تحليل الأغذية
المحاضرة الرابعة
التحليل باللهب والامتصاص الذري
Flame Photometry and Atomic Absorption

مدرس الدكتور شيرين فاضل عباس

قسم علوم الاغذية
كلية الزراعة
جامعة البصرة

المقدمة

تستعمل الطرق الكلاسيكية احيانا في تقدير المعادن الرئيسية
(Major elements)
في الاغذية كالصوديوم و الكالسيوم والفسفور والبوتاسيوم والمغنيسيوم والكبريت
وتشمل هذه الطرق على عمليات الهضم والترميد للنموذج المراد تحليله ثم يليها خطوات ترسيبيه او تسحيحه او لونية ومثل هذه الطرق تصبح عديمة الفائدة عندما نرغب في تقدير المعادن النادرة **(Trace elements)**كالحديد والمنغنيز والزنك والنحاس و الكوبلت والفلورين و اليود والسيلينيوم و المولبيديوم الضرورية للإنسان او لتقدير المعادن السامة كالرصاص و الزئبق و النيكل ولكون هذه المعادن موجودة بكميات قليله جدا لذلك تستعمل طرقا اخرى اكثر حساسية من الطرق السابقة وهي التحليل باللهب والامتصاص الذري وانبعاث الوميض **(Spark emission)** واشعة اكس **(X-Ray fluorescence)**واخيرا طريقة التنشيط النيوتروني
(Neutron activation analysis)
بدأت الدراسات في وضع الاسس العلمية للتحليل باللهب منذ حوالي **130** عاما حتى الان.

* الاساس العلمي في التحليل باللهب *

يعتمد الاساس في التحليل باللهب على تسخين النموذج السائل في اللهب على درجات حرارة عالية عندها **تتهيج** (Excited) ذرات العنصر الموجود في النموذج وبعد رجوع هذه الذرات الى حالتها المستقرة الطبيعية تبعث اشعة موجية ذات طول معين تميز هذا العنصر عن غيرة من العناصر الموجودة في النماذج الغذائية .

اما شدة هذا الموجات الشعاعية فتعطي فكرة عن كمية المعدن بعد مقارنتها مع موجات شعاعية اخرى ناتجة من محاليل معدنية ذات تراكيز معلومة (Calibration curve) اما من الناحية الاخرى فان الذرات الغير متهيجة فيمكنها امتصاص اشعة من مصدر خارجي على نفس الموجه ومقدار هذا الامتصاص يمكن ان يقاس ويعتبر الاساس في طريقة الامتصاص الذري .

