



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة القادسية
كلية العلوم / قسم الكيمياء / الدراسة الصباحية

بحث بعنوان

بريق كيميائي

مقدم الى مجلس قسم الكيمياء / كلية العلوم – جامعة القادسية كجزء من
متطلبات نيل درجة البكالوريوس في علوم الكيمياء

أعداد الطالبة:
أسراء حسن فرج

أشرف الدكتورة:
م. د. زينب طارق

١٤٤٠ هـ

٢٠١٩ م

الإهداء

إلى نور الهدى وسيد الكائنات

المصطفى محمد (صلى الله عليه وعلى اله وسلم)

إلى من يداها إلى السماء بعد كل صلاة مناجية لله، فأضاءت لي الطريق بدعواتها وصلاتها

والدتي العزيزة حفظها الله لي

إلى من كان منارة اهتدي بها إلى من جعلني أقف موقف صامداً إليه اهدي هذا البحث المتواضع

عسى ولعلى أكون قد وفيت بجزء من تعليمي

استاذتي المشرفة م.د. زينب طارق

إلى من يترقبون نجاحي أخوتي وأخواتي

اليهم جميعاً اهدي ثمرة جهدي عرفاناً بفضلهم

كلمة شكر

لابد لنا ونحن نخطوا خطواتنا الأخيرة في الحياة الجامعية من وقفة نعود الى أعوام قضيناها في رحاب الجامعة مع اساتذتنا الكرام الذين قدموا لنا الكثير باذلين بذلك جهودا كبيرة في بناء جيل الغد لتبعث الأمة من جديد....
وقبل ان نمضي تقدم أسمى ايات الشكر والامتنان والتقدير والمحبة الى الذين حملوا اقدس رسالة في الحياة

.....

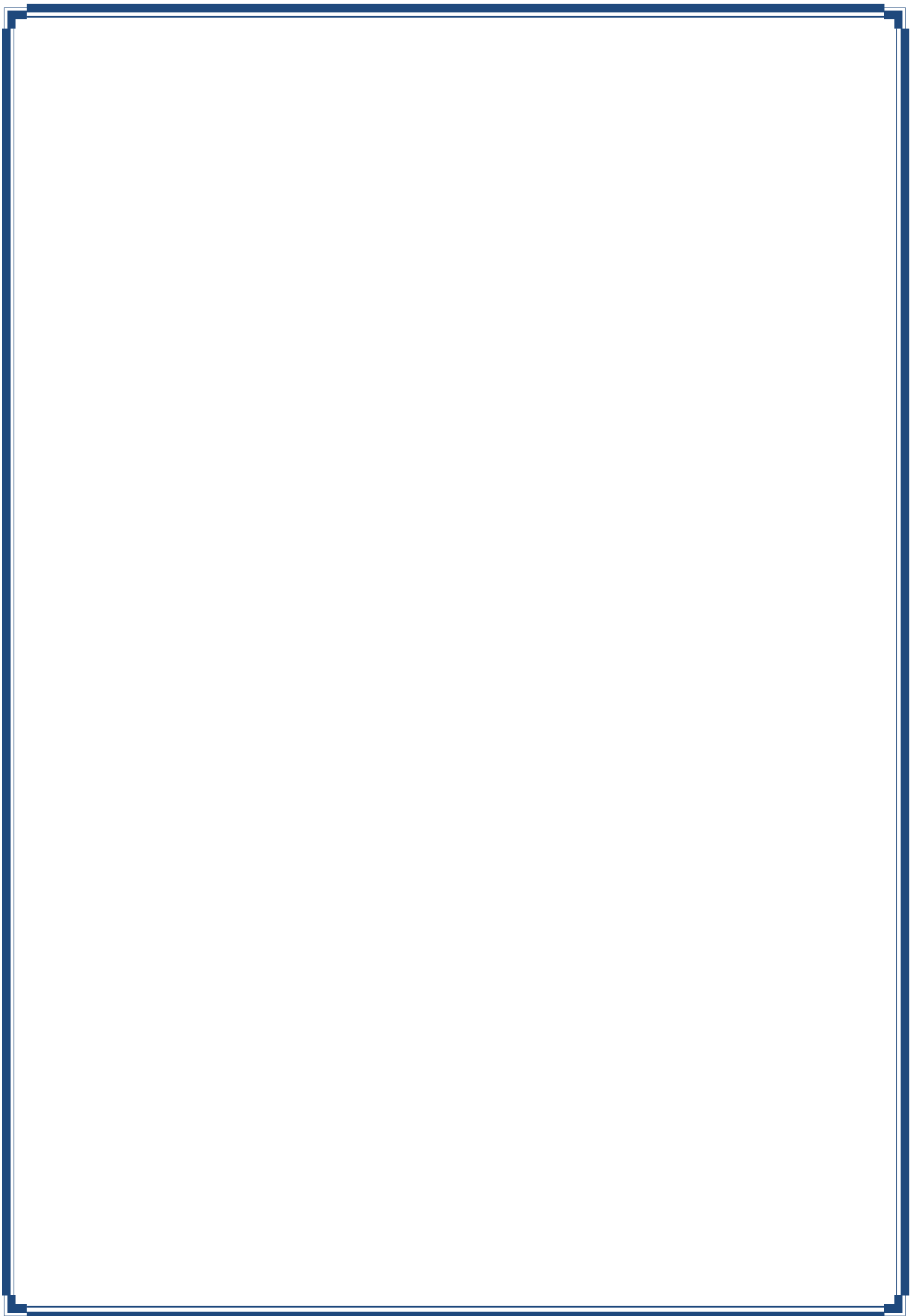
الى استاذتي المشرفة على البحث التي تفضلت عليـة بالمعلومات الوفيرة والملاحظات المهمة

