

تقسم الكيمياء التحليلية إلى:

1- تحليل كيميائي Qualitative Analysis : يستخدم لتحديد هوية المادة.

2- تحليل كيميائي Quantitative Analysis : يستخدم لتحديد تركيز المادة.

يمكن أن يستخدم التحليل الآلي بهدف التحليل الكيفي أو التحليل الكمي أو كليهما معا.

يشمل التحليل الآلي الطرائق التالية:

1- طرائق الاستشراب Chromatographic Methods .

2- طرائق التحليل الطيفي Spectrophotometric Method .

3- الطرائق الكهروكيميائية Electrochemical Method .

4- الطرائق المناعية Immunoassay .

نلجأ إلى الاعتماد على التحليل الآلي في الحالات التالية:

1- استحالة معايرة بعض المواد بالطرائق الحجمية.

2- عندما تكون كمية المادة المراد معايرتها قليلة جدا.

3- عند تحليل مزيج من المواد Simultaneous Analysis

4- عند القيام بإجراء عدد كبير من التحاليل

5- تحديد هوية المادة Identification Analysis

6- تحديد البنية الهيكلية Structure Analysis

طرائق التحليل الطيفي Spectrophotometric Method :

تعد من أكثر الطرق التحليلية استخداما . تعتمد باختلاف أنواعها على تفاعل المادة مع الإشعاع الكهرومغناطيسي (الضوء) . فعندما يتعرض محلول مادة دوائية للإشعاع الكهرومغناطيسي تكون أمام ثلاث حالات:

الاحتمال الأول	الاحتمال الثاني	الاحتمال الثالث
تكون المادة غير قادرة على التفاعل مع الإشعاع الكهرومغناطيسي (لا تملك خواص ضوئية) فلا يحدث تغير بالأشعة المسلطة عليها ولا يمكن معايرتها ضوئيا.	حدوث نقصان بالأشعة بعد نفوذها عبر محلول العينة . فتلاحظ هنا ظاهرة الامتصاص الضوئي جزيئي أو ذري Absorption فنعتمد على قياس هذا الامتصاص في معايرة المواد كميًا.	حدوث تحريض للجزيئة أو الذرة فتقوم بعملية الإصدار الضوئي Emission كالتألق Fluorescence والإصدار الذري Atomic Emission

أولاً- طرائق الامتصاص الطيفي Absorption Spectrometry :

- 1- الامتصاص الجزيئي للطيف المرئي وفوق البنفسجي Molecular UV-Vis Absorption spectrometry.
- 2- الامتصاص الجزيئي لطيف الأشعة تحت الحمراء Molecular Infrared Spectrometry
- 3- امتصاص الطيف الرنين النووي المغناطيسي Molecular Magnetic Resonance Spectrometry
- 4- امتصاص الطيف الكتلي Mass Spectrometry .

ثانياً- طرائق الإصدار الطيفي Emission Spectrometry وتشمل:

- 1- طريقة التآلق Fluorimetry .
- 2- طريقة الإصدار الذري Flame Atomic Emission Spectrometry .

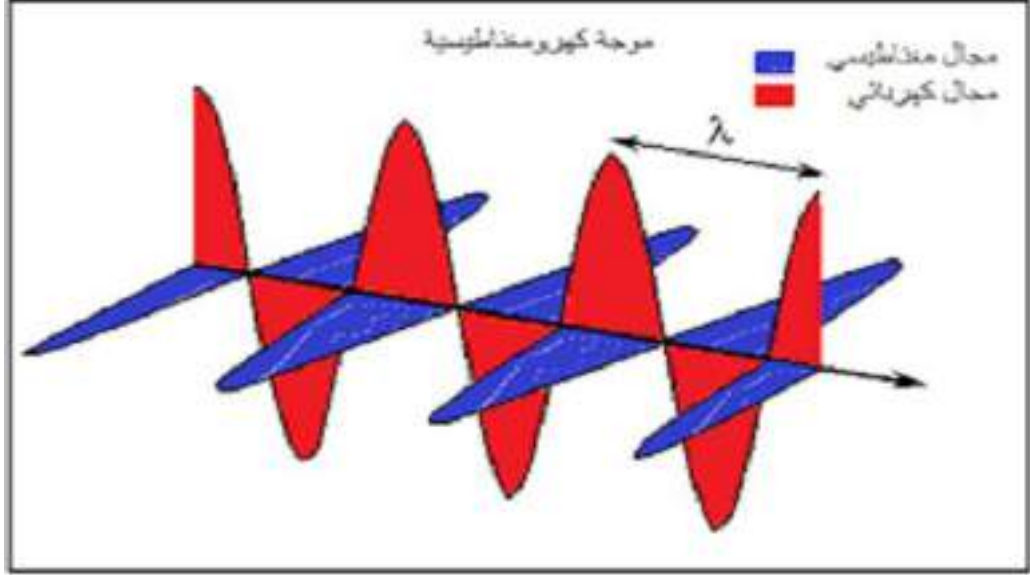
• الإشعاع الكهرومغناطيسي (الضوء):

هو شكل من أشكال الطاقة ويتمتع بخواص موجية و بخواص جسيمية (فوتون) بأن واحد . حيث نتعامل معه كجسيمات عند دراسة تأثيره على المادة المسلط عليها من امتصاص واطداد . في حين يتم التفاعل معه على أنه موجة عند دراسة خواصه الضوئية كالانكسار أو الانحراف أو الانعكاس وسندرس كل من الخواص الموجية والجسيمية والعلاقة بينهما .

❖ الخواص الموجية للإشعاع الكهرومغناطيسي:

وهنا يعرف الإشعاع الكهرومغناطيسي بأنه عبارة عن مركبتين (حقلين) يسيران في الفضاء بشكل متعامد.

- 1- حقل مغناطيسي .
- 2- حقل كهربائي.



تتلخص الخواص الموجية للإشعاع الكهرومغناطيسي بالنقاط التالية:

1- **طول الموجة:** wave length ويرمز لها ب λ وهي المسافة بين قمتين متتاليتين علويتين أو سفليتين على مسار الأشعة .

أو هي المسافة التي تقطع فيها الموجة دورة كاملة واحدة. وتستخدم الواحدات التالية لقياس طولها:

الانغستروم $10^{-10} \text{ m} = \text{Å}$

- النانومتر $10^{-9} \text{ m} = \text{nm}$ وهي الأكثر استخداما.

- الميكرو متر $10^{-6} \text{ m} = \mu\text{m}$

- السنتيمتر $10^{-2} \text{ m} = \text{cm}$

2- **التردد frequency** ويرمز له ب V : وهو عدد الاهتزازات بالثانية ويعبر عنها بالهيرتز HZ

3- **العدد الموجي Wave Number** ويرمز له ب \tilde{V} : وهو مقلوب طول الموجة ويعبر عنه ب cm^{-1} .

4- **الدورة period** : يرمز لها ب t وهو الزمن اللازم لإتمام دورة واحدة كاملة، أو الزمن الذي تتطلبه قمتان متتاليتان من

الإشعاع الكهرومغناطيسي للمرور عبر نقطة محددة بالفضاء. وواحدته ثانية.