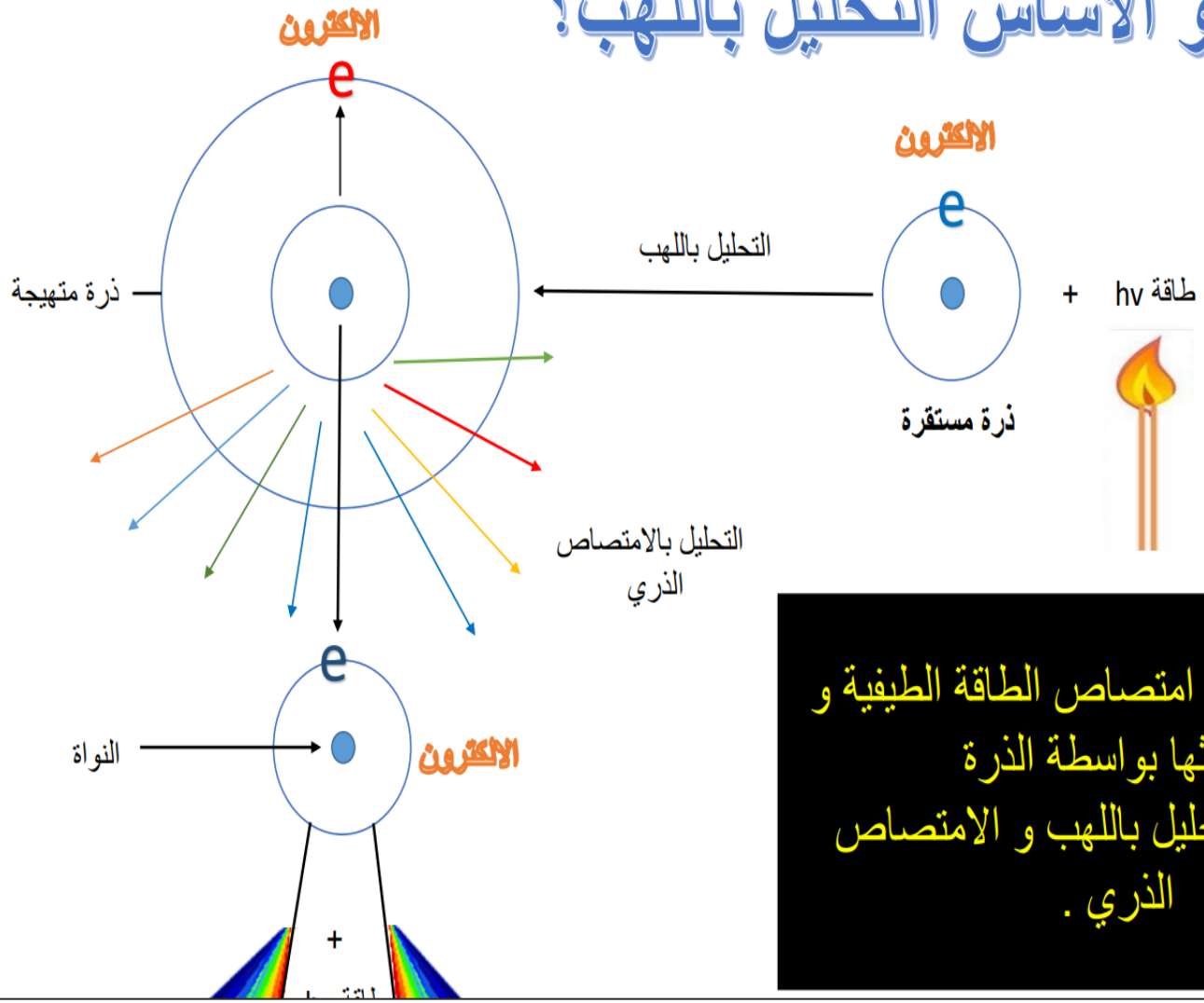
منشأ الطيف الذري

ان طبيعة الطاقة الشعاعية (Radiation energy) تظهر تارة وكأنها ذات طبيعة موجية وتارة اخرى كسيل من حزم الطاقة تسمى الفوتونات والمفهوم الثاني هو الذي يعول عليه عند دراسة تفاعل الطاقة من المادة اما كمية الطاقة الموجودة في الاشعة فتتناسب طرديا مع التردد وعكسيا مع طول الموجة وهذا يعني امه عندما تقصر طول الموجة الضوئية ويزداد ترددها تزداد طاقتها.

ميكانيكية تفاعل الطاقة مع المادة وذلك من خلال المعرفة للتركيب الذري لهذه المادة فالذرة تتكون من نواة وعدد من الالكترونات وهذه الالكترونات تحتل مواقع معينة في مدارات تتناسب مع كمية الطاقة التي تحتويها فاذا كانت الالكترونات بمستوى الحد الادنى من الطاقة فعند هذه الحالة يقال عن الذرة بانها موجودة في حالتها المستقرة او الهادئة (Ground state) .

اما اذا اخذ الالكترون بعد امتصاص الطاقة موقعاً او مداراً اخر غير مداره الاصلي فالذرة يقال عنها بانها في حالة غير مستقرة او متهيجة (Extied state) فالذرة المتهيجة تبقى على هذه الحالة لفترة زمنية تقدر 6-10 ثانية بعدها ترغب بالرجوع الى حالتها المستقرة الطبيعية

ما هو الأساس التحليل باللهب؟



مخطط يوضح امتصاص الطاقة الطيفية و انبعاثها بواسطة الذرة بطريقتي التحليل باللهب و الامتصاص الذري .

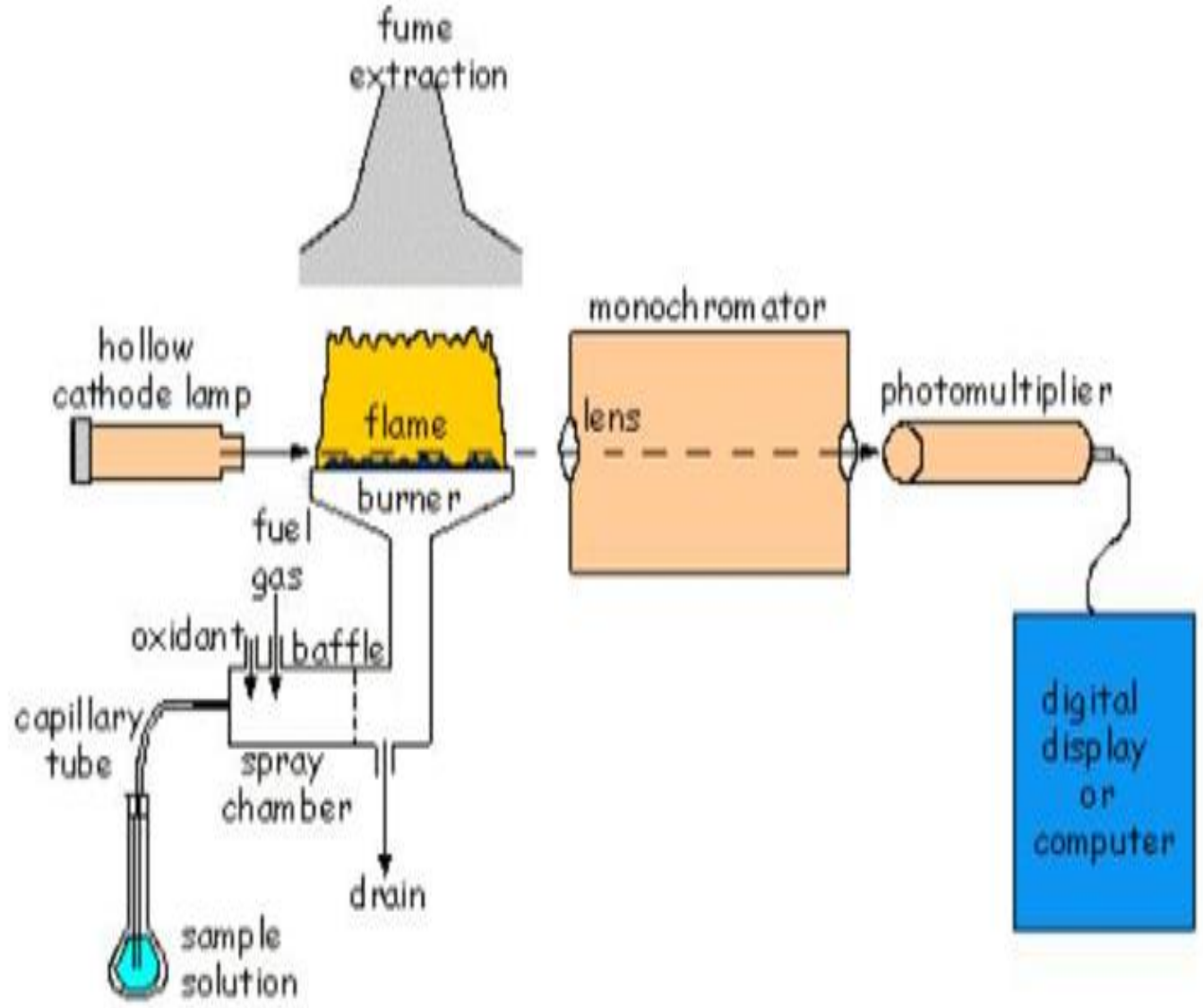
Activate Windows
Go to Settings to activate

