كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الرابعة**

المادة : تحليل الي٢

المحاضرة : الخامسة/نظري/

{{ A to Z مكتبة }}

Facebook Group : A to Zمكتبة

٦

2025

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

القسم: الكيمياء
السنة: الرابعة
المادة: تحليل آلي 2
الدكتور: د رزان ضنبريك
المحاضرة: الثانية
التاريخ: / /

العوامل التي تؤثر على شدة الاشعة المنبعثة من اللهب (التداخلات الجانبية التي تؤثر على دقة نتائج الاصدار الذري

① حرارة اللهب // لابد من وجود طاقة حرارية كافية للارتقاء بالالكترونات من مستوى الاستقرار الى الاثارة إلا أن درجة حرارة اللهب العالية جداً قد تؤدي لظاهرة التأين مما يؤثر على شدة الاشعة المنبعثة سلباً

2] تشرد الذرات // حيث تشرد الذرات من الظواهر السلبية التي تسبب تناقص في الاصدار الضوئي لأن الغاية تهييج الذرات أولاً وليس تشردها عن طريق فقدانها لالكترون او اكثر

ترتفع نسبة التشرد بارتفاع درجة حرارة وحسب طبيعة العنصر وتركيزه لذلك من المفضل استعمال لهب ذي حرارة غير مرتفعة كثيراً ومحاليل ممددة بشكل مناسب

3] تأثير اللزوجة // بسبب وجود بعض المركبات العضوية في عينة المقايسة إلى زيادة وصول العينة إلى اللهب او انقاصها وذلك بانخفاض او زيادة اللزوجة. كما تؤثر بحجم القطرات في المرذاذ. مثال:

وجود السكروز يؤدي إلى زيادة لزوجة المحلول مما يؤدي إلى قراءة منخفضة خاطئة بينما وجود الكحول يؤدي إلى انخفاض اللزوجة مما يؤدي إلى قراءة مرتفعة خاطئة

4) تشكل الاكاسيد للمعادن // عند الذرات المعدنية الحرة تنشأ بعد التفكك يمكن ان تشكل بعضها مع المزيج المحترق اكاسيد قليلة التفكك مما يؤثر على نتيجة الاصدار وتعطي قراءة منخفضة خاطئة

5) الامتصاص الذاتي // تُمتص احياناً الاشعة الصادرة عن الذرات المثارة في وسط اللهب من قبل الذرات المستقرة مما يؤدي الى تقليل شدة سطوع الاصدار وتعطي قراءة منخفضة خاطئة ويزداد الامتصاص الذاتي بزيادة التركيز لذلك من المفضل استخدام محاليل ممددة.

6) استخدام المذيبات العضوية // استخدام المذيبات العضوية او خليط المذيبات العضوية والماء بدلاً من الماء فقط يزيد من الحساسية للاسباب التالية

① أثر تبريد درجة حرارة اللهب اقل من الماء

② المذيبات العضوية تعطي قطرات صغيرة مما يؤدي الى تبخر سريع للمذيب وسرعة تحول العنصر المراد تحليله الى ذرات حرة.

3) المذيبات العضوية تحترق بسرعة مقارنة مع الماء

7) التداخلات الطيفية // في حال وجود عنصرين بالمحلول عن المحكي تداخل موقع احد هذين العنصرين مع موجة العنصر الاخر عندما يكونان قريبين من بعضهما. لذلك لابد من التخلص من العنصر غير المرغوب به بالطرق المناسبة كالاستخلاص او الحجب

8) التداخلات الكيميائية // تفاعل العنصر المراد دراسته مع عناصر او مركبات اخرى موجودة بمحلول العينة او اللهب فينتج مركب صعب التفكك فلا يحرر عنصر المادة المطلوبة بالتالي يؤثر على نتيجة الاصدار

* تستخدم طريقة التحليل بطيف الانبعاث (الإصدار الذري) اللهبي من أجل تحديد مختلف العناصر وخاصة العناصر القلوية والقلوية الترابية.

* إن العناصر القلوية بإمكانها أن تتهيج بدرجات حرارة بين 1200 ـ 1400 درجة وهذه الحرارة يمكن الحصول عليها بسهولة باستخدام لهب بروبان هواء أو ميثان هواء. أما العناصر القلوية الترابية تحتاج درجة حرارة أعلى تصل إلى 2300 درجة ويمكن الحصول على هذه الحرارة باستخدام لهب استيلين هواء

التحليل الكيفي والكمي بطريقة الانبعاث (الإصدار الذري):

الكيفي// يمكن تحديد العناصر كيفياً بهذه الطريقة من مقارنة ألوان اللهب ومن طول موجة الإشعاع الصادر عن العنصر. فالصوديوم يصدر إشعاع له طول موجي بالمجال من 589 ـ 596 نانومتر بلون أصفر.

