



## مفردات منهج الكيمياء التحليلية النظري للسنة الأولى قسم علوم الحياة

- 1- مبادئ التحليل الحجمي وطرق التعبير عن التركيز والاوزان المكافئة
- 2- تفاعلات التعادل بأنواعها وكيفية استخدامها في التحليل الحجمي ومنحنيات التسحيح والدلائل
- 3- تسحيحات الترسيب نظريتها واستخدامها ومنحنيات التسحيح والدلائل المستخدمة
- 4- تسحيحات تكوين معقدات
- 5- تسحيحات التأكسد والاختزال
- 6- مبادئ التحليل الوزني العامل الوزني والحسابات عمليات الترسيب وتكوين الراسب وتلوث الرواسب وغسل الرواسب وحرق الراسب تطبيقات تحليلية في تعيين الايونات الموجبة والسالبة والمركبات العضوية والبايولوجية
- 7- التحليل الطيفي قوانين بير-لامبرت علاقة التركيز بالامتصاص والانحراف عن قانون بير-لامبرت اجزاء المطياف الضوئي صفات المحاليل التي يمكن استخدامها بالمطياف الضوئي تطبيقات تحليلية في تعيين المركبات العضوية واللاعضوية باستخدام المطياف الضوئي
- 8- التحليل باستخدام الانبعاث الذري والامتصاص الذري المبادئ الاساسية الاجهزة الالية تطبيقات تحليلية
- 9- التحليل عن طريق قياس الجهد المبادئ الاساسية الاجهزة الالية pH meter والتطبيقات التحليلية

### الكيمياء التحليلية وفروعها

تختص الكيمياء التحليلية بتعيين التركيب الكيميائي للمواد او خليط منها وتعيين كميتها، تقسم الكيمياء التحليلية بصورة عامة الى قسمين هما :

(1) **التحليل الوصفي ( النوعي )**: يهتم بتشخيص او الكشف عن المواد والمركبات او العناصر الداخلة في تركيب المادة او خليط من المواد ولا يهتم بكمية هذه المواد.

(2) **التحليل الكمي**: ويتضمن الطرائق والوسائل المتبعة لمعرفة كمية المواد . ويضم الانواع التالية :

أ - **التحليل الحجمي**: يعتمد على حجوم المواد لذلك يجب استخدام ادوات ذات حجوم قياسية مضبوطة وهي :

(أ) دورق حجمي (ب) الماصة (ج) السحاحة .

ب - **التحليل الوزني**: وتهدف الى التوصل الى فصل مكونات مادة ما ومعرفة تركيزها بدلالة الوزن على ان تكون هذه المادة معلومة التركيب الكيميائي حيث تفصل المواد باستخدام المرسبات العضوية او اللاعضوية او بالترسيب الكهربائي.

ج - **التحليل الآلي**: وفيه تقدر المادة كميًا بقياس احدى او بعض خواصها الفيزيائية او الكيميائية مثل الكثافة او اللون او التوصيلية .... الخ. ولهذه الطريقة من التحليل مزايا ممتازة مثل :

1- سرعة في انجاز التحاليل

2- دقة عالية في النتائج

3- اكثر اقتصادية

## حسابات التحليل الحجمي

1- المولارية (M) : عدد مولات المذاب في لتر من المحلول

$$M = \frac{n}{V(L)} \Rightarrow M = \frac{\frac{wt}{M.wt}}{V(L)} \Rightarrow M = \frac{wt}{M.wt} \times \frac{1000}{V(ml)}$$

2- العيارية (N) : عدد مكافئات المذاب في لتر من المحلول

$$N = \frac{M.eq}{V(L)}$$

3- الفورمالية (F) : عدد أوزان الصيغة الغرامية للمذاب في لتر من المحلول

$$F = \frac{f.wt}{V(L)}$$

4- المولالية (m) : عدد مولات المذاب في كغم من المذيب

$$M = \frac{wt}{M.wt} \times \frac{1000}{Kg \text{ of Solution}}$$

5- النسبة المئوية الوزنية (W%) :

$$W\% = \frac{Wt_2}{Wt_1 + Wt_2} \times 100$$

6- النسبة المئوية الحجمية (V%) : حجم المذاب في حجم المذيب

$$V\% = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \times 100$$

7- جزء لكل ألف جزء (PPt) : غم واحد من المذاب لكل لتر من المحلول .

$$PPt = \frac{Wt \text{ of Solute}}{Wt \text{ of Solution}} \times 10^3$$

8- الجزء لكل مليون جزء (PPm) : ملغم واحد من المذاب لكل لتر من المحلول

$$1PPm_2 = \frac{Wt \text{ of Solute}}{Wt \text{ of Solution}} \times 10^6$$

9- جزء لكل بليون جزء (PPb) :

$$PPb = \frac{Wt \text{ of Solute}}{Wt \text{ of Solution}} \times 10^9$$

تحضير المحاليل :

1- إذا كانت المادة صلبة :

$$M = \frac{W}{M.wt} \times \frac{1000}{V(ml)}$$

$$N = \frac{W}{eq.wt} \times \frac{1000}{V(ml)}$$

$$F = \frac{W}{f.wt} \times \frac{1000}{V(ml)}$$

## 2- إذا كانت المادة سائلة

$$M = \frac{Sp.gr \times \% \times 1000}{M.wt \times V(ml)}$$

$$N = \frac{Sp.gr \times \% \times 1000}{eq.wt \times V(ml)}$$

$$F = \frac{Sp.gr \times \% \times 1000}{f.wt \times V(ml)}$$

## 3- قانون الخفيف :

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

$$M_1V_1 = M_2V_2$$

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

س/ ما عيارية محلول حجمه 500 ملتر من هيدروكسيد الصوديوم يحتوي على 20 غرام من القاعدة؟  
س / احسب النسبة المئوية الوزنية لمحلول حضر بإذابة 5 غم من نترات الفضة في 100 مل من الماء علما ان كثافة الماء تساوي 1 غم / سم<sup>3</sup> ؟

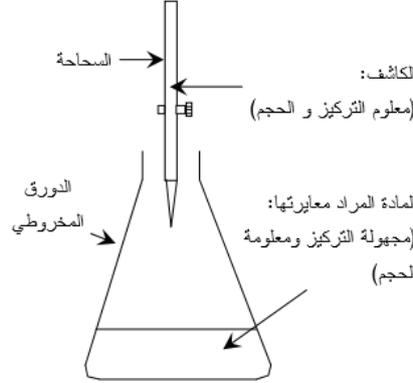
**المحلول القياسي :** وهو ذلك المحلول ذو التركيز المعلوم بدقة ، كما يُعرف بأنه المحلول الذي يحوي حجم معين منه على كمية محددة ومعلومة من الكاشف (( عدد غرامات مكافئة أو عدد مولات أو عدد غرامات ..... الخ  
**المحلول القياسي الأولي :** وهو المحلول الذي نحصل عليه عن طريق التحضير المباشر للمحلول وذلك بإذابة كتلة معلومة من مادة قياسية في حجم معلوم من المذيب ( الماء المقطر عادة).  
**المحلول القياسي الثانوي :** وهو المحلول الذي يتم الحصول عليه عن طريق عملية المعايرة التي يتم بواسطتها تعيين تركيز المحلول بشكل مضبوط عن طريق القياس الدقيق للحجم المستهلك منه والذي يتفاعل كميًا مع كمية معلومة من مادة قياسية.

### الشروط الواجب توفرها في المواد القياسية

- ج/ 1- يجب أن تكون ذات نقاوة عالية .
- 2- يجب أن لا تتفاعل أو تمتص مكونات الهواء الجوي (( الرطوبة أو الأوكسجين أو CO<sub>2</sub> )) ولا تتأثر بالضوء .
- 3- يُفضّل أن يكون لها كتلة مكافئه عالية لتقليل الخطأ الذي قد ينتج أثناء عملية الوزن اللازمة لتحضير المحلول.
- 4- يجب أن تكون قابلة للذوبان في المذيب المستعمل في عملية التحليل ( غالبا ما يكون الماء المقطر .
- 5- يُفضّل أن لا تكون سامة .
- 6- يُفضّل أن تكون رخيصة الثمن ومتوفرة .

### عملية التسحيح

وهي عملية إضافة (( المحلول القياسي ذو حجم معين حيث يتفاعل كميًا مع حجم معين من المحلول المجهول ، ومن ثم يحسب تركيز المحلول المجهول بدقة ، تجري هذه العملية بالإضافة التدريجية للمحلول القياسي من حاويه على شكل أنبويه زجاجية مدرجة ومصممه لهذا الغرض تدعى السحاحة إلى المحلول المجهول الموجود في دورق مخروطي)) والتي تستمر لحين اكتمال التفاعل بين الكاشف الكيميائي المُضاف و المُكون المراد تقديره .



**نقطة التكافؤ:** وهي النقطة التي يكتمل فيها التفاعل في عملية التسحيح، حيث تحدد هذه النقطة عمليا من خلال حدوث تغير ما في إحدى صفات المحلول ( كتغير لون المحلول أو تكون راسب ) يمكن تمييزه بسهولة بالعين المجردة ولهذا الغرض عادة ما تضاف كواشف كيميائية تساعد في ذلك تدعى الدلائل.

**نقطة نهاية التفاعل:** وهي النقطة التي يحدث عندها التغير في صفات المحلول وإيقاف عملية التسحيح ( الإضافة من السحاحة ) والتي يفترض من الناحية النظرية أن تنطبق مع نقطة التكافؤ النظرية ، ولكن قد يحصل اختلاف بسيط بين النقطتين (النظرية والعملية) حيث يمثل ذلك خطأ التسحيح

س / ماهي الشروط الواجب توفرها في التفاعلات الكيميائية بين الكواشف القياسية و المكونات المراد تقديرها في عمليات التحليل الحجمي بطريقة التسحيح ؟

1- يجب أن يكون التفاعل بسيط ويمكن التعبير عنه بمعادلة كيميائية موزونة تمثل تفاعل المكون المراد تقديره كيميا مع الكاشف القياسي .

2- أن يكون التفاعل غير عكسي ( يسير باتجاه واحد فقط).

3- يجب أن يحدث التفاعل من الناحية العملية بشكل أي (( تفاعل سريع جدا )) وفي بعض الأحيان يمكن إضافة عامل مساعد لزيادة سرعة التفاعل .

4- يجب أن تتوفر وسيلة لتعيين نقطة نهاية التفاعل من الناحية العملية ، وذلك عن طريق حصول تغير في إحدى صفات المحلول ، عند أو بالقرب من نقطة التكافؤ ، يؤدي إلى تحديد نقطة انتهاء التفاعل .

**ملاحظة :-** في بعض الأحيان يستعاض عن مصطلح التحليل الحجمي بمصطلح التحليل التسحيحي ولكن التحليل الحجمي هو الأكثر شمولاً لأنه يتضمن تحليل الغازات .

### أنواع المعايرات المستخدمة في التحليل الحجمي

تنقسم التفاعلات الكيميائية المستخدمة في التحليل الحجمي إلى قسمين:

1- معايرات لا يصاحبها تغير في الحالة التأكسدية للمواد المتفاعلة وتنقسم إلى ثلاثة أنواع:

أ- **معايرات التعادل: Neutralization Titrations** وهي التفاعلات التي تتضمن إتحاد أيونات الهيدروجين مع أيونات الهيدروكسيد لتكوين الماء. مثل تفاعل الأحماض مع القواعد أو الأحماض مع أملاح شقها الحمضي ضعيف مثل حمض الهيدروكلوريك مع كربونات الصوديوم أو تفاعل القواعد مع أملاح شقها القاعدي ضعيف مثل هيدروكسيد الصوديوم مع كلوريد الأمونيوم.



ب- معايرات الترسيب: **Precipitation Titrations** في هذا النوع من التفاعلات يتحد الكاشف مع المادة المعايرة ليتكون راسب شحيح الذوبان. مثل معايرة محلول الكلوريد بمحلول قياسي من نترات الفضة حيث يتكون راسب أبيض من كلوريد الفضة .

ج- معايرات تكوين المركبات المعقدة (المترابكات : **Titrations Complexometric** ) في هذه المعايرات يتحد الكاشف الذي غالباً ما يكون عامل تعقيد مخليبي (كلايبي **Agent Chelating** (مع المادة المعايرة (أيون الفلز) لينتج مركب معقد ذائب في الماء. ويقصد بعامل التعقيد المركب الذي يحتوي على أكثر من مجموعة قادرة على الارتباط بأيون الفلز بأكثر من رابطة. ومن الأمثلة على الكواشف المخليبية EDTA

٢- معايرات يصاحبها تغير في الحالة التأكسدية للمواد المتفاعلة وهي عبارة عن نوع واحد من المعايرات وهي :

معايرات الأكسدة والاختزال: **Reduction – Oxidation Titrations** وتتضمن هذه المعايرات معايرة محلول عامل مؤكسد بمحلول قياسي من عامل مختزل أو العكس وكلما كان الفرق في قوة الأكسدة والاختزال بين العاملين كبيراً كلما كان التفاعل تاماً وبالتالي كلما كانت المعايرة أكثر نجاحاً.