الاساس العلمي للامتصاص الذري

يعتمد الامتصاص الذري على امتصاص الطاقة الشعاعية بواسطة ذرات العنصر واثناء عملية الامتصاص تنتقل الذرة الى مستوى واطئ من الطاقة الى مستوى عالمنها ونتيجة لهذا الامتصاص نحصل على قليل من الخطوط الطيفية يتراوح عرضها حوالي **0,02** انسكتروم.

مكونات اجهزة التحليل باللهب والامتصاص الذري

يتكون جهاز التحليل باللهب من عدة اجزاء وهي المشعل واللهب والمرايا والمخارم والمونوكروماتور والمرشحات وجهاز التحسس والتسجيل اما مكونات جهاز الامتصاص الذري فهي مصدر الاشعة الكاثودية ومقطع الاشعة الكاثودية واما باقي الاجزاء الاخرى فهي نفس المكونات الموجودة في جهاز التحليل باللهب المذكور انفا وفيما يلي نقدم شرحا مفصلا للأجزاء المختلفة لهذين الجهازين.


fume
extraction
hollow
cathode lamp
flame
burner
monochromator
lens
photomultiplier
fuel
gas
oxidant
baffle
capillary
tube
spray
chamber
drain
sample
solution
digital
display
or
computer

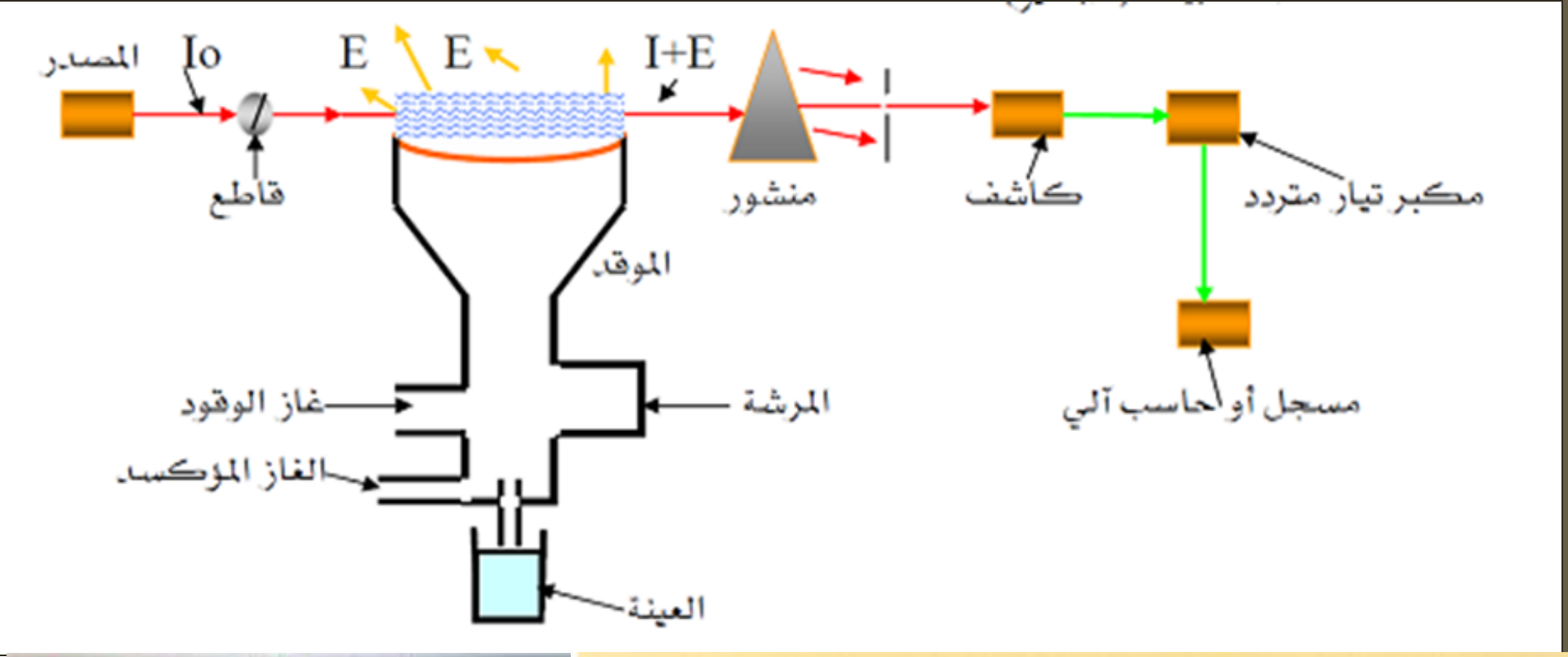
عودة

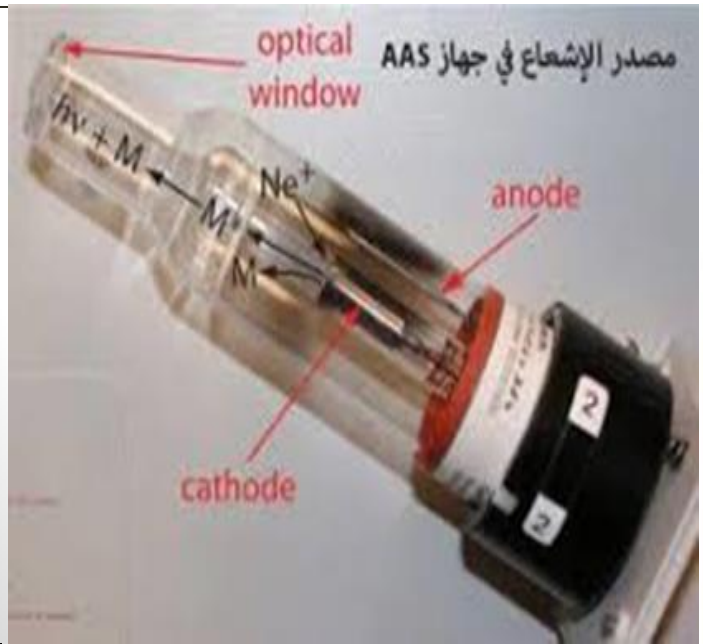
1- المشعل Burner

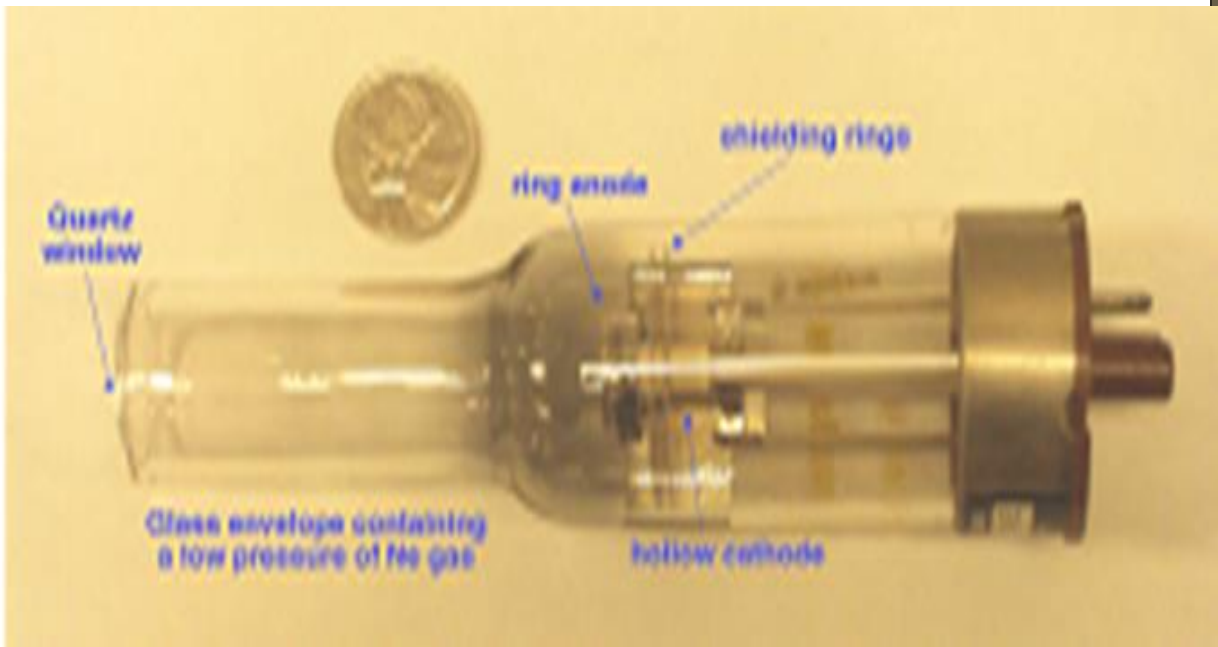
يعتبر المشعل المحور الاساسي في التحليل باللهب حيث يعمل كوسيلة في تحويل النموذج السائل الى دقائق صغيرة جدا ثم توجيهها الى منطقة اللهب لإشعالها وفي نفس الوقت يعمل اللهب المتكون على تنشيط او تهييج الذرات المتعادلة وجعلها بعث طاقة شعاعية تستمر لفترة دقيقة او دقيقتين اما التحويرات العديدة لهذه المشاعل فهي تخضع الى تصميمين اساسيين فالنوع الاول منها يسمى مشعل الاحتراق الكلي وهو يعمل على مزج الوقود والمادة المؤكسدة والنموذج المبخر كليا عند قاعدة اللهب .