والبوتاسيوم يصدر إشعاع له طول موجي 404 ـ 405 نانومتر بلون بنفسجي.

المنغنيز يصدر إشعاع له طول موجي بالمجال 475 ـ 482 نانومتر بلون أزرق

النحاس يصدر إشعاع له طول موجي بالمجال من 510 ـ 522 بلون أخضر.

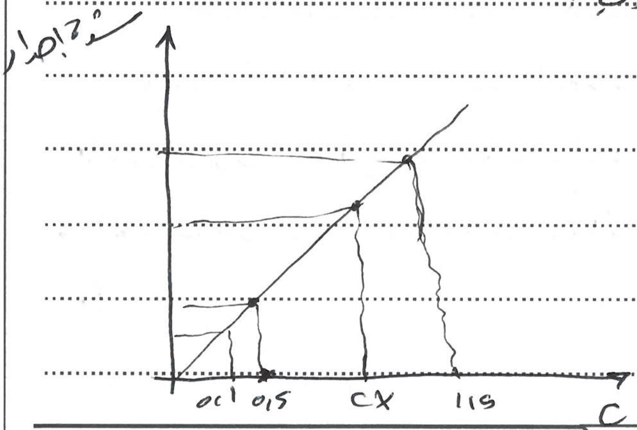
// التحليل الكمي //

أفضل طريقة له هو طريقة المنحني العياري:

يمكن باتباع الخطوات التالية إيجاد تركيز المادة المراد تحليلها: نحضر سلسلة محاليل عيارية للمادة المدروسة

* نحضر محلول البلانك ونستخدم لتصفير الجهاز

* نستخدم المحلول ذو التركيز الأعلى ثم



سلسلة المحاليل القياسية لضبط حساسية الكاشف أولاً ثم يتم الحصول على أعلى قراءة ممكنة عن طريق ضبط درجة حرارة اللهب

* يتم استقراءة المحاليل القياسية الأخرى بنفس ظروف التجربة
* يتم استقراءة المحلول المجهول
* يرسم المنحني العياري ومنه يتم إيجاد التركيز المجهول

ملاحظة: كما يمكن استخدام طريقة الإضافات القياسية

// الامتصاص الذري // (AA)

من الطرق التحليلية المعتمدة على امتصاص الأشعة الضوئية البنفسجية أو المرئية بواسطة ذرات المادة بالحالة الغازية حيث يتم تحويل العينة إلى ذرات بواسطة رش محلول العينة إلى اللهب، وهذه الذرات المتكونة باللهب تمتص أشعة آتية من المصدر الضوئي

* يعتبر جهاز الامتصاص الذري من أكثر الأجهزة استخدام في المختبرات في مجال التحليل الطيفي الذري وذلك بسبب البساطة والحساسية العالية والتراكيز الضئيلة التي يمكن أن يكشف عنها من رتبة البليون ppb

المبدأ // عند سحب محلول العينة إلى داخل اللهب بواسطة المرذاذ يتبخر محتوى المذيب تاركاً العينة والتي بدورها تتفكك بواسطة الطاقة الحرارية باللهب إلى ذرات تكون في حالة الاستقرار. هذه الذرات المستقرة تمتص أشعة خاصة بها آتية من المصدر الضوئي (المصباح ذو المهبط الأجوف) الذي يكون مصنوع من نفس مادة المراد تحليلها

* الامتصاص الناتج يتناسب طرداً مع عدد الذرات والذي بدوره يتناسب طرداً مع التركيز.

المراحل التي يمر بها محلول العينة بالمذرر (اللهب):