5- **السعة الموجية Wave Amplitude** : تمثل ارتفاع اضطراب القمة عن المحور الأفقي.

العلاقة التي تعبر عن الخواص الموجية للإشعاع الكهرومغناطيسي :

$$\lambda = c/v$$

$C =$ سرعة الضوء وتعادل 3×10^{10} سم/ثا.

وبما أن العدد الموجي مقلوب طول الموجة وبتعويض ذلك في العلاقة السابقة :

$$\tilde{V} = v/c$$

أمثلة عن الخصائص الموجية للشعاع الكهرومغناطيسي:

1- احسب الزمن الدوري لموجة تصنع 80 موجة في الدقيقة؟

$$\text{حساب التردد } V = \text{عدد الموجات في الثانية} = 80 \div 60 = 1.33 \text{ (Hz)}$$

$$T = 1/V = 1/1.33 = 0.75 \text{ s}$$

2- إذا كان عدد موجات شعاع تمر بنقطة معينة 120×10^{12} موجة / الدقيقة. احسب التردد، الطول الموجي، العدد الموجي.

$$V = 120 \times 10^{12} / 60 = 2 \times 10^{12} \text{ Hz}$$

$$\lambda = C/V = 3 \times 10^{10} / 2 \times 10^{12} = 1.5 \times 10^{-2} \text{ Cm}$$

$$\tilde{V} = 1/\lambda = 1/1.5 \times 10^{-2} = 0.66 \times 10^2 \text{ Cm}^{-1}$$

3- إذا كانت المسافة بين القمة الأولى والقمة الثانية 0.01 نانومتر. احسب: الطول الموجي، العدد الموجي، الزمن الدوري، التردد.

$$\lambda = 0.01 \times 10^{-9} = 10^{-9} \text{ Cm}$$

$$\tilde{V} = 1/\lambda = 1/10^{-9} = 10^9 \text{ Cm}^{-1}$$

$$V = C/\lambda = 3 \times 10^{10} / 10^{-9} = 3 \times 10^{19} \text{ Hz}$$

$$T = 1/V = 1/3 \times 10^{19} = 0.33 \times 10^{-19} \text{ S}$$

❖ خواص الإشعاع الكهرومغناطيسي كجسيم:

يمكن أن يعرف الشعاع الكهرومغناطيسي على أنه حزمة من الجسيمات الصغيرة التي تحمل طاقة (فوتونات) وعندما يتم امتصاصها من قبل العينة فإنها تفرغ طاقتها في العينة وتزداد طاقتها مما يؤدي إلى حدوث تنقلات ينتج عنها ظواهر ضوئية مختلفة يمكن اعتمادها لمعايرة المادة الدوائية.

تقدر طاقة الفوتون بالجول .

$$E = h \cdot v$$
 العلاقة التي تعطي طاقة الشعاع:

حيث: h ثابتة بلانك وتعادل 6.626×10^{-34} جول. ثانية

v: تردد الشعاع .

نعوض في العلاقة السابقة قيمة التردد من العلاقات السابقة فنحصل على العلاقة التالية:

$$E = h \cdot c / \lambda$$

نلاحظ أن العلاقة عكسية بين طول الموجة وطاقة الشعاع .. فكلما ازدادت طاقة الشعاع قصر طول موجته.

$$E = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$$

أمثلة تطبيقية:

ملاحظة هامة: الانتباه للوحدات عند تطبيق القانون .

1- ماهي طاقة فوتون شعاع طول موجته 589 nm ؟

$$E = h \cdot c / \lambda$$

$$0.034 \times 10^{-17} \text{ جول} = 6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^{10} / 589 \times 10^{-7}$$

2- ماهي طاقة فوتون شعاع طول موجته 0.05 nm ؟

$$E = h \cdot c / \lambda$$

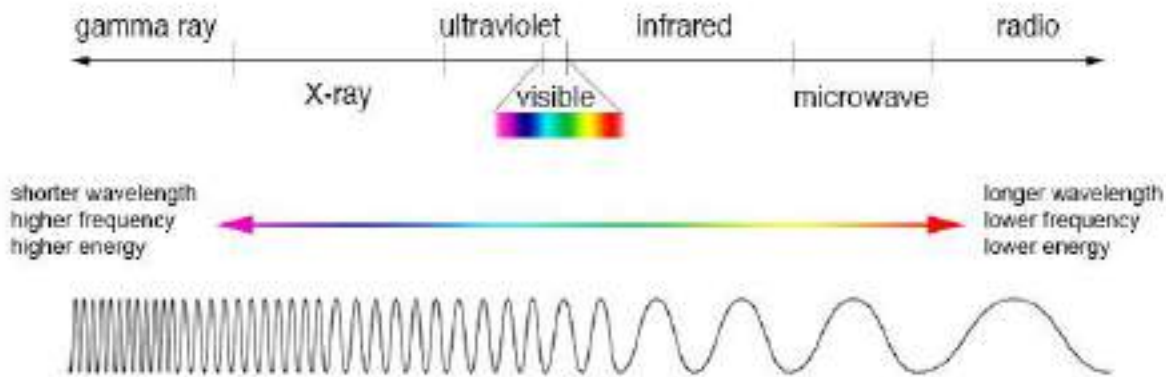
$$397.8 \times 10^{-17} \text{ جول} = 6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^{10} / 0.05 \times 10^{-7}$$

3- احسب طاقة الفوتون تردده = 9.5×10^{13} HZ .

$$E = h \cdot \nu$$

$$21 \cdot 10 \times 63 = 6.63 \times 10^{-34} \times 9.5 \times 10^{13} =$$

• يقسم الشعاع الكهرومغناطيسي إلى عدة مناطق:



1- أشعة غاما :

أشعة ضارة جدا طاقتها عالية جدا وأطوال أمواجها قصيرة جدا أقل من 0.01nm. تسبب انتقالات على مستوى النواة . ولا تستخدم في المعايير التحليلية نهائيا.

2- الأشعة السينية X-Ray:

أشعة ذات طاقة عالية وطول موجتها قصير 0.01 – 10 nm. تسبب انتقالات على مستوى الالكترونات الداخلية الموجودة بين النواة والالكترونات السطحية (الالكترونات التكافؤ) .

3- الأشعة فوق البنفسجية Ultra Violet :

مجال أطوال أمواجها يتراوح بين 10 – 380 nm. تسبب انتقالات على مستوى الالكترونات الخارجية السطحية (الكترولونات التكافؤ) .

