

تقنية مختبرات كيميائية

طرق التحليل الطيفي

٢٦٢ كيم



الحمد لله وحده، والصلاة والسلام على من لا نبي بعده، محمد وعلى آله وصحبه، وبعد:

تسعى المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني لتأهيل الكوادر الوطنية المدربة القادرة على شغل الوظائف التقنية والفنية والمهنية المتوفرة في سوق العمل، ويأتي هذا الاهتمام نتيجة للتوجهات السديدة من لدن قادة هذا الوطن التي تصب في مجملها نحو إيجاد وطن متكامل يعتمد ذاتياً على موارده وعلى قوة شبابه المسلح بالعلم والإيمان من أجل الاستمرار قدماً في دفع عجلة التقدم التتموي: لتصل بعون الله تعالى لمصاف الدول المتقدمة صناعياً.

وقد خطت الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج خطوة إيجابية تتفق مع التجارب الدولية المتقدمة في بناء البرامج التدريبية، وفق أساليب علمية حديثة تحاكي متطلبات سوق العمل بكافة تخصصاته لتلبي متطلباته، وقد تمثلت هذه الخطوة في مشروع إعداد المعايير المهنية الوطنية الذي يمثل الركيزة الأساسية في بناء البرامج التدريبية، إذ تعتمد المعايير في بنائها على تشكيل لجان تخصصية تمثل سوق العمل والمؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني بحيث تتوافق الرؤية العلمية مع الواقع العملي الذي تفرضه متطلبات سوق العمل، لتخرج هذه اللجان في النهاية بنظرة متكاملة لبرنامج تدريبي أكثر التصاقاً بسوق العمل، وأكثر واقعية في تحقيق متطلباته الأساسية.

وتتناول هذه الحقيبة التدريبية " طرق التحليل الطيفي " لمتدربي قسم " تقنية مختبرات كيميائية" للكليات التقنية موضوعات حيوية تتناول كيفية اكتساب المهارات اللازمة لهذا التخصص.

والإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج وهي تضع بين يديك هذه الحقيبة التدريبية تأمل من الله عز وجل أن تسهم بشكل مباشر في تأصيل المهارات الضرورية اللازمة، بأسلوب مبسط يخلو من التعقيد، وبالاستعانة بالتطبيقات والأشكال التي تدعم عملية اكتساب هذه المهارات.

والله نسأل أن يوفق القائمين على إعدادها والمستفيدين منها لما يحبه ويرضاه: إنه سميع مجيب الدعاء.

الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج



طرق التحليل الطيفي

مدخل إلى طرق التحليل الطيفي

الجدارة:

معرفة المبادئ الأساسية مثل الأشعة الإلكترونية ومغناطيسية وخصائصها التي تعتمد عليها طرق التحليل الطيفي:

الاهداف:

١. معرفة الأشعة الإلكترونية ومغناطيسية.
٢. وصف هذه الأشعة بكونها نوع من أنواع الطاقة.
٣. التمييز بين خصائص الأشعة الإلكترونية ومغناطيسية.
٤. وصف طبيعة طيف الذره والجزئي.
٥. تحديد الطرق المختلفة المعتمدة على امتصاص الأشعة بواسطة الذرات أو الجزيئات.

مستوى الاداء المطلوب:

أن يصل المتدرب الى اتقان هذه الجدارة بنسبة ٩٥%.

الوقت المتوقع:

٣ ساعات.

الوسائل المساعدة:

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

متطلبات الجدارة:

اجتياز جميع الحقائب السابقة.

مدخل إلى طرق التحليل الطيفي

تهدف هذه الوحدة إلى تقديم المبادئ الأساسية التي تعتمد عليها طرق التحليل الطيفي كما سيشمل على عرض مختصر لأهم أنواع هذه الطرق وأبرز المصطلحات والوحدات المستخدمة. وأما تناول طرق التحليل الطيفي بالتفصيل كل على حدة فسيتم عرض ذلك في الوحدات اللاحقة لهذا الفصل.

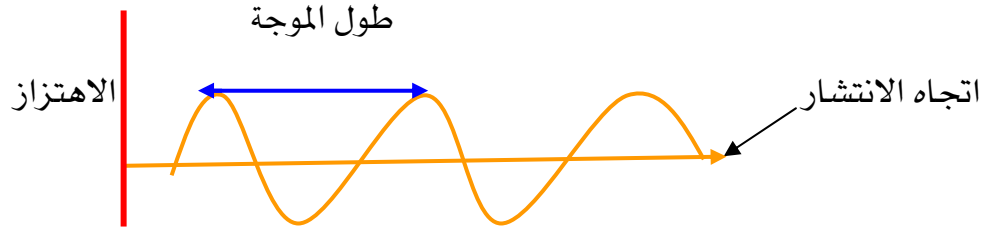
الطيف:

طرق التحليل الكيميائية متنوعة وكثيرة وتحتاج للعديد من الكتب لتغطيتها، وفي هذه الحقيبة التدريبية سنتناول فقط طرق التحليل الطيفية فما المقصود بكلمة الطيفية؟ يُطلق 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 تحليلها إلى مكوناتها من الأطوال الموجية المختلفة، ولو عدنا إلى طرق التحليل فإن ما سنتناوله هذا الوحدة هو طرق التحليل الطيفية أي طرق التحليل المعتمدة على الأشعة بأنواعها المختلفة.

الأشعة الإلكترونية مغناطيسية: -

الأشعة هي نوع من أنواع الطاقة التي تنتقل عبر الفضاء ووصفها بكونها نوع من أنواع الطاقة لما تحمله من طاقة تؤثر في الأجسام التي تتفاعل معها، فمثلاً الأشعة فوق البنفسجية عندما يتعرض لها الجلد فإنها تؤدي إلى سرطان الجلد، والأشعة تحت الحمراء يستفاد منها في أجهزة التحكم عن بعد وأشعة الشمس يستفاد منها في العديد من التطبيقات المعتمدة على الطاقة الشمسية.

خصائص الأشعة الإلكترونية مغناطيسية يمكن وصفها بالنظر إليها على اعتبار أنها موجات والموجات لها العديد من الخصائص مثل الطول الموجي و التردد و السرعة و السعة، هذه الموجات تمتاز بكونها لا تحتاج لوسط لكي تنتقل من خلاله حيث يمكن للأشعة أن تنتقل عبر الفراغ بخلاف الصوت مثلاً، والذي يوصف بأنه عبارة عن موجات و يحتاج إلى وسط لانتقاله، ومن المهم الإشارة هنا إلى أن وصف الأشعة بالموجات قد لا يفسر ظواهر مهمة مثل الامتصاص والانبعث، ولذا فتوصف الأشعة في مثل هذه الظواهر بكونها تحمل خصائص الجسيمات، فالأشعة هنا عبارة عن حزم من الطاقة المنفصلة يطلق عليها الفوتونات ولكل فوتون طاقة تتناسب طردياً مع تردد الأشعة.



شكل رقم (١) يبين الحركة الموجية للأشعة الكهرومغناطيسية

خصائص الأشعة:

يمكن وصف الأشعة باستخدام الطول الموجي wavelength وهو مسافة دورة واحدة أو المسافة بين قمتين أو قاعين متتاليين كما يتضح من الشكل رقم (١)، كما يمكن وصف الأشعة بالتردد frequency وهو عدد الدورات التي تمر في نقطة معينة خلال وقت محدد، والعدد الموجي wavenumber هو مقلوب الطول الموجي بوحدات السنتيمتر 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 ($3 \times 10^{10} \text{ cm/s}$)

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

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

تتنوع الوحدات المستخدمة للأطوال الموجية لمناطق الطيف المختلفة من وحدة الأنجستروم

($\text{Å} = 10^{-10} \text{ m}$) لمنطقة الأشعة السينية x-ray إلى وحدة الأمتار لمنطقة الراديو.

$$1.0 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-4} \mu\text{m} = 10^{-1} \text{ nm}$$

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 $(6.63 \times 10^{-34} \text{ J-s})$ وبالتعويض عن التردد بالطول الموجي والعدد الموجي فإننا نحصل على:

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

الطيف الالكترومغناطيسي؛

طيف الأشعة الالكترومغناطيسية يتألف من أشعة ذات أطوال موجية وطاقة مختلفة فمثلاً فوتون أشعة فوق بنفسجية طول موجته $(\lambda = 10^{-7} \text{ m})$ يبلغ تقريباً 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 الشكل رقم (٢) المناطق الرئيسية من الطيف التي سنتطرق لها في هذه الحقيبة التدريبية هي المنطقة فوق البنفسجية و المنطقة المرئية و المنطقة تحت الحمراء.

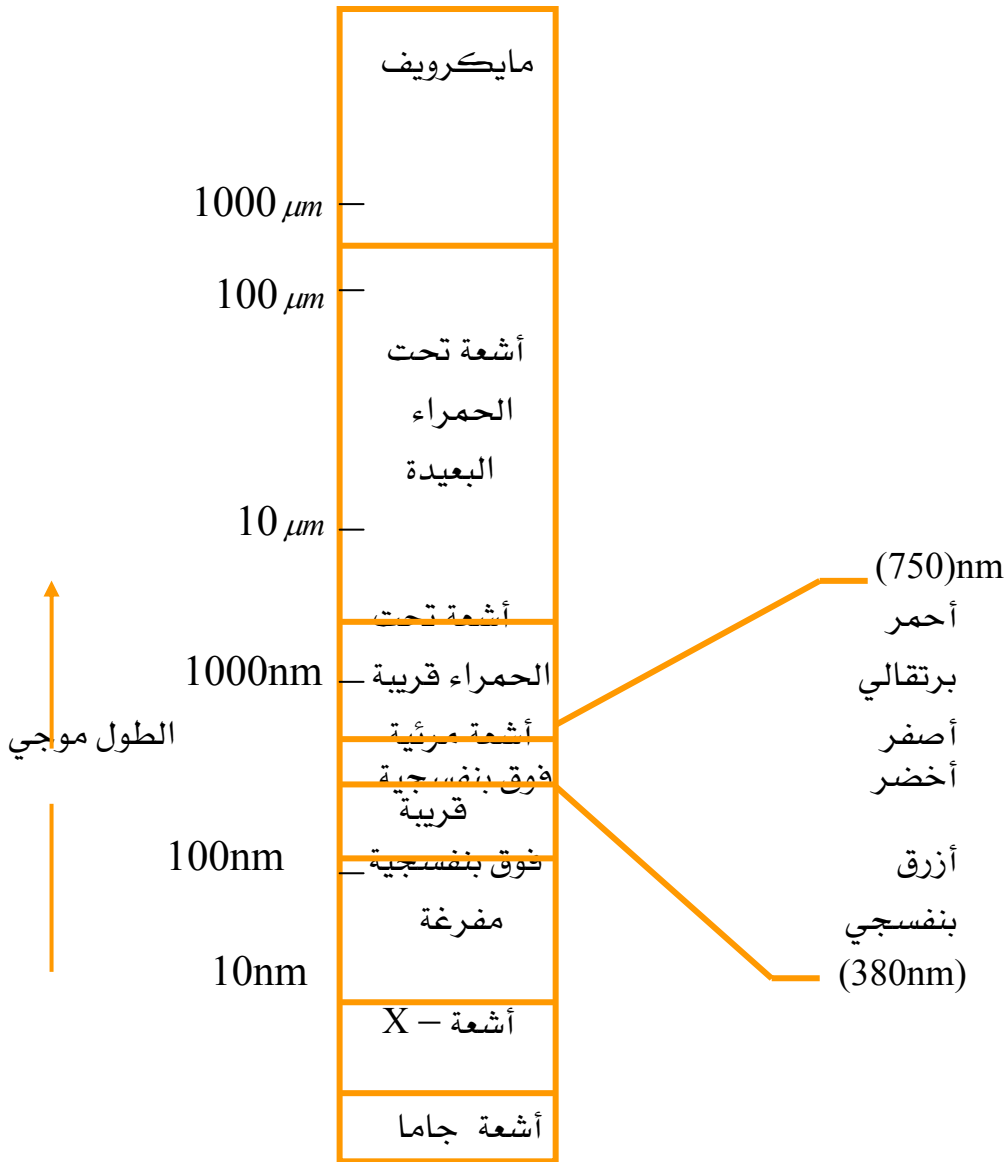
المنطقة فوق البنفسجية ultraviolet region تمتد تقريباً من $(10-380 \text{ nm})$ وتنقسم إلى منطقتين، فوق بنفسجية بعيدة $(10-200 \text{ nm})$ ومنطقة قريبة $(200-380 \text{ nm})$ المنطقة البعيدة تستخدم في التحليل عندما يكون الجهاز مفرغاً من الهواء وذلك لكون الهواء يمتص في هذه المنطقة، لذا فإن تطبيقاتها التحليلية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

المنطقة المرئية هي المنطقة التي تشمل الأشعة ذات الأطوال الموجية المحصوره بين $(380-780 \text{ nm})$.

وسميت بالمرئية لكون الأشعة تُرى بالعين المجردة وذلك لأن هذه الأشعة ملونه.

المنطقة تحت الحمراء تمتد من $(0.78 \mu\text{m} \text{ } 300 \mu\text{m})$ ، والجزء الأكثر استخداماً هو المجال من

$2.5-15 \mu\text{m}$ ويطلق عليه الأشعة تحت الحمراء المتوسطة.



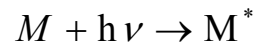
شكل رقم (٢) يوضح طيف الأشعة الالكترومغناطيسية

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 ، المحاليل الملونة مثل محلول برمنجات البوتاسيوم البنفسجي يُنظر إليها على أنها أنفذت من الضوء المرئي جميع الأشعة عدا تلك التي امتصتها ، فمحلول برمنجات البوتاسيوم أنفذ الأشعة المرئية عدا اللون الأخضر ولذا فإن لون المحلول بنفسجي أي امتص اللون الأخضر،

بالفعل فإن أعلى قيمة امتصاص لمحلول برمنجات 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 الاستقرار 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 طاقة الاستقرار وأحد مستويات الطاقة الأعلى. طاقة الفوتون الممتصة تتسبب في نقل الإلكترون الموجود في مستوى طاقة الاستقرار إلى مستوى طاقة أعلى ويسمى بمستوى الاثارة وتوصف الذرة أو الجزيء بأنه في حالة الاثارة.

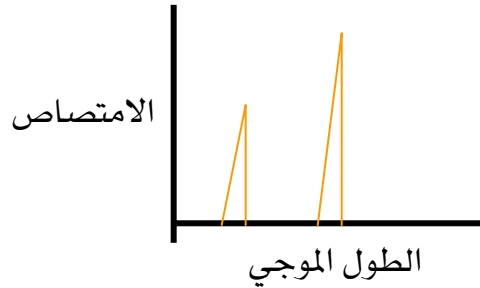


وبعد فتره وجيزة تصل إلى 10^{-9} - 10^{-6} s فإن الذرة أو الجزيء المثار يعود لحالة الاستقرار مرة أخرى بعودة الإلكترون لمداره السفلي (مستوى طاقة الإستقرار)، ويفقد الجزيء أو الذرة الطاقة التي اكتسبتها إما بإطلاق أشعة مساوية لتلك التي امتصتها وتسمى في هذه الحالة بالتألق (**fluorescence**) أو تفقد الطاقة على شكل اصطدام بالذرات أو الجزيئات المجاورة مما ينتج عنه ارتفاع طفيف في درجة الحرارة. $M^* \rightarrow M + h\nu$

ومما سبق فإن عملية الامتصاص هي العملية التي تُسَلط فيها الأشعة على المادة ويتم دراسة ما تم امتصاصه منها فقط، وعندما يتم قياس امتصاص الأشعة مقابل الطول الموجي لمحلول معين فإننا نحصل على طيف الامتصاص **absorption spectrum**، كما هو موضح في الأمثلة التالية:

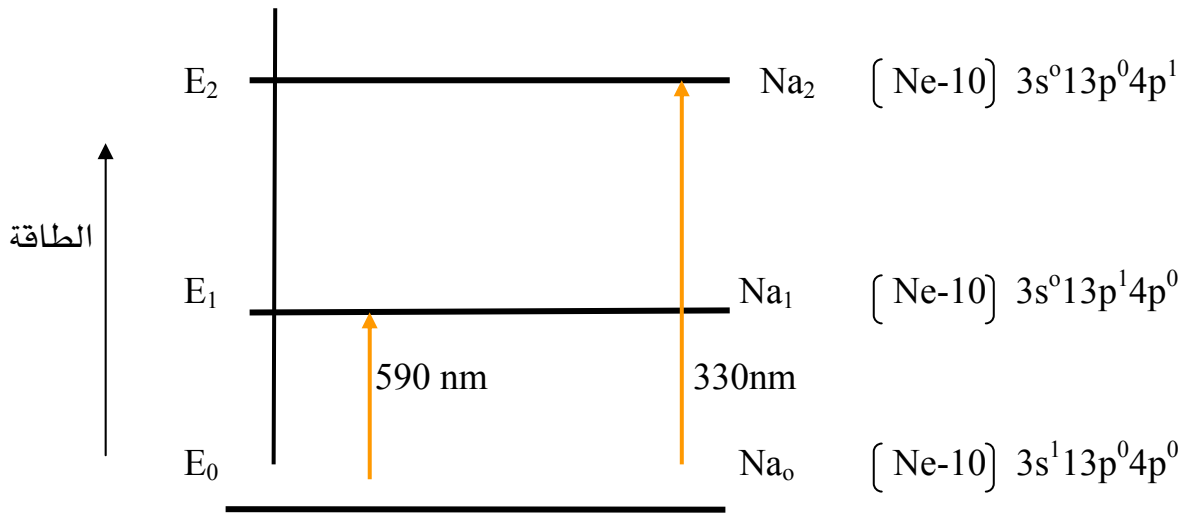
الطيف الذري:

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



شكل رقم (٣) يوضح طيف الصوديوم

فمثلاً الشكل رقم (٣) يمثل طيف امتصاص الصوديوم في "الحالة الغازية (ذرات)"، حيث أن المحور الصادي يمثل الامتصاص بينما المحور السيني يمثل الطول الموجي. ولمناقشة طيف امتصاص الصوديوم يحسن أن نشير إلى مخطط مستوى الطاقة لذرة الصوديوم كما في الشكل رقم (٤) والذي يوضح طول الأشعة المطلوبة لاثارة أو انتقال الإلكترون من مستوى الطاقة السفلي إلى مستويات الطاقة العليا.



شكل رقم (٤) يوضح مخطط مستوى الطاقة لذرة الصوديوم

وعليه فيمكن أن نسجل الملاحظات التالية:

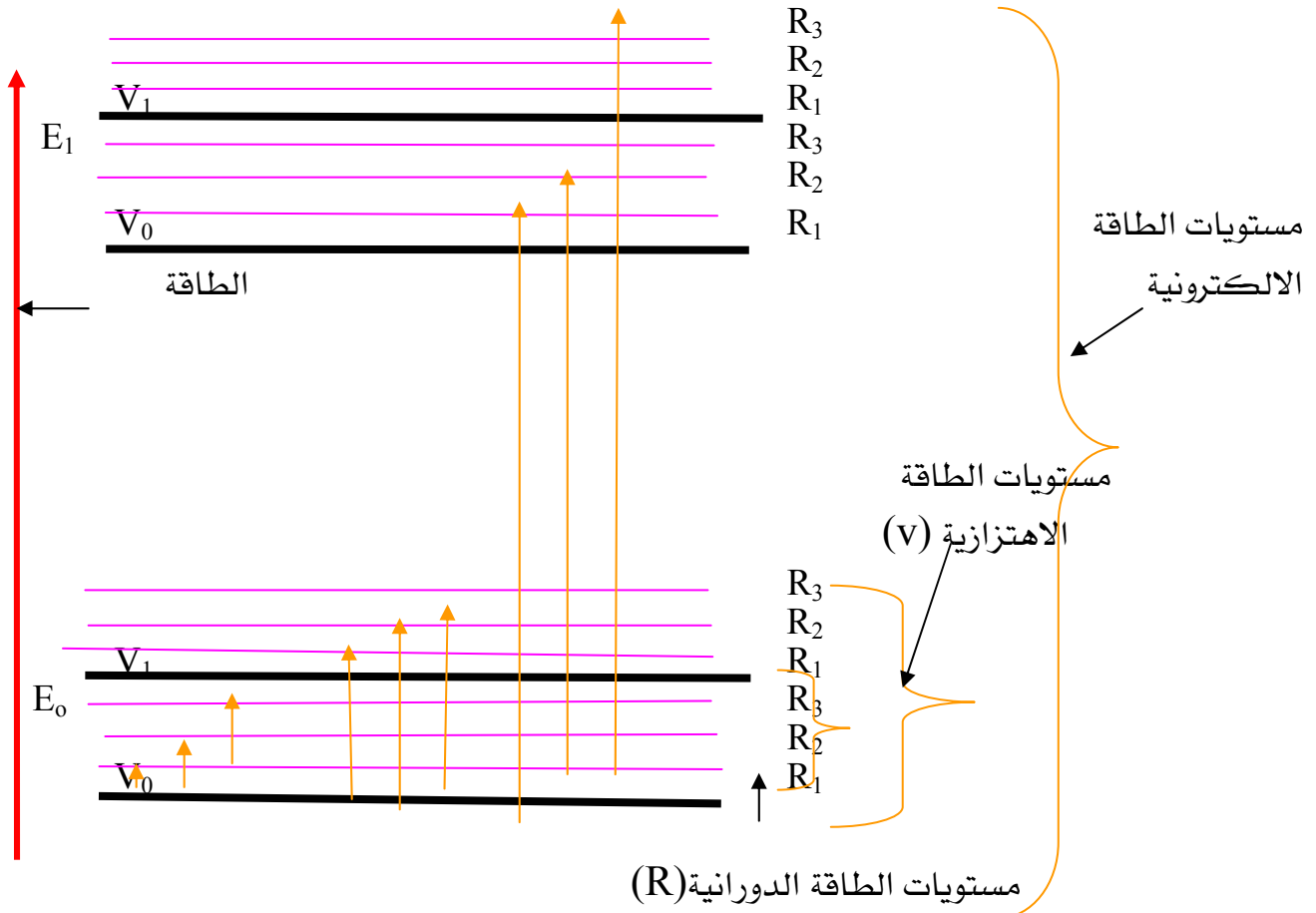
١. خطوط الامتصاص تقع عند 590 nm و 330nm .

٢. الانتقال من مدار 3s إلى 4p يحتاج إلى طاقة عالية مقارنة بـ 3p، لذا فإن الشعاع لا بد أن تكون طاقته عالية مقارنة بالانتقال الآخر (330 nm أعلى في الطاقة من 590nm)

٣. قيمة الامتصاص (على المحور الصادي) اعلى للشعاع 540nm وهذا يعني أن احتمالية الانتقال أسهل ولذا فكمية الانتقال في ذرات الصوديوم للمدار $3p$ أكبر منها للمدار الآخر.
٤. طيف الامتصاص يحوي على خطوط محددة وذلك لكون احتمالات الانتقال في الذرة محددة.

الطيف الجزيئي:

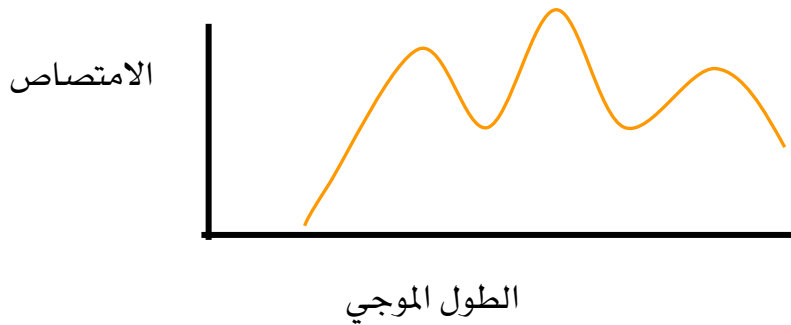
سبقت الإشارة إلى أن الذرة تحوي مستويات طاقة إلكترونية فقط. ولأن الجزيء عبارة عن مجموعة من الذرات مرتبطة فيما بينها بروابط كيميائية فإن الجزيء يحوي بالإضافة إلى مستويات الطاقة الإلكترونية مستويات طاقة اهتزازية ودورانية، ومستويات الطاقة الاهتزازية في الجزيء ظهرت نتيجة ارتباط الذرات في الجزيء بروابط كيميائية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



شكل رقم (٥) يوضح مستويات الطاقة في الجزيء

الشكل (٥) يوضح مخطط مستوى الطاقة للجزء حيث كل مستوى طاقة الكتروني (E) عدة مستويات طاقة إهتزازية (V) ولكل مستوى إهتزازي عدة مستويات طاقة دورانية (R) ومن الشكل يتضح أن الانتقالات الإلكترونية أكبر في الطاقة منها للاهتزازية والتي تكون أكبر بدورها من مستويات الطاقة الدورانية، وعند سقوط فوتون على الجزيء فإن الجزيء يمتص الفوتون عندما تتساوى طاقة الفوتون تماماً طاقة الانتقال في الجزيء. ولذا فإن الانتقالات الدورانية تحدث للفوتونات التي تحمل طاقة منخفضة تماماً كما في منطقة المايكرويف أو تحت الحمراء البعيدة. أما الانتقالات الاهتزازية فتحدث عند امتصاص فوتونات تحمل طاقة في المنطقة تحت الحمراء القريبة أما الانتقالات الإلكترونية فتحدث للفوتونات أو الأشعة في المنطقة المرئية أو فوق البنفسجية.

