

التحليل الكمي Quantitative Analysis

طيف إمتصاص الأشعة تحت الحمراء عبارة عن مخطط بياني يوضح العلاقة بين الطاقة الإشعاعية و التردد أو الطول الموجي، تمثل الطاقة على المحور الصادي والتردد على المحور السيني. ويقاس موضع شريط الإمتصاص إما بالميكرون أو بمقلوب السنتيمتر، بينما يقاس ارتفاعه بالنسبة المئوية للطاقة النافذة أو النسبة المئوية للطاقة الممتصة، وتستخدم وحدة العدد الموجي (سم⁻¹) نظرا لعلاقتها المباشرة بتغير الطاقة الناتجة من عملية الإمتصاص.

$$\text{و مقلوب السنتيمتر} = 1,09863 \times 10^{-16} \text{ ارج /جزيء}$$

$$= 2,85581 \text{ سعر/جزيء}$$

$$= 1,239 \times 10^{-14} \text{ إلكترون فولت /جزيء}$$

قانون بير Beer's Law

تعرف العلاقة التي تربط كمية الضوء،النافذة خلال الخليط الكيميائي المحتوى على المكونات الممتصة، بتركيز هذه المكونات في الخليط بقانون لامبرت-بوجير-بيير Lambert - Bouguer - Beer' s Law وللسهولة بقانون بير Beer's Law وينص هذا القانون على: تتناسب النسبة الممتصة من الطاقة الإشعاعية الساقطة على العينة تناسباً طردياً مع عدد جزينات المادة الماصة التي تمر خلالها الأشعة.

فإذا عبرنا عن الطاقة الإشعاعية الساقطة على العينة بالرمز I_0 وعن الطاقة الإشعاعية النافذة من العينة بالرمز I فإن :

$$I = I_0 e^{-\epsilon l c}$$

حيث ϵ = معامل الإمتصاص للجزيء.

l = سمك العينة بالسنتيمتر.

C = تركيز العينة.

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\epsilon l c}$$

ويطلق على $\frac{I}{I_0}$ النفاذية T وهي النسبة بين الطاقة الإشعاعية النافذة من العينة و الطاقة

الإشعاعية الساقطة عليها. ويعبر عن النفاذية في المائة بالرمز $T\%$. إذن

$$T = e^{-\epsilon l c}$$

$$\text{Log} T = \log e^{-\epsilon l c} = -\epsilon l c$$

ويعرف $\log_{10} T = -\log_{10} \frac{1}{T}$ بشدة الإمتصاص Absorbance أو الإمتصاصيه وهي عبارة

عن \log_{10} لمقلوب النفاذية T أي أن:

$$\log_{10} \frac{1}{T} = \epsilon l c$$

$$A = -\log_{10} [\% T / 100] = \epsilon l c$$

وطبقاً لهذه العلاقة تتغير شدة الإمتصاص خطياً مع تركيز المادة الماصة، ولكن في أحيان كثيرة لا تكون هذه العلاقة خطية، فمثلاً تغيير التركيز يمكن أن ينشأ عنه تغير في طبيعة نوع الجزيئات الممتصة أو يتسبب في حدوث تفاعل بين الجزيئات الماصة. والعلاقة السابقة تتحقق فقط عندما يكون الضوء أحادي الطول الموجي، لأن قيم معامل الامتصاصية ϵ (absorbivity) لا تكون دقيقة إلا إذا كان الضوء أحادي الطول الموجي.

سنوضح فيما يلي كيف يمكن استخدام طيف الأشعة تحت الحمراء في التحاليل الكمية.

ولتحقيق هذا توجد عدة طرق تساعد في إجراء القياسات الكمية المطلوبة بدقة وكفاءة عالية.

