاز مختلفة وبالتالي حزم امتصاص مختلفة ومميزة لكلِّ جزيء موزعة على سلم الطيف في المجال تحت الأحمر. أمَّا أنماط الاهتزاز الطبيعية فتقسم إلى قسمين

## 2-5- أنماط الاهتزازات الطبيعية في الطيف تحت الأحمر:

### 1-2-5 اهتزاز الامتطاط : Stretching Vibration

يوافق هذا الاهتزاز امتطاط الرابطة بفعل الطاقة المطبقة، (مثل تطبيق ثقل على نابض فإنَّه يستطيل وبعد زوال هذا الثقل فإنَّه يعود إلى حالته الأولية ) وعند زوال المؤثر فإنَّ الرابطة تعود إلى وضعها الطبيعي محدثةً هزةً بتواتر محدد في اتجاه محور الرابطة، (الشكل 2 ) حيث يكون لتواتر الاتزان هذا قيمة مميزة لنوع الرابطة ونوع الذرات المرتبطة. يعطي هذا النوع من الاهتزاز أربعة أنواع رئيسة من الروابط:

- 1- روابط هيدروجينية بسيطة حيث يمكن أن تكون كربون - هيدروجين  $C-H$  ، أو آزوت - هيدروجين  $N-H$  ، أو أكسجين - هيدروجين  $O-H$  .
- 2- روابط بسيطة غير هيدروجينية مثل  $C-O$  ،  $C-C$  .
- 3- روابط مضاعفة مثل  $C=N$  ، أو  $C=S$  ، أو  $C=O$  ، أو  $C=C$  .
- 5- روابط ثلاثية مثل  $C\equiv C$  ، أو  $C\equiv N$  .



الشكل (2) يوضح الامتطاط الحاصل نتيجة تطبيق قوة على نابض

## 2-2-5 اهتزاز التشوه: Deformation Vibration

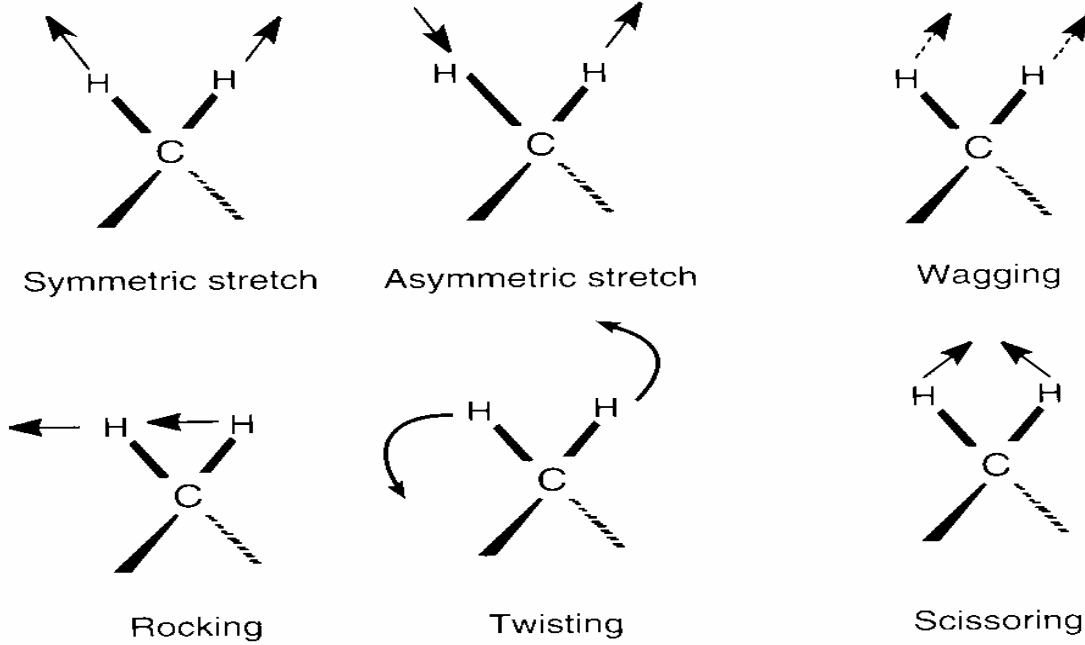
تهتز في هذه الحالة الذرات بشكل عمودي على محور الرابطة حيث تنتقل الذرات بشكل متناوبٍ مسببةً تغيراً في زاوية الترابط، وتُعطى عدد القمم الامتصاصية  $n$  للجزيئة في الطيف تحت الأحمر بالعلاقة:

$$n = 3N - 6$$

حيث تمثل  $N$  عدد الذرات في الجزيئة.

أمّا المجموعة الوظيفية الواحدة والحاوية على عددٍ كبيرٍ من الذرات فهي قادرةٌ على إعطاء عدة أشكال من الاهتزازات كما هو موضَّح في الشكل (3) والذي يُبين أنواع الاهتزازات في زمرة الميثيل وهي عبارة عن :

( امتطاط متناظر، امتطاط غير متناظر، امتطاط انزياحي، امتطاط تأرجحي، امتطاط التوائي، امتطاط مقصي )



الشكل (3) والذي يبين أنواع الاهتزازات في زمرة الميثيل

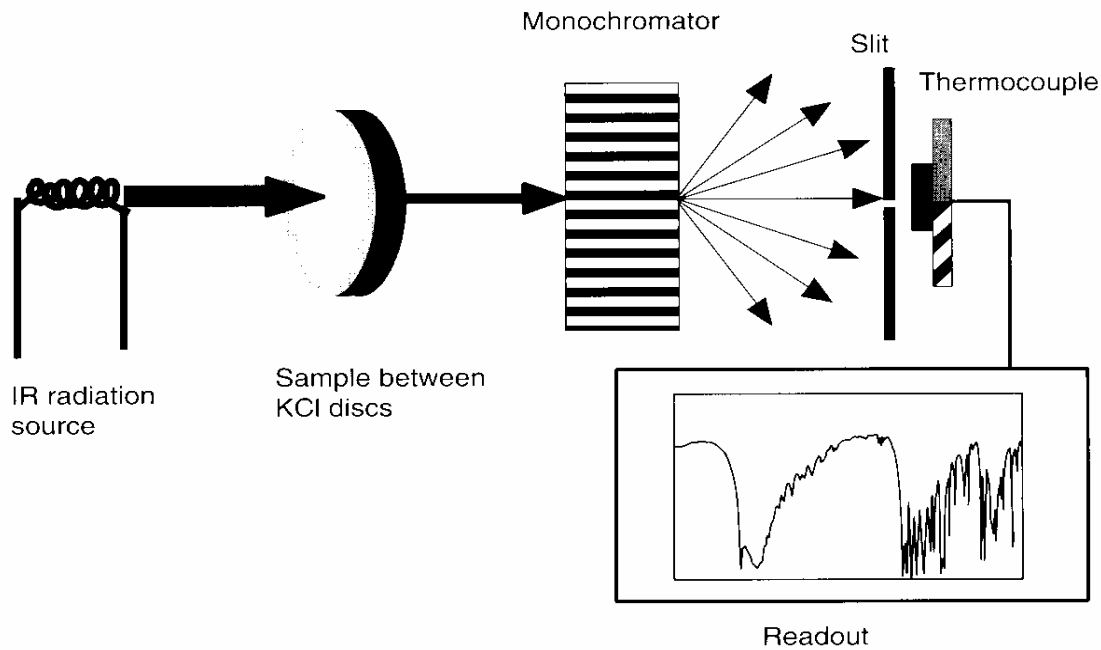
## 3-5- أجهزة مطيافية تحت الحمراء Infra-Red Apparatus

يتألف جهاز تحت الأحمر الكلاسيكي (الشكل 4) من الأجزاء الرئيسة التالية:

### 1-3-5- مصدر الإشعاع: Radiation Source

تختلف مصادر الإشعاع في مجال تحت الأحمر عن مثيلاتها في المجال المرئي وفوق البنفسجي، وهناك مصدران للإشعاع الأول سلك نرنست المتوهج Nernst glower وهو عبارة عن أكاسيد العناصر القلوية الترابية المسخنة كهربائياً والثاني هو سلك غلوبار Globar .

أما أجهزة تحت الأحمر بتحويل فورية (FT-IR) Fourier Transform Infra-Red Apparatus تعمل بالمبدأ نفسه ما عدا صفة واحدة وهي أنه تمّ استبدال الناخب أحادي اللون بجهاز تداخل من أجل انتزاع الطيف من سلسلة ترددات متداخلة والذي يعتبر بذلك ذو حساسية عالية.



الشكل (4) مخطط توضيحي لجهاز تحت الأحمر الكلاسيكي

### 2-3-5- ناخب الضوء أحادي اللون : Monochromator

يُستخدم محلل الضوء مثل الموشور لإعطاء شعاع أحادي اللون ويصنع الموشور Monochromatic radiation عادةً من مادة شفافة لمجال تحت الأحمر مثل كلوريد الصوديوم الذي يغطي مجالاً واسعاً للطيف.

### 3-3-5- خلايا القياس: Cells

تختلف خلايا القياس في مطيافية الـ IR باختلاف الحالة الفيزيائية للمادة. ففي حالة رسم الطيف للمادة المدروسة وهي بالحالة الصلبة حيث لا نتمكن من إذابة المادة في مذيب مناسب فإننا نستخدم قرصاً من بروميد البوتاسيوم، حيث يمزج 1mg من المادة المدروسة مع حوالي 100mg من بروميد البوتاسيوم، ثمّ يضغط بحدود 40 طناً لكلّ إنش مربع، فنحصل بذلك على قرص للمادة المدروسة والتي يقاس طيفها.

أمّا في حالة رسم طيف IR لمادة سائلة فإننا نستخدم عادةً خلايا شفافيتها عالية لطيف تحت الأحمر، وتكون سماكة طبقة 0.01 ملم.

وتقاس العينات الغازية وذلك باستخدام خلايا خاصة أسطوانية الشكل من الزجاج وطولها بحدود من 5 - 10 سم وتكون الخلية مغلقة ويدخل الغاز من خلال صمامات وذلك بتطبيق ضغطاً جزئياً بحدود 50 ملم زئبق.

### 4-3-5- المكشاف: Detector

تعتمد المكشافات في مجال تحت الأحمر على دراسة تأثيرين الأول هو قياس تأثيرات درجات الحرارة، ويُستخدم في هذه الحالة المزدوجة الحرارية Thermocouple أو الكاشف الذي يعتمد على قياس تغيرات التأثيرات الكهربائية الحرارية Pyroelectric effect .

### 4-5- تطبيقات مطيافية تحت الأحمر Infra-Red Applications

#### - التحليل النوعي : Qualitative Analysis

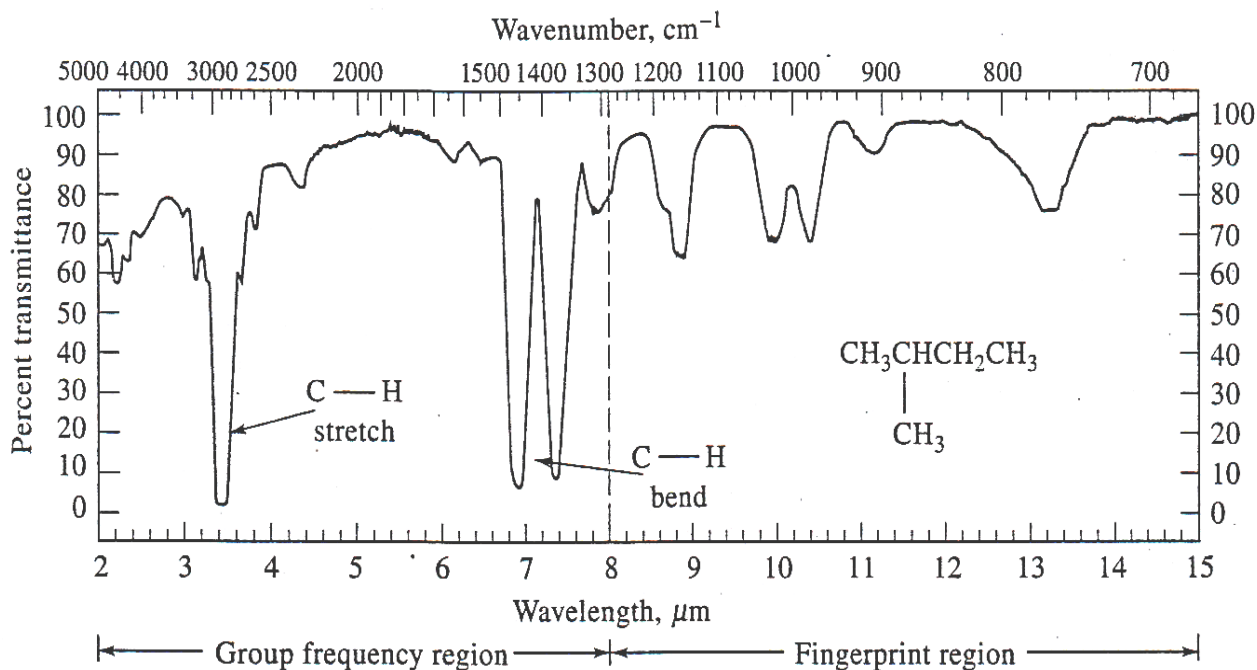
يُعَدُّ طيف IR بقممه العديدة بطاقة شخصية للمركب المدروس، تسمح بتحديد نوعياً بدقة عالية، كما تسمح بتحديد المجموعات الوظيفية الموجودة في هذا المركب، يُوضّح الجدول (2) أماكن توضع القمم الموافقة للامتصاصية العظمى لبعض المجموعات الوظيفية .

تتضمن مقارنة الطيف لمادة غير معروفة مع طيوف لمركبات نقية والتي تحتوي ذات الزمر الوظيفية. حيث يكون مجال البصمة الواقع ما بين  $1200\text{cm}^{-1}$  ( $600\text{cm}^{-1}$  - ) مفيداً بشكل أساسي لأن الاختلافات الصغيرة في البنية وبنية الجزيء يسبب تغيرات كبيرة في ظهور أماكن توضع امتصاص العصابات في هذا المجال وبالتالي وجود تطابق كامل بين اثنين من الطيوف في مجال البصمة يشكل دليلاً شبه مؤكد على أن المركبين متطابقان في البنية. وغالباً ما يحتوي الجهاز على مكتبة الكترونية تتضمن آلاف من الأطياف لمواد نقية حيث تستخدم لتحديد هوية المكب المجهول لاحظ الشكل (7).

## الجدول (2) الأطوال الموجية والعدد الموجي لبعض المجموعات الوظيفية

Some Characteristic Infrared Absorption Peaks			
	Functional Group	Absorption Peaks	
		Wavenumber, $\text{cm}^{-1}$	Wavelength, $\mu\text{m}$
O—H	Aliphatic and aromatic	3600–3000	2.8–3.3
NH <sub>2</sub>	Also secondary and tertiary	3600–3100	2.8–3.2
C—H	Aromatic	3150–3000	3.2–3.3
C—H	Aliphatic	3000–2850	3.3–3.5
C≡N	Nitrile	2400–2200	4.2–4.6
C≡C—	Alkyne	2260–2100	4.4–4.8
COOR	Ester	1750–1700	5.7–5.9
COOH	Carboxylic acid	1740–1670	5.7–6.0
C=O	Aldehydes and ketones	1740–1660	5.7–6.0
CONH <sub>2</sub>	Amides	1720–1640	5.8–6.1
C=C—	Alkene	1670–1610	6.0–6.2
$\phi$ —O—R	Aromatic	1300–1180	7.7–8.5
R—O—R	Aliphatic	1160–1060	8.6–9.4





الشكل ( 7 ) مجال الأشعة تحت الأحمر المتوسط أي المجال الواقع ما بين  $(3600\text{cm}^{-1} - 1250\text{cm}^{-1})$  والمستخدم للتعرف على الزمر الوظيفية الشائعة ومجال البصمة الواقع ما بين  $(1200\text{cm}^{-1} - 600\text{cm}^{-1})$  ويستخدم للتعرف على هيكل المركب.

### - التحليل الكمي: Quantitative Analysis

قليلاً ما تستخدم مطيافية تحت الأحمر لإجراء التحديد الكمي ويتم ذلك بقياس الامتصاص وفقاً لقانون لامبيرت - ببيير كما هو الحال في المجالين فوق البنفسجي أو المرئي.

$$A = \epsilon l C$$

بعد معرفة الثوابت الموافقة كسماعة طبقة النفوذ ومعامل الامتصاص الجزيئي. يمكن إجراء التحديد الكمي عند أطوال موجية انتقائية توافق إحدى قمم الامتصاص باستعمال شاهد معلوم التركيز أو الكمية أو برسم مجموعة من التراكيز العيارية ورسم المنحني العياري الموافق، حيث نستنتج تركيز العينة من المنحني العياري.

الفصل السادس

Chapter 6

مطيافية الكتلة

Mass Spectroscopy

تحليل آلي

أ.د. جمال محفوض

## الفصل السادس

### مطيافية الكتلة

## Mass Spectroscopy

### 6-1- مقدمة:

في طرائق التحليل الطيفي السابقة ، يُؤدّي امتصاص الأشعة الكهرطيسية إلى انتقال الذرات أو الجزيئات إلى مستويات طاقة مرتفعة ، وتعود الذرات أو الجزيئات إلى حالتها الأصلية بفقدان هذه الطاقة في فترة زمنية صغيرة جداً .

وفي جميع هذه الطرائق لاحظنا في الفصول السابقة أنه لكي يتمّ الانتقال (الامتصاص) يجب أن تكون طاقة الأشعة الكهرطيسية مساوية للفرق في الطاقة بين المستويات التي يحدث بينها الانتقال .

أما في **مطيافية الكتلة** Mass spectrometry يختلف التحليل عن المطيافيات الأخرى حيث تُعرض الجزيئات إلى مصدر طاقة عالي ، بحيث تكون طاقة هذا المصدر أكبر بكثير من الطاقة المناسبة لعملية الانتقالات السابق ذكرها. ويُستخدم لذلك حزمة من الإلكترونات السريعة الحركة ، وتحت هذه الظروف يُؤدّي امتصاص الطاقة إلى انفصال إلكترون أو أكثر من الجزيء أي تحدث عملية تأين ionization للجزيء وتتكون أيونات موجبة positive ions للجزيء الأصلي ، بالإضافة إلى ذلك فإنّ امتصاص الطاقة يُؤدّي إلى تكسير رابطة ضعيفة أو أكثر في الجزيء مما يؤدي إلى تكوين جذور صغيرة تُسمّى شظايا fragments . وبذلك يحتوي المزيج الناتج من معاملة المركب بهذه الطريقة على مجموعة من الأيونات الموجبة تختلف عن بعضها في الكتلة (m) والشحنة (e) charge . ولذلك يتمّ فصل هذه الأيونات على أساس اختلافها في نسبة الكتلة إلى الشحنة  $m/e$  باستخدام مجال مغناطيسي ، أو باستخدام مجال مغناطيسي مزدوج مع مجال كهربائي. وبذلك يتمّ تسجيل نتائج التحليل في صورة طيف كتلي mass spectrum يُوضّح كتلة هذه الأيونات وتركيزها.

وبذلك نجد أنَّ تحليل العينات باستخدام جهاز طيف الكتلة Mass spectrometer يعتمد على عمليتين أساسيتين تحدث للمركب بعد قذفه بحزمة من الإلكترونات هما: التأين ionization والتشظية fragmentation.

**-عملية التأين:** وفيه يحدث فقدان الكترون واحد من الجزيء ، ويتكون ما يُسمَّى بالأيون الجزيئي molecular ion وكتلة هذا الأيون تساوي كتلة الجزيء الأصلي وذلك لأنَّ كتلة الإلكترون الذي فقده ضئيلة جداً لا تؤثر في وزنه الجزيئي.

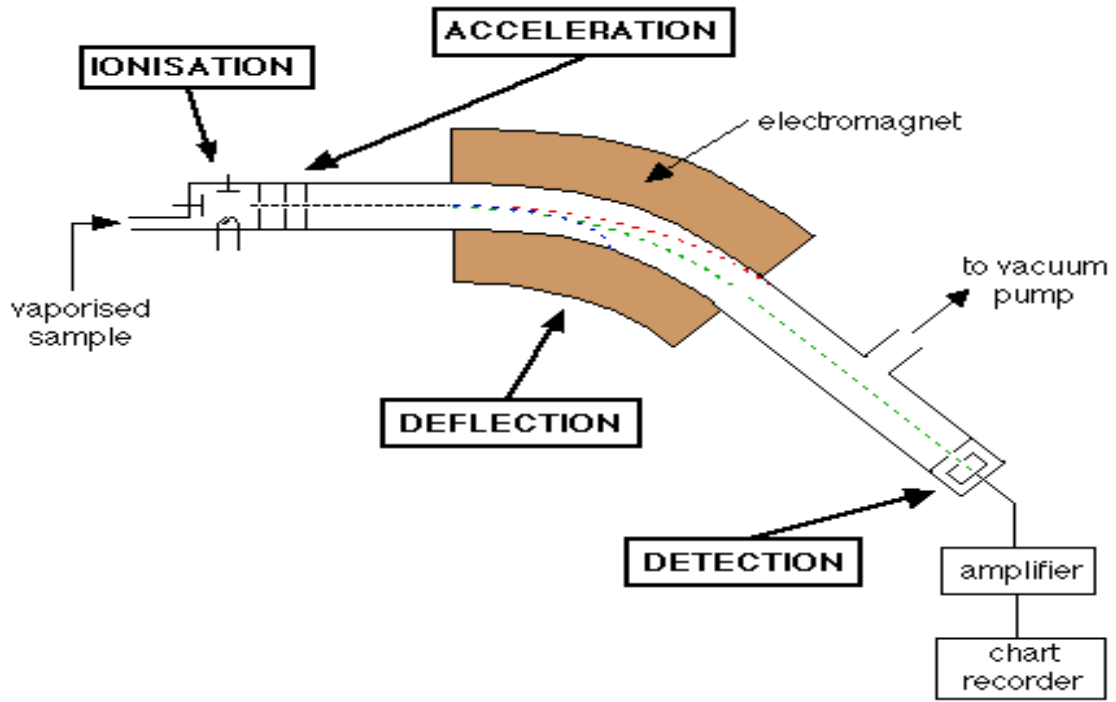
**عملية التشظية:** وفيها يتمُّ تكسير الروابط الضعيفة في الأيون الجزيئي الى شظايا، أو أيونات أصغر في الوزن الجزيئي fragment ions . كما أن كمية المادة المطلوبة للكشف في حدود الميكروغرامات.

## 2-6- مكونات جهاز مطيافية الكتلة:

توجد تصميمات عديدة لأجهزة مطيافية الكتلة ولكنها تشترك جميعها في خمسة مكونات رئيسية وهي:

- 1- وحدة وضع العينة Sample handling system
- 2- حجرة تأين Ionization chamber
- 3- وحدة فصل أو فرز الأيونات Ion analyzer or separator
- 4- وحدة جمع الأيونات وتكبيرها Ion collector & amplifier
- 5- وحدة تسجيل Recorder

كما يحتوي الجهاز على وحدة تفريغ عالية High Vacuum Pump لتفريغ الهواء من وحدة وضع العينة وحتى وحدة التسجيل. ويوضَّح الشكل رقم (1) مخططاً لجهاز مطياف الكتلة .



شكل (1): رسم تخطيطي لمطيافية الكتلة Mass spectrometer

#### 1-2-6- وحدة وضع العينة Sample handling system

يوجد بالجهاز أكثر من منظومة لوضع العينة حتى يمكن تحليل العينات سواءً أكانت غازية أم سائلة أو صلبة.

وفي جميع الحالات تحول المادة إلى الصورة الغازية والتي تنطلق بدورها إلى خزان خاص reservoir سعته خمسة لترات بحيث يكون الضغط في هذا الخزان أعلى مرتين من الضغط في حجرة التأين وذلك لضمان انتقال العينة من وحدة العينة إلى غرفة التأين المفرغة. ولندرس كيفية ادخال المواد ضمن الجهاز:

**المواد الغازية:** تحقن العينات الغازية حجمها في حدود  $0.1 \text{ cm}^3$  بواسطة حاقن دقيق وقد يصل حجمها إلى  $10^{-8} \text{ cm}^3$  حيث يتم تمدد العينات خلال وعاء أو خزان العينة.

**العينات السائلة:** إمّا أن يتم إدخال العينات السائلة بواسطة ماصة صغيرة خلال قرص زجاجي يُسمّى Sintered glass disk ، أو تُحقن خلال حاجز من المطاط والسليكون. وإذا كانت هذه المواد السائلة ودرجة غليانها أقل من  $150^\circ \text{C}$  فإنها سوف تتحول إلى بخار على درجة حرارة الغرفة نتيجة الضغط المنخفض في وعاء العينة.

**العينات الصلبة:** العينات التي تنصهر عند درجة انصهار أقل من درجة حرارة وعاء العينة يمكن إدخالها مباشرة وتسخن العينة بعد ذلك للوصول الى ضغط بخاري مناسب ويكون حجم العينة في حالة المواد الصلبة أو السائلة عدة ملي غرامات وقد يصل إلى ميكروغرامات.

وبصفة عامة نجد أنَّ حجم العينة ودرجة تطايرها ، تتشابه مع تلك المتوفرة في جهاز التحليل الكروماتوغرافي بالغاز. ولهذا يمكن دمج جهازي التحليل الكروماتوغرافي الغازي (GC) وجهاز تحليل الطيف الكتلي (MS) معا ويُسمَّى جهاز GC-MS.