### الأوزان المكافئة :

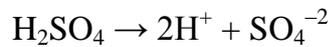
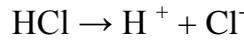
من القوانين الهامة في الكيمياء التحليلية أن المواد تتفاعل بنسبة أوزانها المكافئة. فلذلك لا بد من حساب الوزن المكافئ للمواد المتفاعلة والذي يعتمد عليه حساب العيارية. والعيارية هي التركيز السائد في الكيمياء التحليلية. ويمكن حساب الوزن المكافئ كالتالي:

### أولاً الوزن المكافئ في تفاعلات التعادل:

١- الوزن المكافئ للأحماض هو وزن الحامض الذي يحتوي على واحد غرام من الهيدروجين القابل للإحلال

الوزن المكافئ للحامض = الوزن الجزيئي لهذا الحامض / قاعدته

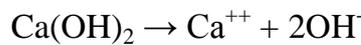
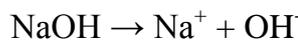
قاعدية الحامض هي عبارة عن عدد أيونات الهيدروجين القابلة للإحلال أمثلة



٢- الوزن المكافئ للقواعد هو وزن القاعدة التي تحتوي على واحد غرام من الهيدروكسيل القابل للإحلال.

الوزن المكافئ للقاعدة = الوزن الجزيئي للقاعدة / حامضيتها

حامضية القاعدة هي عدد أيونات الهيدروكسيل القابلة للإحلال.



٣- الوزن المكافئ للأملاح هو الوزن الذي يتفاعل مع وزن مكافئ من حامض أو قاعدة



أمثلة: عند حساب الوزن المكافئ لكاربونات الصوديوم لا بد من الإشارة للتفاعل الذي تدخل فيه فمثلاً في التفاعل

التالي



**ثانياً: الوزن المكافئ في تفاعلات الترسيب:** هو وزن المادة التي تحتوي أو تتفاعل مع واحد غرام ذري (أي الوزن الذري معبراً عنه بالغرام) لأيون موجب إذا كان هذا الأيون أحادي التكافؤ أو نصف غرام ذري إذا كان الأيون الموجب ثنائي التكافؤ أو ثلث غرام ذري إذا كان الأيون الموجب ثلاثي التكافؤ. وليس بالضرورة أن يكون موجود بالملح. أمثلة: كلوريد الفضة ينتج من تفاعل أيون الفضة الموجب مع أيون الكلوريد وفق المعادلة التالية:  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$

وأيون الفضة أيون أحادي التكافؤ وبالتالي يكون الوزن المكافئ لكلوريد الفضة عبارة عن وزنه الجزيئي والوزن المكافئ لأيون الفضة هو وزنه الذري. أما إذا تفاعل مكافئان من أيونات الفضة مع وزن جزيئي واحد من كلوريد الباريوم حسب التفاعل التالي:  $\text{BaCl}_2 + 2\text{Ag}^+ \rightarrow 2\text{AgCl} + \text{Ba}^{2+}$  فيكون الوزن المكافئ لكلوريد الباريوم = الوزن الجزيئي / 2 كما يتفاعل ثلاث مكافئات من أيونات الفضة مع وزن جزيئي واحد من كلوريد البزموت  $\text{BiCl}_3 + 3\text{Ag} \rightarrow 3\text{AgCl} + \text{Bi}^{3+}$  ويكون الوزن المكافئ لكلوريد البزموت = الوزن الجزيئي / 3

**ثالثاً: الوزن المكافئ في تفاعلات تكوين المركبات المعقدة:** يمكن تعيين الوزن المكافئ في تفاعلات تكوين المركبات المعقدة من المعادلة الأيونية الدالة على هذه التفاعلات. أمثلة: يتفاعل سيانيد البوتاسيوم مع نترات الفضة طبقاً للمعادلة الأيونية التالية:  $2\text{CN}^- + \text{Ag}^+ \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  ويتضح من هذه المعادلة أن: واحد أيون غرام ي من الفضة يكافئ 2 أيون غرام ي من السيانيد وبهذا يكون الوزن المكافئ لسيانيد البوتاسيوم = وزنه الجزيئي  $\times 2$  أما في تفاعل آخر لأيونات السيانيد والفضة فيتفاعل 2 أيون غرام ي من الفضة مع 2 أيون غرام ي من السيانيد حسب المعادلة: ويكون الوزن المكافئ في هذه الحالة لسيانيد البوتاسيوم = وزنه الجزيئي ويلاحظ مما سبق أنه يمكن أن يكون لنفس المادة أكثر من وزن مكافئ واحد ويعتمد ذلك على نوع التفاعل ونواتجه.

**رابعاً: الوزن المكافئ في تفاعلات الأكسدة والإختزال:** يعرف الوزن المكافئ لأي مادة تدخل في تفاعلات الأكسدة والإختزال بأنه الوزن الذي يعطي أو يأخذ واحد مول من الإلكترونات بصورة مباشرة. ويمكن حساب الوزن المكافئ كالتالي: الوزن المكافئ = الوزن الجزيئي / (التغير في عدد الأكسدة  $\times$  عدد الذرات التي شملها التغير)  
أمثلة:  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ : التغير في رقم الأكسدة =  $5 - 7 = 2$  وعدد الذرات التي شملها التغير = 1  
الوزن المكافئ لبرمنغنات البوتاسيوم في الوسط الحمضي = الوزن الجزيئي /  $2 \times 5$

### منحنيات معايرات الأحماض والقواعد

**منحنى المعايرة:** هو المنحنى الذي يمثل العلاقة بين حجم الحامض المتعادل (أو حجم القاعدة التي تعادل أجزاء مختلفة من القاعدة) والرقم الهيدروجيني للمحلول. ويمثل التغير في الرقم الهيدروجيني في المنطقة المجاورة لنقطة التعادل أهمية كبيرة في اختيار الدليل المناسب الذي يعطي أقل خطأ في المعايرة. ويعتمد المنحنى على نوع الحامض ونوع القاعدة والتركيز.



## أدلة التعادل

تعرف أدلة التعادل بأنها عبارة عن مركبات عضوية ضعيفة التأين تسلك في المحلول سلوك الأحماض أو القواعد وتعتمد ألوانها على الرقم الهيدروجيني للمحلول ويعتمد هذا التغيير على ثابت التأين للدليل

وتنقسم الأدلة إلى

**Simple Indicator : 1- البسيط** يتكون الدليل البسيط من مادة واحدة يتغير لونها في مجال محدد من الرقم الهيدروجيني . ومن الأمثلة على الأدلة البسيطة: دليل الميثيل البرتقالي ولونه أصفر في الوسط القاعدي وأحمر في الوسط الحامضي ودليل الفينول فيثالين ولونه أحمر في الوسط القاعدي وعديم اللون في الوسط الحامضي

**Screened Indicator : 2- المستور** هو عبارة عن دليل بسيط مضافاً إليه صبغة ما تجعل التغيير في اللون أكثر وضوحاً عند نقطة التكافؤ. ومن الأمثلة على الأدلة المستورة: دليل الميثيل البرتقالي المستور ويتكون من إضافة سيانول الزايلين إلى الميثيل البرتقالي ويتغير لونه من الأخضر في الوسط القاعدي إلى رمادي في الوسط الحامضي .

**Mixed Indicator : 3- المختلط** وهو عبارة عن مزيج من الأدلة التي لها ثابت تفكك متقارب جداً مع بعضها البعض لذلك يتغير لونها في مدى ضيق من الرقم الهيدروجيني. ومن الأمثلة على هذا النوع من الأدلة الدليل المكون من البروموثيمول الأزرق والفينول الأحمر وله لون بنفسجي في الوسط القاعدي ولون أصفر في الوسط الحامضي والدليل المكون من الثيمول فيثالين والفينول فيثالين وله لون بنفسجي في الوسط القاعدي وعديم اللون في الوسط الحامضي .

**Universal Indicator : 4- العام** ويتكون الدليل العام من عدة أدلة بنسب معينة ويستخدم في مدى واسع من الرقم الهيدروجيني ، ولا يستخدم هذا النوع من الأدلة في المعايير نظراً لأنه يعطي قيمة تقريبية للرقم الهيدروجيني

## نظريات عمل الدليل Theories of Indicator Behavior

### 1- النظرية الأيونية Ionic Theory

في هذه النظرية يتم اعتبار الدليل حامض أو قاعدة ضعيفة يكون لونها في حالتها المتأينة مختلفاً عن لونها في حالتها غير المتأينة . فإذا رمزنا للدليل في الحالة غير المتأينة بالرمز  $HIn$  للدليل الحامضي وبالرمز  $InOH$  للدليل القاعدي يكون الاتزان الأيوني الممكن حدوثه في المحاليل المائية لهذه الأدلة كالتالي  $InOH \leftrightarrow In^+ + OH^-$  : مثال دليل الفينول فيثالين وهو عبارة عن حامض عضوي ضعيف يتأين إلى  $HIn \leftrightarrow H^+ + In^-$  : في الوسط القاعدي أحمر في الوسط الحامضي عديم اللون إذا أضيف إلى حامض فإن التفاعل يسير إلى اليسار ويكون اللون عديم اللون وهو دليل ذو لون واحد . دليل دوار الشمس وهو دليل حامضي ويتأين وفق المعادلة التالية  $HIn \leftrightarrow H^+ + In^-$  : في الوسط القاعدي أزرق في الوسط الحامضي أحمر وهذا الدليل ذو لونين أزرق في الوسط القاعدي وأحمر في الوسط الحامضي . دليل الميثيل البرتقالي وهو دليل قاعدي يتأين وفق المعادلة التالية  $InOH \leftrightarrow In^+ + OH^-$  : في الوسط الحامضي أحمر في الوسط القاعدي أصفر.

### 2- النظرية الكروموفورية The ChromopHoric Theory

تنص هذه النظرية على أن التغيير في لون الدليل يكون نتيجة لتغير في تركيب جزيئاته وإعادة ترتيب الروابط بين الذرات في جزيء الدليل .

### 3- النظرية الأيونية الكروموفورية Ionic – ChromopHoric Theory

في هذه النظرية يحدث تغير في لون الدليل نتيجة لتغير في تركيب جزيئات الدليل عند إضافة حامض أو قاعدة أي نتيجة لتغير الرقم الهيدروجيني:.



## المدى الهيدروجيني للدليل

يعرف المدى الهيدروجيني للدليل بأنه المجال من الرقم الهيدروجيني الذي يتغير فيه لون الدليل عند نقطة التعادل تختلف قيمة الرقم الهيدروجيني باختلاف نوع المحاليل الداخلة في المعايير ولذلك يتوقف اختيار الدليل المناسب حسب التفاعل.

| اللون في وسط قاعدي | اللون في وسط حمضي | مدى الدليل | الدليل                          |
|--------------------|-------------------|------------|---------------------------------|
| أصفر               | أحمر              | 2.9 – 4.0  | الميثيل الأصفر Methyl yellow    |
| أصفر برتقالي       | أحمر              | 3.1 – 4.4  | الميثيل البرتقالي Methyl orange |
| أحمر               | أصفر              | 6.8 – 8.4  | الفينول الأحمر Phenol red       |
| أحمر وردي          | عديم اللون        | 8.3 – 10.0 | الفينولفتالين Phenolphthalein   |
| أحمر               | أصفر              | 7.2 – 8.8  | كريسول أحمر Cresol red          |

## مبادئ التحليل الوزني

وهي الطرائق التي تعزل فيها مادة معلومة التركيب الكيميائي بصورة نقية تامة وتوزن بميزان تحليلي حساس، وهي ذات أهمية كبيرة استندت إليها معظم الحقائق الأساسية في الكيمياء كقوانين الاتحاد الكيميائي المعروفة واكتشاف التركيب الكيميائي للمركبات الطبيعية والمحضرة ورغم احتياجها الى وقت طويل فأنها مازالت يعول عليها في تعيين الأوزان الذرية للعناصر والجزئية للمركبات .

وتقترب دقة هذه الطرائق من (0.01- 0.02) % وقد تطورت حساسية وانتقائية هذه الطرائق باستخدام المرسبات العضوية.

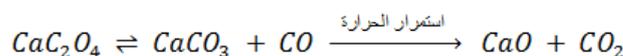
### وتتضمن الطريقة الوزنية الخطوات التالية :-

- 1- وزن العينة المراد تقدير المكون ( المحلل ) لها.
- 2- اضافة العامل المرسب لترسيب المادة المحللة في ظروف الترسيب الفضلى.
- 3- فصل الراسب عن الراشح بطريقة الترشيح بعد التأكد من تمام الترسيب.
- 4- غسل الراسب بمحلول غسل مناسب.
- 5- التخلص من ورقة الترشيح ( نوع عديمة الرماد ) عن طريق الحرق.
- 6- وزن الراسب المستحصل بعد عملية الحرق واجراء الحسابات.

تقسم الطرائق الوزنية الى ثلاث طرائق :-

### 1- طريقة الانحلال او التطاير Volatilization methods

أ- انحلال المواد الصلبة في درجات حرارة عالية  
وتتضمن انحلال مادة ما بالحرارة لتعطي مواد معلومة الصيغة الكيميائية قابلة للوزن بسهولة مثل اوكزالات الكالسيوم  $CaC_2O_4$





وهناك نوعان من طرائق الترسيب :

أولاً - طرائق الترسيب التي تعتمد على التفاعلات الكهروكيميائية

حيث يتم فيها ترسيب الفلزات في الخلية الكهربائية على قطب الكاثود والطريقة تمتاز بعدم حاجتها الى عمليات ترشيح ولا يوجد فيها تلوث وللحصول من راسب متماسك يجب ان تجري عملية الترسيب بصورة بطيئة ومنظمة.

