الفصل الثالث عشر

الامتصاص والانبعاث الذري

13-1 مقدمة:

تستخدم طرق الامتصاص والانبعاث الذري لتحليل العناصر المعدنية في عينات سائلة، حيث يتم تحويل العنصر إلى ذرات في الحالة الغازية. وفي حالة الامتصاص الذري يتم مرور ضوء ذي طول موجي مميز من خلال هذه الذرات ويتم امتصاص الطاقة المصاحبة لهذا الضوء من قبل أحد الإلكترونات في ذرة العنصر، فتحصل بذلك عملية الإثارة، وفي جهاز الامتصاص الذري يقاس امتصاص الضوء وترسم العلاقة بين الامتصاص وتركيز العنصر في المحاليل القياسية، ويرسم المنحنى العياري، ثم يقاس امتصاص العنصر في العينة المجهولة، ومن هذا المنحنى يتم تحديد تركيز العنصر في هذه العينة.

أما في حالة الانبعاث الذري فإن ذرات العنصر أو العناصر الموجودة تأخذ الطاقة من أحد مكونات الجهاز الذي يعمل على تفكيك المركبات إلى ذرات، ويسمى المرذاذ (Atomizer)، وتحصل عملية إثارة الإلكترونات التي بدورها تعود إلى حالة الثبات (ground state) عن طريق انبعاث الطاقة التي كانت قد امتصت في أثناء عملية الإثارة (excitation)، وتقاس شدة الانبعاث عند طول موجي معين لمحاليل قياسية، وترسم العلاقة بين شدة الانبعاث والتركيز ثم تقاس شدة الانبعاث للعينة المجهولة، ويتم تحديد تركيزها من المنحنى العياري. ويمكن إنشاء المنحنى المعياري بقياس شدة الانبعاث لمحاليل قياسية مختلفة التركيز.

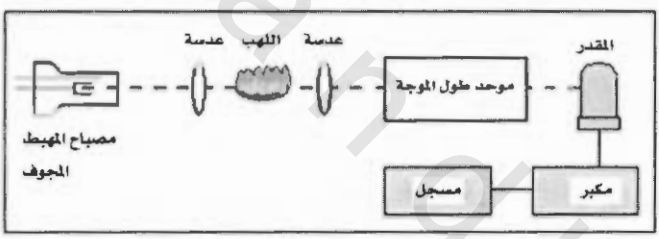
13-2 الامتصاص الذري:

خلق الله ـ سبحانه وتعالى ـ كل شيء في هذا الكون وجعل لكل مخلوق سننه وقوانينه، فالذرات التي تتكون منها العناصر تتميز بمستويات طاقة محددة، إذ إن

لكل ذرة مستويات طاقة خاصة بها، والإلكترونات تستطيع الانتقال بين هذه المستويات إذا وجدت الكمية المحددة من الطاقة التي إذا ما امتصتها فإنها ستثار إلى مستويات طاقة أعلى، وحيث إن الطاقة المحددة هذه تكون مصاحبة لموجة ضوئية ذات طول موجي محدد، إذن لا بد من توفير مصدر خاص يعطي هذا النوع من الموجات التي تعطي الطاقة المطلوبة لإثارة الإلكترون من مستوى الطاقة الثابت E_0 مثلاً إلى المستوى الأول E_1 أو E_2 وهكذا. وبقياس الضوء الممتص في أثناء إثارة الإلكترون يمكن استخدام هذه الظاهرة لتعيين تركيز معظم المعادن. والجهاز المستخدم يسمى جهاز الامتصاص الذري.

3-13 جهاز الامتصاص الذري:

يتكون جهاز الامتصاص الذري من مصدر ضوئي، لهب، مختار طول الموجة (monochromator)، وكاشف ثم قارئ الإثارة.



شكل (13-1) مكونات جهاز الامتصاص الذري

1-3-13 المصدر الضوئي:

ويتميز المصدر الضوئي بأنه يعطي ضوءًا ذا موجه مميزة للمادة المراد تحليلها، أي أن ذرات المادة الموجودة في المذرر إذا مر عليها هذا الضوء فإنها ستمتص منه، وذلك لأن هذا الضوء يكون صادراً عن ذرات المادة نفسها المراد تحليلها، ويسمى المصدر الضوئي المصباح ذا المهبط المجوف، ويكون هذا المهبط مصنوعًا من المادة نفسها المراد تحليلها، فمثلاً إذا أردنا أن نحدد كمية الحديد في محلول باستخدام جهاز

الامتصاص الذري فيجب أن نستخدم مصباحاً ذا مهبط مجوف مصنوع من الحديد ومصباح الألومونيوم يكون مهبطه مصنوعاً من الألومونيوم، أما المصعد فهو عبارة عن سلك من التنجستن، وتصنع الواجهة الأمامية من الكوارتز الذي لا يمتص الأشعة الفوق البنفسجية، أما باقي جدران المصباح فهي من الزجاج العادي.