الى الذين مهدوا لنا طريق العلم والمعرفة

الى جميع اساتذتنا الأفاضل

المحتويات

١	١- المقدمة
١	١-١ البريق Luminescence
٢	(٢-١) نبذة تاريخية عن البريق
٣	(٣-١) مقدمة عن البريق الكيميائي Chemiluminescence
٤	(٤-١) مسار انبعاث البريق الكيميائي
٦	(١-٤-١) بریق كيميائي مباشر
٦	(٢-٤-١) بریق كيميائي غير مباشر (المتحسس)
٧	(٥-١) مراحل تفاعل البريق الكيميائي
٨	٦-١ كفاءة البريق الكيميائي وشدته
٩	(٧-١) الظروف الاساسية لحدوث تفاعل البريق الكيميائي
١٠	٢-١ تفاعلات البريق الكيميائي
١٠	١-١-٢ الطور السائل
١٠	(٢-١-٢) الطور الغازي
١١	(٣-١-٢) الطور الصلب
١٢	(٢-٢) انظمة البريق الكيميائي
١٢	(١-٢-٢) الانظمة المتجانسة
١٣	(٢-٢-٢) الانظمة غير المتجانسة
١٣	(٣-٢) التطبيقات التحليلية للبريق الكيميائي
١٤	(٤-٢) طرائق التحليل المستخدمة في تفاعل البريق الكيميائي
١٤	١-٤-٢ الوجبة
١٥	٢-٤-٢ الحقن الجرياني المستمر
١٥	(٥-٢) تحسين شدة البريق الكيميائي بفعل نقل الطاقة
١٧	٣- المصادر



١- المقدمة

١-١ البريق Luminescence

يطلق مصطلح البريق على العمليات اجمع التي بإمكانها اطلاق الطاقة المنبعثة بشكل ضوء من المواد التي لها القابلية على تحويل انواع الطاقة غير المرئية الى ضوء مرئي ويتوقف ذلك على كفاءة الجزيئات للوصول الى الحالة المثارة غير المستقرة ومن ثم انبعاث الضوء عند عودتها الى الحالة الارضية المستقرة وهناك انواع من البريق تم تصنيفها اعتماداً على الوسيلة المتبعة التي من خلالها تعطي الطاقة اللازمة لاثارة الجزيئات الباعثة للبريق، حيث يمكن ان تثار الجزيئات بفعل أشعة كهرومغناطيسية ويسمى بالبريق الضوئي، فالجزيئات تثار من الحالة الأحادية البرم إلى الحالة المثارة الكترونياً ذات البرم المماثل (أحادي البرم) التي تمتاز بطاقة أعلى فتفقد جزءاً من طاقتها بفعل التصادمات الجزيئية في وقت يصل إلى أجزاء من الثانية ويمكن ان تحصل حالات اهتزازية مما تسبب فقدان جزء من الطاقة على شكل حرارة ومن ثم تعود إلى الحالة الأرضية المستقرة فاقدة المتبقي من الطاقة بشكل ضوء مرئي وبزمن اقل من 10^{-8} الثانية ويطلق على هذا الضوء بالفلورة ويمتاز بكون الطول الموجي له اطول من الطول الموجي للاشعة الممتصة ولكن عند حدوث التقاطع في النظام الداخلي فسوف تنتقل الالكترونات في الجزيئات المثارة من الحالة الاحادية الى الحالة الثلاثية خلال العودة الى الحالة الارضية المستقرة تبعث اشعاعاً يسمى التفسفر وهذا يحدث بزمن يصل الى 10^{-4} من الثانية، وقد يحدث نوع اخر من البريق داخل الانظمة الاحيائية بفعل تفاعلات كيميائية مصحوبة بانتاج ضوء مرئي كما يحدث في اليراعة والحباب وبعض انواع البكتريا والاسفنج البحري ويسمى بالبريق الاحيائي والذي تشترك فيه الجزيئات الحياتية والانزيمات لانتاج الحالة المثارة الكترونياً نتيجة لحدوث التفاعل الكيميائي. وهناك نوع ينتج عند تحطم بلورات معينة ان طاقة البريق تكون مخزونة داخل تركيب هذه البلورات تتطلق بعد تحطمها مثل السكريات اما البريق الناتج من التعرض الى الاشعاعات الكاثودية فيسمى *triboluminescence* تسمى بالبريق الكاثودي. وهناك نوع اخر من البريق تصل فيه الجزيئات الباعثة الى الحالة المثارة الكترونياً نتيجة تفاعل كيميائي فيسمى بالبريق الكيميائي الذي سوف يكون موضع التركيز والاهتمام في هذه الدراسة. كذلك قد ينبعث الضوء بفعل استخدام الحرارة فيلاحظ زيادة انبعاث الضوء للمواد المثارة الكترونياً عند زيادة درجة حرارتها فيدعى بالبريق الحراري. كما يظهر في الماس والرخام

وهناك أيضاً البريق الكهربائي الذي يحدث بفعل تسليط جهد كهربائي فيلاحظ انبعاث ضوئي نتيجة التفريغ الكهربائي في الغازات السوائل

(٢-١) نبذة تاريخية عن البريق

عرفت حقيقة البريق بصورة عام لأول مره عند الفلاسفة الرمان والاغريق مثل ارسطو حيث يعد من اقدم التقنيات التحليلية وقد تم وصف البريق الكيميائي للاسماك الميتة والطحالب في منشورات في العهود المظلمة. وفي القرون الوسطى اصبحت دراسات البريق الكيميائي اكثر تنظيماً اذ تم دراستها بصورة عامة حيث من الملاحظ ان هنالك مواد تشع ضوء عند تعريضها الى الشمس وهذا ما يعرف بالبريق الفيزيائي حيث لوحظ انواع من الخشب في الماء والذي يضيء تحت اشعة الشمس ويدعى باللاتينية (lignum nephriticum) ويعني خشب الكلية (kidney wood) حيث يبدو سائلة له قيمة علاجية لحصى الكلية وبعد قرون عدة وجد ان محلولاً لكبريتات الكوينون تعطي بريقاً قويا عند وضعه تحت اشعة الشمس والضوء المنبعث يكون بطول موجي اطول من الضوء الممتص أي يحصل ما يسمى بأزاحة ست (Stocks shift) من ثم تم اكتشاف التألق للعديد من المركبات منها: بخار الانتراسين والبنزين السائل ومشتقاته والمركبات الحلقية المجمعمة مثل: الزايلين والبنزين. استعملت الكثير من المركبات المتألقة لتكون مركبات للايماض (scintillator) واستعمل (diphenyloxazol) 2_5 مذيب فعالاً في المحاليل الايماض حضر لأول مرة سنة ١٨٩٦ كما حضر الفلورسين سنة ١٨٢٥ بينما لم يتم التعرف الى البريق الاحيائي خلال تلك المدة، وفي منتصف القرن التاسع عشر اثبت ان بعض أنواع من البكتريا والطحالب تسبب ظاهرة البريق وتم اكتشاف منظومات حية تظهر بريقاً في البحر. لوحظ هنالك بعض الاجزاء النباتية والحيوانية تكون متألقة ويعزى هذا إلى وجود احياء مجهرية تسبب بريقاً نتيجة لتفاعل كيميائي ومنها: الحباب وبكتريا التألق Protozoaee بعض الاحياء أحادية الخلية ومنها (dinoflogellates) التي تسبب عملية فسفرة وقد ثبتت أهمية الأوكسجين في البريق الإحيائي حيث لوحظ ان البريق يختفي عند حجب إزاحة الأوكسجين منها، وبعد ذلك ازداد الاهتمام بظاهرة البريق ونمت هذه الطرق نمواً سريعاً ، وتم عن طريقها تقدير الأوكسجين بكميات صغيرة بوساطة قياس البريق الإحيائي لنوع من البكتريا وبعد ذلك استخدمت هذه المنظومات بشكل واسع في التحليل حيث اكتشف تفاعلات حيوية تتضمن جزيئات حياتية باعثة للبريق مثل (ATP) اديونسين ثلاثي الفوسفات في الحشرات. وقد حصل تطور كبير في انظمة البريق لتشمل تفاعلات التحلل