وبالنظر للطيف (الامتصاص مقابل الطول الموجي) نجد أنه في منطقة المايكرويف أو تحت الحمراء البعيدة تظهر خطوط امتصاص ضيقة تعزى للانتقالات الدورانية والتي تحدث تحت تأثير هذا النوع من الأشعة فقط في مستويات الطاقة المستقرة، وعند ما تزداد طاقة الأشعة الساقطة (يقل طول موجتها) فإن الانتقالات الاهتزازية تبدأ بالظهور بالإضافة إلى الانتقالات الدورانية، وهنا فإن الطيف عبارة عن مناقير (وليس خطوط) امتصاص تعزى للانتقالات الاهتزازية وتحدث في منطقة تحت الحمراء المتوسطة و البعيدة. وعندما تزداد طاقة الأشعة الساقطة (اشعة المنطقة المرئية وفوق البنفسجية) فإن الانتقالات الإلكترونية تظهر بالإضافة 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 (٦).



شكل رقم (٦) يوضح طيف الجزيء

امتحان ذاتي (١)

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

١. عرف الطيف؟
٢. عرف الأشعة الالكترومغناطيسية؟
٣. كيف يمكن وصف خصائص الأشعة الالكترومغناطيسية؟
٤. كيف يمكن وصف الأشعة في حالة دراسة ظواهر مثل الامتصاص؟
٥. متى تمتص الذرة أو الجزيء الأشعة؟
٦. متى توصف الذرة أو الجزيء بأنه في حالة إثارة؟
٧. طيف جزيء المادة نتيجة امتصاصها للأشعة المرئية أو فوق البنفسجية عبارة عن حزم عريضة علل!

امتحان ذاتي (٢)

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي:
ضع علامة (✓) للعبارة الصحيحة وعلامة (X) للعبارة غير الصحيحة.

١. الأشعة فوق البنفسجية عندما يتعرض لها الجلد فإنها تؤدي الى سرطان الجلد ().
٢. موجات الأشعة الإلكترومغناطيسية تحتاج الى وسط للانتقال من خلاله ().
٣. الطول الموجي يمكن تعريفه بأنه عبارة عن مسافة دورة واحدة او المسافة بين قمتين او 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 الجزيء أكثر تعقيداً من طيف الذرة ().

إجابة الامتحان الذاتي رقم (١)

١. الطيف عبارة عن الضوء أو الإشعاع بعد تحليلها 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. يمكن وصفها باعتبار كونها تحمل خصائص الجسيمات أي أنها حزم من الطاقة المنفصلة يطلق عليها الفوتونات ولكل فوتون طاقة تتناسب طردياً مع تردد الأشعة.
٥. تمتص الذرة أو الجزيء عندما تكون طاقة الفوتون الساقط تساوي بالضبط الفرق في الطاقة بين مستوى طاقة الاستقرار وأحد مستويات الطاقة الأعلى.
٦. عندما تتسبب الطاقة الممتصة في نقل الإلكترون الموجود في مستوى طاقة الاستقرار إلى مستوى طاقة أعلى.
٧. لأن طاقة هذه الأشعة عالية فتؤدي إلى انتقال إلكتروني من مستوى طاقة الاستقرار إلى مستوى طاقة الإثارة بالإضافة إلى حالة الاهتزاز والدوران.

إجابة الإمتحان الذاتي رقم (٢)

١. الأشعة فوق البنفسجية عندما يتعرض لها الجلد فإنها تؤدي الى سرطان الجلد (✓).
٢. موجات الأشعة الإلكترومغناطيسية تحتاج الى وسط للانتقال من خلاله (X).
٣. الطول الموجي يمكن تعريفه بأنه عبارة عن مسافة دورة واحدة او المسافة بين قمتين او قاعين متتاليين (✓).
٤. طاقة الأشعة تحت الحمراء اعلى من طاقة الأشعة فوق البنفسجية (X).
٥. شدة الأشعة النافذة من محلول ما أقوى من شدة الأشعة الساقطة (X).
٦. طيف الجزيء أكثر تعقيداً من طيف الذرة (✓).



طرق التحليل الطيفي

التحليل الطيفي الجزيئي

الجدارة:

معرفة الأسس النظرية ومكونات وتطبيقات طرق التحليل الطيفي الجزيئي في مجال الأشعة المرئية وفوق البنفسجية والتألق الجزيئي والأشعة تحت الحمراء.

الاهداف:

عندما تكتمل هذه الوحدة يكون لديك القدرة على:

١. معرفة المبادئ الأساسية لأجهزة التحليل الطيفي الجزيئي.
٢. معرفة أجزاء ووظيفة كل مكون من أجهزة التحليل الطيفي الجزيئي.
٣. تحديد إمكانية كل طريقة في تحليل العينات المختلفه.
٤. الاستفادة من الإمكانيات الكبيرة لهذه الأجهزة لتحليل العينات السائلة والصلبة داخل المختبر.

مستوى الاداء المطلوب:

أن يصل المتدرب الى إتقان هذه الجدارة بنسبة ٩٥%.

الوقت المتوقع:

١٧ ساعة.

الوسائل المساعدة:

١. سبورات.
٢. اقلام متعددة الالوان.
٣. عارضات ضوئية.
٤. عارض بيانات.

متطلبات الجدارة:

اجتياز الوحدة الاولى.

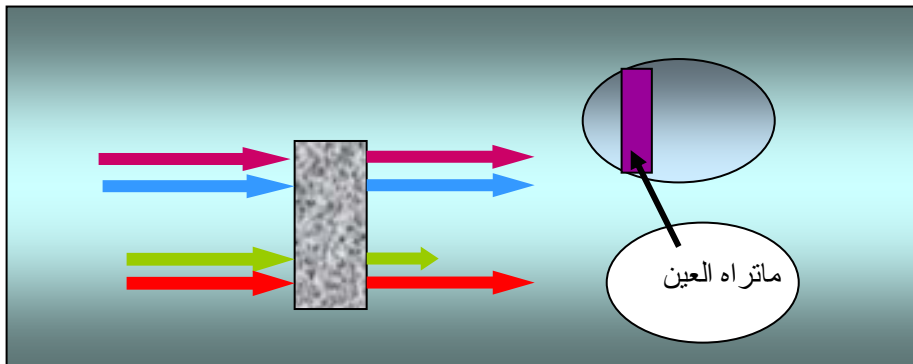
الفصل الأول

طرق التحليل الطيفي في المجال المرئي وفوق البنفسجي

هذه الطرق كانت تعرف بالطرق اللونية ، حيث أستخدم 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، $A = \epsilon b c$.

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 مدداً معيناً من طول الموجة ومن المعروف أن عين الإنسان ترى اللون المتمم complementary colour للون الممتص كما في الشكل رقم (٧) والجدول رقم (٧) ، 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 - أخضر مصفر = بنفسجي)

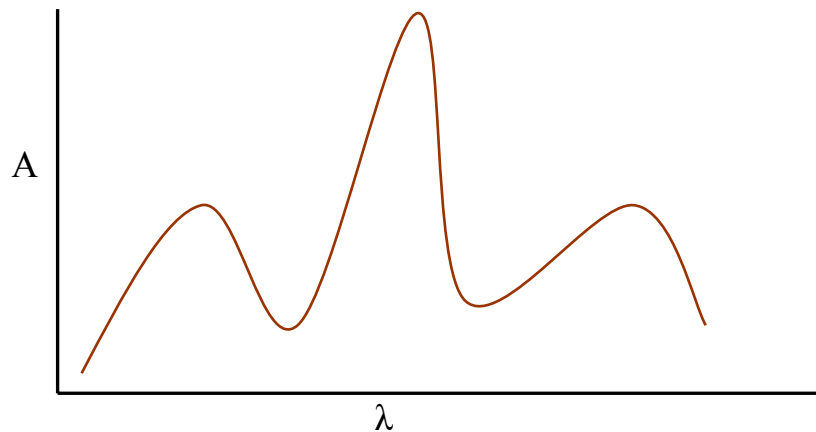


شكل رقم (٧) يوضح النفاذية واللون

جدول رقم (١) يوضح الامتصاص والألوان المتتامة

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

يؤدي امتصاص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية بواسطة الأنظمة الكيميائية 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 تعقيد منها في حالة الذرة كما في الشكل رقم (٨).



شكل رقم (٨) يوضح طيف الجزيء

العلاقة بين امتصاص الأشعة والتركيب الجزيئي:

يجب الإشارة إلى أن طبيعة وطريقة ترتيب الإلكترونات في الجزيء هي المسؤولة عن مدى إمكانية امتصاص الجزيء في المجال المرئي وفوق البنفسجي، وتنقسم إلكترونات الجزيء إلى أربعة أقسام:

١. إلكترونات الأغلفة الداخلية وهذه طاقة إثارتها عالية جداً لذلك فهي لا تؤدي إلى امتصاص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية.

٢. إلكترونات الروابط الأحادية المشبعة σ -electrons وهذه طاقة إثارتها أيضاً عالية فالجزيئات التي تحتوي على هذا النوع فقط مثل الهيدروكربونات المشبعة لا تمتص في المجال فوق البنفسجي القريب والمجال المرئي لكنها تمتص في المنطقة المفرغة من المجال فوق البنفسجي ما بين ١٠ - ٢٠٠ نانوميتر.

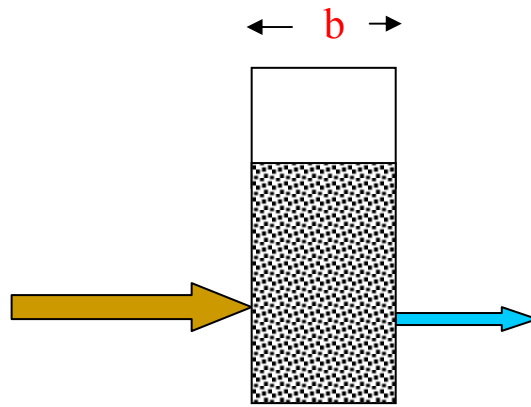
٣. الإلكترونات الحرة n، والتي توجد في الجزيئات التي تحتوي على ذرات العناصر N و O و S والهالوجينات. وهذه أسهل إثارة من إلكترونات الروابط الأحادية المشبعة لذلك فهي تمتص في المجال المرئي وفوق البنفسجي.

٤. الإلكترونات الموجودة في مدارات π ، أي إلكترونات الروابط المضاعفة double bonds تعتبر الأسهل في الإثارة مقارنة بالأنواع الثلاثة الأولى وعليه نجد أن المركبات التي تحتوي على هذا النوع من الإلكترونات تكون هي المسؤولة عن أغلب عمليات الامتصاص في المجال المرئي وفوق البنفسجي. وتسمى المجموع المسؤولة عن الامتصاص في الجزيء، أي المجموع التي تحتوي على π و n بحاملات الألوان chromophores. أما المجموع المسماة بمزيدات الألوان auxochromes مثل $-\text{CH}_3$ ، $-\text{NH}_2$ ، أو $-\text{NO}_2$ ، لا تمتص الأشعة في المجال المرئي وفوق البنفسجي إذا كانت بمفردها ولكنها إذا كانت جزء من حاملات الألوان فإنها تؤثر على طيف الجزيء بإزاحة λ_{max} أو تؤثر على الامتصاص بزيادته أو نقصانه. فمثلاً مجموعة $-\text{CH}_3$ الغير قطبي لها تأثير بسيط جداً على طيف المادة. بينما مجموعة $-\text{NO}_2$ أو $-\text{NH}_2$ القطبية تؤثر بوضوح على طيف الجزيء الأساسي.

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 كما في الشكل رقم (٩).



شكل رقم (٩) يوضح قانون لامبرت

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

علماً بأن:

I_0 = شدة الشعاع الساقط.

I = شدة الشعاع النافذ.

c = التركيز

k = ثابت الامتصاص

T = النفاذية.

b = عرض الخلية

بأخذ اللوغاريتم للقانون رقم (١) نجد:

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

قانون بير:

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

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-kc} \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$\log T = \log \frac{I}{I_0} = -k'c \quad \dots\dots\dots(4)$$

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

$$\log T = \log \frac{I}{I_0} = -abc \quad \dots\dots\dots(5)$$

حيث a ثابت ويجمع (k, k')

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

$$A = -\log T = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I} = abc \quad \dots\dots\dots(6)$$

$$A = abc \quad \dots\dots\dots(7).$$

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

طبيعة المادة، طول الموجة، مسار الأشعة داخل المحلول (عرض الخلية)، نوع المذيب.
وحدة b بالسم، و وحدة c بالجرام/لتر.

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

$$A = \epsilon b c \quad \dots\dots\dots(8)$$

وبما أن عرض الخلية دائماً =

$$\therefore A = \epsilon c \quad \dots\dots\dots(9)$$

معلومات اضافية مهمة:

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

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

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

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

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

أمثلة على قانون بير - لامبرت:

١. احسب امتصاص محلول إذا عرفت أن النسبة المئوية للنفاذية (%T) عند 450nm يساوي

$$80\% \quad (i)$$

$$100\% \quad (ii)$$

الحل:

$$A = 2 - \log \%T \quad (i)$$

$$A = 2 - \log 80 = .09$$

$$A = 2 - \log 100 = \text{zero} \quad (ii)$$

٢. احسب معامل الامتصاص "a" absorptivity لمحلول تركيزه 5.0mg/l وامتصاصه =

$$0.4 \text{ علما بأن عرض الخلية } b = 2.0\text{cm}$$

$$A = abc \quad \text{الحل:}$$

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

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

٣. احسب تركيز محلول الكوبالت $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ علماً بأن امتصاصه $= 0.2$ في الطول الموجي 530nm ومعامل الامتصاص الجزيئي $= 10 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ وعرض الخلية

$$1.0\text{cm} =$$

الحل:

بما أن

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

$$A = \epsilon b c$$

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

٤. لديك محلولاً للبرمنجنات مجهول التركيز "cu" ويعطي امتصاصاً $\text{Au}=0.05$ عند 525nm وباستخدام وعاء عينة ذي مسار مجهول ، فاذا عرفت ان محلولاً آخر للبرمنجنات ذا تركيز $c_s=1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ يعطي امتصاصاً $\text{As}=0.20$ عند 525nm وباستخدام نفس الوعاء السابق فاحسب التركيز المولاري للمجهول.

الحل:

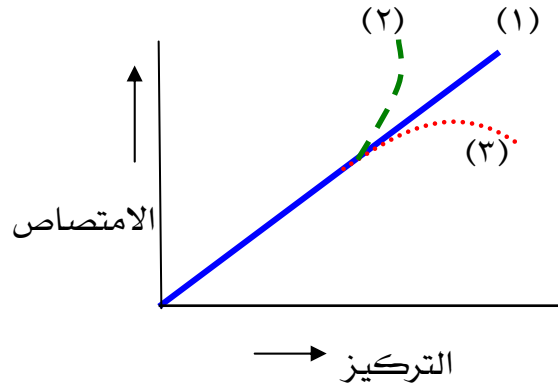
$$\frac{A_u}{A_c} = \frac{\epsilon b c_u}{\epsilon b c_s}$$

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

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

الحيود عن قانون بير - لامبرت:

المحاليل المخففة تحقق علاقة بير، بينما يلاحظ عادة الحيود عن هذه العلاقة في حالة المحاليل المركزة كما في الشكل رقم (١٠):



شكل رقم (١٠) يوضح العلاقة الخطية لقانون بير والحيود عنها

١. علاقة خطية
٢. حيود موجب
٣. حيود سالب

هنالك أسباب متعددة للحيود منها:

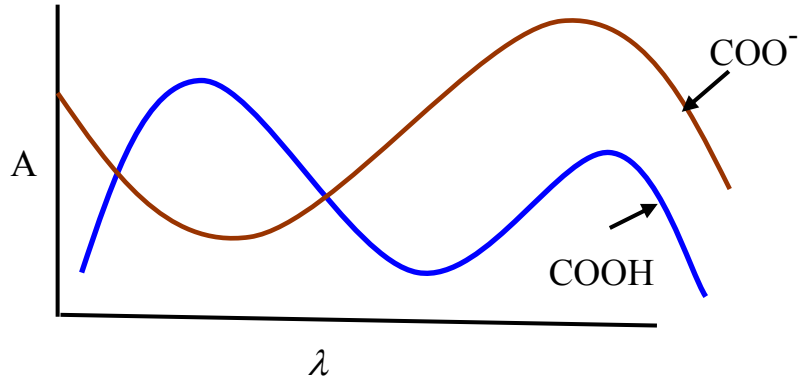
- أ. التداخل من قبل الشوائب بخاصية الامتصاص او التآلق .
- ب. ظروف التجربة: مثل درجة الحرارة والمذيب .
- ج. أخطاء آلية : تنشأ بصورة عامة نتيجة بعض عيوب الآلة المستخدمة مثل عدم ثبات المصدر الضوئي، الخلية الكهروضوئية وآلية اختيار λ_{max} وكذلك استخدام فتحة ضوئية slit width واسعة نسبياً قد تسمح بمرور شعام غير مرغوب فيه stray light
- د. حيود كيميائي:

هنالك عدة أسباب للحيود الكيميائي منها

(i) تأثير الرقم الهيدروجيني pH

عند استخدام محاليل غير منظمة (أي أن العينة لم يضاف إليها محلول منظم) نجد أن العينة التي تحتوي على مجاميع قاعدية أو حمضية سوف تغير من قيمة الرقم الهيدروجيني pH عند تغير

التركيز كما في الشكل رقم (١١) . فإذا كان الامتصاص يعتمد على الرقم الهيدروجيني سوف نحصل على علاقة غير خطية "حيود".



شكل رقم (١١) يوضح اعتمادية الامتصاص على الرقم الهيدروجيني

لتفادي مثل هذا النوع من الحيود يمكن إضافة محلول منظم الى محلول العينة.

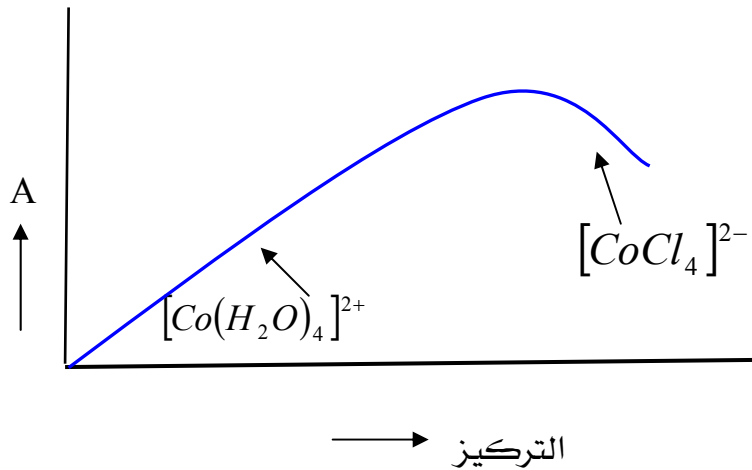
(ii) تأثير تركيز العينة المراد تحليلها

مثلا محلول كلوريد الكوبالت $CoCl_2$ يكون لونه أحمر وردي عندما يكون مخففاً بسبب

تكون $[Co(H_2O)_4]^{2+}$ ويكون لونه أزرق في التركيزات العالية بسبب تكون $[CoCl_4]^{2-}$

فإذا تم قياس الامتصاص لمحاليل قياسية لمحلول الكوبالت عند λ_{max} الخاص بالمركب

$[Co(H_2O)_4]^{2+}$ نحصل على الشكل رقم (١٢).



شكل رقم (١٢) يوضح تأثير تركيز المادة المخففة أو المركزه على الامتصاص

قبل البدء بدراسة مكونات أجهزة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية لابد من تسجيل الملاحظات التالية: -

١. تشغل الأشعة فوق البنفسجية المنطقة من الطيف ذات الطول الموجي ما بين ١٠ - ٣٨٠ نانوميتر، وهذه المنطقة تنقسم الى قسمين أحدهما يقع ما بين ١٠ - ٢٠٠ نانوميتر وتعرف بإسم المنطقة المفرغة أما المنطقة الأخرى فهي المنطقة البنفسجية القريبة وتقع ما بين ٢٠٠ - ٣٨٠ نانوميتر. ويحدث في هذا الجزء الأخير الامتصاص للمركبات العضوية.
٢. أما منطقة الأشعة المرئية والتي تقع ما بين ٣٨٠ - ٨٠٠ نانوميتر فتحدث فيها امتصاص المركبات غير العضوية الملونة أو التي يمكن تلوينها بإضافة كواشف معينة تسمى الكواشف الطيفية.

مكونات أجهزة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية:

توجد مجموعة مختلفة من الأجهزة والتي تختلف عن بعضها في التصميم منها الفوتوميتر والاسبكتروفوتوميتر 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، فمثلاً في المجال المرئي يستخدم مصباح التجستون بينما يستخدم الديوتيريوم D_2 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.

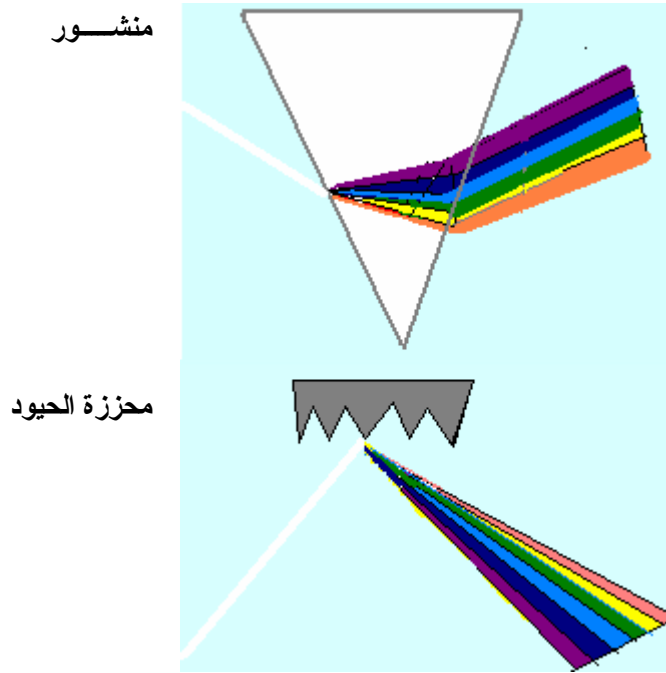
٢. وحدة التحكم في الأطوال الموجية (الجهاز البصري) Monochromator:

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 (عبارة عن زجاج ملون أو مواد جلاتينية ملونة) وهذه 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 الى أطول موجية.

(ii) المنشور ومحززة الحيود Prism and Diffraction Grating

هذان النوعان شكل رقم (١٣) لهما قوة تفريقية عالية حيث يقوم المنشور مثلا بتفريق الضوء الابيض لجميع مكوناته من 380-800nm وبتغيير زاوية المنشور واستخدام الفتحات الضوئية يمكن الحصول على طول موجي أحادي للتحليل . علما بأن الأجهزة التي تستخدم المنشور أو محززة الحيود تسمى الاسبكتروفوتوميتر .