ويوجد بداخل المصباح غاز الأرجون عند ضغط جوي قليل وعند توصيله بالمصدر الكهربائي يتم التفريغ الكهربائي بين المهبط والمصعد، ويؤدي هذا التفريغ إلى تأين غاز الأرجون، وتتجه أيونات الأرجون الموجبة نحو المهبط فتصطدم به، ونتيجة لهذا الاصطدام تتطاير ذرات من مادة المهبط وهذه بدورها تصطدم مع أيونات الأرجون الموجبة والمتسارعة نحو المهبط، وتنتقل الطاقة إلى ذرات العنصر نتيجة لهذا الاصطدام، وهذه الطاقة تعمل على إثارة الإلكترونات، وعند رجوع الإلكترونات إلى المدار الثابت فإنها تبعث ضوءاً مميزاً يمر إلى المذرر، حيث يصادف ذرات العنصر في اللهب، وهذه بدورها تمتص من هذا الضوء، ويعتمد مقدار الضوء الممتص على تركيز المادة المراد تحليلها.

13-3- 2 المذرر (Atomizer):

هو جزء من جهاز الامتصاص الذري أو الانبعاث الذري، يتم فيه تحول المركب المراد تحليله إلى ذرات، وعادة يعطي المذرر الطاقة الكافية لتبخر المذيب ثم تكسير روابط المركب فتنتج بذلك الذرات في الحالة الغازية، وتستطيع هذه الذرات أن تمتص طاقة من المصدر الضوئي فتحدث إثارة الإلكترونات إلى مستويات طاقة أعلى، وهذا ما يتم في حالة الامتصاص الذري. أما في حالة الانبعاث الذري فإن الذرات تأخذ الطاقة من المذرر نفسه ثم تحدث إثارة الإلكترونات، وهذه تبعث الطاقة emit عند رجوعها إلى مرحلة الثبات. وهناك أنواع عديدة من المذررات، والجدول الآتي يبين أهم أنواع المذررات المستخدمة في كل من الامتصاص الذري والانبعاث الذري.

جدول (13-1) أنواع المذررات المستخدمة في كل من الامتصاص والانبعاث الذري ودرجة الحرارة لكل منها

نوع المذرر	درجة الحرارة الناتجة C°
اللهب	1700 – 3150
الفرن الكربوني	1200 – 3000
بلازما الأرجون الحث المزدوج	4000 – 6000
بلازما الأرجون، التيار المباشر	4000 – 6000
القوس الكهربائي	4000 – 5000
الومضة الكهربية	40,000

3-3-13 اللهب (Flame):

ينتج اللهب من خلط عامل مؤكسد ووقود في وجود شرارة لتبدأ التفاعل. ويُعَدُّ اللهب جزءاً أساسياً في جهاز الامتصاص الذري، ويجب أن تضبط ظروف اللهب بحيث يعطي أكبر عدد من الذرات في الحالة الغازية، إذ إن الامتصاص يزداد كلما زاد عدد الذرات في اللهب. ويعتمد نوع اللهب على الغازات المستخدمة كوقود وكعوامل مؤكسدة والجدول التالي يبين أهم أنواع اللهب وخواص كل منها.

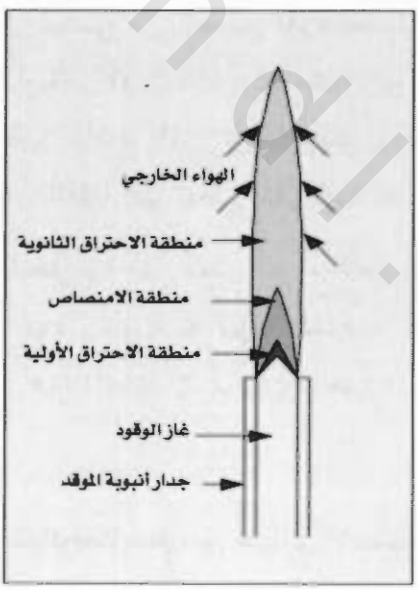
obeikandl.com

جدول (13-2) أنواع الوقود والغازات المستخدمة للحصول على اللهب المطلوبة درجة حرارته

