University of Baghdad
College of Education for Pure Science – Ibn Al-Haitham
Department of Chemistry

Instrumental Chemical Analysis
Fourth Grade Cha.(13)

Assist. Prof. Dr. Hamsa Munam Yaseen

2024-2025

(Dr. Ha

الفصل الثالث عشر

المطيافية الذرية Atomic Spectroscopy

تستند المطيافية الذرية على ثلاث ظواهر هي (امتصاص - انبعاث – تفلور) الاشعة الكهرومغناطيسية بواسطة الدقائق الذرية . وهناك منطقتان تختصان في اعطاء البيانات الخاصة بالاطياف الذرية هما المنطقة المرئية – ما فوق البنفسجية والأشعة السينية.

الامتصاص الذري Atomic Absorption

الامتصاص الذري هي طريقة تحليلية لتعيين معظم العناصر وخاصة عياثر العناصر الفلزية في محاليلها او في حالتها الصلبة ولا تتأثر هذه الطريقة بالحالة الموجودة فيها الفلز في العينة (اذا كانت بحالة حرة او جزيئي) .

مثلا: تقدير مجموع الكادميوم الموجودة في عينة من الماء , فيما يكون الكادميوم في العينة على شكل كلوريد او كبريتات او اي حالة اخرى .

مميزات طريقة الامتصاص الذري

1. تطبيقاتها واسعة.
2. الحساسية العالية , مداها بين ppm و ppb .
3. الانتقائية العالية, حيث يمكن قياس عنصر بوجود عدة عناصر.
4. الدقة والمصداقية (التكرارية) في النتائج.
5. سهولة تحضير النماذج قيد الفحص نسبيا .

اما عيوب (مساوئ) هذه الطريقة :-

1. لا يمكن قياس اكثر من عنصر في كل مرة.
2. يجب تغير الطول الموجي للأشعة المستعملة عند قياس عنصر اخر بتغيير مصدر الأشعة.
3. تقتصر الطريقة على التحليلات الكمية.

امتصاص الذرات للطاقة الإشعاعية

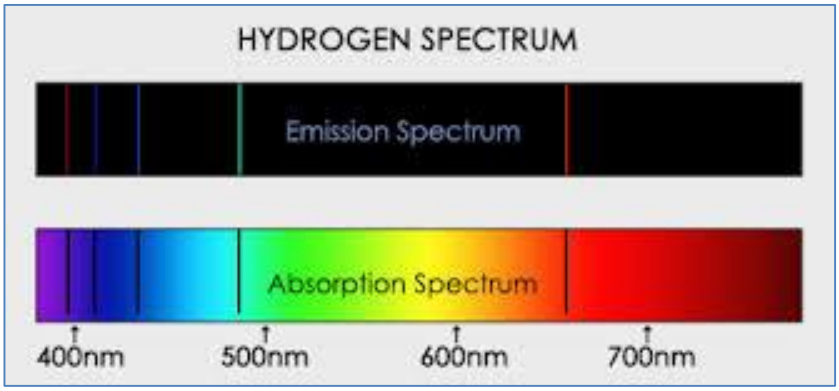
تعتمد مطيافية الامتصاص الذري على دراسة ما تمتصه ذرات العنصر المعني بالقياس من الطاقة الاشعاعية في طول موجي محدد ومناسب لذلك العنصر ومقدار هذا الامتصاص يتناسب طرديا مع عدد ذرات العنصر الموجود في منطقة الامتصاص .

عند امتصاص ذرة ما الطاقة الاشعاعية ستنتقل من مستوى اقل طاقة الى مستوى اعلى طاقة (لاتتهيج الذرات دورانيا او تذبذبيا كما يحدث للجزيئات بل يحدث انتقالات الكترونية فقط لذلك يظهر طيف الامتصاص للذرات خطوط طيفية قليلة مميزة).

(Dr. Hamsa M. Yaseen)

س/يظهر طيف الإمتصاص الذري خطوطاً طيفية قليلة ومميزة؟

ج/ لإن الذرات لاتتهيج دورانياً أو تذبذبياً وإنما تحدث إنتقالات الكترونية فقط.



إن تردد كل إمتصاصه ذري يمكن حسابه من المعادلة:

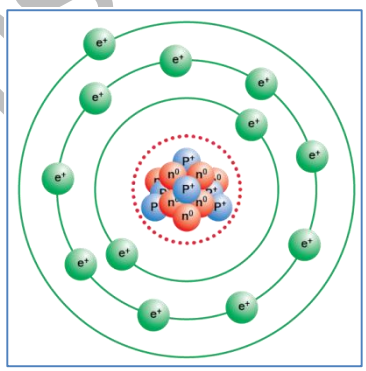
$$E = h\nu$$

حيث إن :

E: هي مقدار الطاقة اللازمة لإثارة الذرة وتساوي E_2-E_1 عندما يكون E_1 مستوى الطاقة الواطئ للذرة و E_2 المستوى الذي اثيرت اليه.

مثال: على ذلك ذرة الصوديوم :- $^{23}_{11}Na$

$$1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^1$$



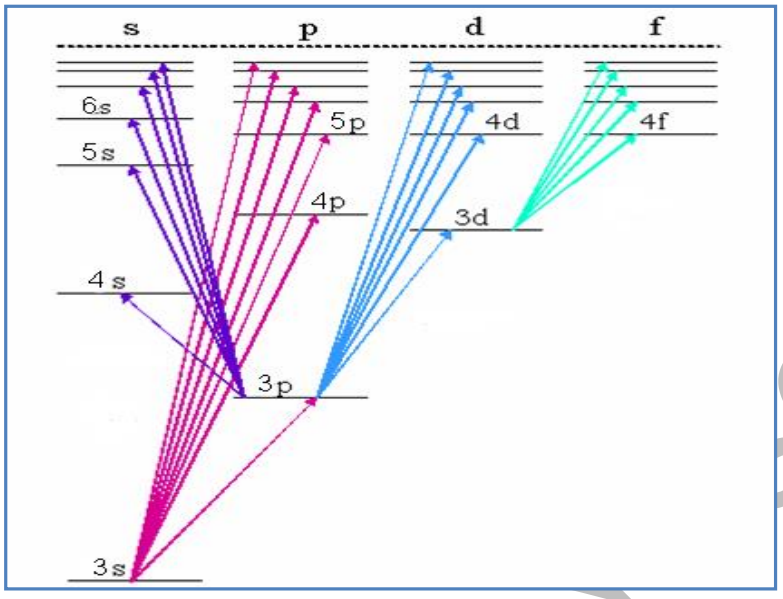
هناك الكترون واحد في المستوى الخارجي 3S (الكترون تكافؤي).

الألكترونات الموجودة في المستويات الداخلية تحتاج طاقة أعلى من طاقة مافوق البنفسجية لأثارتها (مثل مافوق البنفسجية المفرغة).؟؟؟؟؟

أما الكترون المستوى الخارجي 3S يحتاج الى طاقة أقل من بقية الألكترونات ليتهيج إلى أحد المستويات الفارغة الأعلى للذرة مثل 3p,4s,4p,5s وهذه الطاقة يمكن أن توفرها منطقة مافوف البنفسجية .إذن المقصود بإمتصاص الذرات للطاقة في مطيافية الإمتصاص الذري هو إمتصاص

(Dr. Hamsa M. Yaseen)

الألكترون الخارجي لذرات العناصر للطاقة وإنتقاله إلى إحدى المستويات الطاقية الفارغة الأعلى في الذرة.



مخطط مستويات الطاقة للصوديوم.

يتبين من المخطط ان كل مستوى طاقي ينقسم الى اثنين بسبب اختلاف الزخم الزاوي للالكترون .فمثلا امتصاص ذرة الصوديوم يسبب انتقال الالكترون الى 3P في ترددين مختلفين يكافئان طوليين موجيين هما $5890\ A^0$ و$5895A^0$ وهذا الخط هو خط الصوديوم المعروف بخط D .

في الظروف الإعتيادية تتواجد جميع الذرات في حالة الهمود ويجوز أن يكون عدداً قليلاً جداً منها في حالة الإثارة .

*** يمكن حساب نسبة عدد الذرات في الحالة المثارة N_j الى عدد الذرات في الحالة الهامدة N_0 من معادلة بولتزمان التالية :-

$$\frac{N_j}{N_\circ} = \frac{g_i}{g_\circ}\ exp(-E_j/KT)$$

g_j و g_0 ثوابتان إحصائيان (Statistical weights) للحالتين المثارة والهامدة على التوالي يعينان بواسطة عدد الحالات التي لها طاقة متساوية عند كل مستوى كمي.

E: الفرق بالطاقة بين حالة الاثارة والهمود بوحدة ال erg.

K = ثابت بولتزمان (1.38×10^{-16}) erg/degree .

T = درجة الحرارة (كلفن).