شكل رقم (١٣) يوضح كيفية عمل المنشور ومحززة الحيود

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

٣. وحدة وعاء العينة (الخلية) cell :

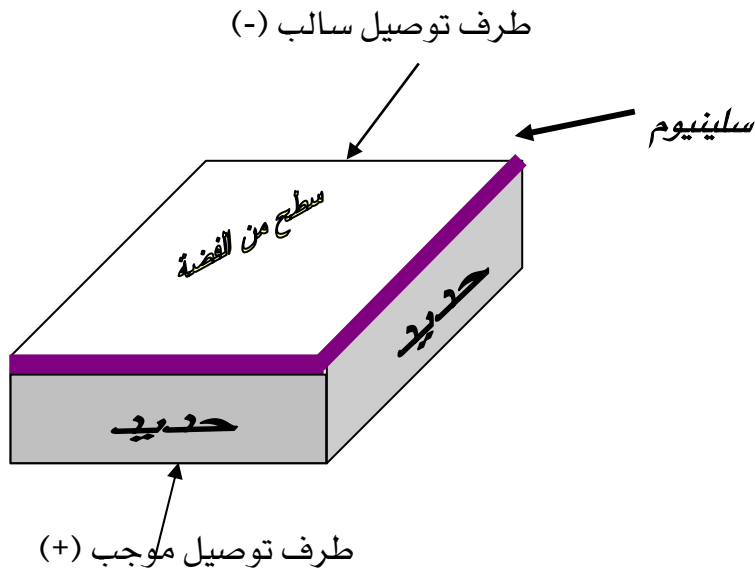
هذه تستخدم لحمل العينة المراد تحليلها أمام الأشعة الآتية من المصدر، ففي حالة المجال المرئي يستخدم خلايا شفافة مصنوعة من الزجاج أو البلاستيك، ونسبة لأن الزجاج يمتص الأشعة فوق البنفسجية لذا يستخدم الكوارتز في هذا المجال ويمكن استخدام الكوارتز في المجالين.

٤. الكاشف أو المقدر Detector :

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

أ. خلية الطبقة الحاجزة Barrier Layer cell :

يتكون من قطب مستو من الحديد والذي يرسب عليه طبقة من مادة شبه موصلة مثل السلينيوم ثم طبقة أخرى من الفضة والتي تعمل كقطب ثاني (جامع) كما في الشكل رقم (١٤).

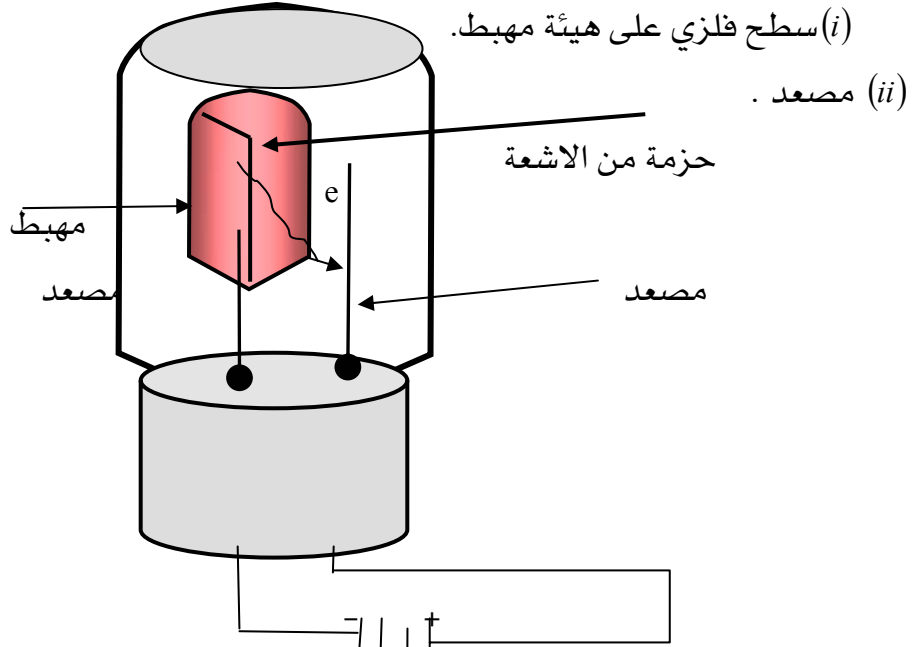


شكل رقم (١٤) يوضح خلية الطبقة الحاجزة

عند سقوط حزمة من الأشعة على سطح السلينيوم تحدث إثارة لبعض الإلكترونات في المنطقة ما بين طبقة الفضة والسلينيوم بحيث يبدو تكوين حاجز بين طبقة الحديد والسلينيوم والذي يمنع انسياب الإلكترونات إلى طبقة الحديد، وعليه فإن الإلكترونات سوف تتجمع على سطح الفضة. إن تجمع الإلكترونات على طبقة الفضة يولد فرق جهد كهربائي بين سطح الفضة وقاعدة الخلية (الحديد). ويكون هذا الجهد المتكون مقياساً لشدة حزمة الشعاع الساقط على الخلية والذي بدوره يتناسب طردياً مع التركيز.

ب. الخلية الضوئية (Photocell (phototube) :

تتكون هذه الخلية كما في الشكل رقم (١٥) من :

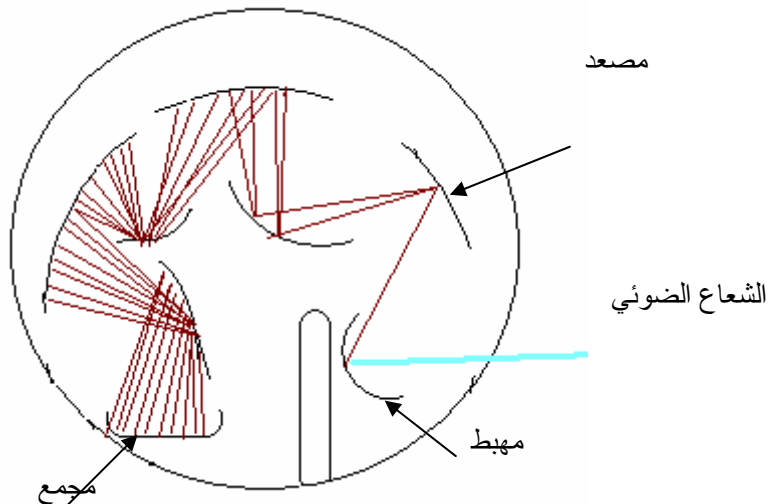


شكل رقم (١٥) يوضح الخلية الضوئية

عند سقوط حزمة من الأشعة على المهبط تتحرر منه إلكترونات وتنجذب تلقائياً نحو المصعد محدثة تياراً كهربائياً بين القطبين، قوة هذا التيار تتناسب مع شدة الأشعة والتي تتناسب بدورها مع تركيز المادة المراد تحليلها.

ج. الخلية الضوئية المضاعفة Photomultiplier tube :

يعتبر الكاشف الأكثر استعمالاً و يتميز بالدرجة العالية من الحساسية شكل (١٦).



شكل رقم (١٦) يوضح الخلية الضوئية المضاعفة

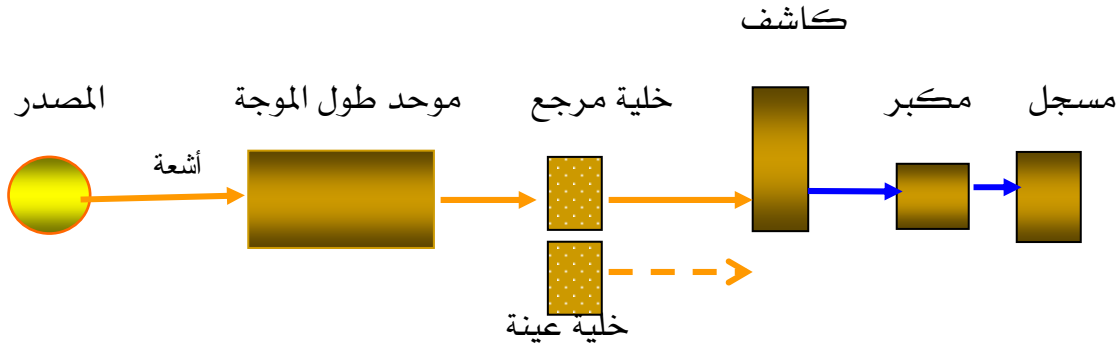
عند سقوط حزمة من الأشعة على المهبط تنطلق منه إلكترونات وتتجذب إلى المصعد الموجب .
يتكون نتيجة اصطدام إلكترون واحد بسطح المصعد الأول من $2 - 5$ إلكترونات ثانوية.
هذه الإلكترونات الثانوية تتجذب بدورها إلى مصعد آخر أكثر ايجابية حيث تسبب انطلاق
إلكترونات أخرى.

تتكرر هذه العملية على كل مصعد في خطوات متتالية إلى أن يتم الحصول على سيل من
الإلكترونات والتي تصل إلى المجمع collector. وينتج عن هذا تيار يمكن تكبيره وقياسه. التيار
الناتج يتناسب طرديا مع الأشعة الساقطة والذي بدوره يتناسب طرديا مع التركيز.

تصميم أجهزة القياس:

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

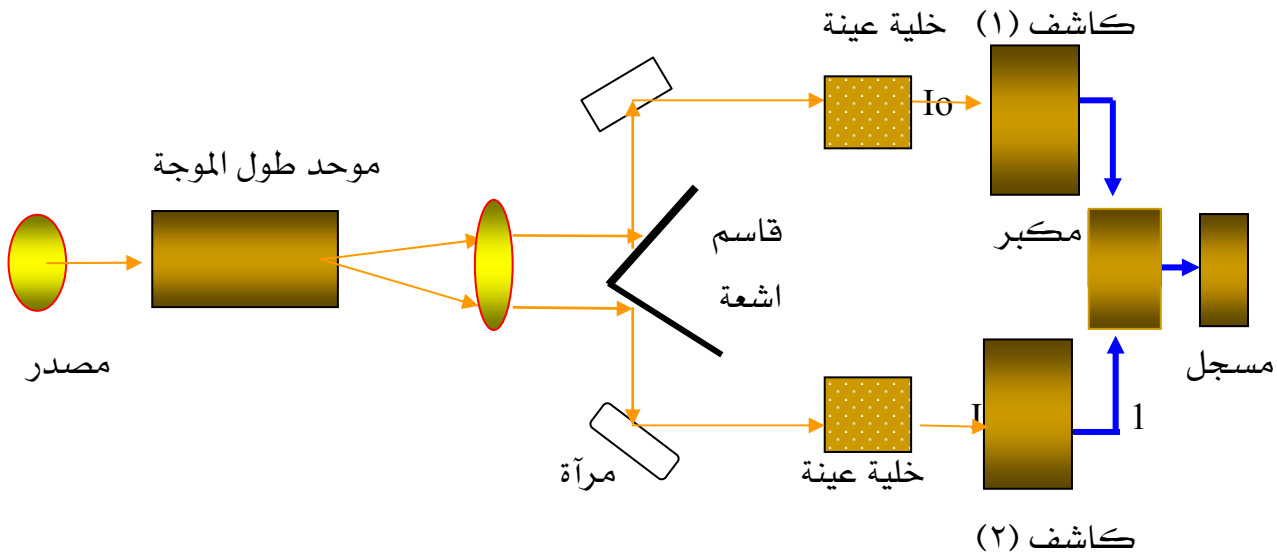
نظام أحادي الحزمة Single beam :



شكل رقم (١٧) يوضح نظام أحادي الحزمة

تسير الأشعة من المصدر إلى الكاشف عبر مسار واحد كما في الشكل رقم (١٧). 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.

نظام ثنائي الحزمة Double beam :



شكل رقم (١٨) يوضح نظام ثنائي الحزمة

تقسم أشعة المصدر بواسطة قاسم الأشعة (مرآة على شكل حرف V) إلى حزمتين ذات شدة متساوية كما في الشكل رقم (١٨).، واحدة تمر خلال المحلول المرجع (الخالي) إلى الكاشف رقم (١) والثانية تعبر خلال العينة في نفس الوقت إلى الكاشف رقم (٢). الخارج من الكاشفين يتم تكبيرهما، ويتم تقدير النسبة بينهما $\frac{I}{I_0}$ أو $\frac{I_0}{I}$ أو لوغاريتم النسبة، كما تعالير آلة العرض بحيث تحول هذه النسبة مباشرة إلى:

$$100 \times \frac{I}{I_0} \quad \text{أى} \quad \%T \quad (i)$$

أو

$$\log \frac{I_0}{I} \quad \text{والذي يساوي الامتصاص.} \quad (ii)$$

%T =	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
A =	∞	1.0		0.50	0.30		0.15			0.05	0.00

• ونظراً لأن جزء الأشعة المفقودة عن طريق الانعكاس أو امتصاص المذيب سيكون متساوياً في كلا المسارين لذا فإن الفرق بين شدة الحزمتين يعبر عن امتصاص المادة المراد تقديرها فقط.

التحليل الكمي:

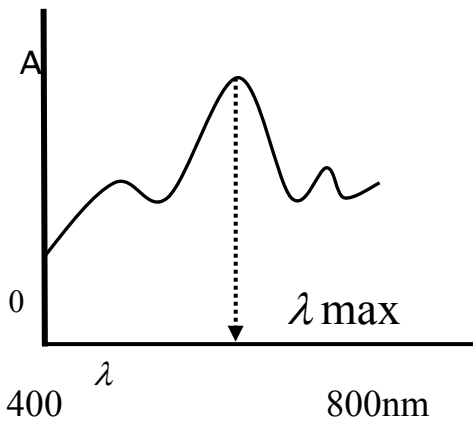
قبل إجراء التحليل الكمي يجب أولاً تحديد الظروف المناسبة والتي تشمل :
تحضير المحاليل القياسية للمادة المراد تحليلها. اختيار الطول الموجي المناسب λ_{max} . معرفة العوامل التي قد تؤثر على الامتصاص وتقليل تأثيرها إلى أقل حد ممكن ومن هذه العوامل طبيعة المذيب والرقم الهيدروجيني.

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 بطريقتين كما في الجدول رقم (٢) والشكل رقم (١٩) :

(i) جهاز عادي. (ii) جهاز آلي

جدول رقم (٢) يوضح كيفية اختيار λ_{max} بالجهاز اليدوي



امتصاص A	$\lambda(nm)$
0.1	500
0.2	510
0.5	520 λ_{max}
0.5	530

شكل رقم (١٩) يوضح كيفية اختيار λ_{max} بجهاز آلي

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:

$$\frac{C_1}{C_x} = \frac{A_1}{A_x}$$

C_1 = تركيز المحلول القياسي

C_x = تركيز المحلول المجهول

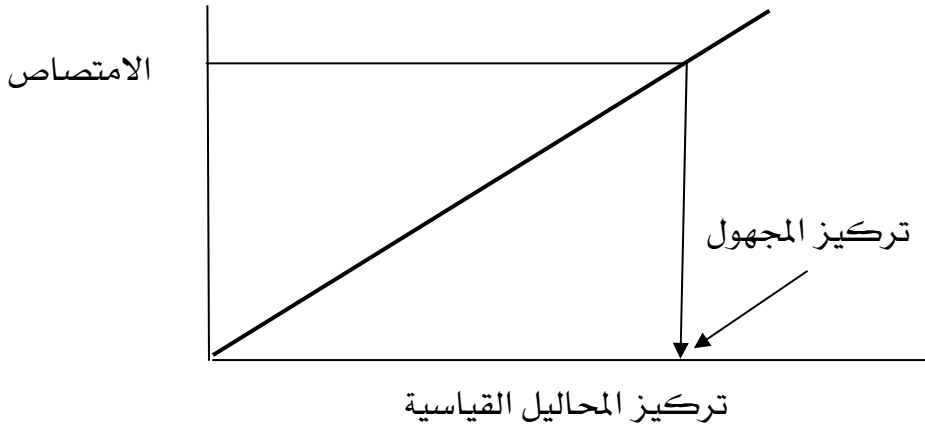
A_1 = امتصاص المحلول القياسي

C_x = امتصاص المحلول المجهول

(ب) استخدام عدة محاليل قياسية (منحنى التعبير القياسي)

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

ثم يتم تحديد تركيز المجهول كما يلي: شكل رقم (٢٠)



شكل رقم (٢٠) يوضح كيفية إيجاد تركيز المجهول من منحنى التدرج القياسي

(ج) طريقة الإضافة القياسية standard addition method :

هذه الطريقة تستخدم في تحليل المواد الخام والتي يتعذر فيها معرفة تركيب العينة المراد تحليلها وعدم معرفة تأثير المتداخلات أثناء التحليل. حيث يصعب في هذه الحالة التحليل بطريقة منحنى التدرج القياسي، وذلك لصعوبة تحضير محاليل قياسية مشابهة للمحلول المجهول، لذا نلجأ لطريقة الإضافة القياسية وهنالك طريقتان:

الطريقة الأولى: محلول قياسي واحد:

مثال ذلك : تحليل النحاس في مادة الفولاذ steel، حيث تُذاب مادة الفولاذ ثم يتم قياس الامتصاص وليكن A، ثم يُضاف لمحلول مادة الفولاذ كمية معلومة من النحاس وليكن C^- ، ثم يُقاس امتصاص المحلول مره أخرى وليكن A^- ومن العلاقة التالية يمكن إيجاد تركيز النحاس.

$$\frac{A}{A^-} = \frac{c}{c^- + c}$$

علما بأن $C =$ تركيز النحاس المجهول.

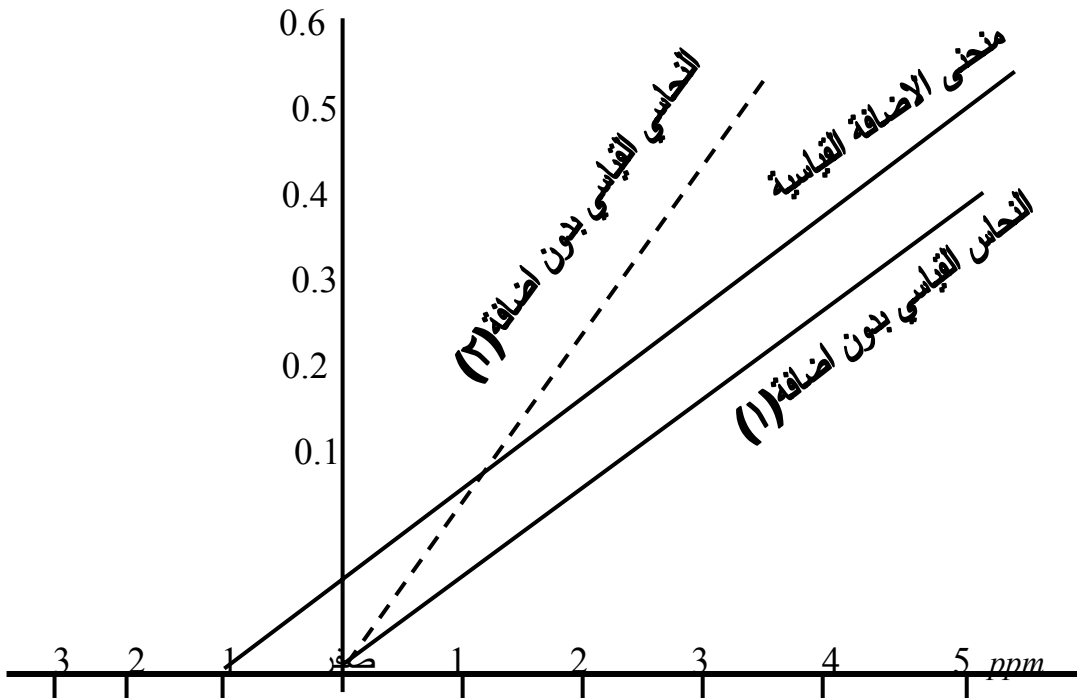
الطريقة الثانية: عدة محاليل قياسية:

نأخذ احجام متساوية من محلول مادة الفولاذ ويضاف اليه احجام مختلفة من محلول النحاس القياسي كما في الجدول رقم (٣).

جدول رقم (٣) يوضح طريقة الإضافة القياسية باستخدام عدة محلل قياسي

5	4	3	2	1	S	الدوارق
10	10	10	10	10	10	حجم محلول مادة الفولاذ (مل)
5	4	3	2	1	zero	حجم محلول النحاس (مل) القياسي المضاف (تركيز 100ppm)
100	100	100	100	100	100	الحجم النهائي بالمل (دورق سعة 100مل)
5	4	3	2	1	zero	تركيز محلول النحاس القياسي ppm بعد اكمال الحجم إلى 100 مل
0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	الامتصاص

ثم يرسم المنحنى كما فى الشكل رقم (٢١).



تركيز محلول النحاس القياسي المضاف

شكل رقم (٢١) يوضح منحنى الاضافة القياسية

- في هذه الحالة يكون تركيز المجهول من المنحنى 1.0 ppm
- وبما أن المجهول تم تخفيفه .∴ التركيز النهائى يساوى $1 \times 10 = 10 \text{ ppm}$ (10 يمثل عامل التخفيف لان المجهول خفف الى 100) .

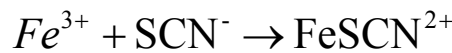
$$\left(\frac{\text{final volume}}{\text{volume of sample taken}} = \text{عامل التخفيف} \right)$$

إذا تم قياس امتصاص محاليل قياسية من النحاس فقط وتم رسم المنحنى الحالة (١) وكان ميله يساوي ميل الإضافة القياسية دل ذلك على عدم وجود متداخلات .∴ الطريقة صحيحة وذات دقة عالية.

لا حظ إذا كان الوضع كما في الحالة (٢) نجد تأثير المتداخلات .∴ لا تصلح الطريقة والنتائج لا يعتمد عليها.

طرق تكوين مركب ملون :

إذا كانت المادة المراد تحليلها لها المقدرة على الامتصاص في المجال المرئي (مادة ملونة) أو في المجال فوق البنفسجي فإنه يمكن قياس الامتصاص مباشرة، ومثال ذلك البيكرومات والبرمنجنات وكثير من المركبات العضوية . في حالة تعذر ذلك يلجأ إلى طريقة تكوين مركب ملون. في هذه الطريقة يضاف العامل الطيفي إلى المادة المراد تحليلها وينتج عن تفاعليهما مركب ملون. تستعمل هذه الطريقة لتحليل المواد غير الملونة ويمكن استعمالها للمواد الملونة لزيادة الحساسية والانتقائية. أمثلة لمثل هذه التفاعلات.



مركب معقد أحمر وردي

أمثلة أخرى كما في الجدول رقم (٤).

جدول رقم (٤) يوضح أمثله لبعض العوامل الطيفية

اللون الناتج	العامل الطيفي	المادة المراد تحليلها
أصفر	٨ - هيدروكسي كوينولين	AL
أصفر	ثايويربا	Bi
وردي	داي ثايازون	Pb
برتقالي	داي ثايازون	Hg

وردي	داي ثايازون	Zn
أحمر	ثاني ميثيل جلايوكسيم	Ni
أزرق	امونيا مركزز	Cu
أحمر	١ و ١٠ فنانثرولين	Fe ²⁺

هنالك شروط يجب توافرها في الكاشف الطيفي منها - الانتقائية - الحساسية - اللون الناتج والذي يجب أن يكون ثابتا على الأقل لمدة نصف ساعة. يستحسن أن لا يمتص الكاشف في المجال الذي يمتص فيه المركب الملون - أن يكون التفاعل كيميا وسريعا وأن تكون العلاقة بين الامتصاص واللون الناتج علاقة طردية حسب قانون بير- لامبرت.

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 قورنت بطرق أخرى مثل الأشعة تحت الحمراء I . R ، طيف الرنين النووي المغناطيسي N . M . R وطيف الكتلة M . S . وسوف نورد فيما يلي بعضا من التطبيقات في هذين المجالين.

١. تعيين تركيز مجهول واحد في عينة ماء:

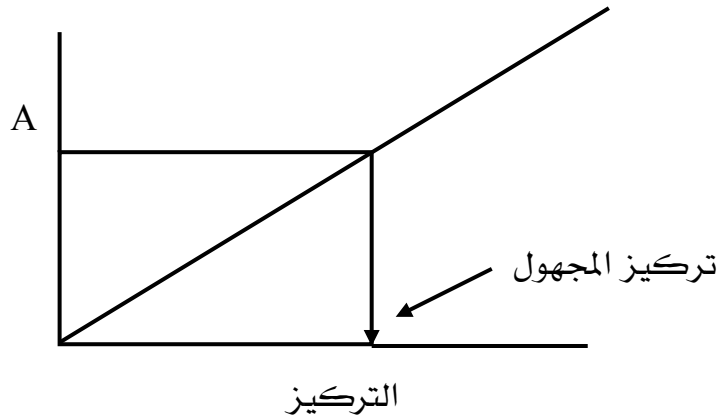
يتم اتباع الخطوات التالية لإيجاد التركيز.