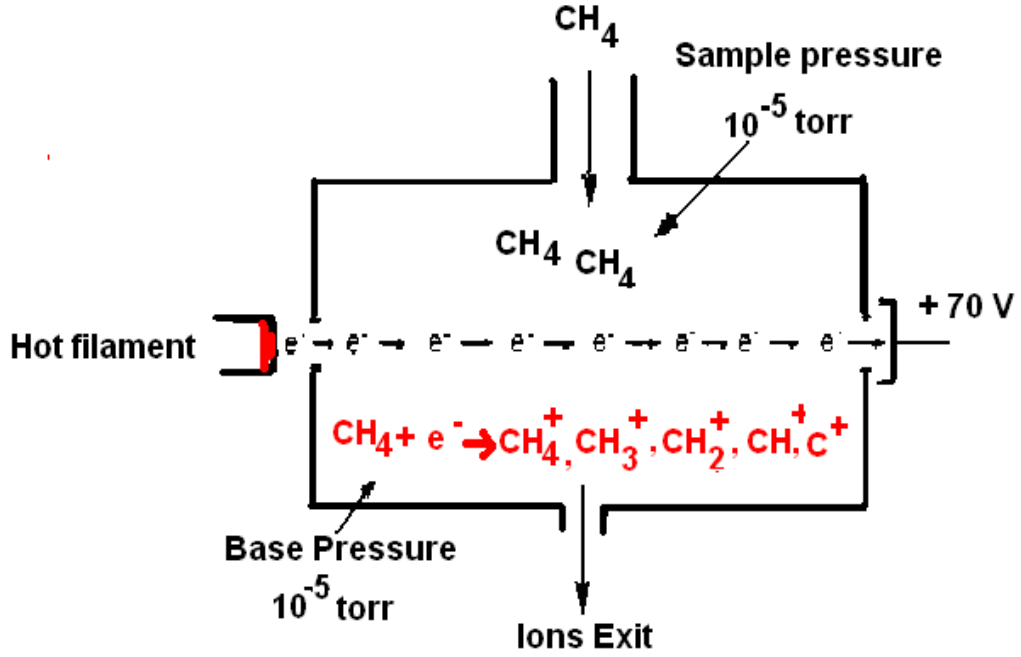
## 6-2-2- Ionization Chamber حجرة التأين

يسمح للعينة المراد تحليلها بالمرور من وحدة وضع العينة إلى غرفة التأين بعد تحويلها إلى صورة بخارية وفي هذه الحالة أيضاً يكون هناك تدرج في الضغط لأنَّ العينة تبدأ من الضغط الجوي العادي (760 torr (mmHg إلى ضغط منخفض داخل وحدة وضع العينة يصل إلى  $10^{-2}$  torr ثمَّ يقل هذا الضغط داخل غرفة التأين ليصل إلى  $10^{-5}$  torr . وهكذا يحدث انخفاض تدريجي للضغط من نقطة وضع العينة حتى وحدة التسجيل للعينة وذلك لتفريغ الهواء داخل الجهاز و لضمان انتقال العينة من نقطة إلى أخرى بسهولة. ويتمَّ داخل غرفة التأين عملية تأين الجزيئات التي يتمَّ فصلها بعد ذلك.

ومصدر التأين له وظيفة مزدوجة هي: تأين الجزيئات دون الفصل بين كتل الأيونات المختلفة ، ثمَّ تسريع أو تعجيل accelerating هذه الأيونات إلى وحدة تحليل الأيونات. وهناك عدة طرائق للتأين.

## -التأين بالتصادم الإلكتروني (EII) Electron Impact Ionization

يُعَدُّ هذا المصدر الأكثر شيوعاً في أجهزة مطيافية الكتلة ، وفي هذه الطريقة يدخل تيار المادة في صورتها الغازية إلى وحدة التأين والتي تكون مفرغة من الهواء ودرجة حرارتها  $200^{\circ}\text{C}$  فتتعرض جزيئات المادة إلى حزمة من الإلكترونات ذات طاقة تبلغ 70 electron volt وتنتج هذه الإلكترونات من سلك مسخن كهربائياً hot filament ، وتتحرك هذه الإلكترونات عمودياً على اتجاه سريان الجزيئات بواسطة فرق الكمون كما في الشكل (2) مما يؤدي إلى تأين الجزيئات.



شكل (2) التأين بالتصادم الإلكتروني

#### - التأين الكيميائي (CI) Chemical ion

تعتمد هذه الطريقة على استخدام غاز الميثان بتركيز عالٍ ، مما يحدث تأين لغاز الميثان نفسه عند دخوله مع العينة إلى غرفة التأين ، نتيجة تعرضه لحزمة الإلكترونات ثم تقوم أيونات الميثان بعد ذلك بالتفاعل مع جزيئات المادة .

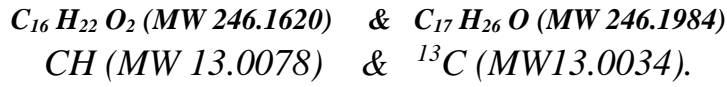
#### -التأين بواسطة مجال كهربائي Field ionization (FI)

تعتمد هذه الطريقة على وجود سطح معدني في مجال كهربائي عالٍ (108 volt/cm<sup>2</sup>) وعند اقتراب الجزيئات المندفعة إلى حجرة التأين من هذا السطح المعدني تنسحب الإلكترونات من تلك الجزيئات إلى القطب الموجب مؤدية إلى تكوين أيونات جزيئية موجبة.

#### 3-2-6 وحدة فصل أو فرز الأيونات Ion analyzer or separator

يتم فيها فصل مخلوط الأيونات الناتجة من عملية التأين على أساس الاختلاف في نسبة  $m/e$  .

ويمتاز جهاز مطيافية الكتلة بقدرة فصل وتفريق عالية اذ يستطيع الفصل بين الكتل التالية:



وبذلك تُعدُّ القدرة العالية على التفريق مطلباً أولياً وهاماً وضرورياً في وحدة فصل الأيونات.

ويمكن التعبير عن كفاءة فصل الجهاز للأيونات وهي قدرته في تمييز الكتل المتقاربة بالمعادلة التالية:

$$R = M_1 / (M_2 - M_1)$$

حيث إنَّ:

$R$  : تعبر عن كفاءة الفصل للجهاز.

$M_1, M_2$  : كتلة الأيونات المتجاورة

أمَّا **المطلب الثاني** والهام أيضاً في وحدة فصل الأيونات هو الانتقال السريع للأيونات أو زيادة التيار الأيوني اللازم للتسجيل وهنا يبدو التعارض بين القدرة على الفصل (التفريق) وشدة التيار الأيوني لأنَّه بتصغير فتحة دخول وخروج الأيونات يزداد التفريق ولكن يقل التيار الأيوني اللازم للتسجيل والعكس صحيح ومن هنا نجد أنَّ الأجهزة المختلفة تتباين في طريقة التكيف بين هذين المطلبين.

وتوجد عدة طرائق لفصل الأيونات وهي:

**أولاً- انحراف الأيونات في مجال مغناطيسي** *Single focusing magnetic analyzer*  
(*low resolution*)

يتمُّ فصل الأيونات هنا باستخدام مجال مغناطيسي قوي ليعمل على حرف الأيونات الموجبة بدرجات متفاوتة أثناء مرورها في المحلل كما سيتضح لاحقاً في الشكل (3).



ويتوقف مقدار الانحراف على نسبة  $m/e$  حيث تنحرف الأيونات الكبيرة الوزن بدرجة أقل من الأيونات الخفيفة على حسب المعادلة التالية:

$$m/e = H^2 r^2 / 2 V$$

حيث:

$H$  : شدة المجال المغناطيسي .

$r$  : قطر المسار الدائري الذي تسير فيه الأيونات.

$V$  : كمون التسريع .

وعند ثبات كمون التسريع  $V$  وشدة المجال المغناطيسي  $H$  فإن الأيونات المختلفة في قيمة  $(m/e)$  تأخذ مساراً دائرياً يختلف في القطر  $r$  .

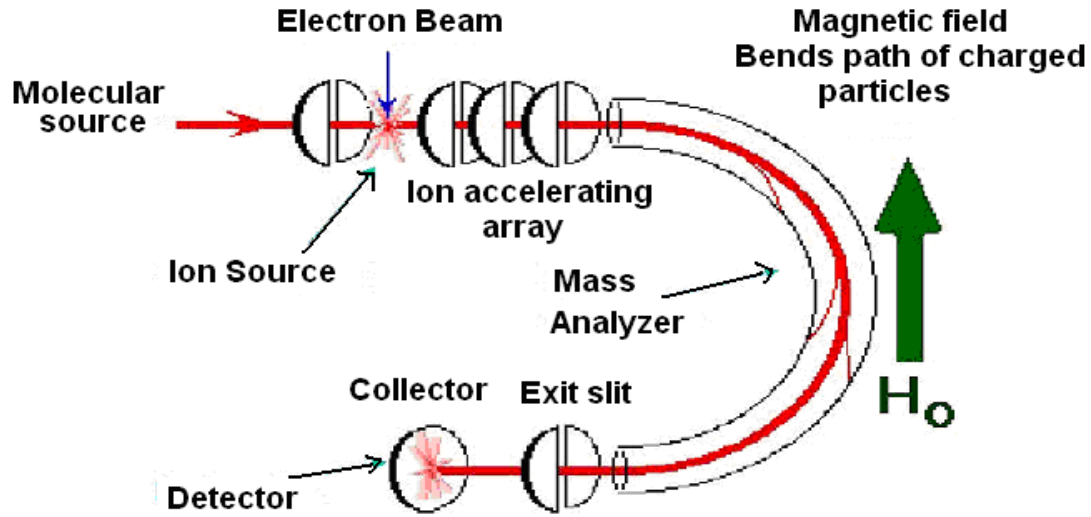
وبهذا فإن الأيونات التي يكون مسارها الدائري مطابقاً مع أنبوبة التحليل تصل إلى وحدة القياس ، أمّا الأيونات الأخرى فيكون مسارها مخالفاً لمسار أنبوبة التحليل وتصطدم بجدار أنبوبة التحليل فتتعاقل حيث يتم سحبها من وحدة تحليل الأيونات وعلى ذلك فإن المجال المغناطيسي يقوم بعزل الأيونات إلى حزم تختلف كل منها في قيمة  $m/e$  .

وللحصول على طيف الكتلة يغير الكمون  $V$  بمعدل ثابت وعلى ذلك فإن الأيونات تصل إلى وحدة التسجيل بالتتابع ، تبدأ بالأيونات ذات الكتل الصغيرة وتنتهي بالكتل الكبيرة.

ويلاحظ أنّ استخدام المجال المغناطيسي في فصل الأيونات يتيح فصل الأيونات التي تختلف عن بعضها بمقدار الوحدة أي أنّه يمكن فصل الأيونات التي كتلتها 200 من الأيونات التي كتلتها 199 والأيونات التي كتلتها 201 .

وتُعدّ الأجهزة التي تستخدم المجال المغناطيسي بمفرده في فصل الأيونات أجهزة ذات قدرة فصل أو تمييز منخفضة.

ويمكن استخدام هذا النوع من الأجهزة في فصل المركبات التي كتلتها في المدى من 200 - 600 وحدة من وحدات الوزن الجزيئي.



الشكل (3): انحراف الأيونات في مجال مغناطيسي

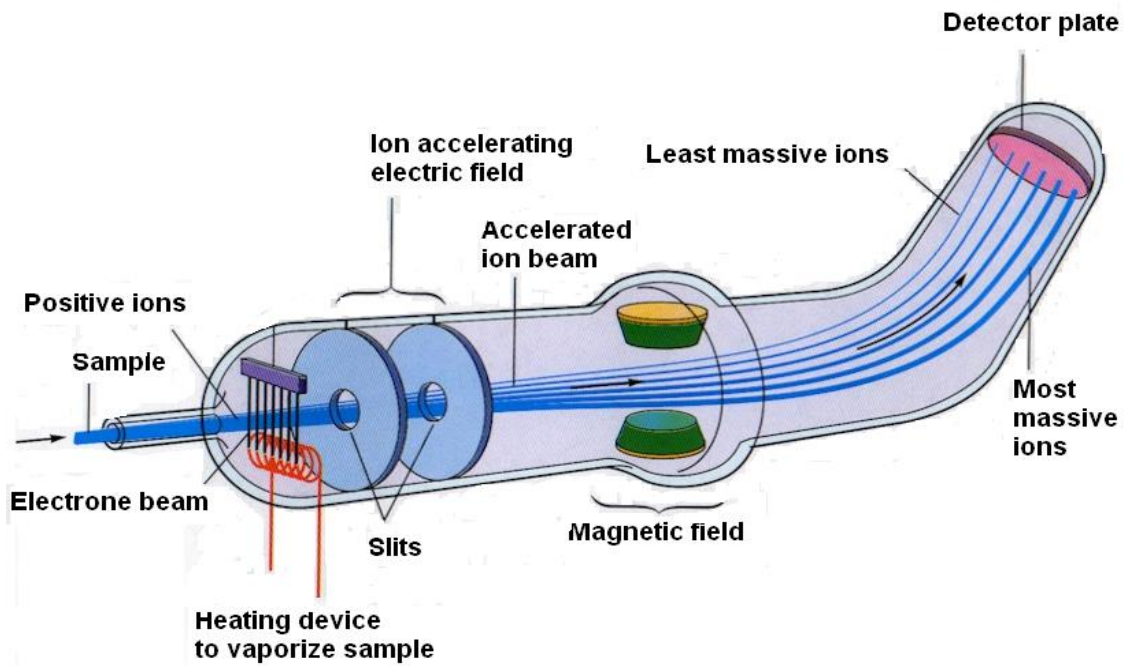
### *Single focusing mass spectrometer*

#### ثانياً- فصل الأيونات بالتركيز البؤري المزدوج *Double focusing analyzer*

يتم فصل الأيونات هنا باستخدام مجال كهربائي ومجال مغناطيسي ويسمى ذلك *double focusing* ، ويعتمد المجال الكهربائي على أن الأيونات بعد خروجها من عملية التصادم مع حزمة الإلكترونات فإنها تخرج بطاقات حركية مختلفة من غرفة التأين وبالتالي فإن سرعة هذه الأيونات غير متكافئة أي سرعات مختلفة لاختلاف طاقتها الابتدائية ، وعلى ذلك يقوم المجال الكهربائي بفصل تلك الأيونات بناءً على طاقتها حيث يتم فصل الأيونات التي تختلف في طاقتها إلى حزم قبل فصلها بواسطة المجال المغناطيسي ، بينما يقوم المجال المغناطيسي بعد ذلك بفصل الأيونات ذات الطاقة المتساوية بناءً على نسبة الكتلة إلى الشحنة  $m/e$  . أي أننا هنا نستخدم المجال الكهربائي كوسيلة لتقليل تلك الفوارق الطاقية قبل وصولها إلى المجال المغناطيسي ولذلك فإن الفصل هنا يتم على أساس تركيز السرعة ، والاتجاه ، بينما الأجهزة التي تستخدم مجال مغناطيسي فقط يتم فيها فصل الأيونات بواسطة الاتجاه فقط.

تمتاز أجهزة التركيز البؤري المزدوج بالقدرة على تجميع وتمييز الأيونات المتساوية في السرعة أو الطاقة الحركية (شكل 4) ، ولقد أعطى ذلك الفرصة لاستخدام تيار أيوني ضعيف نسبياً مع قدرة أكبر على التفريق.

والأيونات الخارجة من مصدر الأيونات أي من غرفة التأين تمر أولاً على مجال كهربائي من الفتحة الأولى حيث يتم تركيز الأيونات التي لها طاقة حركية متساوية عند الفتحة الثانية والتي تعمل في هذه الحالة كنقطة بداية لفصل الأيونات المتساوية في الطاقة بمرورها على مجال مغناطيسي بناءً على نسبة الكتلة إلى الشحنة  $m/e$  وبذلك يحدث التركيز المزدوج .



شكل (4): فصل الأيونات بالتركيز البؤري المزدوج  
*Double focusing MS*

### ثالثاً- فصل الأيونات بالتركيز البؤري الدائري *Cycloidal focusing analyzer*

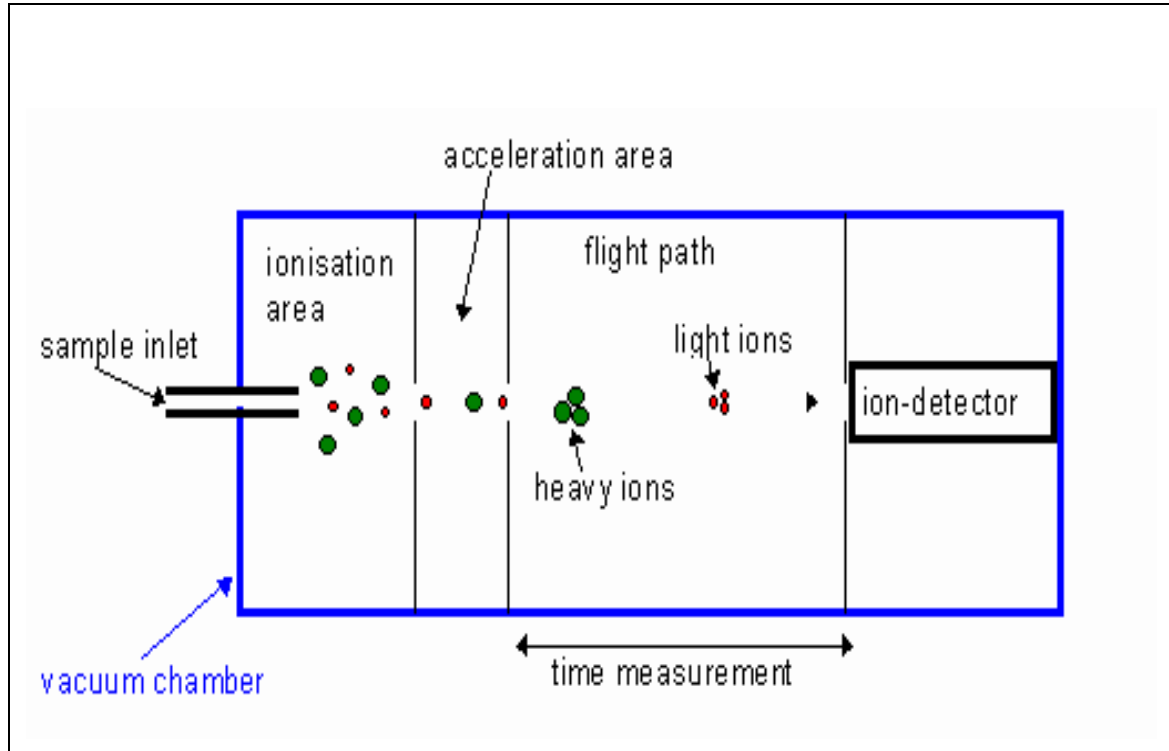
يستخدم مجال كهربائي مع مجال مغناطيسي لفصل الأيونات ، ويكون المجال الكهربائي عمودياً على المجال المغناطيسي ، وبذلك تتعرض الأيونات إلى كل من المجال الكهربائي والمغناطيسي في الوقت نفسه مما يجعل الأيونات تأخذ مساراً دائرياً .

والأيونات التي لها القيمة نفسها  $m/e$  ولكنها خارجة من وحدة التأين بطاقات حركية مختلفة سوف تأخذ مسارات دائرية مختلفة ، ولكنها ستصل جميعها إلى وحدة القياس. وبتغيير شدة المجال الكهربائي أو المغناطيسي فإن الأيونات تصل إلى وحدة القياس تبعاً بناءً على نسبة  $m/e$  .

### رابعاً- فصل الأيونات على أساس اختلاف سرعتها *Time of flight system (TOF)*

يعتمد الفصل بهذه الطريقة على أن الأيونات التي تختلف في كتلتها ولها طاقة الحركة نفسها سوف تختلف في سرعتها وعلى ذلك سوف تختلف الأيونات التي تختلف في كتلتها في الوقت الذي تستغرقه من وحدة التأين إلى وحدة القياس.

وهنا يتم قذف الجزيئات بنبضات قصيرة *short pulses* من الإلكترونات لفترة تصل إلى ميكرو ثانية والأيونات الناتجة تسير بسرعة عالية بواسطة مجال كهربائي موجود بين فتحتين تسريع الشكل (5).

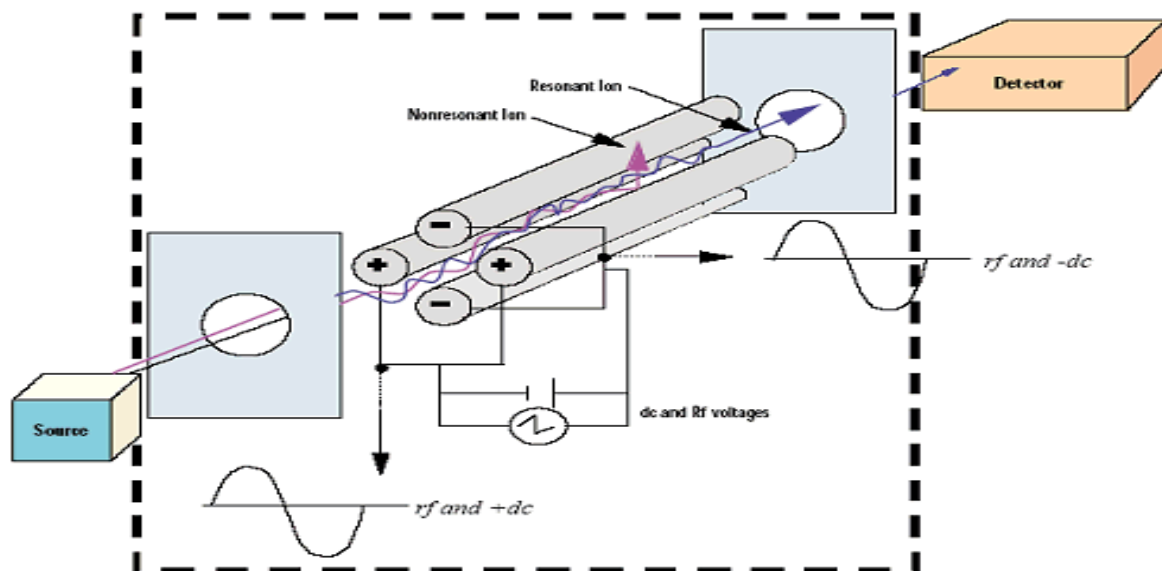


الشكل (5): فصل الأيونات على أساس اختلاف سرعتها  
*Time of flight system (TOF)*

خامساً- فصل الأيونات باستخدام المجال الناتج عن أربعة أقطاب كهربائية

#### *Quadrupole Analyzer system*

يتكون المجال الكهربائي الرباعي من أربعة أقطاب موضوعة بطريقة متماثلة حول مماس دائرة ، ثم يوصل كل زوج من هذه الأقطاب عن طريق تلامس أسطحها ، ويوصل كل زوج بجهد متساوي في الشدة ومضاد في الاتجاه ، وبذلك يكون الكمون في هذه المنطقة متذبذباً ، وعندما تسير الأيونات في خط مواز للأقطاب يحدث لها اهتزاز oscillation بين الأقطاب بدرجة تتوقف على نسبة الكتلة الى الشحنة. بعض الأيونات تمر بدون الاصطدام بأحد الأقطاب وبعضها الآخر يكون له حركة تذبذبية غير مستقرة وتصطدم بأحد الأقطاب الشكل (6).



الشكل (6): فصل الأيونات باستخدام المجال الناتج عن أربعة أقطاب كهربائية  
*Quadrupole mass spectrometer*

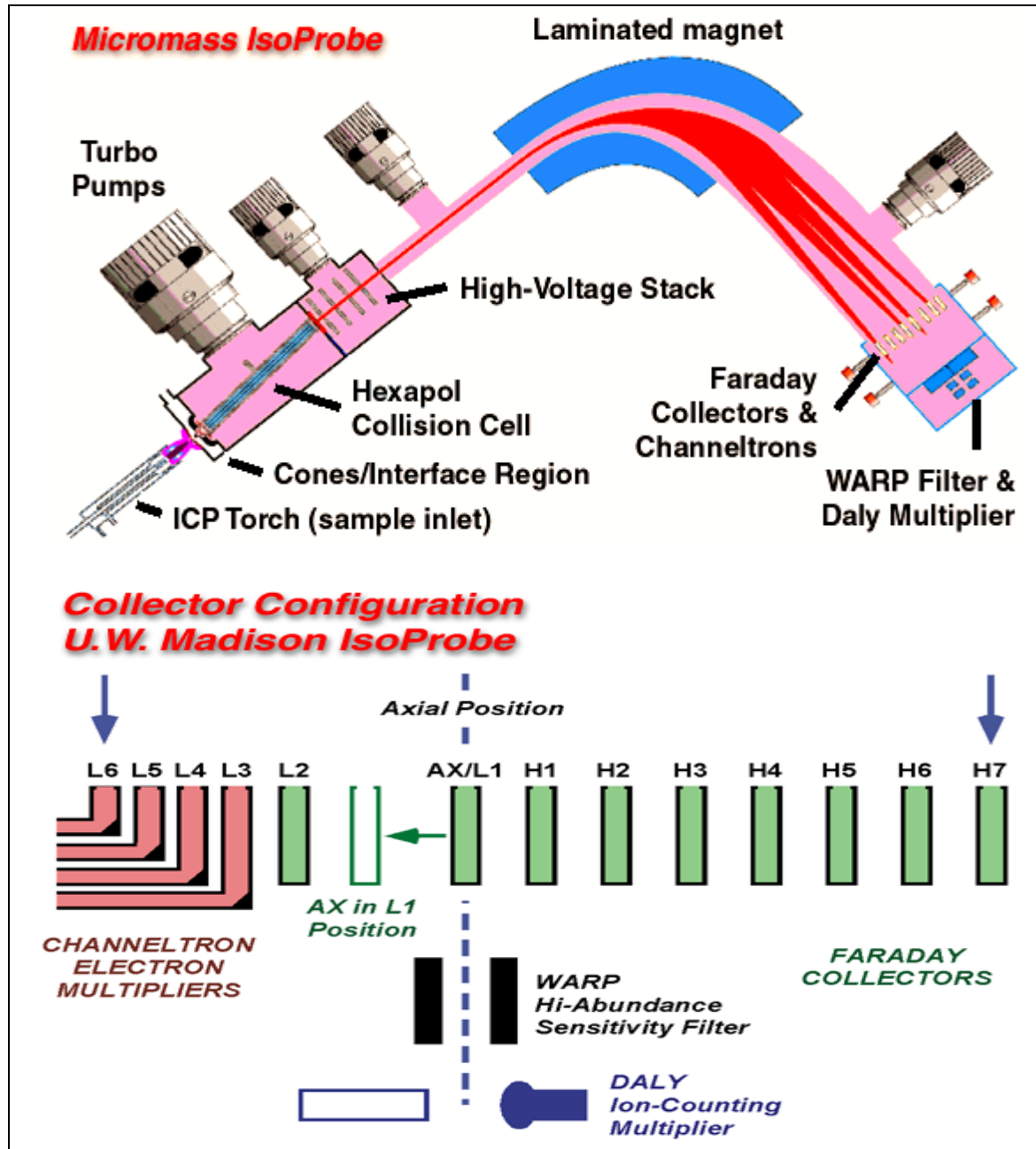
#### 4-2-6 وحدة جمع الأيونات وتكبيرها Ion collector

تخرج الأيونات بالتتابع حسب نسبة  $m/e$  من وحدة الفصل من فتحة صغيرة من ثم يتم تكبير اشارتها حيث يتم التقاطها من قبل الكاشف.