ويجب قبل التطرق لهذه الطرق أن نأخذ في الاعتبار أولاً مايلي:

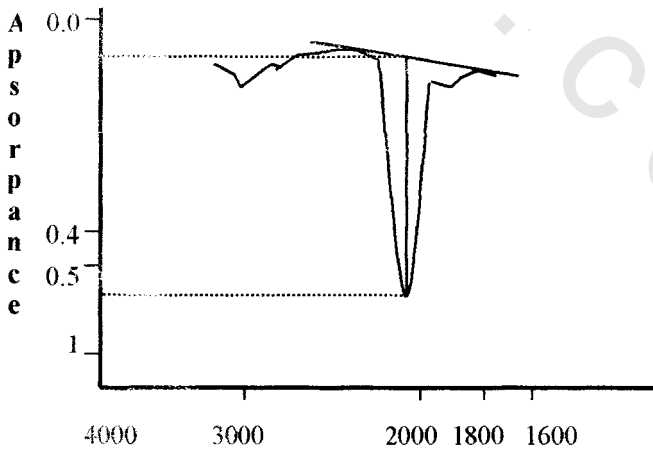
1- يتكون طيف العينة من عدد من أشرطة الإمتصاص و لا يمكن أن تصلح جميعها للقياس الكمي لذا يجب اختيار شريط مناسب يقع في منطقة واضحة خالية من تداخلات أشرطة أخرى ولا يكون واقعاً تحت تأثير التفاعل بين الجزيئات. في الواقع اختيار الشريط بهذه المواصفات يكون صعباً.

2- تأخذ في الإعتبار شدة إمتصاص الشريط فيجب أن لاتتعدى إمتصاصيته في التحاليل الكمية المدى من 0.2 إلى 0.7 أي تكون نفاذيته حوالي 20% إلى 60% تقريباً، وإذا تعدت الإمتصاصية هذه الحدود يصبح الخطأ وعدم دقة القياسات كبيراً.

3- يراعى أن يكون منحنى شريط الإمتصاص أملس أي لا يكون متدرجاً أو متعرجاً وسنذكر بعض الطرق المساعدة في إجراء التحليل الكمي

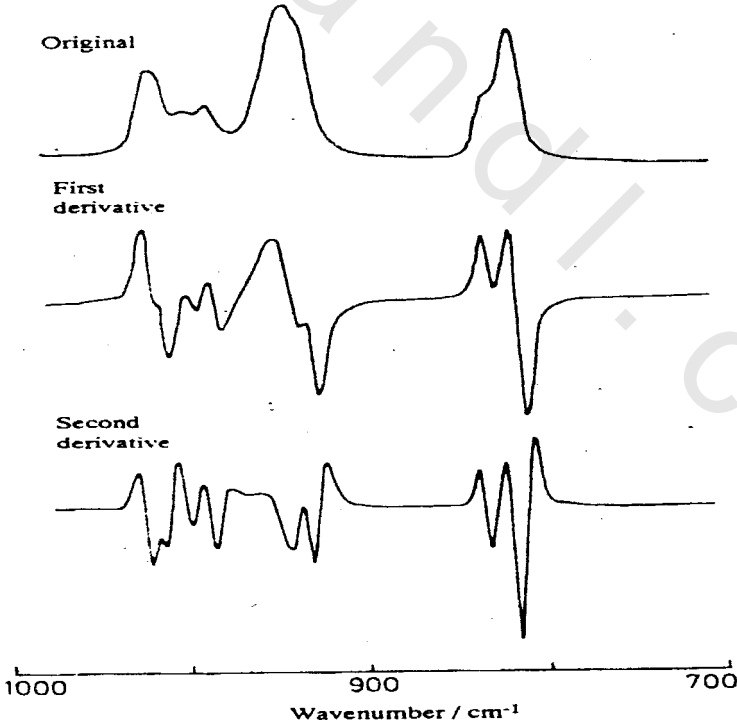
2.4 خط القاعدة Baseline

هو الخط المماس لنهايتي شريط الامتصاص (عند أدنى إمتصاص له) اللتين تحصران بينهما القمة العظمى للشريط. وتقاس الامتصاصية بالمسافة الرأسية من القمة حتى خط القاعدة. ويمكن أخذ هذا الخط لشريط واحد أو لعدة أشرطة وهو اختياري وذلك يعتمد على الخبرة ولكن يجب في حالة مقارنة القياسات تثبيت هذا الخط. والشكل(54) يبين مثال علي ذلك.



شكل(54): خط القاعدة.