(Dr. Hamsa M. Abdul-Hussein)

مثال :-

احسب النسبة بين ذرات الصوديوم في حالات الاثارة 3P الى عدد الذرات في حالة الهمود عند 2500 و 2510كلفن .

$$E_j = hv$$

$$= hc/\lambda$$

$$= 6.626 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}/?$$

$$= 3.38 \times 10^{-12} \text{ erg}$$

توجد حالتا كم في المستوى 3S وستة في المستوى 3P وعليه

$$\frac{g_i}{g_\circ} = \frac{6}{2} = 3$$

$$\frac{N_j}{N_\circ} = 3\, exp(-\frac{3.38 \times 10^{-12}}{1.38 \times 10^{-16} \times 2500})$$

$$\frac{N_j}{N_\circ} = 1.67 \times 10^{-4}$$

وبنفس الطريقة اعلاه تكون النسبة عند 2510 كلفن هي :-

$$\frac{N_j}{N_\circ} = 1.74 \times 10^{-4}$$

** **عند امتصاص بخار ذرات العناصر للطاقة الاشعاعية فأن هذه الذرات في حالة السكون (الهمود) تتحول الى حالات الاثارة وعليه يجب ان تكون درجة حرارة التذرية (التذرير):** (الحرارة اللازمة لتحويل عينة العنصر الى الحالة الحرة المستقرة) في الامتصاص الذري اوطأ ما يمكن لتقليل عدد الذرات المثارة على ان تكون هذه الدرجة الحرارية كافية لتفكك الجزيئات الى ذراتها الحرة دون اثارتها.

س/لماذا يفضل الحفاظ على درجة الحرارة اعلى بقليل من الدرجة الحرارية اللازمة لتفكك الجزيئات الى ذراتها الحرة

ج/ وذلك لسببن :-

(1) تتسع حزم الامتصاص (تزداد عرضا) بأرتفاع درجة الحرارة مما يزيد في دقة القياس.

(Dr. Hamsa M. Yaseen)

(2) اذا كانت درجة حرارة التذرير اعلى بكثير من درجة الحرارة اللازمة لتفكك الجزيئات الى الذرات الحرة, فإن الأخيرة ستميل إلى التأين وهذا غير محبب في نظام الامتصاص الذري لان الذرات المتعادلة في حالة الهمود هي الوحيدة التي تمتص في الطول الموجي المطلوب.

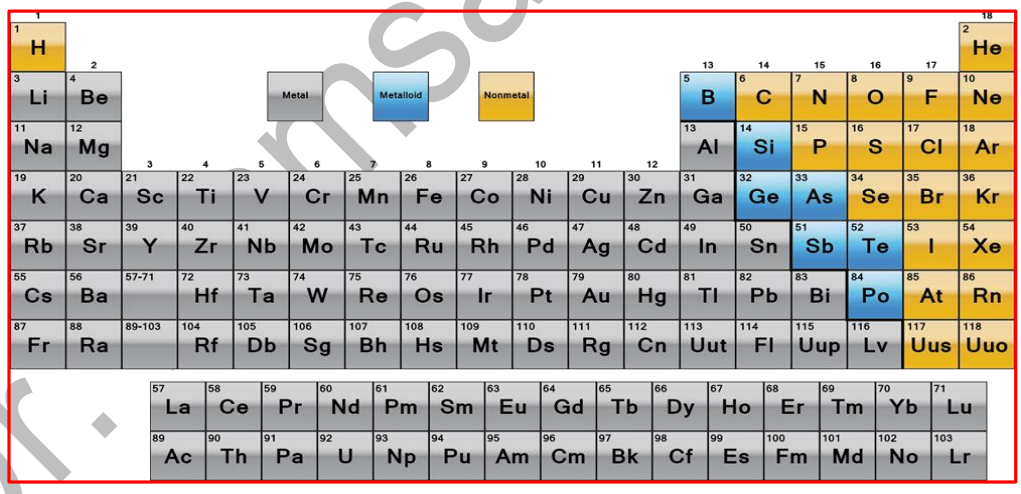
اما من ناحية الانبعاث الذري فيفضل ارتفاع درجة حرارة اللهب وذلك لان ارتفاع درجة الحرارة يزيد من نسبة الذرات المثارة الى عدد الذرات الهامدة (N_j / N_0) لتسهيل دقة القياسات . مع مراعاة الإهتمام للحد من تأين الذرات نتيجة درجة الحرارة بإعتبار وجودها غير محبب للأسباب التي سبق ذكرها.

س/ في قياسات الإنبعاث الذري يفضل إرتفاع درجة حرارة اللهب؟

ج/ وذلك لان ارتفاع درجة الحرارة يزيد من نسبة الذرات المثارة الى عدد الذرات الهامدة (N_j / N_0) لتسهيل دقة القياسات .

تقدير كميات العناصر اللأفلزية بطريقة الإمتصاص الذري:

تحتاج العناصر اللأفلزية الى طاقة عالية للإثارة مقارنة بالعناصر الفلزية. وإن حالة الإثارة للعناصر اللأفلزية تقع في منطقة مافوق البنفسجية المفرغة ذات الطاقة العالية مما يجعل قياس العناصر اللأفلزية قياساً مباشراً صعباً أو غير ممكن من الناحية التقنية . لكن تقاس بطريقة غير مباشرة .



س/ يصعب قياس العناصر اللأفلزية قياساً مباشراً بطريقة الإمتصاص الذري أو غير ممكن من الناحية التقنية ، وإنما تقاس بطريقة غير مباشرة؟

ج/ تحتاج العناصر اللأفلزية الى طاقة عالية للإثارة مقارنة بالعناصر الفلزية. وإن حالة الإثارة للعناصر اللأفلزية تقع في منطقة مافوق البنفسجية المفرغة ذات الطاقة العالية .

(Dr. Imsa M. Yaseen)

فمثلاً: ترسيب الكلوريدات ككلوريد الفضة وتقاس كمية الفضة في الراسب بواسطة الإمتصاص الذري ومنها يمكن حساب كمية الكلوريد.

درجة الإمتصاص في مطيافية الإمتصاص الذري

يعبر عن كمية الإشعاع الكلية الممتصة من قبل الذرات عند تردد مقداره (ν) ب:

$$\text{The amount of radiation} = \frac{\pi e^2}{mc^2} Nf$$

حيث:

e: شحنة الألكترون

m: كتلة الألكترون

c: سرعة الضوء

N: عدد الذرات الكلي التي يمكن أن تمتص في التردد ν والواقعة في طريق الإشعاع.

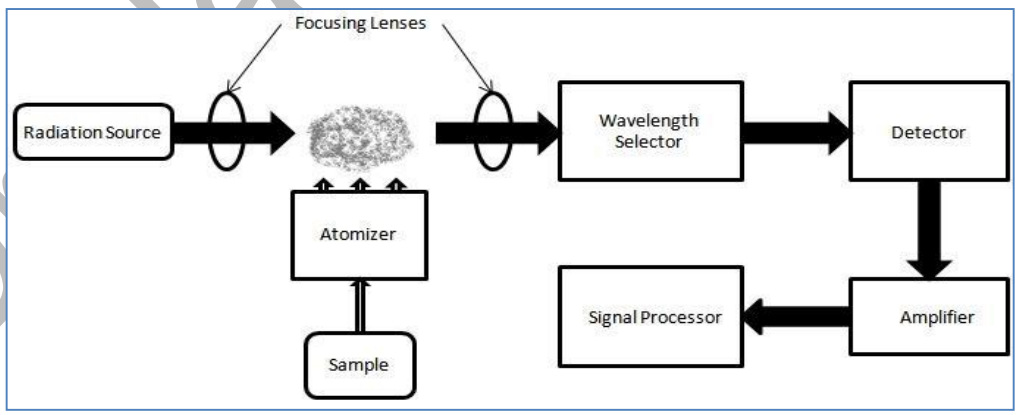
f: قابلية كل ذرة الأمتصاص في التردد ν

وبما إن كل من c,m,e,π ثوابت لذلك يمكن تبسيط المعادلة لتصبح المعادلة على الشكل الآتي :

$$\text{The amount of radiation} = constant \times N \times f$$

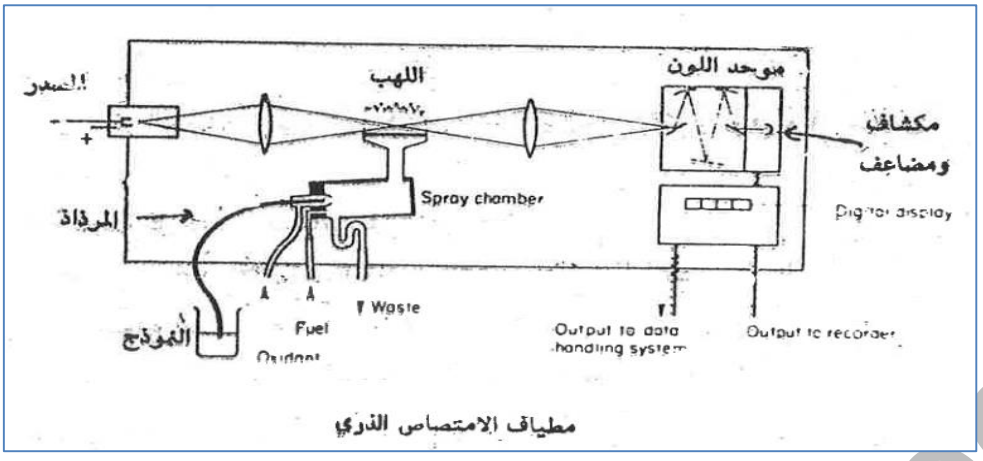
يظهر من المعادلة السابقة بأن كمية الإمتصاص من قبل الذرات في طول موجي محدد لا تتأثر بالطول الموجي وكذلك لاتتأثر بدرجة حرارة الذرات الممتصة وهذا يعطي بعض الحرية في إختيار درجة حرارة تذرير العنصر. وكذلك اختيار اي خط من خطوط الإمتصاص للعنصر المراد قياسه وهذه الأسباب تعطي طريقة الإمتصاص الذري ميزة على بقية الطرائق الأخرى.

