الفصل الثاني عشر

طرق التحليل الطيفية

12-1 الضـوء:

خلق الله ـ سبحانه وتعالى ـ المادة من بروتونات ونيترونات تتركز في نواة الذرة، ومن إلكترونات توجد في مستويات محددة الطاقة حول النواة، حيث إن الضوء هو نوع من أنواع الطاقة، وإذا ما سقط الضوء على المادة فإن الإلكترونات في ذرات المادة تمتص كمية محددة من هذه الطاقة، والطاقة الممتصة يستخدمها الإلكترون ليرتفع إلى مستويات ذات طاقة أعلى، وإذا ما كانت هذه الطاقة كافية فقد تؤدي إلى فصل الإلكترون تماماً عن الذرة، وتصبح الذرة في هذه الحالة متأينة، لذا في التحاليل الطيفية يستخدم غالبًا الضوء الذي يثير الإلكترون ولا يفصله.

12-2 خصائص الطاقة الضوئية:

والضوء هو عبارة عن أشعة كهرومغناطيسية تسير في موجات تهتز بشكل عمودي على اتجاه سيرها، وتتميز هذه بطول موجي (λ) ،وتردد (ν) ، ومدى (ψ) وسرعة محددة (C). وكما أن للضوء خصائص موجية فإن له أيضاً خصائص جسيمية، حيث إنه يمكن امتصاصه كما يمكن انبعاثه. ومثل هذه الخواص لا يمكن تفسيرها بالاعتماد على الخصائص الموجية للضوء، لذلك عُدَّ الضوء ذا خصائص مزدوجة (dual) موجية وجسيمية.

تعتمد طرق التحليل الطيفية على إسقاط شعاع ضوئي ذي طول موجي معين على العينة، ثم يتم تحديد كمية الضوء التي تم امتصاصها أو انبعاثها من قبل العينة المراد تحليلها. ولتوضيح كيفية عمل طرق التحليل الطيفية لا بد من معرفة خصائص الضوء ومكونات الطيف الضوئي.

obeikandi.com

طبيعة الضوء: لقد تمكن العلماء بعد جهود بحثية من التوصل لبعض صفات الضوء وحساب الطاقة الملازمة له. وحسب المعادلة التالية فإن هذه الطاقة E

$$E = h\nu \qquad (1\text{-}12)$$

حيث (E) تمثل الطاقة بالجول، (h) هي ثابت بلانك وقيمته ($6.6262x10^{-34}$ جول ثانية، (ν) هي تردد الضوء ووحدتها الهرتز (Hz) (1 هيرتز = 1 ذبذبة في الثانية)

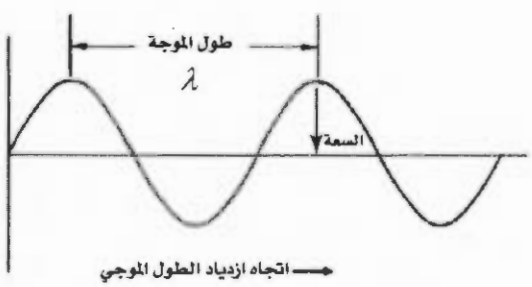
والمعادلة التالية تعطي سرعة الضوء

$$C = \nu \times \lambda \qquad (2\text{-}12)$$

وفي هذه المعادلة (λ) تمثل الطول الموجي وهي المسافة بين قمتين أو قاعين متتاليين للموجه. ويقاس طول الموجة عادة بالنانوميتر حيث ($1nm=1x10^{-9}m$) وسرعة الضوء $C = 2.998x10^{10}$ سم/ ثانية.

$$E = h\frac{c}{\lambda} \qquad (3\text{-}12)$$

يتضح من المعادلة (3-12) أن الطاقة المصاحبة للشعاع الضوئي تزيد كلما زاد التردد، وبمعنى آخر كلما قصر طول الموجة (λ)، وإذا ما زاد طول الموجة فإن الطاقة المصاحبة للشعاع الضوئي سوف تقل. ويبين الشكل 12-1 طول الموجة وسعتها.