$$MA_L \longrightarrow MA_s \longrightarrow MA_g \longrightarrow Mg + Ag$$

$$Mg \xrightarrow[\text{مصباح ذو مهبط أجوف}]{\text{مصدر ضوئي}} Mg^*$$

//مكونات جهاز الامتصاص//

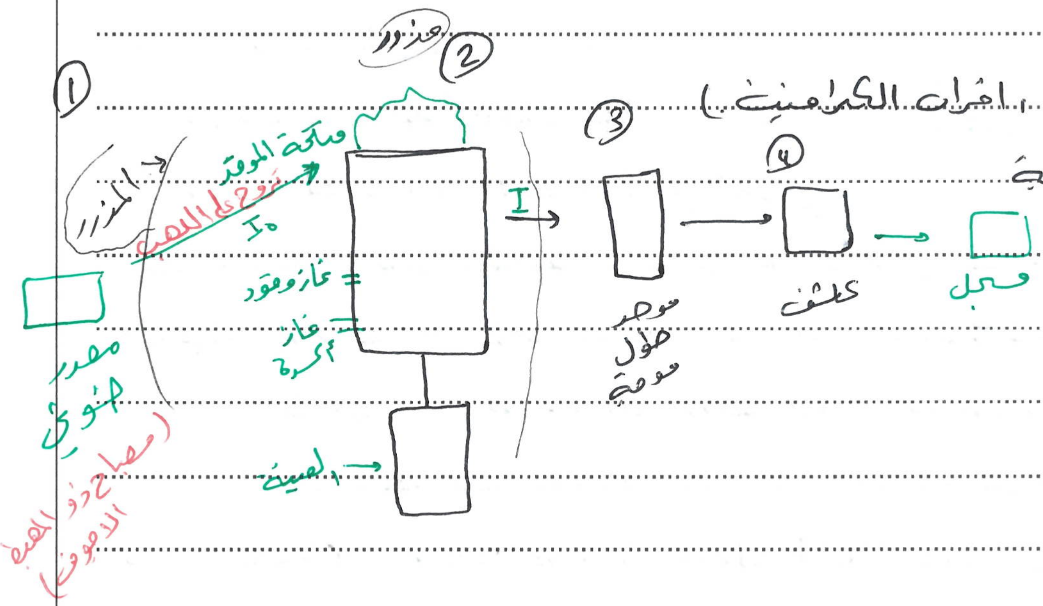
يتكون من الأجزاء الرئيسية التالية:

① مصدر ضوئي

② المذرر (اللهب ، أفران الكرافيت)

③ موحد طول الموجة

④ الكاشف


①
②
③
④
مذرر
المذرر
ماسكة الموقد
تروح على اللهب
I_0
I
غاز وقود
غاز مؤكسد
العينة
مصدر ضوئي
(مصباح ذو المهبط الأجوف)
موحد طول موجة
كاشف
مسجل

1 //المصدر الضوئي//

يتميز المصدر الضوئي بأنه يعطي ضوء ذو طول موجة مميزة للمادة المراد تحليلها أي أن ذرات المادة الموجودة بالمذرر إذا جرى عليها هذا الضوء سوف تمتصه وذلك لأن هذا الضوء صادر عن ذرات المادة نفس المراد تحليلها ويسمى هذا المصدر بالمصباح ذو المهبط الأجوف ويكون هذا المهبط مصنوع من المادة نفس المراد تحليلها فمثلاً إذا أردنا أن نحدد كمية الحديد في محلول باستخدام جهاز الامتصاص الذري فيجب أن نستخدم مصباح ذو مهبط أجوف مصنوع من الحديد ومصباح الألمنيوم يكون مهبطه مصنوع من الألمنيوم.

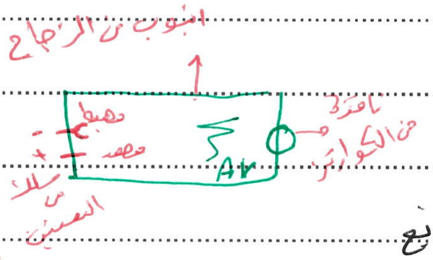
يتكون المصباح ذو المهبط الأجوف من الأجزاء التالية

1) المهبط الأجوف: ويكون مصنوع من نفس المادة المراد دراستها

2) مصعد هو سلك من التنغستين

3) يوضع المصعد والمهبط داخل أنبوبة زجاجية مجهزة بنافذة من الكوارتز (لأنه يشكل استقطابية وحزمة ضوئية) وبداخل هذه الأنبوبة كمية من غاز خامل من الأرغون تحت ضغط منخفض

آلية عمل المصباح ذو المهبط الأجوف



يوجد داخل المصباح غاز الأرغون عند ضغط جوي قليل وعند توصيله بالمصدر الكهربائي يتم التفريغ الكهربائي بين المهبط والمصعد ويؤدي هذا التفريغ إلى تأين غاز الأرغون ونتيجة أيونات الأرغون الموجبة تجذب نحو المهبط فتصطدم به وينتج هذا الاصطدام تطاير ذرات من مادة المهبط والتي بدورها تصطدم مع أيونات الأرغون الموجبة المتسارعة نحو المهبط وتنقل الطاقة إلى ذرات العنصر المصنوع منه المهبط بنتيجة هذا الاصطدام وهذه الطاقة تعمل على إثارة الإلكترونات وعند رجوع الإلكترونات إلى السوية الأرضية فإنه ينبعث ضوء مميز خاص بالمادة المدروسة والمصنوع منها المهبط ويمر هذا الضوء الناتج إلى المذرر حيث يلاقي ذرات العنصر باللهب والتي بدورها تمتص هذا الضوء ويعتمد مقدار الضوء الممتص على تركيز المادة المراد تحليلها.