#### 5-2-6 وحدة الكشف Detector

تتحسس وحدة الكشف لكل أيون على حدة وبالتالي يمكن تسجيلها.

لاحظ الشكل رقم (7) الذي يوضح ذلك.



الشكل (7): وحدة جمع الأيونات وقياسها

### *Ion collector & Detector*

وعملية التأين تشمل تكوين الأيون الجزيئي والأيونات الناتجة من تحطمه، كما أنَّ تصادم الأيونات الجزيئية قد يؤدي إلى تكوين أيون كتلته أكبر من كتلة الأيون الجزيئي.

### 6-3- أنواع الأيونات الناتجة عن عملية التأين:

#### أولاً- الأيون الجزيئي (molecular ion (parent ion)

وهو الأيون الذي ينتج من فقدان إلكترون واحد من الجزيء ( $M^+$ ) أو يكتب  $M$  وهذا الأيون له كتلة مماثلة للوزن الجزيئي للمركب وعلى ذلك فإن تمييز هذا الأيون يُعد هاماً في تحديد الوزن الجزيئي للمركب وكذلك الرمز الجزيئي.

ويعتمد تركيز هذا الأيون على درجة ثباته والتي تتوقف بدورها على تركيبه. فيحتاج الأيون الجزيئي الى فترة زمنية حوالي  $10^{-5}$  ثانية لكي يصل الى وحدة القياس دون تحطم.

#### ثانياً- الأيونات الناتجة عن تكسير الأيون الجزيئي (الشظايا) Fragments

إن فترة حياة الأيون الجزيئي أقل من  $10^{-5}$  ثانية يحدث له تحطيم وتتكون شظايا أيونية أصغر ويتوقف تركيب الأيونات الصغيرة على موضع انفصال الروابط في الجزيء وعلى درجة ثبات هذه الأيونات.

#### ثالثاً- أيون القمة الأساسي Base peak :

هو الأيون الذي يعطي أعلى تركيز بين الأيونات في طيف الكتلة ، ولذلك تنسب إليه تراكيز أو ارتفاعات باقي الأيونات كنسبة مئوية من هذا الأيون (abundance) وقد يكون الأيون الأساسي هو الأيون الجزيئي أو أحد الأيونات الناتجة عن تكسيره.

#### رابعاً- قمم النظائر Isotopic peaks

في المركبات العضوية توجد وفرة طبيعية natural abundance من النظائر الطبيعية مثل  $^{13}\text{C}$  ,  $^2\text{H}$  ,  $^{37}\text{Cl}$  ,  $^{14}\text{C}$  وغيرها، وهذه النظائر توجد بنسب معروفة في الطبيعة، ولذلك تظهر عدة أيونات كتلتها أكبر من كتلة الأيون الجزيئي.

فإذا وُجدَ نظيران لعنصر في ذات الجزيء مثل  $^{14}\text{C}$  ,  $^{13}\text{C}$  فإنه يظهر  $[M+1]$  ،  $[M+2]$  بجوار الأيون الجزيئي  $[M]$ .



#### خامساً- الأيون شبه المستقر (m\*) : Meta stable ion

في بعض المركبات قد يظهر أيون يُسمَّى ظاهري أو مؤقت الاستقرار أو ما نسميه شبه المستقر meta stable ion يختلف في سلوكه عن الأيونات الأخرى. وهذا الأيون ينتج عن تحطيم الأيون الجزيئي في المنطقة بين حجرة التأين ووحدة الفصل وليس في حجرة التأين كباقي الأيونات وبذلك يتكون أيون أصغر ويكون أيضاً جزئياً متعادلاً.

#### سادساً- الأيون الناتج عن التصادمات Peaks for collision products

يُلاحظ في بعض أطياف الكتلة ظهور أيون كتلته أكبر من  $[M^+]$  وكذلك تركيزه مرتفعاً وقد يزيد حتى عن ارتفاع  $[M^+]$  ولا يرجع هذا الأيون إلى وجود النظائر ولكنه يكون نتيجة لعملية التصادم بين الجزيئات أو الأيونات مع انتقال أحد المجموعات الكيميائية للأيون الجزيئي.

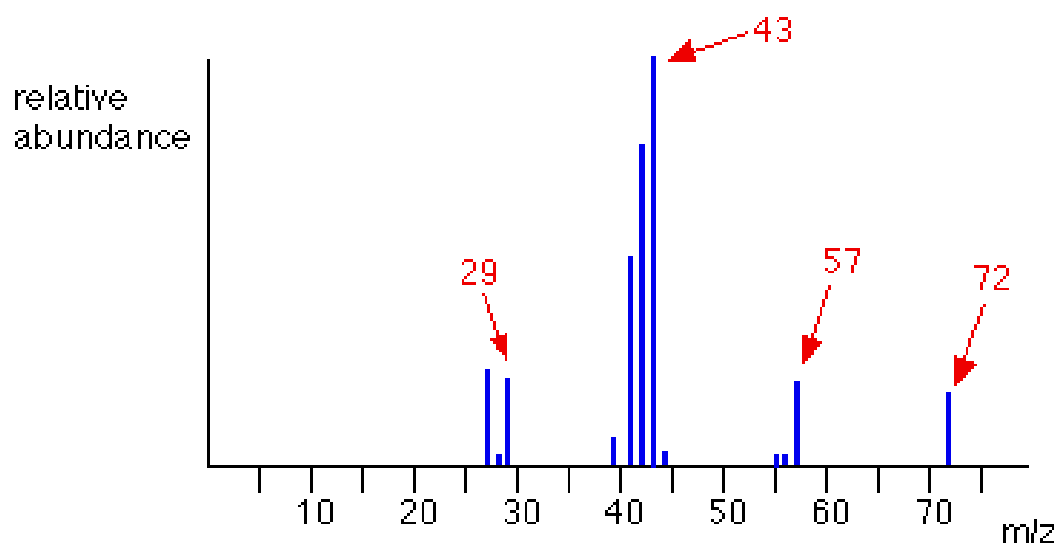
#### سابعاً- الأيونات متعددة الشحنات Multiple charged ions

هناك احتمال لتكوين أيونات تحمل شحنتين أو أكثر  $M^{++}$  ولكن غالباً ما يكون هذا الاحتمال ضئيلاً وعند ظهور هذه الأيونات في طيف الكتلة يكون تركيزها صغيراً جداً.

### 4-6- طيف الكتلة لبعض المركبات Mass Spectrum

يتمّ عرض طيف الكتلة في صورة رسم بياني يوضح العلاقة بين الكتلة على الشحنة  $m/e$  أو أحيانا تكتب  $m/z$  للأيونات على المحور الأفقي والوفرة النسبية لهذه الأيونات relative abundance على المحور الشاقولي.

ولندرس طيف الكتلة لمركب البننتان الموجود في الشكل رقم (8).

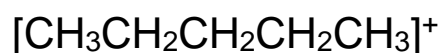


الشكل (8) يمثل طيف الكتلة لمركب البنتان

ولندرس الخطوط المتواجدة في طيف الكتلة كل منها على حدة:

عندما يتعرض جزيء البنتان  $[CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3]$

الى هجوم من الالكترونات يتحول الى ايون البنتان

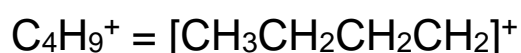


1- الخط عند  $m/z = 72$  يمثل ايون الجزيء الأصلي (ايون البنتان)



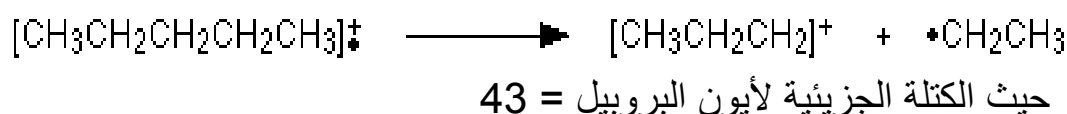
حيث الكتلة الجزيئية للبنتان = 72

2- الخط عند  $m/z = 57$  يمثل ايون البوتيل



حيث الكتلة الجزيئية لأيون البوتيل = 57  
ان جزر الميثيل الحر لا يملك أي خط .

3-الخط عند  $m/z = 43$  يمثل ايون البروبيل

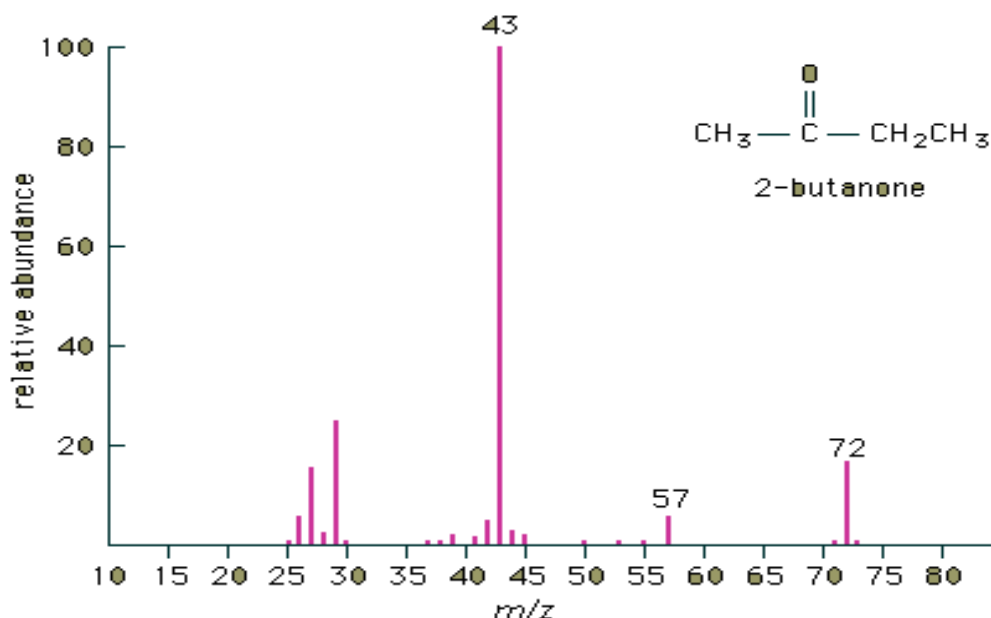


4-الخط عند  $m/z = 29$  يمثل ايون الايتيل

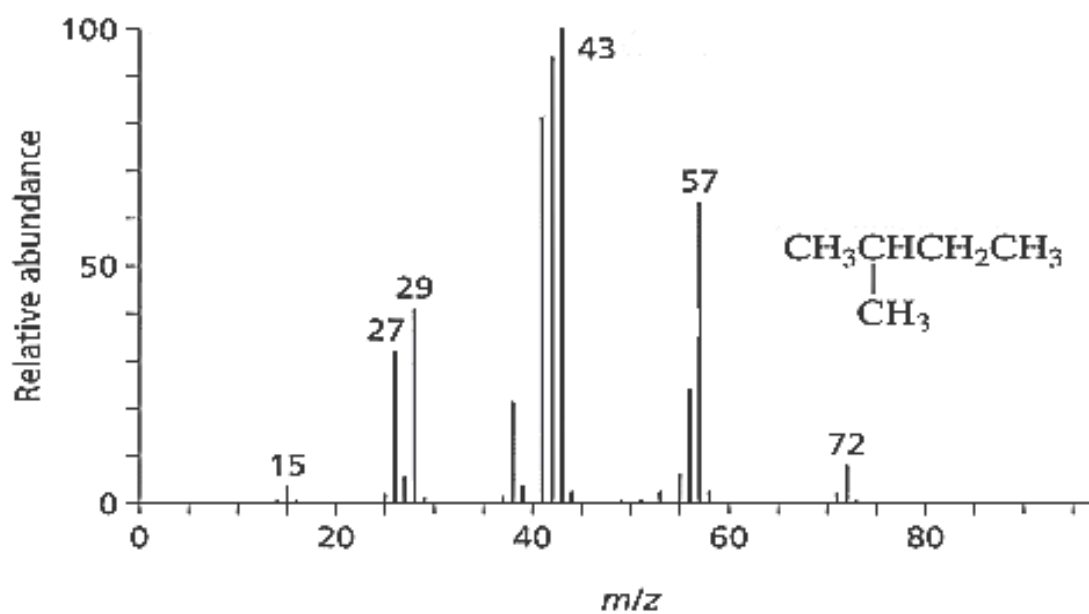


حيث الكتلة الجزيئية لأيون الايتيل = 29

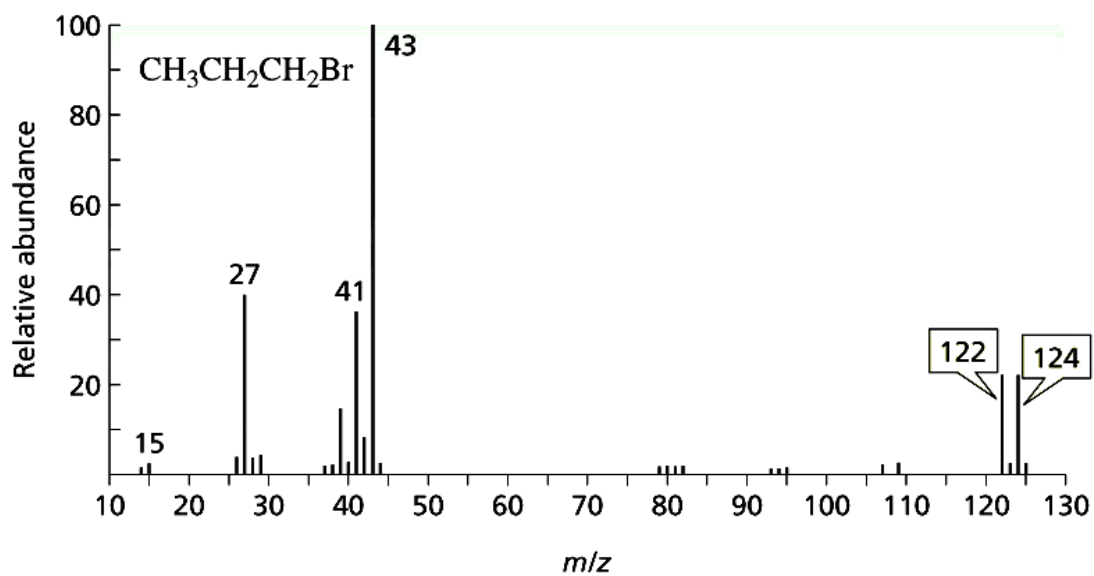
**ملاحظة :** جميع الجذور الحرة السابقة ليس لها خط بطيف الكتلة .  
وفيما يلي طيوف الكتلة لمجموعة من المركبات المختلفة لاحظ الاشكال التالية.



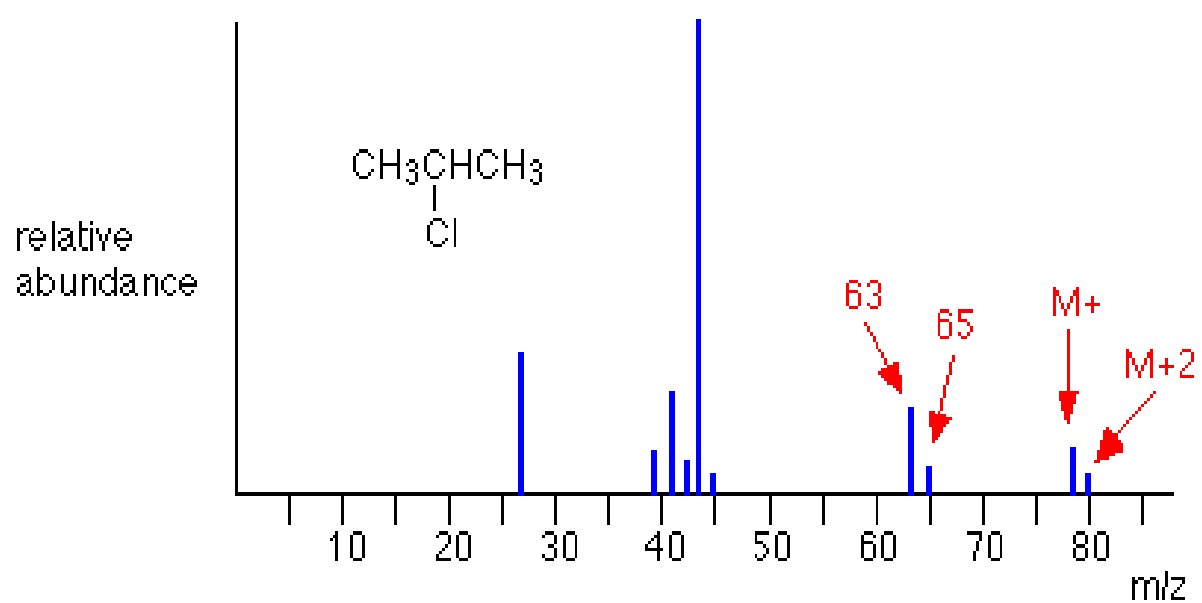
الشكل (9): طيف الكتلة لمركب 2- بوتانون 2-butanone



شكل (10): طيف الكتلة لمركب 2- ميثيل بوتان 2-methyl butane



شكل (11): طيف الكتلة لمركب برومو بروبان bromopropane



شكل (12): طيف الكتلة لمركب 2-كلورو بروبان 2-Chloropropane

الفصل السابع

## Chapter 7

مطيافية الأشعة السينية

*X-ray Spectroscopy*

تحليل آلي

أ.د. جمال محفوض

## الفصل السابع

### مطيافية الأشعة السينية

### *X-ray Spectroscopy*

#### 1-7- مقدمة:

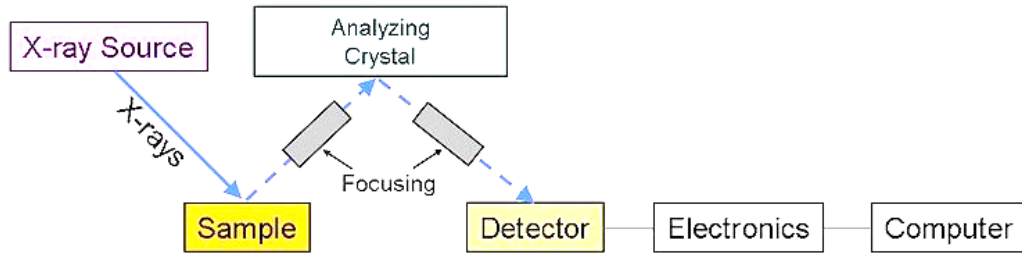
اكتشف العالم رونتجين *Rontgen* عام 1895 أشعة جديدة عرفت بالأشعة السينية ولا يزال اسم الأشعة ينسب باسم مكتشفها *Rontgen ray* . ولقد يَبَّن رونتجين إلى أن الأشعة السينية هي إشعاع كهرومغناطيسي بطول موجي قصير جداً يتراوح ما بين  $(10^{-9} - 10^{-11} \text{ m})$  ولها مواصفات متشابهة للضوء حيث إنها تنتقل بخطوط مستقيمة صادرة من مصدرها ولا تنحرف عن اتجاهها عند مرورها خلال المجالات المغناطيسية والكهربائية ولذلك فهي ليست دقائق مشحونة كهربائياً ، في الشكل (1) يُمثَّل جهاز طيف الأشعة السينية.



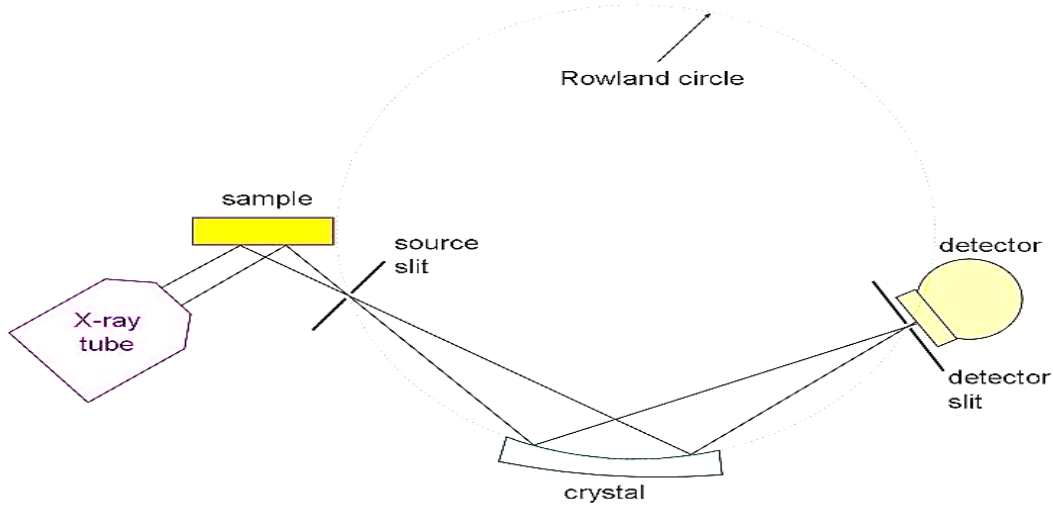
الشكل (1) : جهاز طيف الأشعة السينية

عند تسليط حزمة من الأشعة السينية من مصدر معين (تُدعى في هذه الحالة بالأشعة السينية الأولية) على ذرات العينة يحدث إثارة للإلكترونات الداخلية (إلكترونات الأغلفة  $K$  ,  $L$ ) وبعد ذلك تُطلق هذه الذرات المثارة أشعة سينية تُدعى بالأشعة السينية الثانوية ، ويمكن الحصول على

معلومات كيفية وكمية عن طريق قياس كمية الأشعة السينية الأولية الممتصة أو المحايطة أو شدة الأشعة السينية الثانوية الصادرة من ذرات المادة . نستنتج من ذلك أنَّ هناك ثلاث طرائق لاستخدام الأشعة السينية في التحليل الكيميائي *X-ray methods* هي طرائق الامتصاص والحيود والتألق. إلّا أنَّ أجزاء الجهاز الرئيسية لهذه الطرق الثلاث هي نفسها ولكن النظام البصري يختلف من طريقة إلى أخرى ، ويتكوّن الجهاز من مصدر للأشعة السينية الأولية التي توجه إلى العينة . وبعد ذلك تفصل الأشعة السينية الثانوية الصادرة من العينة بواسطة موحد طول موجة مناسب حيث تسقط على كاشف الأشعة *Detector* لقياس شدتها يُبين الشكل (2) (أ) و (ب) الأجزاء الرئيسية لجهاز الأشعة السينية .



(أ)



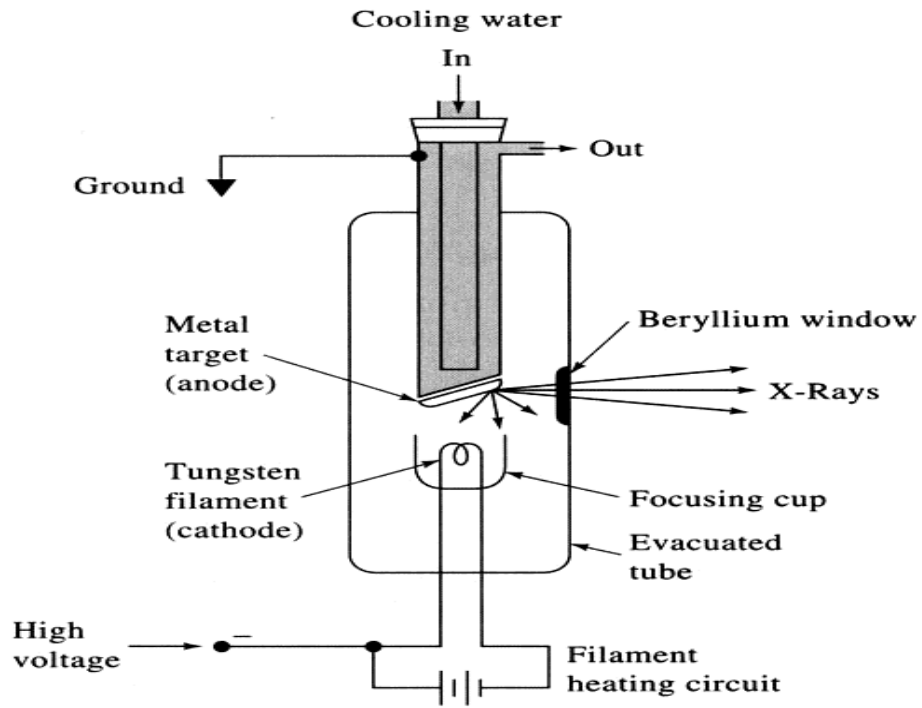
(ب)

الشكل (2): الأجزاء الرئيسية لجهاز الأشعة السينية



## 2-7- مصدر الأشعة السينية الأولية *Primary X-Rays Sources*

لإنتاج الأشعة السينية يُستخدم مصدر الأشعة السينية الشكل (3) والذي يتألف من كاثود (المهبط) على شكل سلك من فلز مناسب ، يتم توفير مصدر إلكتروني ليتم تسريعه بواسطة فرق كمون كبير لتصطدم بالهدف وهو عبارة عن معدن ثقيل له درجة حرارة انصهار عالية مثل التنغستين أو الموليبيدينوم أو النحاس.



الشكل (3) : رسم تخطيطي لمصدر الأشعة السينية .