انواع المشاعل

يعتبر هذا النوع من المشاعل امينا في استعماله وهو يتميز بنقطة لهب مركزة ومن خصائصه ايضا انه يعمل على تحويل النموذج الى ضباب او رذاذ ناعم من تحت اللهب مباشرة بعدها يحرق ويحول الى ذرات متهيجة بفعل الحرارة العالية ,اما النوع الثاني من المشاعل فيسمى لوند كارض وهو يعتمد في تصميمة مزج الوقود والمادة المؤكسدة والنموذج المبخر في داخل حوض في المشعل ثم بعدها يضج المزيج الى منطقة اللهب وهذا النوع من المشاعل يتميز بانه مستقر وخال من الضوضاء ويستعمل بصورة خاصة في اجهزة الامتصاص الذري الا انه يجب الخذر من ظاهرة امتصاص اللهب الى الداخل منطقة الحوض الوسطي لبعض من مزيج الغازات والتي قد تؤدي الى انفجار في المشعل والميزة الاخرى هي وصول حوالي **5%** من رذاذ النموذج الى اللهب حيث يحرق بسهولة ويحول الى ذرات وجذور حرة وايونات لضمان امتصاص الاشعة.


المصدر
Io
E
E
I+E
قاطع
منشور
كاشف
مكبر تيار متردد
الموقد
غاز الوقود
المرشة
الغاز المؤكسد
مسجل أو حاسب آلي
العينة


optical window
مصدر الإشعاع في جهاز AAS
hν + M
Ne+
M*
M
anode
cathode


shielding rings
ring anode
Quartz window
Glass envelope containing a low pressure of Ne gas
hollow cathode

* 2- اللهب Flame*

يتم الحصول على اللهب من تفاعل غازين مع بعضهما وهو غاز الوقود واحد الغازات المؤكسدة الاخرى مثل الاوكسجين او الهواء او اوكسيد الناي تروز اما درجات الحرارة الناتجة فتتوقف على نوع المزيج لهذه الغازات اما **مشعل الاحتراق الكلي** فيستعمل عادة الاوكسجين والاسيتيلين ليحصل على درجة حرارة عالية تبلغ **3000** م وهذه تعتبر لتنشيط عدد كبير من المعادن وبالرغم ان توفير هذه الغازات بسهولة فأنها لا تستعمل في مشعل **لوند كأرص** لأنه يخشى من حدوث انفجار داخلي بسبب سرعة تكون اللهب فيها ولهذا السبب يستعمل الهواء بدلا من الاوكسجين مع الاسيتيلين لهذا الغرض.

يحرق النموذج في اللهب ليبعث اشعة طيفيه تميز العنصر او العناصر الموجودة فيه والاشعة المنبعثة قد تتغير لعدة اسباب منها الانسداد في المشعل ليمنع انسياب النموذج له او قد تتغير كثافة النموذج او يتغير المذيب في النموذج او قد تتغير سرعة دخول الوقود او الغاز المؤكسد الى المشعل او قد تتغير تصميم موقع المشعل في الجهاز حيث وجد بان اعادة تغيير مكان المشعل عدة مليمترات قد يؤدي الى الزيادة في الحساسية عدة اضعاف اما شدة الشعاع المنبعث فقد تعتمد على عدة عوامل منها تركيز الذرات في النموذج وسرعة تكون الذرات المتهيجة وسرعة دخول النموذج الى اللهب وكذللك درجة حرارة اللهب وتركيبة وتعتبر العلاقة الموجودة بين شدة الاشعاع المنبعث وتركيز الذرات في النموذج الاساس في التقدير الكمي للتحليل باللهب .

وتعتبر درجة حرارة اللهب اكثر التغيرات اهمية في تحليل باللهب فهي تعتمد على نوع الوقود والغازات المؤكسدة وان عدد ذرات المتهيجة يزداد بارتفاع درجة الحرارة وهذا يؤدي بالتالي الى وضوح الخطوط الطيفية المنبعثة مقارنة مع الحرارة المنخفضة.

جدول يوضح مزيج الوقود مع المواد المؤكسدة

Fuel gas	Oxidant gas	Temperature
Acetylene	Air	2300 °C
Acetylene	Nitrous oxide	2900 °C
Hydrogen	Air	2200 °C
Hydrogen	Nitrous oxide	2900 °C
Propane	Air	1900 °C
Propane	Nitrous oxide	3000 °C

تحليل النموذج من اللهب

اربع عمليات يمر بها

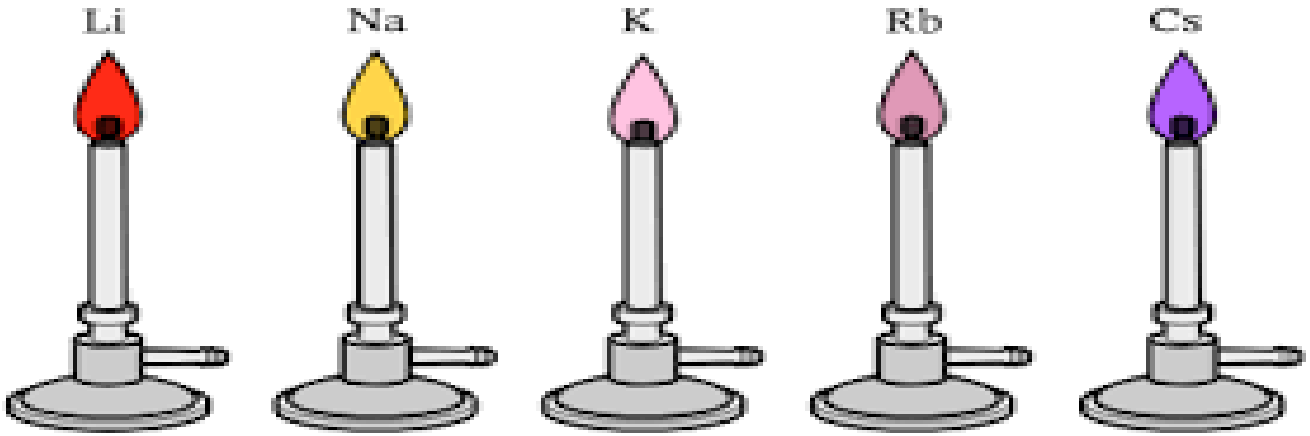
1ـيدفع محلول النموذج الى اللهب بواسطة مزيج الغازات المعروفة باشتعالها حيث يتكسر المحلول الى قطرات رذاذيه