ثانياً - طرائق الترسيب التي تعتمد على التفاعلات الكيميائية

وهي اكثر الطرائق شيوعاً في التحليل الوزني وتعتمد بالأساس على الذوبانية وحاصل الاذابة  $K_{sp}$  وامكانية تكوين املاح شحيحة الذوبان نتيجة حدوث تفاعلات كيميائية عادة . وهناك تستخدم غالباً المرسبات العضوية وهذه المركبات لها وزن جزيئي كبير بحيث ان كمية صغيرة من الايون الفلزي يمكن ان تنتج كمية كبيرة من الراسب مقارنة بالمرسبات اللاعضوية .

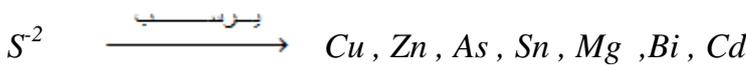
يجب معرفة المرسب العضوي النموذجي الذي يتميز بالخصوصية أي خاصاً لذلك الايون واغلبية الكواشف ترسب طائفة كبيرة من الايونات في نفس الوقت .

### المرسبات *Precipitation*

تقسم المرسبات الى نوعين :-

#### 1- المرسبات اللاعضوية *Inorganic*

ان معظم المرسبات المستعملة في التحليل الوزني هي من النوع اللاعضوي مثل : الكبريتيدات والكبريتات والكرومات والهيدروكسيدات والفوسفات ... الخ  
ان هذه المركبات ليست ذات خصوصية أي انها ترسب مجموعة من الايونات في نفس الوقت .

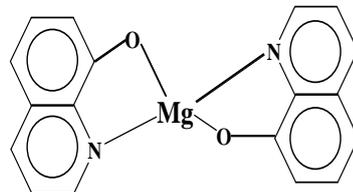


ان عدم الخصوصية هذه تؤدي الى حدوث ظاهرة التداخلات التي تؤدي الى خطأ في النتائج ويجب التفكير بازالتها خلال استخدام عوامل الحجب. وينشأ فعالية معظم هذه المرسبات عن طريق تكوينها املاح شحيحة الذوبان او اكاسيد مائية مع المجاميع المراد تحليلها.

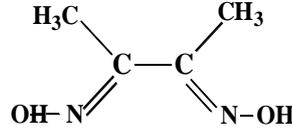
#### 2- المرسبات العضوية *Organic*

هي مركبات عضوية لها القابلية على تكوين معقدات مخلبية ناتجة عن اواصر تناسقية بين الايون الفلزي والمرسب العضوي مما يؤدي الى تكوين مركب حلقي يسمى مركب حلقي مخلبي وهذا يتطلب وجود مجاميع فعالة في الكاشف العضوي.

من الامثلة على الكواشف العضوية التي لها تطبيقات واسعة 8- هيدروكسي كوينولين الذي يتفاعل مع عدد كبير من الايونات تصل الى 25 ايون لذلك فان انتقائية هذا الكاشف غير جيدة ويعتبر مرسب عام ومن افضل الامثلة على تفاعل هذا الكاشف هو تفاعله مع Mg بنسبة 1:2 .



ويتم تحسين انتقائية هذا الكاشف من خلال التحكم في pH=10

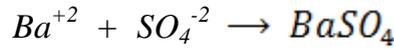


مثال: داي ميثيل كلايوكسيم DMG

ويكون عالي الانتقائية فهو يرسب البلاديوم في وسط حامضي كما يرسب النيكل في وسط قاعدي ضعيف بلون راسب احمر قاني ليعطي كشفا حساساً للنـيكل.

### التركيب الكيميائي للرواسب

عادة يكون الوزن النهائي هو ليس وزن المادة المراد تقديرها مثلا لحساب تركيز او وزن  $\text{Ba}^{+2}$  في عينة ما فإنه يترسب على هيئة كبريتات الباريوم :



ان هذا الراسب لا يمثل الباريوم وانما وزن مركب يحتوي على الباريوم لذلك لا بد من اجراء حسابات معينة للحصول على المادة المراد تقديرها . للحصول على الباريوم هناك تناسب كمي ما بين اوزان الصيغة ( الاوزان الذرية او الجزيئية ) ما بين الراسب والمادة المراد تقديرها مماثل لوزنهما فإذا كانت المادة المحللة  $M$  والمادة المترسبة  $MX$  فإن :

$$\text{Wt of } M : \text{Wt of } MX$$

$$F.\text{wt } M : F.\text{wt } MX$$

$$\frac{\text{Wt of } M}{\text{Wt of } MX} = \frac{F.\text{wt } M}{F.\text{wt } MX}$$

$$\Rightarrow \text{Wt of } M = \text{Wt of } MX \times \frac{F.\text{wt } M}{F.\text{wt } MX}$$

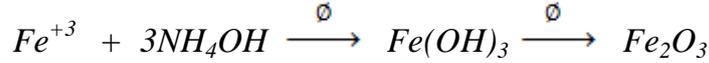
اي ان وزن المادة المحللة = وزن الراسب  $\times$   $\frac{\text{الصيغة الوضعية للمادة المحللة}}{\text{الصيغة الوضعية للراسب}}$

$$\frac{\text{الصيغة الوضعية للمادة المحللة}}{\text{الصيغة الوضعية للراسب}} = \text{العامل الوزني}$$

يؤخذ وزن معين من النموذج ويذاب بمذيب مناسب ثم يضاف الكاشف المطلوب حيث يترسب الايون الفلزي بالإضافة الى ايونات اخرى غير مرغوب فيها تسمى ((الصيغة الترسيبية ))

وعند ترشيح الراسب وغسله للتخلص من الشوائب يجري حرقه وتجفيفه بالدرجة الحرارية المطلوبة لحين الحصول على وزن ثابت ويوزن بميزان حساس تسمى ((الصيغة الوزنية ))

فمثلاً // يرسب  $\text{Fe}^{+3}$  بالامونيا نحصل على  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  وعند حرقه وتجفيفه يفقد الماء ويتحول الى  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  حيث يوزن بهذه الطريقة :



هناك مواد تكون صيغتها الترسيبية هي نفسها الصيغة الوزنية فالباريوم يرسب بواسطة  $H_2SO_4$  المخفف على شكل  $BaSO_4$  ويرشح ويجفف وتحرق ورقة الترشيح وتبرد وتوزن على شكل  $BaSO_4$  أيضا لان تركيبه الكيميائي لا يتغير نتيجة حرقه في درجات الحرارة العالية .

مثال // رسب المغنسيوم على هيئة  $MgNH_4PO_4$  ثم حرق الراسب ووزن على هيئة  $Mg_2P_2O_7$  الذي كان وزنه 0.02545 غم . احسب كمية المغنسيوم ؟

الجواب // وزن المغنسيوم = وزن الراسب  $\times$   $\frac{\text{الصيغة الوضعية للمغنسيوم}}{\text{الصيغة الوضعية للراسب}}$

$$0.0774 \text{ غم} = \frac{2 \times 24.3}{222.7} \times 0.02545 =$$

### العامل الوزني Gravimetric Factor

وهو عبارة عن معامل تحويل وزن المركب الى وزن العنصر المراد تقديره.

| العامل الوزني G.F.                                                      | المادة الموزونة ( الراسب ) | المادة المراد تعيينها |
|-------------------------------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------|
| $\frac{Bi \times 2}{\text{الوزن الجزيئي } Bi_2O_3}$                     | $Bi_2O_3$                  | $Bi$                  |
| $\frac{\text{الوزن الجزيئي } P_2O_5}{\text{الوزن الجزيئي } Mg_2P_2O_7}$ | $Mg_2P_2O_7$               | $P_2O_5$              |
| $\frac{K_3PO_4 \times 2}{\text{الوزن الجزيئي } K_2PtCl_6 \times 3}$     | $K_2PtCl_6$                | $K_3PO_4$             |

وإذا كان المطلوب معرفة النسبة المئوية لمادة ما :

$$100 \times \frac{\text{وزن المادة المراد تقديرها}}{\text{وزن النموذج}} = \text{النسبة المئوية للمادة}$$

$$100 \times \frac{\text{وزن المادة الموزونة} \times \text{العامل الوزني}}{\text{وزن النموذج}} =$$

مثال / عند تحليل عينة وزنها 1.5 g تحتوي على الكلوريد أضيف إليها محلول  $AgNO_3$  فتكون راسب  $AgCl$  وزنه 0.9214 ، ماهي النسبة المئوية للكلوريد في النموذج ؟

$$100 \times \frac{\text{وزن المادة المراد تقديرها}}{\text{وزن النموذج}} = \text{الحل / النسبة المئوية للكلوريد}$$



$$100 \times \frac{\text{وزن المادة الموزونة} \times \text{العامل الوزني}}{\text{وزن النموذج}} =$$

$$100 \times \frac{35.46}{143.34} \times \frac{0.9214}{1.5} =$$

$$= 15.20\%$$

**امثلة واجب :**

- 1/ اوجد العامل الوزني للحديد في (1  $Fe_2O_3$  ، 2  $FeS$  ، 3  $Fe_3O_4$  ) ؟
- 2 / اوجد العامل الوزني لإيجاد كمية Zn من وزن  $Zn_2P_2O_7$  ؟
- 3/ ماهي النسبة المئوية للفسفور الموجودة في عينة وزنها 0.68 g ثم رسب على هيئة  $MgNH_4PO_4$  واحرق إلى  $Mg_2P_2O_7$  الذي كان وزنه 0.453 g ؟

### متطلبات التحليل الوزني

- س / كيف يمكن الحصول على راسب بدرجة عالية من النقاوة ؟
- س/ كيف يمكن انتاج بلورات ذات حجم كبير نسبياً بالترسيب ؟
- ج / 1- اضافة المواد المرسبة على هيئة محاليل مخففة .

2- اضافة المحاليل المرسبة ببطء مع التحريك المستمر لتقليل التركيز الأني العالق (Q) ومنع حدوث حالة فوق الاشباع موضعياً .

3- يكون الترسيب في طرائق تساعد على تقليل معدل سرعة تكوين النويات وتكوين الراسب النهائي مما يساعد على ذلك هو زيادة قابلية ذوبان الراسب ويتم ذلك برفع درجة الحرارة واستمرار الرج والتحرك وزيادة تركيز ايونات الهيدروجين وتغير طبيعة المذيب . ان  $pH$  وطبيعة المذيب يؤثران على قابلية الذوبان وبالتالي على النويات المتكونة .

4- تكون اضافة المواد المترسبة بطريقة متجانسة ومنظمة وذلك عن طريق تفاعلات كيميائية بطيئة وبسيطة داخل المحلول بما يعرف بالترسيب من المحاليل المتجانسة .

### قواعد أساسية لترسيب وترشيح الرواسب

1- يجب ان يجري الترسيب من محلول مخفف تُحدد درجة تخفيفه بذوبانية الراسب وبالذقة المطلوبة في طريقة تحليله الخاص .

2- يجب ان يضاف عامل الترسيب ببطء الى محلول ساكن يحرك بقضيب زجاجي لدرجة كافية بثبات .

3- ترسيب المواد التي تكون بسهولة معلقات غروية بإضافة الالكتروليتات مثل أملاح الامونيوم للتأكد من حدوث تخثر الراسب .

4- يجب ان يهضم الراسب (ترك المحلول لفترة بهدوء مع المحلول الذي رسب منه تحت ظروف حرارية معينة) لفترة من الزمن ويفضل ان يجري ذلك في محلول حار يحرك بين فترة وأخرى ما لم نتوقع حدوث ترسيب لاحق لمواد أخرى شائبة وفي هذه الحالة يجب ان يرشح الراسب حالاً أو خلال فترة لا يحدث فيها مثل هذا الترسيب اللاحق.

- 5- يجب ان يغسل الراسب حالاً بعد ان الترشيح بكميات قليلة من محلول غسيل يحتوي على تراكيز ملائمة من مادة الكتروليتية متطايرة مثل حامض الهيدروكلوريك او كلوريد الامونيوم وذلك للمواد ذات الطبيعة الغروية او غسل الراسب بالعامل المرسب ، على ان يزال أي مكون في محلول الغسل غير المتطاير باستعمال محلول غسل اخر لا يؤثر في الراسب المغسول.
- 6- اذا اقتضت الضرورة يجب ان يعاد الترسيب وذلك لتنقية الراسب من شوائبه.

### تلوث الراسب

ان عملية الترسيب تؤدي الى حدوث تلوث في الراسب عن طريق الترسيب حيث يحدث ترسيب مشترك الذي يؤدي الى ترسيب ايونات ملوثة غريبة مع الايونات المراد ترسيبها او تمتز على سطح الراسب ، وعادة يحصل التلوث لايونات تكون اساساً ذائبة في المحلول الاصيلي ( المحلول الام ) او قد يحصل التلوث بسبب راسب حاصل اذابتها مقارب او مطابق لحاصل ذوبان الراسب الاصيلي . ان وجود مرسب انتقائي لعنصر ما امر نادر الوجود لذا فان معظم المرسبات ليست انتقائية وبالتالي فان عمليات التلوث واردة والتي منها :-

#### اولاً - التلوث عن طريق الترسيب التلقائي .

#### ثانياً - التلوث عن طريق الترسيب المصاحب او المشارك يتضمن :-

أ- الترسيب المصاحب بسبب الامتزاز السطحي .