	غاز الوقود	الغاز المؤكسد	درجة الحرارة ^{o}C	سرعة الاحتراق Cms^{-1}
1	الغاز الطبيعي	الهواء	1700 – 1900	39 – 43
2	الغاز الطبيعي	الأكسجين	2700 – 2800	370 - 390
3	الهيدروجين	الهواء	200 – 2100	300 – 400
4	الهيدروجين	الأكسجين	2550 – 2700	900 - 1400
5	الإستيلين	الهواء	2100 – 2400	185 – 266
6	الإستيلين	الأكسجين	3050 – 3150	1100 – 2480
7	الإستيلين	أكسيد النيتروجين	2600 – 2800	285

مناطق اللهب:

يتكون اللهب في العادة من عدة مناطق، ويبين الشكل الآتي المناطق التي يتكون منها اللهب:



شكل (13-2) يبين مناطق اللهب حيث منطقة الامتصاص التي يمر فيها الشعاع

obeikandl.com

وكما نرى في الشكل فإن منطقة الاحتراق الأولية تكون قليلة السمك ولا يكتمل فيها التفاعل بين الوقود والعامل المؤكسد، ولا تستخدم هذه المنطقة للتحليل الكيميائي، وذلك لقلة عدد الذرات فيها، غير أن عدد ذرات العنصر ستكون بكثرة في منطقة الاتزان الحراري الداخلية، ويصل سمك هذه المنطقة إلى عدة ملليمترات، وفي هذه المنطقة يكون احتراق الوقود كاملاً وفيها يكون التوازن الحراري كاملاً، ولهذه المميزات تستخدم هذه المنطقة لعملية التحليل، حيث يمرر من خلالها ضوء مصباح المهبط المجوف. وتقوم ذرات العنصر الموجودة بالامتصاص من هذا الضوء، ومن ثمَّ يتم قياس الامتصاص الذي يتناسب مع تركيز المادة المراد تحليلها حسب قانون بير. كما أنه في حالة الانبعاث الذري فإن شدة الأشعة المنبعثة من الذرات تكون أعلى ما يمكن في هذه المنطقة.

وتجدر الإشارة إلى أن الموقد يجب أن يتم تثبيته عن طريق تغيير ارتفاعه بحيث يمر ضوء المصباح المجوف في الجزء من هذه المنطقة الذي يوجد فيه أكثر عدد من ذرات العنصر المراد تحليله، ويتم تحديد هذا الجزء من منطقة الاتزان الحراري الداخلية بتحضير محلول قياسي من العنصر المراد تحليله ثم يقاس الامتصاص وبعدها يغير ارتفاع الموقد ويقاس الامتصاص، وهكذا، ثم يتم رسم الامتصاص مع طول اللهب الناتج من تغيير موضع رأس الموقد، فيتم بهذا الحصول على كيفية توزيع الامتصاص ثم تختار المنطقة التي تعطي أعلى قيمة امتصاص.

أما منطقة الاحتراق الخارجية فهي تمثل الجزء الأكبر من اللهب، وهي عادة تلامس الهواء الخارجي مما يتسبب في تبريد الغازات الحارة الموجودة في هذه المنطقة، وعادة لا تستعمل هذه المنطقة في عمليات التحليل الكيميائي.

13-4 الموقد:

يُعَدُّ الموقد أحد أهم مكونات كل من جهازي الامتصاص والانبعاث الذريين، حيث باستخدام الموقد بشكل صحيح يتم إيجاد أكبر عدد من الذرات التي

ستمتص أو تعمل على انبعاث الضوء عند طول موجي مميز لكل معدن. وفي الموقد يتم اختلاط غاز الوقود بالغاز المؤكسد لكي يتكون اللهب، وهناك نوعان من الموقد أحدهما شائع الاستعمال وهو الموقد ذو الاختلاط المبكر (Premix Burner)، حيث يختلط غاز الوقود بالغاز المؤكسد قبل الوصول إلى قاعدة اللهب، مما يؤدي إلى احتمال دخول اللهب إلى داخل أنبوبة الموقد فيحصل بذلك انفجار الموقد، لذا تجب مراعاة فتح الغاز المؤكسد أولاً عند إشعال اللهب ثم يفتح غاز الوقود، وعند إطفاء اللهب يقفل غاز الوقود أولاً ثم يقفل الغاز المؤكسد، ويُعَدُّ هذا النوع ملائماً لقياس الامتصاص الذري، حيث يختلط كل من غاز الوقود بالغاز المؤكسد مع محلول المادة الذي يسير مع هذه الغازات ولدى اصطدام المحلول بالحواجز الموجودة بالداخل تتكون قطرات صغيرة من المحلول وأخرى كبيرة، أما القطرات الكبيرة فإنها لثقلها ستسقط في المجرى المؤدي إلى الخارج وتجمع كفضلات في وعاء يكون عادة أسفل الموقد، أما القطرات الصغيرة فإنها تواصل سيرها داخل الأنبوبة، حيث تتحول إلى رذاذ وتواصل مسيرها مع خليط الغازات كي تصل إلى اللهب، وتمثل هذه العينة نحو 15% أما باقي العينة فيتم التخلص منه، ولهذا فائدة حيث يتم منع وصول القطرات ذات الحجم الكبير من الوصول إلى اللهب، إذ إنها تؤدي إلى تبريده، ومن ثَمَّ ستتأثر عملية تحول المركب إلى ذرات نظراً لانخفاض درجة الحرارة ويسمى هذا النوع من التداخل تداخل المذيب (Solvent Interference).

