

مقياس الطيف الذري Atomic Spectroscopy:

تناولنا فيما سبق الظواهر الضوئية من امتصاص وإصدار على مستوى الجزيئة وكيف نستفيد منهم في التحليل الكمي والكيفي للجزيئات. أما في بحثنا هذا سنتناول الذرات الحرة المعدنية وكيفية تحليلها كيميائيا بالاعتماد على الظواهر الضوئية من امتصاص وإصدار للشعاع الكهرومغناطيسي. يقسم مقياس الطيف الذري إلى نوعين يتشابهان بالأقسام ويختلفان بوجود قسم إضافي في الـ AAS هو الأنبوب المجوف المهبطي .

-1 Atomic Emission Spectroscopy : AES

مقياس الإصدار الذري . يستخدم للتحليل الكيفي والكمي للذرات المعدنية.

-2 Atomic Absorption Spectroscopy : AAS

مقياس الامتصاص الذري . يستخدم للتحليل الكمي للذرات المعدنية فقط.

أولا – مقياس الإصدار الذري AES :

1- مبدأ الطريقة:

إذا تعرض محلول مائي لملح معدني للتسخين بواسطة اللهب (Flame) ، فإن الماء يتبخر ويبقى الملح المعدني الذي سيسخن إلى درجة عالية من الحرارة بفعل اللهب و تتحول الشوارد المعدنية إلى ذرات حرة . والتي بدورها تتعرض بفعل الحرارة وتنتقل من حالتها المستقرة Ground State إلى حالتها المهيجة Excitation State ثم لا تلبث أن تعود الذرة إلى حالتها الأساسية بتحرير الطاقة المكتسبة على شكل شعاع ضوئي $\Delta E = h.v$ خاص يميز كل ذرة معدنية عن غيرها فيحقق بذلك التحليل الكيفي .

وتكون شدة الشعاع الصادر عن الذرات المعدنية المتحرضة تتناسب طرذا مع تركيز الذرات المتحرضة فيحقق بذلك التحليل الكمي.

: Note

إن جميع وسائل الإثارة للذرات المعدنية عاجزة عن القيام بإثارة الذرات كاملة ، فتصل نسبة الذرات المثارة من 1 إلى 5 % فقط . وتصل نسبة الذرات المثارة لقمتهما في طريقة البلازما إلى 5% وتبقى 95% منها ذرات مستقرة غير متحرضة. وكان ذلك سببا لتطوير طريقة الامتصاص الذري .

يختلف مقياس الإصدار الذري AES باختلاف طريقة الإثارة (التحريض) :

- 1- طريقة اللهب Flame
- 2- طريقة البلازما Plasma
- 3- طريقة كهربائية Electrical Method

2- أقسام مقياس الطيف بالإصدار الذري AES

يكون جهاز الإصدار الذري بشكل عام من :

- 1- المرذاذ Atomizer: مهمته إدخال العينة على شكل رذاذ إلى داخل مصدر التحريض (اللهب أو القوس الكهربائي أو البلازما).
- 2- المولد الذري للمعدن والذي يقوم بتهييج الذرات سواء كان لهب أم بلازما أو قوس كهربائي.
- 3- مستقر طول الموجة (موحد اللون) Monochromator: لتحديد طول الموجة وفصل خط الرنين عن بقية الإشعاعات الناتجة .
- 4- المتحري Detector : خلية كهروضوئية تحول الضوء إلى تيار كهربائي ، ويتم وصل المتحري مع مضخم للتيار مما يؤدي إلى تضخيم التيار الناتج.
- 5- القارئ Read out .

3- طرق التحريض في مقياس الإصدار الذري:

1- الطريقة الحرارية (اللهب) : Flame Excitation

تعتبر من الطرائق الجيدة في إثارة الذرات ولكن ونظرا لأن الحرارة التي ينتجها اللهب محدودة إذ ما قورنت بالمصادر الأخرى فإننا لا نستطيع أن نعاير بمقياس اللهب إلا عناصر المجموعة السادسة والسابعة من الجدول الدوري وهي المعادن القلوية والقلوية الترابية لأنها سهلة الإثارة.