يمر التيار الكهربائي في السلك لتسخن الكاثود فتنتقل منه الإلكترونات (إصدار أيوني حراري *Thermo-ionic emission*) في اتجاه الهدف *Target* تحت تأثير فرق كمون كهروستاتيكي يتراوح  $3000-5000\text{ V}$  داخل أنبوبة مفرغة لمنع اصطدام الإلكترونات المسرعة في جزيئات الهواء ، تصطدم هذه الإلكترونات السريعة بالهدف (*T*) (الأنود) بطاقة حركية تعطى بالعلاقة التالية :

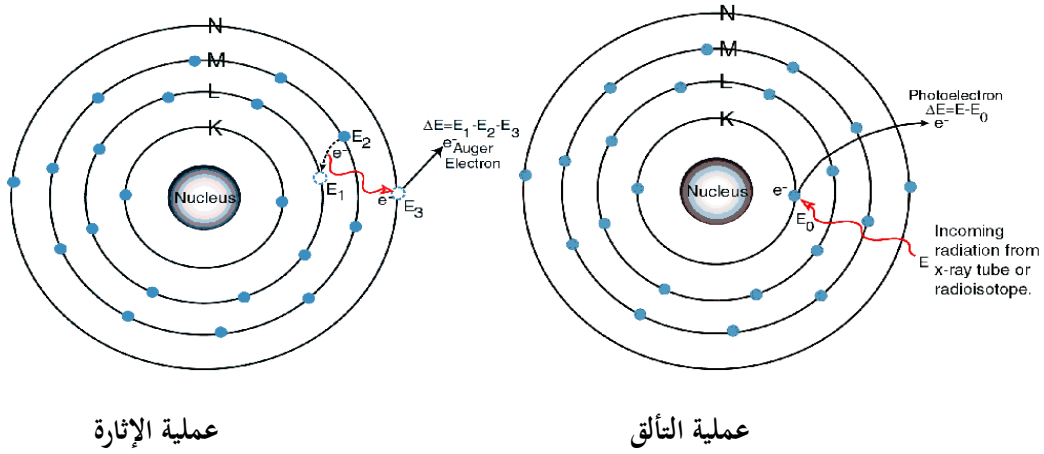
$$E_k = e V$$

حيث إن  $e$  شحنة الإلكترون و  $V$  فرق كمون التسريع المطبق بين الكاثود و الأنود .

نتيجة الاصطدام تصدر أشعة سينية في المجال  $0,01-2,5 \text{ nm}$  ويعتمد مدى طول موجة الأشعة السينية الصادرة على نوع فلز الهدف وعلى فرق الكمون بين المهبط والمصدر . ونود الإشارة هنا إلى أنَّ العنصر الذي يصنع منه مصدر الأنود (عنصر الهدف) لا بدَّ وأن يصدر أشعة سينية ذات طاقة أعلى مما هو مطلوب بالنسبة للعنصر المراد تعيينه وبمعنى آخر لا بد أن يكون العدد الذري لعنصر الأنود أعلى من العدد الذري للعنصر المراد تقديره ولهذا يختار التنغستين أو الموليبيدينوم لأنَّ عدديهما الذريين أعلى من أغلب العناصر الأخرى. ومن الممكن جعل العينة كأنود (كهدف) في المصدر حيث تُقاس شدة الأشعة السينية الأولية الصادرة من جراء الإثارة الإلكترونية للعينة. وتُعرف هذه الطريقة التحليل باصدار الأشعة السينية *X-ray emission (electron microprobe analysis)* إلا أنَّه نظراً لصعوبة العملية نادراً ماتستخدم هذه الطريقة في التحليل الكيميائي ، ولكن يمكن استخدامها لبعض الأغراض الفيزيائية أو الفيزيوكيميائية .

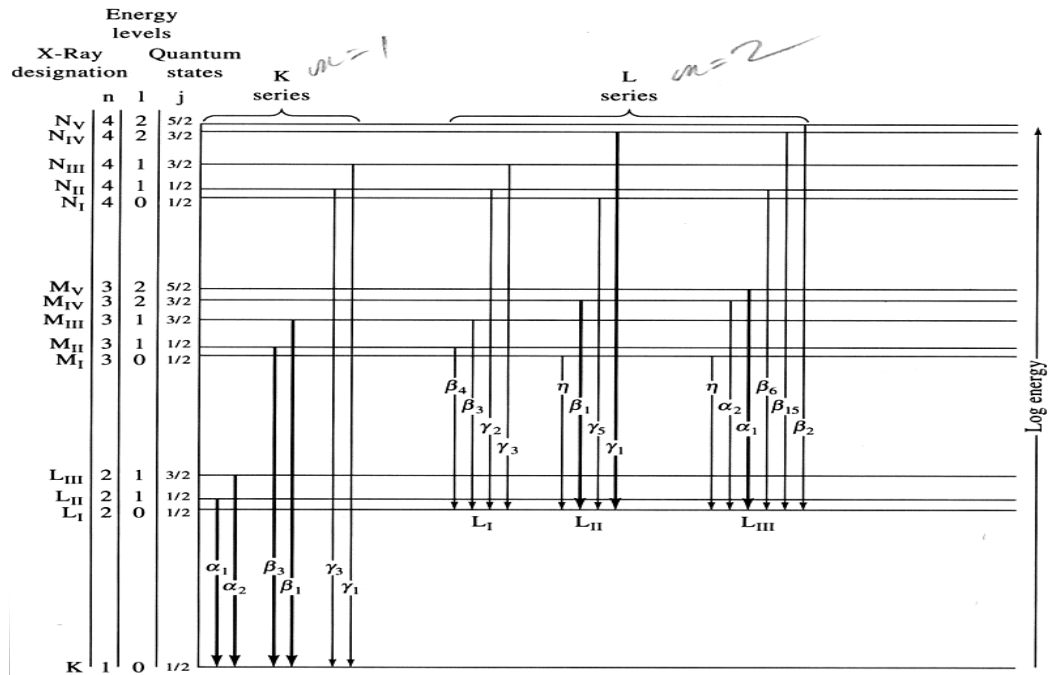
### 7-3- طيف الإصدار

عندما تصطدم الأشعة السينية أو الإلكترونات السريعة بذرة فلز ما، فإنَّ جزءاً من الطاقة سوف يمتصُّ بواسطة الذرة مما يُؤدِّي إلى انطلاق إلكترون واحد أو أكثر من الأغلفة الداخلية ( $K$  أو  $L$ ) خارج الذرة وبذلك تصبح الأخيرة متأينة ، ونتيجة لذلك فإنَّ واحد أو أكثر من إلكترونات الأغلفة الخارجية ( $M$  مثلاً) سيحل محل الإلكترون المنطلق حيث تصدر الأشعة السينية أثناء هذه العملية (الشكل 4) .



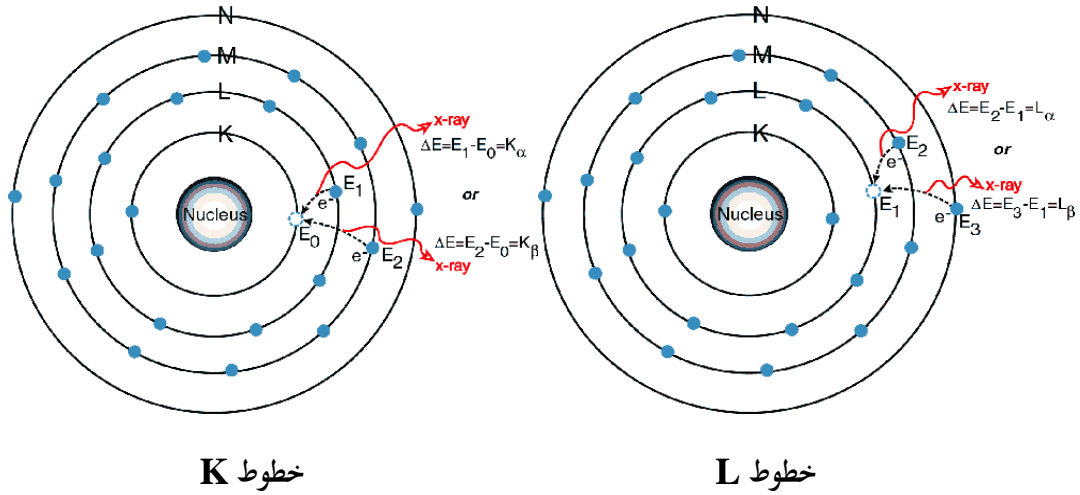
الشكل (4): تمثيل تخطيطي لعملية تألق الأشعة السينية .

عند انطلاق إلكترون من الغلاف  $K$  ويحل محله إلكترون من الأغلفة  $L$  أو  $M$  مثلاً تُدعى خطوط الطيف الناتجة من جراء هذه الانتقالات بخطوط  $K$  ( $K$  lines) وتختلف عن بعضها بمدى طاقة الانتقال (الشكل 5) .



الشكل (5) : مخطط السويات الطاقة ويشير إلى الخطوط الطيفية لأشعة X

يُدعى الخطُّ الطيفي الصادر نتيجة للانتقال الإلكتروني من المدار  $M$  إلى  $K$  بالخطُّ  $K_\beta$  ، والخطُّ الناتج عن انتقال إلكترون من  $M$  إلى  $L$  بخط  $L_\alpha$  الشكل (6) وتختلف عن بعضها باختلاف الطاقة



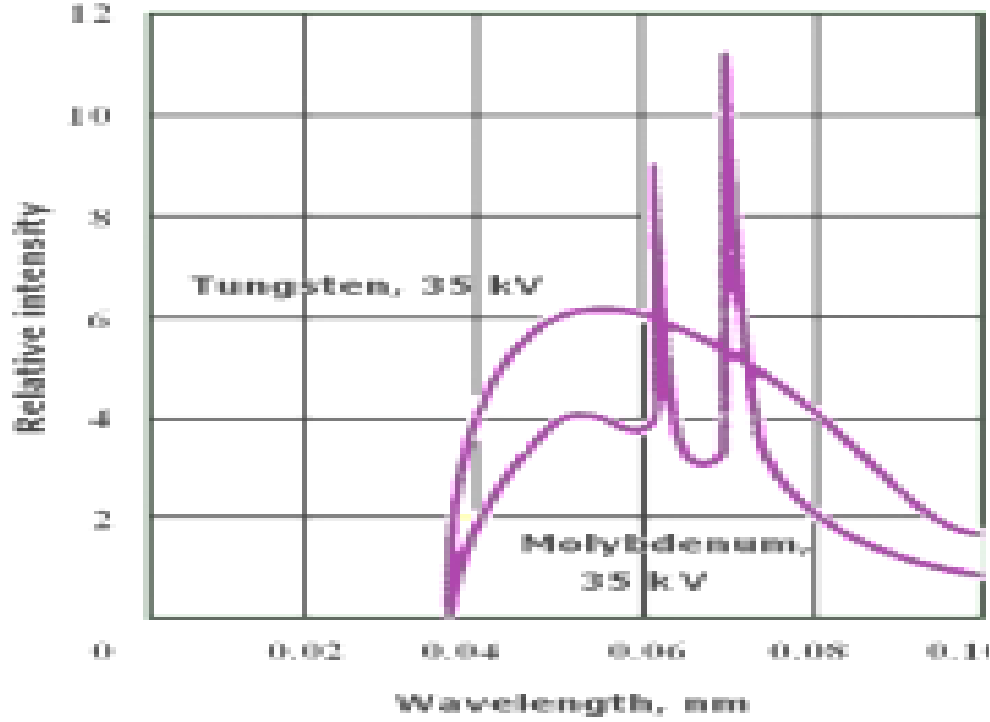
الشكل (6): توضيح نشوء خطوط الطيف  $K$  و  $L$  .

يُبين الشكل (7) طيف اصدار نموذجي كامل . ويتشابه طيف الاصدار لكلِّ العناصر من حيث عدد الخطوط إلا أنَّ طول موجة هذه الخطوط تختلف من عنصر إلى آخر تبعاً للعدد الذري للعنصر حسب العلاقة التالية :

$$\vartheta = \frac{c}{\lambda} = a(Z - \sigma)^2$$

حيث  $c$  سرعة الضوء و  $\lambda$  طول موجة الأشعة السينية بينما  $a$  ثابت و  $Z$  العدد الذري للعنصر و  $\sigma$  ثابت يعتمد على نوع الخطُّ ( $K_\beta$  أو  $L_\alpha$ .... الخ) ، ويلاحظ من الشكل (7) أنَّه عندما تتَّمُ الإثارة بالإلكترونات فإنَّ الخطوط السابقة تصبح ضمن إصدار مستمر *continuous background* عديم الفائدة لكونه موجوداً مع جميع العناصر لذا فليس له أهمية كمية ولا كمية ،

أمّا عندما تتمُّ الإثارة بالأشعة السينية فيختفي الإصدار المستمر وتبدو الخطوط فقط. وهذا من الأسباب التي تحدُّ من استخدام الإثارة .

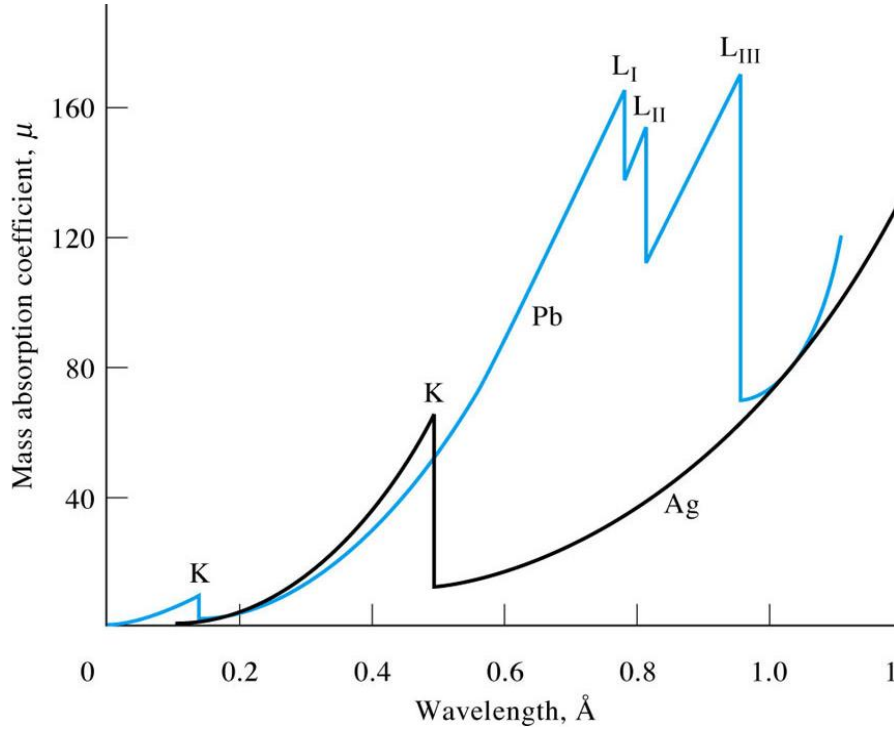


الشكل (7): طيف الأشعة السينية للتungsten والموليبدنيوم (كمون التسريع = 35 KV)

#### 7-4- طيف الامتصاص :

عند امتصاص ذرات العنصر للأشعة السينية فإنَّ الإلكترونات الداخلية تنطلق من الذرة كما ذكرنا سابقاً وعند رسم العلاقة بين الامتصاص وطول الموجة نحصل على طيف الامتصاص (شكل 8) والذي يتكون من قمم عريضة وقليلة *broad peaks* مع نهاياتٍ حادةٍ تُسمَّى حواف الامتصاص *absorption edges* وكلُّ حافة امتصاص تقابل الطاقة اللازمة لطرد الإلكترون من *K* أو *L* ويلاحظ أنَّ طول موجة حافة الامتصاص أقصر قليلاً من طول موجة خطِّ الإصدار المقابل (جدول 1) والسبب في ذلك أنَّ الطاقة اللازمة لطرد الإلكترون من الذرة أكبر من الطاقة الصادرة عند رجوع أحد إلكترونات الأغلفة الخارجية ليحلَّ محله ، ومن الجدير بالذكر أنَّ كلاً من طيف الإصدار

والامتصاص لا يعتمد على نوع المركب الذي يوجد به العنصر أو حالته الفيزيائية وذلك لأنَّ الإلكترونات الداخلية هي المسؤولة عن الامتصاص وليست الإلكترونات الخارجية (الرابعة) .



الشكل (8): رسم يوضح العلاقة بين الامتصاص وطول الموجة للرصاص والفضة وتبدو حواف الامتصاص لكل من  $K$  و  $L$

الجدول (1) : الأطوال الموجية لخطوط الاصدار لبعض العناصر

العنصر	حواف الامتصاص $K_{\beta} (nm)$	خطوط الاصدار $K_{\beta}$	$K_{\alpha}$
Ag	0.048	0.050	0.056
Ni	0.149	0.150	0.166
Mn	0.190	0.191	0.211
Mg	0.954	0.956	0.990
Cu	0.138	0.139	0.154

## 7-5- تطبيقات طرائق الأشعة السينية :

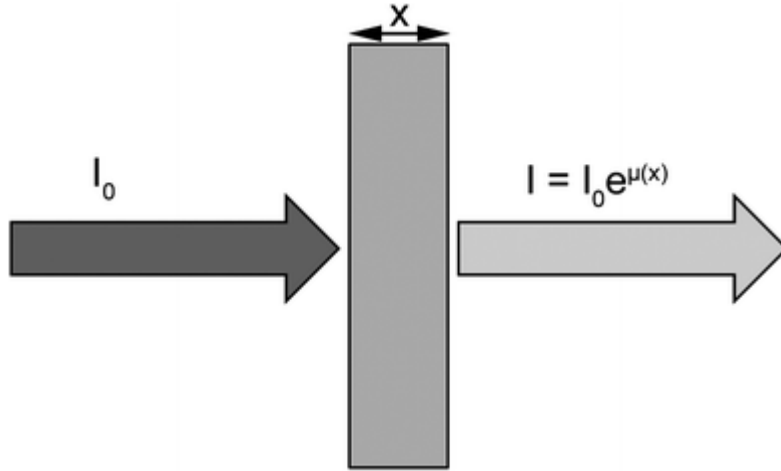
توجد ثلاث طرق لاستخدام الأشعة السينية وهذه الطرق هي طرائق الامتصاص التي تعتمد على الوزن الذري وطرائق التآلق التي تعتمد على العدد الذري وعلى طول موجة الأشعة الساقطة وطرائق الحيود التي تعتمد على الخواص البلورية للمواد الصلبة . وسوف نناقش بشكل مختصر تطبيقات كل نوع فيما يلي :

## 7-5-1- امتصاص الأشعة السينية $X\text{-ray absorption}$

الأشعة الصادرة من عنصر ما سوف تمتص من قبل العنصر ذي العدد الذري الأقل وهذا يعني أن المقدرة على الامتصاص تزداد بزيادة العدد الذري ويمكن تطبيق قانون مشابه لقانون بير كما يلي :

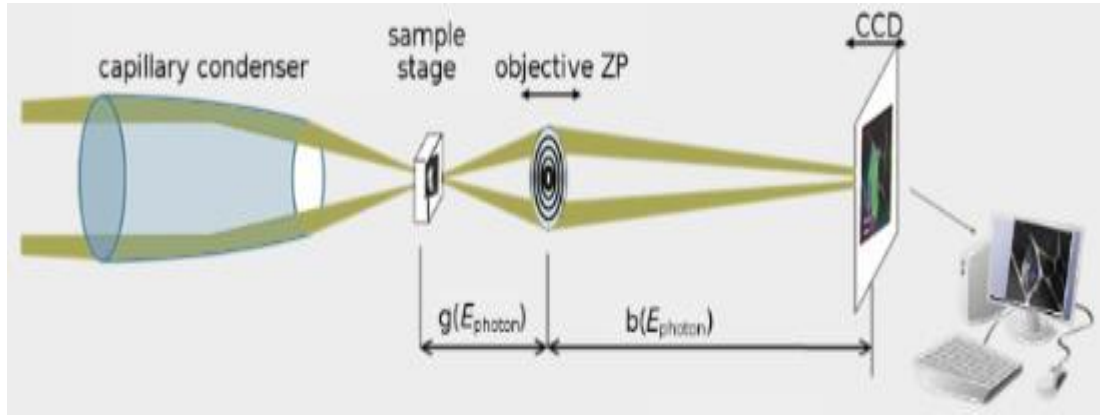
$$2.303 \log \frac{I^0}{I} = \mu X$$

حيث إن  $I^0$  شدة الأشعة السينية الساقطة و  $I$  شدة الأشعة السينية النافذة من عينة ذات سمك  $X$  يساوي  $\mu$  هو ثابت التناسب ويدعى معامل الامتصاص الخطي  $linear\ absorption\ coefficient$  وتعتمد قيمته على نوع العنصر وعلى عدد ذراته الموجودة في طريق الأشعة الشكل (9).



الشكل (9) : الامتصاص الطيفي للأشعة السينية

ويُلاحظ أنَّ العناصر الثقيلة ذات العدد الذري الأكبر تمتص الأشعة بشكل أكبر من العناصر الخفيفة ذات العدد الذري الأصغر ولهذا تُستخدم هذه الحقيقة في الكشف عن الشوائب أو الثقوب في المواد الصلبة وفي الكشف عن الكسور في العظام وفي متابعة سير بعض العناصر التي تحقن في الجسم مثل الباريوم واليود لتشخيص بعض الأمراض ، كما يمكن تحديد مستوى السائل في الخزان أو في الأنابيب دون الحاجة إلى فتحها . وتجدر الإشارة إلى أنَّه في طرائق الامتصاص غالباً ما تُستخدم الأفلام الفوتوغرافية لقياس كمية الأشعة الممتصة (الشكل 10) .



الشكل (10) : رسم تخطيطي لجهاز امتصاص الأشعة السينية .

## 7-5-2 - تألق الأشعة السينية *X-ray fluorescence*

سبق أن ذكرنا أنَّه عند تسليط حزمة من الأشعة السينية الأولية الصادرة من المصدر على ذرات العينة فإنَّ هذه الأخيرة تُثار وبعد ذلك تصدر أشعة مميزة للعنصر والتي سبق أن ذكرنا أنَّها تُسمَّى بالأشعة السينية الثانوية أو التألق ، ويمكن تمثيل العلاقة بين شدة الأشعة السينية الأولية الممتصة  $I_a$  وشدة الأشعة السينية الثانوية المتألقة  $I_F$  بالمعادلة التالية :



$$I_F = \Phi I_a$$

حيث إنَّ  $\Phi$  تُعبّر عن كفاءة التآلق والتي تكون عالية وقد تصل إلى 0.5 بالنسبة للعناصر ذات العدد الذري الكبير ولكنها صغيرة بالنسبة للعناصر ذات العدد الذري الصغير أي الأقل من 15 حيث قد تصل إلى 0.01 . والعلاقة بين شدّة التآلق وكتلة العنصر المتآلق علاقة معقدة إلاّ أنّه يمكن تطبيق طريقة منحني التعيير القياسي بعناية خاصة ، كما أنّ طول موجة أشعة التآلق تدلّ على نوع العنصر .

وتُستخدم طريقة التآلق لتقدير العناصر الفلزية واللافلزية ذات العدد الذري الأكبر من 12 ، كما يمكن استخدامها لتقدير العناصر التي يتراوح عددها بين 5-11 ولكن باستعمال أجهزة خاصة تحتوي على كواشف أكبر حساسية وبلورات خاصة ... إلخ . ونظراً لأنّ شدّة التآلق لا تعتمد على التركيب الكيميائي للعنصر فليس هناك ضرورة للتحضيرات السابقة للتحليل . ومن مزايا طريقة التآلق أنّها غير اتلافية بمعنى أنه يمكن استرجاع العينة بعد التحليل دون أن يحدث لها تغيير وهذا مفيد في حالة تحليل العينات النادرة والغالية مثل الآثار وما شابه ذلك .

إنّ طيف التآلق بسيط ولهذا لا يوجد احتمال لتداخل أطيايف العناصر المختلفة ، إلاّ أنّه يُعاب على هذه الطريقة كونها غير حساسة حيث يتراوح حدّ الاكتشاف بين 10-100 ppm وعلى الرغم من ذلك فلها تطبيقات عديدة في تقدير العناصر في الدم وسوائل الجسم الأخرى وفي الخامات والمعادن والنباتات والمواد الغذائية ... إلخ.

### 3-5-7 - حيود الأشعة السينية *X-ray diffraction*

لقد سبق أن ذكرنا أنّ البلورات تفصل الأشعة السينية بطريقة الحيود بشكل مشابه لعمل الموشور أو مفرق الشبكة لذا تستخدم هذه الظاهرة في دراسة التركيب البلوري للمواد الصلبة وفي الكشف عن الشوائب في البلورات وفي التعرف على هوية المركب من معرفة تركيبه البلوري كما تُستخدم في

الكشف عن تأثير بعض الأمراض في العظام والأنسجة ... إلخ وذلك عن طريق قياس انعراج الأشعة السينية بعد سقوطها على المادة البلورية .

#### **4-5-7 - التحليل بالفحص الإلكتروني الدقيق *Electron microprobe analysis***

إنَّ التوجيه الإلكتروني مغناطيسي لحزمة من الإلكترونات يجعل من الممكن فحص جزء صغير من العينة في حدود  $1 \mu m^3$  حيث تُقاس الأشعة السينية الأولية الصادرة من العينة التي تستخدم في هذه الحالة كمصدر (هدف) ، ويُستخدم مجهر بصري خاص لتحديد البقعة من العينة المراد فحصها بدقة جيدة ، وهذا مفيد في حالة دراسة تركيب الفلزات والسيراميك وما شابه ذلك إلاَّ أنَّه نظراً لوجود الإصدار المستمر ضمن الإصدار الخطي كما أشرنا إلى ذلك سابقاً فإنَّ ذلك يجعل النتائج غير دقيقة وغير حساسة مما يحد من استخدام هذه الطريقة في التحليل .

ويمكن تلخيص عيوب طرائق الأشعة السينية عامة في أنَّها غير حساسة فيما يتعلق بالتحليل العنصري كما أنَّ دقتها في حدود 5-10% بالإضافة إلى أن الجهاز غالباً ما يكون كبير الحجم وغالي الثمن ومعقداً ولهذا لا يتوفر إلاَّ في مختبرات خاصة .