ب- الترسيب المصاحب بسبب نشوء مراكز pH موضعية عالية .

ج - الترسيب المصاحب بسبب الاكتناء وهو على انواع :-

1- الاكتناء الميكانيكي .

2- الاكتناء الامتزازي ( الامتزاز الداخلي )

3- تكوين بلورات مختلطة .

4- تكوين مركبات كيميائية .

#### ثالثاً - الترسيب اللاحق

##### 1- التلوث عن طريق الترسيب التلقائي في الايونات الدخيلة

عند ترسيب ايون الكلوريد على هيئة كلوريد الفضة وبوجود ايونات اخرى مثل  $Br^-$ ,  $I^-$  في المحلول الاصيلي حيث ان حاصل اذابتها اصغر من حاصل الاذابة لكلوريد الفضة لذا نتوقع حدوث ترسيب لهذه الهاليدات على هيئة هاليدات الفضة ولا بد من معرفة مسبقة لمكونات المحلول عن طريق الكشف النوعي من ثم اجراء الفصل المسبق للايونات الملوثة.

##### 2- التلوث عن طريق الترسيب المصاحب او المشارك

#### تجنب التلوث وطرائق المعالجة

ان معالجة التلوثات تختلف حسب نوع التلوث حيث يمكن معالجة بعض الأنواع والحد من الأنواع الأخرى بينما لا يمكن ذلك للبعض الآخر إلا بطرائق الفصل المسبق للايون الملوث وكما هو الحال في التلوث الناتج عن التكوين البلورات مختلطة او الترسيب التلقائي مثل  $Cl^-$ ,  $I^-$  يؤدي الى تلوث حتمي بـ  $AgI$ ,  $AgCl$  فلا بد من الفصل المسبق.

يمكن التخلص او معالجة التلوث الناتج من وجود مراكز pH موضعية عالية في ترسيب الهيدروكسيد باستخدام محاليل منظمة او الترسيب من محاليل متجانسة كذلك يمكن التحكم في ظروف التجربة بما يؤدي الى تقليل الأخطاء الناتجة عن التلوث

للامتزاز الداخلي كما في كبريتات الباريوم الملوثة بكلوريد الباريوم حيث يمكن ذلك عند إضافة  $BaCl_2$  الى حامض الكبريتيك وليس العكس مع الأخذ بنظر الاعتبار ان حدوث امتزاز الايونات الموجبة اذا حصل هو اكبر تلوث من الايونات السالبة.

### غسل الراسب *Washing of precipitates*

تلوث الراسب قد يكون أحيانا بايونات غريبة ذائبة في المحلول مما يؤدي الى مصاحبته للراسب بعد عملية الترشيح وان عملية الغسل تكون ضرورية لإزالة بقيه هذه الملوثات وكذلك الايونات الممتزة على سطح الراسب . ان ايونات الطبقة الممتزة تكون في حالة توازن حركي ديناميكي بينها وبين ايوناتها التي لازالت ذائبة في المحلول وان عملية الغسل تؤدي الى نشوء توازنات جديدة وبالتالي إزالة عدد من الايونات التي كانت في التوازن السابق وان عملية الغسل تكون على شكل دفعات وليست دفعة واحدة وذلك لنشوء توازنات جديدة في كل حالة غسل وحسب معادلة هنري :

$$K = \frac{C_S}{C_L} \text{ معادلة هنري}$$

$K$  كمية ثابتة

$C_S$  تركيز الايونات على السطح الماز

$C_L$  تركيز الايونات على سطح المحلول و تعتمد على طبيعة الراسب وكمية المادة الممتزة  
 اما اذا كانت عملية التلوث كبيرة فإنها تصبح معادلة فريندلش :

$$X = KC \frac{1}{n} \text{ معادلة فريندلش}$$

ويمكن توضيح العلاقة بين المادة الممتزة في محلول وكميتها الممتزة على سطح الراسب في محلول وكما يلي :

$$K = \frac{C_S}{(C_L)^{\frac{1}{n}}}$$

**يتضح ان :-**

- 1- كمية الامتزاز تزداد بشكل خطي عند زيادة تركيز المادة في المحلول ( معادلة هنري ) ثم عند زيادة التركيز أكثر من ذلك تصبح العلاقة غير خطية ( معادلة فريندلش ) حيث تكون اغلب مراكز الامتصاص مشغولة على سطح الراسب.
- 2- عند غسل الراسب بدفعات جديدة من محلول الغسل فان جزء من الايونات الممتزة تنتقل من سطح الراسب الى محلول الغسل حتى تنشأ حالة توازن جديدة .
- 3- ان عملية الغسل تصبح اقل كفاءة كلما نقصت كمية الايونات الممتزة دون ان يترسب الراسب وفي هذه الحالة يختلف شكل العلاقة البيانية ، أي ان الدفعات الأخيرة في محلول الغسل تكون اقل كفاءة من الدفعات الأولى للايونات الملوثة .
- 4- ينبغي ان تكون كمية محلول الغسل محدودة حيث تؤدي الزيادة الى فقدان كمية من الراسب بسبب الذوبانية بدلاً من ان تؤدي الى إزالة الايونات الملوثة .
- 5- ان محلول الغسل يكون على عدة دفعات بنفس الكمية بحيث لا يتلف ورقة الترشيح الحاوية على الراسب .

**ان كفاءة عملية الغسل تخضع للمعادلة التقريبية الآتية :-**

$$\frac{X_n}{X_0} = \left( \frac{u}{u + v} \right)^n$$



$x_n$  كمية الشوائب بعدد محدد  $n$  من الغسلات

$x_0$  كمية الشوائب قبل الغسل .

$u$  حجم محلول الغسل المتبقي مع الراسب ( مل ) .

$v$  حجم محلول الغسل . ولغرض الحصول على نتائج ايجابية فإن  $u$  اصغر ما يمكن و  $v$  كمية صغيرة لعدد  $n$  من الغسلات.

### اختيار محاليل الغسل

ان محاليل الغسل ينبغي ان تتوفر فيها مواصفات مهمة لأجل اعتبارها محاليل غسل مثالية وبصورة عامة الماء لا يستخدم محلول غسل لأنه يساعد على الحالة الغروية كما انه يؤدي الى خسارة كمية كبيرة نسبيا من الراسب بسبب الذوبانية اذا استخدم بدون ايون مشترك.

### شروط مثالية لمحاليل الغسل

- 1- ليس لها تأثير على ذوبانية الراسب ولكنها تساعد على إزالة المواد الغريبة .
- 2- لا يُعيد الراسب الى الحالة الغروية او شبه الغروية ولا يساعد على تشتيت دقائق الراسب المتكتلة بل يساعد على تبادل الايونات الغريبة التي يصعب إزالتها بالحرق بتحويلها الى ايونات على شكل مركبات متطايرة .
- 3- ان لا يكون مركبات متطايرة مع الراسب او مركبات ذائبة وإذا كان له تفاعل او تأثير كيميائي على الشوائب فيجب ان يكون ناتج التفاعل مركبات ذائبة او سهلة التطاير وليس العكس.
- 4- يجب ان يكون سهل التطاير في درجة حرارة التجفيف .
- 5- اذا كان الراشح يحتوي ايونات او يراد تحليل مكوناته فينبغي ان لا يؤثر محلول الغسل عليها.

### ومن المحاليل المستخدمة :

أ- محاليل تمنع إعادة الحالة الغروية : ان هذا النوع من المحاليل يحتوي على الكتروليت مناسب لأنواع الرواسب المستخدمة بحيث لا يتفاعل مع الراسب ولا يزيد من ذوبانيته ويجب ان يكون سهل التطاير، مثال محلول مخفف نترات الامونيوم لغسل الراسب  $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$  و 1% من حامض  $HNO_3$  لغسل راسب  $AgCl$  ان مثل هذه المحاليل يؤدي الى تكوين بلورات متلوثة على سطح الراسب الى مركبات متطايرة.

ب- محاليل تقلل الذوبانية للراسب : ان هذا النوع من المحاليل يفضل وجود ايون مشترك مع الراسب لتقليل ذوبانيته ويجب اختيار الايون المشترك بعناية لان الزيادة قد تؤدي الى تكوين معقدات ذائبة او قد يحصل امتزاز الايون المشترك في حالة الرواسب الغروية، فمثلا :



يستخدم او كزالات الامونيوم لغسل راسب او كزالات الكالسيوم كذلك يمكن تقليل الذوبانية عن طريق استخدام محاليل غسل عضوية مثال الايثانول لغسل كبريتات الرصاص .



ج- محاليل تمنع التحلل المائي لأملح الحوامض والقواعد الضعيفة : إذا كان الراسب ملح لحامض ضعيف او قاعدة ضعيفة هناك احتمال حصول تحلل مائي بحيث يكون الناتج قبل التحلل هو القاعدة والحامض المقابل لذلك يجب ان يكون محلول الغسل اذا كان ملح الحامض ضعيف محلول الغسل قاعدة ضعيفة وإذا كان الراسب قاعدة ضعيفة يجب ان يكون محلول الغسل حامض ضعيف . مثال :

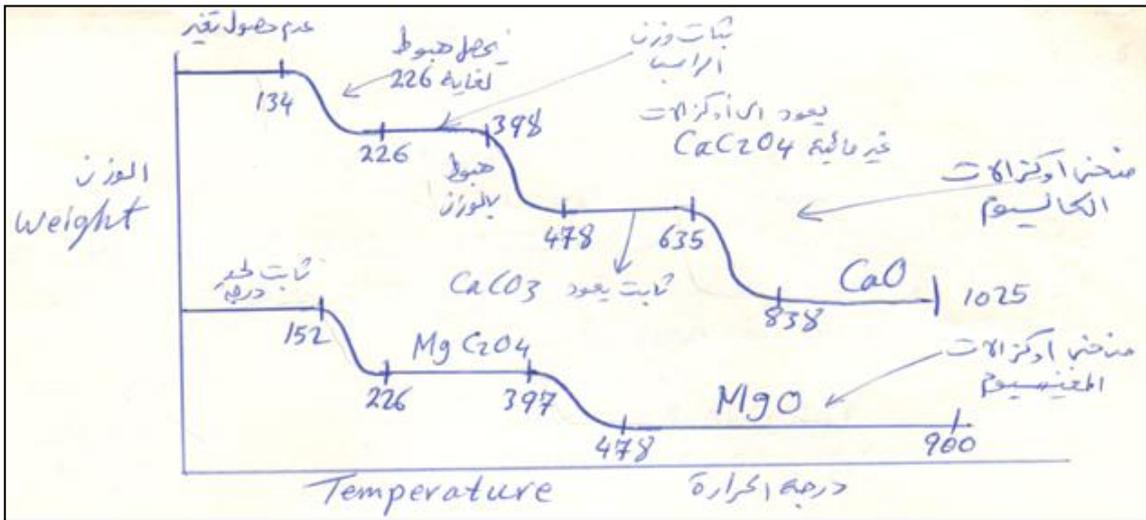


يضاف الى محلول الغسل محلول مخفف من الامونيا في وسط قاعدي.

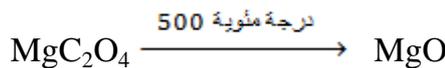
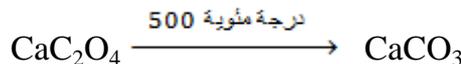
### حرق الراسب

ان الغرض الأساسي لحرق الراسب في التحليل الكمي الوزني هو تحويل صيغتها الترسيبية الى صيغة وزنية كما ان الرواسب تحتوي كميات غير معروفة من الماء وقبل وزن الراسب يجب التخلص من هذا الماء عن طريق تسخين الراسب او حرقه ودرجة التسخين او الحرق تعتمد على نوع وشكل تواجد الماء مع الراسب حيث يوجد الماء مع الرواسب على أربع أشكال هي :-

- 1- ماء ممتز : يتواجد على السطح الخارجي للراسب بكميات تعتمد على الرطوبة النسبية .
  - 2- ماء مكنتى : يتواجد في الفجوات الداخلية الموجودة ضمن البلورة ( الراسب ) .
  - 3- ماء الامتزاز الداخلي : يُمتمز خلال عملية النمو البلوري وتزداد كميته في الرواسب الجيلاتينية فمثلا  $Al(OH)_3$  هو في الواقع اوكسيد مائي  $Al_2O_3 \cdot XH_2O$  كمية الماء فيه غير معروفة .
  - 4- ماء أساسي : موجود مع الراسب بسبب التميؤ او التبلور كما في راسب  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$  نتخلص منه بالحرق .
- س / قارن بين المنحني الحراري لكل من اوكلات الكالسيوم و اوكلات المغنسيوم ؟  
 ج / يمكن توضيح الفرق بالشكل البياني التالي :-



الفرق بينهما ان اوكلات المغنسيوم تتحول بالحرارة مباشرة الى  $MgO$  دون المرور بكاربونات المغنسيوم  $MgCO_3$  بينما اوكلات الكالسيوم تتحول بالحرارة الى كاربونات الكالسيوم  $CaCO_3$ ، ففي درجة حرارة 500 درجة مئوية يوزن الكالسيوم على هيئة  $CaCO_3$  اما المغنسيوم يوزن على هيئة  $MgO$  وهذا هو الاختلاف بين اوكلات كل من المغنسيوم والكالسيوم





## نطاق الأشعة المرئية

وتشغل الأشعة المرئية المنطقة من الطيف ذات الطول الموجي بين 380 – 780 نانوميتر، وفي هذه المنطقة يحدث للأشعة المرئية امتصاص بواسطة الأنظمة غير العضوية. ولذلك يمكن الاعتماد على الأشعة المرئية في التقدير الكمي للمركبات غير العضوية الملونة، والأصباغ، الى جانب التقدير الكمي لبعض الفيتامينات والكربوهيدرات والأحماض الدهنية بعد اجراء تفاعل بينها وبين مواد أخرى تعطي ألوانا يمكن قياسها.