2ـيتطاير المذيب بعد تبخرة تاركا وراءه المادة الطلبة منتشرة في اللهب ثم تليها عمليات تفتت وانشطار الى الذرات

3ـ تكون الذرات المتعادلة من ايوناتها وبهذا الشكل فهي تحتاج الى طاقة قليلة لتنشيطها وقد وجد بأن عدد الذرات المتهيجة يبلغ **من 10-15%**من مجموعة هذه الذرات.

4ـتميل الذرات المتهيجة للرجوع الى حالتها المستقرة السابقة وقي اثناء رجوعها قد تفقد طاقتها باصطدامها المتكررة بعضها مع بعض

Li
Sr
Na
Cu
K


Li
Na
K
Rb
Cs

3- المرايا والعدسات Mirror and lenses

تستعمل المرايا في التحليل باللهب لتجميع الاشعة المنتشرة في جميع الاتجاهات وعدم السماح لها بالضياع قبل وصولها الى جهاز التحسس .

*4- الفتحات او المخارم Slits *

تقع هذه الفتحات العدسية في جهازي التحليل باللهب والامتصاص الذري على جانبي حاجز انتقاء الموجه ففتحة الدخول الى هذا الحاجز تعزل غالبية الاشعة القادمة من المحيط الخارجي وتسمح فقط للأشعة المنبعثة من اللهب والمنعكسة من المرأة للدخول الى وسط الجهاز .

*5- حاجز انتقاء الموجة والمرشحات Monochromators and Filters *

هناك نوعان من حواجز انتقاء الموجة مستعملة في اجهزة التحليل باللهب والامتصاص الذري وهما النوع المنشوري والنوع المضلع .

*6- جهاز التحسس Detector *

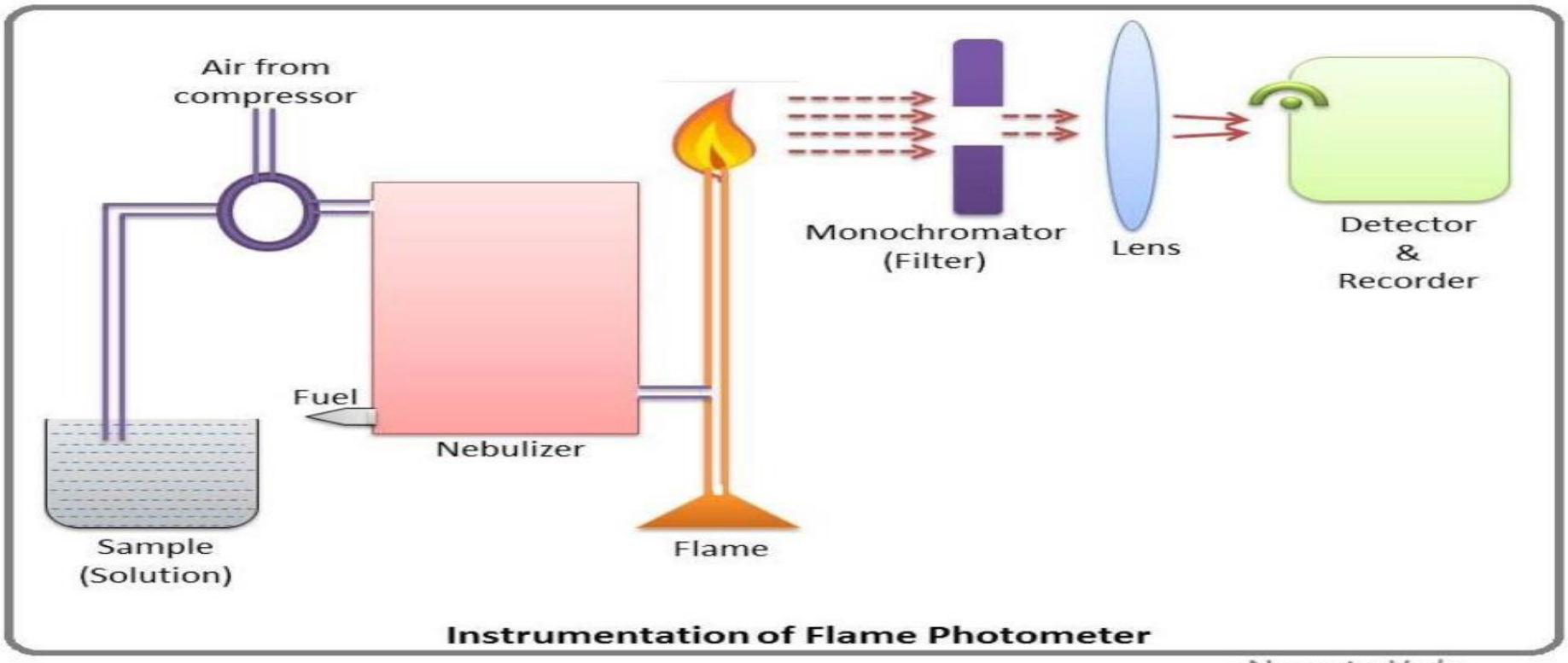
يعمل جهاز التحسس على قياس شدة الاشعاع الساقط علية وهو بذللك يجب ان يكون حساسا للأشعة من مختلف الاطوال الموجية وبمقدورة تغير الاشارة الى طاقة يمكن قياسها وتسجيلها.