المجموعة السادسة من الجدول الدوري	المجموعة السابعة من الجدول الدوري
الليثيوم Li	البيريليوم Be
الصوديوم Na	المغنزيوم Mg

البوتاسيوم K	الكالسيوم Ca
الروبيديوم Rb	السترونشيوم Sr
السيوم Cs	الباريوم Ba
الفرانسيوم Fr	الراديوم Ra

- لا تعابير به المعادن الأخرى نظرا لأن طاقته غير كافية لتهييج تلك المعادن.
- وبما أن العينات يتم رذها فيجب أن تكون بحالتها السائلة أو الغازية .
- للحصول على اللهب الأمثل يجب أن يكون لدينا مزيج غازي مكون من غاز حارق وغاز محترق.

فمن **الغازات الحارقة** : الهيدروجين – الاستيلين – البروبان (غاز المدينة) .

الغازات المحترقة أو المؤكسدة: الهواء - الأوكسجين – N_2O (أوكسيد النتروز).

- تختلف الطاقة الحرارية المقدمة من اللهب باختلاف المزيج من الغاز الحارق والغاز المحترق , وباختلاف نسبتها إلى بعض, فلكل عنصر معدني مزيج غازي معين وبنسبة معينة تختلف من عنصر إلى آخر. وذلك بهدف تأمين الطاقة الحرارية اللازمة لتحريض الذرات المعدنية الهدف.

فبالنسبة للعينات سهلة الإثارة كالصوديوم والبوتاسيوم نستخدم الهواء العادي كغاز محترق مع أي غاز حارق كالبروبان وتكون درجة الحرارة المتولدة بحدود 1700 – 2400 درجة مئوية. أما بالنسبة للعينات صعبة الإثارة كالألومنيوم نستخدم عندها الأوكسجين أو اوكسيد النتروز كغاز محترق والذي يعطي حرارة بين 2500 -3100°.

- يبين الجدول درجة الحرارة التي يعطيها كل مزيج:

الغاز الحارق	الغاز المحترق	درجة الحرارة
غاز المدينة بروبان	هواء	1700 - 1900
بروبان	أوكسجين	2700 - 2800
هيدروجين	هواء	2000 - 2100
هيدروجين	أوكسجين	2500 - 2700

2400- 2100	هواء	أستيلين
3250 – 3050	أوكسجين	أستيلين
2800 – 2600	أوكسيد النتروز	أستيلين

- نستطيع معايرة الذرات المعدنية كميا وكيفيا لكن مشكلة مقياس اللهب أن كمية الذرات التي تثار لا تتجاوز 1%.

2- الطريقة الكهربية :

نعتمد فيها بشكل أساسي على زوج من الاقطاب المصنوعة من الفحم النقي جدا وله نوعان:

القوس الكهربائي Arc : يعطي تهيج مستمر.

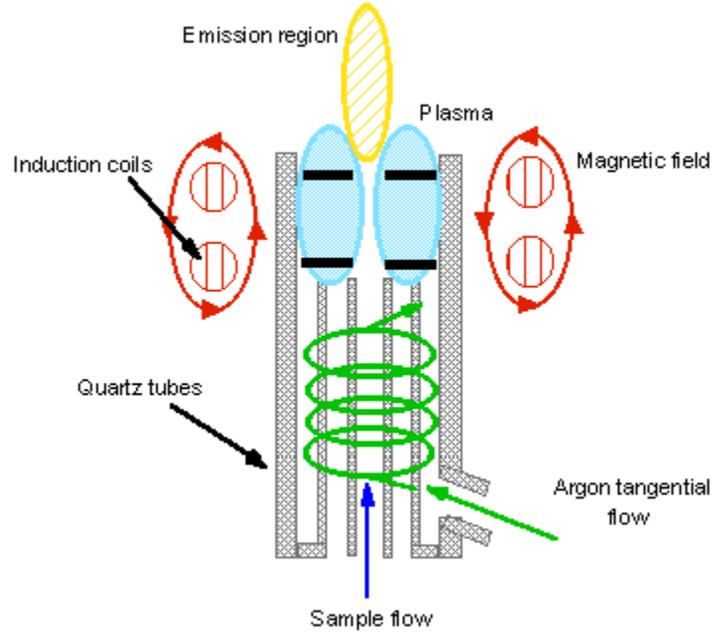
الشرارة الكهربية Spark : تعطي وميض وتصل الحرارة في الشرارة الكهربية إلى 4000 – 8000 درجة مئوية

