التحليل الكيميائي (نظري)

طرق التحليل الطيفي

الوحدة الثالثة : التحليل الطيفي

الجدارة:

معرفة المبادئ الأساسية النظرية و مكونات و تطبيقات التحليل الطيفي و الذري.

الأهداف:

عندما تكتمل هذه الوحدة يكون لديك القدرة على:

١. معرفة الأشعة الألكترومغناطيسية و خصائصها.
٢. تحديد الطرق المختلفة المعتمدة على امتصاص الأشعة بواسطة الذرات أو الجزئيات.
٣. معرفة المبادئ الأساسية لأجهزة التحليل الطيفي.
٤. معرفة المبادئ الأساسية لأجهزة التحليل الذري.
٥. الاستفادة من هذه الأجهزة في التحليل الكيميائي للعينات في المختبر.

مستوى الأداء المطلوب:

أن يصل المتدرب إلى إتقان هذه الجدارة بنسبة 90٪.

الوقت المتوقع:

١٠ ساعة.

الوسائل المساعدة:

١. سبورة.
٢. أقلام متعددة الألوان.
٣. عارض ضوئي.
٤. عارض بيانات.

متطلبات الجدارة:

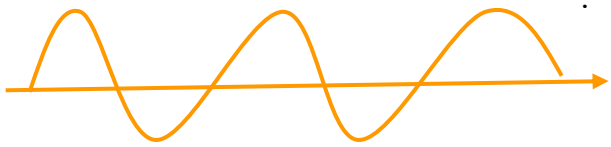
اجتياز الوحدة السابقة.

الفصل الأول : الطيف

يطلق وصف ألوان الطيف عادة على القوس الجميل الذي يظهر في السماء في فصل الشتاء عند هطول الأمطار وألوان الطيف تظهر نتيجة انكسار أشعة الشمس جراء مرورها بزخات المطر، وهذا الوصف لهذه الظاهرة سواءً بكلمة ألوان الطيف أو قوس الطيف يعد تعبيراً صحيحاً، والطيف إذاً هو عبارة عن الضوء أو الأشعة بعد تحللها إلى مكوناتها من الأطوال الموجية المختلفة.

الأشعة الألكترومغناطيسية :

الاشعة هي نوع من انواع الطاقة التي تنتقل عبر الفضاء و توصف بأنها نوع من انواع الطاقة لما تحمله من طاقة تؤثر في الاجسام التي تتفاعل معها. و يمكن وصف الأشعة الالكترومغناطيسية بالموجات و التي لها العديد من الخصائص مثل الطول الموجي، التردد، السرعة، السعة، هذه الموجات تمتاز بكونها لاتحتاج لوسط تنتقل من خلاله حيث يمكن للاشعة أن تنتقل عبر الفراغ هذا بخلاف الصوت والذي يوصف بأنه عبارة عن موجات تحتاج إلى وسط لانتقالها ومن المهم الاشارة هنا إلى أن وصف الأشعة بالموجات قد لا يفسر ظواهر مهمة مثل الامتصاص والانبعاث حيث توصف الأشعة في مثل هذه الظواهر بكونها تحمل خصائص الجسيمات و هي عبارة عن حزم من الطاقة المنفصلة يطلق عليها الفوتونات ولكل فوتون طاقة تتناسب طردياً مع تردد الأشعة .



شكل رقم (1) يبين الحركه الموجيه للاشعه الالكترومغناطيسيه

خصائص الأشعة :

تتميز الأشعة الإلكترومغناطيسية بأن لها ما يسمى بالطول الموجي wavelength وهو مسافة دورة واحدة أو المسافة بين قمتين أو قاعين متتاليين كما يتضح من الشكل رقم(١).

التردد frequency وهو عدد الدورات التي تمر في نقطة معينة خلال وقت محدد والعدد الموجي wavenumber هو مقلوب الطول الموجي بوحدات السنتميتر ولذا فإن وحدة العدد الموجي هي cm^{-1}.

العلاقة بين الطول الموجي والتردد هي:

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

حيث:

λ: الطول الموجي (cm)

ν: التردد (s^{-1})

c : سرعة الضوء ($3x10^{10}$ cm/s)

العدد الموجي ($\bar{\nu}$) يأخذ الوحده (cm^{-1}) ويعطي بالمعادلة:

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

تتنوع الوحدات المستخدمة للأطوال الموجية لمناطق الطيف المختلفة من وحدة الأنجستروم ($\overset{0}{A} = 10^{-10}$ m) لمنطقة الأشعة السينية X-ray إلى وحدة الأمتار لمنطقة الراديو.

$$1.0\,\overset{0}{A} = 10^{-10}\ m = 10^{-8}\ cm = 10^{-4}\ \mu m = 10^{-1}\ nm$$

وبالنظر إلى أن الأشعة عبارة عن حزم من الطاقة (فوتونات) أي تحمل الخاصية الجسيمية فيمكن حساب طاقة الفوتونات والتي تعتمد على تردد الأشعة وفقاً لما يلي:

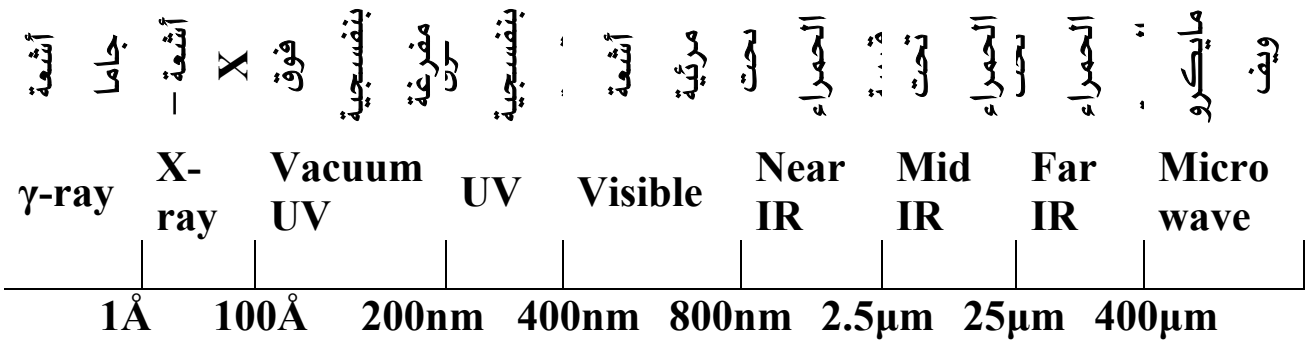
$$E = h\nu$$

حيث h هو ثابت بلانك وله القيمة ($6.63x10^{-34}$ J-s) وبالتعويض عن التردد بالطول الموجي والعدد الموجي فاننا نحصل على:

$$E = h\frac{c}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$

الطيف الألكترومغناطيسي:

طيف الأشعة الألكترومغناطيسية يتألف من أشعة ذات أطوال موجية وطاقة مختلفة فمثلاً فوتون أشعة فوق بنفسجية طول موجته ($\lambda = 10^{-7}$ m) يبلغ تقريبا 10,000 مرة أعلى طاقةً من فوتون أشعة تحت الحمراء طول موجته ($\lambda = 10^{-3}$). يقسم طيف الأشعة إلى مناطق مختلفة بناءً على طول الموجة كما يوضح ذلك شكل رقم (2) المناطق الرئيسية من الطيف التي سنتطرق لها في هذه الحقيبة التدريبية هي المنطقة فوق البنفسجيةو المنطقة المرئيةو المنطقة تحت الحمراء.



شكل رقم (2) يوضح طيف الأشعة الألكترومغناطيسية

المنطقة فوق البنفسجية ultraviolet region تمتد تقريباً من (380nm- 10) وتنقسم إلى منطقتين فوق بنفسجية بعيدة (10-200nm) ومنطقة قريبة (200-380nm) المنطقة البعيدة تستخدم في التحليل عندما يكون الجهاز مفرغاً من الهواء وذلك لكون الهواء يمتص في هذه المنطقه ، لذا فإن تطبيقاتها التحليلية محدودة نظراً لارتفاع تكلفة تفريغ الأجهزة من الهواء وتسمى هذه المنطقة أيضاً بالمنطقة المفرغة. بينما المنطقة الشائعة الاستخدام هى المنطقة فوق البنفسجية القريبة.

المنطقة المرئية هى المنطقة التى تشمل الأشعة ذات الأ طوال الموجية المحصورة بين (380-780nm).وسميت بالمرئيه لكون الأشعه ترى بالعين المجرده وذلك لأن هذه الأشعة ملونة.

المنطقة تحت الحمراء تمتد من (μm 300 μm 0.78)، والجزء الاكثر استخداماً هو المجال من μm 2.5-15 ويطلق عليه الأشعة تحت الحمراء المتوسطة.

تفاعل المادة مع الأشعة :

عندما تسقط الأشعة على محلول وتنفذ من الجهة الأخرى فإن شدة الأشعة الساقطة أقوى من النافذة والفرق بينهما هو الأشعة الممتصة والمحاليل الملونة (مثل محلول برمنجنات البوتاسيوم البنفسجي) ينظر إليها على أنها أنفذت من الضوء المرئي جميع الأشعة عدا تلك التي امتصتها، فمحلول برمنجنات البوتاسيوم أنفذ الأشعة المرئية عدا اللون الأخضر ولذا فإن لون المحلول بنفسجي أمتص اللون الأخضر . فإن أعلى قيمة امتصاص لمحلول برمنجنات البوتاسيوم هي عند الطول الموجي 525nm والذي يقع ضمن الأشعة الخضراء من اللون المرئي. والذرة أو الجزيء باعتبار أنها أبسط مكون للمادة فإن لها مجموعة محددة من مستويات الطاقة، الأقل منها يسمى بمستوى الطاقة السفلى(مستوى طاقة الاستقرار)

the ground state وعند درجة حرارة الغرفة فالغالب في الذرة أو الجزيء أن تكون بمستوى طاقة الإستقرار وعندما يسقط الفوتون (أو الأشعة) على الذرة أو الجزيء فإنها تمتص هذه الأشعة عندما تكون طاقة الفوتون الساقط تساوي بالضبط الفرق في الطاقة بين مستوى الطاقة الإستقرار وأحد مستويات الطاقة الأعلى. طاقة الفوتون الممتصة تسبب في نقل الألكترون الموجود في مستوى طاقة الاستقرار إلى مستوى طاقة أعلى ويسمى بمستوى الإثارة وتوصف الذرة أوالجزيء بأنه في حالة الاثارة.

$$M + h\nu \rightarrow M^*$$

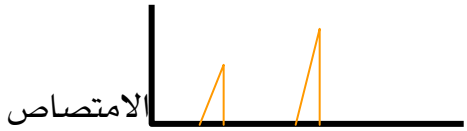
وبعد فترة جيزة تصل إلى 10-6 -10-9 s فإن الذرة أو الجزيء المثار يعود لحالة الاستقرار مرة اخرى بعودة الإلكترون لمداره السفلي أو مستوى طاقة الاستقرار ويفقد الجزيء أو الذرة الطاقة التي اكتسبها إما بإطلاق اشعة مساوية لتلك التي امتصتها وتسمى في هذه الحالة بالتألق (fluorescence) أو تفقد الطاقة على شكل اصطدام بالذرات أو الجزئيات المجاورة مما ينتج عنه ارتفاع طفيف في درجة الحرارة.

$$M^* \rightarrow M + h\nu$$

ومما سبق فإن عملية الامتصاص هي العملية التي تسلط فيها الأشعة على المادة ويتم دراسة ما تم إمتصاصه منها فقط ، وعندما يتم قياس امتصاص الأشعة مقابل الطول الموجي لمحلول معين فإننا نحصل على طيف الامتصاص absorption spectrum.