مطياف الامتصاص الذري (AAS) Atomic Absorption Spectrophotometer

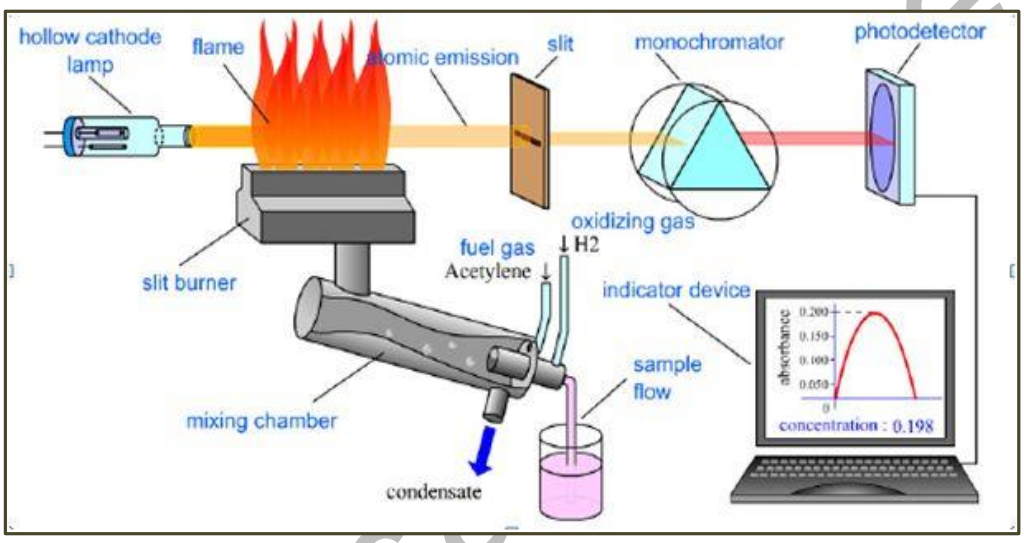


مخطط مطياف الامتصاص الذري عن طريق اللهب Flame atomic absorption spectrometer

(Dr. Hamsa M. Yaseen)



مطياف الامتصاص الذري



يتكون المطياف من مصدر للأشعة يعطي خطوطا حادة كمتوهج تفريغ الكهربائي ذي المهبط المجوف (Hallow-Cathode glow-discharge lamp),وتمر الاشعة المنبعثة منه خلال العينة المراد قياس امتصاصها الذري بعد اعدادها بواسطة مصباح اللهب ذي الخلط المسبق او فرن كرافيتي بدرجة حرارة عالية لتكون في حالتها الذرية الحرة المستقرة,ويتم تفريق الحزمة بواسطة موحد اللون الى اطوالها الموجية بعدها تسقط الاشعة على انبوبة المضاعف الضوئي حيث تحول الى تيار كهروضوئي , يضخم التيار ويسجل بواسطة مسجل لأظهار طيف الامتصاص الذري .

** مطاييف الامتصاص الذري احادية الحزمة اكثر استعمالا من ثنائية الحزمة لأنها أي الثنائية تحتاج الى لهب ثابت بدرجة عالية .

** يتكون المطياف بصورة عامة من :-

1. مصادر الاشعاع
2. المواقد والمرذاذات
3. موحد اللون
4. المكشافات
5. المسجل .

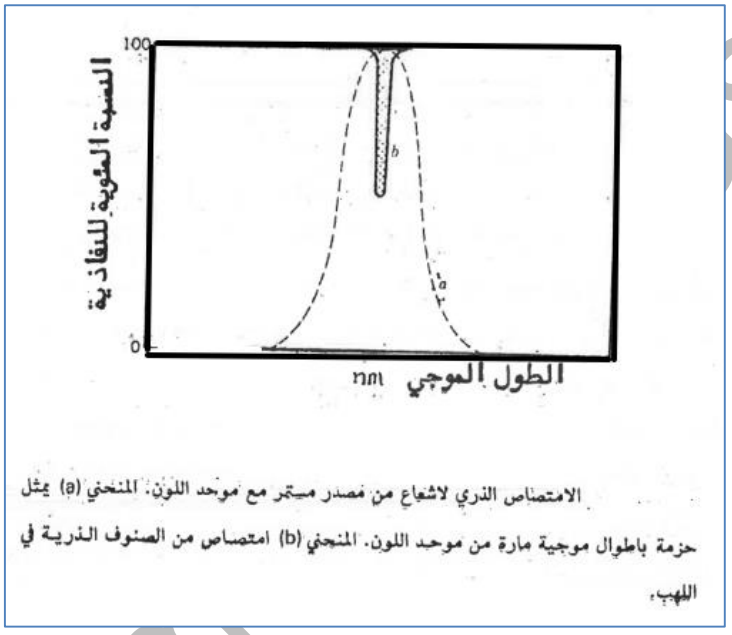
(Dr. Hamsa Hameen)

مصادر الاشعاع

يشترط في مصادر الاشعاع :- ان تكون ذات طيف مستمر كما هي الحال في مصادر الأشعة المستعملة في إمتصاص فوق البنفسجية وتحت الحمراء.

س/ لا تستخدم مصادر الاشعاع ذات طيف مستمرفي المطياف الذري؟

ج/ وذلك بسبب ظهور خطوط الإمتصاص الذري للعينة قيد الفحص على شكل خطوط معتمة ضيقة جداً نصف عرضها $0.01A^{o}$ بحيث لا تزيل إلا جزءا صغيراً من الطاقة الإشعاعية من منطقة الطيف المارة في موحد اللون الإعتيادي ممايسبب صعوبة تمييزها.

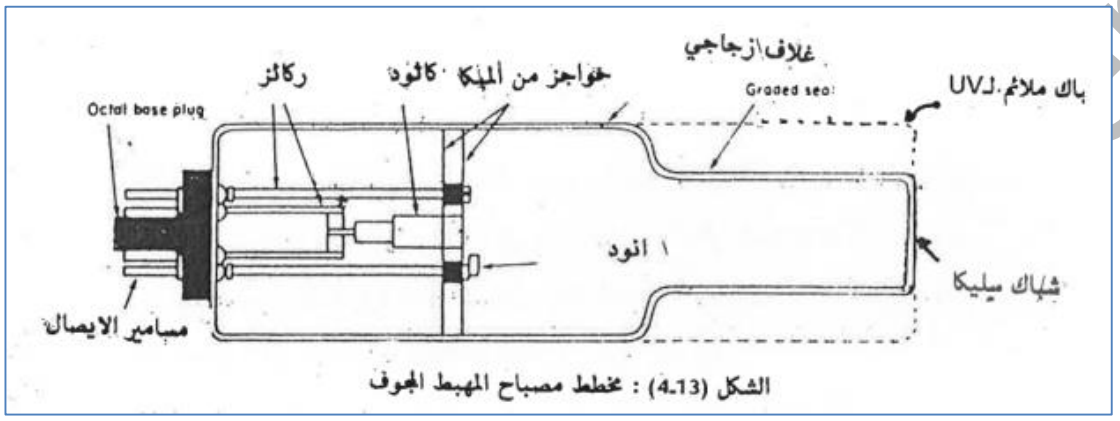


الامتصاص الذري لاشعاع من مصدر مستمر مع موحد اللون. المنحني (a) يمثل حزمة باطوال موجية مارة من موحد اللون. المنحني (b) امتصاص من الصنوف الذرية في اللهب.

وللحصول على نتائج واضحة وجيدة :
يمكن إستعمال موحد لون ذا قابلية عالية لفصل حزمة ضيقة جداً .
وللتغلب على هذه الصعوبات تستعمل في الوقت الحاضر سلسلة من المصادر الإشعاعية التي تعطي خطوط انبعاث حادة لعنصر أو لمجموعة محددة من العناصر :

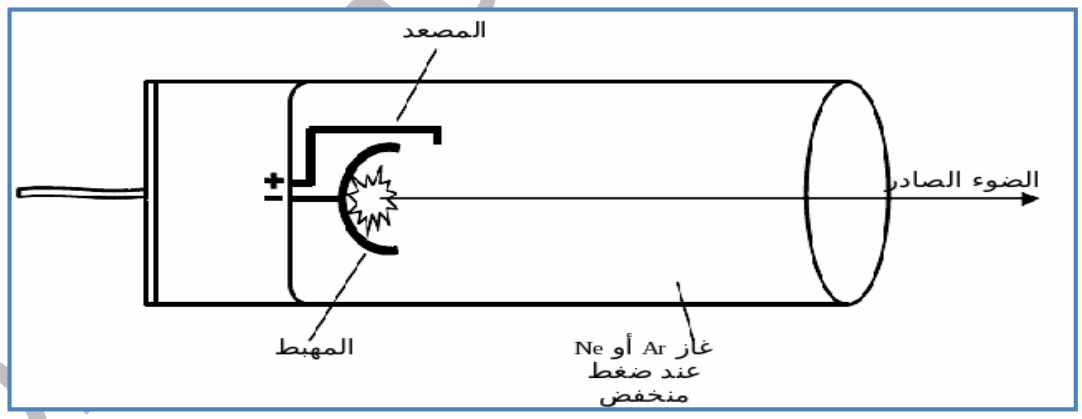
1. كمتوهج تفريغ الكهربائي ذي المهبط المجوف (Hallow-Cathode glow-discharge lamp).
2. مصابيح التفريغ الغازية (Gaseous - discharge lamp) (المصابيح البخارية للصوديوم والزئبق) .