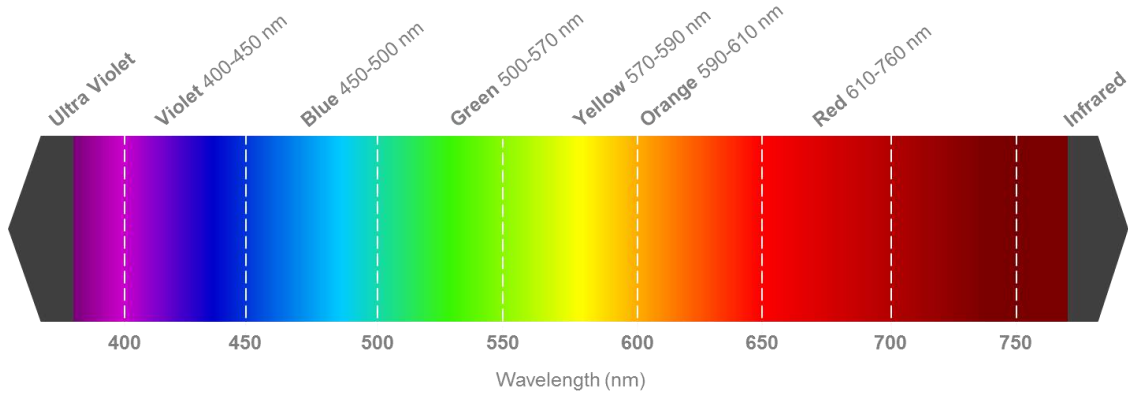
تقسم هذه الأشعة إلى مجالين:

- الأشعة البنفسجية البعيدة FAR-UV : مجالها يتراوح بين 10-200nm قليلة الاستخدام صيدلانيا.
- الأشعة البنفسجية القريبة Near-UV: مجالها يتراوح بين 200 – 380nm الأكثر استخداما في التحاليل الطيفية ضمن مجال الUV .

4- الأشعة المرئية Visible :

هي أشعة الضوء المرئي يتراوح أطوال أمواجها ضمن المجال 380 – 780 nm. تسبب انتقالات على مستوى الكترولونات التكافؤ السطحية .

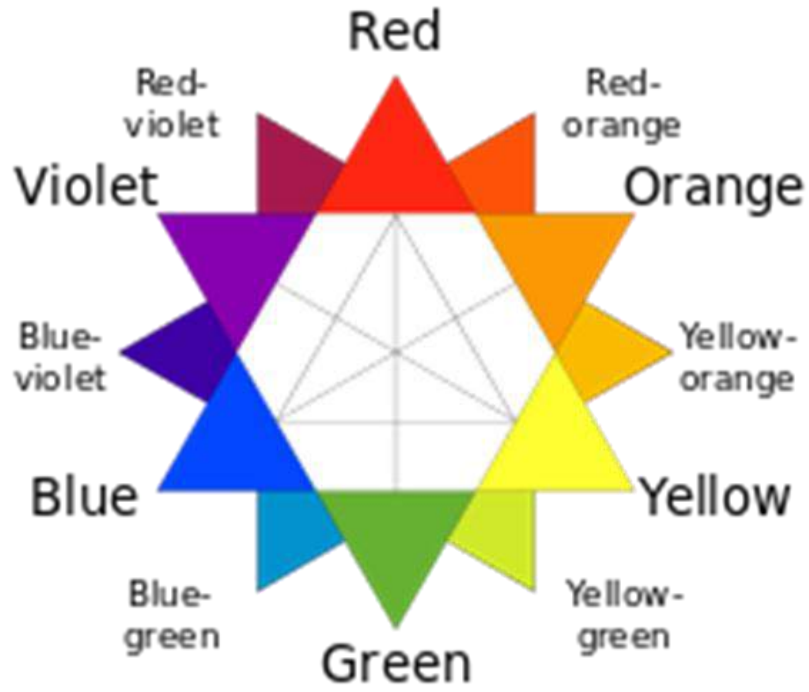
فقد لاحظ نيوتن تحلل ضوء الشمس (الضوء الأبيض) إلى ألوان قوس قزح بعد اصطدامه بموشور حيث تبدأ الشعاع البنفسجي وتنتهي بالأحمر.



ويطلق على المجال المرئي اسم النافذة الضوئية لأن امتصاص الضوء هنا يكون للمحاليل الملونة حيث يتم امتصاص اللون المتمم للون الذي نراه بالعين المجردة .

وعادة إذا كان اللون الأساس أحمر يكون اللون المتمم أخضر ، وإذا كان اللون الأساسي أزرق يكون اللون المتمم برتقاليا، وإذا كان اللون المتمم أصفر يكون اللون المتمم بنفسجيا.

والشكل التالي يبين العلاقة بين اللون المتمم :



5- الأشعة تحت الحمراء (IR):

يتراوح مجال أطوال أمواج أشعتها بين 0.78 – 400 μm . على عكس الأشعة المرئية والأشعة فوق البنفسجية غير قادرة على نقل الإلكترونات السطحية من مدار إلى آخر لأن طاقتها قليلة جدا وطول موجتها كبير . وإنما تملك القدرة على جعل الإلكترونات تهتز بعدة حركات فتؤثر بذلك على الزمرة الوظيفية للمادة الدوائية . وبهذه الطريقة نتمكن من تحديد بصمة الإصبع لكل مادة دوائية حيث لا يوجد مادتان تملكان نفس البصمة .

6- أشعة الميكرويف (Microwave):

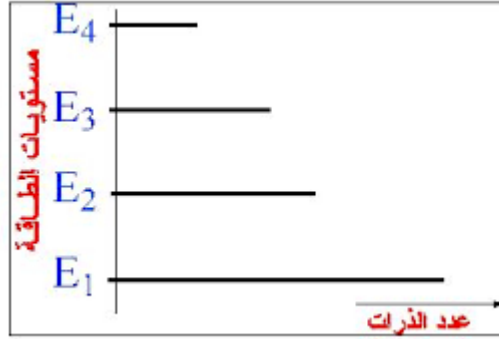
أشعة ذات أطوال كبيرة 0.04 – 3 Cm . تسبب هذه الأشعة دوران جزيئي وتستخدم حاليا بالطبخ .

7- الأشعة الراديوية (Radio Wave):

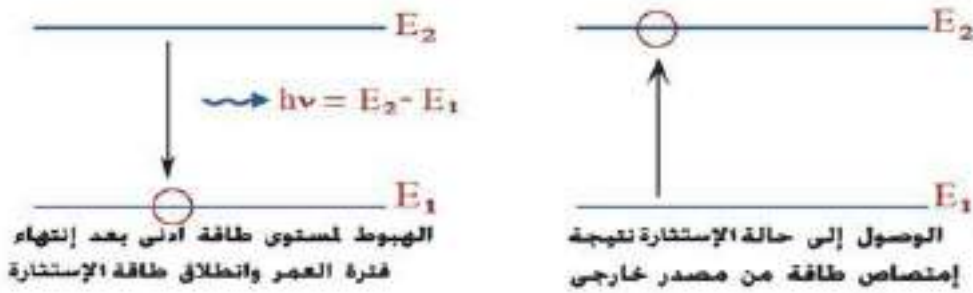
تتمتع بأطوال أمواج أكبر من 3 Cm .

• مستويات الطاقة:

- عندما تكون ذرة المادة أو الجزيء بحالة الاستقرار Ground State فإنها تكون في مستوى الطاقة الدنيا E_0 المستوى الاستقرارى. وعندما تمتص ذرة المادة الطاقة فإن إلكتروناتها قد تنتقل لمستوى طاقة أعلى وتصبح الذرة بحالة تهيج (حالة مثارة) .
- الطاقة الممتصة ΔE هي الفرق بين مستويي الطاقة الذي حصل بينهما التنتقل الإلكترونى ويسمى عادة بكمون الإثارة.