## الفصل الثامن

## Chapter 8

### مطيافية الرنين النووي المغناطيسي

*Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy  
(NMR)*

### تحليل آلي

أ.د. جمال محفوض

## الفصل الثامن

### مطيافية الرنين النووي المغناطيسي

### *Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy*

#### 8-1- مبدأ الطريقة:

تُعَدُّ ظاهرة الرنين النووي المغناطيسي *Nuclear magnetic resonance (NMR)* إحدى الظواهر الفيزيائية التي تعتمد على الخواص المغناطيسية الميكانيكية الكمية لنواة الذرة. ويُستخدم الرنين النووي المغناطيسي للدلالة على مجموعة منهجيات وتقنيات علمية. وتُستخدم هذه الظاهرة لدراسة الجزيئات من حيث البنية و التشكيل الفراغي.

تعتمد الظاهرة أساساً على أنَّ جميع النوى الذرية التي تملك عدداً فردياً من البروتونات أو النيوترونات يكون لها عزم مغناطيسي أصلي *intrinsic* وعزم زاوي *momentum angular* ، وأكثر النوى التي تستخدم في هذه التقنيات هي نواة ذرة الهيدروجين  $H^1$  وهي أكثر نظائر الهيدروجين توافراً في الطبيعة ، وكذلك نواة ذرة الكربون - 13. وهناك نظائر عناصر أخرى يمكن أن تستخدم لكن استخدامهاً تبقى أقل.

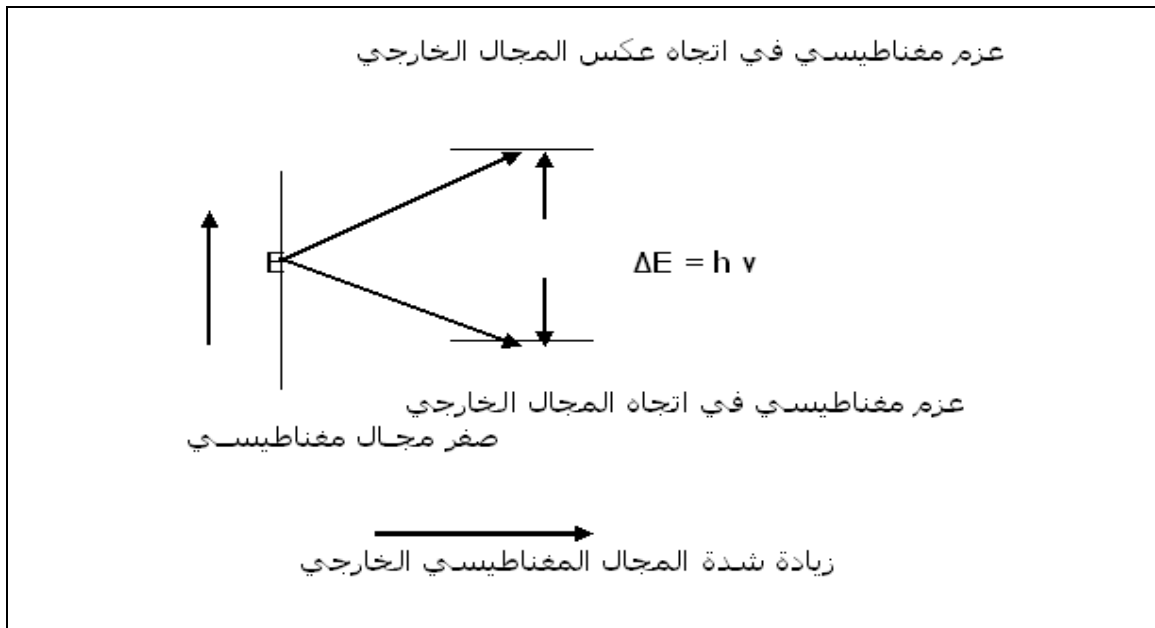
ينتج عن الدوران المغزلي *spining motion* لنوى هذه العناصر حول محورها عزم مغناطيسي *magnetic moment (M)* ، وعند وضع هذه النوى بين قطبي مجال مغناطيسي خارجي ، فإنه يحدث تأثير في مستويات الطاقة الخاصة بالحركة المغزلية *spin energy level* لهذه النوى ، مما يؤدي إلى انفصال *splitting* طاقة الحركة المغزلية إلى مستويين طاقيين مختلفين على أساس اتجاه العزم المغناطيسي الناشئ عن الحركة المغزلية وهما: -

- مستوى طاقي منخفض *Low energy level* وهنا يكون العزم المغناطيسي في اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي.

- مستوى طاقي مرتفع *High energy level* وهنا يكون العزم المغناطيسي في اتجاه مضاد للمجال المغناطيسي الخارجي.

ويمكن زيادة الفرق في الطاقة بين هذين المستويين بزيادة شدة المجال المغناطيسي الخارجي - كما سيتضح في الشكل ( 1 ) ولذلك توضع هذه النوى في مجال مغناطيسي خارجي (بين قطبي مغناطيس كبير) ويسلط عليها أشعة الراديو *Radiowave* ، فتمتص هذه النوى طاقة أشعة الراديو وتنتقل إلى مستوى الطاقة الأعلى، وينتج عن ذلك تغير في اتجاه الحركة المغزلية للنواة ، ثم ترجع الأنوية من المستوى العالي في الطاقة الى المستوى المنخفض مرة أخرى وهكذا ، ويُطلق على هذه الظاهرة ظاهرة الرنين النووي المغناطيسي. وامتصاص الطاقة يمكن الكشف عنه وتكبيره كطيف خطي ويطلق عليه إشارة الرنين المغناطيسي *resonance signal*

ويظهر كل جزئ عدة امتصاصات تعبر عن الظروف الإلكترونية المحيطة بكل نواة والتي تحدد نوع الرابطة والذرات الأخرى المرتبطة بهذه النواة، ولذلك يستخدم تحليل الرنين النووي المغناطيسي في التعرف على التركيب البنائي للجزيئات.



شكل (1): طاقة الحركة المغزلية

ويعبر عن طيف الأشعة الكهرومغناطيسية في منطقة أشعة الراديو بالتردد بوحدات هرتز ، ميغاهيرتز ( $1\text{MHz} = 10^6 \text{Hz}$ ) ,  $\text{MHz}$  ,  $\text{Hertz (Hz)}$  ويوجد عدد محدود من العناصر التي تحتوى على نوى ذات خواص مغناطيسية قوية تتيح التطبيق العملي لإمكانية تحليلها بواسطة مطياف NMR - كما ذكرنا - مثل: البورون  $^{11}\text{B}$  ، والفلور  $^{19}\text{F}$  ، والفوسفور  $^{31}\text{P}$  . وهذه العناصر تتميز أيضاً بأن ذراتها تحتوى على عددٍ فردي  $odd\ number$  من البروتونات أو النيوترونات ، لها رقم كم مغزلي (Spin Quantum Number) يساوى  $1/2$  . وعلى ذلك يكون رقم الكم المغناطيسي (Magnetic Quantum Number) لها يساوى  $\pm 1/2$  ويكون عدد الاتجاهات المحتملة للعزم المغناطيسي مساوياً 2. ويمكن حساب طاقة المستويات الناتجة عن الاتجاهات المختلفة للعزم المغناطيسي بواسطة المعادلة التالية:

$$E = - m \mu B_o / I$$

حيث إن:  $E$  هي طاقة المستوى.  $B_o$  شدة المجال المغناطيسي الخارجي.  $m$  رقم الكم المغناطيسي.  $I$  رقم الكم المغزلي.  $\mu$  العزم المغناطيسي. وعلى ذلك فإنه في حالة النوى التي يكون فيها رقم الكوانتم المغزلي يساوي  $1/2$  . ( $I = 1/2$ ) فإنه في هذه الحالة يكون رقم الكوانتم المغناطيسي يساوي  $1/2$  ،  $-1/2$  وبذلك تكون طاقة المستويات هي :

$$(m = +1/2) \quad E = \frac{-\frac{1}{2} \mu B_o}{1/2} \Rightarrow E = - \mu B_o$$

$$(m = -1/2) \quad E = \frac{\frac{1}{2} \mu B_o}{1/2} \Rightarrow E = + \mu B_o$$

وعلى ذلك فإن الطاقة تعبر عن الاتجاهين للعزم المغناطيسي بالنسبة للمجال المغناطيسي . وكما هو واضح من الشكل (1) فإن أحد هذه المستويات يكون منخفضاً في الطاقة ( $m = 1/2$ ) ، وفيه يكون اتجاه العزم المغناطيسي للنواة في اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي . أما مستوى الطاقة الآخر ( $m = -1/2$ ) فتكون طاقته مرتفعة ، ويكون فيه اتجاه العزم المغناطيسي للنواة في اتجاه

مضاد للمجال المغناطيسي الخارجي . والفرق في الطاقة بين المستويين يمكن حسابه من العلاقة التالية :

$$\Delta E = 2\mu B_o$$

ويُوضَّح جدول (1) التالي حالة البروتونات والنترونات ، وكذلك الدوران المغزلي لبعض النوى. كما يتضح من الجدول أنَّ الدوران المغزلي لكل من الهيدروجين-1 والفوسفور-31 والفلور-19 والكربون-13 يساوي  $1/2$  .

جدول (1): الدوران المغزلي لبعض النوى.

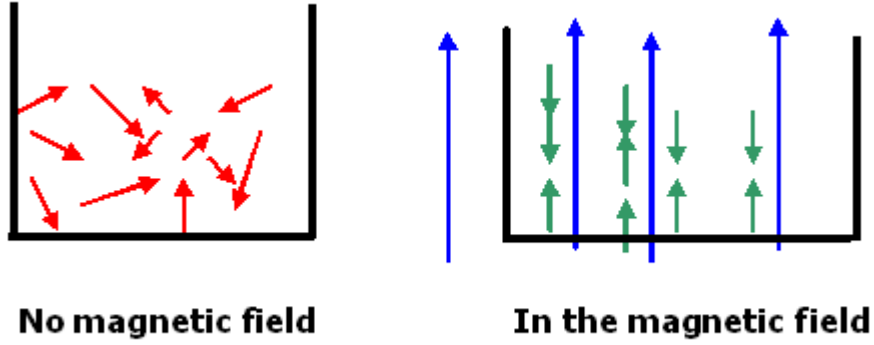
<i>Number of protons</i>	<i>Number of neutrons</i>	<i>Spin number</i>	<i>Examples</i>
<i>Even</i>	<i>Even</i>	<i>0</i>	$^{16}\text{O}, ^{32}\text{S}, ^{12}\text{C},$
<i>Odd</i>	<i>Even</i>	$1/2$	$^1\text{H}, ^{31}\text{P}, ^{15}\text{N}, ^{19}\text{F}$
<i>Even</i>	<i>Odd</i>	$1/2$	$^{13}\text{C}$
<i>Odd</i>	<i>Odd</i>	<i>1</i>	$^1\text{H}, ^{15}\text{N}$
<i>Odd</i>	<i>Even</i>	$3/2$	$^{11}\text{B}, ^{79}\text{Br}$
<i>Even</i>	<i>Odd</i>	$5/2$	$^{127}\text{I}$

وفي حالة النوى التي يكون فيها عدد البروتونات والنترونات زوجي ، تكون حركتها مغزلية في اتجاه واحد ، وبذلك يكون رقم الكوانتم المغزلي لها يساوي صفراً . وفي حالة الأنوية التي يكون فيها عدد البروتونات أو النترونات فردي ، فتكون حركتها المغزلية في اتجاهين ، ويكون رقم الكوانتم المغزلي لها يساوي  $1/2$  .

أمَّا في غياب المجال المغناطيسي الخارجي ، فإنَّ العزم المغناطيسي لهذه النوى يمكن أن يوجد في أي اتجاه ، وتكون طاقة هذه الاتجاهات متساوية ، و عدد النوى (البروتونات) الموجودة في هذه المستويات متساوية الطاقة أيضاً.

وأمَّا في وجود المجال المغناطيسي الخارجي ، فإنَّ طاقة الحركة المغزلية تنفصل الى مستويين: أحدهما ، عالٍ والآخر ، منخفض في الطاقة - كما سبق وشرحنا - ولذلك نجد أنَّ هذه النوى تحت هذه الظروف توجه نفسها بحيث يكون اتجاه العزم المغناطيسي لها في اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي ،

لتكون عند مستوى طاقي منخفض وتظل بعض النوى عكس اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي وتتناوب هذه النوى بحيث تغير اتجاهها لتصبح كل منها مرة في اتجاه المجال ومرة عكس اتجاه المجال ، كما واضح في الشكل (2). ودائماً يكون المستوى المنخفض في الطاقة ( $m=1/2$ ) مشغولاً بعدد أكبر من البروتونات عن المستوى المرتفع في الطاقة ( $m=-1/2$ ) لأن كل نظام يميل إلى الوجود في المستوى الطاقي المنخفض.



شكل (2): اتجاه عزم النوى عند وضعها في مجال مغناطيسي

وقيمة العزم المغناطيسي تعبر قيمة ثابتة بالنسبة للنوع الواحد من النوى ، وقد وجد أنه عند وضع البروتونات في مجال مغناطيسي خارجي شدته 14092 غاوس (1.4 تسلا) على درجة حرارة 300 كلفن (حرارة الغرفة) يكون 1000010 نواة موجودة في مستوى الطاقة المنخفض ، بينما نجد 1000000 نواة في مستوى الطاقة العالي وهذه العشرة الأنوية في الـ 2000010 نواة التي تمثل الزيادة في تعداد الأنوية الموجودة في مستوى الطاقة المنخفض ، هي المسؤولة عن عملية الامتصاص في الرنين النووي المغناطيسي . وبزيادة شدة المجال المغناطيسي ، يزداد الفرق في الطاقة بين المستويين ، وبالتالي يؤدي إلى زيادة عدد النوى الموجودة في مستوى الطاقة المنخفض بالنسبة لعدد النوى الموجودة في مستوى الطاقة المرتفع. وتختلف أجهزة  $NMR$  عن بعضها في شدة المجال المغناطيسي المستخدم ، وبزيادة شدة المجال المغناطيسي نحصل على فصل جيد للامتصاصات الناتجة من النوى المختلفة في الجزيئات.



## 8-2- عملية الاسترخاء *Relaxation process*

عندما يحدث امتصاص لطاقة موجات أشعة الراديو ، تنتقل النوى من مستوى الطاقة المنخفض إلى مستوى الطاقة الأعلى ، وينتج عن ذلك إنحراف الجملعة عن الإتزان الحراري وإذا لم يتم رجوع الأنوية من المستوى العالي في الطاقة إلى المستوى المنخفض مرة أخرى فإن عملية الامتصاص لا يمكن أن تستمر وهذا ما يطلق عليه التشبع *saturation* ويكون الامتصاص في هذه الحالة صغيراً جداً ، وقد لا يمكن الكشف عنه عملياً ، ولكن الذى يحدث في الجمل الكيميائية أن الطاقة الممتصة عادةً ما تفقد بسرعة وبذلك تستمر عملية الامتصاص ويمكن الكشف عنها ، وعملية فقد الطاقة المكتسبة في هذه الحالة تُسمى عملية الاسترخاء *relaxation process* أمّا الوقت الذي يستغرق لفقد هذه الطاقة يُسمى بزمن الاسترخاء *relaxation time* .

وتتمّ عملية الاسترخاء *relaxation process* بطريقتين هما:

### أولاً- الاسترخاء الطولي *Longitudinal or spin-lattice relaxation*

يتمّ الاسترخاء عن طريق فقد الطاقة من النواة إلى بقية الجزيء وكفاءة هذه الطريقة يعبر عنها بالزمن الذي يستغرق في عملية نقل الطاقة من النواة وهي في مستوى الطاقة العالي إلى مستوى الطاقة المنخفض ، وكلما كان هذا الزمن صغيراً فإنه يدل على كفاءة نقل الطاقة وينتج عن ذلك اتساع منحنى الامتصاص *broadening* ، وتحدث هذه العملية في حالة السوائل والمحاليل والغازات.

### ثانياً- الاسترخاء المستعرض *Transverse or spin-spin relaxation*

يتمّ الاسترخاء عن طريق تأثير الحركات المغزلية للنوى المجاورة ، وتحدث هذه العملية بانتقال الطاقة من النواة وهي في مستوى الطاقة العالي إلى نواة أخرى مجاورة توجد في مستوى الطاقة المنخفض ، وهذه الطريقة ذات أهمية في حالة المواد الصلبة.

### 8-3- طيف الرنين النووي المغناطيسي *NMR spectrum*

في الرنين النووي المغناطيسي يتم تسجيل طيف الامتصاص لنوى نوع واحد من الذرات في الجزيئات في وجود مجال مغناطيسي خارجي ، وذلك في منطقة أشعة الراديو . ومن عدد و طاقة هذه الامتصاصات يمكن الحصول على معلومات مفيدة في التعرف على التركيب الجزيئي . وهناك أكثر من 60 عنصراً يمكن الكشف عنها بواسطة الرنين النووي المغناطيسي *NMR* في الجزيئات ، إلا أن عدداً محدوداً من هذه العناصر يحتوي على نوى ذات خواص مغناطيسية قوية تتيح التطبيق العملي للمشاكل الكيميائية المتعلقة بتركيب وديناميكية الجزيئات . وهذه العناصر هي الهيدروجين  $^1H$  ، والكربون  $^{13}C$  والفلور  $^{19}F$  والفوسفور  $^{31}P$  .

### 8-4- الرنين النووي المغناطيسي لنواة ذرة الهيدروجين (البروتون) $^1H$ :

عند حدوث امتصاص واحد لنوى ذرات الهيدروجين ، فإنه لن نحصل على أي معلومات مفيدة بالنسبة لتركيب الجزيئات ولكن وجود نوى ذرات الهيدروجين في الجزيء يؤدي إلى وجود هذه النوى في ظروف إلكترونية مختلفة بالنسبة لتوزيع الإلكترونات في الرابطة بين نواة الهيدروجين والذرة الأخرى . وهذا التباين في التوزيع الإلكتروني حول نوى الهيدروجين في الجزيء يؤدي إلى امتصاص هذه النوى على ترددات مختلفة وعلى ذلك فإن عدد الامتصاصات يعبر عن الأنواع المختلفة من ذرات الهيدروجين في الجزيء .

ف نجد أن الهيدروجين في كل من  $-CH_3$  &  $-CH_2-$  &  $-OH$  - يختلف من ناحية الظروف الإلكترونية المحيطة ، وبذلك يحدث امتصاص لكل نوع من البروتونات على تردد مختلف ، كما أن كثافة الامتصاص في كل مجموعة ، يتناسب مع عدد البروتونات في هذه المجموعة وبذلك نحصل على معلومات مفيدة بالنسبة للتركيب الجزيئي . وتختلف أجهزة الرنين النووي المغناطيسي الشكل (3) عن أجهزة التحليل الطيفي الأخرى حيث يعتمد وجود مستويات الطاقة المغناطيسية التي تحدث بينها عملية الانتقال على وجود مجال مغناطيسي خارجي قوي ، بينما في طرق التحليل الطيفي الأخرى يُعد وجود مستويات الطاقة الخاصة بها (مستويات الطاقة الإلكترونية والاهتزازية) خاصية ذاتية قائمة في الجزيئات . كما أن الأشعة الكهرومغناطيسية *EMR* المستخدمة في أجهزة

*NMR* ذات طول موجي كبير جداً *radio wave* . وعلى ذلك فإنّ الوحدات المستخدمة في إنتاج هذه الأشعة والكشف عنها تختلف عن أجهزة التحليل الطيفي الأخرى.

في أجهزة التحليل الطيفي - السابق ذكرها - *UV - Vis. - IR* يمكن إحداث امتصاص بتغيير طاقة الأشعة (الطول الموجي أو التردد) ويحدث الامتصاص عند الطول الموجي الذي تكون فيه طاقة الأشعة مساوياً للفرق في الطاقة بين مستويات الطاقة، ولكن وجد أنه من الصعب التحكم في تغيير طول الموجة في منطقة *radio wave* المستخدمة في أجهزة *NMR* بدقة كافية وعلى ذلك فإنّ أجهزة *NMR* تستخدم حزمة ثابتة من أشعة الراديو، بينما يغير من شدة المجال المغناطيسي وبذلك يحدث الامتصاص للشعاع عندما تتساوى مع طاقة الأشعة.

وحيث إنّ كلّ بروتون (نواة ذرة الهيدروجين) في الجزيء له طاقة خاصة به فتحدث الامتصاصات للبروتونات المختلفة في الجزيء وذلك بتغيير شدة المجال المغناطيسي في وجود حزمة ثابتة ذات تردد مناسب من أشعة الراديو.



شكل (3): مطياف الرنين النووي المغناطيسي

## 5-8- أجهزة الرنين النووي المغناطيسي:

تتكون أجهزة الرنين النووي المغناطيسي الشكل (4) من خمسة أجزاء رئيسية هي :

1- المغناطيس *Magnet*

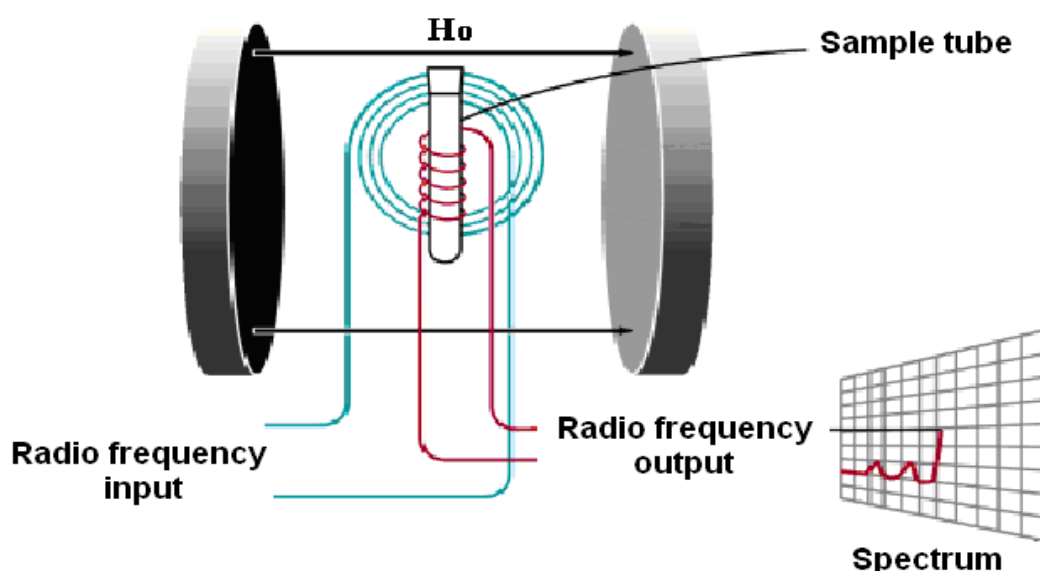
2- وحدة لتغيير شدة المجال المغناطيسي *Magnetic field sweep generator*

3- مصدر لإنتاج أشعة الراديو *Radio frequency generator*

4- وحدة وضع العينة *Sample Holder and Probe*

5- وحدة الكشف عن امتصاص الأشعة *The absorption detector*

ولندرس كل منها على حده.



شكل(4): رسم تخطيطي لمطياف الرنين النووي المغناطيسي

### 1- المغناطيس *Magnet*

في أجهزة الرنين النووي المغناطيسي يمكن استخدام كلٍّ من المغناطيس الدائم *permanent magnet* أو المغناطيس الكهربائي *electromagnet* ، ويُستخدم المغناطيس لفصل مستويات الطاقة المغناطيسية في نوى ذرات الهيدروجين المختلفة أو نوى الذرات الأخرى في الجزيئات .

فتوضع العينة بين قطبي المغناطيس الذي يشترط فيه أن يعطي مجالاً مغناطيسياً متجانساً *Homogeneous field* في منطقة العينة وأن يكون ثابتاً بدرجة مناسبة .

## 2- وحدة تغيير شدة المجال المغناطيسي *Magnetic field sweep generator*

يتم تغيير شدة المجال المغناطيسي بواسطة ملف *coil* في مواجهة قطبي المغناطيس ومتصل بمولد كهربائي متغير *sweep generator* ، فتغير شدة التيار الكهربائي المستمر *DC* في الملف ، يمكن تغيير شدة المجال المغناطيسي في منطقة العينة في حدود طفيفة ( التغيير يكون في حدود 1000 هرتز في أجهزة الرنين النووي المغناطيسي 60 MHz والذي يُسمى 60 MHz instrument ) .

## 3- مصدر إنتاج أشعة الراديو *Radiofrequency*

تنتج أشعة الراديو من متذبذب أشعة الراديو *radiofrequency oscillator* حيث تغذى في سلك مزدوج *coil* ملفوف حول العينة والذي يُسمى وشيعة الإرسال *transmitter coil* ويكون محوره عمودياً على اتجاه المجال المغناطيسي . ويتم اختيار وحدة إنتاج أشعة الراديو على حسب تردد الأشعة المطلوب والتي تتوقف بالتالي على شدة المجال المغناطيسي المستخدم في الجهاز ، على سبيل المثال في حالة استخدام مغناطيس 14 كيلو غاوس يكون تردد الأشعة المطلوب 60 MHz ، وفي حالة استخدام مجال مغناطيس شدته أكبر من ذلك تستخدم وحدات تنتج أشعة ترددها أعلى ، وتكون الأشعة الناتجة مستقطبة وحيدة المستوى .

## 4- وحدة وضع العينة *Sample Holder and Probe*

تُستخدم أنابيب من الزجاج قطرها الداخلي 5mm لوضع العينات وهذه الأنبوبة تكون متصلة بتوربين *turbine* يُدار بالهواء ، يمكن بواسطته دوران الأنبوبة حول محورها الرأسي عدة مئات من الدورات في الدقيقة *x cycle / min* ، وهذا الدوران يقلل من التأثير الناتج عن عدم التجانس في المجال المغناطيسي الخارجي .