متوهج تفريغ الكهربائي ذي المهبط المجوف (Hallow-Cathode glow-discharge lamp).



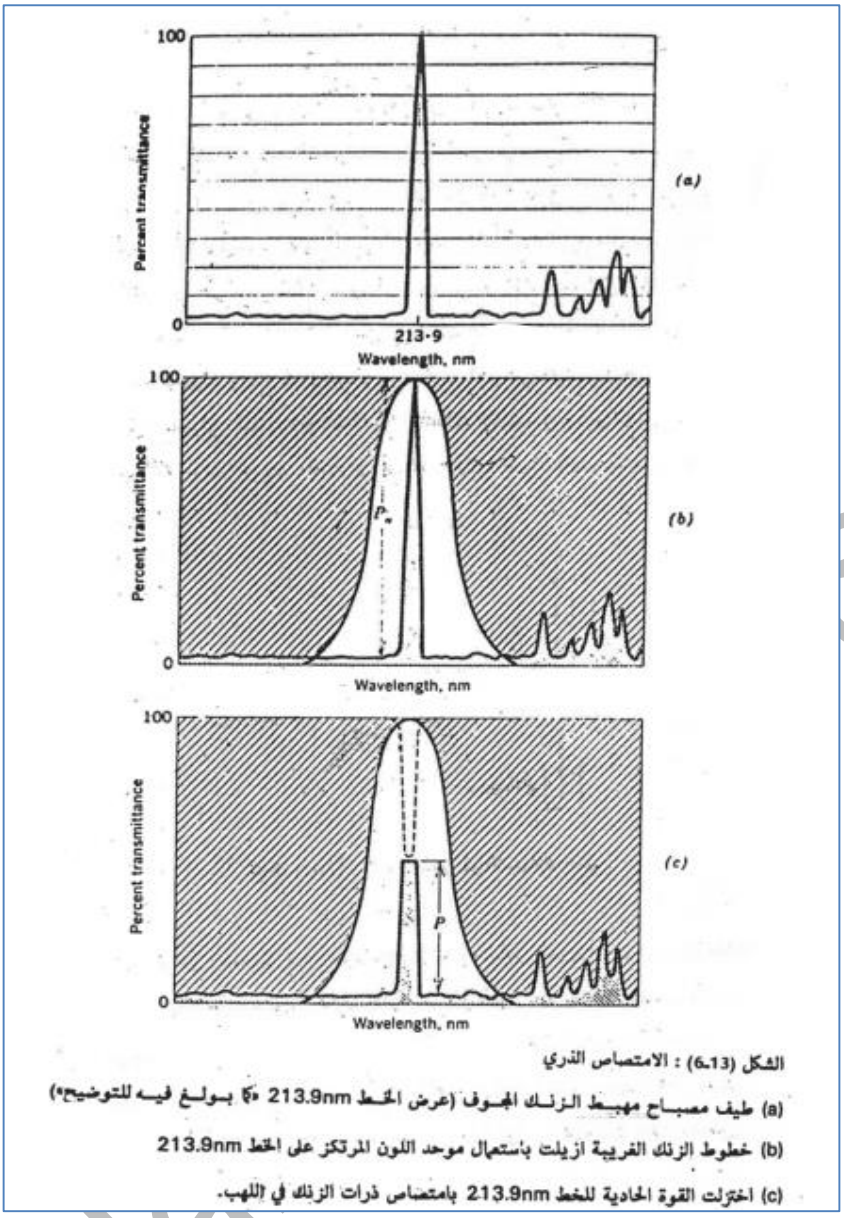
الشكل (4.13) : مخطط مصباح المهبط المجوف

وجد ان مصباح التفريغ الكهربائي ذو المهبط المجوف من انجح هذه المصادر , والمتكون من قطبين لاحدهما شكل الكأس مصنع من العنصر المعني بالحصول على خطوط طيفية (او سبيكة لهذا العنصر) ويمثل المهبط الذي تتصل نهايته بالدائرة الكهربائية . اما القطب الموجب فمصنع من مادة اخرى على شكل سلك .تملأ حجرة المتوهج بأحد الغازات النبيلة (الغاز المستعمل يجب عدم تداخل خطوط طيفه مع خطوط العنصر).



ويسخن بعد مدة قصيرة من تشغيله وعندما يتراوح الجهد المتولد عمليا بين (100-200V) تنبعث الاشعة من التوهج المتولد على المهبط المجوف وهي تحتوي على خطوط عنصر المهبط اضافة للخطوط المنبعثة من الغاز النبيل . وعلى هذا ينبغي ان يتم اختيار الغاز الذي تملأ به الحجرة بحيث ان خطوط طيفه لا تتداخل مع خطوط العنصر.

وبقياس ارتفاع الذروة يمكن ايجاد تركيز العنصر المعني وذلك لان خطوط الانبعاث وخطوط الامتصاص لها انصاف عرض حزمة متساوية تقريبا.



الشكل (6-13) : الامتصاص الذري

(a) طيف مصباح مهبط الزنك المجوف (عرض الخط 213.9nm مكبر بدرجة كبيرة للتوضيح)

(b) خطوط الزنك الغريبة ازيلت باستعمال موحد اللون المرتكز على الخط 213.9nm

(c) اختزلت القوة الحادية للخط 213.9nm بامتصاص ذرات الزنك في اللهب.

ومن المصابيح الاخرى : مصباح التفريغ الغازية (مصباح البخاري للصوديوم والزئبق) . والتي تستخدم في حالة صعوبة تصنيع مصباح مجوف لبعض العناصر . تعطي هذه المصابيح طيفاً خطياً نتيجة لمرور تيار كهربائي خلال ذرات العنصر البخارية .

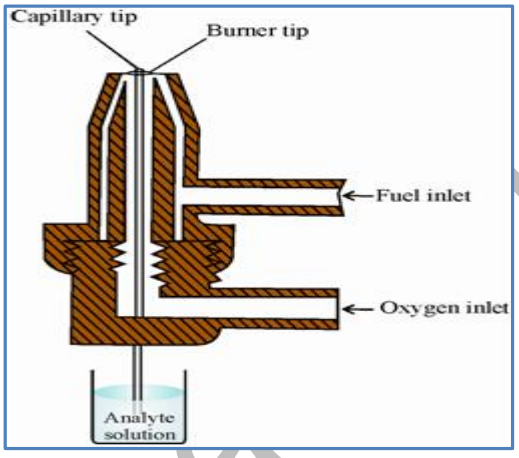
المواقد والمرذاذات Burners and Nebulizers

المرذاذ (Nebulizer): هو الجهاز الذي يقوم بنثر العينة بصورة منتظمة وثابته خلال اللهب وذلك بتحويل العينة السائلة الى قطيرات دقيقة. ان المرذاذ والموقد (Burner) يشكلان وحدة متكاملة .

يوجد نوعان من المرذاذات :-

(1) مرذاذات المواقد (اللهب) وتستخدم في اجهزة الامتصاص والانبعاث والتفلور الذرية .
وهذا يقسم الى :-
A- المرذاذ اللهبي ذو الاستهلاك الكلي (المرذاذ ذو التدفق الدوامي).
B- المرذاذ اللهبي ذو الخلط الجاهز.
(2) المرذاذات عديمة اللهب وتستخدم في اجهزة الامتصاص والتفلور الذرية فقط .

A- المرذاذ اللهبي ذو الاستهلاك الكلي (المرذاذ ذو التدفق الدوامي).
يستخدم بشكل رئيسي لقياس أطياف الأنبعاث الذري ، ويتم مزج الغازات عن طريق الإنتشار عند نهاية المصباح العليا.