تستخدم طريقة الاشتقاق في حالة الأطياف المعقدة وخصوصا في حالة دراسة أطياف المخاليط حيث تتراكب أشربة إمتصاص المكونات المختلفة للخليط والقريبة جدا من بعضها ويظهر شريط واحد عريض. لذلك تستخدم المشتقة الأولى لفصل الأشربة المترابكة. الشكل (55) يوضح الطيف الذي تسجله معظم أجهزة الطيف ويمكن تمثيل هذا الطيف بشكل آخر وذلك بتسجيل مشتقة المنحنى الطيفي. وتعرف مشتقة المنحنى بأنها ميل هذا المنحنى عند نقطة معينة، وطبقا لحساب التفاضل تكون مشتقة المنحنى الطيفي هي $dA/d\nu$ حيث A الامتصاصية. ويكون الطيف المسجل للمشتقة عبارة عن علاقة بين الميل $dA/d\nu$ و ν والمشتقة الأولى (First derivative) للطيف الأصلي (Original) موضحة بالشكلين (55,56).

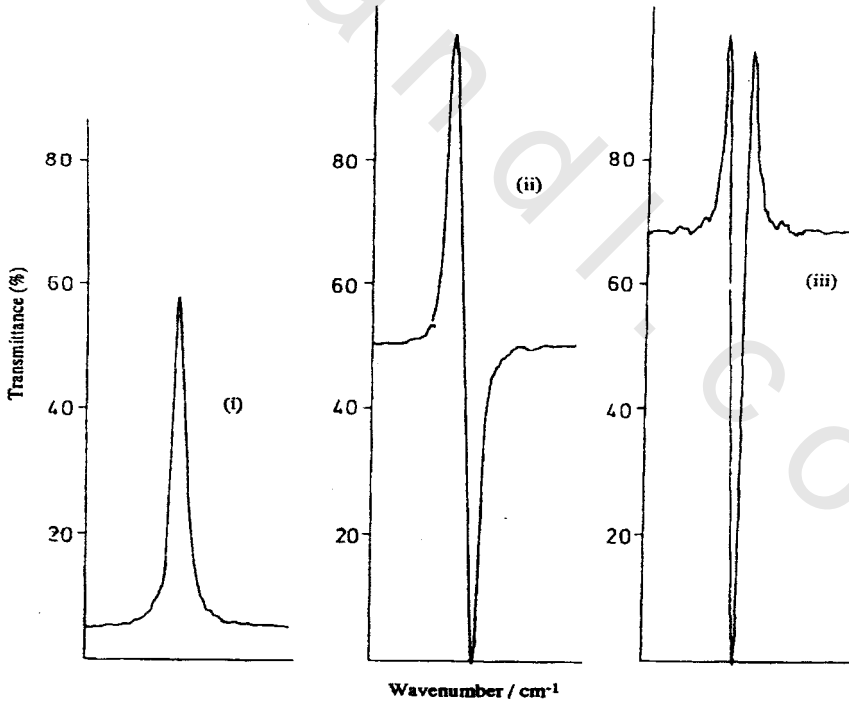


شكل (55): الاشتقاق الأول والثاني لطيف معقد.

وبالرغم من أن الطيف المشتق يبدو معقد إلا أن له مميزات عديدة عن الطيف المسجل مباشرة في بعض الظروف. وأول هذه المميزات أنه يوضح بدقة مركز قمة كل امتصاص، حيث يكون مركز الإمتصاص في الطيف الأصلي أفقي، أي أن $\frac{dA}{d\nu} = 0$ ، ويعرف المركز بتقاطع المنحنى المشتق مع المحور السيني. وميزة أخرى تتعلق بأسباب التجهيز حيث يكون من الأفضل دائماً حساب شدة امتصاص الشريط من المنحنى المشتق وليس من المنحنى المسجل مباشرة.

في الطيف العادي نرسم العلاقة بين الامتصاصية Absorbance والتردد، أما في حالة الاشتقاق نرسم العلاقة بين معدل تغير الامتصاصية $\frac{dA}{d\nu}$ والتردد.

يمكن كذلك حساب و رسم المشتقة الثانية (Second derivative) للمنحنى و هذه تزيد من حدة الأشرطة و فصل الأشرطة المتراكبة كما في شكل(55) و شكل(56).



(iii) إشتقاق ثاني

(ii) إشتقاق أول

(i) الأصل

شكل(56): إشتقاق قمة واحدة.