الحراري الاكسدة العديد من الدهايدات والكحولات والسكريات والامينات مركبات نيتروجينية اخرى بوساطة الاوكسجين البيروكسيد واساط قاعدي غالبا .

(٣-١) مقدمة عن البريق الكيميائي Chemiluminescence

يعرف البريق الكيميائي أنه الضوء الاشعة الكهرومغناطيسية (غالبا ما تكون في المنطقة مافوق البنفسجية و المرئية و المنطقة الاشعة تحت الاحمر) المنبعثة نتيجة لتفاعلات الكيميائية منتجة حالة الكترونية مثارة وسطية نتيجة حيث تكتسب الجزيئة طاقة الاثارة نتيجة التفاعلات الكيميائية محرره جزء من الطاقة خارج النظام وبشكل الفوتونات بينما تبقى حراره النظام بعيدة عن حرارة اشعة الضوء المنبعث لذلك يطلق على البريق بالضوء لعدم مرافقة انتاجه حرارة . ومن الضروري حدوث حالتين لاجل انبعاث البريق الكيميائي :

١- تكوين ناتج التفاعل في الحالة الالكترونية المثارة.

٢- إخماد الحالة المثارة إشعاعياً أي بانبعاث الضوء.

وتعتمد احتمالية تحول الطاقة الكيميائية إلى طاقة إشعاعية على: نوع التفاعل والتأثيرات الحرارية وخصائص وتركيب المواد المتفاعلة ونواتج التفاعل وطبيعة الوسط الذي يحدث فيه التفاعل. ولأجل الحصول على منتج عالٍ من البريق لابد من توفر :

١- ان يكون التفاعل قادر على توليد طاقة بمقدار ٤٥ كيلو سعرة لكل انشتاين على الاقل

أي بطول موجي ٦٥٠ نانومتر.

٢- ان تكون هنالك ميكانيكية قادرة على توليد جزيئة مثارة.

٣- عدم وجود ميكانيكية تنافس تكوين الناتج في الحالة المستقرة.

٤- عدم وجود طريقة تفقد بها الجزيئة المثارة طاقتها بنمط غير اشعاعي عند عودتها الى

الحالة المستقرة.

٥- عدم وجود تفاعلات جانبية تنتج فصائل اخرى غير مثارة وقادرة على امتصاص هذه الطاقة.

٦- ان تكون الجزيئة المثارة مستقرة بحيث تتوفر اطول مدة يحصل فيه انبعاث قبل ان يحدث تفاعل جانبي محتمل

٧- ان يكون وسط التفاعل مرئياً وشفافاً لكي يسمح بالكشف عن الضوء المنبعث.

٨- ان يكون التفاعل سريعاً وبخطوة واحدة.

لابد من الاشارة الى ان التطور الحاصل في استخدام تفاعلات البريق الكيميائي في التطبيقات التحليلية كان منذ عام ١٩٧٠ في الطور الغازي وعام ١٩٨٠ في الطور السائل وتعد تفاعلات البريق الكيميائي في الطور السائل الاكثر شيوعاً واستخداماً في المجالات التحليلية ويعد وسيلة كشف عند اقترانه مع تقنية الحقن الجرياني المستمر لذلك ظهرت العديد من البحوث الخاصة بتطبيق تفاعل البريق الكيميائي في تحليل العديد من الاصناف اللاعضوية والجزيئات العضوية والحياتية مثل: الاحماض النيكلوتيدية والامينات والكاربوهيدرات والسترويدات والمركبات متعددة الحلقات الاروماتية أو الأدوية التي تتميز ببعثها للبريق ان هذه التفاعلات فتحت المجالات لدراسة الميكانيكيات الإنزيمية عن طريق تتبع التفاعلات القياسية بقياس شدة الانبعاث للضوء كما في البريق الاحيائي الذي يتضمن تحفيز انزيمي .

(٤-١) مسار انبعاث البريق الكيميائي

تشمل انظمة البريق الكيميائي على جزيئات معقدة تحتوي الكترونات واحد في المدار الجزيئي الذي يعزى إليه حدوث عملية الإثارة، في مثل هذه الجزيئات فإن احد الالكترونات المكونة للاصرة المزدوجة سوف يصبح مثاراً وتحدث هذه الإثارة اما تلقائياً بتأثير احد الجذور الحرة ذات الصفة البارامغناطيسية القوية مثل O_2 وكذلك الاوكسجين المذاب ومن ثم ينتقل من الحالة الاحادية الى الحالة الثلاثية أي ان الزوج الالكتروني يتحول من حالة البرم غير

المتوازن الى حالة البرم المتوازي منسجماً مع الحالة الثلاثية، في هذه الحالة (الثلاثية) فإن الالكترن يكون اكثر استقراراً مقارنة مع الحالة الاحادية على وفق نظرية باولي (احتمالية عودة الكترن الحالة الثلاثية الى الحالة الاحادية ضعيف جداً)، وتزداد استقرارية الجزيئات المثارة من تكوينها بيروكسيدات حلقية مع غاز الاوكسجين، ونتيجة للتصادمات ما بين جزيئات البيروكسيد فإنها تستهلك جزءاً من طاقة التنشيط لكسر الاصرة (O-O) مما يؤدي الى انحلالها ، يرجع الالكترن المثار في الحالة الثلاثية الى الحالة غير المثارة مصحوباً بانبعثات البريق الكيميائي .