## 5- وحدة الكشف عن امتصاص الأشعة *The absorption detector*

يمكن الكشف عن امتصاص أشعة الراديو بواسطة ملف آخر من السلك يحيط بالعينة أيضاً ويكون عمودياً على كل من ملف الإرسال والمجال المغناطيسي ويُطلق عليه ملف الاستقبال *receiver coil* ويتولد فيه فيض كهربائي ينتقل إلى المستقبل *receiver* حيث يتم تكبيره وتسجيله. وتحتوي جميع أجهزة الرنين النووي المغناطيسي على وحدة لقياس المساحة تحت كل منحنى امتصاص (وحدة تكامل إلكترونية *electronic integrator*) ويلاحظ أن المساحة تحت كل منحنى امتصاص تكون متناسبة طرماً مع عدد البروتونات المسؤولة عن هذا الامتصاص .

وتختلف أجهزة الرنين النووي المغناطيسي في شدة المجال المغناطيسي المستخدم ، وبالتالي في تردد أشعة الراديو المستخدمة ، وتتميز الأجهزة المختلفة بناءً على تردد الأشعة المستخدمة في الجهاز . فـ *60 MHz NMR* هو الجهاز الذي يستخدم أشعة ترددها *60 MHz* ، وتكون شدة المجال المغناطيسي المستخدم في هذه الأجهزة هي 14 كيلو غاوس (*KG*) . وهذا المجال المغناطيسي يعمل على فصل مستويات الطاقة بحيث تكون  $\Delta E$  في مدى طاقة أشعة الراديو المستخدمة في الجهاز ، ونظراً لأن الأنواع المختلفة من نوى ذرات الهيدروجين تمتص الأشعة في مدى متقارب من الطاقة ، فإنه بتغيير شدة المجال المغناطيسي في مدى صغير يمكن الوصول إلى الطاقة المناسبة لامتصاص البروتونات المختلفة ، ويزيادة شدة المجال المغناطيسي (أي زيادة  $\Delta E$ ) المستخدم ، يزداد تردد الأشعة المستخدمة . ومن الأجهزة المستخدمة *500 MHz* , *360 MHz* , *300 MHz* , *220 MHz* , *100 MHz* , *90 MHz* . وزيادة شدة المجال المغناطيسي تؤدي إلى فصل جيد للامتصاصات الناتجة من النوى المختلفة في الجزيئات .

## 8-6- تحضير العينة *Sample preparation*

يسحب طيف  $^1H-NMR$  للعينات السائلة أو الصلبة بعد تحضير محلول منها في مذيب مناسب حيث يُذاب وزنه من العينة في حدود *30 mg* في المذيب ويشترط ألا يحتوي المذيب على هيدروجين في تركيبه.

وفي حالة المركبات القطبية والتي تتطلب مذيباً قطبياً مثل الماء أو الايثانول يجب استخدام مذيب يحتوي على نظير الهيدروجين وهو الديتيريوم الذي ليس له امتصاص في الـ  $^1H-NMR$  وتُسمى مثل هذه المذيبات *Deuterated solvents* وهي غالية الثمن.

ومن أمثلة المذيبات الشائعة الاستخدام في هذا المجال:

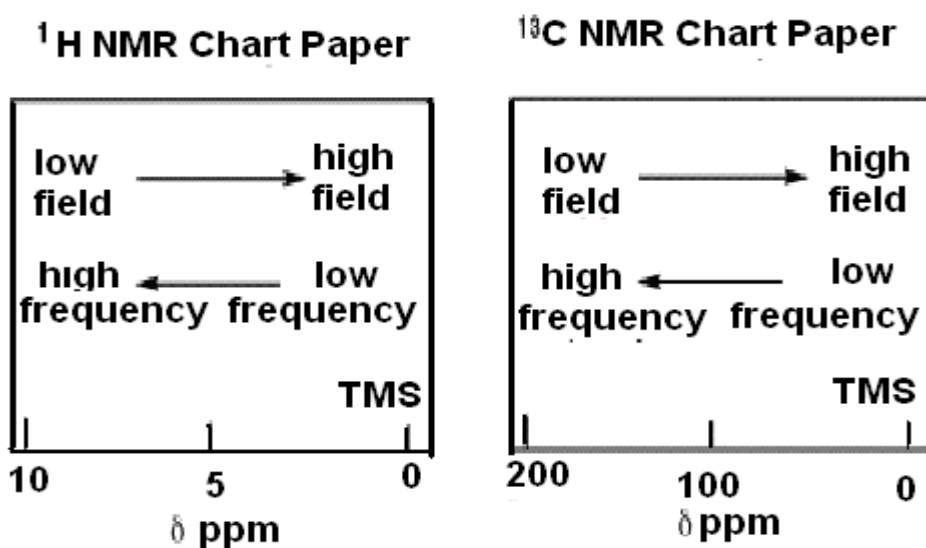
*Deuterated water* ( $D_2O$ )

*Deuterated Ethanol*  $C_2D_5OD$

*Deuterated chloroform*  $CDCl_3$

*Deuterated benzene*  $C_6D_6$

ولتحضير العينة للتحليل بواسطة جهاز الرنين النووي المغناطيسي نحتاج حوالي (20-30 mg) من المادة الصلبة أو (50  $\mu L$ ) من العينة السائلة وتذاب العينة الصلبة أو تمدد العينة السائلة بحوالي (0.5 ml) من المذيب المناسب، ثم توضع العينة في أنبوبة التحليل قطرها الداخلي (5mm i.d. glass tube)، وإذا كان هناك عكارة يجب ترشيح العينة حتى تكون شفافة، ويجب أن يكون ارتفاع المحلول في الأنبوبة حوالي (3-7 cm)، ويضاف إلى العينة مادة مرجع *reference substance* وهي غالباً عبارة عن مادة رباعي ميثيل سيلان *Tetra methyl silan* ويطلق عليها (TMS). ثم نعمل مسح *scan* للعينة على ورق خاص برسم طيف الامتصاص للعينات *Chart* لاحظ الشكل (5).



شكل (5): *NMR Chart* لرسم طيف الامتصاص

## قياس طيف الرنين النووي المغناطيسي على درجات حرارة مختلفة

قد تتطلب بعض الدراسات قياس طيف الرنين النووي المغناطيسي على درجات حرارة مختلفة (منخفضة أو مرتفعة عن درجات حرارة الغرفة) ، فيجري القياس على درجة حرارة منخفضة في حالة الكشف عن بعض المركبات الوسيطة الغير ثابتة ، وكذلك في دراسة معدل التغير في التحولات الكيميائية . ويلاحظ أن معظم أجهزة الرنين المغناطيسي مزودة بوحدة تبريد ووحدة تسخين للعينات تسمح بإجراء القياس على درجات حرارة مختلفة تتراوح بين  $(-150 - 200) ^\circ C$  . ويستخدم لذلك النيتروجين السائل في عملية التبريد ، كما تستخدم وحدة تسخين كهربائية في رفع درجة حرارة العينة .

## 7-8- الانتقال الكيميائي *Chemical Shift* & اللف الذاتي للنواة *Nuclear Spin*

يرتبط الهيدروجين في المركبات العضوية بعناصر أخرى عن طريق روابط كيميائية مما يجعل نوى ذرات الهيدروجين في ظروف إلكترونية مختلفة عن بعضها على حسب نوع الروابط والعناصر المرتبطة بها، بالإضافة إلى التوزيع الإلكتروني في الجزيء ككل مما يؤدي إلى حدوث امتصاص للأشعة بواسطة هذه البروتونات على ترددات مختلفة، وهذا الاختلاف في موضع الامتصاصات الناتج عن وجود البروتونات في ظروف إلكترونية مختلفة يطلق عليه الانتقال الكيميائي أو الانزياح الكيميائي ( $\delta$ ) *chemical shift* ، وعلى ذلك فإن قيمة الانتقال الكيميائي ( $\delta$ ) لأي امتصاص في الـ *NMR* تحدد نوع المجموعة الكيميائية في الجزيء والتي تحتوي على البروتون المسؤول عن هذا الامتصاص مثل :

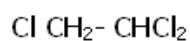


ولمعرفة عدد البروتونات في كل مجموعة كيميائية يتم حساب مساحة القمة تحت كل امتصاص *peak area* وذلك باستخدام وحدة تكامل إلكترونية *electronic integrator* وعادة تتناسب المساحة تحت كل منحنى امتصاص مع عدد البروتونات التي ينتج عنها هذا الامتصاص.

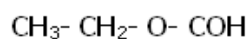
ولكي نبين طيف الرنين المغناطيسي للبروتون وخصائصه الأساسية سنوضح ذلك برسم طيوف *NMR* لثلاثة مركبات يختلف فيها وضع الهيدروجين وهي :



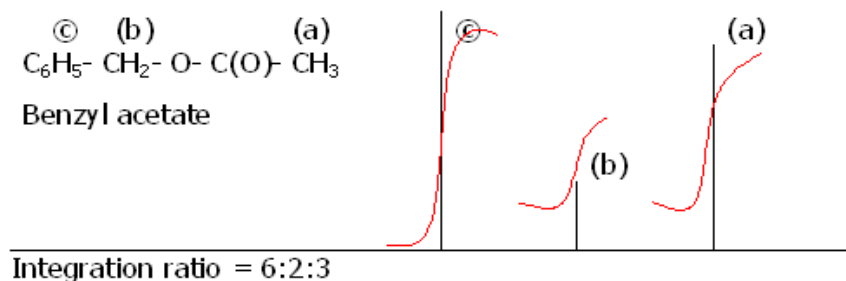
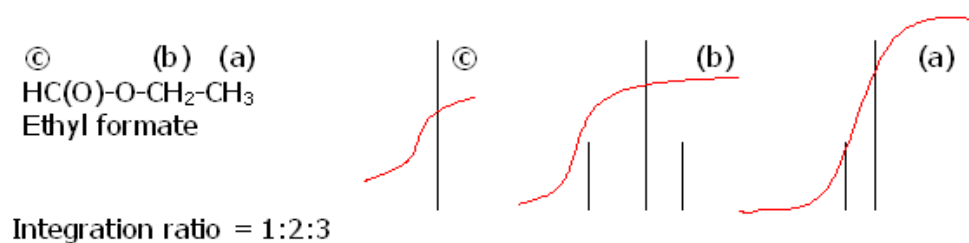
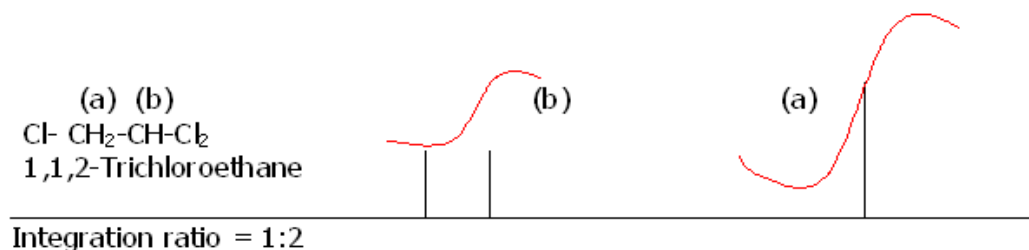
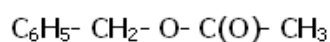
1, 1, 2- Trichloroethane



Ethyl formate



Benzyl acetate



ويمكننا ملاحظة طيف *NMR* للمركبات الثلاثة السابقة فيما يلي:

**أولاً:** توجد عدة امتصاصات للبروتونات (نوى ذرات الهيدروجين) المختلفة في كلِّ جزيء ويرجع

ذلك إلى وجود هذه البروتونات في ظروف كيميائية مختلفة داخل الجزيء. ويوجد في حالة مركب

*1,1,2-trichloroethane* امتصاصين فقط لتعبر عن عدد البروتونات المختلفة في الجزيء ، بينما

في حالة كلِّ من *ethyl formate* ، *benzyl acetate* يوجد ثلاثة امتصاصات، كما

نلاحظ أنَّ هذه الامتصاصات منفصلة عن بعضها وهي ما يُسمَّى بالانتقال أو الانزياح الكيميائي *chemical shift*.

ثانياً: المساحة تحت كلِّ منحنى امتصاص تكون متناسبة مع عدد البروتونات التي ينتج عنها هذا الامتصاص حيث نجدها 1 : 2 في المركب الأول. بينما في المركب الثاني نجد أنَّ هذه النسبة 2 : 3 ، 1 ، أمَّا في المركب الثالث نجدها 6 : 2 : 3 ، وهذه النسب تشرح لنا نسبة توزيع ذرات الهيدروجين إلى بعضها في الجزيء.

ثالثاً: نلاحظ أنَّ بعض هذه الامتصاصات بسيطة أي امتصاص فردي *singlet* ، وبعضها الآخر امتصاصات ليست بسيطة ، فنجدها تنقسم داخلياً إلى امتصاصين *doublet* ، أو ثلاثة امتصاصات *triplet* ، أو أربعة امتصاصات *quartet* . وهذا الانقسام ينتج عن التأثير المتبادل بين العزم المغناطيسي للنوى المتجاورة *spin-spin coupling* والفرق بين طاقة هذه الامتصاصات المنقسمة داخلياً بوحدة التردد يطلق عليها ثابت الازدواج *(J) coupling constant* .

وعند استخدام مجال مغناطيسي شدته (14 KG) كيلو غاوس يحدث امتصاص للبروتون الحر للأشعة التي ترددها 60 MHz ، ولكن امتصاص البروتونات الأخرى المختلفة في الجزيء يحدث عند ترددات مختلفة للأشعة. ويحدث الانتقال الكيميائي أساساً (أي امتصاص البروتونات للأشعة على تردد مختلف) نتيجة لتأثير الإلكترونات الموجودة في الرابطة بين ذرة الهيدروجين والذرة الأخرى. فالمجال المغناطيسي الخارجي *B* يحدث دوران للسحابة الإلكترونية حول النواة، وينشأ عن حركة الإلكترون تيار تحريض *induced current* وهو ما ينتج عنه عزم مغناطيسي مستحث *induced magnetic moment* عند النواة في اتجاه مضاد لاتجاه المجال المغناطيسي الخارجي وهذا يؤدي إلى خفض شدة المجال الخارجي عند النواة.

ويمكن حساب الانخفاض في شدة المجال المغناطيسي أي حساب شدة المجال المغناطيسي عند النواة من المعادلة التالية:

$$B_{local} = B_o - O' B_o$$

حيث إنَّ:  $B_{local}$  شدة المجال المغناطيسي المؤثر عند النواة.

$B_o$  شدة المجال المغناطيسي الخارجي .

$O'$  ثابت يُسمَّى ثابت التغليف *shielding constant*

$OB_o$  يُعبَّر عن شدة المجال المغناطيسي المستحث الناتج عن دوران الإلكترونات.

ويتوقف ثابت التغليف على الكثافة الإلكترونية حول النواة والذي يتحدد على حسب المجاميع المجاورة للبروتون هل هي دافعة للإلكترونات فتزيد من الكثافة الإلكترونية حول النواة أم هي مجموعة ساحبة للإلكترونات فتقلل من الكثافة الإلكترونية حول النواة وذلك يعكس اختلاف تردد الأشعة الممتصة لنوى الهيدروجين.

### 8-8- تقدير الانتقال الكيميائي *Measurement of Chemical Shift*

حتى يمكن تفادي الحصول على قيم مختلفة للانتقال الكيميائي  $\delta$  لمركب واحد باختلاف أجهزة *NMR* التي تُستخدم مجالات مغناطيسية مختلفة الشدة يتم استخدام مادة قياسية تحتوى على نوع واحد من الهيدروجين واعتبار الامتصاص الناتج عنها نقطة البداية، ثمَّ تحدد مواقع الامتصاصات الخاصة بالبروتونات في المادة المراد دراستها بالنسبة لهذه المادة القياسية، وأكثر المواد المستخدمة كمادة قياسية هي مادة رابع ميثيل سيلان *Tetramethylsilan (TMS)* كما ذكرنا سابقاً. وتتميز مادة رابع ميثيل سيلان بأنها:

- سهلة الذوبان في المذيبات العضوية.
- درجة غليانها  $27^\circ C$  وبذلك يمكن التخلص منها بسهولة والحصول على العينة مرةً أخرى.
- تعطى امتصاصاً حاداً نظراً لوجود 12 ذرة هيدروجين متماثلة وغير فعالة كيميائياً .

وجد أن رنين جميع بروتونات المركبات العضوية يكون عند مجال أقل من *TMS* ولذلك فإنَّ *TMS* يظهر عند الصفر ويُعدُّ هذا المكان الذى تمتص عنده *TMS* أعلى مجال *high field* ، وعلى ذلك فإنَّ المجاميع التي تظهر بالقرب من *TMS* يكون امتصاصها عند المجال العالي، بينما المجاميع

التي تظهر بعيداً عن  $TMS$  يكون امتصاصها عند المجال المنخفض  $down\ field$  ويعبر عن الانتقال الكيميائي  $\delta$  بالمعادلة التالية:

$$\delta = \gamma_{sample} - \gamma_{TMS} / (\gamma_o) \text{ Operating frequency in MHz}$$

$$= \gamma_{sample} - \gamma_{TMS} / 60 \text{ MHz}$$

ويعبر عن الانتقال الكيميائي النسبي كجزء في المليون  $ppm$  ويرمز له بالرمز  $\delta$  ومعظم المركبات العضوية يكون رنين بروتوناتها المختلفة في المدى  $1 - 12 ppm$  وقد يستخدم مقياس آخر يُسمى تاو ( $\tau$ ) بدلاً من دلتا ( $\delta$ )

$$\tau = 10 - \delta$$

يُستخدم في أجهزة  $NMR$  ورق بياني  $chart\ paper$  سبق معايرته وذلك لتسجيل طيف الامتصاص وعلى ذلك يكون المطلوب في هذه الحالة هو ضبط امتصاص  $TMS$  على صفر انتقال كيميائي. فعند إجراء القياس لمادة معينة يضاف إليها نقط قليلة من  $TMS$  ويضبط الجهاز بحيث يعطى قراءة  $\delta$  zero أو  $10\tau$  للمادة القياسية ، حيث تظهر امتصاصات البروتونات المختلفة عند قيم مختلفة من الانتقال الكيميائي  $\delta$ .

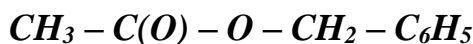
في أجهزة  $NMR$   $60MHz$  تكون قيمة الوحدة من  $\delta$  تساوي  $60Hz$  بينما تساوي هذه الوحدة  $100Hz$  في أجهزة  $100MHz$  وهكذا.

## 8-9- طيف الامتصاص في الرنين النووي المغناطيسي:

إذا احتوى الجزيء على نوع واحد من البروتونات مثل جزيء الميثان  $CH_4$  ، فإنَّ الجزيء في هذه الحالة يعطى امتصاصاً واحداً مميزاً لنوع البروتونات الموجودة في الجزيء، ويرجع ذلك إلى وجود درجة من التماثل في هذه الجزيئات مما يجعل جميع البروتونات في الجزيء متكافئة  $equivalent$  فالبروتونات التي يحدث لها امتصاص عند التردد نفسه (أي لها نفس قيمة الانتقال الكيمائي) مثل البروتونات في مجموعة  $CH_3$  ومجموعة  $CH_2$  يطلق عليها بروتونات متكافئة في الانتقال الكيميائي  $chemical\ shift\ equivalent$  أو متكافئة في ترددها  $Resonance\ frequency\ equivalent$

وتكون البروتونات متكافئة في الانتقال الكيميائي (التردد) إذا أمكن لها تبادل مواضعها في الجزيء نتيجة للدوران أو الانعكاس بالنسبة لمحور التماثل.

إن لطيف الرنين المغناطيسي لمركب خلات البنزيل *Benzyl acetate*



ثلاثة إمتصاصات وذلك لوجود ثلاثة أنواع من البروتونات أي ثلاثة أنواع غير متكافئة وهنا نجد أن ثلاثة بروتونات في  $-CH_3$  متكافئة ولذلك يكون لها امتصاص واحد عند ذات قيمة الانتقال الكيميائي  $\delta_1$ ، وكذلك نجد أن البروتونين في  $-CH_2-$  متكافئة ولها امتصاص واحد عند قيمة انتقال كيميائي  $\delta_2$  وأخيراً نجد أن البروتونات الخمسة في الحلقة العطرية يكون لها امتصاص واحد عند قيمة انتقال كيميائي واحدة وهي  $\delta_3$ .

وتوجد مجموعة من العوامل الأخرى التي تؤثر في الانتقال الكيميائي تُسمى *Intramolecular factors* يمكن إيجازها فيما يلي:

- الكثافة الإلكترونية حول البروتون
  - التأثير الناتج عن التباين في الخواص المغناطيسية
  - تأثير الروابط الهيدروجينية
- ولندرس كل منها على حده.

### 1-الكثافة الإلكترونية حول البروتون (*Inductive effect (Electron density)*)

تؤثر المجموعات أو الذرات المجاورة لذرة الهيدروجين في الانتقال الكيميائي لها ، فالمجموعات الساحبة للإلكترونات *electron withdrawal* تقلل من الكثافة الإلكترونية حول البروتون أي تقوم بتعرية للنواة وهذا ما يُسمى *deshielding* وتزداد بذلك شدة المجال المغناطيسي الخارجي المؤثر عند النواة ، وتمتصُّ النوى الأشعة على تردد مرتفع *upfield* بالنسبة للمادة القياسية، أي تكون قيمة الانتقال الكيميائي لهذه البروتونات كبيرة بالمقارنة بالبروتونات المرتبطة بذرة أقل في الكهرسلبية *electronegativity*.

فمثلاً من المعروف أنَّ الفلور يسحب الإلكترونات بدرجة أعلى من الكلور يليه البروم يليه اليود:

الجزء	$CH_3Br$	$CH_3Cl$	$CH_3F$
درجة سحب الإلكترونات	2.8	3	4
الانتقال الكيميائي $\delta$	2.6	3	4.6

وكلما زادت عدد المجموعات الساحبة للإلكترونات تنخفض الكثافة الإلكترونية أكثر:

$CH_4$	$CH_3Br$	$CH_2Br_2$	$CHBr_3$
0.2	2.6	4.9	6.8

وعلى العكس من ذلك نجد أن المجموعات الدافعة للإلكترونات تزيد من الكثافة الإلكترونية حول البروتون أي تقوم بتغطية للنواة، ويقل بذلك شدة المجال المغناطيسي الخارجي المؤثر عند النواة وتمتصُّ النوى الأشعة على تردد منخفض بالنسبة للمادة القياسية أي تكون قيمة الانتقال الكيميائي لهذه البروتونات صغيرة بالمقارنة بالبروتونات المرتبطة بمجموعات أقل في الدفع الإلكتروني.

## 2-التأثير الناتج عن التباين في الخواص المغناطيسية *Anisotropy of Magnetic Chemical Bonds*

نجد في المركبات التي تحتوي على إلكترونات في روابط  $\Pi$  (الزوجية أو الثلاثية) أنَّ هذه الإلكترونات تكون أقل ارتباطاً عن الإلكترونات التي توجد في رابطة  $\sigma$  ، ويقلُّ الارتباط بصورة أكبر في المركبات التي تحتوي على روابط زوجية أو ثلاثية متبادلة فعند وجود هذه الإلكترونات تحت تأثير المجال المغناطيسي الخارجي تدور محدثة مجالاً مغناطيسياً ثانوياً يؤثر في قيمة المجال المغناطيسي الخارجي عند النوى، وقد يكون هذا المجال المغناطيسي الثانوي في اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي مؤدياً إلى زيادة شدة المجال عند النواة أو قد يكون عكس اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي مؤدياً إلى خفض شدة المجال عند النواة.

وقد وجد أنَّ قيمة الانتقال الكيميائي للبروتون في مجموعة اللديد  $H-C=O$  هي 9.97 وهذه القيمة أكبر بكثير مما هو متوقع بناءً على السحب الإلكترونية المتوفرة بواسطة ذرة الأكسجين ، ويرجع ذلك إلى حركة الإلكترونات في الرابطة  $C=O$  التي تقوم بتغطية البروتونات الواقعة في الفراغ المخروطي  $cone$  أعلى وأسفل مجموعة الكربوني ولكنها تعمل تعرية البروتونات التي تقع خارج الفراغ المخروطي وهذا ما يُسمَّى بـ *anisotropic effect* ، وتُستخدم قيمة الانتقال الكيميائي في التعرف على المجموعات الكيميائية في الجزيء وعلى ذلك يمكن استخدام البيانات الخاصة بالانتقال الكيميائي في التعرف على المجموعات الكيميائية في جزيء غير معروف التركيب. فمثلاً وجد أنَّ:

قيمة الانتقال الكيميائي للهيدروجين في جزيء البنزين  $\delta=7.23$

قيمة الانتقال الكيميائي للهيدروجين في مجموعة الألدهيد  $CHO$  هي  $\delta=9.97$

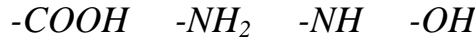
قيمة الانتقال الكيميائي للهيدروجين في الكلوروفورم عند  $\delta=7.25$

قيمة الانتقال الكيميائي للهيدروجين في الأسيتون عند  $\delta=2.09$

قيمة الانتقال الكيميائي للهيدروجين في المركبات الأليفاتية في المجموعة  $C-H$  ، يزداد في الاتجاه التالي :  $CH > CH_2 > CH_3$  قيمة الانتقال الكيميائي للهيدروجين في الأوليفينات مثلاً في المجموعة  $=CH$  يقع في المدى من 6.5 - 4  $\delta$  ، أمَّا في المركبات العطرية يقع المدى بين 9-7  $\delta$  .