الطيف الذري:

عندما تسقط الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية على الذرة فإن الذرة ستمتص أطوال موجبة محددة فقط من الأشعة ، لذا نحصل على طيف امتصاص (إمتصاص مقابل طول موجي) فيه خطوط امتصاص قليلة الشكل رقم (3)



الطول الموجي

شكل رقم (3) : طيف الصوديوم

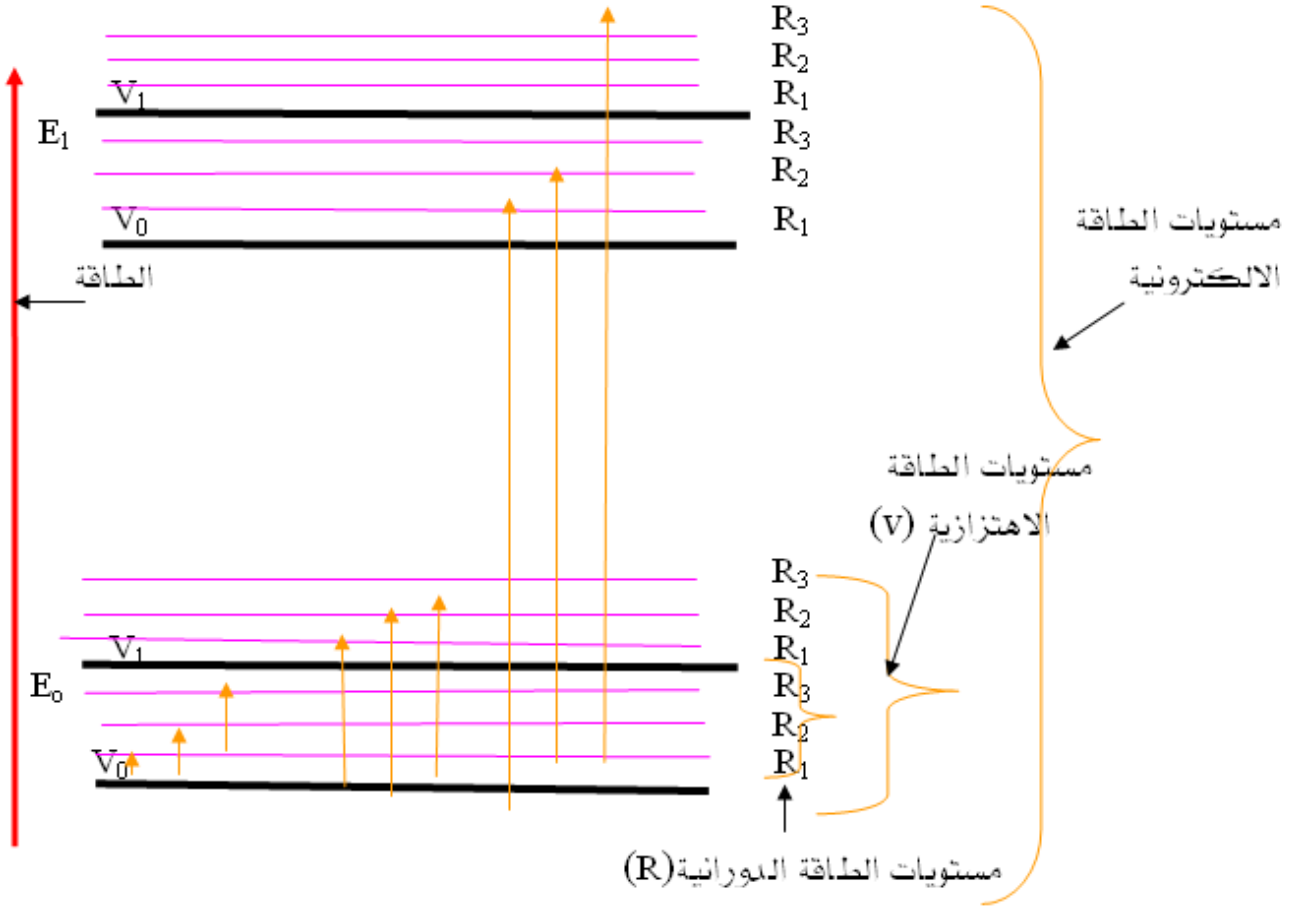
حيث يمثل المحور الصادي الامتصاص بينما المحور السيني يمثل الطول الموجي لطيف امتصاص الصوديوم في "الحالة الغازية (ذرات)"

الطيف الجزيئي:

سبق الاشارة إلى أن الذرة تحوي مستويات طاقة الكترونية فقط. ولأن الجزيء عبارة عن مجموعة من الذرات مرتبطة فيما بينها بروابط كيميائية فإن الجزيء يحوي بالإضافة إلى مستويات الطاقة الإلكترونيةمستويات طاقة اهتزازية ودورانية ، مستويات الطاقة الاهتزازرية في الجزيء ظهرت نتيجة ارتباط الذرات في الجزيء بروابط كيميائية وامتصاص الأشعة يؤدي إلى اهتزاز هذه الذرات بالنسبة لبعضها البعض، أما المستويات الدورانية فتظهر نتيجة دوران الجزيء حول محوره.

الشكل (4) يوضح مخطط مستوى الطاقة للجزيء حيث كل مستوى طاقه الكتروني (E) عدة مستويات طاقة اهتزازية (V) ولكل مستوى اهتزازي عدة مستويات طاقة دورانية (R) ومن الشكل يتضح أن الانتقالات إلالكترونية أكبر في الطاقة منها للاهتزازية والتي تكون أكبر بدورها من مستويات الطاقة الدورانية.

عند سقوط فوتون على الجزيء فإن الجزيء يمتص الفوتون عندما تساوي طاقة الفوتون تماماً طاقة الانتقال في الجزئي. ولذا فإن الانتقالات الدورانية تحدث للفوتونات التي تحمل طاقة منخفضة تماماً كما في منطقة الميكروويف أو تحت الحمراء البعيدة. أما الانتقالات الاهتزازية فتحدث عند امتصاص فوتونات تحمل طاقة في المنطقة تحت الحمراء القريبة أما الانتقالات إلالكترونية فتحدث للفوتونات أو الأشعة في المنطقة المرئية أو فوق البنفسجية.



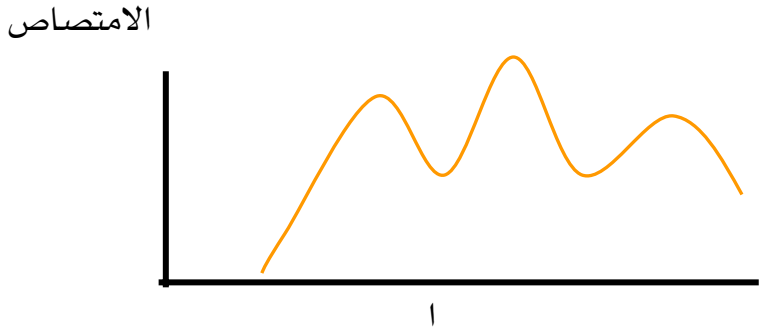
شكل رقم (4) : مستويات الطاقة في الجزيْء

وبالنظر للطيف (الامتصاص مقابل الطول الموجي) نجد أنه في منطقة الميكروويوف أو تحت الحمراء البعيدة تظهر خطوط امتصاص ضيقة تعزى للانتقالات الدورانية والتي تحدث تحت تأثير هذا النوع من الأشعة فقط في مستويات الطاقة المستقرة.

عند ما تزداد طاقة الأشعة الساقطة (يقل طول موجتها) فان الانتقالات الاهتزازية تبدأ بالظهور بالإضافة إلى الانتقالات الدورانية، وهنا فان الطيف عبارة عن مناقير peaks (وليس خطوط) امتصاص تعزى للانتقالات الاهتزازية وتحدث في منطقة الأشعة تحت الحمراء المتوسطة و البعيدة.

وعندما تزداد طاقة الأشعة الساقطة (اشعة المنطقة المرئية وفوق البنفسجية) فان الانتقالات الإلكترونية تظهر بالاضافة إلى الاهتزازية والدورانية ، ونتيجة لهذا العدد الكبير من الانتقالات المحتملة

(الإلكترونية والاهتزازية والدورانية) فإن الطيف عبارة عن حزم عريضة جداً كما هو موضح بالشكل رقم (5).



شكل رقم (5) : طيف الجزيء.

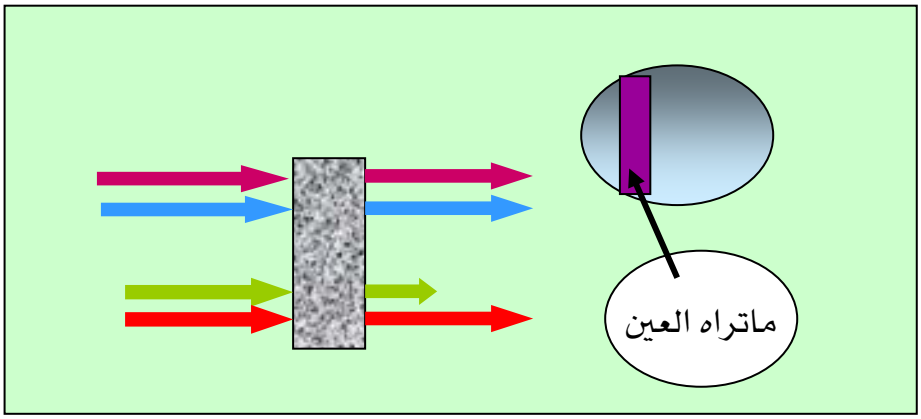
الفصل الثاني: طرق التحليل الطيفي في المجال المرئي وفوق البنفسجي

كانت هذه الطرق تعرف قديماً بالطرق اللونية ، حيث استخدمت العين لتقدير تركيز المجهول وذلك بمقارنة لون المجهول مع ألوان محاليل قياسية من نفس المادة. حالياً تستخدم أجهزة تسمى الأجهزة الطيفية spectrophotometers للتحليل بدلاً من استخدام العين. تعتمد هذه الطرق على امتصاص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية بواسطة جزيئات المادة في المحلول، ويتناسب هذا الامتصاص طردياً مع التركيز حسب قانون بير لامبرت $A = \varepsilon bc$.

المواد الملونة أو التي يمكن تلوينها بإضافة كواشف طيفية تحلل بناءً على امتصاصها للأشعة المرئية visible بينما المواد العضوية وبعضاً من المركبات غير العضوية والتي تحتوي على مجموعات مثل NO_3^- ، NO_2^- ، SO_4^{2-} ، ClO^-_4 ...إلخ يتم تحليلها في الغالب بناءً على امتصاصها للأشعة فوق البنفسجية ultra-violet.

يتكون الضوء المرئي من ألوان متعددة وكل لون له مدا معين من طول الموجة ومن المعروف أن عين الإنسان ترى اللون المتمم complementary color للون الممتص كما في الشكل رقم (6) والجدول رقم (2)، فإذا بدت المادة بيضاء فهذا يعني أن المادة عكست أو نفذت كل ألوان الضوء المرئي

بالتساوي (380-800nm) وإذا كانت بنفسجية مثلاً فإنها تكون قد امتصت اللون الأخضر المصفر (الأبيض ـ أخضر مصفر =بنفسجي)



شكل رقم (6): رسم يبّين النفاذية واللون

الألوان المتتامة	اللون الممتص	الطول الموجي (nm)
أخضر مزرق	أحمر	٧٨٠ -٦٥٠
أزرق مخضر	برتقالي	٦٥٠ -٥٩٥
ارجواني	أصفر مخضر	٥٩٥ -٥٦٠
أحمر ارجواني	أخضر	٥٦٠ -٥٠٠
أحمر	اخضر مزرّق	٥٠٠ -٤٩٠
برتقالي	أزرق مخضر	٤٩٠ -٤٨٠
أصفر	أزرق	٤٨٠ -٤٣٥
أخضر مصفر	بنفسجي	٤٣٥ -٣٨٠

جدول(2): الامتصاص والألوان المتتامة

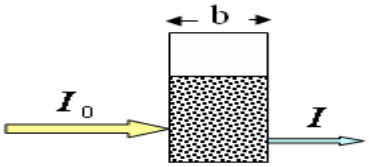
يؤدي امتصاص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية بواسطة الأنظمة الكيمائية إلى انتقال واحد أو أكثر من الإلكترونات الموجودة في مدارات ذات طاقة منخفضة (مستوى الاستقرار) إلى مستويات ذات طاقة عليا

(مستوى التهيج) بالإضافة إلى ذلك توجد أيضاً مستويات ذات طاقة اهتزازية ومستويات ذات طاقة دورانية، لذا نجد أن الطيف الناتج أكثر تعقيداً منها في حالة الذرة .

العلاقة بين الامتصاص والنفاذية والتركيز "قانون بير – لامبرت":

١. **قانون لامبرت:**

ينص على أنه في حالة مرور ضوء أحادي الموجة خلال محلول ذي تركيز ثابت فإن الامتصاص يتناسب طردياً مع عرض الخلية المحتوية على العينة.الشكل رقم (7).



الشكل رقم (7) : رسم يوضح تناسب عرض الخلية مع الامتصاص.

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-kb} \quad (1)$$

علماً بأن:

I_o= شدة الشعاع الساقط.

I = شدة الشعاع النافذ.

c = التركيز

k = ثابت الامتصاص

T = النفاذية.

b = عرض الخلية

بأخذ اللوغاريثم للقانون رقم (١) نجد

$$\log T = \log \frac{I}{I_0} = -kb \quad (2)$$

قانون بير:

عند مرور ضوء أحادي الموجة خلال محلول في خلية ذات عرض ثابت فان الامتصاص من قبل المحلول يتناسب طردياً مع التركيز.

$$(3)\ T = \frac{I}{I_0} = 10^{-k'c}$$

$$\log T = \log \frac{I}{I_o} = -k' c \quad (4)$$

عند دمج القانونين (2) و(4)، يعرف القانون بقانون "بير - لامبرت" والذي يوضح لنا اعتمادية النفاذية (T) على عرض الخلية والتركيز معاً.

$$\log\ T = \log\ \frac{I}{I_o} = -abc$$

حيث a ثابت ويجمع (k , k')

عند حذف علامة (-) من الجزء الأيمن من المعادلة وإدخال عبارة جديدة وهي الامتصاص (A) تكتب المعادلة كالآتي:

$$A = -\log T = \log 1/T = \log I_o/I = abc$$

$$A = a \,.\, b \,.c$$

وبما أن عرض الخلية دائما $= 1$

$$\therefore \quad A = a.\ c$$

يعرف ثابت التناسب a بمعامل الامتصاص absorptivity وهو مميز للمادة عند طول الموجة λ_{max} ويعتمد على :

طبيعة المادة و طول الموجة و مسار الأشعة داخل المحلول (عرض الخلية) و نوع المذيب. وحدة عرض الخلية b بالسم ، و وحدة التركيز c والتي تعتمد على نوع التركيز المستخدم.