وهناك موقد الاستهلاك الكلي (Total Consumption)، ويستعمل في جهاز الانبعاث الذري، وفيه يدخل المحلول بأكمله إلى اللهب، ولا خطر فيه من حدوث انفجار؛ لأن غاز الوقود والغاز المؤكسد يتلاقيان عند فتحة الموقد، فتتم عملية الاحتراق أعلى الموقد، ولا توجد أنبوبة متسعة تحجز الغازات كما في النوع الأول.

openkandi.com

5-13 موحد طول الموجة:

يقوم موحد طول الموجة بفصل الشعاع المميز للعنصر المراد تحليله من الأشعة الأخرى المنبعثة من اللهب، وهذه إذا لم يتم فصلها فإنها ستصل إلى الكشاف وتؤثر في قيمة النتيجة النهائية، حيث إن الكشاف عادة يقوم بتحويل شدة الضوء الساقطة عليه إلى تيار كهربائي، فإذا لم يتم فصل الأشعة غير المرغوب فيها فإنها ستؤدي إلى خطأ في النتيجة النهائية. ويمكن استخدام المنشور كموحد لطول الموجة، حيث إن الأشعة الساقطة على سطحه ستنكسر في أثناء مرورها بداخل المنشور، وبذلك تنفصل وتسير كل موجة في اتجاه محدد. وبتحريك المنشور بطريقة معينة يمكن السماح لطول موجي معين بالوصول إلى الكشاف عن طريق فتحة الخروج (Exit Slit). غير أن هناك نوعاً أكثر كفاءة من المنشور وهو محزوز الحيود وهو عبارة عن أخاديد محفورة على سطح بلاستيكي، فإذا ما سقط الضوء فإنه وفق قوانين الحيود ينفصل إلى موجات محددة تسير كل موجة في مسار محدد، وبتحريك المحزوز يمكن السماح للموجة المطلوبة بالوصول إلى الكشاف، في حين أن الموجات الأخرى لن تستطيع النفاذ من فتحة الخروج لتصل إلى الكشاف.

6-13 المقدر:

وهو عبارة عن أنبوبة زجاجية مصنوعة من الكوارتز؛ لأن الزجاج يمتص الأشعة الفوق بنفسجية، وبداخل هذه الأنبوبة مهبط مصنوع من مادة فلزية كالسيزيوم الذي يحتوي مداره الخارجي على إلكترون واحد. وعند سقوط الضوء على سطح المهبط فإن الطاقة المصاحبة لهذا الضوء تكفي لفصل الإلكترون الذي بدوره يجذب إلى المصعد فيحدث بذلك تيار كهربائي يمكن قياسه بتمريره في مقاومة، ويمكن قراءة الجهد بواسطة الجلفانومتر.

7-13 تطبيقات الامتصاص الذري:

إن جهاز الامتصاص الذري يُعَدُّ أحد المكونات الأساسية التي لا بد من وجودها في أغلب المختبرات المختصة بالتحاليل للمواد غير العضوية، إذ يستخدم هذا الجهاز في تعيين تراكيز معظم الفلزات وإلى حدود تراكيز تصل إلى الجزء من المليون. فيتم تعيين تراكيز العناصر في مياه الشرب وفي المواد الغذائية والأسمدة والتربة ومنتجات البترول وفي السبائك المعدنية. ويمكن بطرق غير مباشرة تعيين الهاليدات وأيون الكبريتات بإضافة كمية زائدة من محلول يحتوي على أيون لفلز يتفاعل مع الهاليدات مثل نترات الفضة أو مع الكبريتات مثل أملاح الباريوم. وعند تفاعل هذه الأيونات يتكون راسب يتم ترشيحه وتجفيفه، ثم توزن عينة من هذا الراسب وتذاب، وتحضر محاليل قياسية تحتوي أيون الفضة في حالة تعيين الهاليدات أو أيون الباريوم في حالة الكبريتات، ثم يتم عمل المنحنى العياري برسم الامتصاص كمحور صادي وتركيز المحاليل القياسية كمحور سيني، ثم يقرأ امتصاص محلول العينة المجهولة، ويتم تعيين تركيز أيون الفضة الذي قد تفاعل مع أيون الهاليد الموجود في العينة الأصلية، ثم يتم تعيين أيون الهاليد أو الكبريتات باستخدام النسبة الجزيئية والأوزان الذرية للعناصر الداخلة في تكوين المركب الناتج من إضافة أيون الفلز للمحلول المحتوي على الأيون المراد معرفة تركيزه.