- عندما يصبح الجزيء بحالة تهيج (غير مستقر) سرعان ما يفقد الطاقة التي امتصها مؤديا لعودة الإلكترونات إلى مداراتها ومتخلصا من الطاقة التي امتصها ΔE إما على هيئة إصدار إذا كان الجزيء قادر على الإصدار، أو بأشكال مختلفة في حالة الامتصاص الجزيئى .



- ΔE تمثل الحد الأدنى للطاقة اللازمة للذرة أو الجزيء للانتقال إلى مستويات طاقة أعلى. وهذه الكمية تكون خاصة بكل مادة حسب طبيعتها وطبيعة الروابط التي تحتوي عليها .. ومن هنا نقول أن كل مادة تمتص طول موجة معينة من أجل الانتقال لمستوى طاقى أعلى.
- العوامل التي تحدد طول موجة الضوء الممتصة في الطيف من قبل المادة وهي العوامل التي لها علاقة بطبيعة الجزيء, عدد الذرات , وشكل المركب , الذي تم استخدامه لذلك يكون لكل ذرة أو جزيئة طيفا خاصا بها.

• أنواع الطاقة الجزيئية:

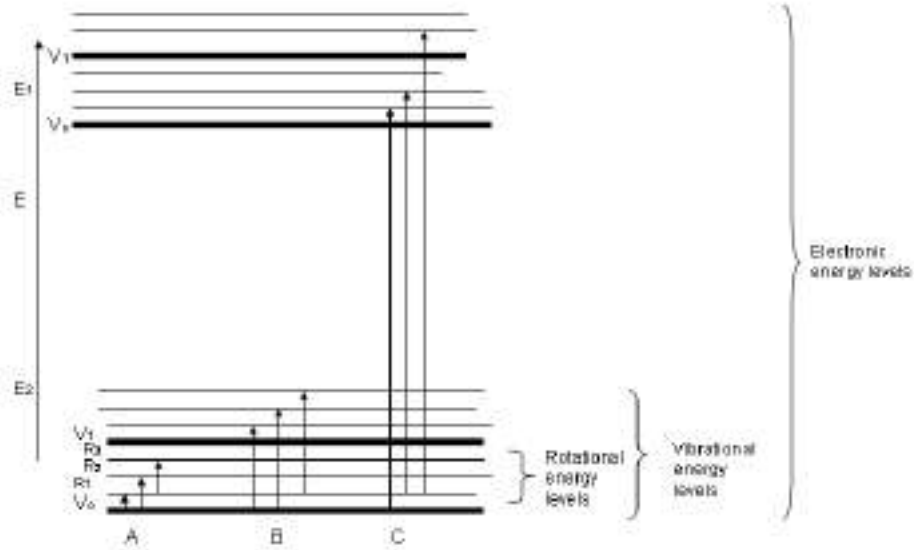
- 1- الطاقة الاتجاهية: (الموجهة) تعتمد على توجيه النوى. و تتناسب مع طيف الرنين النووي المغناطيسي
- 2- الطاقة الدورانية (Rotation Energy) (E_r): تنجم عن حركة الجزيئات حول المحور. تتناسب مع طيف الأشعة تحت الحمراء وطيف رامان
- 3- الطاقة الاهتزازية (Vibration Energy) (E_v): تنجم عن الحركة الاهتزازية للذرات بالنسبة لبعضها. تتناسب مع طيف الأشعة تحت الحمراء وطيف رامان
- 4- الطاقة الالكترونية (Electronic Energy) (E_e): تنجم عن حركة الالكترونات. تتناسب مع طبيعة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية

الخلاصة: إن طاقة الذرات والجزيئات هي مكممة (محددة) Quantized وطيف الامتصاص هو نتيجة إثارة الذرات أو الجزيئات لمستوى طاقة أعلى من خلال امتصاص كمية من الطاقة ΔE حيث:

$$\Delta E = h.c/\lambda = h.c.\tilde{\nu}$$

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

- تفقد هذه المادة الطاقة التي امتصتها لتعود لحالتها المستقرة من جديد مصدرة أطيافا مناسبة وينجم عن كل ذلك أن لكل ذرة أو جزيئة طيفا خاصا بها يميزها عن غيرها.



التحليل الطيفي في المجال المرئي وفوق البنفسجي:

تذكرة :

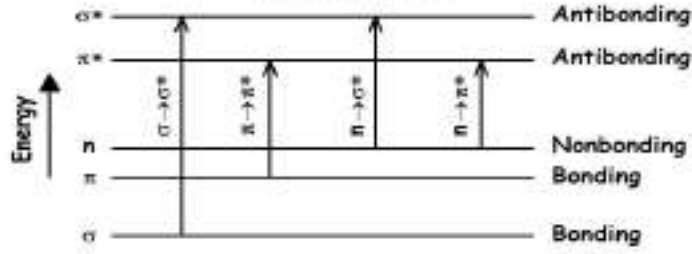
عندما ترتبط ذرتين لتشكيل جزيء تتداخل المدارات الذرية لتشكيل مدارات جزيئية وتقسم بدورها إلى ثلاثة أنواع:

- 1- المدار الجزيئي الرابط Bonding Orbital : وفيه تكون الالكترونات أقرب إلى نوى الذرات عما كانت عليه قبل الارتباط. (طاقتها منخفضة).
 - 2- المدار الجزيئي المضاد للارتباط Antibonding Orbital : وفيه تكون الالكترونات أبعد عن النويات للذرات مما كانت عليه قبل الارتباط ولذلك تكون طاقتها عالية .
 - 3- المدارات الغير مرتبطة Non-bonding Orbital : تشغلها الالكترونات الحرة الخارجية وتكون طاقتها مختلفة عن المدارات السابقة.
- أنواع الروابط الكيميائية:** سنذكر الأكثر شيوعا
- 1- الروابط التساهمية (التشاركية) الأحادية: σ سيغما وهي رابطة قوية جدا توجد في المركبات العضوية المشبعة .
 - 2- الروابط التشاركية المضاعفة π : تضم الروابط الثنائية أو الثلاثية.

التنقلات الالكترونية electronic molecular energy levels:

- معظم المركبات الدوائية التي تعاير بالطريقة الطيفية هي جزيئات عضوية تكوم مداراتها المرتبطة وغير المرتبطة مملوءة بالالكترونات بينما المدارات المضادة للارتباط تكون فارغة . فعند إثارة الجزيئة تنتقل الالكترونات إلى هذه المدارات. ويشار إلى المدار المثار ب (*).
- عندما تتعرض الرابطة سيغما لاشعاع كهرومغناطيسي ذو طاقة كافية فإنها تنتقل إلى الحالة المثارة وتنتقل الكتروناتاها من مدارها المأهول σ ذو الطاقة الأدنى إلى المدار المضاد للارتباط الموافق والذي طاقتة أعلى , ويرمز له بالرمز σ^* ونرمز لهذا التنقل بالرمز $\sigma \sigma^*$
- وكذلك الأمر بالنسبة للرابطة π حيث يتم الانتقال من المدار المأهول π إلى المدار الغير مأهول π^* ونحصل على التنقل $\pi \pi^*$.
- لا تملك الالكترونات السطحية غير المرتبطة n مدارا مضادا وبالتالي عند إثارتها تنتقل إلى المدار المضاد الأقرب لها σ^* أو π^* فنحصل على التنقل $n\sigma^*$ أو $n\pi^*$.