### 3- تأثير الروابط الهيدروجينية *Effect of hydrogen bonding*

وجود روابط هيدروجينية بين الجزيئات وبعضها يؤثر في قيمة الانتقال الكيميائي للبروتون حيث يظهر المجال المنخفض بالمقارنة بمكان الامتصاص قبل تكوين تلك الروابط ، وينتج كذلك عن تأثير تكوين الروابط الهيدروجينية أن يكون الامتصاص عريضاً وقد يكون من الصعب في بعض الأحيان الكشف عن هذا الامتصاص. ويتوقف تكوين الروابط الهيدروجينية على طبيعة المذيب المستخدم ودرجة الحرارة وكذلك على تركيز المركب الكيميائي. ومن أهم المجاميع التي يكون لبروتونها القابلية العالية لتكوين روابط هيدروجينية هي:



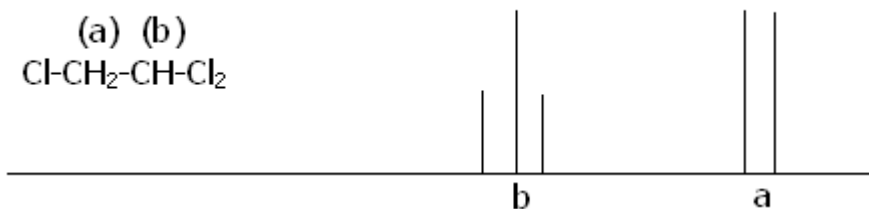
وقد وجد على سبيل المثال أن تكوين الروابط الهيدروجينية في كلٍّ من الفينولات والأحماض الكربوكسيلية يجعل الانتقال الكيميائي يظهر عند قيمة أكبر من 10 ppm ويمكن كسر الرابطة الهيدروجينية عن طريق رفع درجة الحرارة أو بعمل تخفيف بواسطة مذيب قطبي. وتظهر مجموعة  $-OH$  في كحول الإيثانول عند تردد مرتفع عند زيادة درجة الحرارة أو عند تخفيف الإيثانول بواسطة رابع فلوريد الكربون والذي أدى إلى كسر الرابطة الهيدروجينية. ولذلك نجد أن معظم أجهزة  $NMR$  مزودة بوحدة تبريد ووحدة تسخين للعينة تسمح بإجراء القياس عند درجات حرارة مختلفة تتراوح بين  $200 - 150$  °C) ويستخدم لهذه الغاية نيتروجين سائل في عملية التبريد ، كما تُستخدم وحدة تسخين كهربائية.

## 8-10- ازدواج الحركات المغزلية *Spin-Spin coupling*

مما سبق نجد أن الكثافة الإلكترونية حول البروتون والتوزيع الفراغي لذرات الهيدروجين في الجزيء هي التي تحدد مواضع الانتقال الكيميائي *chemical shift*، ولكن لماذا نجد بعض الامتصاصات أحادية *singlet* وبعضها الآخر ثنائية *doublet* أو ثلاثية *triplet* وهكذا؟ في الحقيقة نجد أن بعض الامتصاصات الرئيسية تنقسم داخلياً إلى عدة امتصاصات وترجع هذه الانقسامات إلى التأثير المغناطيسي المتبادل بين البروتونات المتجاورة وغير المتكافئة أي إلى ما يسمى بالازدواج المغزلي *spin-spin coupling* وهذا التأثير المتبادل بين البروتونات المتجاورة يتمُّ خلال الإلكترونات الداخلة في تركيب الروابط التي تربط بين البروتونات ، ويُؤدّي هذا التأثير المتبادل إلى انقسام الامتصاصات الناتجة من كلِّ نوع من البروتونات إلى عدة انقسامات ، ويتوقف عدد هذه الانقسامات على عدد ذرات الهيدروجين المتجاورة ، ويمكن شرح ازدواج الحركات المغزلية بالنظر إلى طيف الرنين النووي المغناطيسي لمركب ثلاثي كلورو إيثان *1, 1, 2-trichloro ethane* حيث يظهر امتصاصين لهذا المركب ، الامتصاص الأول ثنائي ويظهر عند قيمة انتقال كيماوي 3.95 أما الامتصاص الثاني يكون ثلاثي ويظهر عند قيمة انتقال كيماوي 5.77 .



ولكن لماذا تظهر بروتونات (b) ثلاثية الامتصاص بينما بروتونات (a) ثنائية الامتصاص؟  
يفسر ذلك كما يلي لاحظ الشكل (6):



شكل (6): طيف الرنين النووي المغناطيسي لمركب ثلاثي كلورو إيثان 1, 1, 2-trichloro ethane

إذا نظرنا الى ذرتي الهيدروجين a (بروتوني a) الاثنتين ورمزنا الى البروتون الأول (a') والبروتون الثاني (a~) نجد أنَّ تأثيرهما على هيدروجين (b) (بروتون b) المجاور يكون على النحو التالي:

1- كلا بروتوني a متوازيان مع المجال المغناطيسي أي في نفس الاتجاه Both parallel

2- أحدهما يوازي المجال a' Parallel والآخر عكس المجال a~ antiparallel

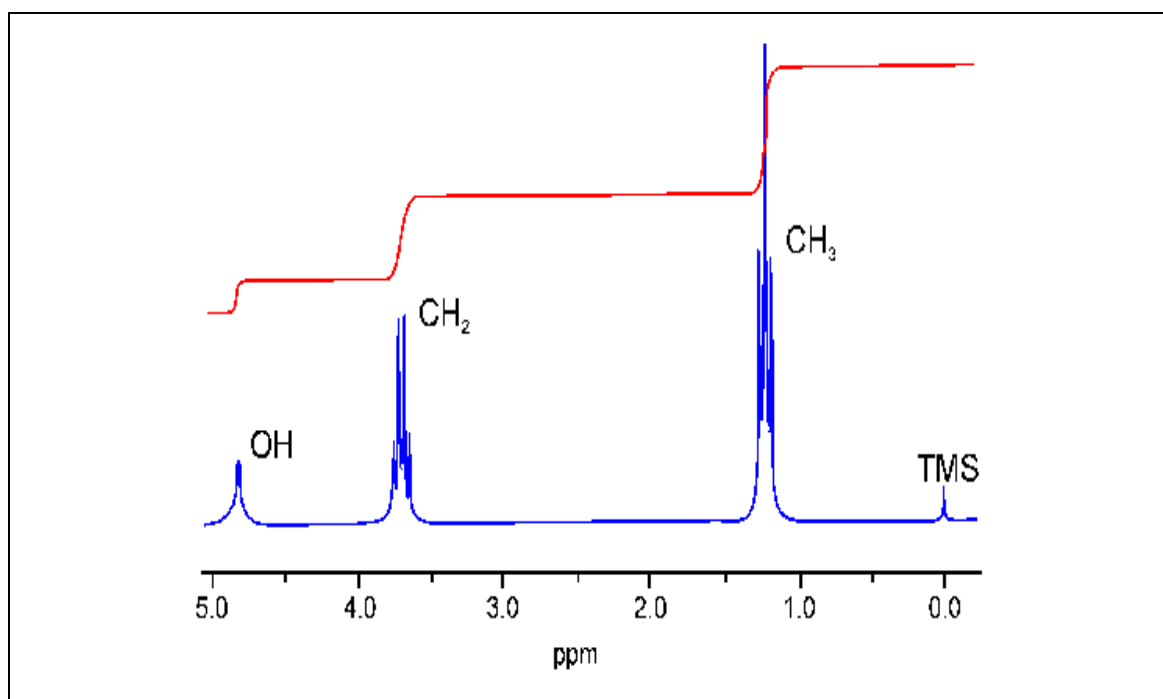
3- أحدهما يوازي المجال a Parallel والآخر عكس المجال a' antiparallel

4- كلا البروتونين غير متوازيان مع المجال المغناطيسي أي في عكس الاتجاه Both antiparalle

وبما أنَّ الحالة الثانية والثالثة متشابهة فيكون تأثيرهما متضاعف وعلى ذلك نجد أنَّ بروتون b يتأثر ثلاث مرات ويظهر ثلاثة امتصاصات بنسبة 1: 2: 1 بدلا من 1:1:1 وثابت الازدواج بينهما حوالي 6 cps .

وعلى الجانب الآخر نجد أنَّ بروتوني a' & a~ متكافئان وبالتالي يؤثر بروتون b الوحيد في بروتونات a المتكافئة باحتمالين فقط امَّا أن يكون مع المجال أو يكون ضد المجال ولذلك نجد أنَّ بروتوني a تظهر امتصاصاً ثنائياً فقط وبنسبة متساوية 1:1 وثابت الازدواج بينهما أيضاً حوالي 6 cps وأيضا نجد أنَّ بروتونات (b) المجاورة لذرتين كلور تظهر ريناً عند مجال منخفض أي بعيدا عن TMS بالمقارنة ببروتونات (a) المجاورة لذرة كلور واحدة والتي تظهر ريناً عند مجال عالي ويرجع ذلك الى أنَّ قدرة ذرتين كلور على سحب الإلكترونات أعلى من قدرة ذرة كلور واحدة.

وبالتالي فإنَّ تعرية بروتونات  $b$  تكون أكثر من تعرية بروتونات  $a$  فتظهر بروتونات  $b$  عند مجال منخفض بينما تظهر بروتونات  $a$  عند مجال أعلى أي قريباً من  $TMS$ .  
ولسهولة توقع امتصاص أي مجموعة فإنَّها هي نفسها لها امتصاص واحد يضاف إليها امتصاصات بعدد ذرات الهيدروجين التي تحملها ذرة الكربون المجاورة. أي أنَّ عدد الامتصاصات للبروتونات الموجودة على أي ذرة كربون = عدد البروتونات التي تحملها ذرة الكربون المجاورة + 1  
وبذلك يكون امتصاص مجموعة الميثيل في كحول الايتانول  $3 = 1 + 2$   
أمَّا امتصاص مجموعة الميثيلين في كحول الايتانول  $4 = 1 + 3$   
أمَّا امتصاص مجموعة الهيدروكسيل في كحول الايتانول  $1 = 1$  لأنَّ ذرة الأكسجين تحول دون ازدواج بروتون الهيدروكسيل مع البروتونات المجاورة شكل (7).



شكل (7): طيف الرنين النووي لكحول الايتانول

ومن الجدير بالذكر أنَّ قيمة ثابت الأزواج ( $J$ ) لا تتغير بتغير شدة المجال المغناطيسي الخارجي بعكس الانتقال الكيميائي الذي يتوقف على شدة هذا المجال.

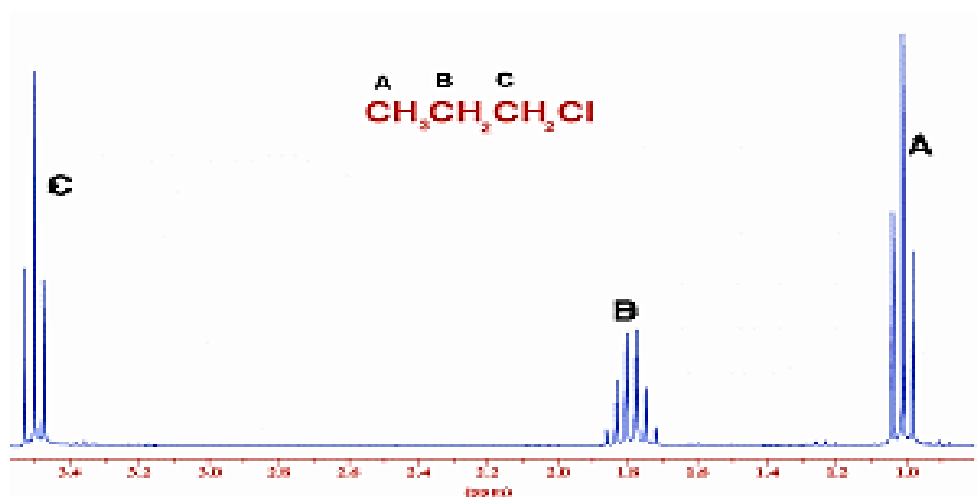
وبشكل مختصر تم الاتفاق على مركب يسمى بـ «tetramethylsilane» أو (TMS) ليكون هو نقطة الصفر حيث أن جميع ذرات الهيدروجين فيه تكون مغلفة بكثافة عالية جدًا من الإلكترونات وأعلى من أي مركب عضوي آخر وتم الاتفاق على اعتبار أن درجة تأثيره بالمجال المغناطيسي الخارجي صفر؛ وبالتالي أي مركب عضوي آخر يتم تحليله تظهر ذرات الهيدروجين فيه متأثرة بالمجال الخارجي بدرجات متفاوتة كلها أكبر من الصفر ويتم قياس بعدها عن نقطة الصفر بما يسمى بالإزاحة الكيميائية (chemical shift) بوحدة ال ppm.

حيث كلما كانت النواة محاطة بكثافة إلكترونية أعلى تظهر الإشارة على شكل قمة عند إزاحة كيميائية أقل والعكس صحيح. ثم من أماكن ظهور القمم و شكل القمة نفسها يمكن التعرف على شكل المركب.

ولفهم كيفية فعل ذلك لنأخذ مثال طيف NMR «NMR spectrum» لمركبين متشابهين من بعضهما البعض (chloropropane-1) و (chloropropane-2) وكيفية التفريق بينهم من خلال ال NMR.

#### - رسم طيف (chloropropane-1)

بعد المسح الطيفي لمركب 1- كلورو بروبان نجد الإشارات ناتجة من ذرات الهيدروجين الموجودة على الكربون C تظهر على الرسم عند أعلى إزاحة كيميائية تساوي 3.5 ppm وهي منقسمة إلى ثلاث قمم، تليها الإشارات الناتجة من ذرات الهيدروجين على الكربون B عند إزاحة تساوي 1.8 ppm وهي منقسمة إلى 6 قمم، وأخيرًا الإشارات الناتجة من الكربون A تظهر عند إزاحة صغيرة تساوي 1 ppm وهي منقسمة إلى ثلاث قمم. والتفسير كالتالي:



شكل (8): طيف الرنين النووي المغناطيسي لمركب 1-كلورو بروبان

إن أهم العوامل التي تؤثر على الكثافة الإلكترونية هو وجود ذرة ذات سالبية كهربية عالية (وهي ذرة الكلور في هذا المثال) تقوم بسحب الإلكترونات من ذرات الهيدروجين المجاورة وبالتالي تخفف الكثافة الإلكترونية عنها وتجعلها تظهر عند إزاحة كيميائية كبيرة. فنلاحظ على الرسم أن ذرات الهيدروجين على الكربون C تظهر بإزاحة عالية نتيجة قربها من ذرة الكلور، يليها الهيدروجينات على كربون B فتظهر على إزاحة أقل لأنها أبعد عن الكلور، وأخيراً ذرات الهيدروجين على كربون A تكون صاحبة أقل إزاحة لأنها بعيدة جدًا عن تأثير الكلور الساحب للإلكترونات.

أما بالنسبة لعدد القمم فذلك نتيجة ما يسمى بالاقتران أو الـ (coupling). ببساطة فإن كل نواة هيدروجين على كربون معين تتأثر أو تقترب بنواة الهيدروجين الواقعة على الكربون المجاورة لها ونتيجة لذلك تنقسم الإشارة إلى عدد من القمم. وبأخذ المثال السابق للتوضيح فمثلاً إشارات الهيدروجين على كربون A نجدها منقسمة إلى ثلاث قمم، وعدد القمم يحكمه قانون بسيط وهو  $n+1$  حيث أن  $n$  هو عدد الهيدروجينات على الكربون المجاور.

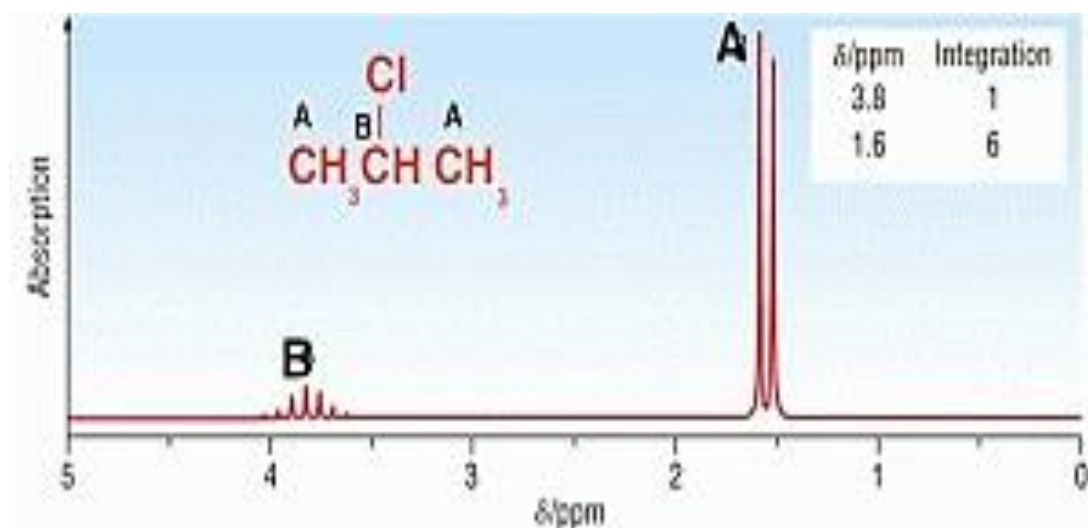
بمعنى أن الكربون B وهو الكربون المجاور يحتوي على ذرتي هيدروجين، وبتطبيق القانون تظهر إشارات الهيدروجين الموجودة عند كربون A منقسمة لثلاث قمم. أيضاً إشارات الهيدروجين على كربون C تظهر على شكل ثلاث قمم لنفس السبب.

أما بالنسبة للإشارة B تظهر منقسمة إلى 6 قمم وذلك لأنها مجاورة لكل من كربون A

و C، فتقوم هيدروجينات كربون A بتقسيمها وفقاً للقانون إلى أربع قمم ثم تقوم هيدروجينات كربون C بتقسيم كل قمة من الأربعة إلى ثلاث قمم لتكون النتيجة هي 12 قمة. ولكنها تظهر على الرسم 6 وليست 12 وذلك بسبب كون القمم تتداخل مع بعضها البعض. جدير بالذكر أن عدد القمم الظاهرة في حالة مجاورة أكثر من ذرة كربون تحمل هيدروجينات يعتمد على عامل يسمى بمعامل الاقتران أو coupling constant وهو عامل يمثل مدى تأثير أنوية الهيدروجين ببعضها البعض.

### - رسم طيف (chloropropane-2)

مما سبق يمكن بسهولة فهم طيف NMR spectrum لمركب chloropropane-2 وفهم الفروق بينه وبين ما سبق كالتالي:



شكل (9): طيف الرنين النووي المغناطيسي لمركب 2-كلورو بروبان

إن ذرتي الكربون على الأطراف هنا تقع على نفس البعد من ذرة الكلور، وبالتالي يقع عليهم نفس التأثير ويأخذون نفس الحرف A بمعنى أن الـ 6 هيدروجينات الواقعة على الكربونات A على الأطراف لهم إشارة واحدة على الرسم وتظهر عند إزاحة كيميائية صغيرة نتيجة بعدها عن الكلور نسبياً. وتظهر منقسمة إلى قمتين. بينما الكربون رقم B يحمل ذرة هيدروجين واحدة والإشارة تظهر عند إزاحة كيميائية كبيرة نتيجة قربها من ذرة الكلور. ومنقسمة إلى 7 قمم.

بتطبيق القانون  $n+1$  يمكن تفسير عدد القمم. حيث أن هيدروجينات الكربون A مجاورة للكربون B التي تحمل ذرة هيدروجين واحدة وبالتالي تظهر منقسمة إلى قمتين فقط. بينما ذرة الهيدروجين على كربون B مجاورة لمجموع 6 هيدروجينات من كربونات A، وبالتالي تظهر الإشارة منقسمة إلى 7 قمم صغيرة.

## 8-11- التعرف على التركيب الجزيئي

أهم المعلومات التي نحصل عليها من طيف الرنين المغناطيسي ما يلي:

### 1- الانتقال الكيميائي للامتصاصات ( $\delta$ ) chemical shift

الانتقال الكيميائي يحدد نوع البروتونات في الجزيء حيث إن عدد الامتصاصات يدل على أنواع البروتونات (الهيدروجين) الموجودة في الجزيء. فنجد مثلاً أن مركب  $C_6H_5-CH_2-CH_3$  يعطي ثلاثة امتصاصات عند ثلاث قيم مما يوضح أن هناك ثلاثة أنواع من البروتونات تختلف عن بعضها من ناحية الظروف الإلكترونية ، بينما نجد مركب  $CH_3-OH$  يعطي امتصاصين فقط عند قيمتين مختلفتين من الانتقال الكيميائي ليدل بذلك على وجود نوعين من البروتونات. والطريقة النموذجية للتعرف على التركيب الجزيئي للمركب هي البدء بالرمز الجزيئي *molecular formula* وذلك لتحديد درجة عدم التشبع *unsaturation* أو عدد الحلقات العطرية ويفيد فحص الانتقال الكيميائي في التفريق بين الروابط الثنائية والحلقات العطرية ، فإذا كانت هناك امتصاصات في المنطقة ما بين  $\delta$  8.5 : 7 فهذا يدل على وجود حلقة عطرية أما إذا ظهر امتصاص في المنطقة 6 : 4.5  $\delta$  فيمكن افتراض وجود رابطة زوجية.

### 2- عدد الانقسامات الداخلية في كل امتصاص رئيسي Spin Spin Coupling

إن فحص عدد الانقسامات في كل امتصاص رئيسي يفيد في تحديد الوضع النسبي لهذه البروتونات ، فالانقسام الثلاثي يشير إلى وجود مجموعة  $CH_2$  مجاورة أو مجموعة  $CH$  على كل جانب ، أما الانقسام الرباعي يشير إلى وجود مجموعة  $CH_3$  مجاورة أو مجموعتين إحداهما  $CH_2$  على جانب ،  $CH$  على الجانب الآخر ، أما الانقسام الثنائي يشير إلى وجود مجموعة  $CH$  مجاورة وهكذا.

وإذا كان الجزيء يحتوى على ذرة أكسجين أو نتروجين فإنه يجب أن نبحث عن امتصاص فردي عريض للبروتون لمجموعة  $OH$  أو  $NH$  وفي حالة عدم وجود هذا الامتصاص فإن هناك احتمالاً لأن تكون المادة مركب كربونيلي  $C=O$  أو  $R-O-R$ .

### 3- كثافة الامتصاصات *integration*

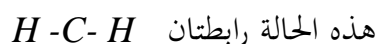
يوضح نسبة ذرات الهيدروجين إلى بعضها في الجزيء وكذلك عدد البروتونات في كل مجموعة امتصاص حيث إن كثافة كل امتصاص يتناسب طرماً مع عدد ذرات الهيدروجين.

### 4- ثابت الازدواج (*Coupling Constant (J)*)

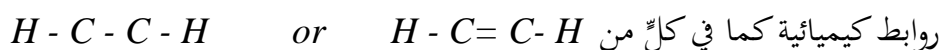
إن عملية الازدواج لا تظهر في البروتونات المتكافئة مغناطيسياً مثال ذلك البروتونات الموجودة على مجموعة  $CH_3$  لأن هذه البروتونات لها التردد نفسه ويكون لها ثابت الازدواج نفسه مع البروتونات في المجموعات المتجاورة. وهذه البروتونات الثلاثة في المجموعة  $C-CH_3$  لها حرية الدوران حول الرابطة الكربونية. أمّا في حالة البروتونات غير المتكافئة مغناطيسياً يحدث لها ازدواج بقيم مختلفة مع بروتون معين من المجموعة الأخرى.

ويقسم ثابت الازدواج إلى ثلاثة أصناف:-

1. ازدواج البروتونات على ذرة الكربون نفسها *Geminal coupling* ويفصل البروتونات في



2. ازدواج للبروتونات المتجاورة *Vicinal coupling* ويفصل البروتونات في هذه الحالة ثلاثة



3. الازدواج على مدى طويل *Long range coupling*

مثال ذرات الهيدروجين على جزيء البنزين أو الهكسان الحلقي. وعموماً قيمة ثابت الازدواج مهمة جداً في عملية تفسير الطيف حيث إن قيمة ( $J$ ) بين البروتونات تكون صغيرة ، حيث نجد أنّها مثلاً في المركب  $HC-CH$  تتراوح بين  $2-9 \text{ Hz}$  بينما في المركب  $-CH_2-$  تتراوح بين  $12-20 \text{ Hz}$  كما أنّ قيمة  $J$  تختلف باختلاف المشابهات الهندسية فبينما نجد أنّ قيمة  $J$  في

المركب *cis- ethylene* تساوي  $6-14\text{ Hz}$  نجده في المدى  $11-18\text{ Hz}$  في المشابة *trans-* *ethylene* أمّا في حالة الإزدواج بين الهيدروجين والفلور أو الفوسفور فيكون أكبر من ذلك بكثير :

في حالة المركب  $H-C-C-F$  يكون  $J = 5 - 25\text{ Hz}$

في حالة المركب  $H-C=C-F$  يكون  $J = 12 - 40\text{ Hz}$

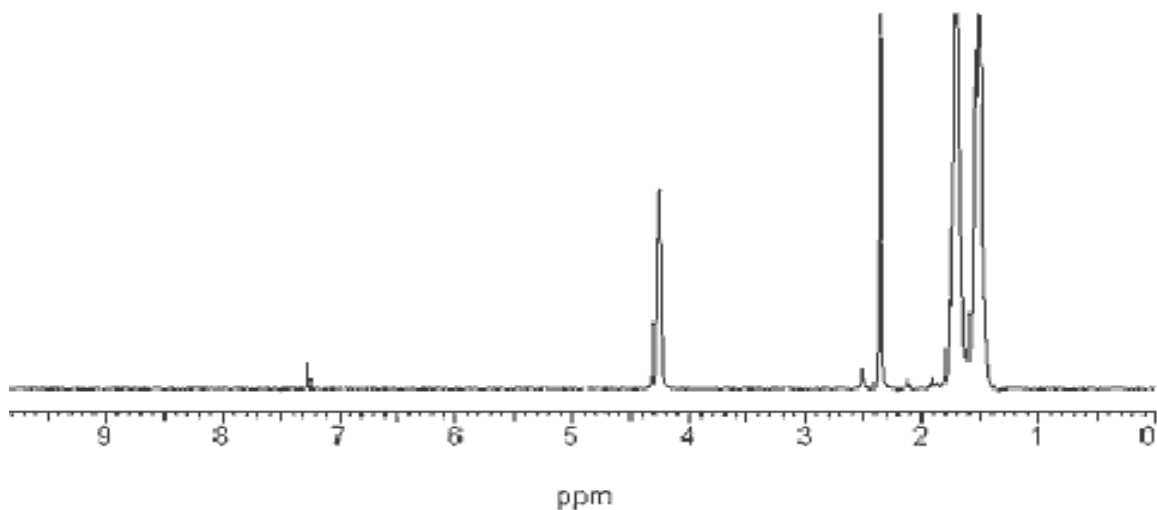
في حالة المركب  $H-C-F$  يكون  $J = 44 - 81\text{ Hz}$

في حالة المركب  $H-C-C-C-F$  يكون  $J = 5\text{ Hz}$

في حالة المركب  $H-P-$  يكون  $J = 200\text{ Hz}$

في حالة المركب  $H-C-P=O$  يكون  $J = 10\text{ Hz}$

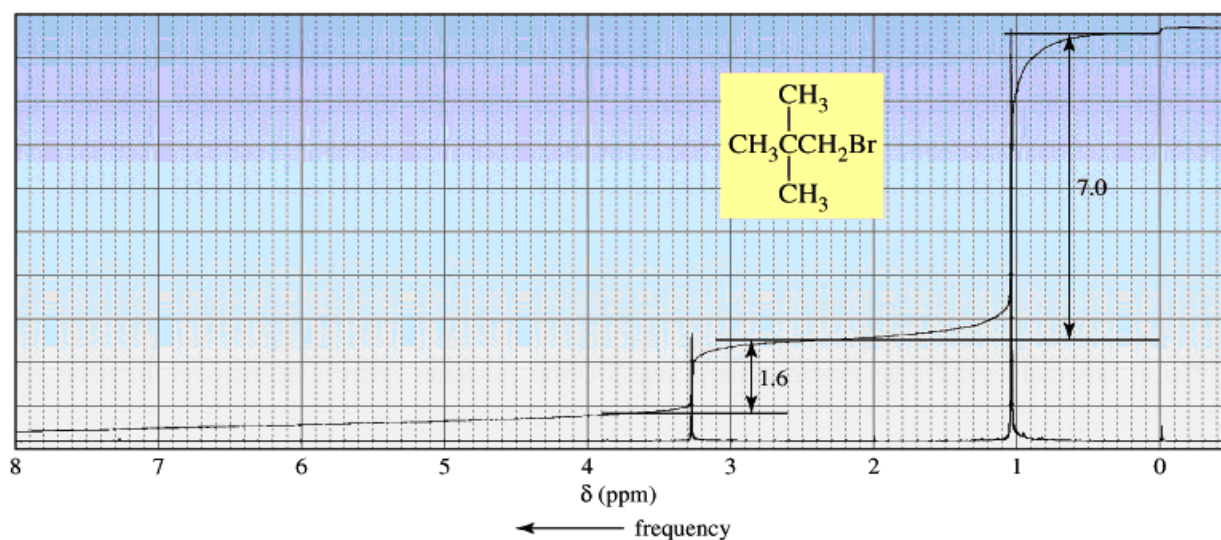
وسوف نستعرض فيما يلي من الشكل (10) حتى الشكل (13) أطياف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني لبعض المركبات.