عند استخدام المولارية للتعبير عن التركيز فإن معامل الامتصاص a يسمى في هذه الحالة بمعامل الامتصاص المولاري molar absorptivity ويرمز له بالرمز ε ووحدته $l\ mol^{-1}\ cm^{-1}$ وتصبح

معلومات إضافية مهمة :

$$\%T = \frac{I}{I_0} X 100$$

$$\frac{I_0}{I} X \ \% \ T \ = \ 100$$

$$\frac{I_0}{I} = \frac{100}{\%T}$$

$$\log \frac{I_0}{I} = \log 100 - \log \%T$$

$$A = 2 - \log \%T$$

أمثلة على قانون بير . لامبرت :

١. أحسب امتصاص محلول إذا عرفت أن النسبة المئوية للنفاذية $(\%T)$ عند $450nm$ يساوي:

(i) 80%

(ii) 100%

<u>الحل</u>:

(i)

$$A = 2 - \log \%T$$

$$A = 2 - \log 80 = .0.09$$

(ii)

$$A = 2 - \log 100 = zero$$

٢. احسب معامل الامتصاص absorptivity "a" لمحلول تركيزه ، $5.0mg/l$ وامتصاصه = 0.4 علما بأن عرض الخلية $b = 2\ cm$

الحل:

$$A = abc$$

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

$$= \frac{0.4}{(2.0cm) \times 5.0mg/l}$$

$$= 4.0 \times 10^{-2} l\, mg^{-1} cm^{-1}$$

٣. احسب تركيز محلول الكوبالت $Co\ (H_2O)_6^{2+}$ علماً بأن امتصاصه 0.2 في الطول الموجي 530nm ومعامل الامتصاص الجزيئي $10\ l\ mol^{-1}cm^{-1}$ وعرض الخلية 1 cm

الحل:-

من قانون بيير- لامبرت يمكن ترتيب العلاقة كالاتي:

$$c = \frac{A}{\varepsilon b}$$

وبالتعويض:

$$= \frac{0.2}{(101^{-1} \text{mol}^{-1}\ \text{cm}^{-1})(1.00\ \text{cm})} = 2 \times 10^{-2}\ \text{M}$$

٤. لديك محلولاً للبرمنجنات مجهول التركيز"c_u" ويعطي امتصاصاً A_u=0.05 عند 525 nm وباستخدام وعاء عينة ذي مسار مجهول ، فإذا عرفت أن محلولاً آخر للبرمنجنات ذي تركيز c_s=1.0x10^{-4} M يعطي امتصاصاً A=0.20 عند 525 nm وباستخدام نفس الوعاء السابق فاحسب التركيز المولاري للمجهول.

الحل:

$$\frac{A_u}{A_c} = \frac{\varepsilon\, b\, c_u}{\varepsilon\, b\, c_s}$$

$$\frac{A_u}{A_s} = \frac{c_u}{c_s} \qquad\qquad c_u = \frac{A_u}{A_s} c_s$$

$$C_u = \frac{0.5}{0.2} \times 1.0\text{x}10^{-4} M \quad = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$$

مكونات أجهزة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية:

توجد مجموعة مختلفة من الأجهزة والتي تختلف عن بعضها في التصميم منها الفوتوميتر و الاسبكتروفوتوميتر وهذه الأجهزة تتكون أساساً من أربعة أجزاء رئيسية وهي المصدر source، وحدة التحكم في الأطوال الموجية (الجهاز البصري) monochromator ، وحدة العينات (الخلايا) cells ، الكشف أو المقدر detectors .

١. **المصدر source :**

هذا يعطي أشعة في المجال المطلوب، فمثلا في المجال المرئي يستخدم مصباح التنجستون بينما يستخدم الديوتيريوم D2 أحد نظائر الهيدروجين في المجال فوق البنفسجي، بعض الأجهزة تحتوي على المصدرين ففي هذه الحالة يسمى الجهاز بجهاز الأشعة المرئية وفوق البنفسجية U.V/Visible.

٢. **وحدة التحكم في الأطوال الموجية (الجهاز البصري) Monochromator:**

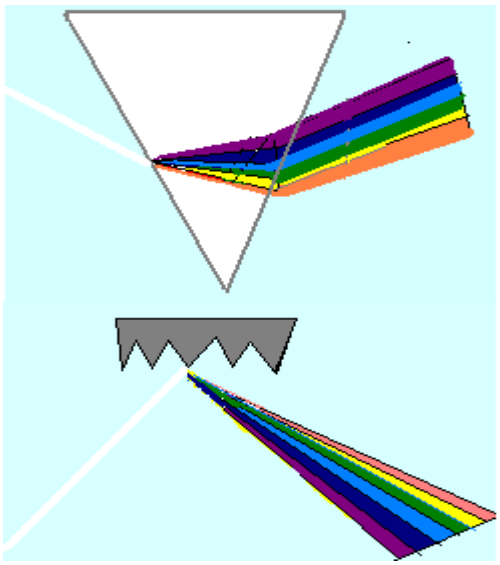
باستخدام الجهاز البصري يمكن للمحلل أن يتحصل على طيف المادة ومن ثم اختيار الطول الموجي المناسب λ_{max} للتحليل، ولتحقيق ذلك توجد طريقتان رئيسيتان وهما:

i) المرشح Filter:

و هو عبارة عن زجاج ملون أو مواد جلاتينية ملونة قوة تفريقها للأشعة ضعيفة وتستخدم في الحالات التي لا توجد بها تداخلات طيفية ويسمى الجهاز في هذه الحالة فوتوميتر علماً بأن الأطوال الموجية المتاحة تكون في حدود ٣ – ٦ أطوال موجية.

ii) المنشور ومحززة الحيود Prism and Diffraction Grating:

هذان النوعان شكل رقم (8) لهما قوة تفريقية عالية حيث يقوم المنشور مثلا بتفريق الضوء الابيض لجميع مكوناته من 380-800 nm وبتغيير زاوية المنشور واستخدام الفتحات الضوئية يمكن الحصول على طول موجي أحادي للتحليل . علما بأن الأجهزة التي تستخدم المنشور أو محززة الحيود تسمى الأسبكتروفوتوميتر .



الشكل رقم (8) : المنشور و محززة الحيود و قدرتهما على تفريق الضوء.

الأشعة المفصولة عن طريق الجهاز البصري توجه لمحلول المادة عن طريق عدسات وفتحات ضوئية ومرايا خاصة حيث يمتص جزء منها والباقي ينفذ للمقدر.

٣. وحدة وعاء العينة (الخلية) cell :

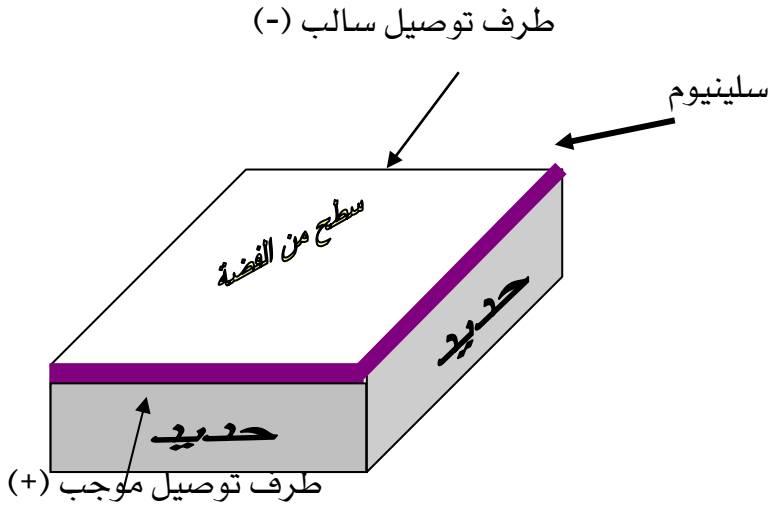
هذه تستخدم لحمل العينة المراد تحليلها أمام الأشعة الآتية من المصدر، ففي حالة المجال المرئي يستخدم خلايا شفافة مصنوعة من الزجاج أو البلاستيك، ونسبة لأن الزجاج يمتص الأشعة فوق البنفسجية لذا يستخدم الكوارتز في هذا المجال ويمكن استخدام الكوارتز في المجالين.

٤. الكاشف أو المقدر Detector :

وظيفة هذا الجهاز هو قياس طاقة الأشعة ، أي تحويلها من طاقة ضوئية إلى طاقة كهربائية يمكن تكبيرها والحصول على قيم الامتصاص أو النفاذية، وهنالك عدة أنواع، منها خلية الطبقة الحاجزة ، الخلية الضوئية والخلية الضوئية المضاعفة.

أ. خلية الطبقة الحاجزة Barrier Layer cell :

و يتكون من قطب مستو من الحديد والذي يرسب عليه طبقة من مادة شبه موصلة مثل السلينيوم ثم طبقة أخرى من الفضة والتي تعمل كقطب ثان (جامع) شكل رقم (9).

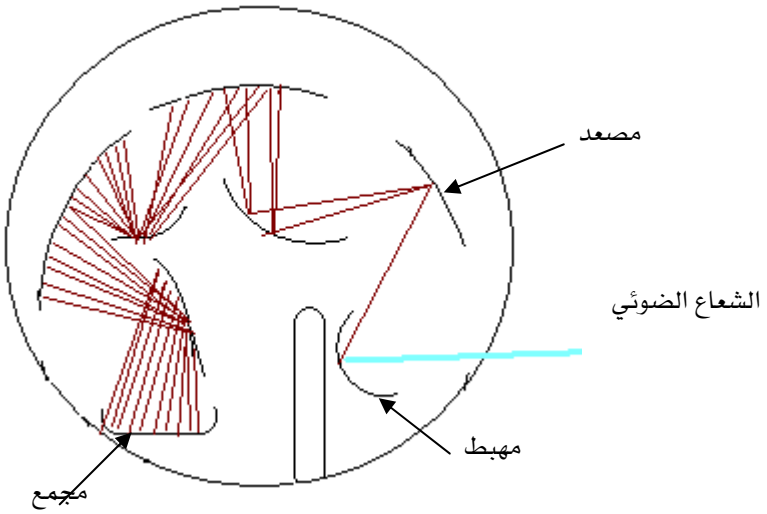


الشكل رقم (9): خلية الطبقة الحاجزة.

ب. الخلية الضوئية Photocell (phototube).

ج. الخلية الضوئية المضاعفة Photomultiplier tube :

و يعتبر الكاشف الأكثر استعمالا لتميزه بالدرجة العالية من الحساسية والاستجابة السريعة.

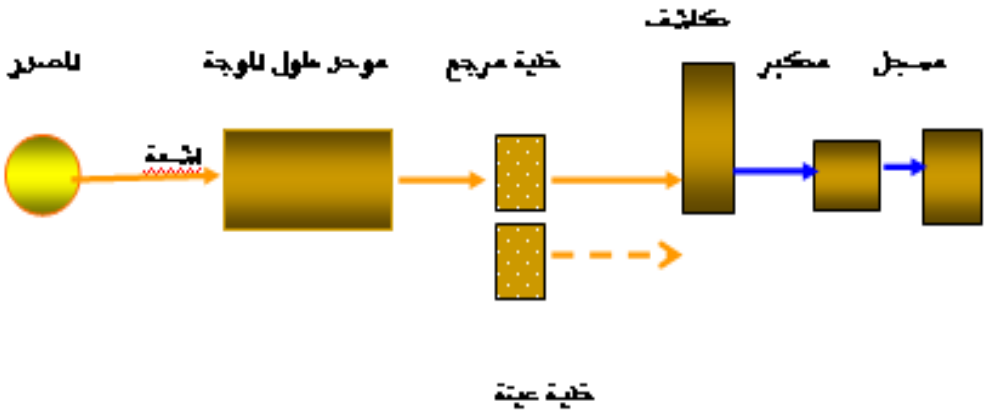


الشكل رقم (10): الخلية الضوئية المضاعفة.

تصميم أجهزة القياس:

أجهزة الامتصاص في المجال المرئي وفوق البنفسجي يمكن تصميمها طبقا لنظام أحادي الحزمة أو ثنائي الحزمة.

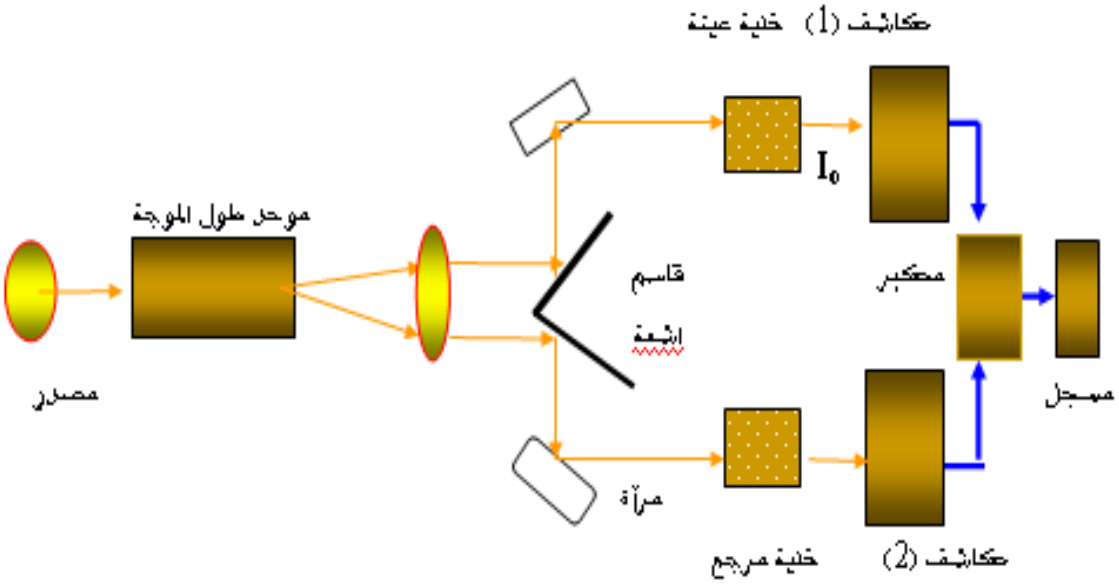
١. النظام أحادي الحزمة Single beam :



الشكل رقم (11) : النظام أحادي الحزمة.