8-13 الانبعاث الذري Atomic Emission:

استخدم اللهب في التعرف على بعض العناصر منذ عام 1850، حيث لاحظ كل من كيرشاف وبنزن أن اللهب يصبح أصفر اللون في حالة وجود الصوديوم. وفي حالة وجود البوتاسيوم يصير لون اللهب بنفسجيًا. وسبب هذه الظاهرة أن ذرات الصوديوم أو البوتاسيوم تمتص طاقة من اللهب نفسه، وتعمل هذه الطاقة على إثارة الإلكترونات في المدارات الخارجية، فترتفع هذه الإلكترونات إلى مستويات ذات طاقة أعلى، غير أن عمر هذه الحالة من الإثارة قصير جدًا نحو $1x10^{-7}$ ثانية ثم

تعود الإلكترونات إلى مستويات الطاقة السابقة، فتنبعث نتيجة لذلك كمية من الطاقة مساوية للتي كانت قد امتصت في أثناء عملية الإثارة. وحيث إن لكل ذرة من الذرات مستويات من الطاقة مميزة لها، فسيتم انبعاث الطاقة عند طول موجي معين يكون مميزًا لذرات العنصر، وبذلك يستخدم الطول الموجي للتحليل الكيفي. في حين تستخدم شدة الضوء المنبعث للتحليل الكمي، ويمكن تقسيم الانبعاث الذري إلى ثلاثة أقسام حسب المصدر الذي تتم بوساطته إثارة الذرات داخل هذا المصدر، ففي حالة استخدام اللهب كمصدر للإثارة يسمى الجهاز الانبعاث الذري اللهبي، وأما إذا استخدم مصدر كهربائي فيسمى هذا الانبعاث الذري الكهربائي. وهناك نوع آخر تستخدم فيه البلازما كمصدر للإثارة، وتوجد أنواع عدة منها الحث الأرجوني وبلازما التيار المباشر.

الانبعاث الذري اللهبي:

إن جهاز الانبعاث الذري اللهبي يشبه في مكوناته جهاز الامتصاص الذري، غير أنه لا يوجد به مصدر ضوئي للإثارة، إذ يستخدم اللهب كمصدر للطاقة يعمل على تفكك المركب وإيجاد الذرات الحرة ويقوم أيضًا بتزويد الإلكترونات بالطاقة لتتم عملية الإثارة. فكما هي الحال في الامتصاص الذري وعند وصول المحلول المراد تحليله إلى اللهب، فإن المذيب سيتبخر والمركبات تتفكك والذرات الحرة تمتص الطاقة من اللهب، وهذه الطاقة تعمل على إثارة الإلكترونات، وهذه الإلكترونات عند رجوعها إلى حالة الخمود ستبعث الكمية نفسها من الطاقة. وباستخدام محلل الضوء يمرر الشعاع ذو الطول الموجي المميز للعنصر إلى المقدر. وهذا بدوره يعين شدة الضوء المنبعث التي تتناسب طرديًا مع تركيز ذرات العنصر الموجودة في اللهب.

ويُعَدُّ الانبعاث الذري اللهبي من أكثر الطرق استخدامًا في تحليل العناصر القلوية. ويستخدم في هذه الحالة الإسيتلين كوقود والهواء بما يحتويه من الأكسجين كعامل مؤكسد، إلا أن درجة حرارة هذا اللهب تُعَدُّ عالية نوعًا ما، ما يؤدي إلى تأين الذرات، وهذا نوع من أنواع التداخل الذي يؤثر مباشرة في نتيجة

التحليل. ولتجنب هذا النوع من التداخل يستحسن استخدام البروبان كوقود، والهواء كعامل مؤكسد، ودرجة حرارة اللهب المتكون من هذا المزيج تكون منخفضة، ولا تؤدي إلى تأين ذرات المعادن القلوية كالليثيوم والصوديوم والبوتاسيوم.