3- البلازما (ICP) Inductively coupled plasm :

استخدمت البلازما بشكل واسع في السنوات السابقة حيث كانت تسمح بالمعايرات المتعددة المعادن.

حيث يتم تطبيق مجال من الأمواج الراديوية على غاز خامل غير ناقل للتيار (غاز الأرجون) مما يؤدي إلى تأين هذا الغاز معطيا إلكترونات وشوارد موجبة التي تقوم بدورها بتهييج ذرات العينة التي لدينا.

ممكن ان تصل درجة الحرارة المولدة في هذه الطريقة إلى أكثر من 10000 درجة مئوية مما يعطي حساسية أكبر من استخدام اللهب ، حيث تصل نسبة الذرات المتحررة إلى 5% من ذرات العينة.



4- المراحل التي يمر بها محلول العينة مولد النري المعدن (اللهب):

1- تبخر المحل :

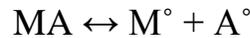
يتبخر المحل بتأثير الحرارة وتتحول القطيرات السائلة ، وتتعلق سرعة التبخر بأبعاد القطيرات التي تصل إلى اللهب عن طريق المرذاذ.

2- انصهار الأملاح المنحلة :

تتعلق هذه المرحلة بأبعاد القطيرات السائلة من جهة وبتركيز المحلول سواء أكان ذلك بأملاح المعدن المعايير أو بالأملاح الشائبة.

3- تفكك الجزيئات والحصول على الذرات المعتدلة بشكلها الغازي:

يتم تفكك الجزيئات حسب العلاقة التالية:



نحصل نتيجة هذا التفكك على ذرات معتدلة (وليس شوارد) بشكلها الغازي. وكلما ارتفعت درجة الحرارة ازدادت سرعة التفكك لذلك يجب العمل على تثبيت درجة الحرارة خلال التجربة من خلال التحكم بتدفق الغازات والسوائل.

كذلك فإن طبيعة الجزيئات (طبيعة الملح المستخدم) تؤثر تأثيرا كبيرا في سرعة التفكك ، فمنها ما يكون سريع التفكك وبعضها يكون تفككها ضعيفا جدا مثل : فوسفات المعادن القلوية و القلوية الترابية التي يكون تفككها بشكل خاص ضئيلا جدا.

4- تهيج الذرات:

يثار فقط من 1 – 5 % من هذه الذرات الحرة لتتحول إلى حالتها المثارة ، حيث تكون الذرات في المستوى الأدنى للطاقة ضمن البخار الغازي المتشكل نتيجة المراحل السابقة، وفي هذه المرحلة تكتسب الذرات طاقة كافية للانتقال إلى الحالة المحرصة ولا تلبث أن تعيدها على شكل إصدار إشعاعي متكون من عدة خطوط فنقوم بقياس الخط ذو الشدة الأعلى والذي يسمى خط الرنين حيث تمرر الأشعة عبر موحد طول الموجة لفصل هذا الخط عن الباقي ويتم قياسه.

بالمختصر مراحل عملية الإصدار الذري:



5- التداخلات الجانبية التي تؤثر على دقة نتائج الإصدار الذري:

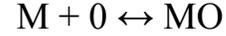
1- تشتت الذرات:

يعد تشتت الذرات من الظواهر السلبية التي يسبب تناقصا في الإصدار الضوئي، لأن الغاية هي تهيج الذرات وليس تشتيدها عن طريق فقدانها لالكترن أو أكثر. ترتفع نسبة التشتت بارتفاع درجة الحرارة وحسب طبيعة العنصر وكذلك تركيزه . لذلك من المفضل استعمال لهب ذي حرارة غير مرتفعة كثيرا ومحاليل ممددة بشكل مناسب .