شكل (10): طيف الرنين المغناطيسي لمركب البنتانول الحلقي

***<sup>1</sup>H NMR for cyclopentanol***

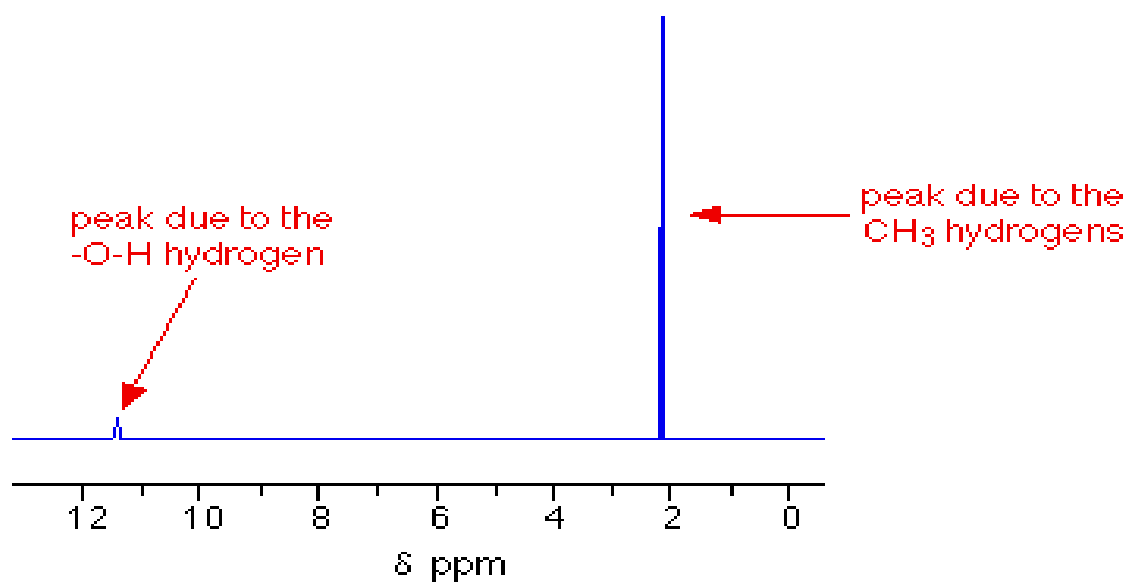




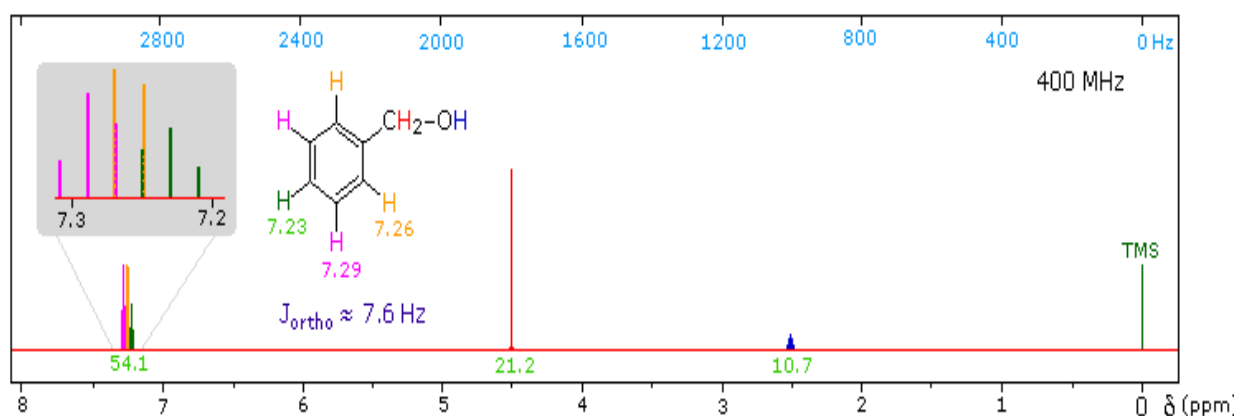
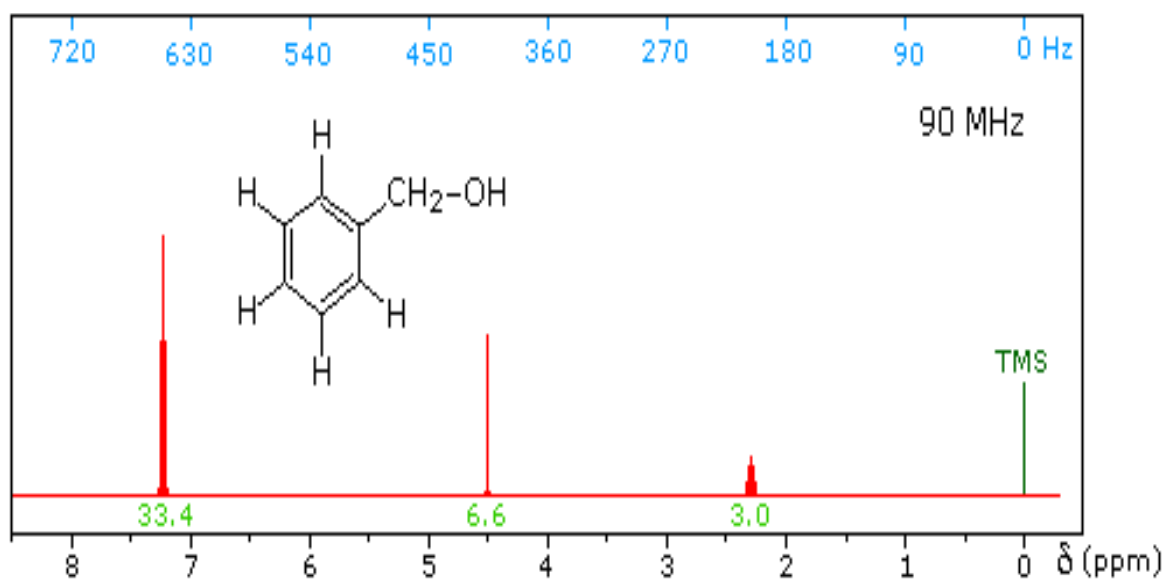
شكل (11): طيف الرنين المغناطيسي لمركب

*2,2-Dimethyl-bromopropane*

nmr spectrum for ethanoic acid,  $\text{CH}_3\text{COOH}$



شكل (12): طيف الرنين المغناطيسي لحمض الخل



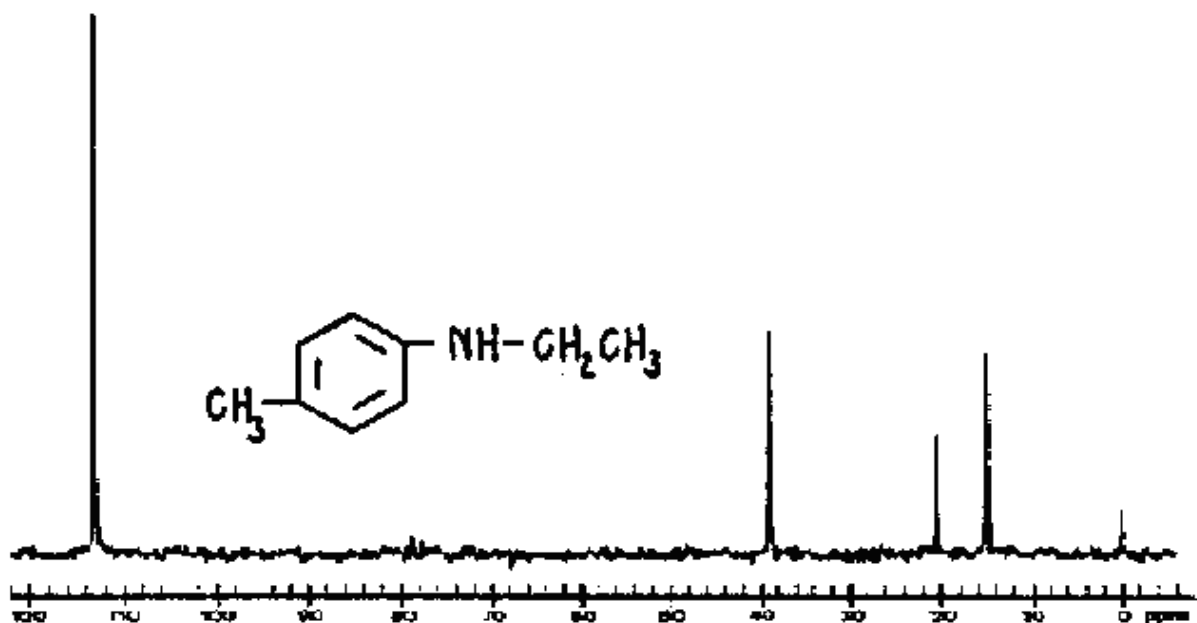
شكل (13): طيف الرنين المغناطيسي لكحول البنزائل

## 8-12- الرنين النووي المغناطيسي للكربون-13

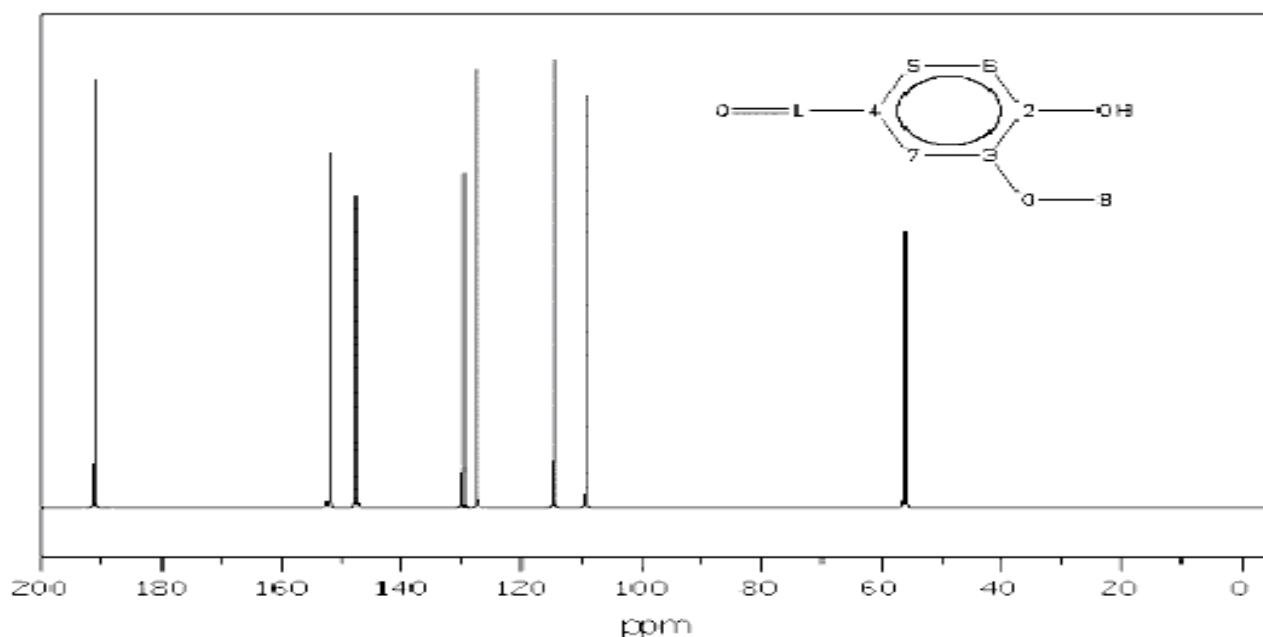
نسبة الكربون-13 في الطبيعة لا تتعدى نسبة 1.11% ولذلك فإنَّ الرنين النووي المغناطيسي للكربون-13 يكون ضعيف وله درجة حساسية أقل بكثير من النوى الأخرى ، ومن ناحية أخرى فإنَّ وجود  $^{13}\text{C}$  بنسبة ضئيلة يُعدُّ مفيداً حيث إنَّ التأثير المغزلي بين البروتون والكربون يكون غير واضح. ويجدر الإشارة هنا أنه لا يحدث ازدواج بين  $^{13}\text{C}$  ،  $^{13}\text{C}$  أخرى لأنَّ احتمال وجود ذرتي

كربون  $^{13}\text{C}$  متجاورتين في الجزيء احتمال ضئيل جداً ولكن يمكن أن يحدث ازدواج بين  $^{13}\text{C}$  وبين ذرات الهيدروجين المجاورة وقد يصل مدى الازدواج إلى أربعة روابط كيميائية ، وفي هذه الحالة يكون الطيف معقد للغاية.

ولذلك هنا نستخدم طريقة إزالة الازدواج وتحت هذه الظروف فإن طيف  $\text{NMR}$  للكربون-13 يظهر في صورة امتصاصات فردية ويعبر كل امتصاص عن ذرة كربون واحدة في ظروف إلكترونية معينة. وباستخدام طيف الرنين المغناطيسي للكربون-13 يمكن الحصول على صورة واضحة عن الهيكل الكربوني العام للجزيء. ويلاحظ أيضاً أن الانتقال الكيميائي في الكربون-13 يشغل مدى كبيراً أيضاً حيث يبلغ قيمته حوالى  $\delta$  250 جزء في المليون. ويُستخدم  $\text{TMS}$  أو  $\text{CS}_2$  كمادة قياسية في حالة الكربون-13 . وفيما يلي طيف الرنين المغناطيسي لبعض المركبات باستخدام  $^{13}\text{C}-\text{NMR}$  لاحظ (شكل 14) ، (شكل 15).



شكل (14): طيف الرنين المغناطيسي  $^{13}\text{C}-\text{NMR}$  لمركب

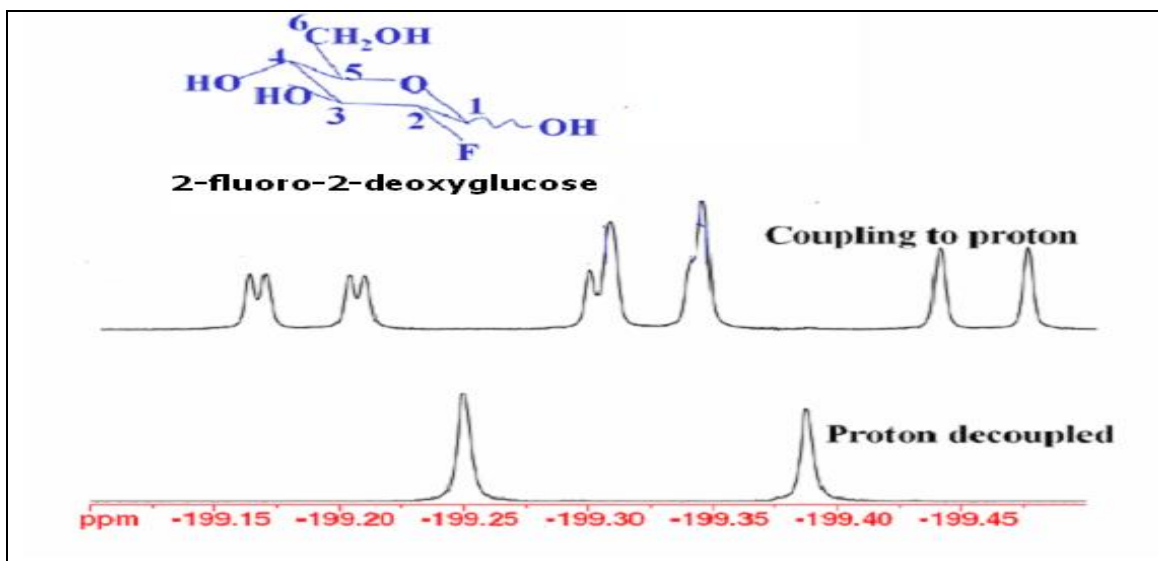


شكل (15): طيف الرنين المغناطيسي  $^{13}\text{C-NMR}$  لمركب عطري يحتوي على 8 ذرات كربون

### 8-13- الرنين النووي المغناطيسي للفلور - 19

تشابه الخواص المغناطيسية للفلور مع البروتون ولذلك فإن التحليل الطيفي لكلاهما متشابه. ولكن طاقة الامتصاص تكون قليلة في حالة الفلور ويعد ذلك ميزة هامة حيث يمكن إجراء التحليل للفلور بوجود البروتونات في الجزيء باختيار مصدر أشعة مناسبة يكفي فقط للفلور. ويختلف أيضاً الفلور عن البروتون في أن قيمة الانتقال الكيميائي ( $\delta$ ) تكون في مدى كبير حوالي 500 ppm وقد يصل إلى 1000 ppm بينما في حالة البروتونات يكون  $\delta$  في حدود 10-15 ppm، وتكون المادة المرجعية في حالة الفلور هي *Trichloro fluoro methane*  $\text{CFCl}_3$  حيث يُعد الانتقال الكيميائي لهذه المادة يساوي صفراً. وهنا يمكن أن يحدث امتصاص قبل المادة المرجعية أو بعدها. ويلاحظ أنه يحدث ازدواج مغناطيسي بين الفلور والفلور المجاور أو بين الفلور والبروتون المجاور وعلى ذلك فإن الطيف في معظم الأحيان يتكون من عدد كبير من الامتصاصات نتيجة لهذا الازدواج، وتكون قيمة الازدواج في هذه الحالة كبيرة حيث تكون بين الفلور والفلور في حدود :

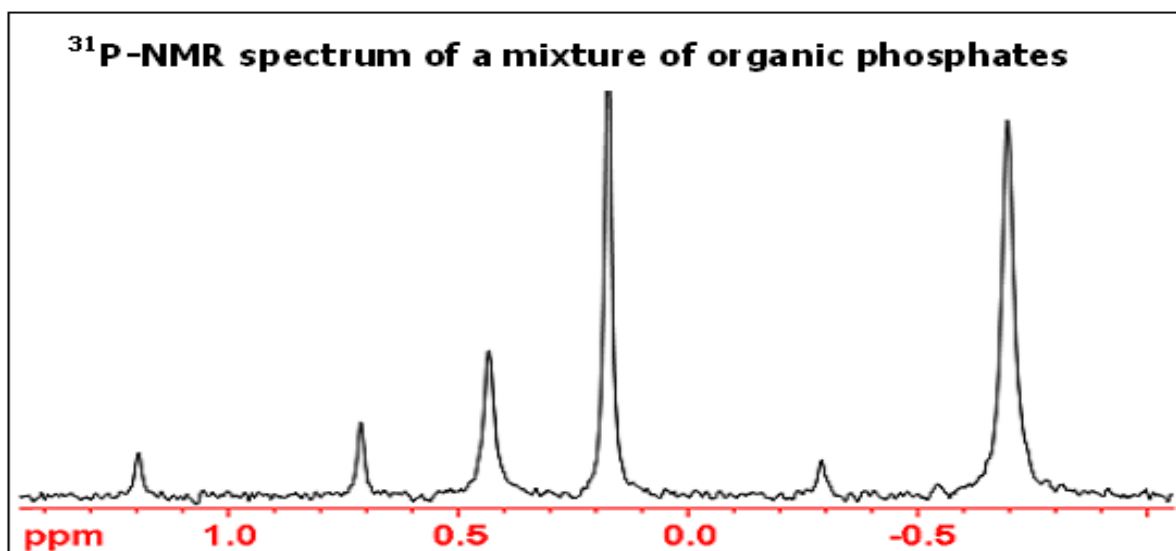
$F-F=2-300\text{ Hz}$  بينما تكون بين الفلور والهيدروجين في حدود  $F-H=40-90\text{ Hz}$  (شكل 16).



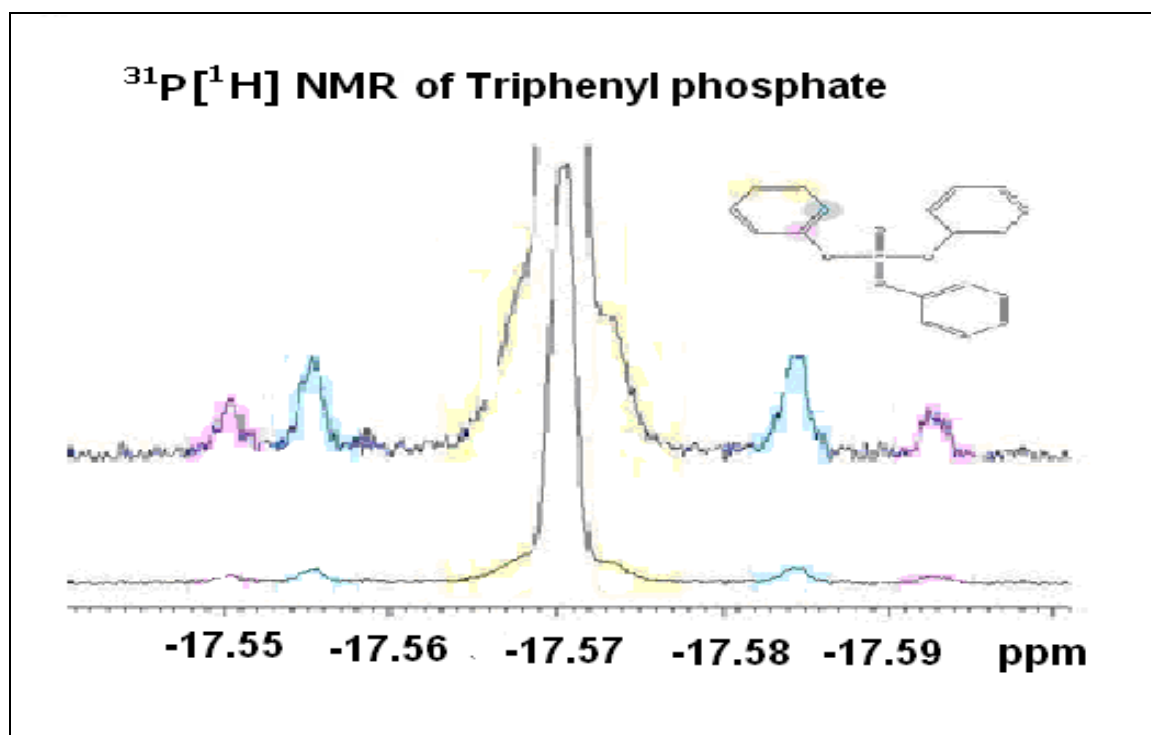
الشكل (16): طيف الرنين النووي المغناطيسي  $^{19}\text{F-NMR}$  للمركب *2-fluoro-2-deoxyglucose*.

#### 8-14- الرنين النووي المغناطيسي للفوسفور-31

يحدث ازدواج مغناطيسي بين الفوسفور والهيدروجين المجاور وعلى ذلك فإنَّ الطيف قد يتكون من عدد كبير من الامتصاصات نتيجة لهذا الازدواج ، وتكون قيمة الازدواج في هذه الحالة كبيرة حيث تكون في حالة المركب  $H-P$  حوالي  $J= 200\text{ Hz}$  ويوضح الشكل (17) والشكل (18) طيف بعض المركبات الفوسفورية بواسطة مطياف الرنين النووي المغناطيسي للفوسفور-31.



شكل (17): الرنين المغناطيسي  $^{31}\text{P}$ -NMR لمزيج من الفوسفات العضوي



شكل (18): الرنين المغناطيسي  $^{31}\text{P}$ -[ $^1\text{H}$ ] NMR لمركب ثلاثي فينيل فوسفات