شكل (12-1) موجة ضوئية

obeikandl.com

مثال 1:

ما تردد الضوء الذي له طول موجي 537 نانوميتر؟

الحل:

$$\nu = \frac{C}{\lambda} = \frac{3.00x10^{10}\,cm/\sec}{537nmx\dfrac{10^{-7}cm}{nm}} = 5.59x10^{14}\,\sec^{-1}$$

مثال 2:

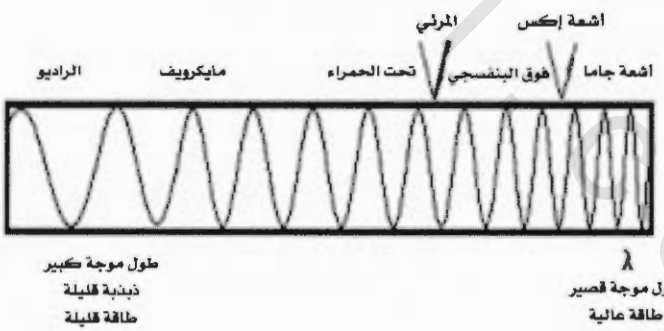
ما الطول الموجي للضوء الذي تردده $7.89x10^{16}$ في الثانية؟ وضح الإجابة بالنانوميتر وبالسنتيمتر؟

الحل:

$$\lambda = \frac{C}{\nu} = \frac{3.00x10^{10}\,cm/\sec}{7.89x10^{16}\,\sec^{-1}} = 3.80x10^{-7}\,cm\ x\frac{1nm}{10^{-7}cm} = 3.80nm$$

3-12 الطيف الضوئي:

يمثل الطيف الضوئي (الشكل 12-2) الموجات الضوئية المختلفة وتكون أشعة جاما في أقصى اليمين، وتتميز هذه الأشعة بطول موجي قصير وتردد عال وطاقة كبيرة. أما في أقصى اليسار حيث موجات الراديو ذات الطول الموجي الكبير والطاقة الصغيرة. والشكل التالي يبين موجة ضوئية.



شكل (12-2) الطيف الكهرومغناطيسي

4-12 تداخل الضوء مع المادة:

عرفنا أن الضوء له خاصية كهرومغناطيسية وأخرى جسيمية، وإذا ما وقع الضوء على المادة فسيكون هناك تداخل بين المادة والضوء. ويعتمد هذا التداخل على نوع المادة، ففي حال كون المادة عنصراً من العناصر كالصوديوم أو الحديد مثلاً، فإن الخاصية الكهربية في الضوء تتداخل مع الإلكترونات الموجودة في الذرة. وإذا ما كان الضوء يحوي طاقة كافية لإثارة أحد الإلكترونات من مستوى ذي طاقة أقل إلى آخر عالي الطاقة، فإن الإلكترون سيمتص الطاقة من الضوء وينتقل إلى أعلى. وحيث إن ذرات العناصر تستطيع فقط امتصاص الطاقة من الضوء وتعمل هذه الطاقة على الإنتقال الإلكتروني، إذن فالطيف الناتج من هذا النوع من الامتصاص يكون طيفاً ضيقاً (narrow)، وهذا يسمى طيف الامتصاص الذري.

أما في حالة تداخل الضوء مع المركبات، فهناك ثلاثة أنواع من الإثارة، وهي: الانتقال الإلكتروني وإثارة الذبذبة، والإثارة الدورانية، ونتيجة لهذه الأنواع من الإثارة فإن كل واحدة منها تحدث نتيجة امتصاص الضوء عند أطوال موجية مختلفة، فإذا ما تم تسجيل طيف الامتصاص للجزيئات فإن هذا الطيف يكون عريضاً، وذلك لوجود هذه الأنواع من الإثارات.