2) المذرر //

يتم تحويل المادة إلى ذرات باستخدام المذرر ويمكن استخدام نوعين من المذررات بطريقة الامتصاص الذري وهي ←

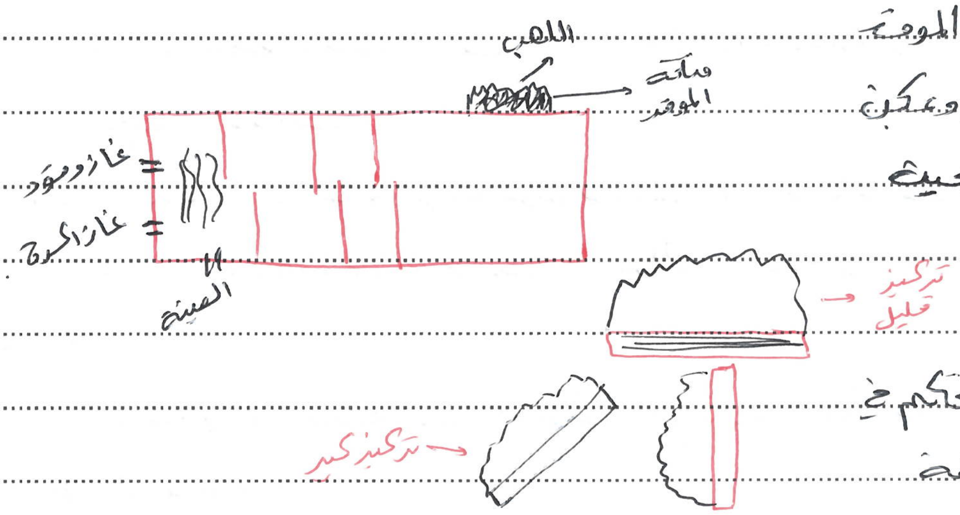
//اللهب // ملاحظة // يبقى دراسة الانبعاث الذري // بس يختلف بالمصدر

دور اللهب في الامتصاص الذري :

هو فقط تحويل المادة إلى ذرات حرة متفرقة ، وجعل هذه الذرات أمام الأشعة الآتية من المصدر

* الموقد المستخدم في طريقة الامتصاص الذري هو الموقد ذو الاختلاط المبكر

نلاحظ أن فتحة الموقد تكون بشكل طولي ويمكن تقصيرها وتدويرها بحيث نحصل على عرض مختلف للهب وبالتالي يمكن التحكم في طول مسار الأشعة خلال اللهب وهذا يساعد في التحكم بالامتصاص بالمحاليل المركزة بدلاً من تخفيفها



//أفران الغرافيت // مذررات كهروحرارية //

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

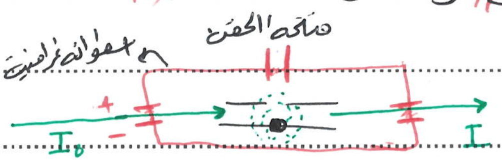
① عدم توفر حجم كافٍ من العينة المراد تحليلها

② أن يكون المطلوب تحليل العينة بالحالة الصلبة

③ أن كفاءة اللهب في تحويل المادة إلى ذرات حرة تكون منخفضة نسبياً بالمقارنة مع المذررات كهروحرارية (أفران غرافيت)

* ومن أمثلة المذررات الكهروحرارية ① فرن ماسمان //

يتكون هذا الفرن من أنبوب أسطواني مصنوع من الغرافيت وتوجد



مصباح ذو مهبط أجوف

بدلاً من اللهب ونوضع بدلاً عنه في مسار الأشعة الآتية من المصدر حيث تمر هذه الأشعة عالجدار الاسطوانة

* تحقن العينة بحدود ① إلى (100) ميكرولتر عن طريق فتحة الحقن ومن ثم يمرر التيار الكهربائي في ثلاث مراحل

// ① المرحلة الأولى //:

درجة حرارة منخفضة نسبياً بحدود 150 درجة مئوية وذلك لتجفيف العينة بتبخير المذيب

المرحلة الثانية: درجة حرارة متوسطة حوالي 1000 درجة لحرق العينة

" الثالثة: درجة حرارة مرتفعة حوالي 2300 درجة لتحويل المادة إلى ذرات حرة

ملاحظة / لمنع الغرافيت من الاحتراق يتم تبريد محيط الأنبوب الغرافيتي بالماء من أجل السلامة