ميزاته:

1. **تمركز اللهب في مساحة صغيرة بحيث يمكن توجيه كمية أكبر من الإشعاع على شق المقياس الضوئي للهب مما يجعل إستعماله في دراسة أطياف الإنبعاث الذري مفضلاً وأميناً، حيث لا يحدث إحتراق داخلي.**

عيوبه:

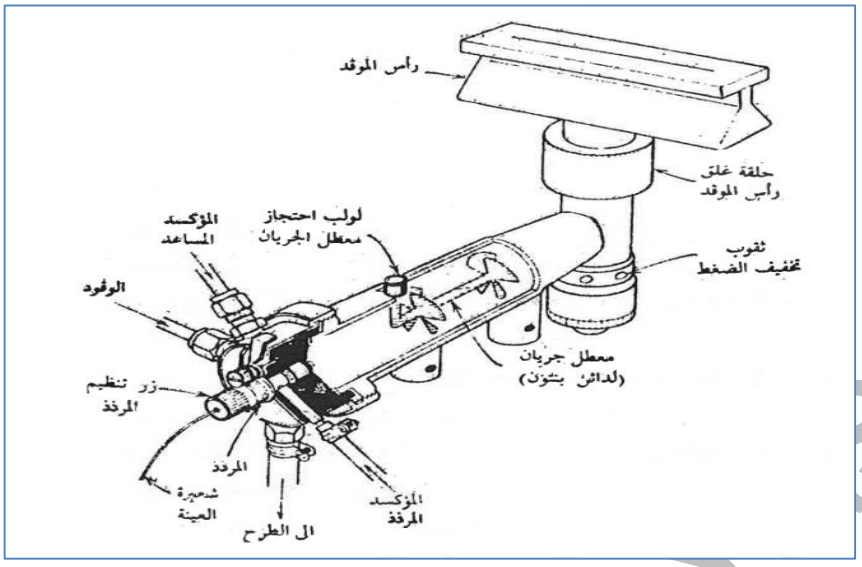
1. **إختلاف حجم القطرات المتدفقة من فوهة المرذاذ ، حيث يصعب الحصول على قطرات صغيرة جداً من محلول العينة في منطقة الإحتراق . فالقطرات الكبيرة نسبياً لا يتم تبخرها بسرعة ، ولذلك لا تسنح الفرصة لتفكك عد أكبر من جزيئات المذاب الى ذراتها الحرة ويزداد بذلك عدد الذرات المثارة .**
2. **كما إن مدى حزمة الضوء الصادرة منه خلال بخار العينة قصير.**

B- المرذاذ اللهبي ذو الخلط الجاهز (Premix Burner)

يحتوي هذا الصنف ن المرذاذات على حجرة تتصل بأنبوب لتوصيل غاز الوقود وآخر لغاز التأكسد أما الأنبوب الثالث فيتصل بالمرذاذ المعني بإدخال العينة المراد فحصها . والمرذاذ

(Dr. Hamsa Hasan)

في هذا النوع أنبوب شعري يغمر احد طرفيه في محلول العينة المراد فحصها. أما طرفه الثاني المحاط بأنبوب آخر لمرور الغاز المؤكسد فيتصل بحجرة الموقد كما موضح في الشكل.



وبهذا يتم تحويل محلول العينة الى رذاذ قطرات صغيرة . ويتم خلط هذا الرذاذ مع غز الوقود والغاز المؤكسد بواسطة سلسلة من المراوح داخل الحجرة . وبذلك يتم حجز القطرات ذات اللحجوم الكبيرة نسبياً ، ثم يضخ الخليط بعد ذلك الى رأس المرذاذ فيتم الإحتراق.

ميزاته:

1. طول مدى الحزمة الشعاعية الصادرة عنه عند مرورها في بخار العينة المراد قياس إمتصاصها الذري.
2. الحزمة الشعاعية الصادرة عنه ذات ثبوتيه عالية مما يسهل قياسات الإجهزة الألكترونية المعتمدة عليها بدون ضوضاء.
3. القطيرات الكبيرة تحتجز داخل الحجرة .

عيوبه:

يلزم مراعاة الحذر عند إستخدامه لأحتمال حدوث إحتراق داخلي داخل حجرة الموقد مما يؤدي إلى إنفجاره.

(2) المرذاذات عديمة اللهب وتستخدم في اجهزة الامتصاص والتفلور الذرية فقط .

بالرغم من شيوع إستخدام المرذاذات اللهبية إلا إن لها بعض المثالب منها :

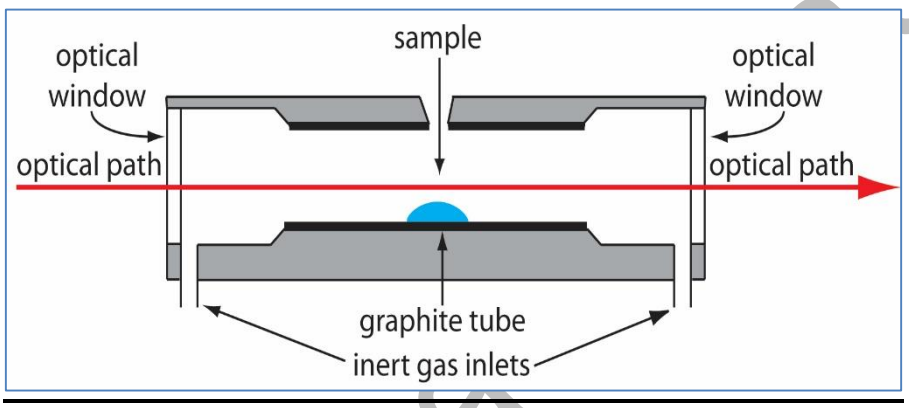
1. إن معظم العينة لا يتذرر أما بسبب إستحالة وصولها إلى اللهب أو كون قطيراتها كبيرة جداً.
2. وإن زمن بقاء الجزء المتذري منها في الممر البصري قليل 10^{-4}sec. أدى ذلك إلى تطوير عدد من أجهزة التذرير عديمة اللهب.

(Dr.Hamsa M.Yaseen)

المرذاذات عديمة اللهب لها حساسية عالية أكبر بحوالي 1000 مرة من مرذاذات اللهب لأن النموذج المطلوب تتم تذريته بوقت قصير ومعدل زمن بقاء الذرات في الممر الضوئي ثانية أو أكثر وهي تلائم النماذج الصغيرة الحجم.

تعتمد معظم المرذاذات عديمة اللهب على مبدأ فرن ماسمان حيث توضع كمية مقاسة من العينة (سائل أو صلب) في أنبوب الفرن الكرافيتي وتسخن بإمرار تيار كهربائي خلال الكرافيت وبثلاث مراحل:

1. تستخدم درجة حرارة أوطأ لأزالة المذيب .
2. ودرجة حرارة أعلى لترميد العينة.
3. ثم تسخن الأنبوبة حتى التوهج لتذرير العينة ويحاط الكرافيت بالنتروجين والأركون لمنع تأكسده.



مخطط لفرن ماسمان

موحدات اللون (Monochromators)

تستخدم المواشير والمحززات وعملها ينصب على عزل الخطوط الممتصة عن بقية الخطوط المنبعثة عن ممصدر الإشعاع .

المكشافات (Detectors)

مثل مكشاف الانابيب الضوئية المضاعفة هي المكشافات الشائعة في المنطقة فوق البنفسجية أما إستخدام الأفلام فهو غير محبب بسبب الأخطاء الناجمة عن التباين في شدة الخطوط الظاهرة عليه.

غازات الوقود والغازات المؤكسدة

يستعمل الاوكسجين والهواء واوكسيد النتروز كغازات مؤكسدة في اللهب . اما غازات الوقود فيمكن استعمال الهيدروجين ,الاستيلين , البروبان ,البيوتان والميثان .

س/ يستعمل خليط الأوكسجين والأستيلين في مرذاذات الإستهلاك الكلي؟

ج/لأعطائها درجة حرارة أعلى لأثارة أكبرعدد ممكن من ذرات العينة قيد الدراسة فتسهل دراسة طيفها الأنبعاثي.

س/ لا يفضل إستعمال خليط الأوكسجين والأستيلين في مواقد الخلط المسبق؟

ج/ وذلك لإحتمال حدوث إنفجارها في حالة حدوث إحتراق داخلي ولذلك يستبدل بالهواء و الأستيلين في مثل هذه المواقد. وويعطي إحتراق اوكسيد النتروز مع الأستيلين درجة حرارة أقل بقليل من إستعمال الأوكسجين والأستيلين وخطورة أقل في إحتمالية أنفجار الموقد.

س/ يستعمل اوكسيد النتروز كغاز مؤكسد في تحليل بعض العناصر مثل الألمنيوم والتيتانيوم واللنثنايدات ؟

ج/ وذلك لإحتمال تكوينها لأكاسيد عالية الثبات عند إستعمال الهواء كمؤكسد مع الأستيلين في اللهب.

التطبيقات التحليلية الكمية

يستند التحليل الكمي في مطيافية الامتصاص الذري على تعيين مقدار الاشعاع الممتص من قبل الانموذج وبالتالي عدد الذرات الماصة الواقعة في مسار الإشعاع. وحيث إن عدد الذرات الفعلي في المذرار غير دقيق ، لذلك يتطلب التعيين الكمي تقنيات عملية من أهمها:

تقنيات العملية للتعيين الكمي :-

A - تحضير منحنيات معايرة.

B- طريقة اضافة القياسي.

A- تحضير منحنيات معايرة.

تحضر سلسلة متدرجة التراكيز من المحاليل القياسية للعنصر المراد تعيينه ويرسم منحني معايرة يبين الامتصاص والتركيز ويؤخذ الجزء الخطي منه ثم تقاس إمتصاص العينة المجهولة التركيز تحت نفس ظروف قياس المحاليل القياسية ويقرأ التركيز في المنحني.

B- طريقة اضافة القياسي.