تسير الأشعة من المصدر إلى الكاشف عبر مسار واحد. هذا النظام يقيس مجموعة الأشعة المفقودة (بالانعكاس وامتصاص المحلول الخالي) وليس فقط الأشعة المتصة بواسطة المادة المراد تحليلها، بالإضافة إلى ذلك فإن الخطأ الناتج من عدم ثبات المصدر لا يمكن تلافيه باستخدام هذا النظام.

٢. **النظام ثنائي الحزمة Double beam :**



الشكل رقم (12) : النظام ثنائي الحزمة.

تقسم أشعة المصدر بواسطة قاسم الأشعة (مرآة على شكل حرف V) إلى حزمتين ذات شدة متساوية، واحدة تمر خلال المحلول المرجع (الخالي) إلى الكاشف رقم (1) والثانية تعبر خلال العينة في نفس الوقت إلى الكاشف رقم (2). الخارج من الكاشفين يتم تكبيرهما. ونظراً لأن جزء الأشعة المفقودة عن طريق الانعكاس أو امتصاص المذيب سيكون متساويا في كلا المسارين لذا فإن الفرق بين شدة الحزمتين يعبر عن امتصاص المادة المراد تقديرها فقط.

التحليل الكمي:

قبل إجراء التحليل الكمي يجب أولا تحديد الظروف المناسبة والتي تشمل :

تحضير المحاليل القياسية للمادة المراد تحليلها. اختيار الطول الموجي المناسب λ max . معرفة العوامل التي قد تؤثر على الامتصاص وتقليل تأثيرها إلى أقل حد ممكن ومن هذه العوامل طبيعة المذيب، الرقم الهيدروجيني

اختيار الطول الموجي λ_{max}:

يتم اختيار الطول الموجي بحيث يقع في المنطقة التي تمثل أعلى امتصاص للمركب المراد تحليله لأنه تحت هذه الظروف فقط تكون العلاقة خطية بين الامتصاص والتركيز ويمكن تعريف λ_{max} بصورة أوضح بأنه: "الطول الموجي الذي يقابل أعلى امتصاص

ويتم اختيار λ_{max} باستخدام المحلول القياسي ذي التركيز الأعلى و بعد معرفة λ_{max} يتم تعيين التركيز بعدة طرق منها :

(أ) استخدام محلول قياسي واحد:

يتم قياس الامتصاص للمجهول و محلول قياسي واحد في نفس ظروف التجربة ثم يتم إيجاد تركيز المجهول من العلاقة التالية:

$$\frac{C_1}{Cx} = \frac{A_1}{Ax}$$

C_1 = تركيز المحلول القياسي

Cx = تركيز المحلول المجهول

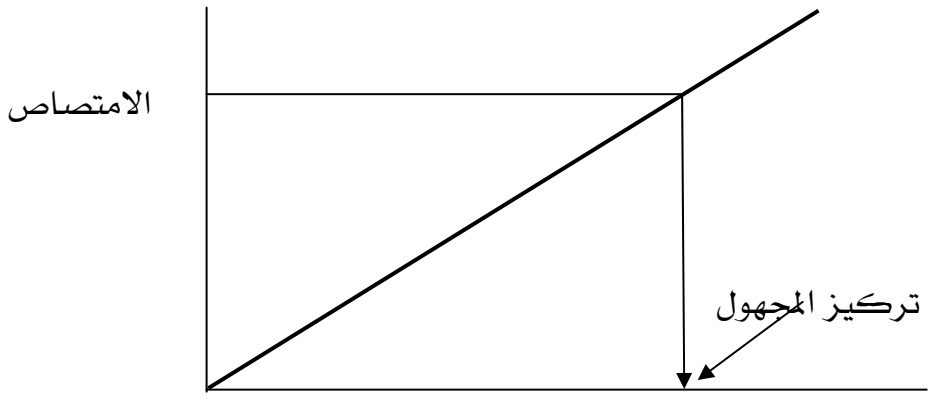
A_1 = امتصاص المحلول القياسي

C_x = امتصاص المحلول المجهول

(ب)استخدام عدة محاليل قياسية (منحنى التعيير القياسي):

يتم قياس الامتصاص لعدة محاليل قياسية (حوالي ٥) وكذلك يتم قياس امتصاص المجهول.

ثم يتم تحديد تركيز المجهول كما في شكل رقم (13).



تركيز المحاليل القياسية

شكل رقم (13) : منحنى التعيير القياسي.

تطبيقات المجال المرئي وفوق البنفسجي :

تعتبر طرق التحليل الكمي في المجالين المرئي وفوق البنفسجي ذات أهمية كبيرة في تحليل العديد من المواد العضوية وغير العضوية في محاليلها ، بينما نجد أن التحليل النوعي ذات أهمية ثانوية إذا ما قورن بطرق أخرى مثل الأشعة تحت الحمراء IR و طيف الرنين النووي المغناطيسي NMR وطيف الكتلة MS. و فيما يلي بعض من التطبيقات في هذين المجالين.

(١) تعيين تركيز مجهول واحد في عينة ماء :

يتم إتباع الخطوات التالية لإيجاد التركيز.

أ- تحضير محاليل قياسية للمادة

ب- باستخدام المحلول ذي التركيز الأعلى يتم تحديد λ_{max}

ج- يثبت λmax ويتم قياس امتصاص المحاليل القياسية والمجهول .

د- إيجاد تركيز المجهول بالرجوع لمنحنى التدريج القياسي

(٢) تحليل مخلوط مكون مادتين :

تحديد النقاوة Assay :

تستخدم بصورة خاصة للمواد الصيدلانية لتحديد النسبة المئوية للنقاوة % purity

فلمادة نقية من حمض *isonicotonic* له معامل امتصاص مولاري $\varepsilon = 360$

ـ تؤخذ عينة تجارية من نفس المادة (تركيز 10^{-3} مولار) ثم يقاس امتصاصه و كان مثلاً $A = .0355$ بعد ذلك نحسب قيمة ε من العلاقة $\varepsilon = \frac{A}{c}$

$$\varepsilon = \frac{0.355}{10^{-3}} = 355$$

$$Assay(\%\, purity) = \frac{355}{360} \text{x} 100 = 98.6\%$$

(٣) تعيين الوزن الجزيئي :

المركب المراد تقدير وزنه الجزيئي يجب أن يكون مشتقات بلورية مع كاشف له امتصاص قوي في طول موجي لا يمتص فيه المركب، كما يجب أن يكون معامل الامتصاص المولاري ε للمشتق المتكون مساويا للكاشف

(٤) تعيين نسبة معدن إلى مركب مخلبي في متراكب :

يمكن الاستفادة من ظاهرة امتصاص المتراكبات (المركبات المعقدة) في المجال المرئي وفوق البنفسجي في تعيين نسبة $M : L$ في المتراكب الناتج ، علما بأن $M \equiv$ المعدن $L \equiv$ مركب مخلبي (ليجند) .

الفصل الثالث : طرق التحليل الطيفي في مجال الأشعة تحت الحمراء
Infra – red Spectroscopy

المبدأ:

- يؤدي امتصاص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية إلى حركة الكترونية (انتقال الكتروني) بينما يؤدي امتصاص الأشعة تحت الحمراء إلى حركة اهتزازية للذرات المكونة للجزيء.
- ينشأ عن الحركة الاهتزازية للذرات بالنسبة لبعضها البعض تغير دوري في:
  أ) طول الروابط الكيميائية.
  ب) الزوايا بين هذه الروابط.
- تتوقف طاقة الأشعة الممتصة لأي من الحركات الاهتزازية في الجزيء على:
  أ) نوع الذرات
  ب) طبيعة الروابط الكيميائية المتضمنة في الحركة الاهتزازية.

وعلى ذلك فإنه بتحليل طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء فإنه يمكن معرفة طاقة الامتصاص ومنها يمكن معرفة نوع الذرات والروابط الموجودة في الجزيء (المجموعات الوظيفية) وعليه يعتبر طيف الأشعة تحت الحمراء أحد الوسائل المألوفة لتشخيص المجاميع الوظيفية (تحليل نوعى)

ولكن التعرف الكامل على عينة ما لا يمكن الوصول إليه إلا بمساندة طرق أخرى مثل طيف الكتلة mass spectroscopy وطيف الأشعة فوق البنفسجية وطيف الرنين النووي المغناطيسي N.M.R.

تقاس أطياف الأشعة تحت الحمراء عن طريق معرفة طول موجة الأشعة λ التي تمتصها مادة ما ويعتبر الميكرون μm وحدة قياس الطول الموجي .كما يمكن قياس هذه الأطياف بواسطة وحدات التردد التي يعبر عنها عند دراسة الأشعة تحت الحمراء، بالعدد الموجي cm^{-1} و العدد الموجي يعني عدد الموجات التي تقع في السم الواحد.

مناطق مجال الأشعة تحت الحمراء

مجال الأشعة تحت الحمراء تشمل المنطقة من 14 ألف ← 20 عدد موجي (cm^{-1}) ويقسم إلى ثلاث مناطق كما في الجدول رقم (3) .

العدد الموجي cm^{-1}	٢٠ — ٦٥٠	٦٥٠- ٤٠٠٠	٤٠٠٠ — ١٤٠٠٠
الطول الموجي μm	٥٠٠ —١٥	١٥ — ٢,٥	٢,٥ — ٠,٧٣

جدول رقم (3) : مناطق الأشعة تحت الحمراء

تعتبر المنطقة الوسطى (٦٥٠- ٤٠٠٠ cm^{-1}) هي المنطقة المفيدة لأن الكيميائي يجد فيها كفايته من المعلومات الدالة على بنية معظم المركبات العضوية.

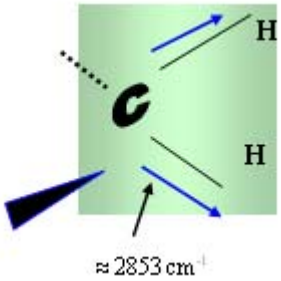
أنواع الحركات الاهتزازية:

يمكن تقسيم الاهتزازات إلى نوعين:

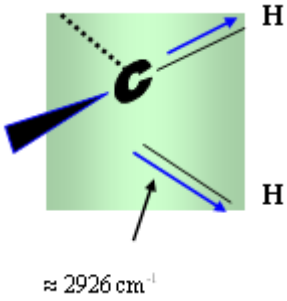
اهتزازات الشد stretching vibrations :

ويشمل هذا التغير الدوري للمسافة بين الذرات على طول محور الرابطة وتشمل :

١. **اهتزازات الشد المتناظرة:**



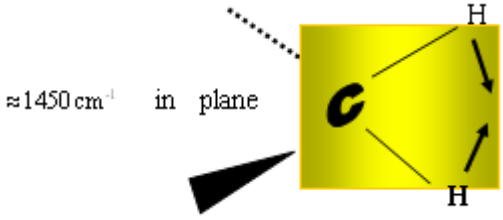
٢. **اهتزازات الشد غير المتناظر:**



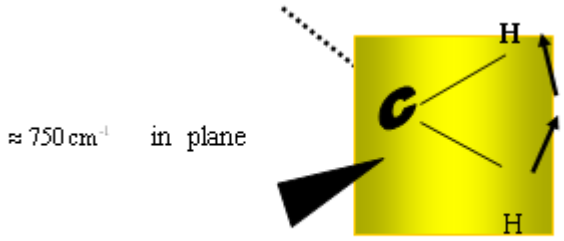
٢) اهتزازات الثني:

ويشمل هذا التغيير الدوري في الزاوية بين رابطتين وتشمل:

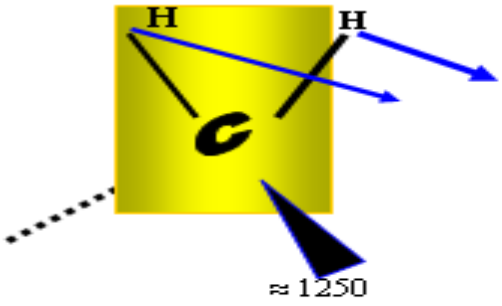
١. **الاهتزازات المقصية:**



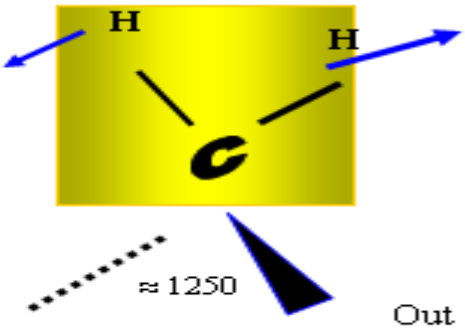
٢. الاهتزازات التأرجحية:



٣. الاهتزازات المركبة:



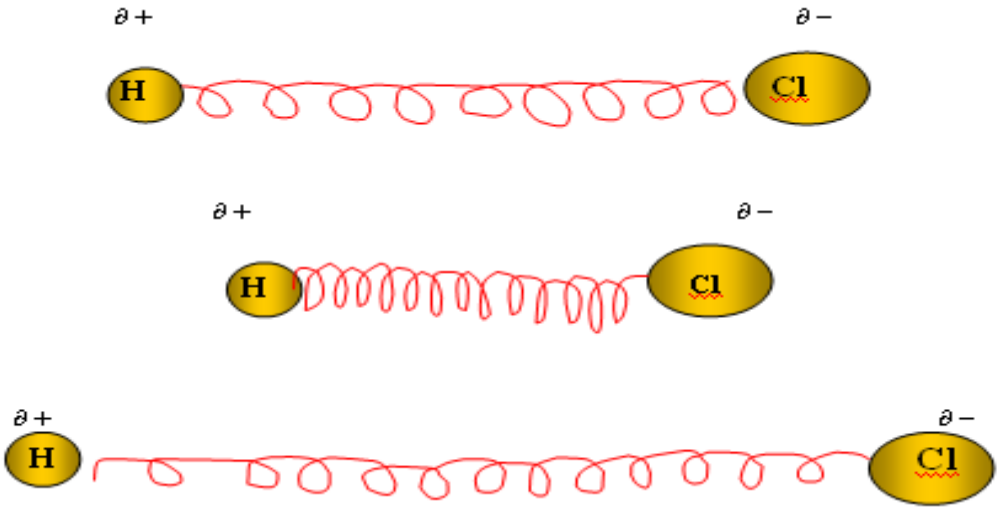
٤. الاهتزازات الالتوائية:



- يجب ملاحظة أن الطاقة اللازمة للشد أعلى من الطاقة اللازمة للثني.