يمكن منع هذه الظاهرة بإضافة عنصر متشرد آخر للعينة ويكون قادرا على خسارة الكترن بشكل أكبر من العنصر المراد معايرته وبشكل لا يتدخل بالقياس حيث يصدر شعاعا طول موجته بعيد عن الشعاع الصادر عن العنصر المفحوص. لذلك من أجل خفض تشتت المركبات المفحوصة يضاف ملح لمركب سهل التشتت للعينة ، مثلا لمعايرة الكالسيوم يضاف كلور الصوديوم أو البوتاسيوم. وعند معايرة كلور البوتاسيوم يضاف كلور السترونسيوم.

2- تشكل أكاسيد المعادن:

إن الذرات المعدنية التي تنشأ بعد التفكك يمكن أن تشكل بدورها مع المزيج المحترق أو مع نتائج الاحتراق أكاسيد قليلة التفكك كالمغنزيوم والألمنيوم بشكل خاص:



لا تكون هذه الأكاسيد ذات أهمية كبيرة فيما إذا استثنينا المركبات التي يكون لها ثابتة تفكك ضعيفة. ويكون تشكل الأكاسيد أكبر كلما ازداد احتواء اللهب على مكونات احتراق أكسجينية ويتم التخفيف من تشكيلها باستخدام لهب مرجع مناسب دون الاضطرار إلى خفض درجة الحرارة كثيرا الذي يؤدي بدوره إلى زيادة منتجات الاحتراق.

3- تأثير اللزوجية:

يسبب وجود بعض المركبات العضوية في عينة القياس إلى زيادة وصول العينة إلى اللهب أو انقاصها وذلك بإنقاص أو زيادة اللزوجية ، كما تؤثر بحجم القطرات في المرذاذ .
فمثلا يؤدي السكروز في الصيغة إلى زيادة لزوجة المحلول مما يؤدي إلى قراءة منخفضة خاطئة بينما يسبب وجود الكحول إلى انقاص اللزوجة مما يؤدي إلى قراءة مرتفعة خاطئة.

4- الامتصاص الذاتي Self-Absorption :

تمتص أحيانا الأشعة الصادرة عن الذرات المثارة في وسط اللهب من قبل الذرات المستقرة والموجودة في الأجزاء الخارجية الباردة من اللهب مما يؤدي إلى تقليل شدة شعاع الإصدار .

يزداد الامتصاص الذاتي بزيادة التركيز ويكون ضئيلا في المحاليل قليلة التركيز.

5- التداخلات الطيفية:

في حال وجود عنصرين في المحلول فمن الممكن أن يتم تداخل أحد هذين العنصرين مع خط العنصر الآخر عندما يكون خطي الرنين للعنصرين قريبين من بعضهما . فمثلا لا يمكن معايرة المغنزيوم عند طول موجة 285nm بوجود الصوديوم الذي يعطي إصدارا عند 285.28nm فيكون هناك احتمال حدوث تآزر بينهما . فلا بد من البحث عن طول موجة

لقياس المغنيزيوم أو التخلص من الصوديوم من المحلول بطريقة مناسبة كإستخلاص أو الحجب.

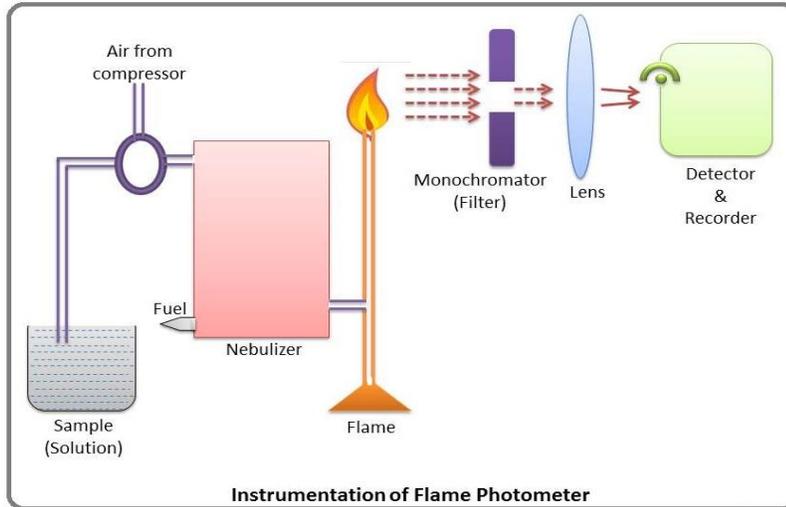
6- التداخلات الكيميائية:

تفاعل العنصر المراد معايرته مع عناصر أو مركبات أخرى موجودة في محلول العينة أو من اللهب , فينتج مركب صعب التفكك فلا يحترق عنصر المادة المطلوبة وبالتالي يؤثر ذلك على نتيجة الإصدار.

مثلا الكالسيوم ممكن أن يتحول إلى فوسفات الكالسيوم صعبة التفكك باللهب نتيجو وجود الفوسفات سواء بمحلول العينة أو اللهب فيؤدي ذلك إلى نقص عدد الذرات الحرة وبالتالي نقص في شدة الإصدار . ولتجنب ذلك يمكن اتباع مايلي :

- نضيف عامل محرر Releasing Agent حيث تضيف اللانتانايوم La الذي يشكل مركبا مع الفوسفات ذو قوة ارتباط أكبر من قوة اتحاد الكالسيوم مع الفوسفات فيزيح الكالسيوم من الملح ويحل محله مشكلا فوسفات اللانتانايوم وبالتالي يتحرر الكالسيوم .

6- مقياس الضوء اللهبية Flame Photometry :

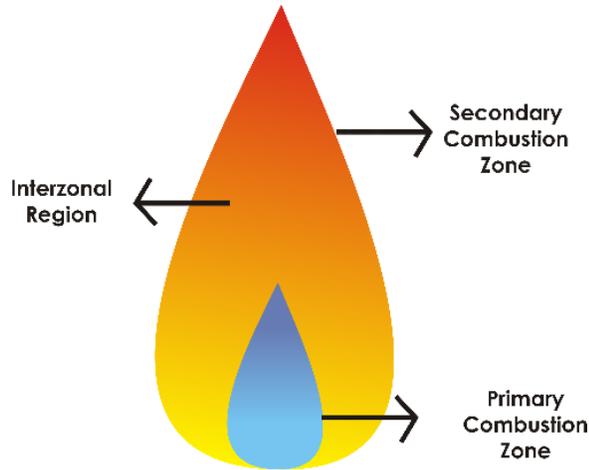


كما نلاحظ من الشكل السابق أقسام الجهاز بالتسلسل :
المرذاذ يليه الحارق ثم المستورد اللوني فالمتحري وأخيرا القارئ.

ملاحظات هامة لا بد من التأكيد عليها قبل العمل على الجهاز:

- يجب الانتباه إلى سرعة الاحتراق فهي هامة جدا للحصول على لهب ثابت.
- يجب ألا تتجاوز سرعة الغاز سرعة الاحتراق لكي لا يحصل إصدار خلفي (Background Emission) الذي يعرف بأنه الإصدار الضوئي الذي يسجله الجهاز والذي يحدث بغياب العينة نتيجة وجود بعض الجزيئات الغازية التي من الممكن أن تتشكل باللهب مثل : O_2 ، CH ، OH .
- يجب الانتباه إلى نسبة الغاز الحارق إلى الغاز المحترق وذلك حسب المعادلة الكيميائية للتفاعل بينهما ويجب التقيد بها (كم مول من الغاز الأول يتفاعل مع الغاز الثاني للحصول على احتراق كامل) .
- يجب أن تكون سرعة الغاز وسرعة الاحتراق متساويتان للحصول على لهب ثابت وفق تفاعل كيميائي محدد.
- ان يكون تركيب اللهب ودرجة حرارته ثابتين طوال مدة المعايرة وإلا سنحصل على انبعاث خلفي يؤدي إلى خطأ في النتيجة.
- يضبط ضغط الغازات بواسطة جهاز قياس وضبط للحصول دائما على لهب متجانس ودرجات الحرارة المطلوبة