عند استخدام أجهزة FT IR يستخدم ما يسمى اشتقاق فورير. أثناء هذه العملية يحول الطيف إلى نموذج تداخل ثم يضرب في دالة معينة وفي النهاية يعاد تحويله ليعطى المشتقة وهذه الطريقة عالية الحساسية.

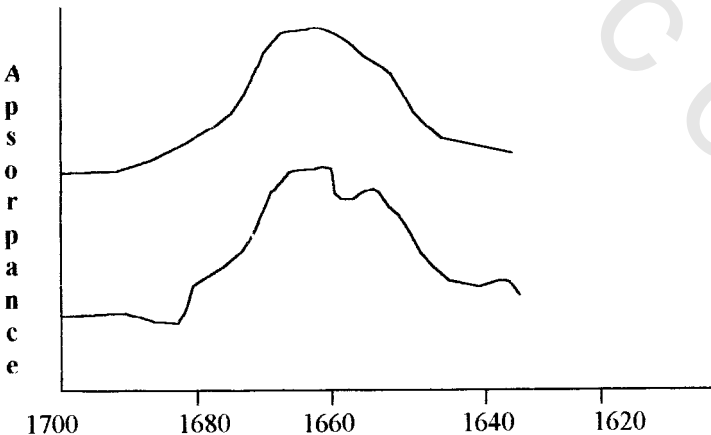
5.4 فصل الأشرطة المتراكبة Deconvolution

تستخدم هذه الطريقة لتحليل الأشرطة العريضة إلى أشرطة ضيقة وبذلك يمكن تمييز ملامح الأشرطة القريبة جداً من بعضها علماً بأن هذه الطريقة لا تستلزم تغيير قوة تحليل الجهاز وإنما تحتاج إلى زيادة القدرة على اشتقاق الأشرطة differentiation. وتشمل هذه الطريقة عدة خطوات:

1- حساب نموذج تداخل العينة بحساب تحويل فورير العكسي للطيف Inverse Fourier Transform.

2- ضرب نموذج التداخل بدالة المنساء Smoothing Function وبدالة تتكون من شكل شريط جاوس- لورنتز.

3- استخدام تحويل فورير لنموذج التداخل الناتج وتكرار الطريقة السابقة للحصول على نتائج جيدة و شكل (57) يوضح الطيف قبل و بعد إجراء عملية الفصل.



شكل (57): الطيف قبل و بعد إجراء عملية الفصل

نذكر أولاً طريقة لتعيين الشوائب في المواد المحتوية عليها:

نفرض أن لدينا مادة غير نقية ونريد تحديد نسبة المادة أو الشوائب في هذا المخلوط. في هذه الحالة أمامنا طريقتين. الطريقة الأولى؛ أن نختار شريط امتصاص للمادة الأصلية. الطريقة الثانية؛ أن نختار شريط امتصاص للمادة ضئيلة التركيز، المادة الشائبة. وبما أن الاهتمام ينصب على تحديد تركيز الشوائب وعلى أساس أن شدة امتصاص أشعة المادة الأساسية لا يتغير كثيراً لأن تركيزها سيتراوح بين 95% و 100%، لذا يفضل اختيار شريط امتصاص للمادة ضئيلة التركيز وذلك لحساب شدة امتصاصها وتطبيق قانون بير. ولكن لا بد أن تتوافر في هذا الشريط الشروط التالية:

ا. يكون له معامل امتصاص مولارى (Molar absorptivity) عالي.

ب. لا يكون مترابك مع أشعة أخرى من أشعة المواد في الخليط أو المذيب.

ج. يكون متماثل الجانبين.

د. تمثل امتصاصية الشريط علاقة خطية مع تركيزه.

الخطوة التالية نرسم خط معايرة بين تركيز المادة ضئيلة التركيز وشدة امتصاص (الامتصاصية A) شريط الإمتصاص.

بعد ذلك نحسب شدة امتصاص الشريط المختار في طيف الخليط ونحسب تركيز المادة ضئيلة التركيز من علاقة المعايرة.

ويمكن تعميم هذه الخطوات لحساب تركيز أي مادة في خليط من المواد في السوائل

والمحاليل.