وهذه المنطقة ليست هامة في مجال التعرف على التركيب الكيمياوي للمركبات العضوية. لأن معظم المركبات العضوية غير ملونة، ولذلك فان الكشف عنها باستخدام الأشعة المرئية ليس له دور في التحليل الوصفي لها أو الكشف عنها، ولكن اذا أمكن تحويلها الى مركبات ملونة - كما ذكرنا - بأجراء تفاعل بينها وبين مادة مسئولة عن اعطاء لون للمركب color reagent فان ذلك يمكن أن يكون مفيدا في التقديرات الكمية لتلك المركبات العضوية.

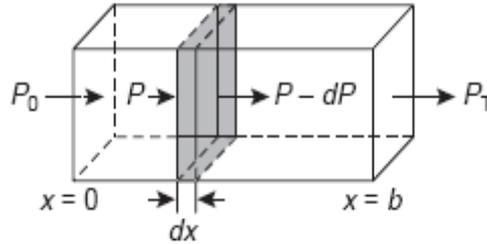
ومن المعروف أن ذرات العناصر اما أن يصدر عنها ضوء مرئي (طيف انبعاث)، أو تمتص ضوء مرئي (طيف امتصاص). ولكي نحصل على خط طيفي دقيق fine line spectrum لابد أن تكون تلك الذرات في حالتها الغازية، وذلك يعني أنه يجب أن نتعامل مع بخار العنصر.

## القوانين الأساسية في التحليل الطيفي:

### قانون بير – لامبرت

ينص على إن : شدة الشعاع المار في محلول يحتوي على مادة ماصة للشعاع تتناقص تناقصاً أسياً مع تركيز المادة و طول مسار الشعاع .

أو : إنّ الزيادة المتتالية في عدد الجزيئات المتماثلة الماصة للشعاع والواقعة في طريق حزمة من شعاع أحادي الطول الموجي تمتص أجزاء متساوية من الطاقة الإشعاعية التي تمر بها.



وصيغته الرياضية:

$$A = a \cdot b \cdot c \dots\dots\dots \text{عندما } c \text{ بوحدة } \text{غم. لتر}^{-1}$$

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \dots\dots\dots \text{عندما } c \text{ بوحدة } \text{مول. لتر}^{-1}$$

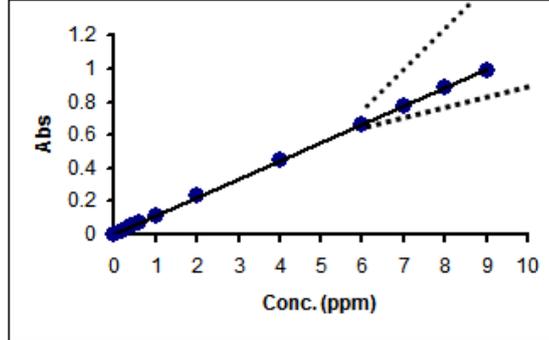
b : طول مسار الشعاع (سمك الخلية)

A : الامتصاص ،  $\epsilon$  : معامل الامتصاص المولاري ( $1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{Cm}^{-1}$ )

a : معامل الامتصاص النوعي ( $1 \cdot \text{gm}^{-1} \cdot \text{Cm}^{-1}$ )

كذلك تسمى  $\epsilon$  بالامتصاصية المولارية في حين أن a تسمى بالامتصاصية النوعية، وأن قيمة  $\epsilon$  صفة مميزة للجزيئة الممتصة أو الأيون الممتص في مذيب معين و طول موجي معين ولا تعتمد قيمتها على تركيز المادة أو طول مسار الشعاع ، في حين أن A تتغير بتغير التركيز وطول مسار الشعاع والمذيب والطول الموجي .

لقد وجد أن العلاقة بين التركيز والامتصاص علاقة خطية، كما هو ملاحظ من الصيغة الرياضية. إلا إنها تعاني انحرافاً عن الخطية مما يؤدي إلى تطبيق القانون في مدى معين من التراكيز ولا يجوز تطبيقه خارج ذلك المدى .



إن منحنى المعايرة مهم جدا في القياسات التحليلية حيث يستخدم كمنحنى قياسي للمقارنة مع قياسات النماذج المجهولة. وفي التقديرات الكمية نجد أن المقدار الممتص من الضوء الساقط على العينة، يتناسب مع عدد الجزيئات الموجودة بالعينة (التركيز) في مسار الضوء.

مثال 1: احسب معامل الاظلام النوعي (a) ومعامل الامتصاص المولاري  $\epsilon$  للمغنيز في محلول برمنغنات البوتاسيوم تركيزه  $0.01 \text{ g} / 100 \text{ ml}$  اذا كانت قيمة الامتصاص تساوي 0.434 باستخدام خلية قياس سمكها  $1.5 \text{ cm}$  عند طول موجي 550 نانوميتر.

الحل:

$$\text{تركيز المحلول بالغرام / لتر} = 1000 \times 0.01 / 100 = 0.1 \text{ غرام / لتر}$$

$$A = abc$$

$$\text{معامل الاظلام النوعي} = 0.434 / 0.1 \times 1.5 = 2.89 \text{ لتر . غم}^{-1} \text{ . سم}^{-1}$$

$$\text{التركيز المولاري للمحلول} = 0.1 / 54.9 =$$

$$1.8 \times 10^{-3} \text{ molar} =$$

$$\text{معامل الامتصاص المولاري } \epsilon = A / bc =$$

$$0.434 / 1.8 \times 10^{-3} \times 1.5 =$$

$$159 \text{ لتر . مول}^{-1} \text{ . سم}^{-1}$$

مثال 2: محلول مائي ملون ذو معامل امتصاص مولاري  $\epsilon$  يساوي 3200 لتر/ مول. سم عند طول موجي 525 نانوميتر. احسب قيمة الامتصاص (A) والنسبة المئوية للنفاذية لمحلول تركيزه  $3.4 \times 10^{-4}$  مولاري باستخدام خلية سمكها 1 سم

الحل:

$$A = \epsilon bc$$

$$\text{الامتصاصية (A)} = 3200 \times 3.4 \times 10^{-4} \times 1 =$$

$$1.09 =$$

$$A = -\log T = -\log I / I_0$$

$$\text{Log T \%} = 2 - \text{Absorbance}$$

$$= 2 - 1.09 = 0.91$$

$$T = 8.1$$

## شروط القانون

يوجد على الأقل خمسة شروط يجب توفيرها لنتمكن من تطبيق قانون لامبرت - بير، وهي:

1. يجب على المواد الماصة في المحلول أن تكون منفصلة عن بعضها.
2. يجب أن يكون وسط الامتصاص موزعا بتجانس في الحجم الكلي ويجب أن لا تبعثر الإشعاع.
3. يجب على الإشعاع الساقط أن يتألف من أشعة متوازية، كل منها تقطع نفس المسافة في الوسط الماص.
4. يجب على الضوء الساقط أن يكون أحادي اللون، أو أن يكون على الأقل ذو عرض أضيق من الوسط الماص.
5. يجب على الإشعاع الساقط أن لا يؤثر على الذرات أو الجزيئات، يجب أن يكون فقط لسير الجسيمات المدروسة. وبشكل خاص، يجب على الضوء المستخدم أن لا يسبب أو إشباع ضوئي (optical saturation) أو ضخ ضوئي (optical pumping)، لأن هذا سيستنزف الإشعاع وقد يرفع من الإصدار المحفز. إذا أخل بأي من هذه الشروط، سيكون هناك انحراف عن قانون بير.

## الانحراف عن قانون بير

هناك عدة عوامل تؤدي الى الحيود عن القانون ومنها :

- 1- التداخل من قبل الشوائب بخاصية الامتصاص او التآلق
- 2- ظروف التجربة مثل درجة الحرارة والمذيب
- 3- اخطاء آليه وتنشأ بصورة عامة نتيجة بعض عيوب الألة المستخدمة مثل عدم ثبات المصدر الضوئي، الخلية الكهروضوئية وألية اختيار  $\lambda_{max}$  وكذلك استخدام فتحة ضوئية واسعة نسبيا قد تسمح بمرور شعاع غير مرغوب فيه.
- 4- حيود كيميائي : هناك عدة اسباب للحيود الكيميائي ومنها:-

أ- تأثير الرقم الهيدروجيني pH

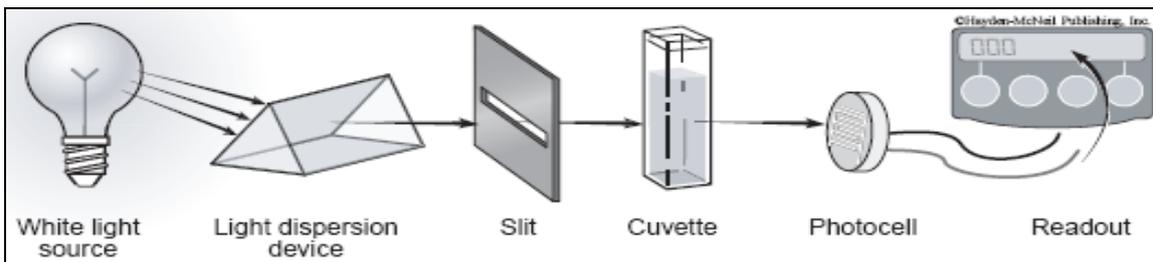
ب- تأثير تركيز العينة المراد قياسها

## المطياف الضوئي Photometer

يعتمد مطياف الضوء المرئي على قياس التغير في طاقة الأشعة الكهرومغناطيسية، نتيجة امتصاص المادة الملونة المراد تحليلها لهذه الأشعة عند طول موجة يقع في المدى الخاص بالأشعة المرئية، كما أن قدر الطاقة الممتصة يتوقف على تركيز المادة الملونة، فكلما زاد تركيز المادة المراد تحليلها، تزداد كمية الطاقة الممتصة، والعكس صحيح.

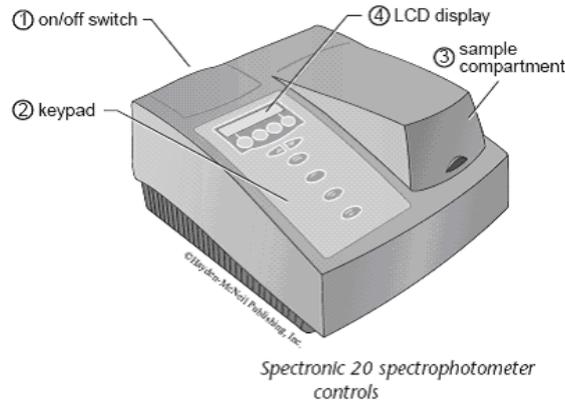
## المكونات العامة لجهاز المطياف :

يتكون جهاز المطياف من الأجزاء الموضحة في الشكل أدناه :



## الأجزاء الرئيسية :

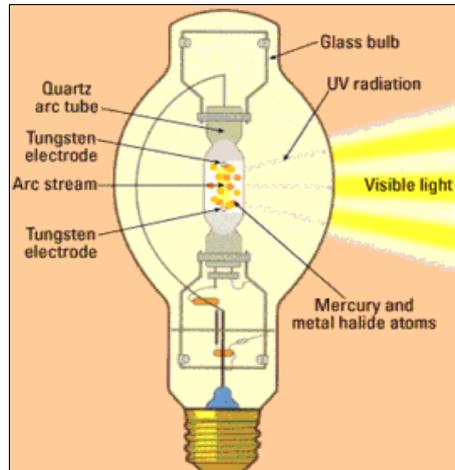
- 1- مصدر إشعاعي
- 2- موحد اللون
- 3- خلية النموذج
- 4- المكشاف
- 5- مسجل القراءة . والشكل أدناه جهاز مطياف نموذجي



## 1- مصدر الأشعة في نطاق الضوء المرئي Source of visible radiation

يستخدم مصباح التنكستن Tungsten lamp كمصدر للأشعة المرئية visible light وهي مصدر رخيص للطيف المرئي، ويتكون مصباح التنكستن من فتيل من التنكستن في أنبوبة زجاجية، ويسخن هذا الفتيل بواسطة تيار كهربائي مستمر منتظم ويشع فتيل التنكستن طيف مستمر بين 350 - 2500 nm وتنتج هذه الأشعة المستمرة نتيجة لتذبذب الذرات في الفتيل عند ارتفاع درجة حرارته الى درجة التوهج .

ويلاحظ أن جزءا كبيرا من هذه الأشعة ينتج في المنطقة تحت الحمراء أو القريبة near IR، ولذلك يوضع مرشح ضوئي ماص للحرارة Heat absorbing filter بين المصدر الضوئي والعينة، لامتصاص الأشعة تحت الحمراء في الأجهزة المتقدمة.