هنالك بعض الشروط للوصول الى الحالة المثارة الكترونيا:

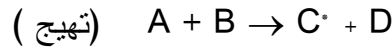
ان الطاقة المتحررة نتيجة التفاعل الكيميائي تنطلق اما على هيئة طاقة اهتزازية طاقة أثارة الكترونية، عندما تكون الجزيئات الناتجة صغيرة وصلدة وفأنها تمتلك درجة اهتزازية واطئة نسبياً وتفضل الاثارة الالكترونية ان تحول الطاقة الكيميائية الغنية الى حالات اهتزازية مثارة (طاقة واطئة) تعد عمليات غير ممكنة فضلا عن الاحتمالية الواطئة لانتقال طاقة الاثارة الى طاقة اهتزازية بسبب كبر البعد الطاقى بين حالات الكم الالكتروني والاهتزازي، وهكذا فإن الطاقة الكبيرة المتحررة مع وجود حالات اهتزازية قليلة سوف تفضل الاثارة الالكترونية ومن ثم البريق الكيميائي.

ان التركيب الفراغي للجزيئات في الحالة الالكترونية المثارة يختلف عنه للحالة الأرضية المستقرة، على سبيل المثال: التفاعل الذي ينتج مجموعة كاربونيل ملتوية في الحالة المثارة يمكن ان يعطي بريقاً كيميائياً لكون تركيب الكاربونيل في حالة الاثارة غير مفيد مقارنة بالتركيب المسطح للحالة المستقرة لذلك تفضل الاثارة الالكترونية لكونها تحتاج لحركة جزيئية قليلة في الحالة الانتقالية .

الاثارة الأحادية اللازمة للحصول على البريق الكيميائي الفعال يمكن ان تفضل على الاثارة الثلاثية عندما تكون حالة الاثارة ناجمة عن انتقال $\pi \leftarrow \pi$ اكثر من $\pi \leftarrow n$ *تعد تفاعلات البريق الكيميائي تفاعلات أكسدة-اختزال والطاقة الناتجة من هذه التفاعلات تهيج الجزيئة التي لها القدرة على التهيج الاثارة ، وهذه الجزيئة قد تكون غير مشتركة في التفاعل انها تتجدد بشكل دوري بوصفه ناتج أكسدة له القدرة على إعطاء الضوء . اعتماداً على الجزيئة الباعثة على اساس جهد تكوين الحالة الالكترونية المتهيجة يمكن تقسيم أنظمة البريق الكيميائي على نوعين من العمليات:

(١-٤-١) بريق كيميائي مباشر

ان الباعث يكون ناتجاً من التفاعل الكيميائي، وتهتم اكثر الطرق التحليلية بهذا النوع ويتضمن تفاعل جزيئة واحدة من المادة المتفاعلة لتعطي جزيئة واحدة في الحالة الالكترونية المثارة لها القابلية على اعطاء فوتون من الضوء لذلك يمكن لمول واحد من المادة المتفاعلة ان يولد عدد افكادرو من الفوتونات مايعرف بانشتاين واحد، يمكن تمثيل الوصف العام للتفاعل بالمعادلتين :



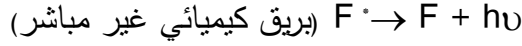
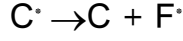
تشير الى الحالة المثارة الكترونيا، لاجل ان يكون التفاعل الكيميائي منتجاً لضوء البريق لابد توفير بعض الشروط :

- ١- ان يكون باعثاً للطاقة اللازمة لتوليد الحالة المثارة الكترونياً لحدوث تفاعل البريق بحدود (٤٥-٧٥) كيلوسعة مول^{-١} ضمن مدى الأطوال الموجية (٣٨١ - ٦٣٥) نانومتر للمنطقة المرئية، على هذا الاساس لابد ان تكون المتفاعلات تتضمن اصنافاً مثل الأوكسجين وبيروكسيد الهيدروجين عامل مؤكسد بجهود اختزالية مشابهة الى البيروكسيدات .
- ٢- الجزيئات الناتجة يجب ان تقاوم الإخماد التوازن لوقت يكون كافياً لانبعاث البريق.

(١-٤-٢) بريق كيميائي غير مباشر (المتحسس)

عندما تكون الحالة الالكترونية المثارة غير باعثة للبريق لذلك بالإمكان نقل الطاقة الى مادة مستقبلة تعمل على بعث البريق الكيميائي عندما تكون في الحالة الالكترونية المثارة وهذه الجزيئات بالأساس مواد لا تشترك في التفاعل الكيميائي لذلك يمكن تحسين كمية الضوء المنبعث من أكسدة اللومينال (٣-امينوفثاليل هيدرازيد) مثلاً في وسط قاعدي بإضافة مادة متقلورة متحمسة الى التفاعل أي إضافة خطوة انتقال الطاقة وإزاحة الانبعاث من الأزرق الى منطقة الطيف الأصفر الأكثر مرئياً، وتتأثر عملية نقل الطاقة بالصيغة التركيبية

للجزيئات التي لها القدرة على الفلورة انها تسهم بشكل فعلي في كفاءة خطوة التهييج والفلورة، ويمكن وصف هذا النوع بالمعادلة الاتية:



F : هي مادة فلوروفورية (مستقبلة) تضاف الى النظام من اهم الجزيئات الفلوروفورية الفورسين ، يعد من المركبات العضوية متعدد الحلقات لتقدير ايون البروميدي الحوامض العضوية واللاعضوية وتقدير بيروكسيد الهيدروجين وايون الكوبلت . وقد لوحظ ان شدة الانبعاث للتاليق تزداد بمقدار اربع مرات عند وجود الفلورسين مع اللومينال مقارنة بالبريق الكيميائي للومينال فقط كذلك تعد جزيئة رودامين 6G و رودامين B- من الجزيئات المستقبلية لطاقة البريق الكيميائي لكن بكفاءة اقل من الفلورسين .