شدة حزم الأشعة تحت الحمراء:

لنأخذ مثلاً جزيء HCl ويمكن تمثيله بكرتين مربوطتين بسلك حلزوني.



شدة التردد تعتمد على :

١. طبيعة الروابط بين الذرات المكونة للجزيء (أحادي ، ثنائي، ثلاثي).

٢. وزن الذرتين المشتملة في الجزيء.

- يجب ملاحظة أن المركبات العضوية تمتص الأشعة تحت الحمراء عندما يكون:

تردد اهتزازات روابط هذه الجزيئات مساويا لتردد الأشعة الساقطة.

- يجب ملاحظة أن كل الجزيئات لا تمتص الأشعة تحت الحمراء، ولكي يتم الامتصاص يجب أن يكون هنالك ، تغير في طبيعة الجزء عن تغير طول الرابطة.

- الجزئيات التالية لا تمتص الأشعة تحت الحمراء (أي أنها غير نشطة في هذا المجال) وهي:

$$H_2 \ , \ Cl_2 \ , \ N_2 \ , \ O_2$$

أما في حالة HCl :

نجد أن الجزيء يشبه قطعة مغناطيسية صغيرة جداً، لذا يعتبر نشطاً في هذا المجال وهذا هو الحال لجميع المركبات العضوية.

المناطق المختلفة لامتصاصات الأشعة تحت الحمراء:

الجدول التالي يوضح المناطق التقريبية لامتصاص الروابط العامة والناتجة عن اهتزازات الشد.

4000 (cm-1) 2500 2000 1800 1650 1550 650

O - H C - H N - H	C ≡ C C ≡ N X = C = Y (C, O, N. S)	روابط قليلة جداً	**C=O**	C = N C = C N = O N = O	C – Cl C – O C - N C - C

الجدول رقم (4) : امتصاصات الروابط.

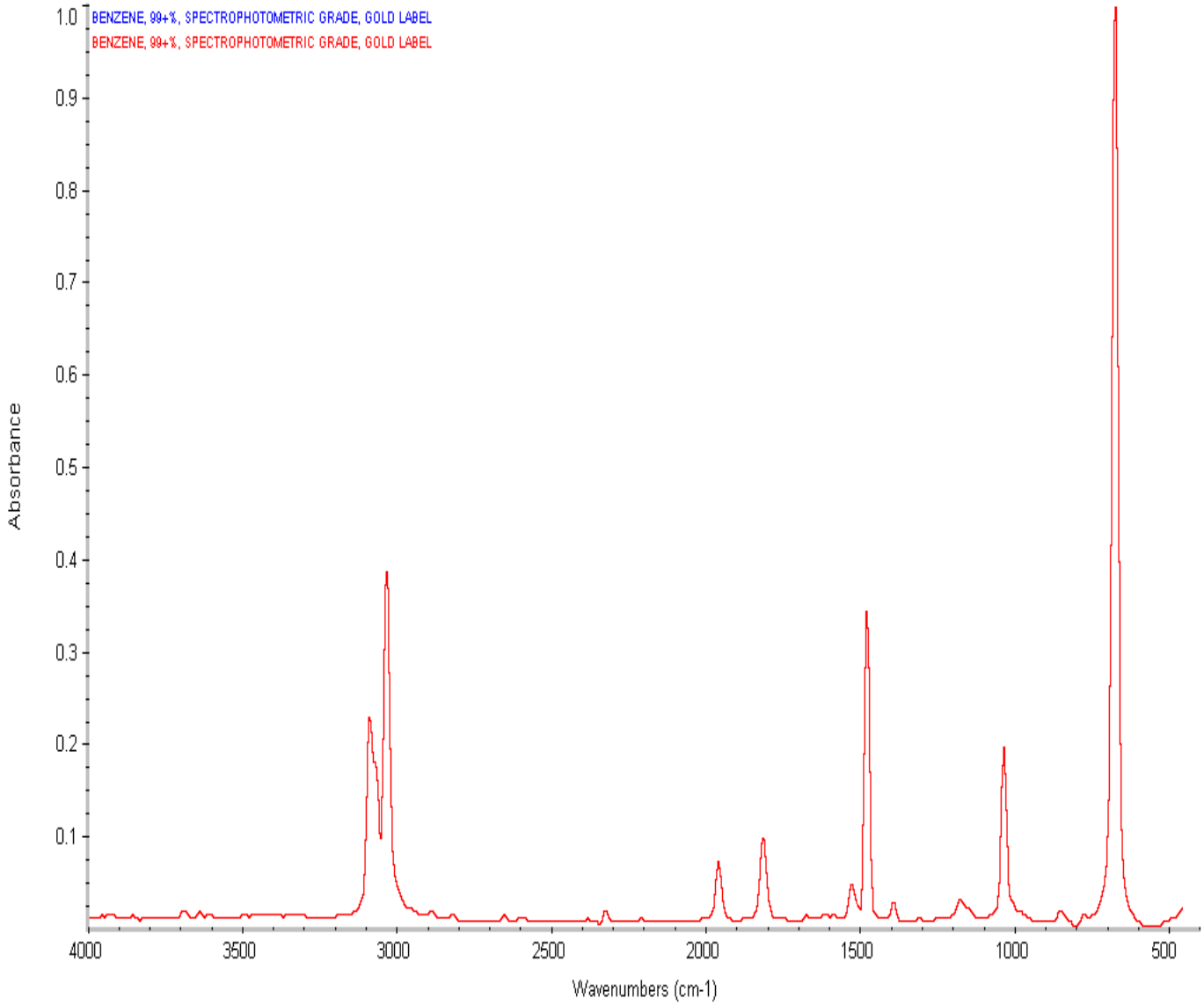
و يحتاج الكيميائي بعد تحليل المادة في مجال الأشعة تحت الحمراء الرجوع للجدول رقم (5) للتعرف على المجاميع الوظيفية عن طريق دراسة مواقع الامتصاص للروابط الأساسية .

نوع الرابطة	مواقع الامتصاص عدد موجي cm^{-1}
C – H الكانات ألكينات (شد) المركبات الأروماتية (شد) ألكاينات الدهيد	٢٨٥٠ – ٣٠٠٠ ٣٠٠٠ – ٣١٠٠ ٣٠٥٠ – ٣١٥٠ ٣٣٠٠ ٢٨٠٠ – ٢٩٠٠ ٢٧٠٠ - ٢٨٠٠
C = C ألكينات مركبات أروماتية	١٦٨٠ – ١٦٠٠

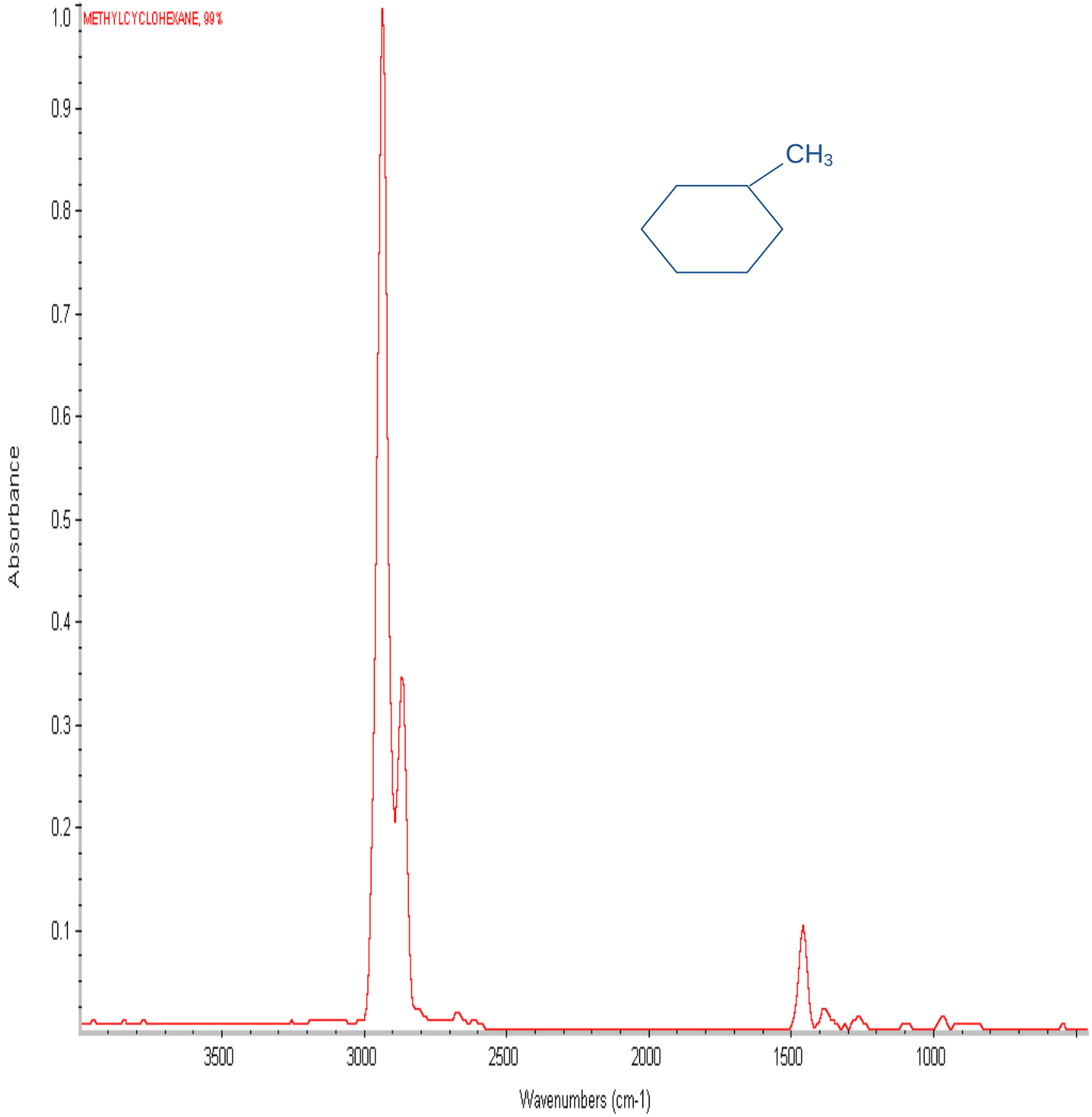
	١٦٠٠ و ١٤٧٥
C ≡ C الكاينات	٢١٠٠ – ٢٢٥٠
C = O ألدهيد كيتون أحماض كربوكسيلية إستر أميد انهيدريد كلوريد الحمض	١٧٢٠ – ١٧٤٠ ١٧٠٥ – ١٧٢٥ ١٧٠٠ – ١٧٢٥ ١٧٣٠ – ١٧٥٠ ١٦٤٠ – ١٦٧٠ ١٨١٠ و ١٦٧٠ ١٨٠٠
C - O كحولات ، ايثرات سترات ، احماض كروبوكسليه وأنهيدريدات	١٠٠٠ - ١٣٠٠
O - H كحولات ـ فنيولات حرة مرتبط برابطة هيدروجينية أحماض كربوكسيليه	٣٦٠٠ – ٣٦٥٠ ٣٢٠٠ – ٣٥٠٠ ٢٤٠٠ – ٣٤٠٠
N – H الامينـات الاوليـة والثانويـة والاميدات	٣٠٠ - ٣٥٠٠
C – N امينات	١٠٠٠ – ٣٥٠
C = N اكزيمات إمينات	١٦٤٠ – ١٦٩٠
C ≡N نتريلات	٢٢٤٠ – ٢٢٦٠
N = O نايترو	١٣٥٠ - ١٥٥٠
C - x = فلوريد = كلوريد = بروميد ويوديد	١٠٠٠ – ١٤٠٠ ٦٠٠ – ٨٠٠ أقل من ٦٦٧

جدول رقم (5) : مواقع الإمتصاصات للروابط الرئيسية في طيف الأشعة تحت الحمراء.