مصباح التنكستن

## 2- موحدات أطوال الموجات Monochromators

يفضل استخدام نطاقات ضيقة من الطيف، وذلك باستخدام وسيلة لتمييز النطاق المستمر للطيف المختلط الى حزم ضيقة narrow bands ومن تلك الوسائل المستخدمة، المرشحات filters

في أجهزة مطياف الضوء المرئي والتي تستخدم أساسا في أغراض التحليل الكمي عند طول موجة معين لتقدير تركيز المركبات، نستخدم المرشحات الضوئية Filters حيث يسمح بمرور حزمة تحتوي على مدى صغير من الأطوال الموجية التي يجرى عليها التقدير، بينما لا يسمح بمرور بقية الأشعة، ويقتصر استعمال أجهزة مطياف الضوء المرئي في معظم أجهزة الامتصاص على المنطقة المرئية من الطيف.

ومن المميزات الناتجة عن استخدام نطاق ضيق من الطيف ما يلي:

1. تعطي قدرة تمييز resolution عالية للأشعة الممتصة والمتقاربة في طول الموجة.
2. تعطي قمم sharp سهلة التحديد مما يزيد من حساسية الجهاز.



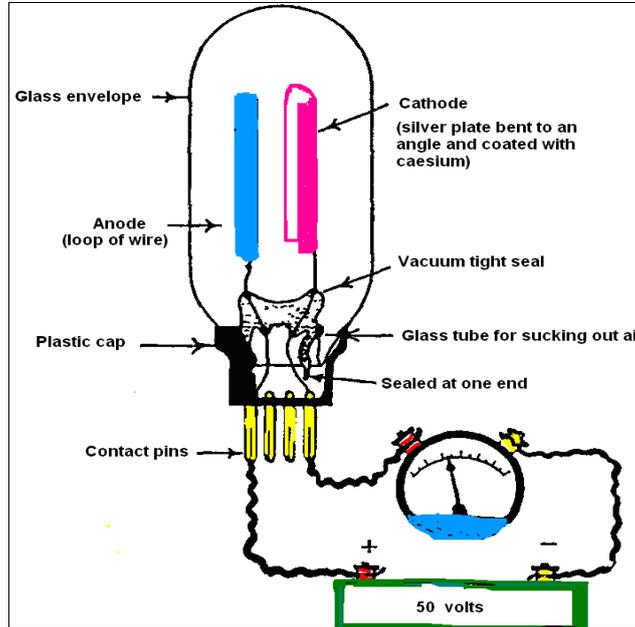
المرشحات الضوئية Light filters

### 3- خلايا وضع العينات Sample containers

توضع العينة المراد قياسها في أنابيب صغيرة (13 x 100 mm test tubes) تسمى cuvette أو خلية القياس، ثم توضع الخلية في الجهاز، مع وضع cuvette أخرى تسمى blank لضبط عملية القياس بحيث يكون الامتصاص راجع الى المادة المراد قياسها فقط دون تداخل المذيب أو أي مواد أخرى موجودة مع المادة المقاسة. وتصنع هذه الخلايا من الزجاج الشفاف optical uniformity، وينفذ الزجاج الفلنت العادي Flint glass (المحتوي على الرصاص) الأشعة المرئية والمنطقة القريبة في الأشعة تحت الحمراء بامتياز V.L. & near I.R.، ويجب المحافظة عليها من الخدش أثناء التنظيف.

### 4- وحدة قياس طاقة الأشعة Detectors

وحدة قياس طاقة الأشعة يقصد بها كشف الإشعاع، حيث يمتص الكشاف طاقة الفوتونات الساقطة عليه ويحولها الى قياسات كمية، ومعظم الكشافات الحديثة تولد اشارات إلكترونية يمكن تسجيلها بمقياس أو مسجل معين. وتستخدم الخلايا الضوئية ذات الطبقة الحاجزة Barrier layer photo cell في قياس الأشعة في المنطقة المرئية، لأن حساسية هذا النوع من الخلايا تكون في المنطقة 350 – 750 nm، كما أن درجة استجابة هذا النوع من الخلايا ليست كبيرة، مما يصعب تكبير التيار الناتج عنها. ولذلك يستخدم هذا النوع من الخلايا في أجهزة pHotometer التي تستخدم فلتر filter والتي يجرى فيه الامتصاص في المنطقة المرئية، وطاقة الأشعة التي تصل الى الخلية في وجود المرشحات تكون كبيرة حيث تحتوي الأشعة على عدد كبير نسبيا من الأطوال الموجية وتقاس بواسطة الكلفانوميتر.



الخلايا الضوئية ذات الطبقة الحاجزة Barrier layer photocell

### 5- مسجل البيانات Recorder (meter)

في حالة التقديرات الكمية والتي يجري فيها التحليل على طول موجي واحد فان الامتصاص أو النفاذية يقرأ مباشرة من لوحة تسجيل meter والقراءة تحدد بموضع المؤشر على التدريج في لوحة التسجيل أو تكون القراءة رقمية Digital على الشاشة

### معايرة المطياف Wavelength calibration

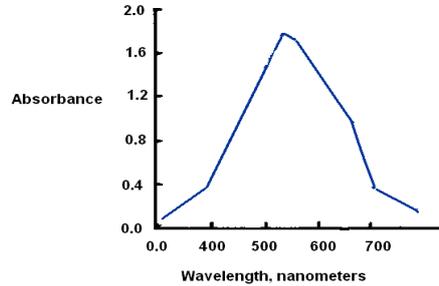
يمكن التحقق من كفاءة ودقة المطياف المستخدم وذلك عن طريق تحليل لمادة معروفة الامتصاص ومقارنة ذلك بالقيمة المتحصل عليها على سبيل المثال، يولد قوس الزئبق خطا حادا عند طول موجة  $546.1 \mu\text{m}$  ، بينما تولد مصباح الهيدروجين خطا كئيفا عند طول موجة  $656.3 \mu\text{m}$

### كيفية إجراء التقدير الكمي باستخدام مطياف الأشعة المرئية

كل التقديرات الكمية باستخدام أي مطياف تتطلب وجود مادة قياسية أو ما نطلق عليها standard material، فمثلا اذا أردنا تقدير تركيز مجهول لمحلول ملون من برمنغنات البوتاسيوم فانه من الضروري أن يكون لدينا مركب برمنغنات البوتاسيوم في صورة نقية وذلك لتحضير سلسلة من التركيزات القياسية standard solution، ويتم مقارنة التركيز المجهول من برمنغنات البوتاسيوم مع سلسلة التركيزات المختلفة والتي تم تحضيرها من نفس المادة وهي برمنغنات البوتاسيوم في صورتها النقية.

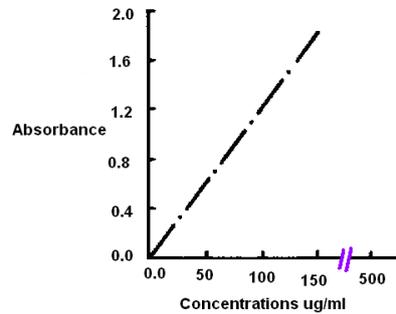
### ويمكن ايجاز طريقة التقدير في الخطوات التالية:

1. يتم تحضير سلسلة من التركيزات المختلفة من برمنغنات البوتاسيوم على النحو التالي، 1, 5, 10, 50, 100, 200, 500, 1000  $\mu\text{g/ml}$
2. يتم اختيار تركيز من بين هذه التركيزات لتحديد أعلى امتصاص بواسطة مطياف الأشعة المرئية، أي يتم عمل مسح scanning لهذا التركيز على أطوال موجية مختلفة لتحديد الطول الموجي الذي يحدث عنده أعلى امتصاص ثم نرسم العلاقة بين الأطوال الموجية التي تم عليها القياس والامتصاص المقابل لكل طول موجي.



منحنى العلاقة بين طول الموجة والامتصاص

3. بعد تحديد طول الموجة المناسب للقياس، يتم تثبيت طول الموجة بواسطة زر الجهاز، ثم يتم قياس سلسلة التركيزات المختلفة لبرمنغنات البوتاسيوم عند هذا الطول الموجي ويسجل الامتصاص المقابل لكل تركيز، ثم نرسم العلاقة بين التركيزات المختلفة والامتصاص المقابل لكل تركيز وتسمى هذه العلاقة منحنى المعايرة، ويستفاد من هذه العلاقة في تحديد العلاقة الخطية linear range بين التركيز والامتصاص بمعنى تحديد مدى التركيزات التي يكون فيها الامتصاص متزايداً مع تزايد التركيز لأنه عند تركيز معين تكون حساسية الجهاز ضعيفة جداً وغير متوافقة مع هذا التركيز وعند تركيز آخر يصبح الامتصاص ثابتاً لا يتبع الزيادة في التركيز، وبالتالي يجب العمل بين هذين التركيزين بحيث يكون استجابة الامتصاص تزايدية خطية مع زيادة التركيز، كذلك يمكن حساب ميل الخط المستقيم الذي يربط العلاقة بين التركيز والامتصاص في المدى الخطي وهذا الميل عبارة عن ثابت الاظلام النوعي K في قانون لامبرت - بير.



منحنى العلاقة بين التركيز والامتصاص

ويتم حساب قيمة K بقسمة الفرق بين نقطتين امتصاص (المحور الصادي Y) على الفرق بين نقطتين تركيز المقابلة لهما (المحور السيني X).

$$K = \frac{Y_2 - Y_1}{X_2 - X_1}$$

4. يتم قياس الامتصاص للعينة المجهولة التركيز من برمنغنات البوتاسيوم، وتسجيل قيمة هذا الامتصاص والذي يرمز له بالرمز A في قانون لامبرت - بير.

5. يتم التعويض في قانون لامبرت-بير مع العلم بأن سمك خلية القياس ثابتة وهي نفس الأنبوب الذي نقيس فيه العينة والتركيزات القياسية وعلى ذلك يكون تركيز العينة المجهولة على النحو التالي:

$$\text{Concentration } (\mu\text{g/ml}) = \text{Absorbance} / \text{specific extinction coefficient } (K)$$

### التحليل باستخدام الامتصاص والانبعث الذري Absorption and Emission Spectrometers

يتم الامتصاص على المستوى الجزيئي في مطياف الأشعة المرئية، ومطياف الأشعة فوق البنفسجية، ونتيجة لهذا الامتصاص الطاقى تحدث انتقالات إلكترونية في الذرات داخل الجزيئات، وكذلك يتم الامتصاص على المستوى الجزيئي في مطياف الأشعة تحت الحمراء مسبباً اهتزازات داخل الجزيئات ويحدث انتقال الجزيء من المستوى الاهتزازي الصفري الى

المستويات الاهتزازية العالية الطاقة مما يؤدي الى تمدد أو انكماش في الروابط الكيميائية بين الذرات أو يحدث تغيير في الزوايا بين الروابط المكونة للجزيئات، بينما في حالة مطياف الامتصاص الذري للعناصر يتم الامتصاص على المستوى الذري فقط وليس على مستوى الجزيء، ولذلك لا بد من تحويل العنصر المطلوب قياسه في الجزيء الى الحالة الذرية.

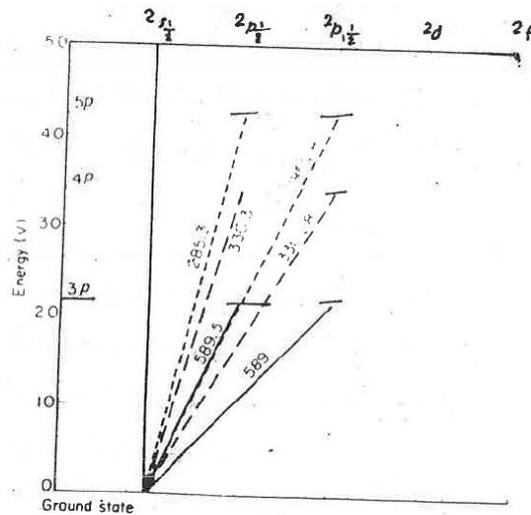
وهناك العديد من الطرق التي يمكن بها اثاره ذرات العناصر ونقلها من الحالة المستقرة ground state الى الحالة المثارة excited state، وأبسط الطرق لأثاره المادة هي أن:- تسخن العينة إلى درجة حرارة عالية، مما يؤدي الى حدوث إثارة نتيجة للتصادمات التي تحدث بين ذرات العينة، وهذه الطريقة مستعملة في مطياف الامتصاص والانبعاث عن طريق اللهب Flame atomic absorption and flame atomic emission spectrometer

ويعمل مطياف الامتصاص الذري Atomic Absorption spectrometer على فحص أطوال موجات الفوتونات الممتصة أثناء اثاره ذرات العناصر، بينما يعمل مطياف الانبعاث الذري Atomic Emission Spectrometer على فحص أطوال موجات الفوتونات المنبعثة من الذرات أثناء انتقالها من الحالة المثارة إلى الحالة المستقرة أو ذات الطاقة الأقل، ومن المعروف أن كل عنصر يبعث مجموعة مميزة من الأطوال الموجية المنفصلة طبقاً لتركيبه الإلكتروني، وبدراسة هذه الأطوال الموجية يمكن معرفة العناصر المكونة للعينة.