أ. تحضير محاليل قياسية للمادة

ب. باستخدام المحلول ذو التركيز الأعلى يتم تحديد λ_{max}

ج. يثبت λ_{max} ويتم قياس امتصاص المحاليل القياسية والمجهول .

د. إيجاد تركيز المجهول بالرجوع لمنحنى التدرج القياسي شكل رقم (٢١)

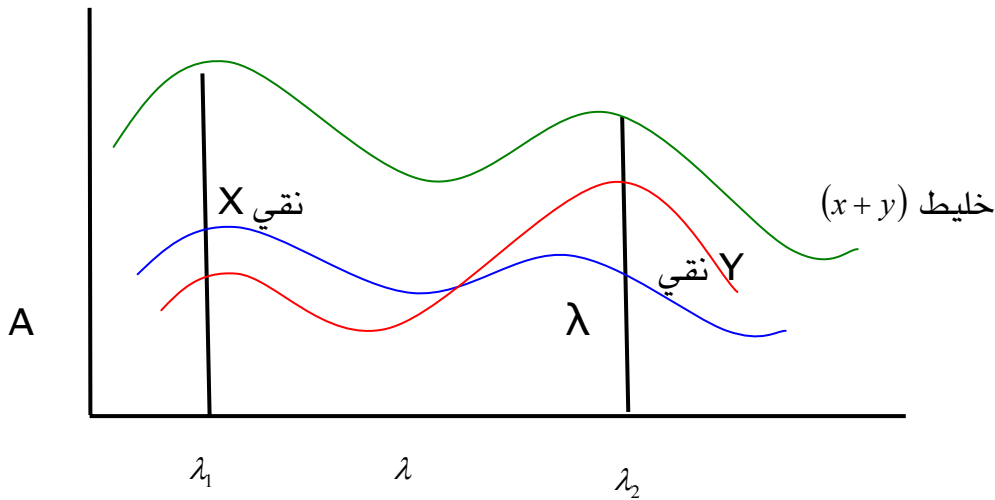


شكل رقم (٢١) يوضح كيفية إيجاد تركيز مجهول واحد من المنحنى

٢. تحليل مخلوط مكون من مادتين:

يمكن تحليل خليط مكون من مادتين شكل رقم (٢٢) إذا كان هنالك اختلاف في مقدار

الامتصاص للمادتين عند طول موجتين مختلفتين مثل λ_1 و λ_2



شكل رقم (٢٢) يوضح كيفية تحليل مخلوط مكون من مادتين

يلاحظ أن عينة x النقية تمتص بشكل أقوى عند λ_1 ، بينما عينة y النقية تمتص بشكل أقوى عند λ_2 .

نظرا لأن الامتصاص الكلي للخليط عند طول موجة معينة يساوي مجموع امتصاص مكوناته

فإن:

$$^1 A_{\lambda_1} = ^1 \epsilon_x \times c_x + ^1 \epsilon_y \times c_y \dots \dots \dots$$

A of x A of y

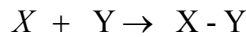
$$^2 A_{\lambda_2} = ^2 \epsilon_x \times c_x + ^2 \epsilon_y \times c_y \dots \dots \dots$$

٣. تعيين الوزن الجزيئي:

المركب المركب المراد تقدير وزنه الجزيء 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 .

فمثلا: لو كانت لدينا مادة X و Y

$Y \equiv$ الكاشف $X \equiv$ المركب



- بما أن امتصاص المادة X بتركيز وزن معين wt في لتر من المحلول يعتمد على الوزن الجزيئي

$m.wt$ للمركب X ، يمكن لنا الوصول للمعادلة الخاصة بإيجاد الوزن الجزيئي من

العلاقات التالية:

$$c = \frac{wt \left(\frac{g}{l} \right)}{m.wt} \dots\dots\dots (1)$$

c يمثل التركيز المولاري

ومن علاقة قانون بير - لامبرت:

$$A = \epsilon c \dots\dots\dots (2)$$

وبتعويض قيمة c من المعادلة (١) في المعادلة (٢) نحصل على :

$$A = \epsilon \times \frac{wt \times b}{m.wt} \dots\dots\dots (3)$$

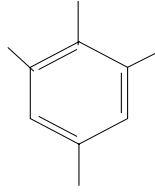
وبإعادة ترتيب المعادلة رقم (٣) نحصل على الوزن الجزيئي $(m.wt)$

$$m.wt = \frac{\epsilon \times wt \times b}{A} \dots\dots\dots (4)$$

من الشروط الهامة لهذه الطريقة الحصول على مشتق بلوري نقي جدا ومعرفة نسبة التفاعل بين المركب والكاشف لتكوين ذلك المشتق.

مثال:

المركبات الهيدروكربونية الأورماتية وكذلك الأمينات تكون معقدات بنسبة ١:١ عند تفاعله مع حمض البكريك



- عند تفاعل الحمض مع أمين مجهول وأعيد بلورته لتقيته وجد أن 0.0113 جم/لتر من المعقد المتكون أعطى امتصاص وقدره 0.5 عند $\lambda = 380$ نانوميتر في خلية عرضها 1.0 سم، احسب الوزن الجزيئي للأمين المجهول، علما بأن معامل الامتصاص المولاري للحمض والمشتق الناتج = 13400 .

- الحل:

أولا نحسب الوزن الجزيئي للمشتق الناتج

$$m.wt = \frac{\epsilon \times wt \times b}{A} = \frac{13400 \times 0.0113 \times 1}{0.5} = 302$$

(الوزن الجزيئي)

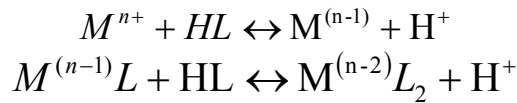
بما أن الوزن الجزيئي لحمض البكريك = 229 إذا الوزن الجزيئي للأمين يساوي

$$302 - 229 = 73 \quad \text{إذا الأمين هو } [C_4H_9NH_2]$$

٤. تعيين نسبة معدن إلى مركب مخلي 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 المعدن $M \equiv L$ مركب مخلي (ليجند).

يتم تفاعل M مع L بعدة خطوات متتالية حتى الوصول للمتراكب النهائي:



فمثلا: في تفاعل Fe^{3+} مع $1, 10$ فاناثرولين الحديد نحتاج أن نتعرف على نسبة تفاعليهما.

- يمكن الوصول إلى ذلك بعدة طرق منها:

mole ratio method

طريقة النسبة الجزيئية

continuous variations method

طريقة التغيرات المستمرة

slope ratio method

طريقة النسبة الميل

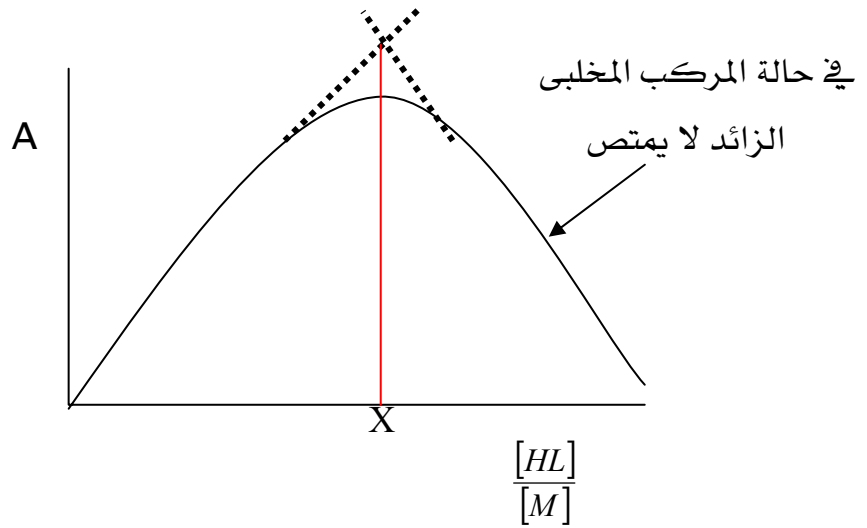
وسوف نشرح فى الجزء التالى طريقة التغيرات المستمرة :

فى هذه الطريقة يتم تحضير سلسلة من المحاليل القياسية بتراكيز مختلفة للمكونين بحيث يكون مجموع التراكيز ثابتة :

$$[M^{n+}] \quad 10^{-3} M \quad 9 \times 10^{-4} \quad 8 \times 10^{-4} \quad \text{zero}$$

$$[HL] \quad \text{zero} \quad 1 \times 10^{-4} \quad 2 \times 10^{-4} \quad 10^{-3} M$$

ثم يقاس الامتصاص للمحاليل أعلاه و يتم رسم المنحنى كما فى الشكل رقم (٢٣).



شكل رقم (٢٣) يوضح طريقة التغيرات المستمرة

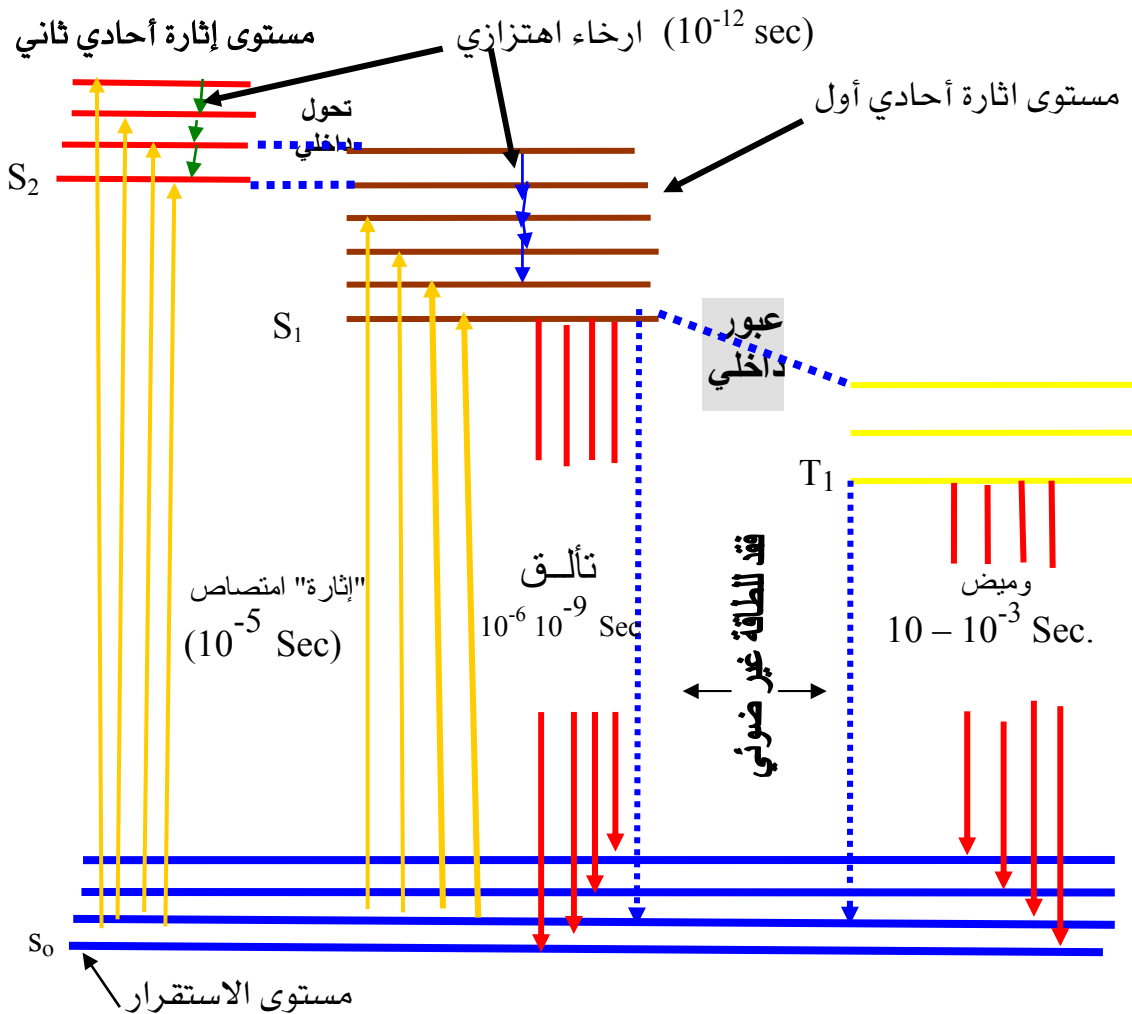
X_x is mole ratio ، ML_x

الفصل الثاني

التألق والوميض الجزيئي

Molecular Fluorescence and Phosphorescence

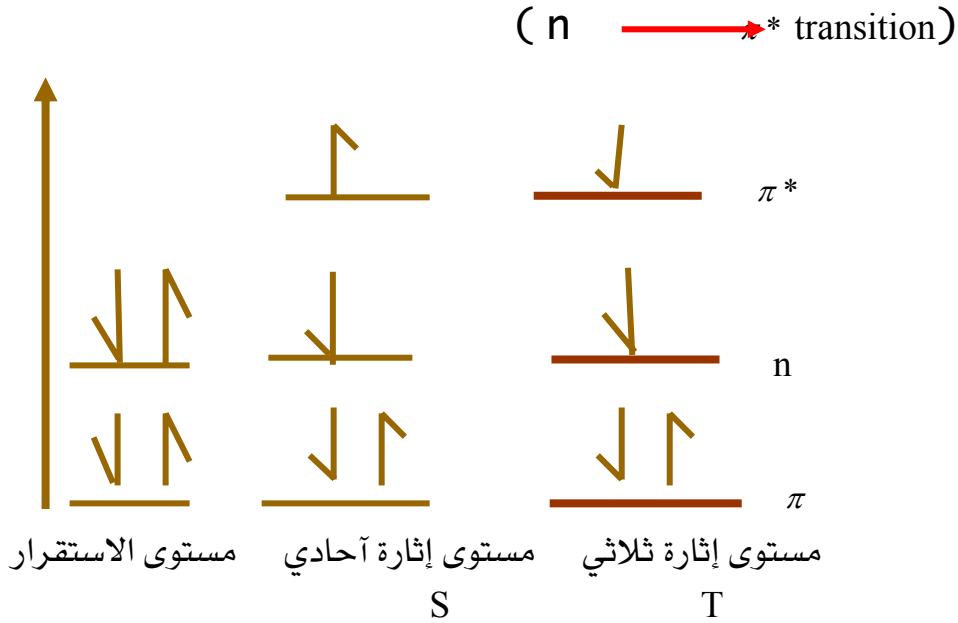
عرفنا من قبل أن الالكترن في الجزيء يمكن أن ينتقل إلى مستوى طاقة عليا خلال امتصاص أشعة مرئية وفوق بنفسجية، حالة الإثارة الناتجة تعتبر مؤقتة، أي أنها تُفقد في فترة قصيرة جدا (10^{-9} من الثانية الى عدة ثواني). في حالات عديدة تفقد طاقة الإثارة في صورة حرارة ولكن طاقة الإثارة لبعض المواد تفقد في صورة انبعاث طاقة اشعاعية وتعرف هذه بصفة عامة بالضياءية luminescence.



شكل رقم (٢٤) ظاهرة التألق والوميض

. يعتبر التألق fluorescence نوع من أنواع الضياءية والتي يحدث بها الانبعاث بسرعة عالية في زمن وقدره 10^{-9} - 10^{-6} ثانية. أما الوميض phosphorescence فيعتبر نوع من أنواع الضياءية والتي يحدث بها الانبعاث ببطء في زمن وقدره 10^{-3} - 10 ثانية كما في الشكل رقم (٢٤).

ويجب ملاحظة أن ظاهرة التآلق والوميض تظهر في عدد قليل من الجزيئات التي تتميز بتركيب صلب غير مرن من المجموعات الحلقية



في التحليل الضيائي الطيفي، الطريقة التي بواسطتها يصل الجزيء إلى حالة الإثارة بواسطة امتصاص الضوء يعرف بالإثارة الضوئية في هذه الحالة يتم امتصاص الأشعة وينجم عن ذلك انتقال إلكتروني $n \rightarrow \pi^*$ أو $\pi \rightarrow \pi^*$ كما في الشكل رقم (25).

- دوران الالكترون المثار أثناء الانتقال مهم جدا. فالجزيئات العضوية العادية في حالة الاستقرار (المستوى السفلي) يكون دوران كل إلكتروناتها متزاوج ($\uparrow\downarrow$) وهذه الحالة تسمى الحالة المفردة singlet state ويعطى الرمز S_0 . ولكن عند الإثارة تقسم الحالة الإلكترونية في كل الجزيئات إلى مجموعتين. (i). الحالة الأولى يكون دوران كل الالكترونات المثارة متزاوج ($\uparrow\downarrow$) وهذه تسمى الحالة المفردة ويعطى الرمز S_1 ، S_2 الخ ولكن في فترة قصيرة جداً ($10^{-9} \rightarrow 10^{-6}$ sec) يعود الالكترون إلى حالة الاستقرار S_0 وتفقد طاقة الإثارة في صورة أشعة وهذا ما يعرف بالتآلق.

(ii). الحالة الثانية يكون دوران spin مجموعة من الالكترونات غير متزاوج unpaired وهذه تسمى الحالة الثلاثية triplet state ويعطى الرمز T. المستوى T طاقته دائماً أقل من المستوى S الذي يقابله.

- من الصعب تغيير الدوران الالكتروني لذا فإن الإثارة الضوئية يمكنها نقل الجزيء فقط من S_0 إلى S_1 ، S_2 إلخ.

أما المستويات T فيمكن الوصول إليها بطريقة غير مباشرة (بطريقة العبور الداخلي) ثم يعود الالكترون المثار إلى الوضع S_0 وتفقده طاقة الإثارة ببطء في زمن وقدره ($10^{-3} \rightarrow 10 \text{ sec.}$) وهذا ما يعرف بالوميض.

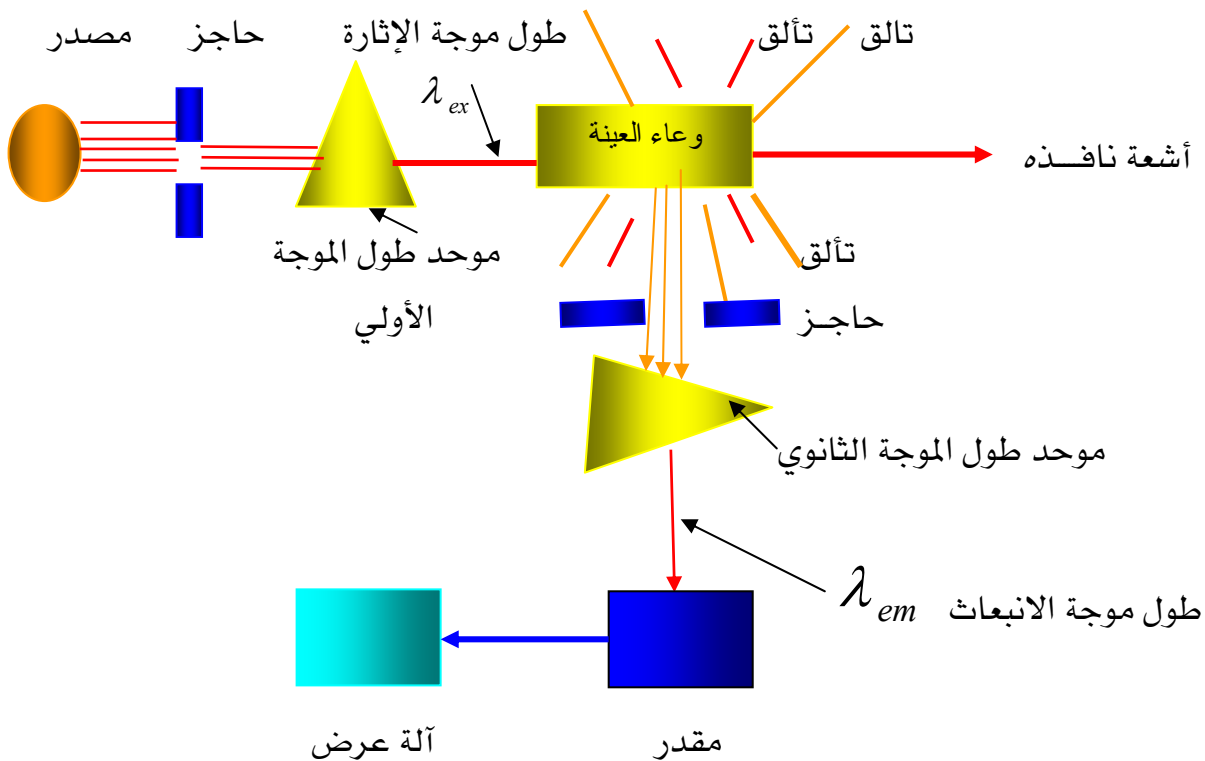
∴ قوانين الانتقال يمكن تلخيصها كالآتي:

مسموح $S_0 \rightarrow S_1$ ، غير مسموح $S_0 \rightarrow T1$

أجهزة قياس التآلق:

تتكون من الوحدات التالية كما في الشكل رقم (٢٦):

١. مصدر للأشعة.
٢. الجهاز البصري.
٣. وعاء العينة (خلية).
٤. وحدة قياس أشعة التآلق (مقدر)



شكل رقم (٢٦) يوضح مكونات جهاز التآلق الجزيئي

المصدر :

يستخدم مصباح زنيون أو مصباح الزئبق.

الجهاز البصري:

- مرشح ضوئي في حالة الفلوروميتر
- منشور أو محرز حيود في حالة الاسبكتروفلوروميتر.
- وعاء العينة:

- خلايا اسطوانية أو مضلعة مصنوعة من الزجاج أو الكوارتز.
- وحدة قياس الأشعة (المقدر)
- خلية ضوئية مضاعفة.

العوامل المؤثر على شدة التآلق:

١. التركيز

تعتمد شدة التآلق F على شدة الأشعة الممتصة، ويمكن حساب شدة الأشعة الممتصة من إعادة ترتيب قانون بير- لامبرت.

$$\text{جزء الضوء النافذ} = \frac{I}{I_0} = e^{-\epsilon bc} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{جزء الضوء الممتص} = \left(1 - \frac{I}{I_0}\right) = 1 - e^{-\epsilon bc} \quad \dots\dots\dots (2)$$

بإعادة ترتيب المعادلة ٢ أعلاه نحصل على

$$I_0 - I = I_0 (1 - e^{-\epsilon bc}) \quad \dots\dots\dots (3)$$

$I_0 - I$ يعبر عن معدل الأشعة الممتصة.

وبما أن معدل الأشعة الممتصة تساوي شدة الانبعاث التآلقي F .

$$\therefore F = \phi I_0 (1 - e^{-\epsilon bc}) \quad \dots\dots\dots (4)$$

علما بأن ϕ يمثل ثابت التناسب ويعبر عن كفاءة عملية التآلق، أي الجزء من الأشعة الممتصة والذي بعث على هيئة تآلق.

- عند استعمال تراكيز عالية فإن قيمة ϵbc تكون عالية لذا العبارة $e^{-\epsilon bc}$ يمكن إهمالها، وتصبح المعادلة رقم ٤ كما يلي

$$F = \phi I_0 \quad \dots\dots\dots(5)$$

وهذا يعني أن التآلق ثابت في هذه الحالة ولا يعتمد على التركيز.

- أما عند التراكيز المخففة $c \leq 10^{-5} M$ تصبح المعادلة ٤ وبطريقة تقريبية:

$$F = 2.303 \phi I_0 \epsilon bc \quad \dots\dots\dots(6)$$

وحيث أن التآلق ينبعث في جميع الاتجاهات ولكن المقاس يكون في اتجاه معين، لذا يضاف الثابت k إلى المعادلة رقم ٦ ليعبر عن جزء التآلق المقاس.

$$F = k \phi I_0 (2.303 \epsilon bc) \quad \dots\dots\dots(7)$$

ونظرا لأن كل العوامل في المعادلة ثابتة ما عدا F و c لذا يمكن كتابة المعادلة بالصورة المبسطة.

$$F = k' c \quad \dots\dots\dots(8)$$

يتضح من ذلك أن العلاقة بين c و F تشبه العلاقة بين c و A في قانون بير- لامبرت ، لذا فإن رسم العلاقة بين F و c يعطي خطا مستقيما عند التراكيز المخففة.