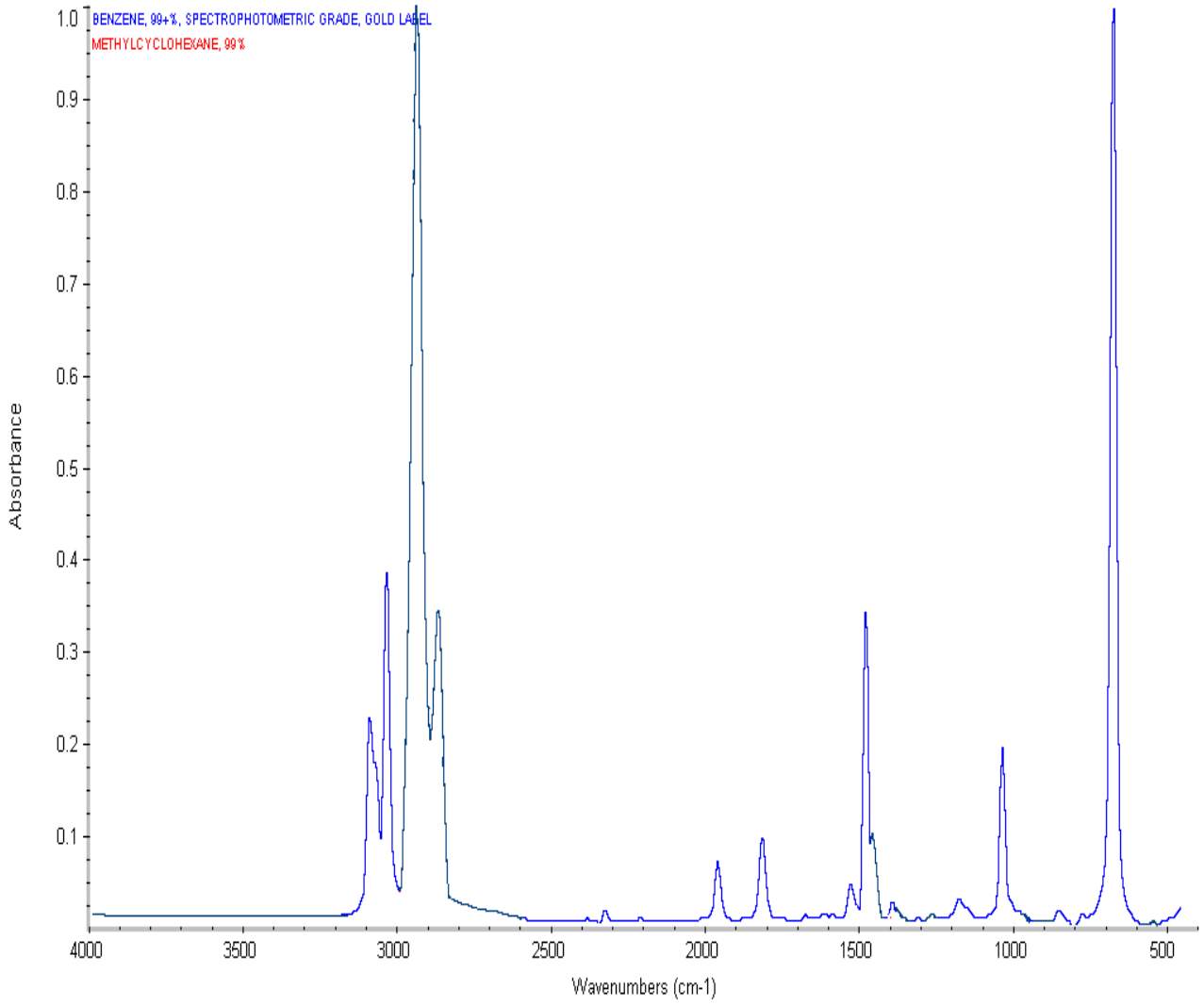
الأشكال أرقام (14) ، (15) ، (16) توضح طيف الأشعة تحت الحمراء لمركبات البنزين وميثيل الهكسان الحلقي وخليط من المركبين .



شكل رقم (15): طيف الأشعة تحت الحمراء للبنزين


METHYLCYCLOHEXANE, 99%
CH3
Absorbance
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
3500
3000
2500
2000
1500
1000
Wavenumbers (cm-1)

شكل رقم (14): طيف الأشعة تحت الحمراء لميثيل الهكسان الحلقي

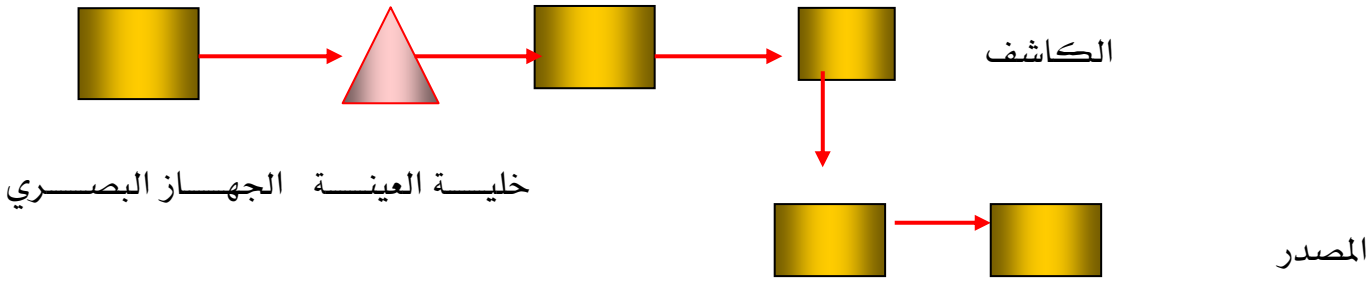


wavenumber cm^{-1}

شكل رقم (16): طيف الأشعة تحت الحمراء لخليط من البنزين وميثيل الهكسان الحلقي

مكونات جهاز الأشعة تحت الحمراء:

يتكون هذا الجهاز كما هو موضح في الشكل رقم (17)



الشكل رقم (17) : مكونات جهاز الأشعة تحت الحمراء.

المصدر :

هنالك أنواع عديدة منها ، مصباح نيرنست المتوهج ومصباح جلوبر المتوهج.

الجهاز البصري وخلايا العينة :

بما أن الزجاج يمتص في هذا المجال لذا لا يمكن استخدامه وعليه فإن النوافذ الضوئية وخلية العينة والمنشور فيجب أن تصنع من مادة بلورية كأملاح الهاليدات مثل KBr.

المقدر (الكاشف):

أكثر الكواشف استعمالا في جهاز الأشعة تحت الحمراء هي:

- مقياس الطاقة الحرارية
- المقاوم الحراري.
- المزدوج الحراري
- كشاف جولي..

- كاشف المزدوج الحراري:

و يصنع هذا من سلكين معدنيين مختلفين متصلين عند أطرافهما ، فإذا أصبحت إحدى نقطتي الاتصال أكثر حرارة (تسمى نقطة الاتصال الحارة) من نقطة الاتصال الأخرى (تسمى نقطة الاتصال الباردة) فإنه سيحدث فرق جهد بسيط بين نقطتي الاتصال. يتناسب مع شدة الأشعة الساقطة على نقطة الاتصال الحارة.

تجهيز العينات:

يستعمل طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للتعرف على المركبات في حالتها الصلبة والسائلة والغازية. ويتم تجهيز العينات حسب حالتها الفيزيائية كما يلي:.

أ) عينة سائلة:

الطريقة المتبعة في هذه الحالة بسيطة تقوم على أخذ نقطة صغيرة من السائل ووضعها على قرص من كلوريد الصوديوم أو بروميد البوتاسيوم ثم يوضع قرص آخر فوق هذه النقطة فينتشر السائل على هيئة غشاء رقيق، ثم يثبت هذان القرصان على حامل معدني ويوضع في مسار الأشعة .

ب. عينة صلبة:

١. طريقة المحلول:

تتم إذابة المادة الصلبة بمذيب مناسب والمذيب المستخدم يجب أن يكون شفافا لكن لا يوجد في الواقع أي مذيب يحقق هذا الشرط ولهذا فإن الأجهزة المستخدمة مصممة بنظام ثنائي الحزمة ويقوم الجهاز بطريقة إلكترونية بطرح امتصاص المذيب من الطيف وأكثر المذيبات استخداما هو رابع كلوريد الكربون وكبريتيد الكربون.

٢. طريق المعلق:

في هذه الطريقة يسحق مقدار معين من المادة مع قطرة زيت معدني (زيت البرافيين) ثم يوضع المعلق بين القرصين كما في حالة السائل.

٣. طريقة أقراص KBr :

تسحق كمية من المادة (١ ـ ٢ ملجم) مع مادة KBr (١٠٠ ـ ٤٠٠جم) ثم يحول المسحوق على هيئة قرص بمكبس خاص ويثبت القرص الناتج في حامل خاص ويوضع في مسار الأشعة .

ج) عينة غازية:

يستخدم لهذا خلايا خاصة محكمة السد على هيئة أنبوب زجاجي مزودة بنوافذ من مادة كلوريد الصوديوم أو بروميد الصوديوم.

الفصل الرابع: طرق الانبعاث الذري

الانبعاث الذري اللهبي Flame Photometer

مقدمة:

تقنية الانبعاث الذري اللهبي تمثل إمتداداً لاختبار اللهب (تحليل نوعي لعناصر مثل الصوديوم و البوتاسيوم) ولكن تحت ظروف محكمة ليستفاد منه في التحليل الكمي. ويعرف الجهاز الخاص بالانبعاث الذري اللهبي بصورة عامة بمطياف الانبعاث باللهب و هذه التقنية شائعة الاستعمال لدى الكيميائيين الذين يعملون في مجال التحاليل الطبية والمياه ومستخلصات الأغذية والتربة. حيث تمتاز أجهزة الانبعاث بسهولة تشغيلها وتستخدم بكثرة في تقدير عناصر الصوديوم و البوتاسيوم و الليثيوم والكالسيوم و الماغنسيوم وذلك لسهولة إثارة هذه العناصر بواسطة طاقة اللهب.

المبدأ:

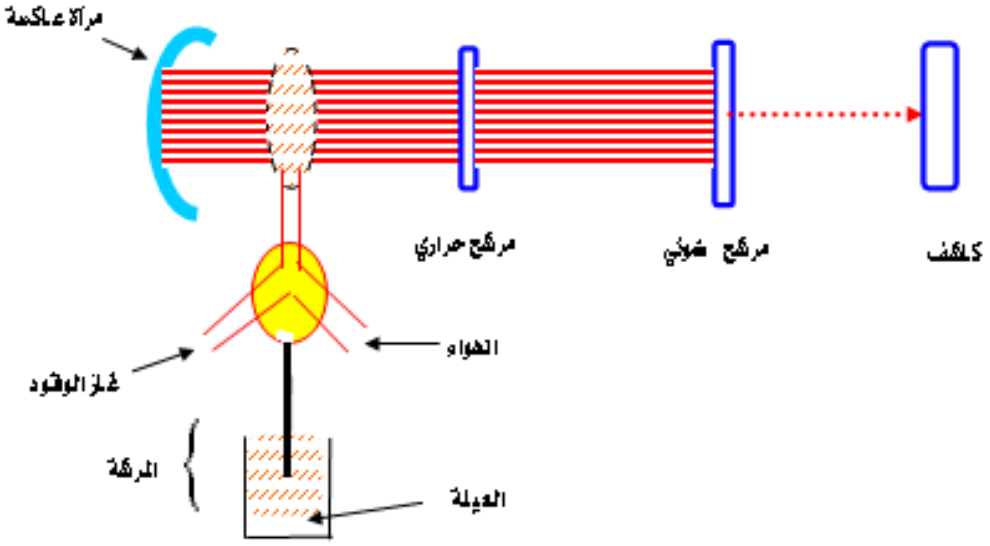
عند تمرير العينة في شكل رذاذ عن طريق المرشة إلى داخل اللهب تحدث الخطوات التالية بتتابع سريع.

- تَبخُر المذيب أو احتراقه مخلفاً جسيمات صلبة من المركبات المذابة في المحلول.
- تتبخر أو تنصهر الجسيمات الصلبة وتتحول جزئياً إلى ذرات مستقرة في الحالة الغازية كما يلي:

$$MgCl_{2(s)} \rightarrow MgCl_{2(g)} \rightarrow Mg_{(g)} + Cl_{(g)}$$

- يُثار جزء قليل جداً من هذه الذرات الحرة المستقرة بواسطة الطاقة الحرارية ولأنها غير مستقرة فإنها تعود بسرعة إلى حالة الاستقرار بفقد طاقتها المكتسبة على هيئة انبعاث أشعة مرئية أو فوق بنفسجية مميزة لكل عنصر. و شدة الأشعة المنبعثة تتناسب طرديا مع عدد الذرات وبالتالي مع التركيز (تحليل كمي) .ويبين الشكل (18) رسماً تخطيطياً لجهاز الانبعاث الذري اللهبي.

الجهاز المستخدم ومكوناته :



الشكل رقم (18) : مكونات جهاز الانبعاث الذري

و يتكون الجهاز من الوحدات الرئيسية التالية:

- منظم لضغط الغاز.
- المرشة.
- اللهب والمواقد.
- الجهاز البصري.
- المقدر (الكاشف).

١. منظم ضغط الغاز:

للحصول على خصائص اللهب المناسبة للتحليل يجب خلط الغازات وتغذيتها للموقد بنسب صحيحة وبمعدل سريان ثابت و يتم الحصول على هذا بمساعدة صمامات ومنظمات الضغط ومقياس السريان.

٢. المرشة:

الغرض منها تحويل العينة إلى رذاذ وإدخالها إلى اللهب بمعدل ثابت ومتطابق ويجب أن تكون ذات مقاومة للصدأ وسهلة التنظيف.