(٥-١) مراحل تفاعل البريق الكيميائي

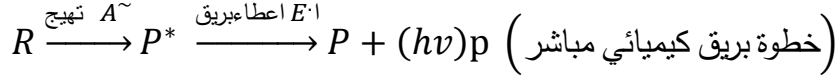
يمكن تلخيص مراحل أي تفاعل يعطي بريقاً كيميائياً بمرحلتين:

Ā - مرحلة الاثارة

المرحلة التي تكتسب بها الجزيئات الطاقة اللازمة لإثارتها الكترونياً وهي الطاقة المتحررة بفعل عملية الأكسدة لتفاعل البريق الكيميائي وهذه الجزيئات هي بالأساس احد نواتج تفاعل البريق ولا تشترك في التفاعل الكيميائي.

Ē - مرحلة انبعاث البريق

المرحلة التي تفقد بها الجزيئات المثارة الكترونياً طاقتها الفائضة بشكل فوتونات ضوئية مرئية ومن ثم العودة الى الحالة الأرضية المستقرة ويمكن توضيح الحالتين بالمخطط :



٦-١ كفاءة البريق الكيميائي وشدته

ان شدة الانبعاث في كل عمليات التألق تعتمد على كفاءة توليد الجزيئات المثارة ناتج الكم وعلى معدل سرعة التفاعل، وفي حالة تفاعل البريق الكتروني فإن شدة البريق (ICL) دالة لتركيز المادة المتفاعلة المراد تقديرها، وتعد المادة المحددة لتفاعل البريق الكيميائي. إما المواد الأخرى المتفاعلة فيمكن وصفها بكونها متممة لتفاعل البريق، ويعبر عن شدة البريق في الزمن (t) بالمعادلة :

$$(1) \dots \text{ شدة البريق الكيميائي كدالة للزمن} = \frac{\text{عدد الفوتونات}}{\text{ثانية}} = \text{كفاءة كم البريق الكيميائي} \times \frac{\text{الفوتونات المنبعثة}}{\text{الجزيئات المتفاعلة}} \times \text{معدل سرعة التفاعل بدلالة الزمن} \times \frac{\text{الجزيئات المتفاعلة أو الناتجة}}{\text{ثانية}}$$

ان معدل سرعة تفاعل البريق الكيميائي يعبر عنه اما بدلالة استهلاك المواد المتفاعلة تكوين الجزيئات المثارة الكترونيا مع الزمن، ويمكن التعبير عن كفاءة كم البريق الكيميائي Q_{CL} من حاصل ضرب كفاءة انتاج الجزيئات المثارة Q_{EX} وكفاءة انبعاث البريق الكيميائي Q_L .

$$(2) \dots \text{ كفاءة كم البريق الكيميائي} = \frac{\text{كفاءة عدد الجزيئات المثارة الباعثة}}{\text{عدد الجزيئات المتفاعلة}} \times \frac{\text{كفاءة عدد الفوتونات المنبعثة}}{\text{عدد الجزيئات المثارة الباعثة}}$$

ومن هنا لوحظ ان كفاءة كم البريق تعتمد على : على فعالية توليد الجزيئات المثارة من الجزيئات المتفاعلة وفعالية انبعاث البريق الكيميائي من الجزيئات المثارة. من الجدير بالذكر فان شدة البريق الكيميائي تقل بمرور الزمن بفعل استهلاك المواد المتفاعلة حيث يمكن التعبير عنه بتفاعل المرتبة الأولى بالنسبة للمادة المتفاعلة ويمكن اختزال المعادلة (١) الى :

$$\text{شدة البريق الكيميائي} = \text{كفاءة كم البريق} \times \text{ثابت سرعة البريق} \times \text{النقصان في تركيز المادة}$$

ولوحظ ان قيمة QCL تتراوح بين (٠,٠٠١ _ ٠,١) .

(٧-١) الظروف الاساسية لحدوث تفاعل البريق الكيميائي

ان التقنيات المستندة على استخدام تفاعل البريق بوصفه طريقة تحليلية لتقدير العديد من المواد تمتاز بكونها ذات حساسية عالية في التحليل والكشف عن الاثار الضئيلة لمختلف المركبات العضوية واللاعضوية لذلك لاقت عناية لما لها من محاسن تعزى الى الدقة والضبط واتساع المدى الخطي لمنحنيات المعايرة والبساطة وسرعة التحليل اعتماداً على تحديداً تنظيم الظروف المناسبة لإجراء تفاعل البريق (درجة الحرارة، الدالة الحامضية، نوع المذيب، مكونات المحلول) يعزى الى ان شدة البريق تتناسب مع كمية الناتج الوسطي الذي بدوره يتناسب مع تركيز المواد المتفاعلة، على هذا الأساس فإن شدة البريق تتغير مع الزمن لا بد ان تكون هذه التفاعلات خاضعة الى أسلوب سيطرة وتطبيقية لانجاز القياسات التحليلية الكمية بدقة لمدى واسع من المواد القابلة في الدخول بتفاعل البريق، من متطلبات هذا التفاعل :

مادة البريق لها القابلية على ان تثار الكترونياً من قبل كاشف يدخل في التفاعل وعادة يكون مؤكسد البريق فضلاً عن عامل مساعد (كأن يكون ايوناً موجباً، سالباً، متعادلاً) وفي حالات أخرى تستعمل مادة مثبطة مثل المواد المختزلة تعمل على إخماد تفاعل البريق استعمل مادة متقلورة مستقبلية لطاقة البريق كما في البريق غير المباشر، وهناك بعض الأصناف لا تدخل مباشرة في تفاعل البريق وانما تتفاعل مع كاشف معين لتحرير مادة تدخل بتفاعل البريق كما في تقدير ايون البروميدي، اما الاجهزة المستخدمة والمستندة على تفاعل البريق بوصفه وسيلة للكشف هي الأكثر شيوعاً لما تمتاز به من: بساطة وقلة كلفة وسرعة المزج للمواد المتفاعلة ثم القياس بعد المزج مباشرة وتقلل من استهلاك الكاشف الباعث فضلاً عن انها تتطلب منظومة بصرية بسيطة بفعل عدم احتياجها الى مصدر ضوئي خارجي للتشعيع إلا انها تتطلب ظلام دامس للتقليل من خلفية الضوء. وبالإمكان التحسس بالإشارة الضوئية المستحصلة باستخدام الأنابيب المضاعف الفوتوني وسيلة ناقلة للضوء مثل الألياف البصرية.