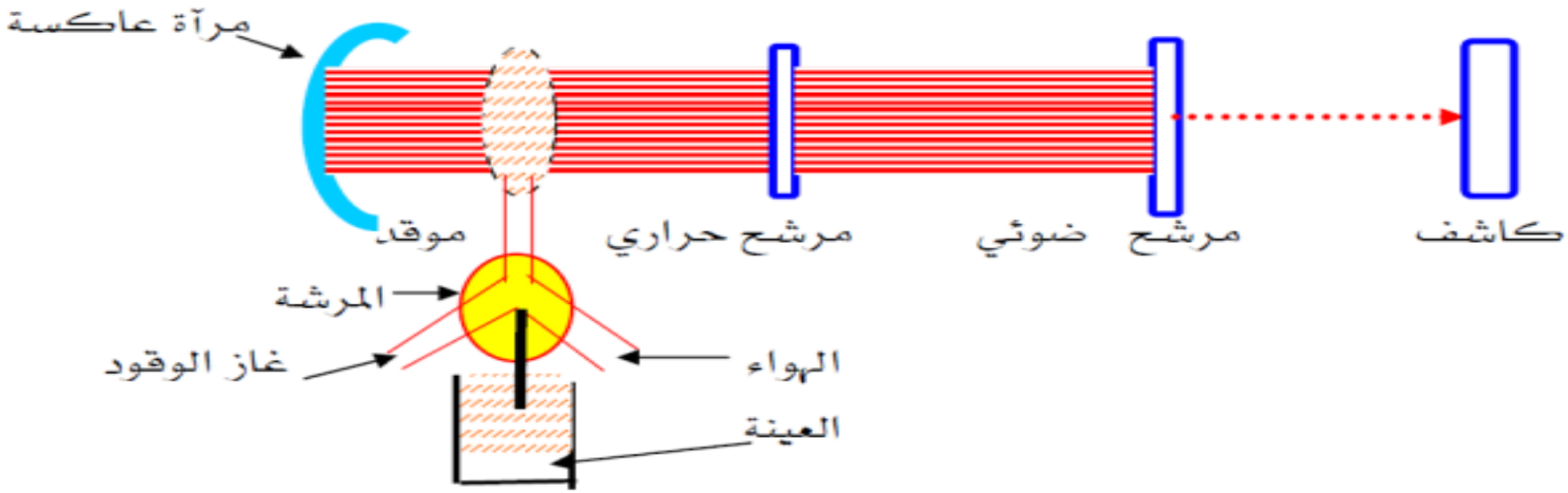
*7- الاسطوانة الكاثودية المجوفة Hollow Cathode Lamp *

تستعمل هذه الاسطوانة الكاثودية كاهم مصدر للأشعة المستعملة في اجهزة الامتصاص الذري حيث توجه هذه الاشعة الى ذرات النموذج في اللهب ثم يقوم جهاز التحسس بقياس كمية الضوء الممتص من هذه الذرات وذلك لقياس قوه الاشعة قبل وبعد مرورها بذرات النموذج الموجدة في اللهب .

8- مقطع الاشعة الدوار Rotary Chopper

ان وظيفة هذه الوحدة في جهاز الامتصاص الذري هو انتاج اشارات معينه من الاشعة الخارجية من الكاثود المجوف لكي تتميز بسهولة عن اشعة اللهب الممتصة بواسطة ذرات العنصر لان مثل هذه الذرات عادة تنتج وتمتص الاشعة باستمرار.


Air from compressor
Monochromator (Filter)
Lens
Detector & Recorder
Fuel
Nebulizer
Sample (Solution)
Flame
Instrumentation of Flame Photometer
Namrata Heda


مرآة عاكسة
موقد
مرشح حراري
ضوئي
مرشح
كاشف
المرشة
غاز الوقود
الهواء
العينة

التطبيقات العملية بطريقتي اللهب و الامتصاص الذري

يستعمل التحلل باللهب في الكشف النوعي عن بعض العناصر كالصوديوم والبوتاسيوم والمغنيسيوم والكالسيوم والباريوم والسترونتيوم والليثيوم فبعض هذه العناصر تتميز بالوان خاصه بها كالصوديوم في اللهب يتميز شعاعه باللون الاصفر فاذا ما وجد كملوث مع بعض المعادن فيمكن عند هذه الحالة استعمال حاجز انتقاء الموجة او المرشحات لفصل الموجات بعضها عن بعض ثم تشخيصها اما التقدير الكمي للمعادن فيتم تقديم النموذج الى داخل اللهب ثم تقدر شدة الاشعاع الناتجة على بعض الاطوال الموجية المحددة ثم تحسب تركيزات المعادن في النموذج من شدة هذه الاشعاع وذلك باستعمال طريقة الخط البياني القياسي لمعادن مختلفة وذات تركيزات معلومة .