تستخدم هذه الطريقة شكل واسع في الإمتصاص الذري . حيث يقسم محلول العينة المجهول إلى أقسام (3 على الأقل) يخفف القسم الأول إلى حجم معلوم في قنينة حجمية أما الأقسام الأخرى من عينة المجهول فيضاف لكل منها تراكيز قياسية معلومة من العنصر المطلوب وتخفف الى نفس الحجم الذي خفف اليه القسم الأول. ويقاس إمتصاص المحاليل فإذا كانت هناك علاقة خطية بين الإمتصاص والتركيز فيمكن تطبيق العلاقة التالية بين محلول القسم الخالي من القياسي المضاف وبين محاليل القسم المضاف اليها القياسي (أي واحد منها):

$$A_x = KC_X$$

$$A_T = K(C_s + C_x)$$

(Dr. Hamsa M. Yaseen)

وبدمج المعادلتين :

$$C_x = C_s \frac{A_x}{(A_T - A_x)}$$

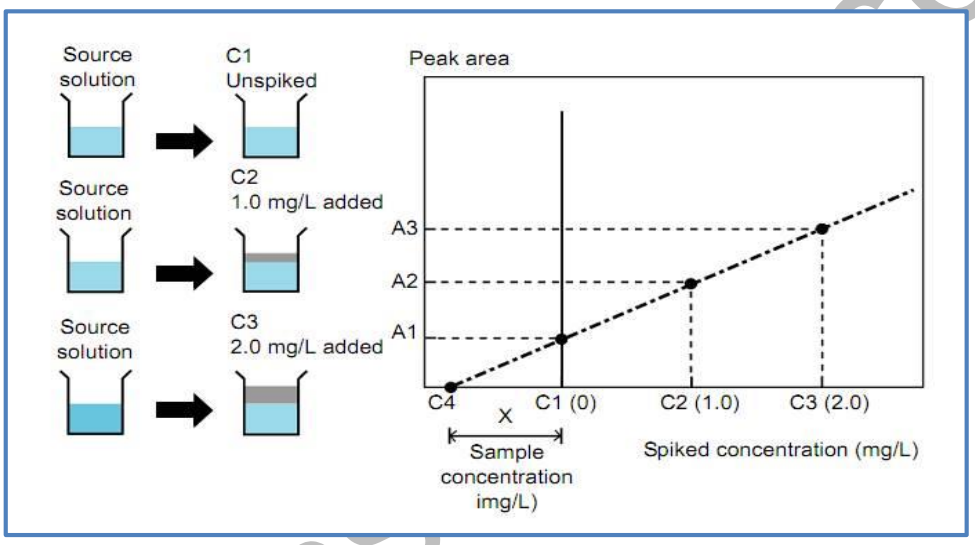
حيث إن :

C_X :هو تركيز المحلول القياسي المخفف

C_s : هو تركيز المحلول القياسي المضاف الى التركيز C_x

A_x and A_T : الإمتصاصان المقاسان .

نرسم العلاقة بين A_T و C_s فيعطي خط مستقيم إمتداده يتقاطع مع محور السينات C_s في نقطة تمثل C_X.



مطيافية الانبعاث

وبعد الدراسات التي قام بها العالمان بنزين وكيرشوف (Bunsen & Kirchhoff) عرف أن العديد من الفلزات تبث طيفاً مميزاً لكل منها بعد إثارتها بطريقه مناسبة . وقد استعملت هذه الظاهرة في التحليل الكمي للعناصر الفلزيه القلوية والقلوية الترابية باستعمال اللهب (مصباح بنزن مثلا) كأسلوب للأثاره . وباستعمال الإثارة الكهربائية القوية بدل اللهب أمكن إثارة وتقدير كل العناصر الفلزية والعديد من العناصر غير الفلزية . وطيف الانبعاث يكون:

1. **بسيطاً لبعض العناصر كالصوديوم والبوتاسيوم حيث يتألف من عدد قليل من الخطوط الطيفية .**
2. **معقداً حيث يتكون من آلاف الخطوط ذات أطوال موجات مختلفة لايمكن تمييزها بالعين المجردة لعناصر أخرى كالحديد واليورانيوم . ويتطلب معرفة تفاصيله إستخدام المنظار الطيفي Spectroscope وفي ضوئه يمكن تشخيص العنص المثار.**

س/تظهر العناصر المختلفة أطياف إنبعاث تتدرج من البسيط الى المعقد ؟؟

ج/وذلك بسبب إختلاف البنى الذرية لذرات العناصر المختلفة بما يعطي لكل عنصر طيفاً يختلف في تفاصيله عن طيف العناصر الأخرى.وهو الأساس الذي اعتمد عليه لتحليل العناصر وصفياً.

أما التحاليل الكميه بهذه الطريقة فتعتمد على العلاقة بين قوة الإشعاع المنبعث عند طول موجة محددة وكمية العنصر الذي نتج عنه هذا الانبعاث. وتتأثر قوة الشعاع المنبعث بالكثير من المتغيرات:

1. درجة حرارة اللهب في المصباح اللهبي أو حرارة قوس الإثارة.
2. وحجم وشكل العينة ونوع المادة التي تصنع منها أقطاب المصدر . لذا فإنه ينبغي تثبيت كل هذه المتغيرات ومقارنة نتائج المادة المراد تعيينها مع نتائج العينات القياسية التي عينت بنفس الجهاز وتحت نفس الظروف .

تتم قياسات طيف مجهول وطيف العينات القياس لنفس المادة تحت نفس الظروف ومن ثم مقارنة الطيفين لمعرفة نسبة المادة مجهولة التركيز ,وتستخدم مرسمة الطيف Spectrograph المزودة بآلة تصوير او اجهزة حساسة جدا لقياس شدة الضوء لهذا الغرض .

اثارة العينات

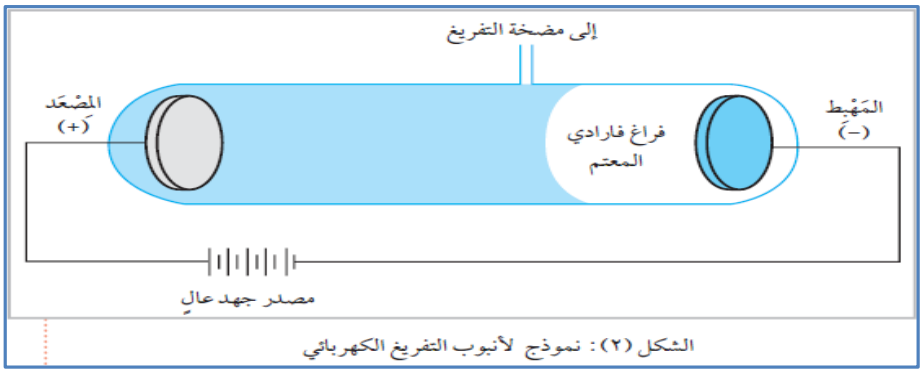
يعتمد اختيار الطريقة المناسبة للاثارة على عدة عوامل هي :

1. ماهية العينة .
2. وحالتها الفيزيائية.
3. بالاضافة الى قدرة مصدر الاثارة على تحويل مادة العينة الى ذرات حرة قبل اثارتها

من اهم طرائق الاثارة واكثرها شيوعا :-

(1) الاثارة بالتفريغ الكهربائي المستخدمة في اثارة المواد الغازية والعنصر السهلة التبخر مثل الزئبق والصوديوم في انابيب التفريغ الزجاجية وتحت ضغط واطئ. يغلق الأنبوب ويربط القطبان اللذان يخترقان طرفيه بمصدر كهربائي ذي جهد معين، حيث يتوهج الغاز داخل الأنبوب نتيجة التفريغ الكهربائي في الأنبوب.

(Dr. Hamsa M. Yaseen)



الشكل (٢) : نموذج لأنبوب التفريغ الكهربائي

(2) الاثارة باللهب تم شرحها سابقا في مطيافية الإمتصاص الذري.

(3) الاثارة بالقوس الكهربائي للتيار المستمر (D.Carc)

1. تتميز هذه الاثارة بانها الاكثر حساسية والاعم استعمالا في التحليلات الوصفية للمعادن ,
2. تتراوح الفولتية اللازمة للحصول على القوس المستمر بين 50الى 300فولت.
3. تتراوح درجة حرارة القوس الكهربائي المتولدة بين 4000-8000 كلفن.
4. وفيه تمر كمية مناسبة من المادة تحت الفحص في القوس فتتحول الى الحالة الغازية بسبب الحرارة العالية.
5. في هذه الطريقة تكون الخطوط الطيفية المنبعثة من العينة صادرة عن ذراتها الحرة المتعادلة اضافة لخطوط قليلة اخرى صادرة عن ذراتها المتأينة .
6. يتطلب الفحص باستخدام القوس الكهربائي المستمر , توفر مولد للتيار المستمر ومقاومة متغيرة وقطبين بينهما فسحة التفريغ التي سيمر خلالها تيار يتراوح بين (1- 30)أمبير .

(4) الاثارة بالقوس الكهربائي ذي التيار المتناوب (A . Carc) (او القدح الكهربائي)

1. يتميز هذا بكونه اكثر ثباتا من قوس التيار المستمر .
2. القدح الكهربائي يتكرر كل نصف دورة في قسم او جزء مختلف من العينة مما يعطي طيفاً ممثلاً لجميع مكونات العينة.
3. للحصول على نتائج جيدة ينبغي ان يتم السيطرة على المسافة بين القطبين والجهد المسلط عليهما وكمية الكهربائية المارة في الدائرة.
4. يلزم احاطة المنظومة بغطاء كامل يمنع تعرض العالمين للخطر.

(5)الاثارة بالشرارة للتيار المتناوب (A. C spark)

1. تمتاز بتوفيرها طاقة اعلى مع بقاء الاقطاب بدرجة حرارية واطئة نسبيا مما توفرها الاثارة بالقوس الكهربائي .

(Dr Hamsa M. Yaseen)

2. كما ان تعرض العينة لطاقة اثارة لمدة اقصر يؤدي الى تبخر جزء قليل مما يساعد في عدم تلفها والحفاظ عليها لمدة اطول اثناء العمل .