إذا زودت الذرة بطاقة كافية (حرارية أو كهربائية) سينتقل الإلكترون من مستوى طاقة قليلة (مثل الحالة الأرضية) الى اخر ذو طاقة اعلى (الحالة المثارة)، ويعبر عنه بالامتصاص. ولأن الحالة المثارة غير ثابتة سيعود الإلكترون الى الحالة ذو الطاقة الأقل، ويعبر عنه بالانبعاث. ويحدث كلا الامتصاص والانبعاث عند اطوال موجية او ترددات او طاقات محددة.

### الطيف الذري

تكون جميع الذرات في درجة حرارة الغرفة في الحالة الأرضية. ففي حالة الصوديوم يحتل الإلكترون الخارجي المدار 3S. في ظرف حرارة عالية تكون ذرة الصوديوم قادرة على امتصاص الأشعاع حيث يحدث انتقال الكتروني من 3S الى حالات مثارة اعلى ويحدث هذا الانتقال الإلكتروني عند طول موجي محدد. والملاحظات التجريبية للصوديوم حددت ذروات الامتصاص عند 589.0 ، 589.6 ، 330.2 ، 330.3 نانوميتر، من الممكن تحديد ازواج الطول الموجي الموافقة للانتقال الإلكتروني من المستوى 3S الى اما مستويات 3P او 4p من 589.6\589.0 و 330.3\330.2 بالترتيب. ويمكن ان تحدث انتقالات الكترونية اخرى بينما تبقى الاقوى او الاشد شدة هي الامتصاص الطيفي الحاصل للانتقالات الذرية من الحالة الأرضية 3S الى المستويات الاعلى. وتسمى الاطوال الموجية التي يحصل عندها هذه الانتقالات بالخطوط الرنينية.



مخطط مستويات الطاقة للصوديوم الذري

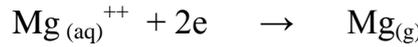
تقوم مطيافيات الامتصاص والانبعاث الذري بتقدير العناصر في محاليلها كطريقة من طرق القياسات الطيفية spectroscopy، وتعتمد فكرة التقدير على تحويل محلول العينة الى رذاذ atomization، ثم خلط الرذاذ مع مخلوط من الغازات

مثل الأستيلين والهواء أو الأستيلين وأوكسيد النيتروز، ويتم حرق العنصر بواسطة اللهب الناتج عن خلط هذه الغازات ويتحول العنصر الى الصورة الذرية والتي تتعرض الى لمبة كاثود Hollow cathode lamp خاصة بالعنصر المراد قياسه. وتعطي لمبة الكاثود الخاصة بكل عنصر ضوء ذو تردد معين مشابه لطيف الذري للعنصر المطلوب قياسه، فتمتص ذرات العنصر قدر من هذا الضوء يتناسب مع تركيزها في اللهب أي أنه كلما كان عدد ذرات العنصر أو تركيز ذرات العنصر في اللهب عالي فإنه يحدث امتصاص لقدر كبير من الطاقة، وعن طريق مقارنة كمية الطاقة الممتصة أو المنبعثة بواسطة تركيزات معلومة من العنصر بكمية الطاقة الممتصة بواسطة العينات المجهولة التركيز لنفس العنصر يتم التقدير. وهناك عدة مراحل تحدث للعينة خلال تكوين طيف الامتصاص أو الانبعاث عن طريق اللهب:

1. **التبخير Evaporation:** يحدث تجفيف dehydration للعينة المحتوية على المعدن بسبب حرارة اللهب ويتبخر المذيب.

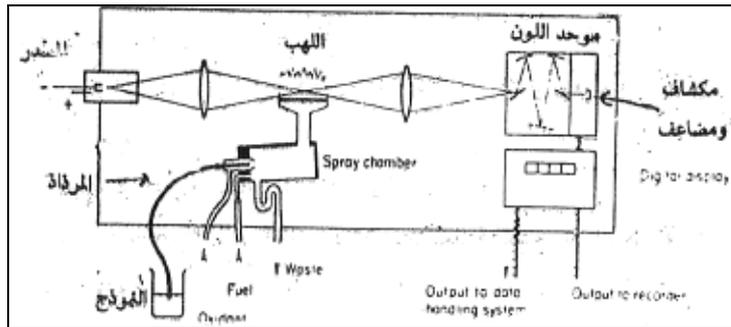
2. **مرحلة التكسير Dissociation:** وفيها تتحول الجزيئات الى ذرات.

3. **التحويل الى ذرات Atomization:** يتم اختزال أيونات المعدن التي كانت ذائبة في مذيب العينة الى ذرات المعدن، على سبيل المثال تحول أيونات المغنسيوم الى ذرات المغنسيوم

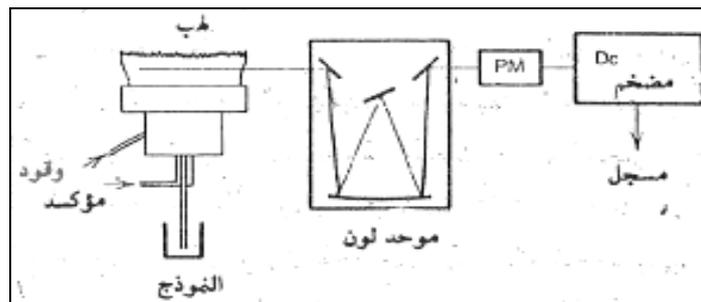


4. **الاثارة Excitation:** تمتص إلكترونيات المعدن الطاقة من حرارة اللهب وتنتقل بذلك الى مستويات طاقة أعلى، أي يحدث لها اثاره. وتتوقف كمية الطاقة الممتصة على قوى التجاذب الأليكتروستاتيكية بين الإليكترونات السالبة الشحنة ونواة الذرة الموجبة الشحنة والتي بدورها تتوقف على عدد البروتونات داخل النواة. وتنتقل الإليكترونات بعد امتصاصها للطاقة الى مستويات طاقة أعلى وتصبح في حالة مثارة.

وهنا يمكن قياس الطاقة اللازمة لحدوث هذه الاثاره أي قياس الطاقة الممتصة وذلك بواسطة مطياف الامتصاص Flame Absorption Spectrometer، أو أنه نتيجة أن الذرات أصبحت مثارة فهي تكون غير مستقرة ولكي تعود مرة أخرى وبسرعة الى الحالة المستقرة فإنها تبعث الطاقة التي امتصتها في شكل انبعاث اشعاعي وبذلك تقاس الطاقة اللازمة للرجوع من هذه الحالة المثارة الى الحالة المستقرة أي قياس الطاقة المنبعثة وذلك بواسطة مطياف الانبعاث Flame Emission Spectrometer



مطياف الامتصاص الذري عن طريق اللهب Flame atomic absorption spectrometer



مطياف الانبعاث عن طريق اللهب Flame emission spectrometer



وهذا الامتصاص أو الانبعاث الاشعاعي يكون في نطاق الطيف المرئي لبعض المعادن. ولأن إلكترونيات الذرة أساسا في مستويات طاقة مختلفة فأنها كلها تمتص ضوء اللهب وبذلك ينبعث خليط من الأطوال الموجية المختلفة للذرة الواحدة. يمكن ملاحظة طيف الانبعاث عن طريق اللهب وذلك باستخدام موقد بنزن Bunsen burner وعينات من المعادن، فمثلا عند وضع معدن الصوديوم على اللهب فانه يتوهج باللون الأصفر بينما يتوهج معدن الكالسيوم باللون الأحمر والنحاس باللون الأخضر.

## مطياف الامتصاص الذري Atomic Absorption Spectrometer AAS

### طرق تقدير الامتصاص الذري

يوجد أكثر من طريقة technique لتقدير الامتصاص الذري للعناصر، وهي تختلف حسب نوع ، وتركيز العنصر المراد تقديره في العينة.

### أولاً: الامتصاص الذري للعناصر بطريقة اللهب Flame Atomic Absorption (Direct Aspiration method)

وهنا يتم تحويل العنصر الى الحالة الذرية عن طريق اللهب حيث يتم تسليط حزمة ضوئية من لمبة كاثود - مصنوعة من نفس العنصر المراد تقديره - خلال اللهب الى موحد الموجات ثم الى كشاف لقياس كمية الضوء الممتص بواسطة اللهب، ويعتمد الامتصاص على وجود ذرات حرة في حالتها المستقرة في اللهب، ويتم تقدير العناصر بهذه الطريقة في حدود تركيزات من العنصر بالجزء في المليون ppm.

اما قصور تقنية اللهب فهي:

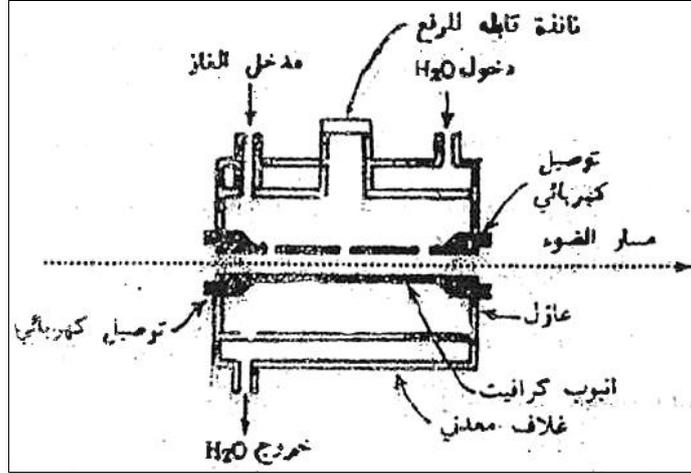
1. الحاجة لكميات كبيرة من العينة
  2. حدود الكشف ليست مناسبة وهذا ناشئ من محدودية وقت مكوث الذرات في اللهب نتيجة سرعة الاحتراق العالية للغازات
  3. عدم امكانية تحليل عينات صلبة بصورة مباشرة
- وقد دفعت الاسباب السابقة للعثور على بديل اخر سواء من ناحية ادخال العينة و من ناحية طريقة التذرية.

### ثانياً: الامتصاص الذري للعناصر بطرق أخرى غير اللهب Flameless Atomic Absorption

وهنا يتم تحويل العنصر الى الحالة الذرية بطرق أخرى غير اللهب، مثل:- استخدام الأفران الكهربائية، أو الاعتماد على بعض التفاعلات الكيميائية مثل توليد هيدريدات الغازات المتطايرة volatile gaseous hydrides لبعض العناصر مثل الزرنيخ، والسيلينيوم، والأنتيمون والقصدير عن طريق اضافة مادة مختزلة، أو على بعض الخصائص الكيميائية مثل ظاهرة التسامي لتقدير بعض العناصر مثل الزئبق والتي يتحول فيها العنصر الى بخار بدون تسخين سواء باللهب أو بالأفران الكهربائية.

### استخدام الأفران الكهربائية Graphite furnace method

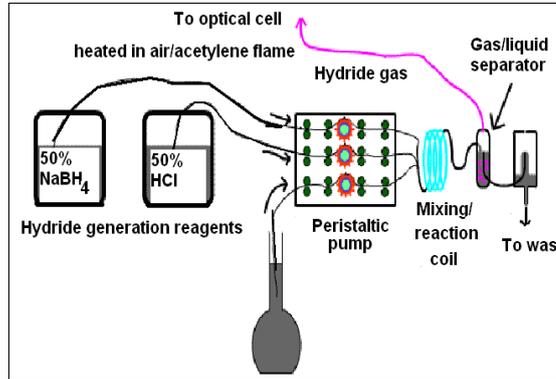
وهي طرق أكثر حساسية من استخدام اللهب حيث يصل فيها التقدير الى حدود تركيزات بالجزء في البليون ppb، وهنا توضع العينة في أنبوبة من الجرافيت داخل الفرن الكهربائي حيث يتم تبخيرها حتى الجفاف وحرقتها وتحويلها الى الحالة الذرية وهنا يكون نسبة الذرات التي تتبخر وتحتل وتصبح جاهزة لامتصاص الطاقة أكبر مما هو في حالة اللهب المباشر مما يجعل هذه الطريقة مناسبة لتقدير التركيزات الضئيلة من العناصر، وفكرة التقدير هنا مماثلة تماما لما يحدث في حالة اللهب المباشر ما عدا أن الفرن هنا هو الذي يقوم بتحويل محلول العينة الى ذرات بدلا من اللهب المباشر.



استخدام الأفران الكهربائية Graphite furnace method

### استخدام طريقة توليد الهيدريد Hydride Generation method

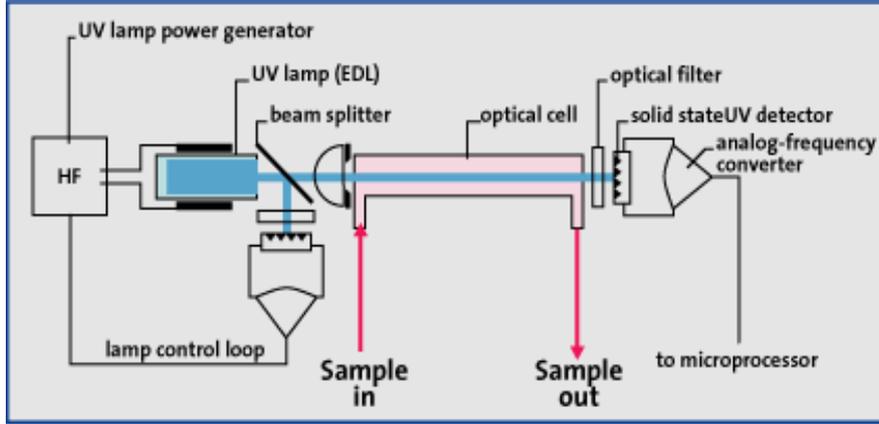
وهي طريقة قديمة تستخدم في جهاز الامتصاص الذري للعناصر لأخذ عينة كبيرة وفصل هيدريدات الغازات المتطايرة volatile gaseous hydrides لبعض العناصر، مثل:- الزرنيخ arsenic، والسيلينيوم selenium، والانتيمون antimony، والقصدير tin، وهنا يتم اضافة مادة مختزلة reducing agent مثل مادة بوروهيدريد borohydride أو مادة ليثيوم - ألومنيوم hydride lithium aluminium hydride الى حجم كبير من العينة وحمل الهيدريد المتطاير volatile hydried الى رأس الموقد burner head في وحدة الامتصاص الذري للعناصر وتلك العملية تسمى توليد الهيدريد hydried generation ويسمى الجزء الذي يجري فيه هذا التفاعل الكيمياوي مولد الهيدريد Hydride generator.