وأبسط أنواع هذه الإثارة هي الإثارة الدورانية، ولمعرفة هذا النوع من الإثارة، نفترض وجود جزيء يتكون من ذرتين بينهما رابطة. فإن هذا الجزيء يدور حول محوره بمعدل معين، وفي حالة سقوط الضوء ذي الموجة المعينة، يستطيع الجزيء امتصاص هذا الضوء، ومن ثَمَّ يزيد معدل دوران هذا الجزيء حول محوره. فمثلا لو كان معدل دوران هذا الجزيء قبل امتصاص الضوء 10 دروات في الثانية وعند امتصاصه للضوء أصبح معدل الدوران 20 دورة في الثانية فنقول إن هذا الجزيء قد حدثت له إثارة دورانية (Rotational Excitation). والطاقة اللازمة لمثل هذا النوع من الإثارة تكون مصاحبة للضوء الواقع في منطقة الأشعة تحت الحمراء. أما النوع الثاني فيسمى الإثارة التذبذبية (Vibrational Excitation)، وهذه تحدث في

الجزيئات. إذ يحدث تذبذب للروابط بين ذرات كل جزيء. وعند امتصاص الطاقة من الضوء، يزيد معدل تذبذب هذه الروابط.

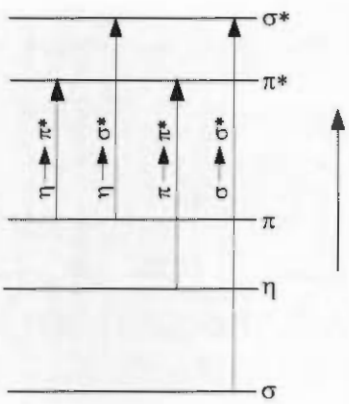
والنوع الثالث من الإثارة التي تحدث في الجزيء هي الإثارة الإلكترونية، وذلك حين سقوط الضوء على الجزيء، ووجود طاقة كافية عند طول موجي معين تكفي لانتقال الإلكترون من مستوى قليل الطاقة إلى مستوى ذي طاقة عالية. وكمية الطاقة اللازمة لهذا النوع من الإثارة تكون في المنطقة المرئية أو في منطقة الأشعة الفوق بنفسجية.

نستطيع الآن معرفة السبب في أن طيف المركب يكون عادة عريضاً إذا ما قورن بطيف العنصر. ففي حالة العنصر، يحصل في ذراته نوع واحد من الإثارة وهي الإثارة الإلكترونية. وللحصول على طيف المادة لا بد من استخدام جهاز الطيف.

5-12 ماذا يحدث إذا امتص الجزيء الضوء:

عندما يمتص الجزيء فوتوناً من الضوء فإن الإلكترونات تنتقل من مدارات الربط إلى المدارات المضادة للربط ذات الطاقة العالية. فالإلكترونات في مدار سيجما (σ) تصعد إلى مدار سيجما المضادة للربط (σ^*). والإلكترونات في الرابطة المزدوجة (π) تصعد إلى مدار الرابطة المزدوجة المضاد للرابطة (π^*)، والإلكترونات الحرة (n) تثار إلى (σ^*) وعند امتصاص الجزيء للضوء فإن طاقة الجزيء تزداد ومن ثَمَّ تحدث الإثارات الدورانية والاهتزازية والإلكترونية.

openkanal.com



شكل (12-3) إثارة الإلكترونات في المدارات المختلفة في أثناء امتصاص الضوء عند طول موجي مناسب لإجراء مثل هذه الإثارات

6-12 نفاذية الضوء وامتصاصه:

لقد خلق الله ـ سبحانه ـ كل شيء في هذا الوجود بمنتهى الدقة والإحكام، فهذه المادة لها قوانينها التي وضعها الله ـ سبحانه وتعالى ـ من كتلة وحجم وتفاعلات وخواص، وكذلك الضوء فهو من مخلوقات الله وله سننه وقوانينه. ويتعلق بالضوء وقوانينه الألوان التي نراها، إذ هي آية من آيات الله سبحانه وتعالى، فالضوء وباقي الأشياء التي نراها والتي لا نراها كلها تسير وفق السنن التي خلقها الله لهذه الأشياء. ففي (سورة طه الآية 49-50) قَالَ تَعَالَىٰ: ﴿ قَالَ فَمَن رَّبُّكُمَا يَٰمُوسَىٰ ﴿٤٩﴾ قَالَ رَبُّنَا ٱلَّذِىٓ أَعْطَىٰ كُلَّ شَىْءٍ خَلْقَهُۥ ثُمَّ هَدَىٰ ﴿٥٠﴾ ﴾، وفي (سورة الروم الآية 22) قَالَ تَعَالَىٰ: ﴿ وَمِنْ ءَايَٰتِهِۦ خَلْقُ ٱلسَّمَٰوَٰتِ وَٱلْأَرْضِ وَٱخْتِلَٰفُ أَلْسِنَتِكُمْ وَأَلْوَٰنِكُمْ ۚ إِنَّ فِى ذَٰلِكَ لَءَايَٰتٍ لِّلْعَٰلِمِينَ ﴿٢٢﴾ ﴾، وفي (سورة فاطر الآية 27-28) قَالَ تَعَالَىٰ: ﴿ أَلَمْ تَرَ أَنَّ ٱللَّهَ أَنزَلَ مِنَ ٱلسَّمَآءِ مَآءً فَأَخْرَجْنَا بِهِۦ ثَمَرَٰتٍ مُّخْتَلِفًا أَلْوَٰنُهَا ۚ وَمِنَ ٱلْجِبَالِ جُدَدٌۢ بِيضٌ وَحُمْرٌ مُّخْتَلِفٌ أَلْوَٰنُهَا وَغَرَابِيبُ سُودٌ ﴿٢٧﴾ وَمِنَ ٱلنَّاسِ وَٱلدَّوَآبِّ وَٱلْأَنْعَٰمِ مُخْتَلِفٌ أَلْوَٰنُهُۥ كَذَٰلِكَ ۗ إِنَّمَا يَخْشَى ٱللَّهَ مِنْ عِبَادِهِ ٱلْعُلَمَٰٓؤُا۟ ۗ إِنَّ ٱللَّهَ عَزِيزٌ غَفُورٌ ﴿٢٨﴾ ﴾. وأيضاً هذه الثمرات التي

نراها ألوانها مختلفة. وكل هذه الألوان التي نراها تبدو للعيان إذا كان هناك ضوء. إذ إن الإلكترونات في هذه المواد تمتص طاقة محددة خاصة بكل إلكترون ويأخذها الإلكترون صاعدًا إلى مستويات طاقة أعلى. هذا والضوء النافذ هو الذي نرى لونه، وقد نراه بألوان متعددة، وذلك لتعدد موجات الضوء التي تنفذ بعد ما يأخذ كل إليكترون حاجته. وهذه الإلكترونات سترجع إلى مستواها الأول فهي بالتالي ستبعث الضوء الذي كانت قد امتصته وستبعثه عند الطول الموجي نفسه وبالشدة نفسها. ويمكننا رؤية لون هذا الضوء المنبعث إذا كان في مجال رؤيتنا البصرية وإلا فلا يمكن رؤيته، ولكن باستخدام أجهزة معينة يمكننا قياس شدته ومعرفة طول موجته. وإذا ما حل الظلام فكل هذه الألوان ستختفي؛ لأنه لم يعد هناك حركة للإلكترونات في تلك الذرات بل كل تلك الإلكترونات كأنها قد أخلدت للسكون أو قل للنوم إن أردت. وما ذلك إلا نتيجة لتلك الخواص التي أودعها الخالق سبحانه في هذا الضوء الذي نراه ولا نعرف حقيقته، وكل ما نستطيع معرفته ما هو إلا عبارة عن ظواهر نقيس بعضها لنتعرف على سننها وكيف نستطيع الاستفادة منها.

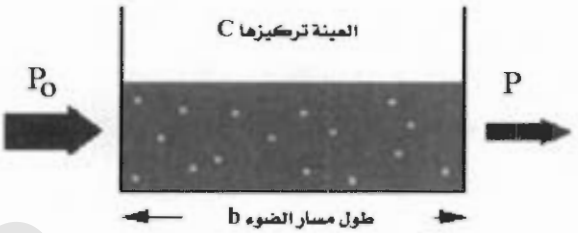
7-12 العلاقة بين الامتصاص والنفاذية والتركيز:

يستخدم في الأجهزة المطيافية مصدر ضوئي يعطي حزمة من الأشعة الضوئية. وعند سقوط هذه الأشعة على العينة التي بالخلية يتم امتصاص طاقة محددة عند طول موجي معين حسب المادة الموجودة في الخلية. وسيتم نفاذ جزء من هذا الضوء من خلال جدران الخلية، وأيضًا يتم انعكاس جزء آخر من هذا الضوء من على سطح الخلية. ولإيجاد العلاقة بين الضوء الممتص والنافذ سنبحث قانون بير-لامبرت