(6) الاثارة بالليزر

1. تستخدم كمصدر اثارة ذا طاقة عالية وذلك بتسليط حزمة مركزة من هذه الأشعة على مساحة صغيرة جداً من العينة فتسبب تبخر جزء منها .ويثار البخار حرارياً بواسطة الحرارة الناتجة من اشعة الليزر او بالتفريغ الكهربائي.
2. تتميز بأنها تستعمل في اثارة المواد غير الموصلة كهربائيا والتي يصعب اثارتها بالطرائق الاخرى وتلك المواد التي تحتاج الى درجات حرارية عالية جدا لتبخرها , وكذلك يمكن فحص عينة صغيرة جدا لا يتجاوز قطرها 50 مايكرون .

تحضير الأقطاب وعينات الاثارة:

تعتمد نوعية وأشكال الأقطاب المستخدمة لتوليد القوس الكهربائي والشرارة الكهربائية على :

1. نوعية العينة المراد فحصها.
2. حالتها الفيزيائية والكيميائية.

تحضير العينات المعدنية

فمثلا عند توفر المعدن تصنع الأقطاب المعدنية على شكل قضبان من العينة نفسها عند توفر المعدن ثم تمرر الشرارة او القوس الكهربائي بين القطبين .
أما إذا كانت العينة قليلة ولا تكفي الا لتصنيع قطب واحد عندئذ يصنع القطب الآخر من الكاربون النقي (الكرافيت) أو أية مادة أخرى لا تعطي طيفاً يتداخل مع طيف العينة الناتج.

تحضير العينات غير المعدنية

تحضر العينات المعدنية والتي تكون كمياتها ضئيلة بوضعها على رأس أقطاب من الكرافيت ليكون الناتج بمثابة قطب بعد أن تعامل مع مذيب مناسب . فمثلا تذاب عينة النموذج قيد الفحص بحامض أو مذيب ملائم وتوضع عدة قطرات من المحلول في حفرة على رأس قطب الكرافيت-يبخر بعدها المذيب عن طريق تسخين القطب في فرن كهربائي. ويثبت هذا القطب كقطب سفلي (يوصل كقطب موجب) ويقابله من الأعلى قطب اخر مصنوع من الكرافيت أيضاً مدبب الرأس (يوصل كقب سالب) ثم يمرر القوس أو الشرارة لأثارة العينة.

كما توجد طريقة أخرى لإثارة العينات التي حضرت بشكل محلول بوضع محلول العينة في فجوة عميقة في قطب الكرافيت نهايته مسامية تسمح بمرور محلول العينة تدريجياً ليدخل في حيز القوس الكهربائي.

(Dr.Hamsa M. Yaseen)

ويمكن إثارة العينة أن كانت على هيئة مسحوق بخلطها بمسحوق من الكرافيت النقي كيما تصبح موصلة للتيار الكهربائي . يوضع بعدها الخليط في حفرة على رأس قطب من الكرافيت لتكون قطباً سفلياً يضمن عدم سقوط الخليط .

س/ لماذا تستعمل مادة الكرافيت في صناعة الاقطاب ؟

ج/

1. وذلك لسهولة تصنيع الاقطاب منها.
2. ولقابليتها على تحمل درجات الحرارة العالية دون ان تتسامي او تذوب .
3. ولكونها موصلة جيدة للكهربائية.
4. ولا تعطي خطوطا طيفية تتداخل مع طيف العينة تحت الاختبار .

ولتجاوز تفاعل الكربون الساخن مع نتروجين الهواء وتكوين غاز السيانوجين C_2N_2 والذي يعطي عند اثارته طيفاً حزمياً يتداخل مع طيف العينة يمرر غاز خامل يحيط بالأقطاب ويمنعها من ملامسة مكونات الهواء وتفاعلها معها إضافة الى قيامه بتبريد الاقطاب.

تمييز الخوط الطيفية

يتم تحديد الأطوال الموجية لخطوط طيف الإنبعاث للعينة بصورة دقيقة ومقارنتها مع جداول تحتوي على معلومات مفصلة لأطياف إنبعاث العناصر في حالتها الذرية النقية وذلك للتعرف على مكونات العينة.
وتعتبر مقارنة طيف العينة مع طيف العناصر التي يحتمل وجودها في العينة مصورة في في مرسمة الطيف Spectrograph هي الطريقة المفضلة في تشخيص العناصر.

التحليل الكمي بواسطة طيف الإنبعاث

تقاس نسبة وجود عنصر من العناصر في عينة ما ، بعد تصوير عينة قياس للعنصر على نفس اللوح الفوتوغرافي الذي صور عليه طيف العينة مجهولة التركيز وتحت نفس الظروف من حيث الحالة:

1. الفيزيائية والكيميائية للعينة
2. وشكل القطاب المستخدمة
3. وطريقة الإثارة
4. ودرجة الحرارة
5. ومدة تعرض لوح التصوير وتحميضه
6. ونوعية المذيب المستعمل للعينة.

(Dr. Hamsa M. Yaseen)

ويتم تحديد هذه النسبة ومعرفتها بمقارنة الكثافة البصرية Optical density لخطوط العنصر في العينة المجهولة مع خطوط العنصر في العينة القياس. ويستعمل لهذا الغرض جهاز مقياس كثافة الصورة Densitometer.

راسم طيف الإنبعاث An Emission Spectrograph

هناك أنواع متعددة من راسم الطيف تختلف عن بعضها الآخر بإختلاف الأجزاء العدسية التي يتكون منها موحد اللون Monochromater المستخدم فيها والذي يقوم بتفريق أشعة الطيف الى أطوالها الموجية.فبعض موحدات اللون تستخدم الموشور، في حين تستخدم أنواعاً أخرى المحزز. وفي كلا النوعين تستخدم فتحة ضيقة أو شق (Slit) لدخول الحزمة الضوئية وعدسات ومرايا لتوجيهها،على أن تكون جميع هذه الأجزاء العدسية شفافة تسمح لأشعة الطيف بالمرور من خلالها.

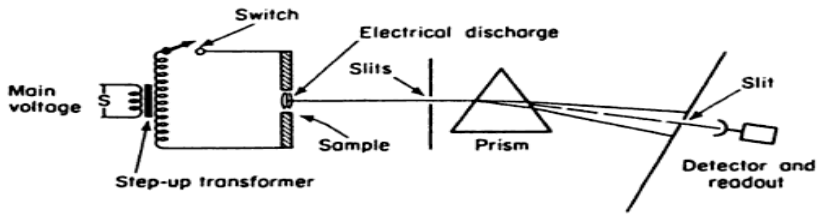


Figure 5.3 Schematic diagram of an emission spectrograph. Lenses are not included in the diagram.

يعمل راسم الطيف على النحو الآتي:

يعمل المصدر الكهربائي على توليد تفريغ كهربائي مستقر وثابت بين القطبين اللذين يسمى أحدهما بالقطب Electrode والآخر بالقطب المعاكس Counter Electrode . يوضع النموذج في القطب ويعرضالى تفريغ كهربائي فيتحول الى بخار يعقب ذلك اثارته. يبعث النموذج المثار بدوره اشعاعت تمر الى موحد اللون من خلال الشق (Slit) فيقوم المنشور أو المحزز بتفريقها الى أطوالها الموجية لتسقط بعد ذلك على المكشاف . والمكشاف المستخدم هولوح التصوير الفوتوغرافي.
يتم تحضير الواح التصوير الفوتوغرافي من مستحلب جيلاتيني يحتوي على بلورات لهاليدات الفضة وبسمك متجانس. وبطرقة نحضير هذه الألواح ومدة تعلرضها للأشعة ودلرجة الحرارة وطريقة التحميض أث كبير في الحصول على نتائج تحليلية جيدة.

المقياس الضوئى للانبعاث باللهب (مطيافية اللهب)

تعتمد هذه الطريقة على الظواهر الفيزيائية والكيميائية للعناصر التي يمكن الحصول عليها بواسطة اللهب بأستخدامه كمصدر فعال للاثارة للحصول على خطوط الانبعاث لذرات العناصر .

اذا كانت طاقة اللهب متوفرة بالكمية اللازمة لإثارة ذرة الفلز , فأن ذرة الفلز ستكسبها لترتفع مثارة الى مستوى طاقة اعلى . مثال على ذلك هو اثارة ذرة الصوديوم :

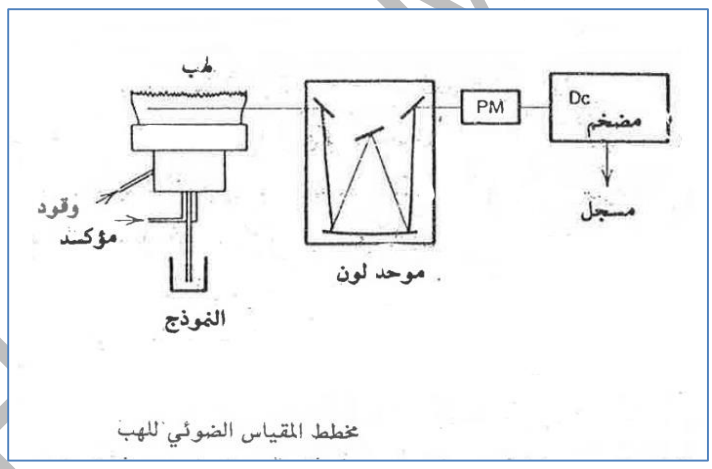
$$Na^{\circ} + E \longrightarrow Na^{\circ *}$$

وتعقب عملية الاثارة عملية انبعاث لهذه الطاقة الممتصة بشكل اشعة ذات خواص مميزة للذرة الباعثة لها :

$$Na^{\circ *} \longrightarrow Na^{\circ} + h\nu$$

وعمليا فأن اللهب بالدرجة الحرارية الكافية لتفكك ملح الفلز الى ذراته الحرة , يتسبب في رفع عدد قليل من ذرات الفلز الى مستوى الاثارة. اما القسم الاعظم لهذه الذرات فتبقى في حالة الهمود وسرعان ما تعود الذرات المثارة الى حالة الهمود محررة او باعثة فوتونات ذات اطوال مميزة يمكن تشخيصها وقياسها بواسطة المقياس الضوئي باللهب .