٢-١ تفاعلات البريق الكيميائي

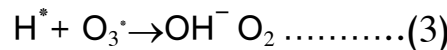
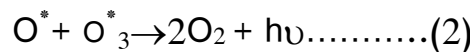
تصنف تفاعلات البريق الكيميائي حسب طور المادة الباعثة

٢-١-١ الطور السائل

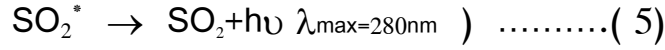
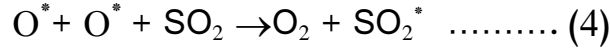
ان معظم تفاعلات البريق الكيميائي في الطور السائل هي تفاعلات أكسدة-اختزال حيث تحدث الأكسدة للجزيئة التي تعطي البريق الكيميائي. ولما كان لهذه التفاعلات تطبيقات كثيرة في المجال التحليلي لذلك أخذت بعين الاعتبار وأجريت عليها دراسات وبحوث واسعة ومن أكثر مركبات البريق الكيميائي كفاءة هي أسترات الاكريدنيوم اذ يمكنها ابعاث بريقاً اخضر عند الاكسدة في وسط قاعدي و أملاح الاكريدنيوم المعروفة هو اللوسجينيون (١٠،١٠ -ثنائي ميثل ٩،٩_ ثنائي الاكريدنيوم على هيئة نترات) ويعد من افضل المركبات المعروفة ضمن هذا النوع . وقد اكتشف البريق الكيميائي له عام ١٩٣٥ حيث أعطى بريقاً بلون ازرق - مخضر عند الاكسدة في وسط قاعدي بواسطة بيروكسيد الهيدروجين ليتحول الى الحالة المثارة (N_ methyl acridon) التي يبدو انها المسؤولة عن انبعاث ضوء. البريق ويمكن ان يحفز التفاعل بوجود عوامل محفزة مثل (Hg,Ti,Pb) .

٢-١-٢ الطور الغازي

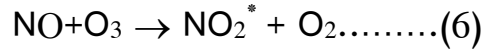
نظرا لتزايد نسب الملوثات الجوية التي تمتاز بخطورتها على الصحة العامة حتى وان كانت ذات تراكيز واطئة دعت الحاجة الى تقدير هذه الملوثات الغازية للحد من تأثيرها وقد كانت تفاعلات البريق الكيميائي من الطرائق المفضلة لتقدير هذه الملوثات. يحدث البريق الكيميائي في الحالة الغازية عند تفاعل كيميائي بين غازين اكثر في مزيج واحد محررا طاقة تقع ضمن المنطقة المرئية-فوق البنفسجية .ومن التفاعلات الغازية التي تولد بريقاً هي تكوين الاوزون وتفككه. اذ ان وجود الكترون سريع بهيئة جذر حر O^{\bullet} ، H^{\bullet} من الممكن ان يهاجم الاوكسجين الجزيئي مكوناً مركباً غير مستقر سرعان ما يتفكك ليعطي بريقاً كيميائي



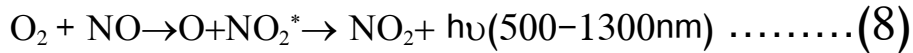
تعد مركبات الكبريت من الملوثات الجوية المهمة وبالاخص ثاني اوكسيد الكبريت ويتم تقديره من تفاعلات البريق الكيميائي والذي يقدر عند تفاعله مع ذرة الاوكسجين لاعطاء بريقاً بطول موجي ٢٨٠ نانومتر.



كذلك يمكن تقدير اوكسيد النتروجين بطريقة البريق الكيميائي باستعمال الاوزون .



وهناك طريقة اخرى تتضمن تفاعله مع ذرة الاوكسجين المثارة لانتاج بريق احمر اللون، وتنتج جزيئة الاوكسجين المثارة نتيجة اتحاد ذرة الاوكسجين مع سطح النيكل.



فضلاً عن امكانية تقدير بعض المركبات العضوية واللاعضوية الحاوية على النتروجين عن طريق الاكسدة بالهواء في درجة حرارة (١٠٠٠) لتكوين اوكسيد النتروجين بهذا الطريقة تم التقدير الكمي الدقيق لكل مركبات النتروجين السمية . تعد كل من ذرة الفلور جزيئة الفلور من العوامل المؤكسدة القوية لاعطاء بريقاً . فعند تفاعل ذرة الفلور مع الهيدروكربونات وجزيئة الفلور مع مركبات الكبريت المختزلة مثل:الثايول والكبريتيدات والكبريتيدات الثلاثية والفسفين واسترات احادية الفوسفينيت ينتج بريقاً.

(٣-١-٢) الطور الصلب

بعض انظمة البريق الكيميائي تحدث في الطور الصلب ومن افضل الامثلة اكسدة السيلوكسين (عبارة عن متعدد الجزيئات ذات الصيغة $(Si_6 H_6 O_3)$) يتكون من معاملة سليسيد الكالسيوم مع حامض الهيدروكلوريك) بفعل العوامل المؤكسدة، يعد السيلوكسين من المواد الفلورسينية التي تعطي بريقاً احمر ناتجاً من الاكسدة بفعل

برمنغنات البوتاسيوم وحامض النتريك وحامض الكروميك وكبريتات السيريوم وغيرها وهناك تفاعلات اخرى من الاكسدة الفسفور الابيض بفعل الهواء وهو اقدم الامثلة لحدوث تفاعل البريق في الطور الغازي على السطوح الصلبة. مؤخرًا قدرت العديد من الفصائل البايولوجية المحررة للاصناف الفعالة الداخلة في تفاعل البريق الكيميائي مثل الحوامض الامينية ومشتقاتها حيث تحصل الاكسدة لهذه الفصائل على سطوح الاقطاب محررة الجذور الحرة الفعالة التي تتفاعل مع كاشف البريق $Ru(bpy)_3$ (بالصيغة المؤكسدة بفعل الاكسدة على سطح القطب) لتكوين الحالة المثارة الكترونيا $[Ru(bpy)_3]^*$ والباعثة لضوء البريق الذي يتناسب مع تركيز المادة المراد تقديرها وهو من امثلة البريق الكهروكيميائي في الطور السائل على السطوح الصلبة (الاقطاب).