1-7-12 قانون بير – لامبرت:

لقد رأينا فيما سبق أن الضوء الساقط على المادة يتداخل معها ويؤدي إلى الإثارات الثلاث السالفة الذكر، وهذا يعني أن الطاقة المصاحبة للضوء الساقط إن

كانت كافية للإثارة فإنها ستمتص، وسنبين هنا العلاقة بين الامتصاص وتركيز المادة التي تمتص الضوء. ويبين الشكل (12-4) خلية تحتوي محلولاً لعينة تمتص من الضوء المار من خلال هذه الخلية.



شكل (12-4) قانون بير وامتصاص الضوء المار من العينة

وتمثل Po في هذا الشكل شدة الشعاع الآتي من المصدر والساقط على الخلية في حين أن P تمثل الشعاع النافذ وتكون شدة هذا الشعاع أقل من Po، ونستطيع أن نعرف النفاذية T كالتالي $T=\frac{P}{Po}$ (Transmittance)، ونسبة النفاذية المئوية $\%T=\frac{P}{Po}x100$ ، والامتصاص A

$$A=-\log T \qquad (4\text{-}12)$$

$$A=\log\frac{Po}{P} \qquad (5\text{-}12)$$

ولقد قام العالمان لمبرت وبير بدراسة العلاقة بين امتصاص المادة للضوء A وتركيز هذه المادة في المحلول c. وكذلك بين الامتصاص وطول مسار الضوء داخل المحلول. ويمثل هذا المسار عرض الخلية b التي يسير فيها الضوء. ووجد أن العلاقة بين الامتصاص A وتركيز المادة (c) وسمك الخلية b يوضحها قانون بير ولامبرت وهو كما يلي.

$$A=abc$$

$$a=\frac{A}{bc}$$

$$A \propto bc$$

$$A = \bar{a}bc \qquad (6\text{-}12)$$

وثابت التناسب a يسمى معامل الامتصاص الجزيئي (molar absorptivity) ويعتمد هذا المعامل على نوع المادة وطول الموجة التي يتم عندها الامتصاص ونوع المذيب وعرض الخلية ودرجة الحرارة. ووحدة معامل الامتصاص الجزيئي يمكن الحصول عليها كما يلي:

$$a = \frac{A}{bc} = \frac{liter}{cm \quad mol} = Lmol^{-1}cm^{-1} \qquad (7\text{-}12)$$

وكلما كانت قيمة a عالية جداً كانت حساسية الطريقة جيدة؛ أي أننا نستطيع تقدير تراكيز قليلة جداً.

مثال 1:

عينة من مركب وزنها 0.143 جرام أذيبت في دورق حجمي سعة 100.00 مللتر. ثم أخذ من هذا المحلول حجم مقداره 1.00 مللتر وخفف إلى 100.00 مللتر. وأخذت كمية من هذا المحلول ووضعت في خلية عرضها 1 سم وكانت نفاذية هذا المحلول 0.566 عند طول موجي 412 نانوميتر. فإذا كان الوزن الجزيئي للمركب يساوي 337.69 جرام/مول، فاحسب قيمة معامل الامتصاص الجزيئي لهذا المركب.

الحل:

$$0.143g\left(\frac{1mol}{337.69g}\right)\times\frac{1}{0.100L} = 4.23\times10^{-3}mol$$

حجم 1 × تركيز 1 = حجم 2 × تركيز 2

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$4.23x10^{-3}M \text{ x } 1.00mL = C2\,(100.00mL)$$

$$C2 = \frac{(4.23\times10^{-3}\,\mathrm{M})(1.00\,\mathrm{mL})}{(100.00\,\mathrm{mL})} = 4.23\times10^{-5}\,M$$

$$a = \frac{-\log 0.566}{(1.00cm)(4.23x10^{-5}\,M)} = 5.84.\times10^{3}\,cm^{-1}M^{-1}$$