١. تأثير المذيب:

يلاحظ دائما انخفاض كفاءة التآلق نتيجة لانتقال طاقة الإثارة من الجزيئات المثارة إلى جزيئات المذيب، والعوامل التي تؤدي إلى انخفاض تصادم الجزيئات المثارة مثل اللزوجة المرتفعة وانخفاض درجة الحرارة تعمل على زيادة كفاءة الانبعاث التآلقي.

٢. تأثير درجة الحرارة:

كفاءة الانبعاث التآلقي تنخفض بارتفاع درجة الحرارة ويرجع ذلك إلى زيادة معدل التصادم

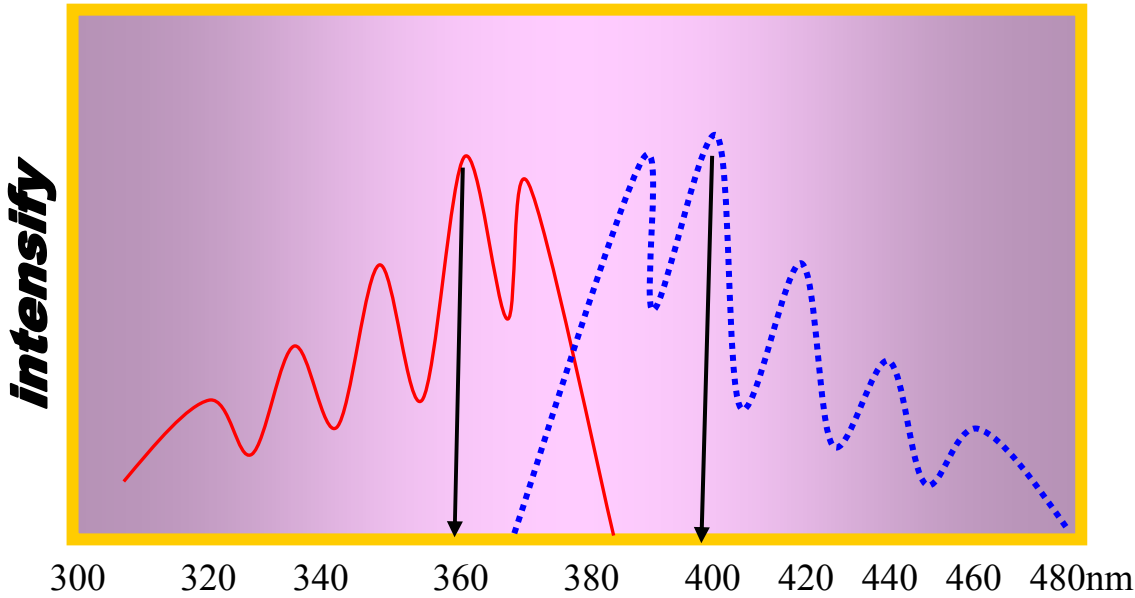
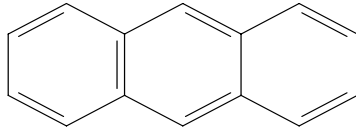
مع جزيئات المذيب مما ينتج عنه انتقال طاقة الإثارة إلى جزيئات المذيب.

طيف التآلق λ_{em} وطيف الإثارة λ_{ex}

يعتبر طيف التآلق مميزا للمادة ، ونجد دائما أن طول موجة الإثارة أقصر من طول موجة

التآلق ، ومثال ذلك طيف الإثارة والانبعاث لمادة الإنتراسين anthracene كما في الشكل

رقم (٢٧).



شكل رقم (٢٧) يوضح طيف الاثارة والانبعاث لمادة الإنتراسين

وللحصول على طيف الإثارة وطيف التآلق، ننظر أولاً إلى طيف الامتصاص ، ونختار طول الموجة التي يكون عندها الامتصاص أعلى ما يمكن وبعد ذلك يثار المركب عند طول الموجة هذه، ثم نختار طول موجة الانبعاث والتي يكون عندها الانبعاث أعلى ما يمكن.

- لتعيين تركيز المادة ، يثبت λ_{ex} و λ_{em} ويقاس الانبعاث للمحاليل القياسية ولل مجهول.

مميزات التحليل التآلقي:

تعتبر طرق التحليل الطيفي أكثر حساسية من طرق الامتصاص الجزيئي. في حالة طرق الامتصاص الجزيئي تقاس النسبة بين I و I_0 ولهذا نجد أن الحساسية تعتمد على المقدرة في التفريق بين هاتين الشدتين. أما في طريقة التحليل التآلقي فإننا نقيس الفرق بين صفر وعدد معين.

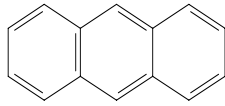
٢. في التحليل التآلقي نجد أن العلاقة بين شدة التآلق F والتركيز خطية عبر مجال واسع من التركيز، بينما المجال المقابل في طرق الامتصاص ضيق نسبياً.

عيوب التحليل التآلقي :

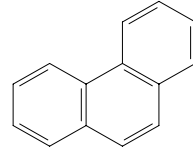
١. كثير من الشوائب تسبب انطفاء التآلق مما يؤثر على تحليل العنصر المراد تحليله. كما أن الدقة في التحليل التآلقي ليست جيدة حيث يتراوح ما بين $10\% \pm 2$.
٢. تستخدم في التحليل التآلقي تراكيز مخفضة جدا، وبما أن المحاليل المخفضة ليست ثابتة أحيانا لذا قد تنشأ أخطاء نتيجة تأثير التفكك على قياسات التآلق.

تطبيقات التحليل التآلقي :

١. يعتبر تحليل المركبات الهيدروكربونية الأروماتية من أهم التطبيقات في هذا المجال، مثال ذلك تحليل خليط من مركبين متشابهين مثل :



إنثراسين



فنانثرين

- وذلك بسبب اختلاف λ_{em} و λ_{ex} .
٢. تحليل المركبات غير العضوية.

- يمكن تحليل أيون يورانيل UO_2^{2+} وأيون السيريوم Ce^{3+} مباشرة في درجة حرارة الغرفة دون اللجوء لتكوين مركبات معقدة.
- ولكن هنالك عناصر أخرى مثل الخارصين، النحاس والكالسيوم والألمنيوم لا يمكن تحليلها إلا بعد تكوين مركبات معقدة مع مركبات مثل $^{8-}$ هيدروكس كوينولين.

الفصل الثالث

طرق التحليل الطيفي في مجال الأشعة تحت الحمراء

Infra – red Spectroscopy

المبدأ:

- يؤدي امتصاص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية الى حركة الكترونية (انتقال الكتروني) بينما يؤدي امتصاص الأشعة تحت الحمراء الى 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 نوعي) ولكن التعرف الكامل على عينة ما لا يمكن الوصول إليه إلا بمساعدة طرق أخرى مثل طيف الكتلة mass spectroscopy وطيف الأشعة فوق البنفسجية وطيف الرنين النووي المغناطيسي .N . M . R

تقاس أطيايف الأشعة تحت الحمراء عن طريق معرفة طول موجة الأشعة λ التي تمتصها مادة ما ويعتبر الميكرون μm وحدة قياس الطول الموجي.

كما ويمكن قياس هذه الأطيايف بواسطة وحدات التردد التي يعبر عنها عند دراسة الأشعة تحت الحمراء، بالعدد الموجي cm^{-1} . العدد الموجي يعني عدد الموجات التي تقع في السم الواحد.

مناطق الأشعة تحت الحمراء:

الأشعة تحت الحمراء تشمل المنطقة من ١٤ ألف ← ٢٠ عدد موجي (cm^{-1}) ويُقسم إلى ثلاث مناطق كما في الجدول رقم (٥).

جدول رقم (٥) يوضح مناطق الاشعه تحت الحمراء

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

تعتبر المنطقة الوسطى هي المنطقة المفيدة لأن الكيميائي يجد فيها كفايته من المعلومات الدالة على بنية معظم المركبات العضوية.

أنواع الحركات الاهتزازية:

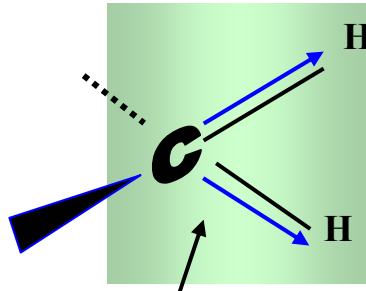
يمكن تقسيم الاهتزازات الى نوعين:

أ) اهتزازات الشد **stretching vibrations** :

ويشمل هذا التغير الدوري للمسافة بين الذرات على طول محور الرابطة كما في الشكل

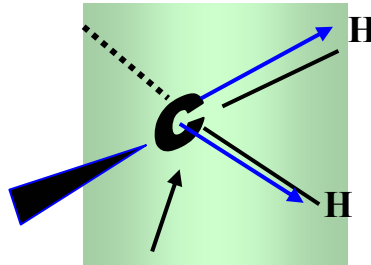
رقم (٢٨) وتشمل :

أ. اهتزازات الشد المتناظرة.



$\approx 2853 \text{ cm}^{-1}$

ب. اهتزازات الشد غير المتناظرة:



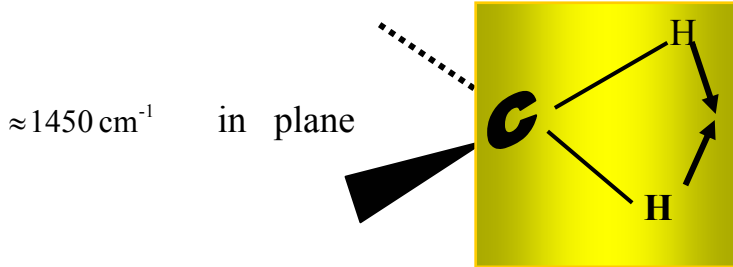
$\approx 2926 \text{ cm}^{-1}$

شكل رقم (٢٨) يوضح اهتزازات الشد المتناظرة وغير المتناظرة

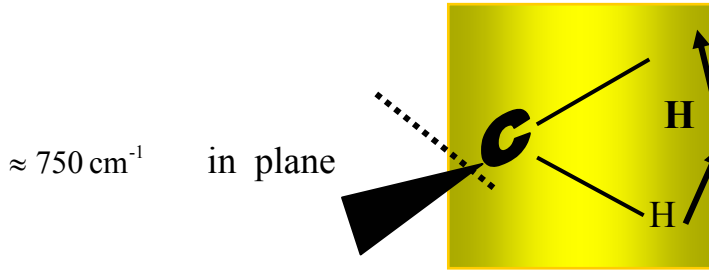
ب) اهتزازات الشتي:

ويشمل هذا التغيير الدوري في الزاوية بين رابطتين كما في الشكل رقم (٢٩) وتشمل:

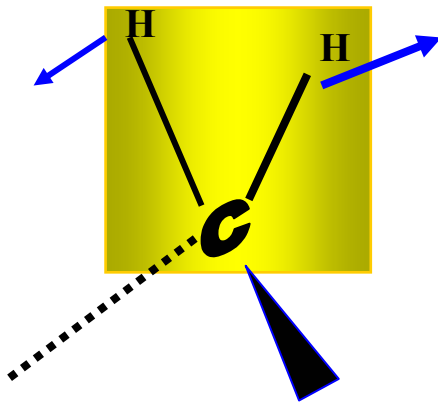
أ. الاهتزازات المقصية:



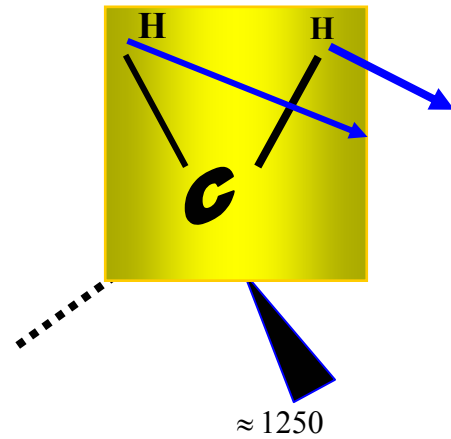
ب. الاهتزازات التآرجحية:



د. الاهتزازات الالتوائية:



ج. الاهتزازات المركبة:

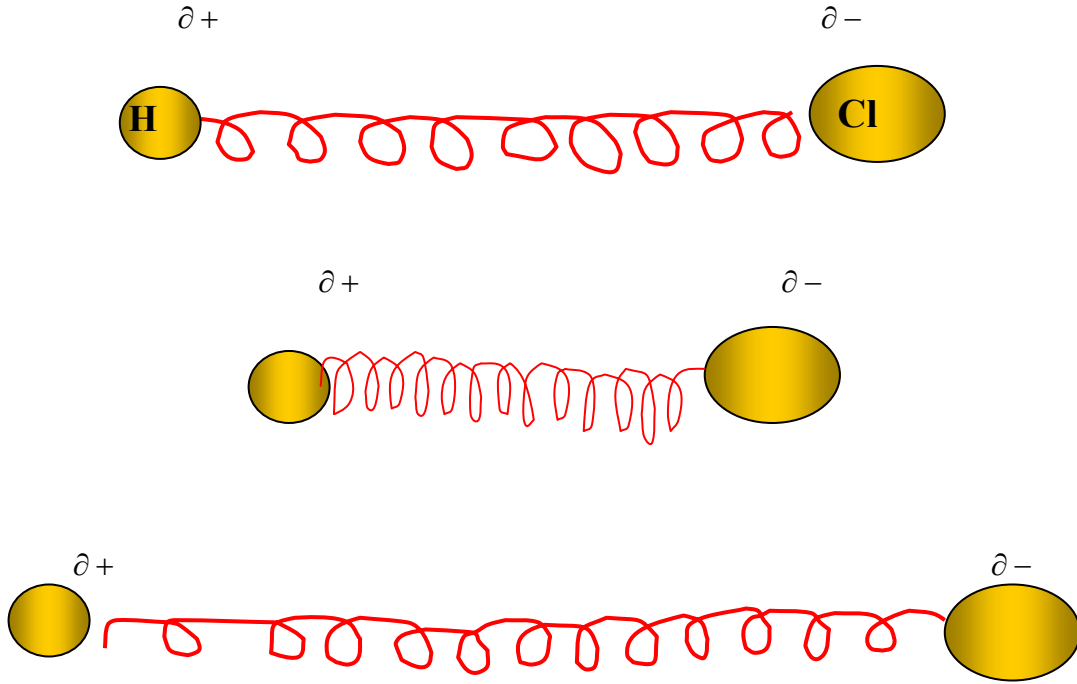


شكل رقم () يوضح اهتزازات الشتي المختلفه

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

شدة حزم الأشعة تحت الحمراء:

لنأخذ مثلاً جزيء HCl ويمكن تمثيله بـ كرتين مرتبطتين بسلك حلزوني .



شدة التردد يعتمد على :

١. نوع الروابط بين الذرات المكونة للجزيء

٢. وزن الذرات المتضمنة في الجزيء.

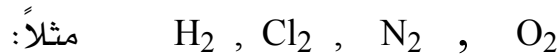
ويجب ملاحظة أن المركبات العضوية تمتص الأشعة تحت الحمراء عندما يكون

تردد اهتزازات روابط هذه الجزيئات مساوية لتردد الأشعة الساقطة.

كما وأن كل الجزيئات لا تمتص الأشعة تحت الحمراء، ولكي يتم الامتصاص يجب أن يكون

هنالك تغيير في قطبية الجزء عند تغير طول الرابطة.

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



أما في حالة HCl :

نجد أن الجزيء يشبه قطعة مغناطيسية صغيرة جداً، لذا يعتبر نشط في هذا المجال وهذا هو الحال

لجميع المركبات التي تمتص في هذا المجال.

المناطق المختلفة لامتصاصات الأشعة تحت الحمراء:

الجدول رقم (٦) يوضح المناطق التقريبية لامتصاص الروابط العامة والنتيجة عن اهتزازات الشد.

جدول رقم (٦)

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	C - Cl C - O C - N C - C N = O	

المنطقة 700- 1500 تسمى منطقة البصمة finger print في هذه المنطقة فإن أي تغيير بسيط في تركيب الجزيء يؤدي إلى تغيير واضح في عدد ومواقع الامتصاص لذلك تسمى هذه المنطقة بمنطقة البصمة.

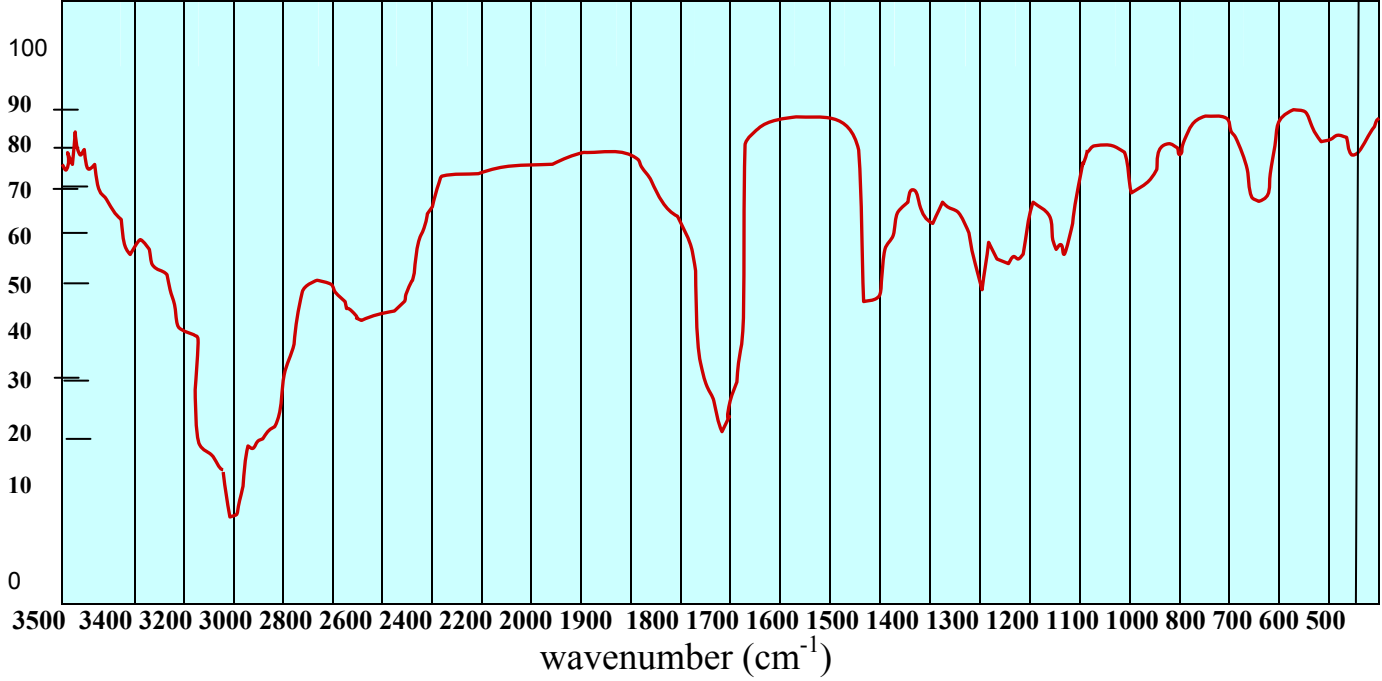
مثال ذلك: إن اهتزاز الشد الخاصة بالرابطة O- H يعطي امتصاص عند ٣٦٥٠. ٣٥٨٤ فظهور امتصاص آخر عند ١٥٠٠ - ١٠٠٠ والخاصة بـ C-O يوضح أن مجموعة O-H تحت الاختبار توجد إما في كحول أو فينول.

يحتاج الكيميائي بعد تحليل المادة في مجال الأشعة تحت الحمراء الرجوع للجدول رقم (٧) للتعرف على المجاميع الوظيفية عن طريق دراسة مواقع الامتصاص للروابط الأساسية.

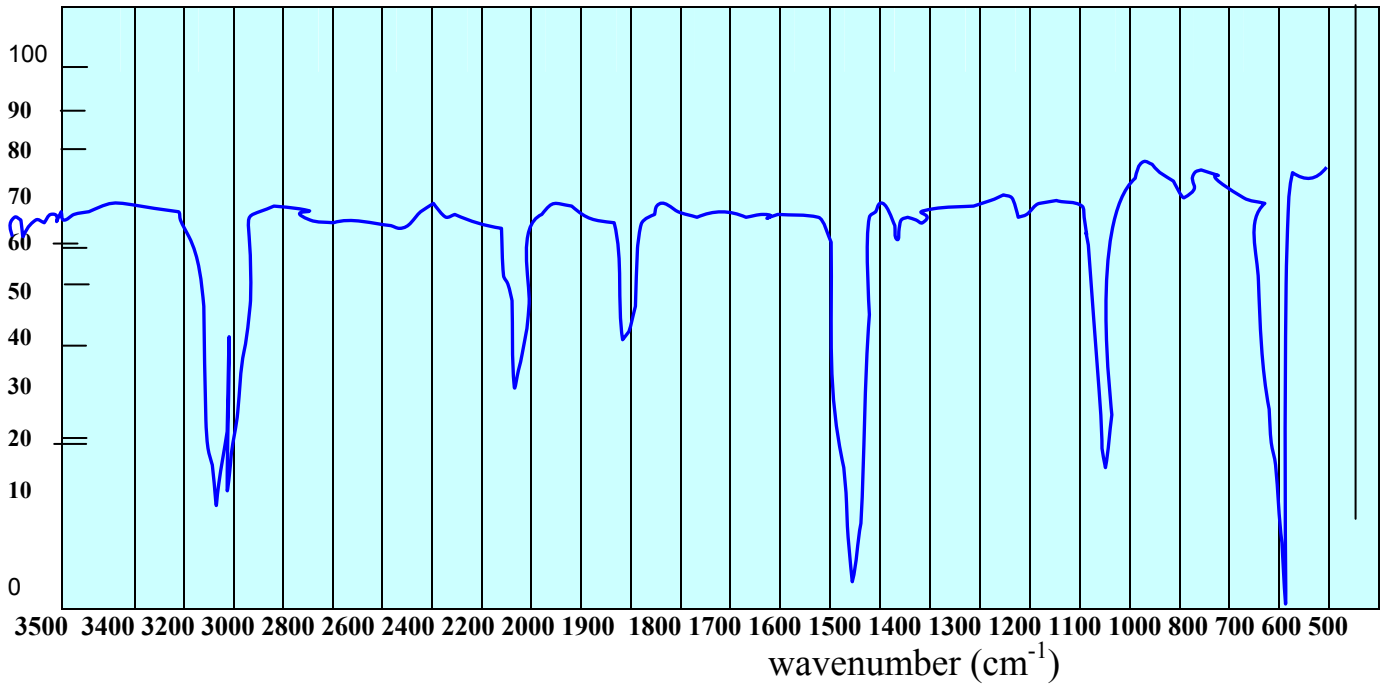
جدول رقم (٧) يوضح مناطق الامتصاص لبعض المجاميع الوظيفية

مواقع الامتصاص عدد موجي cm^{-1}	
- - - { - } -	C - H () ()
-	C = C
-	C \equiv C
- - - - -	C = O
-	C - O استرات ، احماض كربوكسيلية وأنهيدريدات
- - -	O - H
-	N - H
-	C - N
-	C = N
-	C \equiv N
-	N = O
- -	= C - x = =

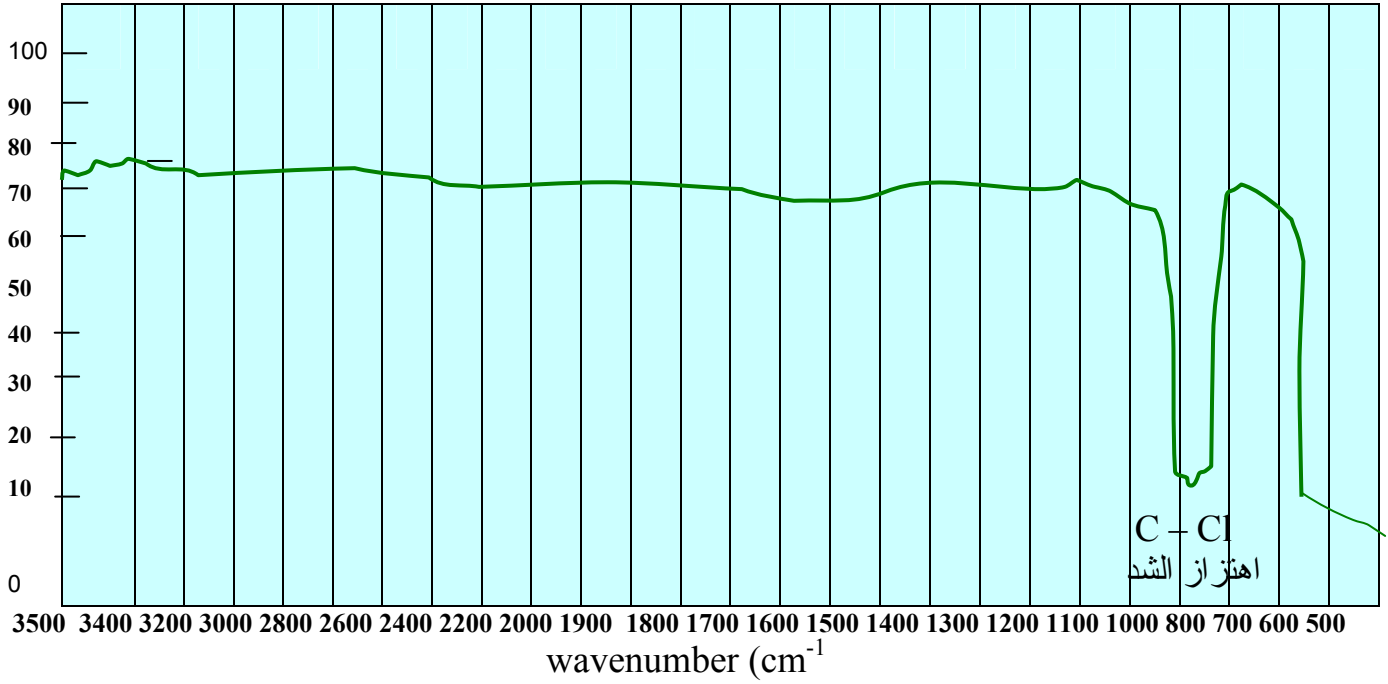
الشكل رقم ٣٠ و ٣١ و ٣٢ يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء لمركبات حمض الخليك والبنزين ورابع كلوريد الكربون على التوالي.