(٢-٢) انظمة البريق الكيميائي

لوحظ ان تفاعلات البريق الكيميائي السابقة تنحصر ضمن نوعين من الانظمة هي:

(١-٢-٢) الانظمة المتجانسة

تمتاز هذه الانظمة بكون المواد الداخلة في تفاعل البريق الكيميائي ذات طور واحد كأن يكون او صلب او سائل او غازياً. وتتصف بالبساطة وسرعة حدوث التفاعل مع قلة الخطأ مقارنة مع الانظمة غير المتجانسة، وقد اجريت العديد من البحوث والدراسات التي استندت الى هذا النوع من الانظمة منها استخدام كاشف البريق ثلاثي (٢-٢- ثنائي بيريديل) روثينيوم (III) $Ru(dipy)_3^{+2}$ لتقدير بعض المواد الطبية الدوائية مثل: مشتقات ثابوا زنثين (لمعالجة الحالات

النفسية) لنظام $Ru(dipy)_3^{+2}$ في وسط حامض الكبريتيك (حد الكشف ٤.٢ نغم .مل^{-١}) فضلاً عن تقدير العديد من المواد الدوائية التي تعمل بمثابة كواشف البريق الكيميائي بعد اكسدتها بعوامل مؤكسدة مثل: برمنغنات البوتاسيوم في وسط حامضي بالاقتران مع تقنية الحقن الجرياني المستمر . في حين يعد تقدير المركبات العضوية المحتوية على الفسفور بعد تحولها الى PO وتفاعلها مع ذرة الهيدروجين مثالا على التفاعلات المتجانسة في الطور الغازي.

(٢-٢-٢) الانظمة غير المتجانسة

وهي الانظمة التي تتضمن المواد المتفاعلة الباعثة للبريق الكيميائي تشتمل على طورين مختلفين كأن يكون سائلاً مع صلب، غازا مع صلب ،غازا مع سائل. في هذه الانظمة تكون كواشف البريق الكيميائي والانظمة الانزيمية والجزيئات الفلوروفورية والعوامل المساعدة في حالة صلبة مثبتة على ساند صلب (من السليلوز وجل السليكا او حبيبات من الزجاج) خلف غشاء يسمح للمواد المراد تقديرها بالاتصال مع الكاشف المثبت اما عن طريق التنافذ الحمل في حين المادة المراد تقديرها في حالة سائلة او غازية، ولهذه الانظمة كثير من المحاسن مثل: المحافظة على الكواشف الباهضة الثمن مثل الانزيمات ففي حالة البريق الاحيائي لنظام: يعمل انزيم الليوسفيريز عاملاً مساعد للهواء في اكسدة الليوسفيرين الى مادة تولد بريقاً كيميائياً. ولوحظ ان وجود ايون المغنيسيوم ضرورياً لزيادة فعالية انزيم الليوسفيريز خاصة في التطبيقات الخاصة بالكشف عن مقدار التلوث الحاصل بالاطعمة والبيئة . وتعد هذه انظمة مراقبة للتربة والمياه التي تسقى بها النباتات .نماذج الصيدلانية ، والمجالات الصناعية ، وفي التقدير الكمي للمنظومات الاحيائية التي تسبب عملية التخمر. وباستخدام هذه الانظمة غير المتجانسة قدرغازثاني اوكسيد النتروجين في الجو خلال تمريره على سطح سائل لكاشف البريق (اللومينال) وقدر الاوكسجين عن طريق تنافذه خلال غشاء تفلوني مع ٣_ رباي اثيل ٢_ ثاني (اميدازولدين) معطياً بريقاً.

(٣-٢) التطبيقات التحليلية للبريق الكيميائي

ان قاعدة التحليل بالبريق الكيميائي مبنية على اساس التغير التباين في شدة الانبعاث عند دخول المادة المراد تقديرها، ويمكن اظهار ذلك اما عن طريق زيادة شدة الضوء (عملية تحفيزية) . انخفاض الانبعاث (عملية اخمادية)، كما ان حصول التطور في متحسسات البريق مثل: انبوب المضاعف الفوتوني اعطى الامكانية في التحسس بالتراكيز الواطنة. ونظرا لاهمية تفاعلات البريق الكيميائي في المجالات الاحيائية والطبية والدوائية والبيئة والصناعة وغيرها .

حدود الكشف	ملخص الطريقة	الايون المادة المقدره والنظام المستخدم
١٠ نانومول .لتر ^{-١}	يعمل البنسلين على زيادة شدة البريق لنظام : تأكسد اللومنيال بفعل بيروكسيد الهيدروجين والكوبلت (II) كعامل محفز	البنسلين
١ مكغم.مل ^{-١}	يعطي الاليزارين البنفسجي بريقاً في وسط قاعدي يحتوي على كوبلت (II) بوجود مواد ذات نشاط سطحي	Co(II) في السكر

(٤-٢) طرائق التحليل المستخدمة في تفاعل البريق الكيميائي

٢-٤-١ الوجبة

تستخدم هذه الطريقة الى استخدام حاويات تمثل الخلايا التي يحدث فيها التفاعل مزودة بأداة المزج من اجل الحصول على مزج متجانس بعد اضافة كاشف البريق الكيميائي انابيب اختبار ثم ادخالها الى خلية التفاعل الشفافة والموضوعة امام الكاشف الالكتروني الانبوب المضاعف الضوئي وتتطلب هذه الطريقة تبديل الحاوية بعد كل عملية تقدير فضلاً عن استخدام حجوم كبيرة من المواد المتفاعلة للحصول على الشدة المطلوبة ومن محاسن هذه الطريقة عدم حدوث اي تلوث بين نموذج وآخر بفعل بدال خلية القياس بعد كل عملية قياس وتكون دقة القياس مقبولة مع وجود تطابقية اقل من نظام الحقن الجرياني المستمر ومن مساوئ هذه الطريقة هي استحالة استخدامها عند التعامل مع التفاعلات السريعة جداً واحتمال حدوث اخطاء عشوائية في اثناء عملية استبدال خلايا القياس، وقد تم تقدير الكثير من المركبات والايونات العضوية واللاعضوية بالاعتماد على دورها بوصف المواد المحفزة مثبتة لتفاعل البريق الكيميائي .