Bonding electrons appear in σ and π molecular orbitals
nonbonding in n



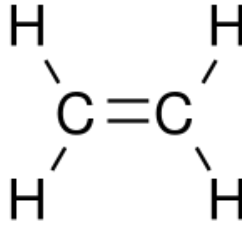
Electronic transitions can occur between various states.
The energy of the transitions increases in the following order:
($n \rightarrow \pi^*$) < ($\pi \rightarrow \pi^*$) < ($n \rightarrow \sigma^*$) < ($\sigma \rightarrow \sigma^*$)

الأعلى طاقة بين التنقلات $\sigma \rightarrow \sigma^*$ يليها طاقة التنقلات $n \rightarrow \sigma^*$ يليها طاقة $\pi \rightarrow \pi^*$ وأخيرا $n \rightarrow \pi^*$.

أمثلة لشرح أنواع التنقلات الالكترونية:

مثال 1 :

1- ماهي التنقلات التي تحدث في جزيئة الإيثيلين عند تعرضها للإشعاع الكهرومغناطيسي؟



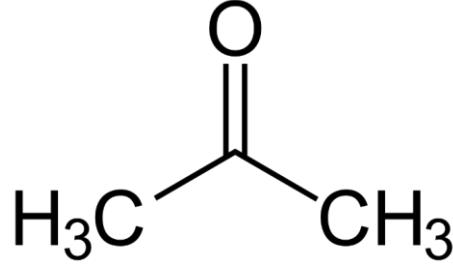
تحتوي جزيئة الإيثيلين على رابطة مضاعفة π , وبالتالي عندما نوجه شعاع كهرومغناطيسي ذو طاقة كافية

$E = h \cdot \nu$ ستحرر الفوتونات وتطلق الطاقة التي تحملها ويحدث التنقل $\pi \rightarrow \pi^*$.

وأثناء حدوث هذا التنقل تكون المادة قد امتصت أكبر كمية ممكنة من الطاقة والتي تعبر عن طول موجة

الامتصاص الأعظمي λ_{\max}

2- ماهي التنقلات التي تحدث في جزيئة الأستون عند تعرضها لإشعاع كهرومغناطيسي؟



نلاحظ في جزيئة الأستون وجود رابطة مضاعفة بين ذرة الأوكسجين والكربون فعند التحريض سيحدث الانتقال $\pi\pi^*$. كما تحتوي ذرة الأوكسجين على الكترونات حرة فعند التحريض ستكتسب طاقة ويحدث انتقال من النمط $n\pi^*$. إضافة إلى التنقل $\sigma\sigma^*$ لكن لا نلاحظه ضمن المجال المرئي والUV .

ملاحظة: لم نذكر تنقلات $\sigma\sigma^*$ في الأمثلة السابقة نظرا للطاقة العالية التي تحتاجها , فلا نلاحظ هذه التنقلات في المعايير الضوئية.

مولدات (حاملات) اللون Chromophores :

هي الزمر الوظيفية المسؤولة عن امتصاص الطاقة (الضوء) (حدوث تنقلات الكترونية) في المادة الدوائية .

1- المجموعات الوظيفية المسؤولة عن التنقل $\sigma\sigma^*$:

شروط حدوث هذا النوع من التنقلات:

- يحتوي جزيء المادة على روابط أحادية مشبعة وخالية من الذرات التي تملك زوجا الكترونيا (N-O-S).
- تحتاج طاقة عالية جدا أطوال أمواج أصغر من 150nm . لذلك لا يلاحظ هذا التنقل ضمن المجال المرئي ومجال الUV .

2- المجموعات الوظيفية المسؤولة عن التنقل $n\sigma^*$:

شروط حدوث هذا النوع من التنقلات:

- يحتوي جزيء المادة روابط أحادية مشبعة أحد طرفيها ذرات تملك أزواجا الكترونية حرة (N-S-O أو هالوجين).
- تحتاج طاقة عالية ولكن أقل من الطاقة اللازمة للتنقل $\sigma\sigma^*$ حيث تحتاج لأطوال أمواج ما بين 150 – 260 nm).

إذا كانت طول موجة الامتصاص الأعظمي الخاصة به أقل من 200 nm فلا نستطيع ملاحظة التنقل.

3- المجموعات الوظيفية التي تسبب التنقل $\pi\pi^*$:

شروط حدوث هذا التنقل:

- تحتوي جزيئات المادة على روابط غير مشبعة (ثنائية أو ثلاثية).
- تحتاج إلى طاقة أقل من سابقاتها حيث تتراوح أطوال الأمواج بين 180 - 500 nm . أي أننا نلاحظ هذه التنقلات ضمن المجال المرئي والuv .

4- المجموعات الوظيفية التي تسبب التنقل $n\pi^*$:

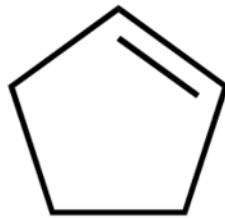
شروط حدوث هذا التنقل:

- تحتوي جزيئات المادة على روابط غير مشبعة (ثنائية أو ثلاثية) أحد طرفيها مرتبط بذرات تملك أزواجاً الكترونية حرة مثل N – O – S أو هالوجين.
 - تكون طاقتها الأقل بين التنقلات الأربعة حيث تحتاج إلى أطوال أمواج تتراوح بين 225 – 600 nm) إي من المؤكد نستطيع قياسها بمجال الuv القريب والمجال المرئي.
- Note:** كلما ازادت الكثافة الالكترونية التي تفصل بين الكترون التنقل الخارجي والنواة كلما ازادت سهولة تنقله وبالتالي قلت الطاقة اللازمة لذلك , والعكس صحيح.

تطبيقات على ماسبق:

1- ماهو نوع التنقل الالكتروني الذي يحدث في جزيء cyclopenten لدى تعرضه للشعاع

الكهرومغناطيسي؟ ومانوع المجموعة الحاملة للون ذات الطاقة الأقل؟



التنقلات الالكترونية الممكنة هي $\sigma\sigma^*$ لوجود الروابط الأحادية , $\pi\pi^*$ لوجود رابطة مضاعفة. والمجموعة الحاملة للون ذات الاقة الأقل هي $\pi\pi^*$.

2- ماهي المجموعة الحاملة للون التي تحتاج أقل طاقة للتنقل في كل من السيكلوبنتن و الميتانول

CH₃OH عند تعرضها لشعاع كهرومغناطيسي ؟

في الميتانول نوع التنقل من النمط $n\sigma^*$ و $\sigma\sigma^*$.