ان مكونات الجهاز الاساسية هي :- المصدر – موحد اللون – المكشاف – المسجل

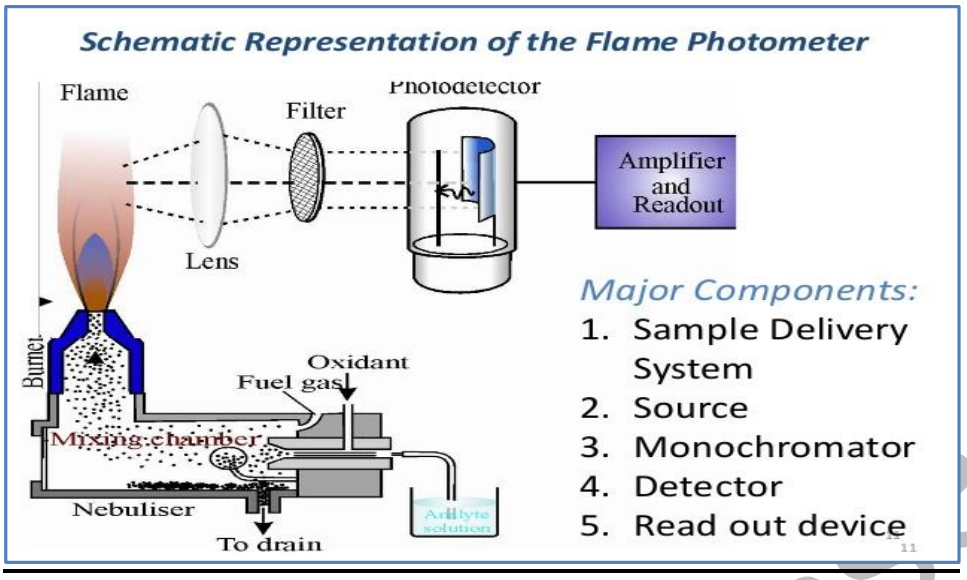


مخطط المقياس الضوئي للهب

يستخدم مطيافية اللهب في :- الطب –الزراعة الصناعة – التلوث لتحليل مجموعة من العناصر مثل الليثيوم والصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم والسترنتيوم و الباريوم .

يستبدل موحد اللون في بعضها بمرشح (Filter) لتوحيد الحزمة , ودائرة قياس ضوئية بسيطة تتألف من خلية فولتائية لتحويل الاشعة الى تيار كهروضوئي وتربط هذه رأسا بكلفانوميتر لقياس هذا التيار وهذه يتم تمييز خطوط الانبعاث ومنها معرفة العناصر التي تحتويها العينة ،حيث يتسبب ادخالها في مصباح اللهب في اثارتها .

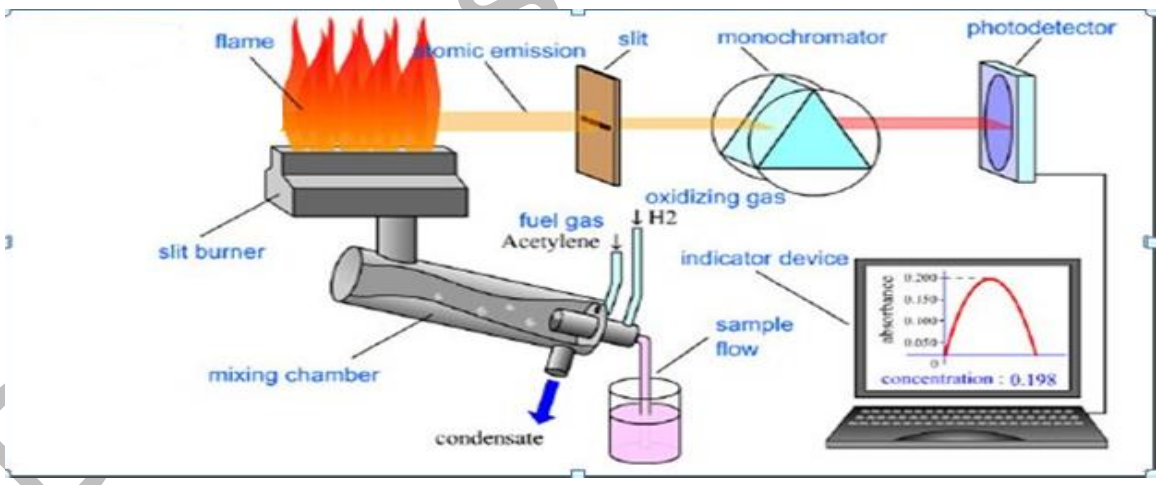
(Dr. H. M. Yaseen)



مثل هذه الأجهزة تكون رخيصة الثمن لكنها موفية لأغلاض تحليلية محدودة وعندما لتتطلب دقة عالية في النتائج.

أما القسم الآخر منها فيستخدم موحد اللون لتفريق حزمة الأشعة المنبعثة من العينة المفحوصة , تحول الأشعة الخارجة من موحد اللون الى تيار كهروضوئي . ويضخم هذا التيار بواسطة أنبوبة المضاعف الضوئي، حيث يسجل مسجل الطيف الإنبعاثي للعينة المثارة بإستخدام مصباح لهب مثل مصباح الإستهلاك الكلي .

*** يمكن معرفة العناصر التي تحتويها المادة من تمييز خطوط الطيف , ومن شدة هذه الخطوط يمكن معرفة كميتها .



اهم العوامل المؤثرة على طيف الانبعاث

1. **تأثير المذيب على شدة الانبعاث :-**

يفضل اذابة العينة المراد فحصها باللهب بمادة عضوية او مزيج من مادة عضوية والماء بدلا من الماء اذا كانت غير ذائبة بالمذيبات العضوية . فالمواد المذابة بمذيب عضوي تعطي شدة انبعاث افضل مما لو كانت مذابة في الماء وذلك للأسباب الآتية:

- لان الماء يتسبب في خفض درجة حرارة اللهب بحوالي (200-300)°م . أما تأثير المذيبا العضوية على حرارة الموقد فيكون معكوس مما يجعل زيادة معدل كمية محلول العينة المذابة بمذيب عضوي الداخلة الى اللهب ممكناً.
- تكون قطيرات الرش في حالة إستعمال المذيب العضوي اصغر من القطيرات التي يكون الماء مذيباً فيها.
- تستعمل المذيبات العضوية عند استخلاص المعقدات العضوية الفلزية من محاليلها وعند رشها على اللهب يتم احتراق المادة العضوية تاركة ذرات الفلز بشكل حر , اما عند استعمال الماء فانه يكون جدارا من ابخرته او من هيدروكسيده حول ذرات الفلز .

2. تأثير الامتصاص الذاتي

بعودة الذرات المثارة الى حالة استقرارها تنبعث منها طاقة على شكل فوتونات يحتمل ان تعترضها ذرات نفس العنصر في هالة الهمود وتمتص جزءا منها قبل وصولها الى المكشاف مما يسبب نقصان قي شدة الطيف الانبعاثي .

3. تأثير التأين

عند استعمال الاوكسجين كغاز مؤكسد في توليد اللهب يجوز ان تكون الحرارة المتولدة من اللهب كافية لتأين ذرات العينة المفحوصة مما يسبب قلة في وفرة الذرات الحرة بحالتها الهامدة في اللهب وبالتالي يقلل عدد الذرات المعدة للاثارة في دراسة الاطياف الانبعاثية فتضعف شدة طيف الانبعاث الذري مما يؤدي الى عدم دقة القياسات .لهذا يضاف عنصر اخر مع العينة المراد فحصها له قابلية تأين عالية لزيادة عدد الالكترونات الحرة في اللهب لتقلل عدد الذرات المتأينة من ذرات العينة تحت الفحص .

س/ يضاف عنصر اخر مع العينة المراد فحصها بإستخدام مطيافية الإنبعاث الذري وله قابلية تأين عالية؟

4. تداخل الايونات السالبة

س/يجب عدم تجاوز تركيز الحوامض (0.1) مولاري عند قياس طيف الانبعاث او الامتصاص الذري

ج/ وذلك لان تجاوز هذا التركيز يسبب نقص في شدة الطيف كنتيجة لسرعة تبلور ملح الفلز عند وصوله الى اللهب مما يجعل تبخره بصورة كاملة اصعب .مثل H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 .

(Dr. Hamsa M. Yaseen)