مثال 2:

عند طول موجي 580 نانوميتر، يعطي المعقد $[Fe(SCN)]^{2+}$ امتصاصاً جزيئياً مقداره $7.00x10^{3}M^{-1}cm^{-1}$. احسب الامتصاص A لمحلول تركيزه $2.5x10^{-5}M$ لهذا المعقد في خلية عرضها 5 سم ثم احسب النفاذية لهذا المحلول.

$$A = abc$$
$$= 7.00x10^{3} \text{ x } 5 \text{ x } 2.5x10^{-5} = 0.875$$
$$A = -\log T = 0.875$$
$$T = 10^{-0.875} = 0.133$$

12-7-2 الحيود عن قانون بير:

إن العلاقة بين الامتصاص وتركيز المادة يكون خطياً إذا ما كانت المحاليل المخففة هي التي تستخدم لقياس الامتصاص. وفي مثل هذه المحاليل يكون الجزيء الممتص للضوء غير متأثر بما حوله. أما في حالة التراكيز العالية فإن جزيئات المادة المراد تحليلها تقترب من بعضها مما يؤدي إلى تغيير في مستويات الطاقة، وهذا بدوره سيؤثر في امتصاص الضوء من قبل هذه الجزيئات، لهذا سيحصل حيود عن قانون بير وتبدأ العلاقة بين الامتصاص والتركيز بالانحراف، وهناك عامل آخر يؤدي إلى هذا النوع من الحيود، وذلك بتكون تجمعات بين جزيئات المادة. فإذا ما تجمع جزيئان من المادة فإنهما يصبحان كوحدة واحدة تسمى الثنائيات (Dimers)، وهذا يؤدي إلى نقص في تركيز الجزيئات الفعالة في امتصاص الضوء، فتتغير بذلك العلاقة بين الامتصاص والتركيز، مما يؤدي إلى حيود قانون بير. كما أن وجود الاتزان في المحلول يؤثر في تركيز المادة فتتغير بذلك العلاقة بين الامتصاص

والتركيز. وتتغير أيضاً هذه العلاقة بتكون المعقدات، حيث تدخل المادة المراد تحليلها في هذه العملية فيتغير بذلك تركيزها ومن ثم الامتصاص. كما أن تفكك المادة أيضاً يؤدي إلى الحيود عن قانون بير. عند إجراء التحليل لمادة ما تجب مراعاة هذه العوامل ومحاولة تفاديها وإلا فإن نتيجة التحليل ستكون غير دقيقة.

12- 8 منحنى المعايرة:

هو عبارة عن رسم العلاقة بين استجابة المقدر وتراكيز المحاليل القياسية والمحلول الخالي، وعادة تكون هذه العلاقة خطاً مستقيماً.

ولإنشاء منحنى المعايرة واستخدامه في معرفة تركيز المادة في عينة مجهولة، يتم تحضير محاليل قياسية، ويراعى أن تكون هذه المحاليل مشابهة تماماً للمحلول المجهول، ويتم أيضاً تحضير المحلول الخالي (Blank) ثم يتم قياس الامتصاص لأحد هذه المحاليل عند أطوال موجية مختلفة، ثم ترسم العلاقة بين الامتصاص والطول الموجي. ومن الطيف الناتج نستطيع تحديد الموجة التي يحصل عندها أعلى قيمة للامتصاص، ثم نثبت الجهاز على طول هذه الموجة ونقوم بقياس امتصاص كل من المحاليل القياسية المختلفة التراكيز وكذلك المحلول الخالي، ويتم طرح قيمة امتصاص المحلول الخالي من القيم لكل المحاليل، ثم نرسم العلاقة بين الامتصاص والتركيز، وتكون هذه العلاقة خطية إذا ما كانت المحاليل المستخدمة مخففة، ومن هذا المنحنى نستطيع تعيين تركيز المادة المجهولة بعد قياس امتصاصها.