7.4 طريقة النسبة بين امتصاصية شريطين

Absorbances Ratio Method

في حالات كثيرة يصعب قياس سمك العينة مثل أفلام البوليميرات و كذلك تجانس العينة في الخليط أو عدم توزيعها في الوسط كما في حالة أقراص بروميد البوتاسيوم، في مثل هذه الحالات توجد طريقتان تستخدم النسبة بين امتصاصية شريطين.

في الطريقة الأولى يجب أن يتوفر في كل مادة من الخليط متعدد المركبات الشروط التالية:

ا . يكون لكل مادة امتصاص معروف يحقق علاقة بير ولا يتداخل مع

امتصاص المركبات الأخرى في الخليط.

ب. يكون معامل امتصاص (absorptivity) كل المكونات معروفة ولا توجد

مادة ليس لها امتصاص واضح.

فإذا تحققت هذه الشروط يمكن تطبيق علاقة بير على خليط من ثلاث مركبات كمايلي:

$$C_1 = A_1/a_1b_1 \quad , \quad C_2 = A_2/a_2b_2 \quad , \quad C_3 = A_3/a_3b_3$$

حيث C التركيز

A الامتصاصية Absorbance.

a معامل الامتصاص Absorptivity.

b طول المسار(سمك الخلية).

وذلك لكل مادة

وبفرض أن السمك يساوي واحد وأن $c_1 + c_2 + c_3 = 1$ فإن

$$\% c_1 = \frac{c_1 \times 100}{c_1 + c_2 + c_3}$$

أي أن

$$\% c_1 = \frac{(A / a_1)(100)}{(A_1 / a_1 + A_2 / a_2 + A_3 / a_3)}$$

وحيث أن معامل الامتصاص معروف لكل مادة كما ذكرنا والامتصاصية يمكن حسابها من الطيف، فيمكن حساب التركيز. ولكن هذه الطريقة قليلا ما تستخدم لصعوبة قياس معامل الامتصاص لأنه في الغالب لا يكون ثابت حيث يتأثر ببعض العوامل الخارجية مثل الحرارة وتأثير المحاليل وخلافه.

الطريقة الأسهل والأكثر استخداماً هي التي فيها نختار شريطين ونحسب امتصاصيتهما

ونوجد النسبة بينهما ونرسم العلاقة بين هذه النسبة وتركيز المادة و من هذه العلاقة يمكن بسهولة الحصول على تركيز المادة.

8.4 طريقة إضافة مواد معايرة: Standard Addition Method

تستخدم هذه الطريقة في المخاليط المعقدة التي يصعب فيها تحديد أشرطة امتصاص بعيدة عن تأثير أشرطة المواد الأخرى، وكذلك في حالة عدم تعيين سمك العينة وخصوصاً في حالة استخدام أقراص الهالوجينات القلوية مثل KBr أو المحاليل اللزجة Mull. في هذه الطريقة تضاف المادة على العينة بنسبة 50% ثم بعد ذلك نخفف الخليط تدريجياً سواء كان سائل أو مسحوق. ثم يرسم منحنى معايرة بين النسبة بين إمتصاصية شريطي المادة المضافة والعينة ، تركيز العينة. لابد أن تتميز المادة المضافة بالتالي:

- ا. طيف امتصاص بسيط وبه عدد قليل من الأشرطة.
- ب. لا تمتص الماء ويمكن الحصول عليها في صورة مسحوق ناعم في حالة الدراسة بأقراص بروميد البوتاسيوم.
- ج. يمكن الحصول عليها في حالة نقية وغير سامة ولا تتفاعل مع العينة.

9.4 حساب عدد المجموعات الوظيفية في الجزيء :

Number of Functional Groups in a Molecule

يمكن استخدام طيف الأشعة تحت الحمراء لقياس عدد المجموعات الوظيفية في الجزيء مثل مجموعات OH أو NH_2 . وقد وجد أن معامل الامتصاص المولارى Molar absorptivity للأشرطة التابعة للمجموعة تتناسب مع عدد المجموعات، أى أن كل مجموعة لها شدة امتصاص لا تتغير كثيراً من جزيء لآخر. ومن ذلك يمكن حساب طول السلسلة باختيار شريط مناسب للمجموعة وقياس امتصاصيته مع تغيير عدد المجموعة ورسم منحنى المعايرة. ومن هذا المنحنى يمكن حساب العدد في العينة التي لا يعرف طول السلسلة فيها.