1- التأينIonization

تسبب ظاهرة التأين بعض ذرات العنصر المطلوب تقديره في النموذج الى هبوط الاشعة المنبعثة منه وهذه تبرز بصورة واضحة بالتركيزات القليلة مقارنة مع التركيزات العالية للعنصر فاذا كانت هذه الظاهرة هي المعوق الاساسي في التحليل فعندها يضاف قليل من عنصر اخر سهل التأين يقوم بامتصاص الطاقة الفائضة مما يعمل على تقليل تأين العنصر المطلوب تحليله.

.

*2- الانبعاث من غير النموذج Background emission

يعتبر اللهب مصدرا لطاقة طيفية معينة نتيجة لاحتراق الوقود وتكوين هذا اللهب بالا ضافة الى ذلك احتراق المذيب والمركبات الاخرى المكونة للنموذج حيث كلها تبعث اشعة على مساحة واسعة من الاطوال الموجية ولهذا فمن الممكن اجراء تصحيح للقراء النهائية في هذه المعوقات.

*3- الامتصاص الذاتي *Self absorption

ان الاشعة المنبعثة من ذرات عنصر متهيج قد يصبح نفسها الطاقة الشعاعية الملائمة لامتصاصها ثانية من نفس العنصر او من قبل ذرات عنصر اخر فالمحصلة النهائية كمي يسجلها جهاز التسجيل توحي بقلة العنصر المراد تحليله ولهذا السبب تعتبر طريقة تحليل بالامتصاص الذري تحت مثل هذا الظروف هي الطريقة المفضلة على التحليل باللهب لتقدير هذا المعدن.

*4- تداخل الاشعة المنبعثة Spectral interferences

يسبب هذا النوع من المعوقات التداخل في امواج الاشعة المنبعثة من معدنين او اكثر وعند هذه الحالة لا يقدر جهاز التحسس ان يميز بين مصادر الاشعة فهو يقرا مجموعة الاشارات فالنتيجة النهائية تصبح غير صحيحة ويمكن اجراء تصحيح لمثل هذه الخطأ باستعمال الاستخلاص الكيمياوي للتخلص من العنصر المعوق او اللجوء الى استعمال الخط البياني القياسي لمحلول يحتوي على كميات معلومة من المادة المعوقة.

*5- المعوق الكيمياوي Chemical interference *

يتميز المعوق الكيمياوي بانه عبارة من اتحاد الايونات السالبة مع الايونات الموجبة بحيث تؤدي من بعد الى اضعاف الاشعة المنبعثة كاتحاد الفوسفات مع الالمنيوم في مادة فوسفات الالمنيوم ولتلافي هذه الحالة تضاف مادة رابطة لمسك ايونات الفوسفات السالبة وتحرير ايونات الالمنيوم الموجبة.

مقارنة التحليل باللهب مع الامتصاص الذري

1- يعتبر التحليل باللهب افضل من التحليل بالامتصاص الذري في التقدير النوعي للمعادن لان طريقة الامتصاص الذري تحتاج الى عدة مصادر كاثودية.

2- تتميز طريقة التحليل باللهب بانها تقيس الاشعة المنبعثة من العنصر مباشرة بينما الامتصاص الذري فأنها تقيس مقدار الهبوط في شدة الاشعة المنبعثة من المصدر الكاثودية المجوف بسبب امتصاصها بواسطة ذرات العنصر الموجودة في اللهب.

3- يعتبر الامتصاص الذري افصل من التحليل باللهب في التقدير الكمي بالعناصر لأنه لا يتأثر كثيرا في المعوقات الكيمياوية التي تتأثر بها عادة طريقة التحليل باللهب.

4- يعد الامتصاص الذري اكثر حساسية في تقدير العناصر من التحليل باللهب لأنه يتحسس بصورة طردية للتركيزات المتعددة بينما تتحسس طريقة الامتصاص الذري بصورة لوغرتيه ولهذا السبب تعطي طريقة الامتصاص الذري البعد الواسع في استعمال التركيزات المختلفة.

الفرق بين طيف الانبعاث و طيف الامتصاص

يتمثل الاختلاف الرئيسي بين أطياف الانبعاث والامتصاص في أن طيف الانبعاث له خطوط ملونة مختلفة في الطيف ، بينما يحتوي طيف الامتصاص على خطوط داكنة اللون في الطيف. المزيد من الاختلافات بين طيف الامتصاص والانبعاث مذكورة أدناه في عمود جدولي.

طيف الانبعاث	طيف الامتصاص
ينتج عندما تطلق الذرات الطاقة	ينتج عندما تمتص الذرات الطاقة
امزج الخطوط الملونة في الطيف	قم بتجميع الخطوط الداكنة أو الفجوات في الطيف
إنه مفيد في معرفة تكوين مسألة معينة	يمكن استخدامه لمعرفة قدرة أجسام معينة على الاحتفاظ بالحرارة ومستوى امتصاصها
يساعد نوع الفوتونات المنبعثة في تحديد نوع العناصر التي تتكون منها المادة حيث يشع كل عنصر كمية مختلفة من الطاقة وله مستوى انبعاث فريد	تساعد الأطوال الموجية للضوء الممتص في معرفة عدد المواد في العينة.

شكرا لحسن اصغائكم

شكرا لحسن اصغائكم