1- تركيب اللهب:



يتكون اللهب من ثلاث مناطق مختلفة بالتركيب الكيميائي ودرجة الحرارة:

1- منطقة الاحتراق الأولي :

- وهي المنطقة الملاصقة للحارق مباشرة لا يكون الاحتراق فيها كاملا مما يؤدي إلى تشكيل أكاسيد بعض المواد .
- لا تستخدم هذه المنطقة نهائيا للقياس حيث أن الانبعاث الناتج عن اللهب في هذه المنطقة يكون كبيرا ويعزى ذلك لوجود بعض الجزيئات العضوية المثارة .

2- المنطقة الداخلية المخروطية :

- غالبا ماتكون المنطقة الداخلية ضيقة نسبيا في لهب الهيدروكربون ويمكن أن يمتد طولها إلى عدة سنتيمترات في مصادر الغازات الحاوية على الاستيلين/ اوكسجين أو استيلين / اوكسيد النتروز.
- يكون الاحتراق فيها كاملا فنسبة الغازات متوازنة تماما وثابتة.
- تعطي أعلى حرارة .
- يكون الإصدار الخلفي فيها أقل مايمكن
- هي المنطقة الوحيدة المستخدمة في طرائق التحليل بواسطة اللهب لذلك يوضع المتحري دوما على امتداد هذه المنطقة لتحديد الأشعة المنبعثة منها مباشرة.

3- منطقة الاحتراق الثانوي:

- يختلط اللهب بالهواء الخارجي مؤديا إلى خفض درجة حرارة المنطقة وقد يتدخل اوكسجين الهواء بالاحتراق (احتراق غير كامل) مما يؤدي إلى تشكيل أكاسيد جزيئية مستقرة فيسبب ضياعا في ذرات العينة.
- الإصدار الناتج هنا عن اللهب كبير لذلك لا تستخدم هذه المنطقة من اللهب في طرائق التحليل.

7- تطبيقات مقياس الطيف اللهبى:

يستعمل هذا الجهاز لمعايرة شوارد الكالسيوم والبوتاسيوم والصوديوم سواء أكانت في العينات الصخرية أم الترابية أم المياه أم في السوائل الحيوية . تبلغ حساسية القياس في الأجهزة الحديثة 0.01 ppm . تتوقف الدقة كثيرا على نظام الرذ ضمن اللهب وهي غالبا تتجاوز 2% في مجال الكيمياء الحيوية يعاير الصوديوم والبوتاسيوم ضمن المصورة والبول بهذه الطريقة.

8- ميزات مقياس الطيف اللهبى:

- طريقة سهلة وسريعة ورخيصة وانتقائية نوعا ما .
- تعتبر طريقة ذات حساسية كبيرة تسمح بمعايرة آثار بسيطة من المعادن
- يمكن إجراء معايرة متزامنة ، أي تحديد تراكيز عدة عناصر معدنية بوقت واحد . لكن يتطلب شروط خاصة للجهاز .