12-9 طريقة الإضافة القياسية (Standard Addition Method):

تستخدم هذه الطريقة في حالة عدم معرفة مكونات المحلول الذي توجد به العينة، حيث يتم قياس امتصاص محلول العينة أولاً ثم تضاف للمحلول نفسه إضافات من محاليل قياسية، وبعد كل إضافة يتم قياس الامتصاص ثم ترسم العلاقة بين تركيز الإضافات والامتصاص فنحصل بذلك على خط مستقيم، ونستطيع الحصول على تركيز المحلول المجهول بمد الخط المستقيم حتى يلاقي

محور التركيز، وبترقيم هذا الجانب من المحور كما هو في الجانب الأيمن تتم معرفة تركيز المحلول المجهول كما سبق إيضاحه في الباب الثاني.

12- 10 جهاز الطيف

يتكون جهاز الطيف الضوئي من مصدر للضوء، ومختار لموجة الضوء، والخلية التي توضع بها العينة، والمقدر، وقارئ الإشارة أو المسجل. وبالنسبة للمصدر الضوئي فهناك:

1. نوعان من مصادر الأشعة:

أ. المصدر الشامل: حيث يعطي موجات متعددة، ويستخدم عادة في دراسة أطياف الجزيئات، وكمثال على هذا النوع مصباح الهيدروجين، أو الديوتيريوم، ومصباح التنجستين، ويعطي موجات واسعة المجال من 350 نانوميتر – 2500 نانوميتر.

ب. المصدر الأحادي الموجة: ويستخدم هذا النوع في دراسة أطياف العناصر، حيث يمكن عمل إثارة إلكترونية وبقياس الضوء المتص المسبب لهذه نستطيع تعيين تركيز العنصر في عينة ما.

2. مختار الموجة (monochromator): ويعمل هذا الجزء على اختيار الموجة المراد إسقاطها على المادة وحجب الموجات الأخرى المرافقة لهذه الموجة، ويعتمد في عمله على انكسار الضوء عند مروره في المنشور الزجاجي أو باستخدام سطح عليه أخاديد (حزوز) تعمل على فصل موجات الضوء وفق قوانين حيود الضوء (Diffraction of light)، وبتحريك هذا السطح يمكن السماح لموجة معينة بالوصول إلى الخلية التي تحتوي على المادة المراد تحليلها.

obeikandl.com

3. خلية العينة: وهذه عادة تصنع إما من الكوارتز في حالة استخدام الأشعة الفوق بنفسجية أو من الزجاج عند استخدام الطيف المرئي. وتوضع العينة المراد تحليلها في هذه الخلية كي يمر عليها الضوء.

4. المقدر (Detector): يقوم هذا الجزء من الجهاز بتحويل الطاقة الضوئية الساقطة عليه إلى تيار كهربائي يمر في مقاومة فيمكن بذلك قراءة الجهد الناتج، وهذا الجهد يتناسب مع شدة الضوء الساقط على سطح المقدر، ومن ثمَّ يمكن قياس الامتصاص (Absorbance).

5. نظام تسجيل استجابة الكشاف (Readout System): ويكون عادة إما مسجلاً أو شاشة رقمية يمكن قراءة نتائج عملية النفاذية أو الامتصاص عبر هذا النظام.

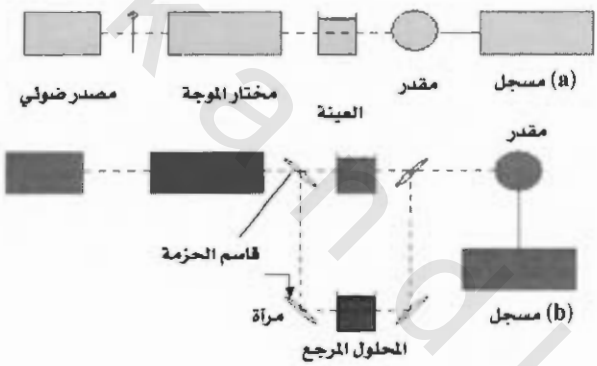
وهناك نوعان من الأجهزة التي تستخدم في دراسة الطيف:

أ. الجهاز الأحادي الشعاع: وفي هذا الجهاز يسير الشعاع من المصدر عبر منتقي الموجة ثم العينة فالمقدر بمسار واحد. ويصلح هذا النوع لدراسة الانبعاث الضوئي وليس الامتصاص الضوئي، كما أن مقدار الخطأ في هذا النوع يكون عالياً؛ حيث إن تغير شدة أشعة المصدر بين زمن استخدام المحلول الخالي لوضع قراءة الامتصاص على القيمة صفر، وبين قراءة امتصاص المحلول يكون كبيراً، ومن ثمَّ تتأثر النتيجة ويكون الخطأ فيها عالياً.