في السيكلوبنتن نوع التنقل من النمطين $\sigma\sigma^*$ و $\pi\pi^*$.

نختار المجموعة الوظيفية التي تحتاج لطاقة أقل . ففي الميتانول نختار $n\sigma^*$. وفي السيكلوبنتن

نختار $\pi\pi^*$.

3- تحتوي المركبات الثلاثة التالية على الرابطة سيغما وجميعها تقوم بالتنقل $n\sigma^*$ ولكننا نلاحظ عندما

نقوم بمسح طيفي لها بأن طول موجة الامتصاص الأعظمي لهذه المركبات مختلفة فما سبب ذلك؟

المركب	طول موجة الامتصاص الأعظمي
CH ₃ Cl	nm 172
CH ₃ I	nm 258
CH ₃ Br	nm 204

يعود الاختلاف بطول الموجة بين المركبات الثلاثة هو الاختلاف بالكثافة الالكترونية الموجودة بين النواة والكترونات التكافؤ لكل هالوجين. فإذا رأينا الترتيب أو التوزيع الالكتروني للذرات في المركبات السابقة نجد أنه كالتالي:

CL : لديها ثلاث مدارات 2- 8- 7

Br : لديها أربعة مدارات حولها 2- 8 - 18 - 7

I : لديها خمس مدارات حولها 2- 8 - 18 - 18 - 7

وبالتالي نلاحظ أن اليود يملك الكثافة الكترونية الأكبر فطاقة التنقل تكوم الأقل بينهم فطول موجة الامتصاص الأعظمي الأصغر.

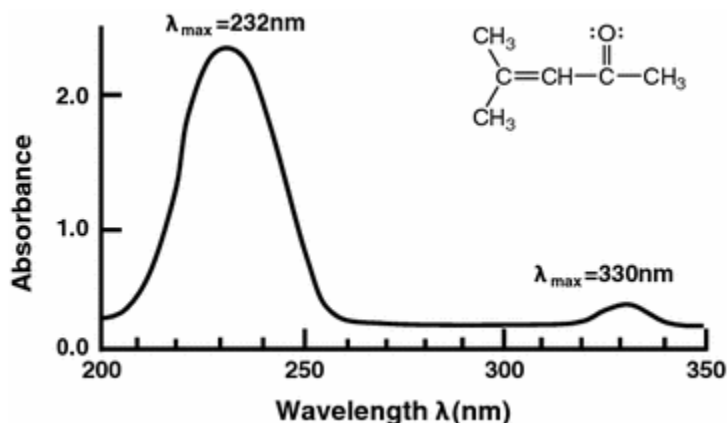
طيف الامتصاص Absorbance Spectrum :

هو المنحني البياني الذي يربط قيمة امتصاص العينة للشعاع الكهرومغناطيسي مقابل طول الموجة. حيث لكل مادة طيف خاص بها. حيث يمثل على محور السينات طول الموجة وعلى محور العيّنات الامتصاص.

قمة الامتصاص : هي أعلى قيمة للامتصاص يبيدها المركب عند طول موجة الامتصاص الأعظمي λ_{max} . حيث عندها تمتص المجموعة الحاملة للون الموجودة في المادة أعلى كمية ممكنة من الضوء نتيجة حدوث تنقل الكتروني معين.

أمثلة:

1- عند إجراء مسح طيفي للمادة التالية في المجال فوق البنفسجي كان طيف الامتصاص على الشكل التالي:

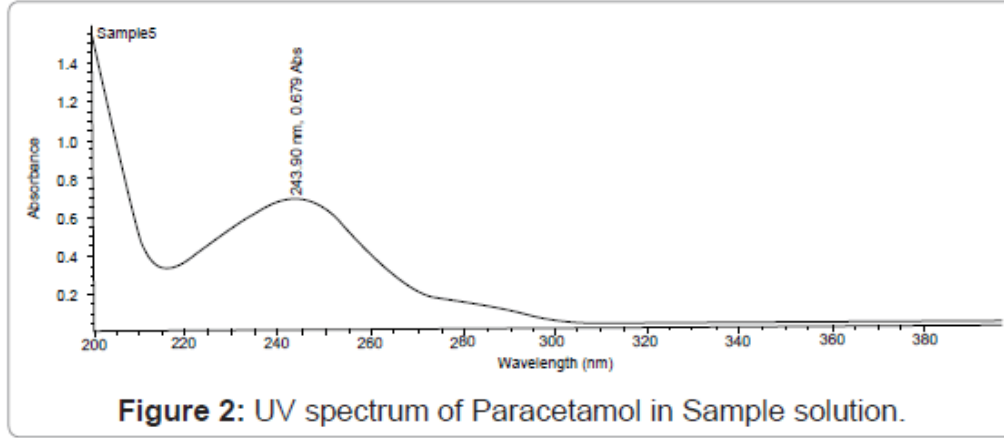


نلاحظ قمتي امتصاص أعظمتين توافق الأطوال الموجية التالية:

$$\lambda_{max 1} = 232 \text{ nm} \text{ تقابل التنقل من النمط } \pi\pi^*$$

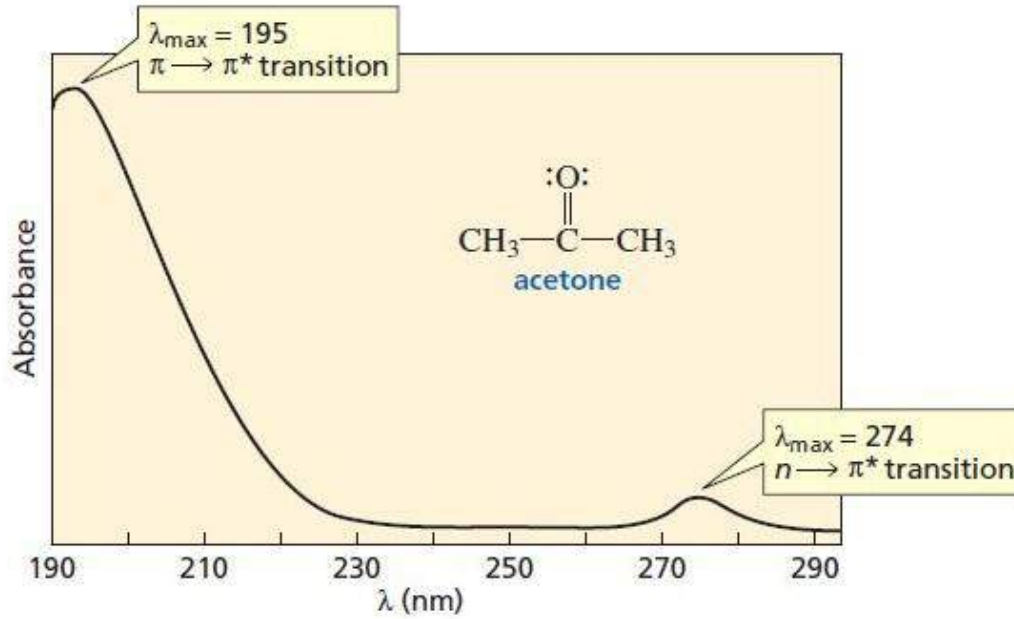
$$\lambda_{max 2} = 274 \text{ nm} \text{ تقابل التنقل من النمط } n\pi^*$$