٢-٤-٢ الحقن الجرياني المستمر

تعد طرائق التحليل بالحقن الجرياني من الطرائق الحديثة الأكثر أهمية من بين التقنيات التحليلية المستخدمة. اما النمو السريع لهذه التقنية واستخدامها في قياسات وتحليلات البريق الكيميائي اضاف كثيرا من المحاسن ان اتحاد حساسية وانتقائية البريق الكيميائي للمواد ذات التركيز الضئيلة. ويستند التحليل بالحقن الجرياني المستمر الى حقن الانموذج السائل عبر تيار مستمر لمحلول ناقل وبطرائق ذات تطابقية عالية ومن ثم مزجه مع كواشف البريق الكيميائي التي تكون على محاليل جارية ايضاً من خلال خلية التفاعل وبصورة أنية ومستمرة وبعد حدوث تفاعل البريق حيث لا يحصل أي فقدان لأي اشارة لان عملية المزج والتفاعل تحدثان أمام المتحسس المثبت مقابل خلية التفاعل بحيث يتحول الضوء المنبعث الى اشارة كهربائية بهيئة ذروة اما شكل هذه الذروة وحجمها يعكس يمثل تركيز الانموذج المحقن المراد تقديره. وتعزى أهمية هذه التقنية الى تحليل اكبر عدد من الأنموذج بأقل مدة زمنية واقل مقدار من محلول الكاشف و النموذج .

(٢-٥) تحسين شدة البريق الكيميائي بفعل نقل الطاقة

من دراسة تفاعلات البريق الكيميائي المذكورة سابقا ، لوحظ ان بعض هذه التفاعلات تمتاز بإطلاقها بريقاً كيميائياً ضعيفاً ومن ثم فان مثل هذه التفاعلات لا تمتلك الحساسية الكافية لاستخدامها في التحليل الكيميائي وقد وجد انه بالامكان تحسين شدة البريق الكيميائي عند وجود جزيئة ذات صفات معينة قابلة للتفلور تعمل على زيادة شدة انبعاث ضوء البريق في محيط التفاعل، وان هذه الجزيئة تمتلك القدرة على امتصاص الطاقة التي تكون اوطأ مكافئة لطاقة البريق متحولة الى جزيئة مثارة إلكترونياً وعند العودة الى الحالة المستقرة تبعث بريقاً بشدة أعلى وبهذه الطريقة أصبح بالإمكان نقل الطاقة و ازالة الانبعاث الى منطقة الطيف المرئي، حيث صممت منظومات عديدة متقدمة الية شبه تلقائية لقياس تفاعل البريق والفلورة المحفزة ، واجراء كل تفاعل على حدة كلا التفاعلين الواحد تلو الآخر لتقدير ايونات الهيدرونيوم المشتقة من الحوامض العضوية واللاعضوية وايون البروميديون الحاجة الى مصدر ضوئي خارجي للتشعيع وباستعمال جزيئة الفلورسين جزيئة مستقبلية وقادرة على الفلورة ، وبالطريقة نفسها قدر الكوبلت و بيروكسيد الهيدروجين فضلاً عن العديد من التطبيقات الهيدروجين استعمل فيها البريق الكيميائي مصدر داخليا للتشعيع لتحفيز الفلورة لبعض الجزيئات الفلورسينية مثل رودامين_6G و رودامين_B لتقدير بيروكسيد الهيدروجين والتوجه نحو تراكيز واطئة بحدود كشف تصل الى بيكوغرام هناك عوامل عدة تؤثر في عملية نقل الطاقة الى الجزيئة المستقبلية فيها:

- ١- تركيب الجزيئة (المتفلورة) وشكلها (مستوية) تناظرها وصلادتها المؤثر وبشكل فعال على كفاءه خطوة الاثارة .
- ٢- درجة حرارة المحيط.
- ٣- طريقة المزج للمادة الواهبة لطاقة البريق مع المادة المستقبلة.
- ٤- كمية البريق الكيميائي وشدته وهذا يعتمد على تركيز الجزيئات المثارة بفعل عملية الاكسدة والاختزال (تركيز المادة الواهبة).

- 1- J. Emsles, "*The Elements*", Oxford 3th edition, (1998), p.1120.
- 2- S. Ehre, Encyclopedia of Industrial Chemistry, 17, (1973).
- 3- H. Sun, H. Li and P.J. Sader, Chem. Ver. Recueil., 130, (1997), p.669.
- 4- P.C. Andraws and G.B. Deacon, Dalton Trans., (2006), p.4852-4858.
- 5- S.S. Pinav, E.V. Muraviev, A.N. Beznosov and A.A. Molodsov, J. Nuclear Materials., 329-333, (2004), p.1419-1423.
- 6- W. Frech, Fresenius Journal of Anal. Chem., 275, (2004), p.353-357.
- 7- S.A. Barakat, Turk. J. Chem., 26, (2002), p.345-349.
- 8- A. Townshend, Analyst, 115, (1990), p.495-500.
- 9- M.M. Rauhut, Acc. Chem. Rec. 2, (1969), p.80.
- 10- Lumigen, Inc, General information about chemiluminescence, (2002), p.1./
- 11- S. Cadore, A.P. Anjos and N. Baccan, Analyst, 123, (1998), p.1717.
- 12- J.W. Haas, Journal of Chemical Education, 44(7), (1967), p.396-402.
- 13- M.G. Sanders, K.N. Andrew and P.J. Worsflod, Anal. Commun, 34, Biomed. Chromal., 11, (1997), p.85-86.