ب. الجهاز الثنائي الشعاع (Double beam): يوجد بهذا النوع فاصل الشعاع، ويعمل على فصل الشعاع الصادر من مصدر الضوء إلى شعاعين متساويين في الشدة يمر أحد هذين الشعاعين في خلية تحتوي المحلول المرجع (Reference)، وهو المحلول الذي يحتوي على كل المواد التي توجد فيها العينة (Matrix) ويسمى المحلول الخالي (Blank). وأما الشعاع الثاني فيمر من الخلية التي تحتوي العينة، وبهذا يمكن بواسطة المقدر معرفة كمية الضوء

openkandi.com

الممتص من قبل المواد الموجودة في المحلول الخالي، وكذلك كمية الضوء الممتص من قبل العينة. وتتم عملية القياس لكل من شدة الشعاعين تقريباً في الوقت نفسه بخلاف الجهاز ذي الشعاع الواحد، حيث تتم قراءة امتصاص المحلول الخالي أولاً ثم تؤخذ الخلية وتنظف ويضاف إليها محلول العينة ثم تتم قراءة امتصاص العينة، فأي تغير في شدة الشعاع التي تنتج من تغير التيار الأصلي لا يمكن التخلص من تأثيرها في النتيجة النهائية، وعلى هذا الأساس يمكن القول: إن جهازاً ثنائي الشعاع أكثر دقة من أحادي الشعاع، لهذا تكون تكلفته أعلى. والشكل الآتي يبين كلاً من مكونات جهاز المطياف أحادي الشعاع والجهاز الثنائي الشعاع.



شكل (12-4) جهاز الطيف الوحيد الشعاع والمزدوج الشعاع

12-11 أسئلة وتمارين:

1. ما الطول الموجي للضوء الذي تردده $7.89x10^{16}$ في الثانية؟ وضح الإجابة بالنانوميتر وبالسنتيمتر.

2. اذكر قانون بير وعرف كل معامل فيه ثم أعط وحدة معامل الامتصاص الجزيئي، وبين ما العوامل التي تؤثر فيها.
3. عرف منحنى المعايرة وبين كيف يتم إنشاؤه.
4. محلول من كبريتات النحاس تركيزه $2.0x10^{-2}$ مولار وضع في خلية عرضها 0.5 سم، وكانت نسبة نفاذيته الضوئية المئوية عند طولي موجي 620 نانوميتر هي 45.8% احسب معامل الامتصاص الجزيئي لهذا المحلول.
5. عينة ماء حجمها 25.0 مل تم معالجتها بعامل اختزال ثم أضيف إليها 2,9 ثنائي الميثيل 1,10 فينانثرولين، وهذا المركب يتفاعل مع النحاس فقط وليس مع أيون الحديد الثنائي. بعد تخفيف العينة إلى حجم 50.0 مل كان امتصاص المحلول 0.338 عند طول موجي 455 نانوميتر. ومن المنحنى العياري هذه القيمة من الامتصاص مكافئة لتركيز النحاس الذي قيمته 3.1 جزء من المليون. فما تركيز النحاس بالجزء من المليون في العينة الأصلية؟
6. عينة من الفولاذ يراد معرفة عنصر المانجنيز فيها. أذيبت في حمض نتريك مخفف فتأكسد المانجنيز إلى البرمنجنات وظهر اللون البنفسجي المميز. تم تخفيف المحلول إلى حجم 250 مللترًا في دورق قياسي. وتم قياس الامتصاص في خلية عرضها 1 سم عند طول موجي 525 نانوميترًا، وكان الامتصاص يساوي 0.296 فإذا كانت قيمة معامل الامتصاص الجزيئية $2.24x10^{3}\ M^{-1}cm^{-1}$ فما هي النسبة الوزنية المئوية للمنجنيز في العينة؟

obeikandi.com