٣. **اللهب والمواقد:**

أ) اللهب

يستخدم اللهب في هذه الحالة لـ:

- تحويل العينة من الصورة السائلة إلى الصورة الغازية.
- تفكيك المادة وتحويلها إلى ذرات حرة مستقرة.
- تحويل الذرات المستقرة إلى ذرات مثارة.

من السمات المطلوبة للهب إعطاء نتائج متطابقة للتركيز المعين. يعتمد نوع اللهب على نوع الغازات. ويتكون اللهب من خليط غازين أحدهما غاز الوقود مثل الهيدروجين أو الإستيلين والثاني يدعى الغاز المؤكسد مثل الهواء أو الأوكسجين أو أكسيد النيتروز، أما درجة حرارة اللهب فتعتمد على نوع ونسبة الغاز المؤكسد وغاز الوقود المستخدم.

(ب) المواقد:

يجب أن تكون ذات لهب ثابت ومتطابق (أي غير متغير) ويجب أن يكون هنالك حاجز واقي للموقد لحماية اللهب من التيار الهوائي .

٤. **وحدة فصل الأطوال الموجية (الجهاز البصري):**

الغرض من هذا هو فصل أشعة الانبعاث للمادة المراد تحليلها من أشعة مختلف الذرات المثارة الموجودة في اللهب وتوجيهها إلى الكاشف، هناك نوعان من الجهاز البصري وهما:

i) مرشح ضوئي (فلتر) Filter:

ii) منشور أو محززة الحيود:

٥. **وحدة قياس الأشعة (الكاشف):**

يقوم الكاشف بتحويل الطاقة الضوئية إلى طاقة كهربائية ويستفاد من هذه الطاقة الكهربائية في تسجيل شدة الانبعاث الناتج.

هنالك أنواع عديدة من هذه الكواشف منها ، خلية الطبقة الحاجزة والخلية الضوئية والخلية الضوئية المضاعفة.

العوامل التي تؤثر على شدة الأشعة :

هنالك عدة عوامل تؤثر على شدة الأشعة المنبعثة من الذرات المثارة منها:

أ- حرارة اللهب.

لابد من وجود طاقة حرارية كافية للارتقاء بالإلكترونات من مستوى الاستقرار إلى مستوى الإثارة إلا أن درجة حرارة اللهب العالية جداً قد يؤدي إلى ظاهرة التأين مما يؤثر على شدة الأشعة المنبعثة (تأثير سلبي).

ب- استعمال المذيبات العضوية:

المذيبات العضوية أو خليط مذيبات عضوية / ماء بدلاً من الماء فقط تزيد من الحساسية.

ج- تأثير الأنيونات:

تقل الحساسية دائما عند وجود تراكيز عالية من الأحماض وأملاحها وبالأخص الأحماض المؤكسدة وذلك لتكوين مركبات ذات درجة انصهار عالية.

التطبيقات:

تستخدم هذه التقنية بصفة عامة لتحليل العناصر السهلة الإثارة مثل الصوديوم و البوتاسيوم و الليثيوم في المياه ومستخلصات التربة والأغذية وفي ا لتحاليل الطبية. كما ويمكن تحليل عناصر الفلزات الأرضية النادرة في مخاليطها دون الحاجة إلى فصلها.

ثانيا :الانبعاث الذري في البلازما

المبدأ :

تعتبر تقنية إثارة ذرات العناصر باستخدم الحرارة المولدة كهربائيا (بلازما) من التقنيات الحديثة ولهاالكثير من المزايا على تقنية الانبعاث الذري اللهبي.

يمكن تعريف البلازما بأنه خليط من غازات يحتوي على تراكيز عاليه من الكاتيونات والالكترونات والذي يمتاز بالتوصيلية العالية للكهرباء. فمثلا في حالة بلازما الأرجون والذي يستخدم في تقنية الانبعاث نجد أن أيونات الأرجون والالكترونات هي المسؤولة عن التوصيل الكهربائي وتشارك في ذلك أيضاً كاتيونات العينة المراد تحليلها.

بمجرد تكون أيونات الأرجون في البلازما فإنها تمتص قدر كبير من الطاقة من مصدر خارجي للحفاظ على درجة حرارة عالية والتي يحدث فيها المزيد من التأين للحصول على بلازما ثابتة بدرجة حرارة في حدود 10000K.

التطبيقات :

- يمكن تقدير معظم العناصر في الجدول الدوري (قارن بالانبعاث الذري للهب).
- يمكن تحليل العناصر التي تكون أكاسيد صعبة التفكك مثل البورون واليورانيوم والتنجستون وكذلك العناصر الصعبة الإثارة مثل الكادميوم والخارصين.
- الأجهزة الحديثة تعمل بطريقة آلية ويتم تحليل مجموعة كبيرة من العناصر (حوالي ٤٠) بطريقة متزامنة (في وقت واحد) simultaneously وذلك باستخدام العديد من كواشف الخلايا الضوئية والتي توضع في مستوى بؤري.
- في حالة استخدام كاشف واحد فقط يتم تحليل العناصر بطريقة تتابعية sequentially.

ويجب الإشارة هنا أيضاً إلى أن درجة الحرارة العالية تجعل التداخلات الكيميائية (مثل تداخل الفوسفات في تقدير الكالسيوم) معدومة.

الفصل الخامس: الامتصاص الذري

مقدمة:

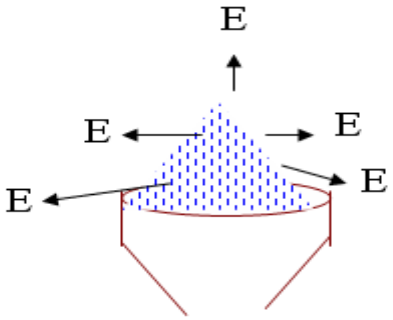
الامتصاص الذري Atomic Absorption والذي يعرف اختصاراً بـ " AA" من الطرق التحليلية المعتمدة على امتصاص أشعة فوق بنفسجية أو مرئية بواسطة ذرات المادة في الحالة الغازية، يتم تحويل العينة إلى ذرات بواسطة بخ محلول العينة إلى اللهب ،هذه الذرات المتكونة تمتص أشعة آتية من مصدر مصباح الكاثود المجوف ..يعتبر جهاز الامتصاص الذري من أكثر الأجهزة استخداما في المختبرات في مجال التحليل الطيفي الذري وذلك بسبب سهولته والحساسية العالية التي تصل إلى جزء في البليون p.p.b

المبدأ:

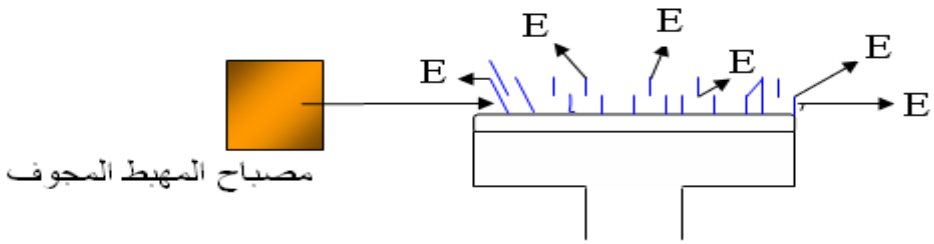
عند سحب محلول العينة إلى داخل اللهب بواسطة المرشة، يتبخر أو يحترق المذيب تاركاً العينة والتي بدورها تتفكك بواسطة الطاقة الحرارية إلى ذرات . الجزء الأكبر من هذه الذرات يَكون في حالة الاستقرار، وجزء يسير منها يثار ويبعث أشعة (في شكل خطوط) مميزة للعنصر (طريقة الانبعاث الذري). أما الذرات المستقرة فتمتص أشعة خاصة بها آتية من مصباح كاثود المجوف (الكاثود مصنوع من المادة المراد تحليلها). الامتصاص الناتج يتناسب طردياً مع عدد الذرات والذي بدوره يتناسب طردياً مع التركيز، إذاً تحليل كمي.

يمكن تمثيل الطريقتين كما يلي:

أ) انبعاث ذري



ب) امتصاص ذرى:



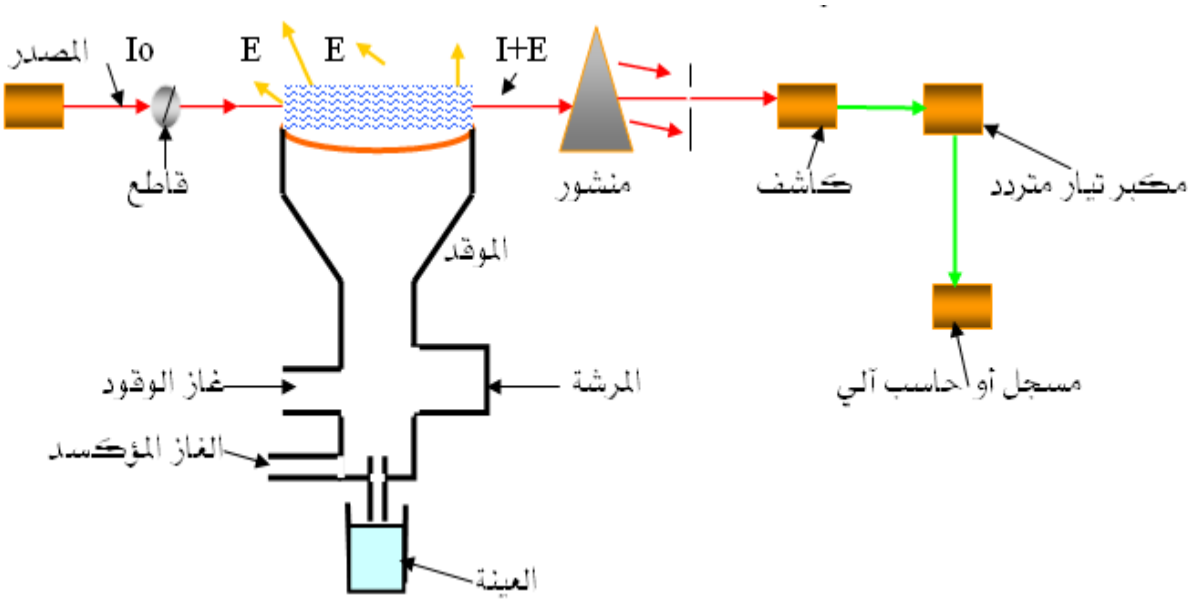
الشكل رقم (19) : طريقة الانبعاث الذري (أ) و طريقة الامتصاص الذري (ب).

نلاحظ أن الانبعاث يحدث في طريقة الامتصاص الذري أيضا ولكن لتفادي هذه الظاهرة والتأكد من أن الامتصاص فقط هو الذي يقاس يتم إخضاع الجهاز إلى عملية تعديل modulation

مكونات جهاز الامتصاص:

يتكون الجهاز من الأجزاء الرئيسية التالية كما في الشكل رقم (٢٠) :

- مصدر خطي لإصدار الأشعة .
- وسيله لتحويل المادة إلى ذرات حرة.
- الجهاز البصري.
- الكاشف (المقدر).



شكل رقم (٢٠) : مكونات جهاز الامتصاص الذري.

المصدر:

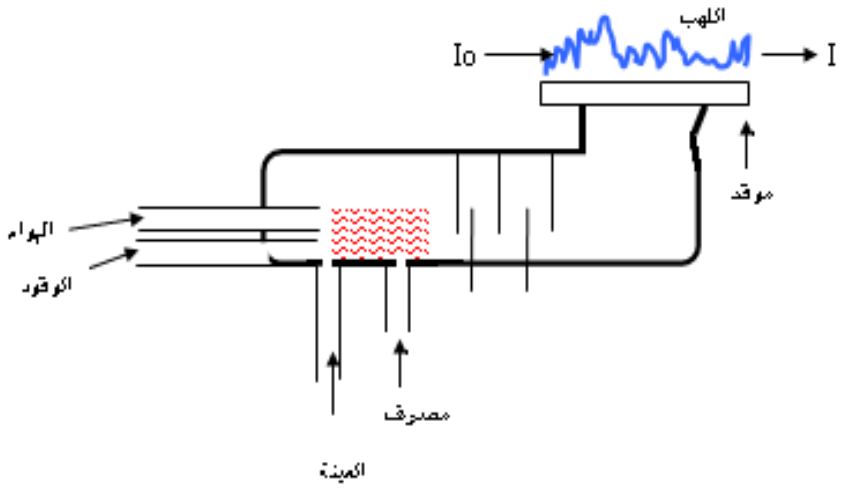
المصدر المستخدم هو مصباح كاثود المجوف hollow cathade lamp ، و هو مصدر يعطي خطاً حاداً ويُشع أطوال موجية معينة خاصة.

طرق تحويل المادة إلى ذرات:

أ) استخدام اللهب كمذرر:

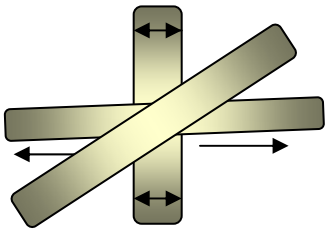
دور اللهب في الامتصاص الذري هو فقط تحويل المادة إلى ذرات حرة مستقرة وحمل هذه الذرات أمام الأشعة الآتية من المصدر (قارن بدور اللهب في طريقة الانبعاث الذري). اللهب هنا يُماثل وعاء التحليل الزجاجي في جهاز الأشعة المرئية وفوق البنفسجية لذا لابد من ثباتية اللهب حتى لا يتغير عرض اللهب ويؤثر على عدد الذرات وبالتالي على دقة الجهاز.