2- عند إجراء مسح طيفي لمادة الباراسيتامول في المجال فوق البنفسجي كان طيف الامتصاص على الشكل التالي:



$\pi\pi^*$ nm 244 = λ_{\max} تقابل التنقل

3- عند إجراء مسح طيفي للأسييتون ضمن المجال فوق البنفسجي كان الشكل التالي:



نلاحظ قمتي امتصاص تقابل طول موجتين أعظمتين

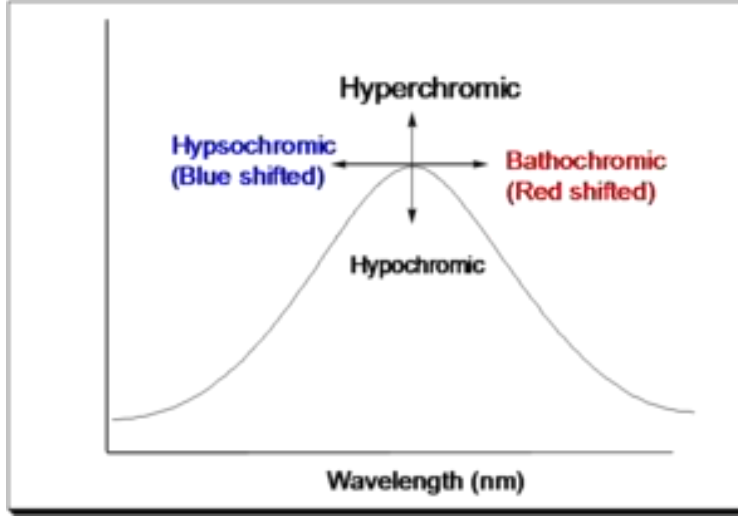
$\lambda_{\max 1} = 195$ nm تقابل التنقل من النمط $\pi\pi^*$.

$\lambda_{\max 2} = 274$ nm تقابل التنقل $n\pi^*$.

- عادة ماتكون قيمة امتصاص التنقل $\pi\pi^*$ دائما أكبر من شدة الامتصاص الذي يبديه التنقل $n\pi^*$. لذلك نفضل الاعتماد على التنقلات $\pi\pi^*$ في القياس لأنها تكسبنا حساسية أكبر بـ 100 مرة مما يسمح لنا بمعايرة كميات وتراكيز صغيرة جدا.

- نلاحظ أن الامتصاص الأعظمي المقابل لطول الموجة الأصغر مقابلة للتنقل $\pi\pi^*$, في حين أن القمة ذات الامتصاص الأعلى المقابلة لطول الموجة الأكبر مقابلة للتنقل $n\pi^*$. لأن التنقل $\pi\pi^*$ طاقته أعلى من التنقل $n\pi^*$. وتزداد طاقة الشعاع كلما قصر طول الموجة.

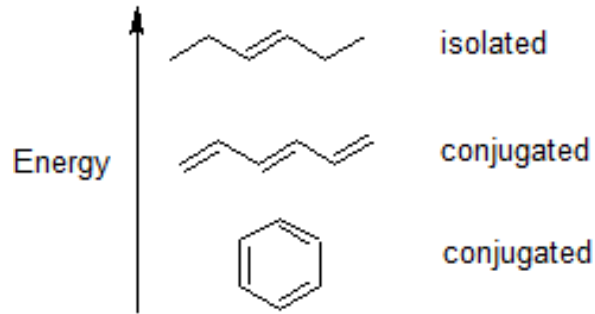
هناك أربع مصطلحات تصادفنا في دستور الأدوية:



- 1- Bathochromic Effect : انزياح نحو الأحمر. ازدياد في طول موجة الامتصاص الاعظمي ونقصان في الطاقة .
- 2- Hypsochromic Effect : انزياح نحو الأزرق . نقصان في طول موجة الامتصاص الأعظمي وازدياد في الطاقة .

العوامل المؤثرة على الطيف الامتصاص:

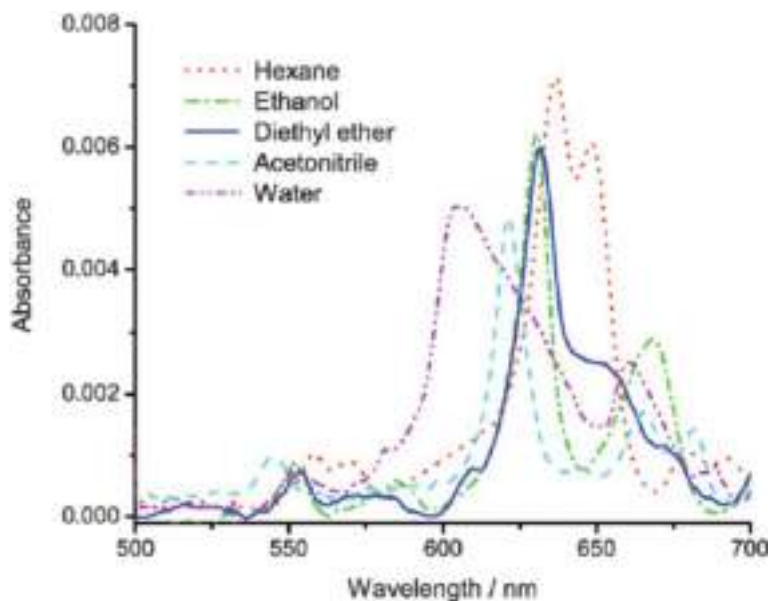
- 1- الترافق (conjugated system) :
الترافق هو التناوب بين الروابط المضاعفة والروابط الأحادية . وهذا التناوب يؤدي إلى تكوين مدارات جديدة بحيث يصبح المدار π أقرب إلى المدار π^* مقارنة بالوضع العادي قبل التبادل مما يؤدي إلى جعل طاقة التنقل أقل وبالتالي تتجه نحو أطوال أمواج أعلى.



- 2- المذيب solvent :

للمذيب أهمية كبيرة بتأثيره على الامتصاص وخاصة عندما يوجد تنقلات $\pi\pi^*$ و $n\pi^*$. عادة ما يستخدم الماء كمذيب في المجال المرئي , والمركبات الهيدروكربونية المشبعة في المجال UV. كما يجب ألا يبدي موجة امتصاص أعظمي قريبة من موجة الامتصاص الأعظمي للمادة المراد معايرتها. الأكثر أهمية في المذيب قطبيته.