شكل رقم (٣٠) طيف حمض الخليك



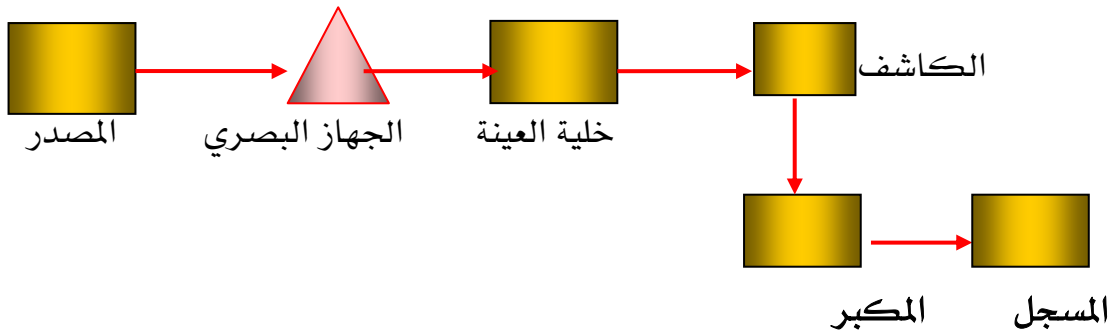
شكل رقم (٣١) طيف البنزين



شكل رقم (٣٢) طيف رابع كلوريد الكربون

مكونات جهاز الأشعة تحت الحمراء:

يتكون هذا الجهاز كما هو موضح في الشكل رقم (٣٣)



شكل رقم (٣٣) يوضح مكونات جهاز الأشعة تحت الحمراء

المصدر :

هنالك أنواع عديدة منها ، مصباح نيرنست المتوهج ومصباح جلوبر المتوهج. فمثلا : مصباح نيرنست ، عبارة عن خليط أكاسيد بعض العناصر الأرضية النادرة والتي تسخن كهربائيا الى درجة حرارة تصل الى حوالي 1800°C . عند هذه الدرجة المرتفعة يبث هذا المصدر أشعة تحت الحمراء.

الجهاز البصري وخلايا العينة :

بما ان الزجاج يمتص في هذا المجال لذا لا يمكن استخدامه وعليه فإن النوافذ الضوئية وخلية العينة والمنشور فيجب ان تصنع من مادة بلورية كأملح الهاليدات. الجدول رقم (٨) يوضح عدداً من المواد التي تنفذ الأشعة تحت الحمراء:

المادة	مجال أطوال الموجات النافذة (μm)
السليكا	٤,٠ - ٠,١٦
فلوريد الليثيوم	٩,٠ - ٠,١٣
فلوريد الكالسيوم	١٢,٠ - ٠,١٣
كالوريد الصوديوم	٢٥,٠ - ٠,٢
بروسيد البوتاسيوم	٤٠,٠ - ٠,٢٥

وبما أن عددا من المواد أعلاه تذوب في الماء لذا يجب أن تكون أجزاء الجهاز المصنوعة من هذه المواد محمية بصورة كاملة من الرطوبة الخارجية. ومن الواضح أنه لا يمكن استعمال المحاليل المائية في خلايا العينات لذا من الضروري حفظ هذه الخلايا في مجفف في حالة عدم استعمالها.

المقدر (الكاشف):

أكثر الكواشف استعمالا في جهاز الأشعة تحت الحمراء هي:

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

كاشف المزدوج الحراري:

يصنع هذا من سلكين معدنيين مختلفين متصلين عند طرفيها ، 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. وفي جهاز الأشعة تحت الحمراء تُعزل نقطة الاتصال الباردة لتبقى عند درجة حرارة ثابتة بينما تعرض نقطة الاتصال الحارة للأشعة تحت الحمراء المراد قياس شدتها. فرق الجهد الناتج في السلك يعتمد على الفرق بين درجة حرارة نقطتي الاتصال الذي 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. ومن الطبيعي التعامل مع كل حالة بطرق مناسبة.

١. عينة سائلة:

الطريقة المتبعة في هذه الحالة بسيطة تقوم على أخذ نقطة صغيرة من السائل ووضعها على قرص من كلوريد الصوديوم أو برميد 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.

٢. عينة صلبة:

١. طريقة المحلول:

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

٢. طريق المعلق:

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

٣. طريقة أقراص KBr :

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

٣. عينة غازية:

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

امتحان ذاتي رقم (١)

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 ان النسبة المئوية للنفاذية يساوي ٥٠%؟
٤. اذكر فقط أسباب الحيود عن قانون بير_ لامبرت؟
٥. اذكر أكثر الكواشف استخداماً في أجهزة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية والتألق الجزيئي؟
٦. كيف تحدد تركيز المجهول بطريقة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية؟
٧. ما الشروط الواجب توافرها في الكاشف الطيفي مع ذكر مثال لأحد تطبيقات الكاشف الطيفي.
٨. احسب نقاوة عينة تجارية من مادة ما إذا كان تركيزه 10^{-3} وامتصاصه ٠,٣٨٠ علماً بأن معامل الامتصاص المولاري لعينة نقية من نفس المادة يساوي ٥٠,٣٨٥
٩. عرف الضيائية؟
١٠. اذكر أمثلة لجزيئات تمتص في مجال الأشعة تحت الحمراء وأخرى لا تمتص؟

امتحان ذاتي رقم (٢)

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

١. الضيائية هي الظاهرة التي تفقد فيها طاقة الإثارة في صورة :

أ / حرارة
ب / انبعاث طاقة إشعاعية

٢. التآلق يعتبر نوع من أنواع الضيائية والتي :

أ / يحدث بها الانبعاث بسرعة عالية
ب / يحدث بها الانبعاث ببطء

٣. الحالة المفردة يكون دوران كل الالكترونات المثارة فيها :

أ / متزاوج
ب / غير متزاوج

٤. عند استعمال تراكيز مخففه تكون العلاقة بين F (التآلق) و c (التركيز) كالاتي:

أ / $F=k'c$
ب / $F=\Phi c$

٥. كفاءة الانبعاث التآلقي تتخفف ب:

أ / ارتفاع درجة الحرارة
ب / انخفاض درجة الحرارة.

٦. طول موجة الإثارة في التآلق الجزيئي دائما:

أ / أطول من طول موجة التآلق
ب / أقصر من طول موجة التآلق.

٧. اغلب المركبات التي تمتص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية هي التي تحتوي على روابط:

أ / أحادية مشبعة
ب / مضاعفة.

٨. الامتصاص يساوي:

أ / $2-\log\%T$
ب / $\log\%T-2$

٩. في جهاز الأشعة المرئية يستخدم:

أ / التتجستون كمصدر
ب / الديويتيريوم كمصدر.

١٠. اهتزازات الشني في مجال الأشعة تحت الحمراء يشمل التغير الدوري في:

أ / المسافة بين الذرات على طول محور الرابطة
ب / الزاوية بين رابطتين.

امتحان ذاتي رقم (٣)

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 او نفذت كل ألوان الضوء المرئي بالتساوي () .
٢. طبيعة وطريقة ترتيب الالكترونات في الجزيء هي المسؤولة عن امكانية 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 () .
٤. منطقة البصمة في طيف الأشعة تحت الحمراء هي التي تقع ما بين 2500 – 3000 () .
٥. طريقة المعلق تصلح لتحضير العينات الصلبة للتحليل في مجال الأشعة تحت الحمراء () .
٦. الوميض يعتبر نوع من أنواع الضيائية والتي يحدث بها الانبعاث ببطء () .
٧. الكاشف (المقدر) يكون بزاوية ١٨٠ درجة مع المصدر في جهاز التآلق الجزيئي () .
٨. يمكن تحليل أيون السيريوم بطريقة مباشرة (أي بدون تكوين مركب معقد) بجهاز التآلق الجزيئي () .

إجابة الامتحان الذاتي رقم (١)

١. يعتمد على امتصاص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية بواسطة جزيئات المادة.
٢. ينص على انه 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.
 - وظروف التجربة مثل درجة الحرارة والمذيب .
 - اخطاء آلية
 - تأثير الرقم الهيدروجيني وتأثير تركيز المادة (حيود كيميائي).
٥. كاشف الخلية الضوئية المضاعفة.
٦. يتم تحديد تركيز المجهول بمقارنة امتصاصه بمحلول قياسي واحد او عدة محاليل قياسية (منحنى التعبير القياسي) او طريقة الإضافة القياسية.
٧. الشروط هي الانتقائية و الحساسية العالية واللون الناتج يجب ان يكون ثابتاً على الأقل لمدة نصف ساعة و ان يكون التفاعل مع المادة المراد تحليلها كميّاً وسريعاً وأن تكون العلاقة خطية بين الامتصاص واللون الناتج المثال هو داي ثايازون مع الرصاص.
٨. أولاً نحسب معامل الامتصاص المولاري للعينة التجارية:

$$\varepsilon = \frac{A}{c} = \frac{0.380}{10^{-3}} = 380$$
- إذا نقاوة العينة تساوي:

$$\% = 380/385 \times 100 = 98.7\%$$
٩. الضيائية هي الظاهرة التي تفقد فيها طاقة الإثارة لبعض المواد في صورة انبعاث طاقة اشعاعية.
١٠. الجزيئات التي تمتص مثل الاستيون و HCl والتي لا تمتص مثل N₂ و H₂.

اجابة امتحان ذاتي رقم (٢)

١. (ب) انبعاث طاقة إشعاعية.
٢. (أ) يحدث بها الانبعاث بسرعة عالية.
٣. (أ) متزاوج.
٤. (أ) $F=k'c$.
٥. (أ) ارتفاع درجة الحرارة.
٦. (ب) أقصر من طول موجة التألق.
٧. (ب) روابط مضاعفة.
٨. $2-\log\% T(i)$.
٩. (أ) التجستون.
١٠. (ب) الزاوية بين رابطتين.

إجابة الامتحان الذاتي رقم (٣)

١. إذا بدت المادة بيضاء فإنها عكست او نفذت كل ألوان الضوء المرئي بالتساوي (√).
٢. طبيعة وطريقة ترتيب الالكترونات في الجزيء هي المسؤولة عن امكانية امتصاص الجزيء في المجال المرئي وفوق البنفسجي (√).
٣. قانون بير ينص على أنه في حالة مرور ضوء أحادي الموجة خلال محلول ذو تركيز ثابت فإن الامتصاص يتناسب طردياً مع عرض الخلية (X).
٤. منطقة البصمة في طيف الأشعة تحت الحمراء هي التي تقع ما بين 3000 – 2500 (X).
٥. طريقة المعلق تصلح لتحضير العينات الصلبة للتحليل في مجال الأشعة تحت الحمراء (√).
٦. الوميض يعتبر نوع من الضيائية والتي يحدث بها الانبعاث ببطء (√).
٧. الكاشف (المقدر) يكون بزاوية ١٨٠ درجة مع المصدر في جهاز التآلق الجزيئي (X).
٨. يمكن تحليل أيون السيريوم بطريقة مباشرة (أي بدون تكوين مركب معقد) بجهاز التآلق الجزيئي (√).



طرق التحليل الطيفي

التحليل الطيفي الذري

الجدارة:

معرفة المبادئ الأساسية والمكونات الرئيسية لأجهزة التحليل الطيفي الذري والتطبيقات المختلفة.

الاهداف:

عندما تكمل هذه الوحدة يكون لديك القدرة على:

١. معرفة المبادئ الأساسية لأجهزة التحليل الطيفي الذري.
٢. وصف مكونات الاجزاء الرئيسية لهذه الأجهزة.
٣. تحديد إمكانية كل طريقة في تحليل العينات المختلفة.
٤. الاستفادة من الامكانيات العالية لأجهزة التحليل الطيفي الذري في تحليل العينات في المختبر.

مستوى الأداء المطلوب:

أن يصل المتدرب الى إتقان هذه الجدارة بنسبة ٩٥٪

الوقت المتوقع:

١٠ ساعات

الوسائل المساعدة

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

متطلبات الجدارة:

اجتياز الوحدة الثانية.

الفصل الاول

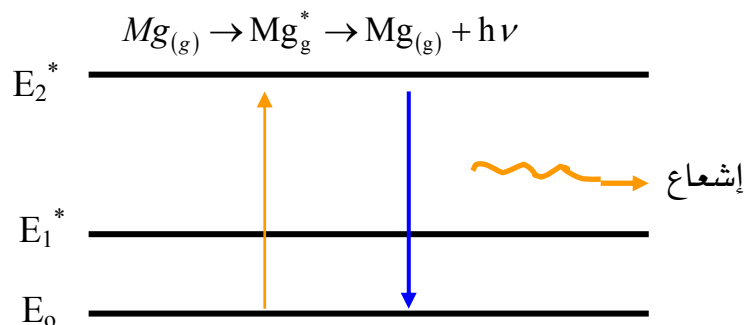
الانبعاث الذري اللهبى Flame Photometer

مقدمة :

تقنية الانبعاث الذري اللهبى يمثل امتداداً لاختبار اللهب (تحليل نوعي لعناصر الصوديوم والبوتاسيوم) ولكن تحت ظروف محكمة ليستفاد منه في التحليل الكمي. يعرف الجهاز بصورة عامة بمطياف الانبعاث باللهب . هذه التقنية شائعة الاستعمال لدى الكيميائيين الذين يعملون في مجال التحاليل الطبية والمياه ومستخلصات الأغذية والتربة. تمتاز اجهزة الانبعاث بسهولة تشغيلها وتستخدم بكثرة في تقدير عناصر الصوديوم والبوتاسيوم والليثيوم والكالسيوم والماغنسيوم 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.
 - تبخر 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 كما في الشكل رقم (٣٤):

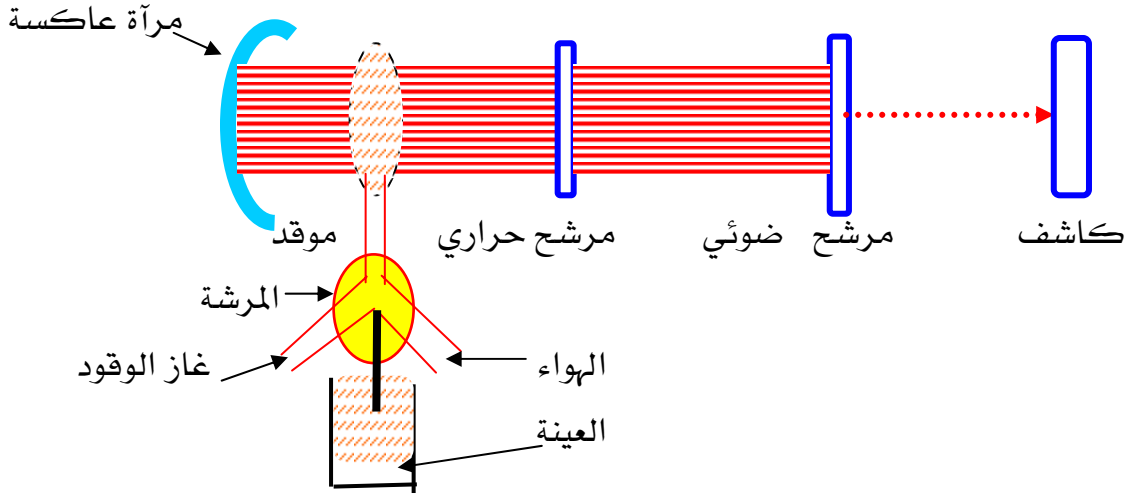


شكل رقم (٣٤) يوضح كيفية الاثارة والانبعاث

شدة الأشعة المنبعثة تتناسب طردياً مع عدد الذرات وبالتالي مع التركيز (تحليل كمي).

وبين الشكل (٣٥) رسم تخطيطي لجهاز الانبعاث الذري اللهبى.

الجهاز المستخدم ومكوناته :



الشكل رقم (٣٥) يوضح مكونات جهاز الانبعاث الذري

يتكون الجهاز من الوحدات الرئيسية التالية:

- منظم لضغط الغاز
- المرشحة
- 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 . المرشحة:

الغرض منها إدخال العينة الى 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 الى الصورة الغازية.
- تفكيك المادة وتحويلها الى ذرات حرة مستقرة.
- تحويل الذرات المستقرة الى ذرات مثارة.

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

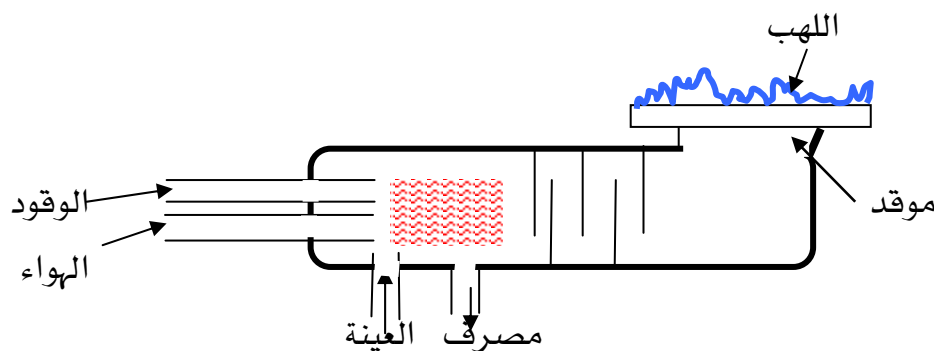
(ب) المواقد:

يجب أن تكون ذات لهب ثابت ومتطابق (أي غير متغير) ويجب أن يكون هنالك حاجز واقى

للموقد لحماية اللهب من التيار الهوائي و هنالك نوعان للمواقد وهما:

الموقد ذو الاختلاط المبكر:

يفضل استخدام هذا النوع شكل رقم (٣٦) مع الامتصاص الذري وذلك لإمكانية التحكم في طول اللهب وبالتالي طول مسار الأشعة الآتية من مصدر مصباح كاثود المجوف كما سيأتي تفصيل ذلك لاحقاً ، ويتميز هذا النوع باللهب الهادئ وبقلة الأشعة المنبعثة من خلفية اللهب . في هذا النوع من المواقد يتم اختلاط العينة مع غاز الوقود والغاز المؤكسد قبل الوصول الى قاعدة اللهب.

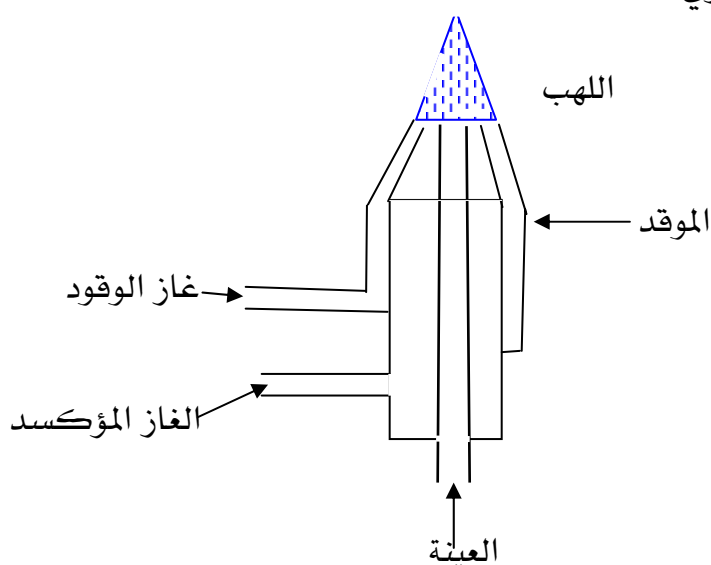


شكل رقم (٣٦) يوضح الموقد ذا الاختلاط المبكر

العيب الرئيسي في هذا الموقد هو احتمال أن يدخل اللهب إلى داخل أنبوب الموقد مما يسبب انفجار الموقد ، لتلافي ذلك يجب أن يكون هنالك كمية من الماء دائماً أسفل الموقد مباشرة ، كما يجب فتح الغاز المؤكسد أولاً عند إشعال اللهب وقفل غاز الوقود أولاً عند الاطفاء.

الموقد ذو الاختلاط المتأخر:

في هذا النوع شكل رقم (٣٧) يمر كل من العينة وغاز الوقود والغاز المؤكسد من خلال ممرات مختلفة ويتم الاختلاط فقط عند قاعدة اللهب ويكون شكل اللهب في شكل دائري ويصلح هذا النوع لجهاز الانبعاث الذري.



شكل رقم (٣٧) يوضح الموقد ذا الاختلاط المتأخر

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:

هذا النوع استخدامه محدود للعناصر التي تعطي طيف بسيط مثل عناصر الصوديوم

والبوتاسيوم ويسمى الجهاز في هذه الحالة flame photometer.

(ii) منشور أو محززة الحيود:

هذا النوع له قوة تفريقية عالية ويسمى الجهاز في هذه الحالة flame spectrophotometer

٥. وحدة قياس الأشعة (الكاشف):

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

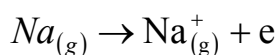
هنالك أنواع عديدة من هذه الكواشف منها ، خلية الطبقة الجاهزة والخلية الضوئية والخلية الضوئية المضاعفة (لمزيد من المعلومات راجع الوحدة الثانية ، الفصل الاول).

العوامل التي تؤثر على شدة الاشعة:

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

أ. حرار اللهب.

لا بد من وجود طاقة حرارية كافية للارتقاء بالإلكترونات من مستوى الاستقرار الى مستوى الإثارة إلا أن درجة حرارة اللهب العالية جداً قد يؤدي إلى ظاهرة التآين 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 للأسباب التالية:

○ أثر تبريد درجة حرارة اللهب اقل من الماء.

○ المذيبات العضوية تعطي قطرات صغيرة مما يؤدي الى تبخر سريع للمذيب وسرعة تحول العنصر المراد تحليله الى ذرات حرة.

○ المذيبات العضوية ML_x ، الليجند L يحترق بسرعة تاركاً M (العنصر) كذرات حرة وبالتالي زيادة في الحساسية. أما في حالة $(M(H_2O)_x)$ نجد أن جزيئات الماء يكون أوكسيد أو هيدروكسيد العنصر والذي يصعب حرقه في درجات حرارة اللهب مما يؤدي إلى تكون عدد قليل من الذرات مما يؤثر سلباً على الحساسية.