الموقد المستخدم في طريقة الامتصاص الذري هو الموقد ذو الاختلاط المبكر شكل رقم (٢١).



شكل رقم (٢١) : الموقد ذو الاختلاط المبكر

لاحظ أن الموقد بشكل طولي ويمكن تدويره كما في الشكل رقم (٢٢) بحيث نحصل على عرض مختلف للهب وبالتالي يمكن التحكم في طول مسار الأشعة خلال اللهب ، وهذا يساعد على التحكم في الامتصاص للمحاليل المركزة بدلاً من تخفيفه.



شكل رقم (٢٢) يوضح كيفية تدوير الموقد والحصول على مسارات مختلفة

ب) المذررات الكهروحرارية :

يعتبر اللهب من أسهل المذررات لإنتاج الذرات، إلا أنه غير ملائم في حالات.

- عدم توفر حجم كافي من العينة المراد تحليلها.
- أن يكون المطلوب تحليل المادة في الحالة الصلبة.
- كفاءة اللهب منخفضة في تحويل المادة إلى ذرات حرة لعناصر مثل الخارصين والرصاص .

- إذا كان التركيز منخفضا جدا.

من أمثلة المذررات الكهروحرارية:

i) فرن ماسمان Massman furnace:

يتكون هذا الفرن من أنبوبة أسطوانية من الجرافيت ويوضع بدلا من اللهب في مسار الأشعة الآتية من المصدر بحيث تمر هذه الأشعة بمحور الأسطوانة.

ii) فرن لفوفL'vov :

توضع العينة على الجزء العلوي من قطب متحرك ثم يتم رفع القطب إلى أعلى حتى يكون جزءاً من الأنبوب الجرافيتي وبالتالي يتم سريان التيار والحصول على درجات الحرارة اللازمة للتبخير والحرق والتذرير كما في حالة فرن ماسمان.

أوجه الشبه والاختلاف بين الامتصاص الذري والانبعاث الذري:

- الحساسية وإمكانية استعادة نتائج متطابقة:

العامل الرئيسي هو عدد الذرات التي تبعث أو تمتص الأشعة ، نسبة الذرات المثارة والتي تبعث أشعة في جهاز الانبعاث الذري قليلة جداً في درجات الحرارة المنخفضة وبالأخص للعناصر الثقيلة مثل الخارصين، هذه النسبة الضئيلة حساسة جداً للتغييرات في درجة حرارة اللهب ممّا يؤدي إلى تغير طيف الانبعاث وبالتالي على الحساسية..

أما في جهاز الامتصاص الذري نسبة الذرات التي تمتص عالية جداً لذلك لا تتأثر بصورةٍ كبيرة بتغيُرات درجة حرارة اللهب وبالتالي تظل الحساسية ثابتة.

- في الامتصاص الذري المصدر (مصباح كاثود المجوف) ثابت ويُمكن التحكم فيه بالمقارنة مع اللهب (المصدر) في الانبعاث الذري.
- في الامتصاص الذري يمكن زيادة الحساسية بزيادة طول المسار (استخدام موقد مستطيل) أما في الانبعاث الذري لا يمكن زيادة طول المسار لأنه يؤدي إلى زيادة كبيرة في الامتصاص الذاتي وبالتالي انخفاض في الأشعة المنبعثة.
- من عيوب الامتصاص الذري استخدام مصدر خاص لكل عنصر بينما في الانبعاث الذري.

التطبيقات:

- يمكن تقدير أكثر من ثمانين عنصراً بواسطة الامتصاص الذري شريطة توفر مصدر لكل عنصر.
- يصلح جهاز الامتصاص الذري لتحليل العناصر العادية والثقيلة في التحاليل الطبية ومستخلصات التربة والنباتات والمواد الغذائية وفي تحليل المياه...إلخ.
- في حالة اللافلزات يلجأ للطرق غير المباشرة لأن اللافلزات تمتص في مجال أوكسجين الهواء، فمثلاً يستخدم كمية زائدة من الباريوم في حالة تقدير الكبريتات وبعد الترشيح يتم قياس امتصاص الباريوم في الراسب بعد إذابته
- الأجهزة الحديثة مزوده بنظام التوليد البخاري مهمتها معالجة عناصر مثل الانتموني والبزموث كيميائياً لتحويلها إلى هيدريداتها المتطايرة عن طريق مفاعلتها بهيدريد البورون في وسط حمضي.

الامتحان الذاتي رقم (1)

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي:

١. عرف الطيف؟

٢. عرف الأشعة الإلكترومغناطيسية؟

٣. كيف يمكن وصف خصائص الأشعة الإلكترومغناطيسية؟

٤. متى تمتص الذرة أو الجزيء الأشعة ؟

٥. متى توصف الذرة أو الجزيء بأنه في حالة إثارة؟

الامتحان الذاتي رقم (2

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي:

ضع علامة (√) للعبارة الصحيحة وعلامة (X) للعبارة الخاطئة.

١. الأشعة فوق البنفسجية عندما يتعرض لها الجلد فإنها تؤدي إلى سرطان الجلد ( ).

٢. موجات الأشعة الإلكترومغناطيسية تحتاج إلى وسط للانتقال من خلاله ( ).

٣. الطول الموجي يمكن تعريفه بأنه عبارة عن مسافة دورة واحدة أو المسافة بين قمتين أو قاعين متتاليين ( ).

٤. طاقة الأشعة تحت الحمراء أعلى من طاقة الأشعة فوق البنفسجية ( ).

٥. شدة الأشعة النافذة من محلول ما أقوى من شدة الأشعة الساقطة ( ).

٦. طيف الجزيئي أكثر تعقيداً من طيف الذرة ( ).

الامتحان الذاتي رقم(3

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي:

١. على ماذا تعتمد طرق التحليل الطيفي الجزيئي في مجال الأشعة المرئية وفوق البنفسجية؟

٢. على ماذا ينص قانون لامبرت؟

٣. احسب امتصاص محلول إذا عرفت أن النسبة المئوية للنفاذية تساوي ٥٠٪؟

٤. اذكر أكثر الكواشف استخداماً في أجهزة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ؟

٥. كيف تحدد تركيز المجهول بطريقة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية؟

٦. اذكر أمثلة لجزيئات تمتص في الأشعة تحت الحمراء وأخرى لا تمتص؟

الامتحان الذاتي رقم (4

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي:

ضع علامة (√) للعبارة الصحيحة وعلامة (X) للعبارة الخاطئة.

١. إذا بدت المادة بيضاء فإنها عكست أو نفذت كل ألوان الضوء المرئي بالتساوي ( ).

٢. طبيعة وطريقة ترتيب الإلكترونات في الجزيء هي المسئوولة عن إمكانية امتصاص الجزيء في المجال المرئي وفوق البنفسجي ( ).

٣. قانون بير ينص على أنه في حالة مرور ضوء آحادي الموجة خلال محلول ذات تركيز ثابت فإن الامتصاص يتناسب طردياً مع عرض الخلية ( ).

الامتحان الذاتي رقم (٥

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي:

١. على ماذا يعتمد مبدأ التحليل في طريقة الانبعاث الذري اللهبي؟
٢. ما هو دور اللهب في طريقة الانبعاث الذري؟
٣. عرف البلازما؟
٤. كيف تتكون وتثار ذرات العناصر في طرق الانبعاث الذري في البلازما؟
٥. اذكر الفرق الأساسي بين طريقتي الانبعاث والامتصاص الذري من حيث مكونات الجهازين.
٦. على ماذا يعتمد مبدأ التحليل في طريقة الامتصاص الذري؟

الامتحان الذاتي رقم (٦

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي:

علل لما يلي:

١. يتم إخضاع مصدر الامتصاص الذري إلى التعديل.
٢. لا يستخدم موقد الاختلاط المبكر في طريقة الانبعاث الذري.
٣. استخدام مرشح حراري لجهاز الانبعاث الذري.
٤. لا بد من استخدام لهب ثابت وغير متغير في طرق التحليل الطيفي الذري.
٥. الموقد المستخدم في طريقة الامتصاص الذري هو موقد الاختلاط المبكر.

إجابة الامتحان الذاتي رقم (1)

١. الطيف عبارة عن الضوء أو الإشعاع بعد تحللها إلى مكوناتها من الأطوال الموجية.

٢. هي نوع من أنواع الطاقة التي تنتقل عبر الفضاء بسرعات مختلفة.

٣. يمكن وصفها باعتبار أنها موجات إلا أن وصف الأشعة بالموجات قد لا يفسر ظواهر مثل الامتصاص لذا توصف في هذه الحالة بكونها تحمل خصائص الجسيمات.

٤. تمتص الذرة أو الجزيء عندما تكون طاقة الفوتون الساقط تساوي بالضبط الفرق في الطاقة بين مستوى طاقة الاستقرار و أحد مستويات الطاقة الأعلى.

٥. عندما تتسبب الطاقة الممتصة في نقل الإلكترون الموجود في مستوى طاقة الاستقرار إلى مستوى طاقة أعلى.

إجابة الامتحان الذاتي رقم (2

١. الأشعة فوق البنفسجية عندما يتعرض لها الجلد فإنها تؤدي إلى سرطان الجلد (√).

٢. موجات الأشعة الإلكترومغناطيسية تحتاج إلى وسط للانتقال من خلاله (X).

٣. الطول الموجي يمكن تعريفه بأنه عبارة عن مسافة دورة واحدة أو المسافة بين قمتين أو قاعين متتاليين (√).

٤. طاقة الأشعة تحت الحمراء أعلى من طاقة الأشعة فوق البنفسجية (X)

٥. شدة الأشعة النافذة من محلول ما أقوى من شدة الأشعة الساقطة (X).

٦. طيف الجزيئي أكثر تعقيداً من طيف الذرة (√).

إجابة الامتحان الذاتي رقم (٣

١.يعتمد على امتصاص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية بواسطة جزيئات المادة.

٢.ينص على أنه في حالة مرور ضوء أحادي الموجة خلال محلول ذي تركيز ثابت فإن الامتصاص يتناسب طردياً مع عرض الخلية المحتوية على العينة.

٣. $A = 2-\log \%T = 2-\log 50 = 0.3$

٤.كاشف الخلية الضوئية المضاعفة.

٥. يتم تحديد تركيز المجهول بمقارنة امتصاصه بمحلول قياسي واحد أو عدة محاليل قياسية (منحنى التعيير القياسي) أو طريقة الإضافة القياسية.

٦. الجزيئات التي تمتص مثل الاستيون وHCl والتي لا تمتص مثل N_2 و H_2.

إجابة الامتحان الذاتي رقم (٤)

١. إذا بدت المادة بيضاء فإنها عكست أو نفذت كل ألوان الضوء المرئي بالتساوي (√).

٢. طبيعة وطريقة ترتيب الإلكترونات في الجزيء هي المسئوولة عن إمكانية امتصاص الجزيء في المجال المرئي وفوق البنفسجي (√).

٣. قانون بير ينص على أنه في حالة مرور ضوء أحادي الموجة خلال محلول ذي تركيز ثابت فإن الامتصاص يتناسب طردياً مع عرض الخلية (X).

إجابة الامتحان الذاتي رقم (٥

١. يعتمد على مبدأ إثارة الذرات المتكونة في اللهب والإشعاع الناتج نتيجة عودة هذه الذرات المثارة إلى حالة الاستقرار.
٢. لا يوجد مصدر مثل مصباح الكاثود المجوف في جهاز الانبعاث باللهب و إنما يقوم اللهب بهذا الدور حيث يتم: .
   أ. تحويل العينة من الصورة السائلة للصورة الغازية .
   ب. تفكيك الروابط الكيميائية في الجزيئات وتحويلها إلى ذرات.
   ت. تحويل الذرات في حالتها الغازية (حالة الاستقرار) إلى الحالة المثارة.
٣. ا البلازما خليط من غازات يحتوي على تراكيز عاليه من الكاتيونات والالكترونات والذي يمتاز بالتوصيلية العالية للكهرباء.
٤. تتكون وتثار الذرات باستخدام لهب مولد كهربائياً بدلاً من اللهب الغازي.
٥. لامتصاص الذري يحتاج إلى مصدر للأشعة والانبعاث الذري لا يحتاج إلى مصدر للأشعة .
٦. يعتمد مبدأ التحليل في طريقة الامتصاص الذري على أن الذرات التي في حالة الاستقرار تمتص أشعة آتية من مصدر مصباح الكاثود المجوف.

إجابة الامتحان الذاتي رقم (٦

١. وذلك لتفادي الأشعة المنبعثة من اللهب حتى لا يتداخل مع قياسات الامتصاص.
٢. لان هذا الموقد شكله طولي مما قد يتسبب في ظاهرة الامتصاص الذاتي ويؤثر سلباً على شدة الأشعة المنبعثة.
٣. لحماية الكاشف (المقدر) من الطاقة الحرارية الناتجة من اللهب
٤. لأن اللهب يماثل وعاء خلية التحليل في أجهزة الأشعة المرئية وأي تغير في عرض اللهب وثباتيته يؤثر على عدد الذرات وبالتالي على دقة الجهاز.
٥. لأن هذا الموقد في شكل طولي لذا يمكن تدويره وبالتالي التحكم في طول مسار الأشعة الآتية من المصدر خلال اللهب وهذا يساعد على التحكم في الامتصاص للمحاليل المركزة بدلاً من تخفيفها.