نلاحظ تأثير تغيير المذيب على طيف المادة وطول امتصاص الأعظمي:

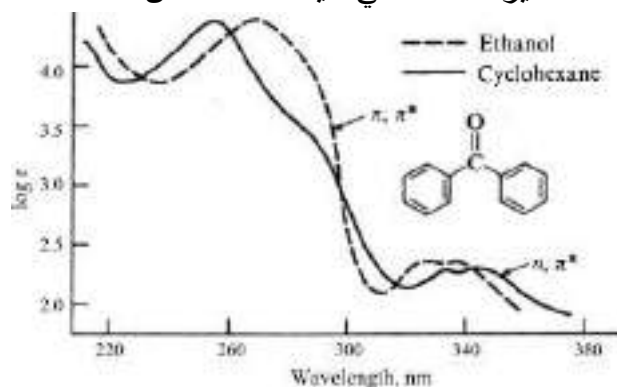


تأثير قطبية المذيب :

✓ على التنقل $\pi\pi^*$: كلما ازدادت قطبية المذيب انزاح λ_{MAX} المقابل لهذا التنقل نحو الزيادة في الطول (Bathochromic).

✓ على التنقل $n\pi^*$: كلما ازدادت قطبية المحل انزاح λ_{MAX} المقابل لهذا التنقل نحو النقصان في الطول (Hypsochromic).

مثال: طلب منا دستور الأدوية حل البنزوفينون بالسيكلوهكزان. ولنفرض إننا لم نجده في المخبر فقمنا باستبداله بالإيتانول فما التغيير الحاصل في طيف الامتصاص؟



الميتانول أكثر قطبية من السيكلوهكزان . فنلاحظ حدوث Bathochromic للتنقل $\pi\pi^*$ وحدث Hypsochromic للتنقل $n\pi^*$.

3- درجة ال pH : تؤثر درجة ال pH في القدرة المعطية أو المتكسبة للالكترونات لبعض الوظائف الموجودة ضمن المركب.
أمثلة:

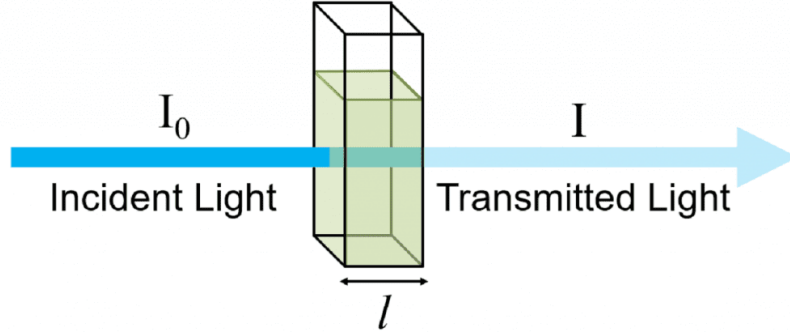
الفينول: حمض ضعيف يملك بروتون ممكن أن يتخلى عنه في الوسط القلوي ويتحول إلى فينات
فنلاحظ حدوث Bathochromic , Hypochromic
الأنيلين: في الوسط الحمضي نلاحظ حوث Hypsochromic, Hypochromic .

التحليل الكمي باستخدام الأشعة فوق البنفسجية و الأشعة المرئية:

حساسيتها عالية حيث أن حد الكشف لهذه الطرق يتراوح بين 10^{-4} - 10^{-6} مول.

قانون لامبير بيير Lambert & Beer's Law :

من المعروف أنه عندما نجعل الضوء (الشعاع الكهرومغناطيسي) يجتاز محلولاً لعينة ما تتمتع بصفات ضوئية فإنها ستمتص جزءاً من الضوء الوارد ويبقى الجزء الآخر دون ان يمتص وينفذ كما الشكل التالي:



من المنطق لمعرفة الكمية الممتصة من الضوء الوارد ($I_0 = P_0$) نحسب قيمة الامتصاص A والتي تساوي طرح الشعاع النافذ ($I = P$) من الشعاع الوارد :

$$A = P_0 - P = I_0 - I$$

ولكن لايمكن رياضيا حساب القيمة السابقة مما جعل العلماء يلجؤون للقيمة T (النفاذ) وهي النسبة بين الشعاع الوارد والشعاع النافذ.

$$T = P / P_0 = I / I_0 =$$

الامتصاص هو اللوغاريتم السالب للنفاذ وفق العلاقة:

$$A = - \text{Log } P / P_0 = - \text{Log } T = \text{Log } 1 / T = \text{Log } p_0 - \text{Log } p$$

جهاز السبيكتروفوتوميتر يحسب الامتصاص رياضيا وفق الطريقة السابقة.

✓ عندما يكون النفاذ 0% يكون الامتصاص 2 حسب مايلي:

$$A = \text{Log } 100 - \text{Log } 0 = 2 - \text{Log}0 = 2$$

تهمل قيمة لو غار يتم الصفر لأنه منطقيًا يعبر عن النفاذ فنتجاهله تجاوزًا .
✓ عندما يكون النفاذ 100% يكون الامتصاص صفر حسب مايلي:

$$A = \text{Log}100 - \text{Log } 100 = 0$$

✓ وبالتالي أعلى قيمة للامتصاص 2 وأقل قيمة 0 وما بينهما يمكن الحصول عليها من القانون :

$$A = \text{Log } 100 / \text{النسبة المئوية}$$

قانون لامبير Lambert :

قام العالم الفرنسي لامبير بتثبيت تركيز محلول المادة C وجعل سماكة المحفد b بتزايد مستمر (ووضعه على محور السينات), وبدأ بقياس الامتصاص A (ووضعه على محور العيّنات) .
فوجد أن قيمة الامتصاص تتزايد بزيادة سماكة المحفد أي يتناسب معه طردًا.

قانون بيير Beer :

قام العالم الألماني بتثبيت سماكة المحفد , وقام بتغيير التركيز تدريجياً (سلسلة عيارية) فوجد لأنه كلما زاد التركيز (على السينات) ازداد الامتصاص (على العيّنات) إلى حد معين , إي أن الامتصاص يتناسب طردًا مع التركيز.
ومن القانونين السابقين نلاحظ العلاقة التالية:

$$A = a. b. C$$

$$A = \text{الامتصاص}$$

$$a = \text{ثابتة تعبر عن التناسب الطردي.}$$

$$b = \text{عرض المحفد وهو } 1 \text{ cm عالمياً وفقاً لدساتير الأدوية.}$$

$$C = \text{التركيز .}$$

الثابتة يجب أن تكون متناسبة مع طريقة التعبير عن التركيز, وتبعاً لذلك يوجد لدينا ثلاث حالات:

$$1- \text{الامتصاصية المئوية (} 1\%, 1\text{cm) : } A$$

وهي الامتصاص الذي يبديه محلول عياري من المادة الدوائية نفسها تركيزه 1g/100mL يتم قياسها بمحفد عرضه 1cm عند طول موجة معينة.
يعبر حينها التركيز بوحدة g/100mL.

$$2- \text{الامتصاصية المولية } \epsilon:$$

وهي امتصاص يبديه محلول عياري تركيزه 1 mol / L يتم قياسه بمحفد عرضه 1 cm عند طول موجة معينة.

$$\text{يعبر حينها عن التركيز بوحدة } \text{mol / L}$$

$$3- \text{الامتصاصية النوعية Absorptivity :}$$

وهي امتصاص يبديه محلول عياري تركيزه 1g/L يتم قياسه بمحفد عرضه 1cm عند طول موجة معينة.

$$\text{يعبر حينها عن التركيز بوحدة } \text{g/L} .$$