ج. تأثير الأنيونات:

تقل الحساسية دائماً عند وجود تراكيز عالية من الأحماض وأملاحها وبالأخص الأحماض المؤكسدة وذلك لتكوين مركبات ذات درجة انصهار عالية وهذا يقود الى: تحويل وترقي أقل للذرات الحرة ويمكن تفادي هذا باستعمال عوامل وقاية وتحرر مثل الليجندات (إدتا مثلاً) للتأكد من أن المادة تصل إلى اللهب في شكل مواد متطايرة.

تحضير العينة والمحاليل القياسية:

- يتم ذوبان العينات غير العضوية في الأحماض أو المذيبات المناسبة ثم يتم تخفيفها وتزداد الحساسية عندما يحتوي المحلول المخفف على أكثر من 80% من بعض المذيبات العضوية مثل الميثانول.
- العينات العضوية يتم ذوبانها أو تخفيفها بمذيبات عضوية مناسبة.
- العينات البايولوجية يتم تفكيكها بالحرق أو بمعالجتها بالأحماض المؤكسدة.

التحليل الكمي:

- يمكن اتباع الخطوات التالية لإيجاد تركيز المادة المراد تحليلها .
- يستخدم المحلول الخالي blank solution لتصفير (zero) الجهاز .
 - يستخدم المحلول ذو التركيز الأعلى من سلسلة المحاليل القياسية لضبط حساسية الكاشف أولاً ثم يتم الحصول على أعلى قراءة ممكنة عن طريق ضبط درجة حرارة اللهب بتغيير نسبة غاز الوقود إلى الغاز المؤكسد.
 - يتم أخذ قراءة المحاليل القياسية الأخرى والمجهول في نفس ظروف التجربة.
 - يرسم منحنى تدريج قياسي ومنه يتم إيجاد تركيز المجهول.
 - كما ويمكن إيجاد تركيز المجهول بطريقة الإضافة القياسية.

التطبيقات:

تستخدم هذه التقنية بصفة عامة لتحليل العناصر السهلة الإثارة مثل الصوديوم والبوتاسيوم والليثيوم في المياه ومستخلصات التربة والأغذية وفي التحاليل الطبية. كما ويمكن تحليل عناصر الفلزات الأرضية النادرة في مخاليطها دون الحاجة الى فصلها.

الفصل الثاني

الانبعاث الذري في البلازما

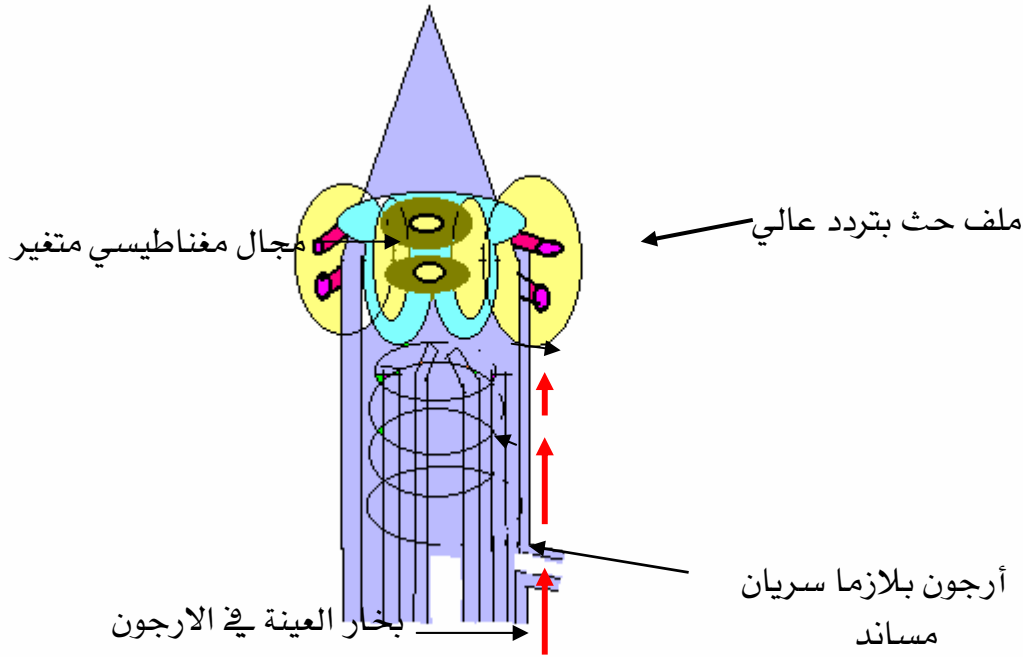
تقنية إثارة ذرات العناصر باستخدام لهب مولد كهربائياً (بلازما) تعتبر من التقنيات الحديثة ولها الكثير من المزايا على تقنية الانبعاث الذري اللهبى ويمكن تعريف البلازما بأنه خليط من غازات يحتوي على تركيز عالي من الكاتيونات والالكترونات والذي يمتاز بالتوصيلية العالية للكهرباء. فمثلاً في حالة بلازما الأرجون 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 .

هنالك ثلاثة مصادر للطاقة تستخدم في بلازما الأرجون أحدهما مصدر كهربائي بتيار مستمر بمقدوره الحفاظ على تيار محدد على أقطاب مغموسة في بلازما الأرجون ، أما المصدرين الثاني والثالث وهما مولدا ترددات الراديو والميكرويف على التوالي ويمر من خلالهما غاز الأرجون.

المصدر :

تكون المصدر من ثلاثة أنابيب من الكوارتز متحدة المركز كما في الشكل رقم (٣٨) والذي يمر من خلاله تيار من غاز الأرجون بمعدل سرعان ما بين 11-17 لتر / دقيقة. يحيط بقمة الأنبوب الأكبر (يبرد مائياً) ملف موصل بمولد ذي تردد عالي high frequency generator يبدأ تأين غاز الأرجون بوضع شعلة في مساره ، الأيونات والالكترونات الناتجة تتفاعل مع المجال المغناطيسي الناتج من الملف الحادث. هذا التفاعل يتسبب في مرور الأيونات والالكترونات في الممرات الحلقية المغلقة وينتج عن هذا ما يعرف بالحرارة الأومي بسبب المقاومة لهذا التحرك.



شكل رقم (٣٨) مصدر البلازما

حقن العينة:

يمرر محلول العينة الى البلازما الساخنة في قمة الأنابيب الثلاثة بواسطة الأرجون بمعدل سريان في حدود 1.0 لتر/ دقيقة.

التطبيقات:

يمكن تقدير معظم العناصر في الجدول الدوري (قارن بالانبعاث الذري للهب).

يمكن تحليل العناصر التي تكون أكاسيد ثابتة..

- يمكن تحليل العناصر التي تكون أكاسيد صعبة التفكك مثل البورون واليورانيوم والتنجستون وكذلك العناصر العصبية الإثارة مثل الكاديوم والخصائص.
- 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 *sequentially*.
- يجب الإثارة هنا أيضاً ان درجة الحرارة العالية تجعل التداخلات الكيميائية (مثل تداخل الفوسفات في تقدير الكالسيوم معدومة)

الفصل الثالث

الامتصاص الذري

مقدمة :

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

p.p.b

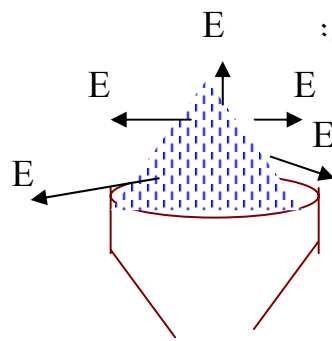
المبدأ :

عند سحب محلول العينة إلى داخل اللهب بواسطة المرشحة atomiser ، يتبخراً أو يحترق المذيب تاركاً العينة والتي بدورها تتفكك بواسطة الطاقة الحرارية الى ذرات . الجزء الأكبر من هذه الذرات تكون في حالة الاستقرار، وجزء يسير منها يثار ويبعث أشعة (في شكل خطوط) مميزة للعنصر (طريقة الانبعاث الذري).

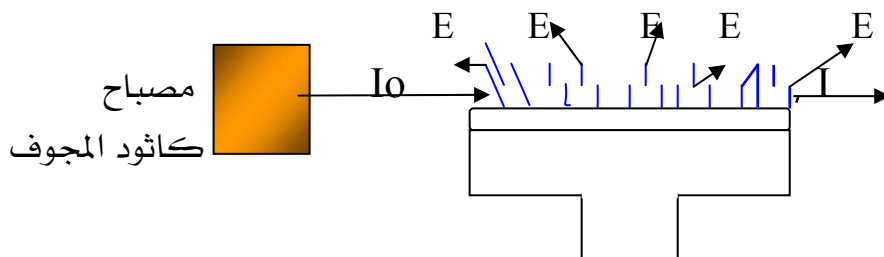
أما الذرات المستقرة فتمتص أشعة خاصة بها آتية من مصباح كاثود المجوف (الكاثود مصنوع من المادة المراد تحليلها). الامتصاص الناتج يتناسب طردياً مع عدد الذرات والذي بدوره يتناسب طردياً مع التركيز، إذاً تحليل كمي.

ويمكن تمثيل الطريقتين كما يلي:

(أ) انبعاث ذري



(ب) امتصاص ذري:

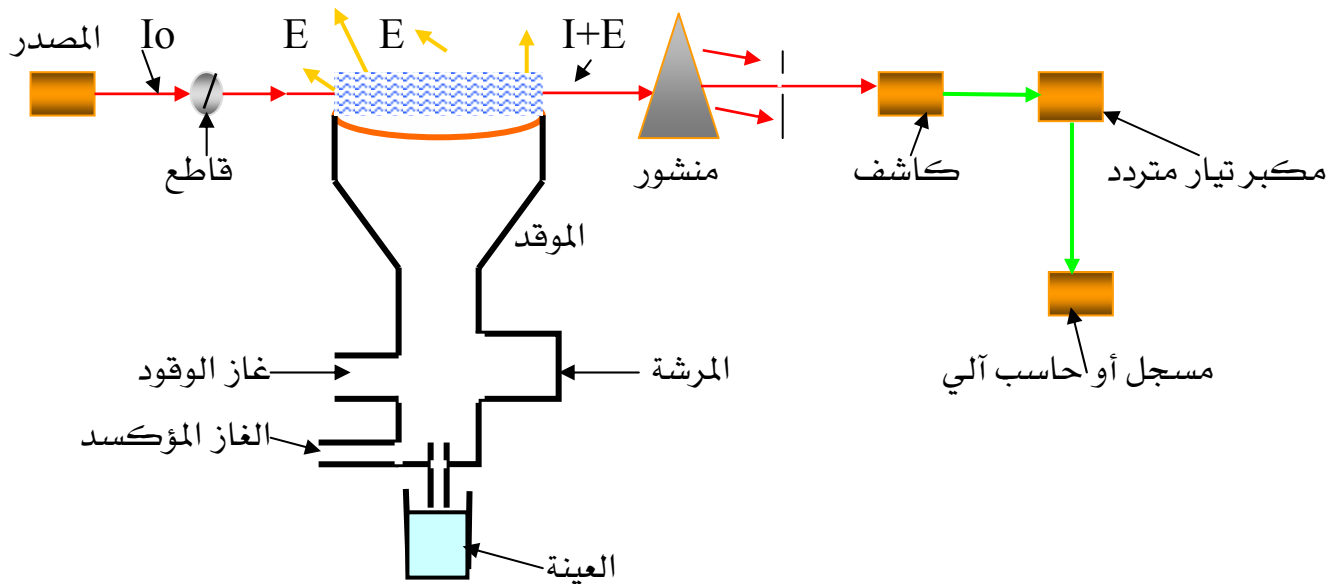


نلاحظ أن الانبعاث يحدث في طريقة الامتصاص الذري أيضا ولكن لتفادي هذه الظاهرة والتأكد من أن الامتصاص فقط هو الذي يقاس يتم إخضاع الجهاز إلى عملية تعديل modulation كما سيأتي شرحه لاحقاً.

مكونات جهاز الامتصاص:

يتكون الجهاز من الأجزاء الرئيسية التالية كما في الشكل رقم (٣٩)

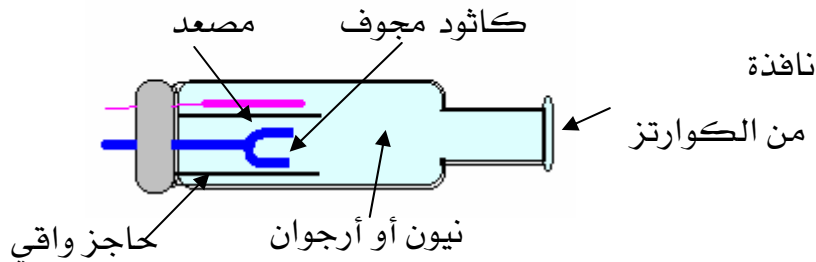
- مصدر خطي لإصدار الأشعة.
- وسيله لتحويل المادة إلى ذرات حرة.
- الجهاز البصري.
- الكاشف (المقدر).



شكل رقم (٣٩) يوضح مكونات جهاز الامتصاص الذري

المصدر:

المصدر المستخدم هو مصباح كاثود المجوف hollow cathode lamp ، شكل رقم (٤٠) إنه مصدر يعطي خطاً حاداً ويُشع أطوال موجية معينة خاصة.



شكل رقم (٤٠) يوضح مصباح كاثود المجوف

التكوين:

- كاثود (مهبط) على شكل إسطوانه مصنوع من نفس المعدن المراد تحليله.
- أنود (مصعد) مصنوع من التنجستون.
- يوضع الأنود والكاثود داخل أنبوبة زجاجية مجهزة بنافذة من الكوارتز وبداخل هذه الانبوبة كمية من غاز خامل (أرجون أو نيون) تحت ضغط منخفض.

طريقة العمل:

عند تطبيق فرق جهد في حدود 300 فولت وتيار يتراوح بين 4-50 مايكروأمبير، فإن ذرات الغاز الخامل (الأرجون مثلاً) يتأين عند المصعد وتتجه نحو المهبط بينما الإكترونات تتجه نحو المصعد. كاتيونات الأرجون الناتجة من التأين تنجذب بسرعة عالية نحو المهبط مصطدمةً به فتُثَر بعض ذرات المهبط ويتكون نتيجة ذلك سحابة من الذرات في جو المصباح، بعضاً من هذه الذرات تصبح في حالة مثارة وتبث طيفاً خطياً line spectra خاصاً بالفلز الذي صنع منه المهبط وذلك حال رجوعه الى حالة الاستقرار في فترة زمنية قصيرة، هذا الطيف الخطي الناتج يوجه إلى اللهب فيتم امتصاصه من قبل ذرات المادة، فمثلاً مصباح كاثود المجوف والخاص بالماغنسيوم يبث طيفاً خاصاً تمتصه ذرات الماغنسيوم الموجودة في اللهب.

تعديل المصدر modulation:

بعض ذرات المادة المراد تحليلها تثار بواسطة الطاقة الحرارية للهب ومن ثم تبعث أشعة E كما في الشكل رقم (٣٩ ص ٧٣)، وبما ان طول موجة الأشعة المنبعثة تساوي طول موجة الأشعة الممتصة فإن طول موجة الانبعاث سوف تضاف الى طول موجة الأشعة النافذة أي أن الإمتصاص يساوي،

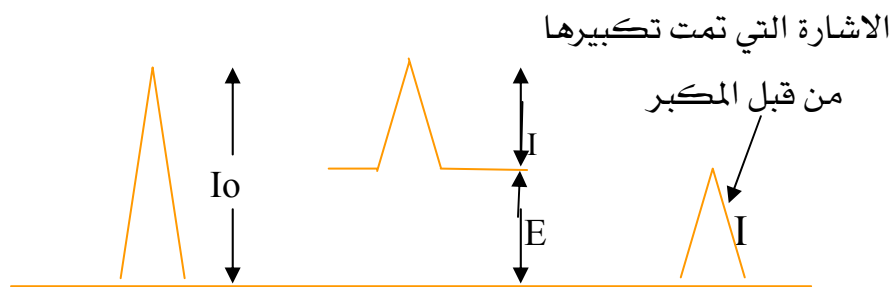
$$A = I_0 - (I + E)$$

بدلاً من

$$A = I_0 - I$$

هذه الظاهرة تقلل من قيمة الامتصاص وبالتالي تقلل من حساسية الجهاز ولتفادي الأشعة المنبعثة ولكي لا يتداخل مع قياسات الامتصاص يتم تعديل تردد أشعة المصدر modulation إما بطريقة ميكانيكية أو بتمديد المصباح بتيار متردد وبتردد معين.

تُستقبل هذه الأشعة المعدلة والأشعة المنبعثة E (علما بأن الأشعة E أشعة مستمرة وغير المعدلة) من قبل الكاشف ويقوم بتحويلها إلى تيار كهربائي حسب نوعيهما، ثم يقوم جهاز الكتروني بسيط بطرح الإشارة الكهربائية E غير المعدلة ويمرر الإشارة الكهربائية المعدلة إلى مكبر تيار متردد (يعمل بنفس تردد الأشعة المعدلة)، حيث تكبر هذه الإشارة المعدلة ومن ثم يغذي إلى المسجل أو الكمبيوتر. ويمكن تمثيل تكبير الإشارة كما في الشكل رقم (٤١)



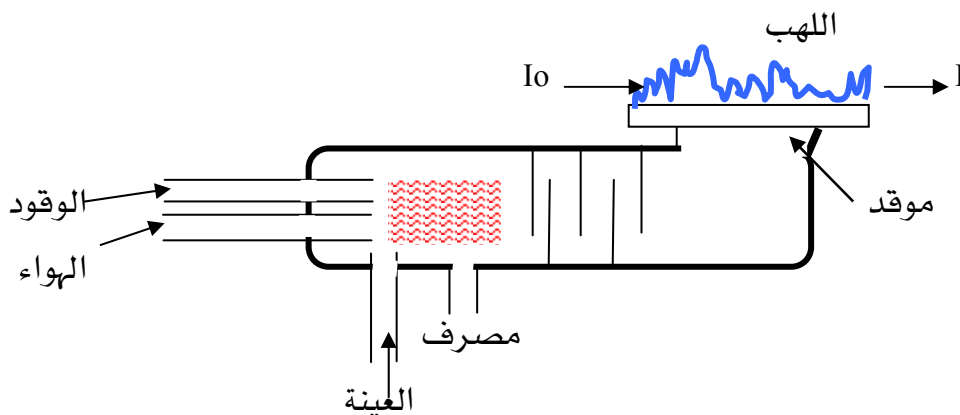
شكل رقم (٤١) يوضح كيفية تفادي الأشعة المنبعثة E

طرق تحويل المادة إلى ذرات:

أ) استخدام اللهب كمذرع:

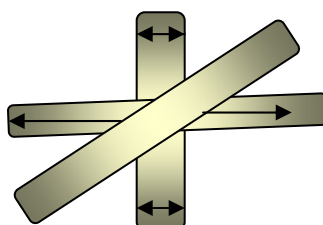
دور اللهب في الامتصاص الذري هو فقط تحويل المادة إلى ذرات حرة مستقرة وحمل هذه الذرات أمام الأشعة الآتية من المصدر (قارن بدور اللهب في طريقة الانبعاث الذري). اللهب هنا يُماثل وعاء التحليل الزجاجي في جهاز الأشعة المرئية وفوق البنفسجية لذا لا بد من ثباتية اللهب حتى لا يتغير عرض اللهب ويؤثر على عدد الذرات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

الموقد المستخدم في طريقة الامتصاص الذري هو الموقد ذو الاختلاط المبكر شكل رقم (٤٢).



شكل رقم (٤٢) يوضح الموقد ذو الاختلاط المبكر

لاحظ أن الموقد بشكل طولي ويمكن تدويره كما في الشكل رقم (٤٣) 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 (٤٣) يوضح كيفية تدوير الموقد والحصول على مسارات مختلفه درجة حرارة اللهب تعتمد على نوع الوقود المستخدم ويبين الجدول رقم (٩) أعلى درجات الحرارة التي يمكن الوصول اليها لبعض مخاليط الغازات.

جدول رقم (٩) يوضح درجات الحرارة المختلفه لبعض مخاليط الغازات

غاز الوقود	درجة الحرارة مع	
	الهواء (°C)	أوكسجين (°C)
هيدروجين	2000-2100	2700-2500
استيلين	2200-2400	3100-3200
بروبان	1025-2000	2800-2900
بيوتان	1300-1900	2800-2900

ويجب ملاحظة الآتي:

- الوقود المستخدم يجب أن يناسب العنصر المراد تحليله .
- الإستيلين يزيح بعضاً من المتداخلات ولكنه قد يتسبب في تداخلات التآين.
- يجب ترشيح الهواء بامراره خلال فلتر للتخلص من الشوائب.
- يستخدم حالياً خليط من أكسيد النيتروز / استيلين (3230 °C) للمواد الصعبة التفكك مثل أكسيد الألمنيوم والسليكون والتجستون.

المذرات الكهروحرارية:

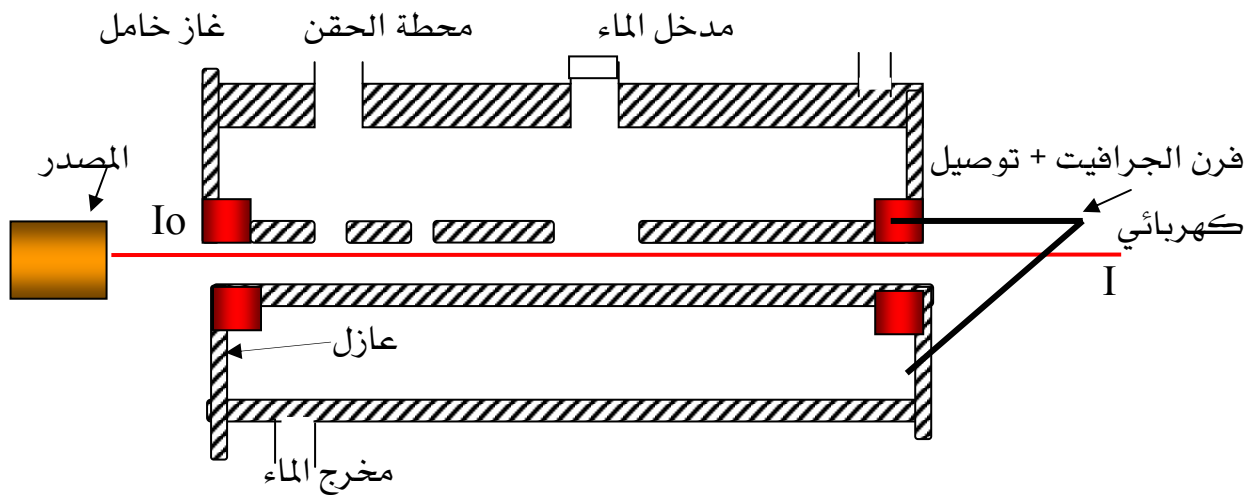
- يعتبر اللهب من أسهل المذرات لإنتاج الذرات، إلا أنه غير ملائم في حالات عدم توفر حجم كافي من العينة المراد تحليلها.

- أن يكون المطلوب تحليل المادة في الحالة الصلبة.
- كما وأن كفاءتها منخفضة في تحويل المادة الى ذرات حرة وبالأخص لعناصر مثل الخارصين والرصاص .

من أمثلة المذرات الكهروحرارية:

(i) فرن ماسمان Massman furnace

يتكون هذا الفرن كما في الشكل رقم (٤٤) من أنبوبة أسطوانية من الجرافيت ويوضع بدلا من اللهب في مسار الأشعة الآتية من المصدر بحيث تمر هذه الأشعة بمحور الاسطوانة.



شكل رقم (٤٤) يوضح مقطع من فرن ماسمان

تحقن العينة (100-1.0 مايكروليتر) عن طريق محطة الحقن بطريقة يدوية أو آلية auto-injection ويمرر التيار الكهربائي على ثلاث مراحل .

- المرحلة الاولى (درجة حراره منخفضة نسبيا في حدود (150 °C) لتجفيف العينة وذلك بتبخير المذيب .

- المرحلة الثانية (درجة حرارة متوسطة حوالي 1000 °C) لحرق العينة.