ملاحظة 2: لمنع تكون أكاسيد المعادن يتم طرد الأكسجين بواسطة غاز خامل مثل الأرغون

من مزايا هذا الفرن //

① كفاءته العالية 100% بتحويل المادة الى ذرات حرة مستقرة مما يزيد الحساسية حتى ألف مرة بالمقارنة مع اللهب

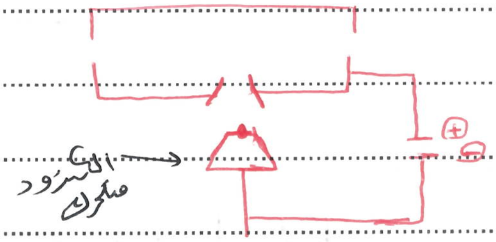
② تحليل كميات قليلة جداً من العينة بحدود 1 ـــ 100 ميكرولتر

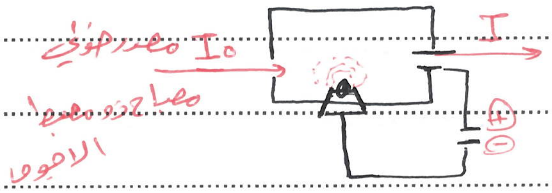
③ الزمن الذي تقضيه الذرات في مسار الأشعة قليلة جداً جداً بالمقارنة مع اللهب

2 فرن الصوف //

توضع العينة على الجزء العلوي من الكترود متحرك ثم يتم رفع الالكترود الى اعلى حيث يكون جزء من الانبوب الغرافيتي بالتالي يتم سريان التيار والحصول على درجات حرارة اللازمة للتجفيف والحرق والتذرير كما في مراحل فرن ماسمان

الموحد طول الموجة والكاشف مثل الانبعاث الذري





// العوامل التي تؤثر على شدة الاشعة الممتصة (التداخلات) //

① التداخل الطيفي //

يحدث بسبب وجود مكون من مادة ما مع المادة المراد تحليلها لها القدرة على تشتيت اشعة المصدر خلال اللهب او عندما يكون امتصاص او انبعاث من مادة ما متداخل ويكون قريب من طول موجة المادة المراد تحليلها بحيث أن تناقص احادي الضوء لا يمكن تصحيحها

تداخل الخط الطيفي (طول الموجة لعنصر على آخر) يكون ملحوظ عندما تكون قوة فصل * تناقص احادي الضوء ضعيفة ويكون ذلك عند استخدام المرشح الضوئي ويقل باستخدام الموشور او محززة الحيود

* هذا النوع من التداخل يحدث عندما يكون الفرق بين طول الموجة 0.01nm

التداخل الكيميائي:

من انواع التداخلات الكيميائية تأين بعض الذرات المراد تحليلها حيث تختلف طول موجة امتصاص الذرات عن طول موجة ايوناتها مما يؤثر سلباً على نتائج التحليل

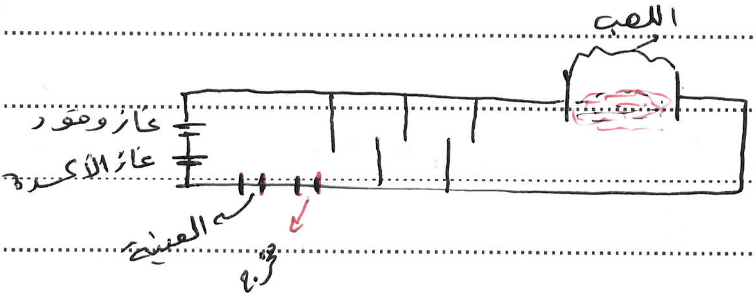
* وايضاً يؤثر وجود بعض الايونات او العناصر غير المرغوب فيها والتي تكون مركبات مقاومة للحرارة وصعبة التفكك مما يقلل عدد الذرات الحرة المستثارة باللهب وبالتالي من الحساسية:

التحليل الكمي :

هو سلسلة محاليل عيارية وهو محلول بلانك

نقرأ (ص) مع الرسمة نسب بالرسمة على المحور بدل شدة الاصدار نضع (شدة امتصاصية)

ملاحظة: رسمة تابعة للوقت ذو الاقتلاع الليزري المحاضرة (السابقة) ص 7 الرسمة



انتهت المحاضرة

مكتبة
A to Z
للخدمات الجامعية

مكتبة A to Z