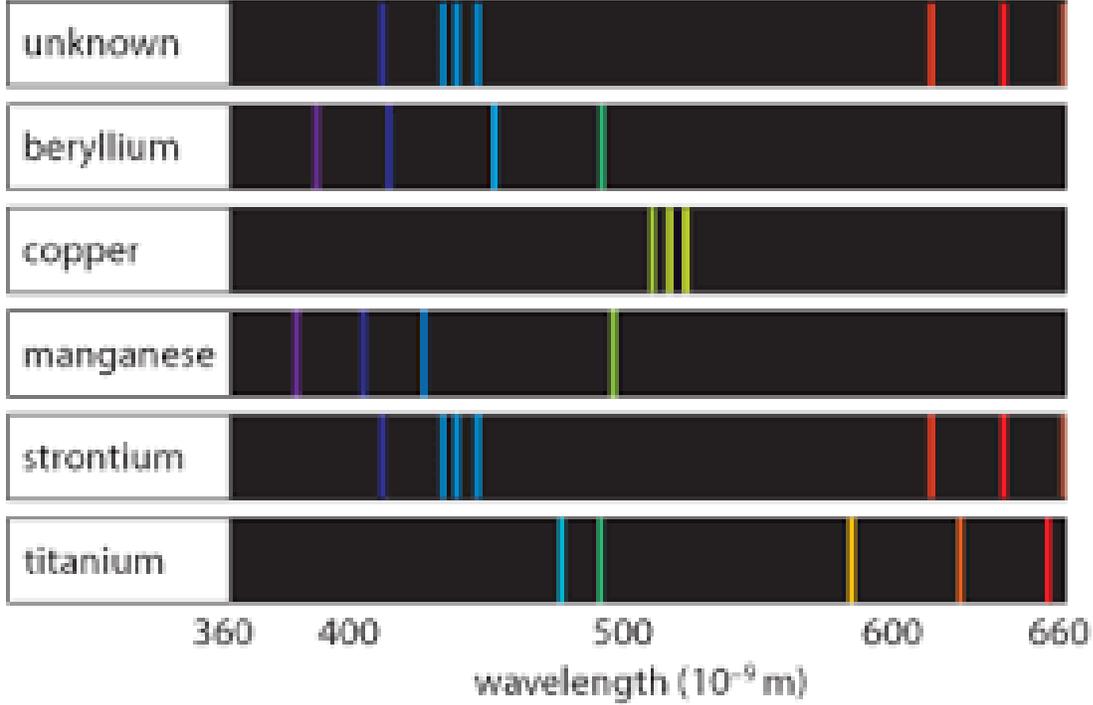
9 - مساوئ مقياس الطيف اللهبى :

- حدودية هذه الطريقة حيث تقتصر على العناصر القلوية والقلوية الترابية.
- تحتاج لعياري دوما .

10- طيف الإصدار الذري:

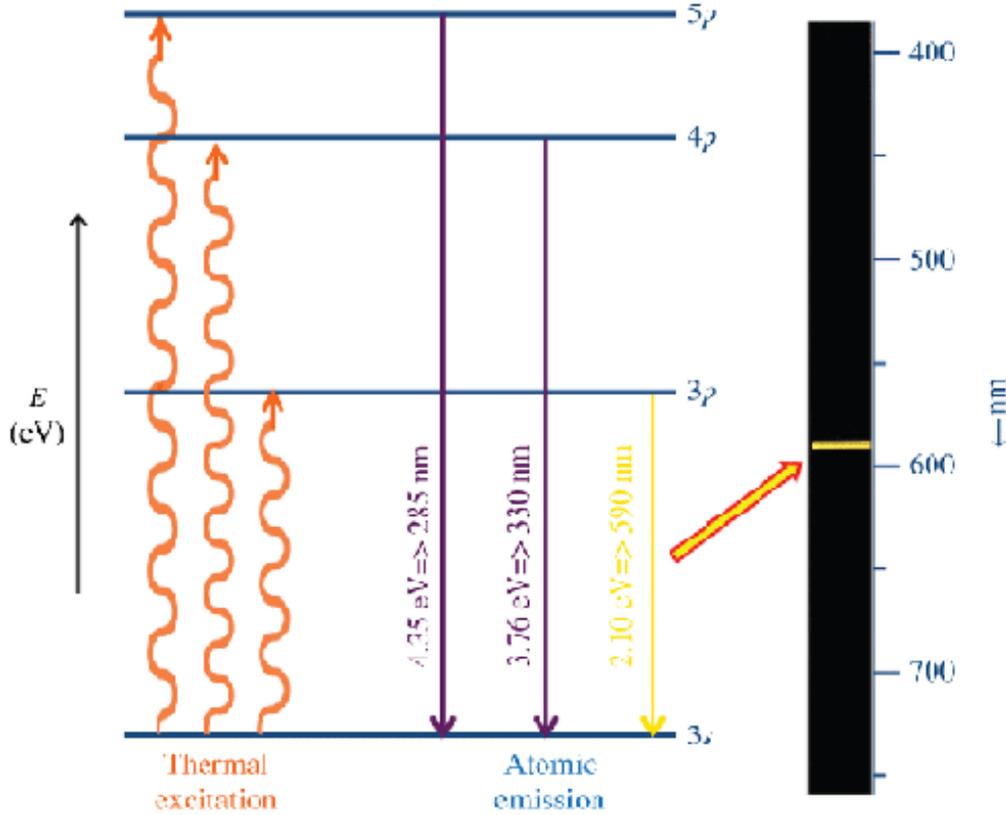
يتألف طيف الإصدار الذري من عدة خطوط تظهر نتيجة التنقلات الالكترونية ومن بين هذه الخطوط يوجد خط معين من الطيف يسمى بخط الرنين Resonance . خط الرنين : الخط الذي يظهر عند انتقال الالكترونات من المستوى الطاقى الأول إلى مستوى الاستقرار Ground State ويحرر العنصر عندها كمية كبيرة من الطاقة بعنف على شكل إشعاع كبير الشدة .