- المرحلة الثالثة (درجة حرارة مرتفعة حوالي 2300°C) لتحويل المادة إلى ذرات حرة.

ويجب ملاحظة الآتي:

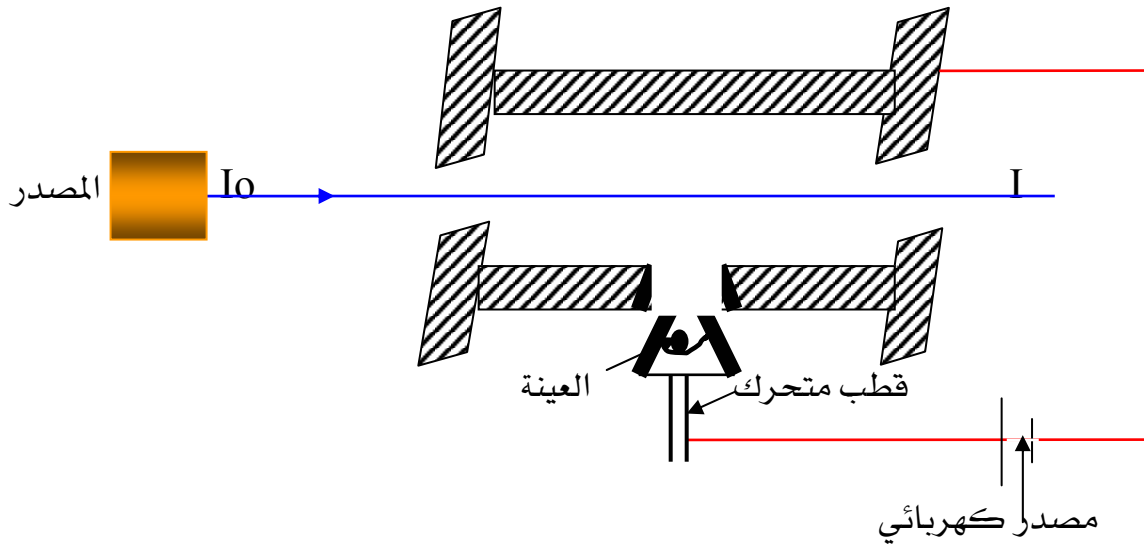
لمنع الجرافيت من الاحتراق ولمنع تكوّن أكاسيد العناصر يتم طرد الأوكسجين بواسطة غاز حامل مثل الأرجون و يتم تبريد محيط أنبوب الجرافيت بالماء من أجل السلامة.

من مزايا هذا الفرن:

- كفاءته العالية (100%) في تحويل المادة الى ذرات حرة مستقرة مما يزيد من حد الاكتشاف الى حوالي ١٠٠٠ مرة بالمقارنة مع اللهب.
- الزمن الذي تمكثه الذرات في مسار الأشعة في حدود 1.0-2.0 ثانية بالمقارنة باللهب (وقت قصير جداً) مما يزيد من حساسية الجهاز.
- تحليل كميات قليلة جداً من العينة في حدود 1.0-100 مايكروليتر.

(ii) فرن لفوف $L'vov$:

توضع العينة على الجزء العلوي من قطب متحرك كما في الشكل رقم (٤٥) ، ثم يتم رفع القطب إلى أعلى حتى يكون جزءاً من الانبوب الجرافيتي وبالتالي يتم سريان التيار والحصول على درجات الحرارة اللازمة للتبخير والحرق والتذيرير كما في حالة فرن ماسمان.



شكل رقم (٤٥) يوضح مقطع من فرن لفوف

التداخلات Interferences:

من أهم المشاكل التي تواجه المحلل الكيميائي هي التداخلات التي تؤثر على نتائج التحليل سلباً أو إيجاباً ويمكن تقسيم المتداخلات إلى عدة أنواع منها:

(i) التداخل الطيفي:

يحدث بسبب وجود مكون من مادة ما مع المادة المراد تحليلها لها القدرة على تشتيت أشعة المصدر خلال اللهب، أو عندما يكون إشعاع أو امتصاص مادة متداخلة يتداخل أو يكون قريباً من طول موجة المادة المراد تحليلها بحيث إن الجهاز البصري لا يستطيع تفريقهما resolution.

تداخل الخط الطيفي (طول الموجة) لعنصر على آخر يصبح ملحوظاً عندما يكون قوة فصل الجهاز البصري ضعيفا مثل المرشح الضوئي ويقل باستخدام المنشور أو محززة الحيود، هذا النوع من التداخل يمكن أن يحدث عندما يكون الفرق بين الخطين حوالي 0.01nm ، فمثلا خط الفانديوم عند 308.211nm يتداخل مع خط الألمنيوم عند 308.215 nm وفي هذه الحالة لابد من فصل أحدهما عن الآخر أو قياس الألمنيوم مثلاً عند خط 309.27nm .

أما التداخلات الطيفية الناتجة عن انبعاث الأشعة من خلفية اللهب يمكن تفاديه بتعديل أشعة المصدر modulation كما ذكر سابقاً.

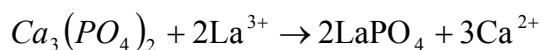
(ii) التداخل الكيميائي

يحدث بسبب العمليات الكيميائية المختلفة والتي تحدث أثناء تحويل المادة إلى ذرات وتؤثر على امتصاصها ومن أهم أنواع هذه التداخلات ، وجود بعض الأيونات أو عناصر مثل الألمنيوم والسليكون والتي تُكوّن مركبات مقاومة للحرارة وصعبة التفكك مما يقلل من عدد الذرات الحرة المستقرة في اللهب ويقلل بالتالي من الحساسية، ومثال ذلك وجود عناصر مثل الألمنيوم والسليكون والفوسفور في تقدير تركيز الكالسيوم مثلاً ويمكن التغلب على هذا ب :

١. استخدام درجات حرارة عالية

٢. استعمال عامل وقاية protective agent مثل إيتا E.D.T.A والتي تُكوّن مواد متطايرة مع المادة المراد تحليلها وتحترق بسهولة في اللهب وبالتالي زيادة في عدد الذرات وزيادة في الحساسية.

٣. استعمال عامل تحرير releasing agent مثل اللانثانوم La^{3+} عند تقدير الكالسيوم في الحليب مثلاً في وجود الفوسفات PO_4^{3+} ، هنا نجد أن اللانثانوم يُكوّن مع الفوسفات مادة غير ذائبة وبالتالي يتحرر الكالسيوم من الفوسفات.



وتزداد نتيجة ذلك عدد ذرات الكالسيوم وبالتالي تزداد الحساسية.

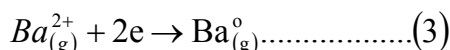
ومن أنواع التداخلات الكيميائية الأخرى تأين بعض ذرات المادة المراد تحليلها حيث يختلف طيف امتصاص الذرات عن طيف ايوناتها مما يؤثر سلباً على نتائج التحليل، فمثلاً عند تحليل الباريوم نجد أن مركبات الباريوم تتفكك بصورة كاملة عند استعمال لهب مخلوط أكسيد النيتروز - إستيلين ($2950^\circ C$) إلا أن هذه الدرجة العالية من الحرارة تتسبب في تأين بعض ذرات الباريوم مما يُقلل من عدد ذرات الباريوم.



ويمكن التغلب على هذه الظاهر بإضافة عنصر (بتركيز عالي) أكثر تأيناً من الباريوم مثل البوتاسيوم (يسمى في هذه الحالة بـ مُخمد التأين).



هنا نلاحظ أن اللهب يُصبحُ أكثر تشبهاً بالإلكترونات وبالتالي يتحول إلتزان المعادلة رقم (١) أعلاه من اليمين إلى اليسار لتبقى كل ذرات الباريوم في الحالة الذرية كما في المعادلة التالية:



ويجب إضافة مُخمد التأين للمحاليل القياسية والمجهول.

أوجه الشبه والاختلاف بين الامتصاص الذري والانبعث الذري:

- الحساسية وإمكانية استعادة نتائج متطابقة:

العامل الرئيسي هو عدد الذرات التي تبعث أو تمتص الأشعة، نسبة الذرات المثارة والتي تبعث أشعة في جهاز الانبعث الذري قليلة جداً في درجات الحرارة المنخفضة وبالأخص للعناصر الثقيلة مثل

الخارصين، هذه النسبة الضئيلة حساسه جداً للتغيرات في درجة حرارة اللهب مما يؤدي إلى تغير طيف الانبعث وبالتالي على الحساسية، أما في جهاز الامتصاص الذري نسبة الذرات التي تمتص عالية جداً لذلك لا تتأثر بصورة كبيرة بتغيرات درجة حرارة اللهب وبالتالي تظل الحساسية ثابتة.

- في الامتصاص الذري المصدر (مصباح كاثود المجوف) ثابت ويُمكن التحكم فيه بالمقارنة مع اللهب (المصدر) في الانبعث الذري.

- في الامتصاص الذري يمكن زيادة الحساسية بزيادة طول المسار (استخدام موقد مستطيل) أما في الانبعث 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 الانبعث الذري.

التطبيقات:

قبل مناقشة التطبيقات المختلفة سوف نلقي نظرة على بعض المصطلحات المهمة لطرق الامتصاص الذري ومنها:

(i) حدود القياس :Detection limit

هو التركيز الذي يعطي إشارة تساوي مستوى الضجيج noise level للجهاز، عملياً يمكن التعبير عن حدود القياس بأنه تركيز العنصر الذي يعطي قراءة على الجهاز تساوي ثلاثة أضعاف الانحراف المعياري لمجموعة من القراءات لا تقل عن عشرة حول مستوى المرجع blank level.

(ii) الحساسية :Sensitivity

وتعرف بأنها تركيز العنصر ($\mu g / ml$) المطلوب لاعطاء امتصاص وقدره ١% من الأشعة الساقطة (0.0044A)

$$A = -\log \frac{\%T}{100} = -\log \frac{99}{100} = 0.0044$$

مثال:

احسب حساسية جهاز الامتصاص لعنصر الماغنسيوم إذا علمت أن الامتصاص المقاس يساوي 0.021 لمحلول قياسي للماغنسيوم تركيزه $2.0 \mu g/ml$ §
الحل:

$$2.0 \mu g/ml \rightarrow .021 A$$

$$? \rightarrow 0.0044$$

$$\text{sensitivity} = \frac{2.0 \times 0.0044}{0.021} = 0.42 \mu g/ml$$

فيما يتعلق بالتطبيقات:

- 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 لان 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 مزودة بنظام التوليد البخاري مهمتها معالجة عناصر مثل الأنتيمون والبزموت كيميائياً لتحويلها إلى هيدريداتها المتطايره عن طريق مفاعلتها بهيدريد البورون فى وسط حمضي.

من التطبيقات النموذجية نذكر هنا:

تقدير الكالسيوم في مصل الدم:

١. يستخدم مخلوط من الهواء / إستيلين ومصباح الكالسيوم .
 ٢. يضاف كمية زائدة من ملح اللانثانيوم للمحاليل القياسية وعينة المصل لمنع تداخل الفوسفات (حجب الفوسفات) مع الكالسيوم والذي يؤثر على التفكك الكلي للكالسيوم كذرات فى اللهب.
 ٣. يؤخذ 0.25 مل من عينة مصل الدم ويكمل بإضافة محلول اللانثانيوم (عامل حجب للفوسفات) والماء المقطر بحجم نهائي 5.0 مل.
 ٤. يحضر محاليل قياسية zero ، 2 ، 4 ، 8 ، 10 p.p.m من الكالسيوم في ورق قياسي سعة 25 مل ويكمل للعلامة بمحلول اللانثانيوم والماء المقطر (مع مراعاة مساواة تركيز اللانثانيوم في المحاليل القياسية وعينة مصل الدم).
 ٥. يقاس امتصاص العينة والمحاليل القياسية في نفس ظروف التجربة ثم يتم تقدير تركيز العينة بمقارنة نتائج الامتصاص.
- (ii) تقدير الكالسيوم في عينات الأنسجة والعظام.
- تُحرق عينات الأنسجة والعظام في فرن حرق لتُحول إلى رماد، ثم تُذاب في حمض الهيدروكلوريك والبيركلوريك ويُكمل الى الحجم في دوارق قياسية باستخدام محلول اللانثانيوم والماء المقطر للحصول على تركيز للعينات في حدود 1.5-10ppm.
 - تقارن نتائج الامتصاص للعينات مع محاليل قياسية تمت تحضيرها كما في حالة الكالسيوم في الدم، ثم يتم إيجاد تركيز هذه العينات .
- (iii) تقدير تركيز الاسترونشيوم والباريوم في الصخور.
- يوجد الإسترونشيوم والباريوم في الصخور البركانية بتراكيز تتفاوت من 10-1000 جزء في المليون p.p.m.
- تذاب العينة في حمض الفلوريك والبيركلوريك قبل تحليلها بجهاز الامتصاص الذري .

○ يستخدم لهب مخلوط أكسيد النيتروز /إستلين (درجة حرارة حوالي 2950°C) لتذيرير العينة ولكن في هذه الدرجة العالية من الحرارة يتحول جزء من Ba و Sr إلى أيونات ، لذا لابد من إضافة تركيز عالي من البوتاسيوم للعينة والمحاليل القياسية كمُخمد للتأين حتى لا تتأثر عدد الذرات الموجود في اللهب وبالتالي الحساسية.

امتحان ذاتي رقم (١)

١. على ماذا يعتمد مبدأ التحليل في طريقة الانبعاث الذري اللهبى؟
٢. ما دور اللهب في طريقة الانبعاث الذري؟
٣. اذكر الفرق الأساسى بين طريقتى الانبعاث والامتصاص الذري من حيث مكونات الجهازين.
٤. على ماذا يعتمد مبدأ التحليل في طريقة الامتصاص الذري؟
٥. درجة حرارة اللهب العالية مفيدة في تفادي المتداخلات الكيميائية ولكن هذه الدرجة العالية من الحرارة يقود الى ظاهرة غير مرغوب فيها اذكرها؟
٦. اذكر اثنين من العوامل التي تؤثر على شدة الأشعة المنبعثة في طريقة الانبعاث الذري اللهبى؟
٧. ما هو العيب الرئيسى في الموقد ذي الاختلاط المتأخر؟
٨. عرف البلازما؟
٩. كيف تتكون وتثار ذرات العناصر في طرق الانبعاث الذري في البلازما؟
١٠. اذكر بعض مزايا المذرات الكهروحرارية على اللهب في طرق الامتصاص الذري؟

امتحان ذاتي رقم (٢)

علل لما يلي:

١. يتم اخضاع مصدر الامتصاص الذري الى التعديل.
٢. لا يستخدم موقد الاختلاط المبكر في طريقة الانبعاث الذري.
٣. يضاف البوتاسيوم في تحليل عنصر الباريوم في الصخور.
٤. يضاف اللانثانيوم في تحليل الكالسيوم في الحليب.
٥. استخدام مرشح حراري لجهاز الانبعاث الذري.
٦. لا بد من استخدام لهب ثابت وغير متغير في طرق التحليل الطيفي الذري.
٧. الموقد المستخدم في طريقة الامتصاص الذري هو موقد الاختلاط المبكر.
٨. يتم طرد الأوكسجين عند استخدام فرن ماسمان كمذرع حراري في طريقة الامتصاص الذري.

امتحان ذاتي رقم (٣)

أكمل العبارات التالية:

١. التداخل الطيفي في طرق الامتصاص الذري يحدث بسبب
٢. يمكن التقليل من التداخلات الكيميائية في طرق الامتصاص الذري ب
٣. حساسية جهاز الامتصاص الذري تعرف بأنها
٤. في حالة تحليل اللافلزات بطرق الامتصاص الذري يلجأ إلى
٥. في حالة تقدير الكبريتات بجهاز الامتصاص الذري يستخدم
٦. يستخدم في جهاز الانبعاث الذري الموقد
٧. في طريقة الانبعاث الذري استخدام مذيبات عضوية او مذيبات عضوية / ماء بدلاً من الماء فقط
٨. العينات البيولوجية في طريقة الانبعاث الذري يتم تحضيرها ب

اجابة الامتحان الذاتي رقم (١)

١. يعتمد على مبدأ إثارة الذرات المتكونة في اللهب والإشعاع الناتج نتيجة عودة هذه الذرات المثارة الى حالة الاستقرار.
٢. عدم وجود مصدر مصباح كاثود المجوف في .
 - أ. تحويل العينة من الصورة السائلة لصورة الغازية .
 - ب. تفكيك الروابط الكيميائية في الجزيئات وتحويلها الى ذرات.
 - ت. تحويل الذرات في حالتها الغازية (حالة الاستقرار) الى الحالة المثارة.
٣. الامتصاص الذري يحتاج الى مصدر لأشعة الانبعاث الذري لا يحتاج الى مصدر للاشعة .
٤. يعتمد مبدأ التحليل في طريقة الامتصاص الذري على ان الذرات التي في حالة الاستقرار تمتص أشعة آتية من مصدر مصباح كاثود المجوف.
٥. ظاهرة التأين.
٦. درجة الحرارة وظاهرة التأين.
٧. العيب الرئيسي هو احتمال ان يدخل اللهب داخل أنبوب الموقد مما يسبب انفجار الموقد.
٨. البلازما خليط من غازات يحتوي على تركيز عالي من الكاتيونات والالكترونات والذي يمتاز بالتوصيلية العالية للكهرباء.
٩. تتكون وتثار الذرات باستخدام لهب مولد كهربائياً بدلاً من اللهب الغازي.
١٠. يمكن تحليل عينات باحجام قليلة في حدود المايكروليتر كما وأن كفاءتها عالية جداً في تحويل العناصر الصعبة التفكك الى ذرات حرة.

إجابة الامتحان الذاتي رقم (٢)

١. وذلك لتفادي الأشعة المنبعثة من اللهب حتى لا يتداخل مع قياسات الامتصاص.
٢. لأن هذا الموقد شكله طولي مما قد يتسبب في ظاهرة الامتصاص الذاتي ويؤثر سلباً على شدة الأشعة المنبعثة.
٣. وذلك للتقليل من ظاهرة تأين عنصر الباريوم، حيث تتأين ذرات البوتاسيوم بدرجة كبيرة ويجعل اللهب غنياً بالإلكترونات وهذه الإلكترونات الناتجة تحول أيونات الباريوم الناتجة إلى ذرات.
٤. الفوسفات يكون مركب صعب التفكك مع الكالسيوم ويقلل من تكون ذرات الكالسيوم في اللهب لذا يضاف اللانثانيوم لحجب الفوسفات من الكالسيوم.
٥. لحماية الكاشف (المقدر) من الطاقة الحرارية الناتجة من اللهب
٦. لأن اللهب يماثل وعاء خلية التحليل في أجهزة الأشعة المرئية وأي تغير في عرض اللهب وثباتيته يؤثر على عدد الذرات وبالتالي على دقة الجهاز.
٧. 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.
٨. وذلك لمنع الجرافيت المبطن للفرن من الاحتراق ولتجنب تكون أكاسيد العناصر داخل الفرن.

إجابة الامتحان الذاتي رقم (٣)

١. التداخل الطيفي في طرق الامتصاص الذري يحدث بسبب وجود مكون مع المادة المراد تحليلها لها القدرة على تشتيت أشعة المصدر او يكون لها إشعاع او امتصاص يتداخل او يكون قريباً من طول موجة المادة المراد تحليلها.
٢. يمكن التقليل من التداخلات الكيميائية في طرق الامتصاص الذري برفع درجة حرارة اللهب او استخدام عوامل وقاية وتحرر.
٣. حساسية الامتصاص الذري تعرف بأنها تركيز العنصر بالـ p.p.m المطلوب لاعطاء امتصاص وقدره ١٪.
٤. في حالة تحليل اللافلزات بطرق الامتصاص الذري يلجأ الى الطرق غير المباشرة وذلك لان اللافلزات تمتص في مجال أوكسجين الهواء.
٥. في حالة تقدير الكبريتات بجهاز الامتصاص الذري يستخدم كمية زائدة من الباريوم عينة الكبريتات وبعد الترشيح يتم قياس امتصاص الباريوم ويتم إيجاد تركيز الكبريتات بطريقة غير مباشرة.
٦. يستخدم في جهاز الامتصاص الذري الموقد ذو الاختلاط المتأخر.
٧. في طريقة الانبعاث الذري استخدام مذيبات عضوية او مذيبات عضوية / ماء بدلاً من الماء فقط تزيد من الحساسية .
٨. العينات البيولوجية في طريقة الانبعاث الذري يتم تحضيرها بتفكيكها بالحرق او بمعالجتها بالأحماض المؤكسدة.

المحتويات

الصفحة	الموضوع
	مقدمة
	الوحدة الأولى: مدخل إلى طرق التحليل الطيفي
٢	الطيف
٢	الأشعة الإلكترونية ومغناطيسية
٤	الطيف الإلكتروني ومغناطيسي
٥	تفاعل المادة مع الأشعة
٦	الطيف الذري
٨	الطيف الجزيئي
١٠	امتحان ذاتي (١)
١١	امتحان ذاتي (٢)
١٢	إجابة الامتحان الذاتي رقم (١)
١٣	إجابة الامتحان الذاتي رقم (٢)
	الوحدة الثانية: التحليل الطيفي الجزيئي
١٥	الفصل الأول: طرق التحليل الطيفي في المجال المرئي وفوق البنفسجي
١٧	العلاقة بين امتصاص الأشعة والتركييب الجزيئي
١٨	قانون بير- لامبرت
٢٤	مكونات أجهزة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية
٢٨	تصميم أجهزة القياس
٣٠	التحليل الكمي
٣٣	طرق تكوين مركب ملون
٣٤	تطبيقات المجال المرئي وفوق البنفسجي
٤٠	الفصل الثاني: التآلق والوميض الجزيئي
٤٢	أجهزة قياس التآلق
٤٣	العوامل المؤثرة على شدة التآلق
٤٤	طيف التآلق وطيف الإثارة

٤٥	مميزات التحليل التآلقي
٤٦	عيوب التحليل التآلقي
٤٦	تطبيقات التحليل التآلقي
٤٧	الفصل الثالث: طرق التحليل الطيفي في مجال الأشعة تحت الحمراء
٤٧	المبدأ
٤٧	مناطق الأشعة تحت الحمراء
٤٨	أنواع الحركات الإهتزازية
٥٠	شدة حزم الأشعة تحت الحمراء
٥١	المناطق المختلفة لامتصاصات الأشعة تحت الحمراء
٥٤	مكونات جهاز الأشعة تحت الحمراء
٥٦	تجهيز العينات
٥٨	امتحان ذاتي رقم (١)
٥٩	امتحان ذاتي رقم (٢)
٦٠	امتحان ذاتي رقم (٣)
٦١	إجابة الامتحان الذاتي رقم (١)
٦٢	إجابة الامتحان الذاتي رقم (٢)
٦٣	إجابة الامتحان الذاتي رقم (٣)
		الوحدة الثالثة: التحليل الطيفي الذري
٦٤	الفصل الأول: الانبعاث الذري اللهبى
٦٥	المقدمة والمبدأ
٦٦	الجهاز المستخدم ومكوناته
٦٩	العوامل التي تؤثر على شدة الأشعة
٧٠	تحضير العينة والمحاليل القياسية
٧٠	التحليل الكمي
٧٠	التطبيقات
٧١	الفصل الثاني: الانبعاث الذري في البلازما
٧١	المصدر

٧٢	حقن العينة
٧٢	التطبيقات
٧٣	الفصل الثالث: الامتصاص الذري
٧٣	المقدمة والمبدأ
٧٤	مكونات جهاز الامتصاص الذري
٧٦	طرق تحويل المادة إلى ذرات
٧٩	التداخلات
٨١	أوجه الشبه والإختلاف بين الامتصاص الذري والانبعث الذري
٨٢	التطبيقات
٨٥	امتحان ذاتي رقم (١)
٨٦	امتحان ذاتي رقم (٢)
٨٧	امتحان ذاتي رقم (٣)
٨٨	إجابة الامتحان الذاتي رقم (١)
٨٩	إجابة الامتحان الذاتي رقم (٢)
٩٠	إجابة الامتحان الذاتي رقم (٣)

تقدر المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني الدعم

المالي المقدم من شركة بي آيه إي سيستمز (العمليات) المحدودة

GOTEVOT appreciates the financial support provided by BAE SYSTEMS

BAE SYSTEMS