9-13 تطبيقات الانبعاث الذري اللهبي:

كما ذكر سابقًا فإن أهم تطبيقات الانبعاث الذري اللهبي هو تعيين العناصر القلوية كالليثيوم والصوديوم والبوتاسيوم؛ وذلك لسهولة إثارة ذرات هذه العناصر. ويتم تعيين هذه العناصر على نطاق واسع في مختبرات التحليل الطبية لتعيين هذه العناصر في الدم. كذلك يعين الصوديوم بهذه الطريقة في مصانع الإسمنت خصوصًا في الخامات التي تدخل في صناعة الإسمنت، إذ إنه من المعروف أن كل أملاح الصوديوم تذوب في الماء، لذا لا بد من التأكد من تدني نسبة الصوديوم في الإسمنت وإلا سيصبح غير مناسب للإنشاءات، إذ إن ذوبان أملاح الصوديوم إن وجدت فسيؤدي إلى انهيارات أو تشققات في هذه المنشآت. ويمكن زيادة حساسية طريقة الانبعاث اللهبي عن طريق إذابة العينة في حمض مناسب أولاً، ثم بعد الترشيح يضاف للراشح حجم مناسب من مذيب عضوي يمكن أن تصل نسبته إلى 70%. والمذيب العضوي المضاف غالبًا ما يكون الكحول الميثيلي أو إيزوبيوتايل الكيتون الميثيلي، وتعمل هذه المذيبات العضوية على زيادة درجة حرارة اللهب في حين أن كثرة الماء في المحلول تؤدي إلى تداخلات، حيث يبرد الماء المنطقة التي يصلها من اللهب، وهذا بدوره سيقلل من كفاءة تحول المركب إلى ذرات؛ أي أن عدد الذرات الحرة التي في هذه المنطقة من اللهب تقل كثيرًا، وهذا يُعَدُّ نوعًا من التداخل يسمى تداخل المذيب. وتقليل عدد الذرات الحرة سيقلل من عدد الإلكترونات المثارة فتقل بذلك شدة الضوء المنبعث، ما يؤدي إلى ظهور خطأ في النتيجة النهائية. لذا فإن إضافة المذيب العضوي ستؤدي إلى تقليل هذا النوع من التداخل، كما أن احتراق هذا المذيب سيزيد من درجة حرارة اللهب، ومن ثَمَّ ستزداد الذرات الحرة وتزداد بذلك شدة

الشعاع المنبعث. وللمذيبات العضوية دور آخر، حيث إنها تزيد من معدل سريان المحلول إلى اللهب.

10-13 الانبعاث الذري الكهربائي:

يكون مصدر الإثارة في هذا النوع من أجهزة التحليل هو التفريغ الكهربائي الذي يحصل بين قطبين أحدهما يسمى قطب العينة، ويتم تحضيره من العينة ذاتها، ويكون مقابلاً له قطب آخر يسمى القطب المساعد، ويصنع في الغالب من الجرافيت، وفي حالة تقنية القوس الكهربائي dc arc يكون التيار مستمرًا تتراوح شدته بين 5-15 أمبير، وتبلغ قيمة الجهد المستمر 220 فولتًا. ونظرًا لضعف التكرارية في القوس الكهربائي ذي التيار المستمر، وكون التفريغ الحاصل لا يشمل كل العينة، معنى هذا أن النتيجة لا تمثل العينة ككل، لذا يستخدم القوس الكهربائي ذو التيار المتردد ac arc، حيث يستخدم مصدرًا للتيار المتردد شدة تياره تتراوح بين 1-5 أمبيرات، وقيمة جهده تتراوح بين 2000 – 5000 فولت.

ويستخدم القوس الكهربائي عادة في التحليل الكيفي للعديد من الفلزات، فعند سريان التيار بين القطبين يحدث التفريغ الكهربائي، ونتيجة لعملية التفريغ هذه ترتفع درجة الحرارة نتيجة التصادم بين إلكترونات تيار التفريغ وبين الذرات الموجودة في طريقها. فترتفع بذلك درجة الحرارة لتصل إلى نحو 6000 كلفن. وتعمل الحرارة العالية على تبخير المذيب في حالة المحاليل ثم على تفكك مكونات العينة معطية ذرات حرة، وهذه الذرات تمتص طاقة من هذا الوسط، وتتم إثارة الإلكترونات، وعند رجوع هذه الإلكترونات إلى حالة الخمود فإنها تبعث الطاقة التي امتصتها في أثناء عملية الإثارة معطية بذلك طيف الانبعاث للعناصر الموجودة. وقد يكون طيف الانبعاث بسيطًا يتألف من عدد من الخطوط كما في حالة الصوديوم والبوتاسيوم. في حين أنه في حالة العناصر الأخرى كالحديد واليورانيوم يتألف الطيف من العديد من الخطوط، ولها أطوال موجية مختلفة. فبمعرفة الطول

الموجي للطيف المنبعث يتم التعرف على العنصر ويعرف هذا بالتحليل الكيفي. وإذا ما قيست شدة الشعاع المنبعث عند طول موجي محدد فيمكن تعيين تركيز العنصر، وهذا ما يسمى التحليل الكمي، حيث إن شدة الضوء المنبعث تتناسب طرديًا مع تركيز العنصر الموجود في العينة.