لكل معدن خط رنين خاص به ناجم عن الانتقال ما بين سويتي طاقة. ومن خلال دراسة طيف الإصدار الذري ومقارنته مع الأطياف الذرية للذرات نستطيع **تحديد هوية الذرة (تحليل كيميائي)** .



● فإذا أخذنا ذرة الصوديوم على سبيل المثال. فإننا نجد أن هذا المعدن لديه عدة تنقلات طاقة وهي :

- 1- تنتقل الإلكترونات من 3p إلى المدار 3S يعطي طول موجة 589 nm
- 2- تنتقل الإلكترونات من 4p إلى المدار 3S يعطي طول موجة 330 nm
- 3- تنتقل الإلكترونات من p5 إلى المدار 3S يعطي طول موجة 285 nm



11- التحليل الكمي في الإصدار الذري:

التناسب طردي بين عدد الذرات المتحرضة وشدة شعاع الإصدار ، أي العلاقة خطية بينهما يتم العمل على جهاز الإصدار الذري متبعين إرشادات المصنع. حيث يتم أولاً تمرير محلول الشاهد لضبط قراءة الجهاز على الصفر وإلغاء الإصدار الخلفي . ثم يمرر المحلول العياري ذو التركيز الأعلى لضبط حساسية الجهاز كي نحصل على قراءة مناسبة.

1- المعايرة المباشرة :

- بهذه الطريقة نحضر سلسلة عيارية لا تقل عن ثلاثة محاليل بحيث تغطي المجال المتوقع لتركيز المحلول المجهول.
- يعامل المجهول نفس معاملة السلسلة .. حيث تضاف الكواشف بنفس الحجم والتركيز لكل من المحاليل العيارية والمحلل المجهول. ونحضر الشاهد الذي يحتوي جميع

الكواشف باستثناء المعدن المراد معايرته , ويجب إمرار الشاهد في كل مرة لتبقى الإصدار تابعا للمعدن المعايير فقط .

- يمرر محلول العينة ومحلول العياري ثلاث مرات وتقرأ القراءة الأكثر ثباتا.
- يتم رسم منحنى بياني لتغير التراكيز العيارية على محور السينات مع قيم الإصدار على محور العينات . ثم نقيس إصدار المجهول وتسقط قيمته على المنحنى ويحسب تركيزه.

2- الإضافة العيارية :

- تستخدم هذه الطريقة في حال كان تركيز المجهول في محلوله منخفض جدا فنضطر إلى استعمال شاهد داخلي وهو محلول عياري يضاف داخل محلول المجهول ويؤخذ قراءتان قبل الإضافة وبعدها ثم نحذف الكمية المضافة.
- ويفضل اجراء سلسلة بتراكيز متزايدة من عياري للعنصر المراد معايرته ثم يضاف لكل انبوب نفس الحجم من محلول العينة المراد معايرته . وبعد القياس والرسم نحصل على علاقة خطية نعرف منها تركيز المحلول العينة.