كما يمكن عمل الإثارة باستخدام الشرارة الكهربائية Spark، وهذه الشرارة تنتج عن استخدام جهد متردد عالي القيمة يتراوح بين 15000 – 40000 فولت، وتكون قيمة التيار المتردد نحو 100 أمبير، وبوجود منظم يتحكم في أحداث الشرارة في اللحظة التي يكون الجهد في أعلى قيمة له يمكن أن تصل درجة الحرارة في منطقة التفريغ إلى نحو 10000 كلفن. وعلى هذا الأساس يمكن استخدام القوس الكهربائي ذي التيار المستمر لعمل التحليل الكيفي، في حين يستخدم القوس الكهربائي ذو التيار المتردد وتقنية الشرارة الكهربائية لعمل التحليل الكمي.

11-13 تطبيقات:

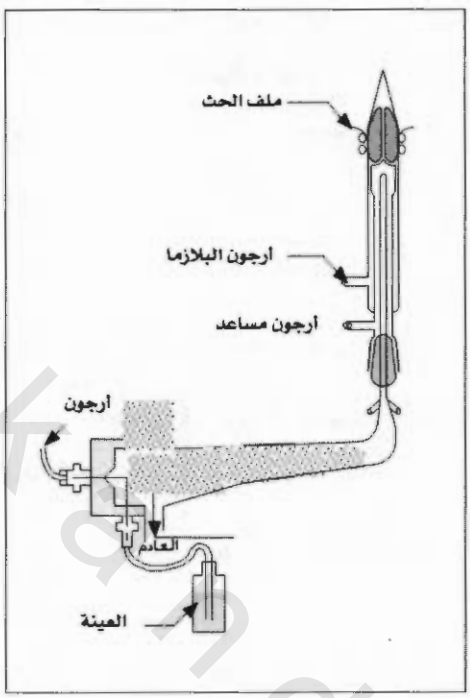
تستخدم تقنية الانبعاث الكهربائي على نطاق واسع في صناعة الحديد الصلب، حيث يمكن عمل أقطاب من العينة المراد تحليلها ووضعها مباشرة في جهاز التفريغ الكهربائي، ومن ثم يمكن تعيين العديد من العناصر كالرصاص والنيكل والكروم والكوبالت والألمونيوم وغيرها من العناصر في تجربة واحدة. ونظرًا لوجود العناصر بتراكيز متدنية القيم، فإن المكونات الموجودة في العينة قد تؤثر في شدة انبعاث العناصر المراد تحليلها. ففي مثل هذه الحالات لا بد من فصل العنصر أو العناصر المراد تحليلها واستخدام وسط مشابه لكل من هذه العناصر والتراكيز القياسية التي تستخدم لعمل المنحنى القياسي، وبذلك يتم تجنب التداخلات الناتجة من الوسط التي قد تؤثر في عملية التحليل سواء كانت كيفية أم كمية.

obeikandl.com

12-13 بلازما الأرجون، الحث المزدوج:

يتم في هذا النوع من المذررات إثارة ذرات العنصر بامتصاص الطاقة العالية الموجودة في البلازما، ولا تزال مكونات البلازما مجهولة للعلماء، حيث لا توجد أجهزة تتحمل درجات الحرارة التي قد تصل إلى10000 كلفين، ولذا تعرف البلازما بشكل بسيط بأنها مزيج من الأيونات والإلكترونات تكون درجة حرارتها أعلى بكثير من درجة حرارة اللهب المستخدم في جهاز الامتصاص الذري. والشكل الآتي يوضح بلازما الأرجون الناتج من الحث المزدوج حيث ينتشر غاز الأرجون في الأنابيب الثلاثة المتداخلة وفوق الأنابيب يوجد ملف نحاسي موصول بمولد ذي تردد عال (High frequency generator) ونتيجة لمرور التيار المتردد ac Current يتكون أيضاً مجال مغناطيسي متردد. وعند الشروع في تكوين البلازما يتم إشعال شرارة تعمل على تأين الأرجون فيصبح هناك خليط من الإلكترونات وأيونات الأرجون الموجبة، وهذا الخليط سيتأثر بالمجال المغناطيسي المتردد الناتج من مرور التيار في الملف النحاسي. وهذا المجال سيؤثر في حركة الخليط من الإلكترونات والأيونات الموجبة، وهذه ستتحرك تحت تأثير المجال المغناطيسي بطريقة معينة، وينتج عن هذه الحركة احتكاك ونتيجة لهذا الاحتكاك تتولد حرارة عالية تصل إلى 10000 كلفين. ويقوم الأرجون المار من خلال الأنابيب الخارجية بتبريد الأنبوب الأوسط، ولا بد من استمرار مرور الأرجون لضمان بقاء البلازما. ويتم إدخال العينة مع الأرجون في الأنبوب الداخلي. وعند وصول العينة إلى البلازما فإن المذيب سيتبخر والمركبات ستتكسر وبذلك نحصل على ذرات حرة في البلازما. وتتم إثارة الإلكترونات في هذه الذرات بامتصاص الطاقة العالية الموجودة في البلازما وعند رجوع الإلكترونات إلى مستويات الطاقة المنخفضة فإنها ستبعث بالطاقة، ويمكن قياس شدة الطاقة المنبعثة من ذرات كل عنصر، حيث إن العنصر سيبعث طاقة عند طول موجي مميز لهذا العنصر. وبقياس شدة الضوء المنبعث من محاليل قياسية نستطيع إنشاء منحنى عياري يبين العلاقة بين شدة الانبعاث وتركيز العنصر، ومن

هذا المنحنى يمكن تعيين تركيز العنصر في العينة المجهولة بقياس شدة الضوء المنبعث من العنصر في تلك العينة، ومن المنحنى العياري نعين تركيز العنصر في العينة المجهولة.



شكل (13- 3) بلازما الحث المزدوج

13-13 مزايا وعيوب استخدام البلازما:

تتميز طريقة البلازما بكفاءتها العالية، إذ يمكن بوساطتها تعيين تراكيز لعناصر عدة في التجربة نفسها. ويصل حد التعيين لهذه الطريقة إلى الجزء من البليون. ويرجع سبب هذه الكفاءة إلى درجات الحرارة العالية التي تنتج من استخدام البلازما. ويفيد استخدام طريقة البلازما في تعيين العناصر ذات الأكاسيد الثابتة حراريًا Refractory metals مثل التنجستون والبورون التي يصعب تعيينها بجهاز الامتصاص الذري، كما أن العناصر التي جهد إثارتها عاليًا كالزنك

والكادميوم يمكن تعيينها بسهولة باستخدام جهاز البلازما، ويمكن باستخدام جهاز البلازما التخلص من كثير من التداخلات الكيميائية مثل تأثير أيون الفوسفات على تعيين الكالسيوم باستخدام جهاز الامتصاص الذري، حيث يتكون مركب فوسفات الكالسيوم الذي يُعَدُّ عالي الثبات، إلا أن هذا التأثير يتم التغلب عليه في البلازما نظرًا لارتفاع درجة الحرارة الذي يؤدي إلى تفكك هذا المركب، ومن ثَمَّ إلى تحرير ذرات الكالسيوم دون الحاجة إلى أيون مخلص لا بد من استخدامه في حالة استخدام الامتصاص الذري.

13- 14 تمارين:

1. ما الفرق بين المنحنى الطيفي للعنصر والمركب؟
2. لماذا يوضع منتخب الطول الموجي بعد اللهب في كل من جهاز الامتصاص الذري والانبعاث الذري؟
3. كيف يعطي المصباح ذو المهبط المجوف شعاعًا مميزًا للمعدن المراد تحليله؟
4. عرف البلازما وما فائدتها في التحليل الكمي؟
5. اشرح فكرة عمل المقدر في جهاز الامتصاص الذري؟
6. عينة ماء يراد معرفة كمية الحديد بها. تم تحليلها بجهاز الامتصاص الذري، وكانت قيمة الامتصاص بعد تخفيف العينة لخمس مرات 0.646 عند طول موجي 248 نانوميترًا. إذا أخذت عينة قياسية من الحديد النقي مقدارها 0.1483 جرام وأذيبت في حمض مخفف، وخفف الحجم إلى 250 مل في دورق قياسي. ثم أخذت عينة من هذا المحلول وخففت لمائة مرة وتم قياس الامتصاص فكان 0.813. احسب تركيز الحديد في الماء بالجزء من المليون.

obeikandl.com