طريقة توليد الهيدريد Hydride generation method

### استخدام طريقة البخار البارد Cold vapor method

وهي طريقة كيمياوية تستخدم في تقدير عنصر الزئبق، وهي تعتمد على ظاهرة التسامي لهذا العنصر حيث يتحول فيها الزئبق من الصورة الصلبة الى البخارية مباشرة. وفيها يتم عزل بخار الزئبق الذري من محاليل العينة المائية. فيستخدم كلوريد القصديروز stannous chloride كمادة مختزلة لتحرير الزئبق من المحلول كما يستخدم غاز الأرجون أو الهواء لغسل flushes البخار الذري وامتصاصه خلال خلية من الكوارتز 150mm quartz flow-through absorption cell محمولة mounted على رأس الموقد burner head في جهاز الامتصاص الذري.



استخدام طريقة البخار البارد Cold vapor method

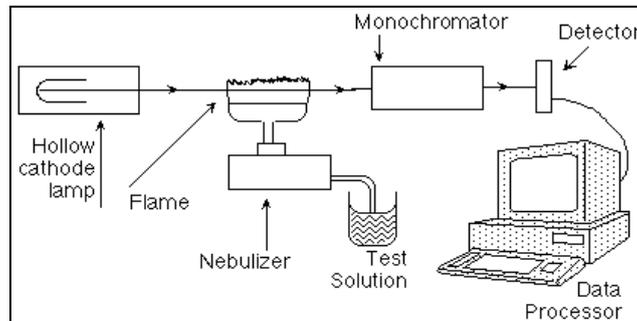
وعموما فان تحليل العناصر - بغض النظر عن الطريقة المستخدمة - سواء باللهب المباشر، أو بطرق لا يستخدم فيها اللهب مثل الفرن الكهربائي أو التسامي، يتم عن طريق:

- عمل محلول قياسي محمض للعنصر standard solution
- تحضير سلسلة تركيزات في مدى معين في حدود الجزء في المليون في حالة استخدام اللهب المباشر أو في حدود الجزء في البليون في حالة استخدام الفرن تحضير العينة في صورة محلول مائي محمض (مثلا محلول 10% حمض نيتريك مذابا في ماء مقطر ومنزوع الأيونات redistilled deionized water)
- يتم ادخال البلائك الخاص بالمحلول القياسي ثم المحلول القياسي للعنصر الى الجهاز
- يتم بعد ذلك ادخال البلائك الخاص بالعينات ثم محلول العينات المطلوب تقدير تركيز نفس العنصر فيها الى الجهاز عن طريق ادخال أنبوبة سحب المحلول المتصلة بالجهاز في داخل المحلول المراد قياسه حيث يسحب جزء من المحلول ويحول الى رذاذ ثم يخلط الرذاذ مع الغازات وهكذا.

### أنواع مطياف الامتصاص الذري للعناصر

#### 1- مطياف الامتصاص الذري أحادي الحزمة الضوئية Single beam AAS

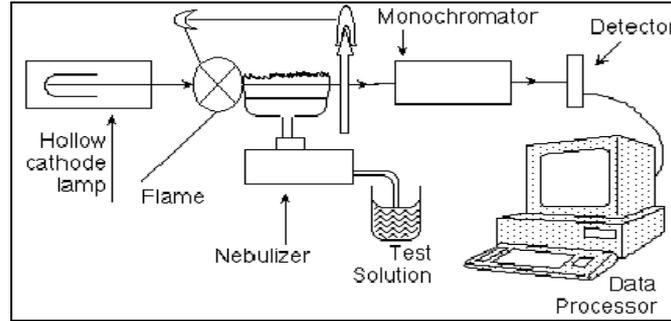
وتعتمد القياسات في مطياف الامتصاص الذري أحادي الحزمة الضوئية على مرور شعاع منفرد على العينة في اللهب. ومن عيوب هذا المطياف أن القراءات تتأثر بأي أخطاء أو أي تذبذب يحدث في مصدر الضوء. وللتغلب على هذا التذبذب في شدة الضوء يتم تسخين لمبة الكاثود قبل بدء القياسات ولكن ذلك أيضا يؤثر على العمر الافتراضي للمبة الكاثود.



مطياف الامتصاص الذري أحادي الحزمة الضوئية Single beam AAS

## 2- جهاز الامتصاص الذري ثنائي الحزمة الضوئية Double beam AAS

تعتمد القياسات في جهاز الامتصاص الذري ثنائي الحزمة الضوئية على أن الأشعة الناتجة من مصدر الضوء تنقسم الى جزئين، جزء من الشعاع يمر على العينة في اللهب sample beam وجزء آخر من الشعاع يدور حول اللهب ولا يمر به Reference beam ويستخدم هذا الشعاع المرجع كدليل على شدة مصدر الضوء.



### مطياف الامتصاص الذري ثنائي الحزمة الضوئية Double beam AAS

ويتميز مطياف الامتصاص الذري ثنائي الحزمة عن المطياف أحادي الحزمة الضوئية فيما يلي:-

1. أن القراءة الناتجة في حالة الجهاز ثنائي الحزمة الضوئية double beam عبارة عن نسبة بين شدة الشعاع الذي يمر على العينة sample beam والشعاع المرجع reference beam وذلك يعني أن التذبذب في شدة مصدر الضوء لا يؤثر على القراءات في أجهزة double beam. بينما في حالة المطياف أحادي الحزمة الضوئية single beam فإن القراءة تعطي شدة الشعاع المنفرد والتي تتأثر بأي تذبذب في مصدر الضوء.
2. وتمتاز الأجهزة ذات النظام الثنائي أيضا بأنها أكثر دقة حيث يمكن التخلص من التداخلات الطيفية عن طريق اضافة كمية مناسبة من المواد المتداخلة في كلا الوعائين.
3. أن صفر الجهاز والذي يضبط عليه قراءة البلانك blank يكون أكثر ثباتا، وذلك لأن التذبذب في شدة مصدر الضوء لا يؤثر على القراءات.
4. لا نحتاج الى تسخين لمبة الكاثود في أجهزة الامتصاص الذري ثنائي الحزمة الضوئية قبل بدء القياسات كما يحدث في المطياف الأحادي الحزمة مما يطيل من العمر الافتراضي لها.

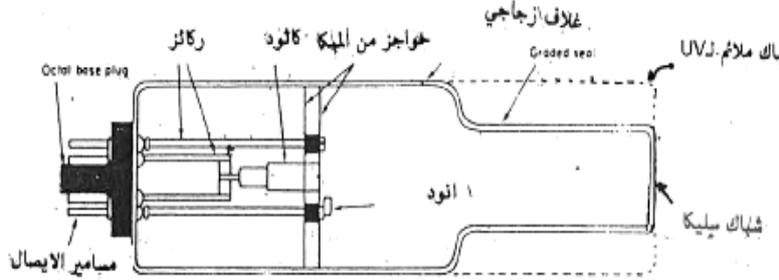
### مكونات مطياف الامتصاص الذري

يتكون مطياف الامتصاص الذري للعناصر من الوحدات الأساسية التالية:-

#### 1- مصدر الضوء Light Source

مصدر الضوء في مطياف الامتصاص الذري لعناصر لمبة الكاثود هو Hollow Cathode Lamp، وهي تعطي طيفا في المدى 190 – 800 nm، كما أن كل عنصر له لمبة خاصة به تمثل مصدر للضوء، ويشع مصدر الضوء الطيف الذري للعنصر المراد تقديره ويسمى مصدر الضوء باسم العنصر نفسه، أي لمبة الرصاص تستخدم لتقدير عنصر الرصاص. ولمبة النحاس تستخدم لتقدير عنصر النحاس وهكذا.

وتتكون لمبة الكاثود- كما موضح بالرسم - من أنبوبة زجاجية مفرغة تحت ضغط يصل الى 2 mm Hg، وهذه الأنبوبة تملأ بغاز خامل مثل النيون أو الأرجون، ويوجد في أحد طرفيها نافذة يمر منها الضوء وعند الطرف الآخر يوصل التيار الكهربائي حيث ينتهي هذا الطرف بسلكين من مصدر التكتستن أحدهما يعمل أنود والآخر يعمل كاثود وهو متصل بأسطوانة مفرغة ومغطاة بطبقة من المعدن (نحاس- قصدير- نيكل أو أي عنصر آخر).



### لمبة الكاثود Hollow Cathode lamp

ويمكن استخدام لمبة لأكثر من عنصر وتسمى Multi-element lamp، واللمبات التي تستخدم لعنصر واحد فقط single element تكون أفضل في الاستخدام لأنها أرخص في الثمن، وإذا تلفت اللمبة لأي سبب من الأسباب تكون لعنصر واحد فقط مما يسهل شراء غيرها.

وينبعث الضوء من اللمبة على ثلاث مراحل process وهي :-

#### أولاً: مرحلة التهيج sputtering

عند توصيل التيار الكهربائي يحدث فرق في الجهد بين الأنود والكاثود فينتج عنه تأين لبعض جزيئات الغاز الخامل الموجود داخل اللمبة.

#### ثانياً: مرحلة الاثارة excitation

تنجذب أيونات الغاز الخامل الموجبة الى سطح الكاثود المحمل بشحنة سالبة وتصطدم به وينشطر بعض ذرات العنصر التي تعمل كطبقة تغطي سطح الكاثود.

#### ثالثاً: مرحلة الانبعاث emission

بعض ذرات العنصر المنشطرة من سطح الكاثود تكون مثارة وبالتالي تعود تلقائياً الى حالة الاستقرار وينبعث منها أشعة لها نفس التردد والطول الموجي الخاص بطيف العنصر المراد قياسه. يمتص جزء من هذه الأشعة عند مرورها على ذرات العنصر في اللهب ويقاس تركيز هذه الذرات بمقدار كمية من الطاقة الممتصة.

#### العوامل التي تؤثر على كفاءة تشغيل اللمبة:

1- يتم تشغيل اللمبة باستخدام تيار مباشر DC لا يزيد عن 20-30 مللي أمبير ويمكن تشغيل اللمبة لمدة 6 أشهر أو لفترة اضاءة اجمالية 5000 ساعة، وبما أن التشغيل ينتج عنه ازالة أو تآكل جزء من الكاثود، فإن اللمبة تستهلك بعد فترة، ويتوقف معدل استهلاك المهبط على مقدار شدة التيار المستخدم، وعلى نوع العنصر- حيث أن العناصر الطيارة يكون فيها استهلاك المهبط بمعدل أعلى.

2- عدم تشغيل اللمبة لفترات طويلة يؤدي الى تلفها، لأنه يحدث ادمصاص لجزيئات الغاز على الجدار الداخلي الخاص باللمبة، وبالتالي لا يحدث تأين لغاز الأرجون أو النيون المالى عند التشغيل.

#### 2- وحدة مكونات العينة Sample compartment

يتم تقدير العنصر في صورة بخار ذري، ليحدث للعينة اختزال فتصبح جسيمات ذرية متعادلة neutral atoms ثم تبخير vaporized وتتفرق dispersed في حزمة الأشعة.

وتتكون وحدة مكونات العينة من مرذاذ Nebulizer، وموقد Burner، واللمب

#### 1- المرذاذ Nebulizer

وظيفة المرذاذ nebulizer هي سحب محلول العنصر المطلوب تقديره وتحويله الى رذاذ دقيق، ويمكن أن يسحب حجم من العينة حوالي 3-4 مل/دقيقة مما يجعل الاستجابة سريعة وتظهر القراءة بعد ثانية واحدة فقط من عملية السحب.

ويصنع المرذاذ من مادة غير قابلة للتآكل حيث أن العينات تحتوي على أحماض متخلفة عن عملية الهضم وكذلك أحماض مستخدمة في تخفيف العينات واذابتها، ويتم سحب العينات خلال أنبوبة شعرية توضع في المحلول تحت تأثير ضغط الهواء الى

داخل غرفة خلط الغازات بالموقد وتكون العينة في صورة رذاذ دقيق ويصرف بقية الرذاذ المتبقي الى الخارج من فتحة أسفل المرذاذ nebulizer أو يتم تكسيروها الى حبيبات أدق لزيادة حجم العينة المستخدمة في القياس التي لا تزيد عن 10 % من الكمية المستخدمة من العينة.  
ومن أهم عيوب المرذاذ حدوث انسداد في الأنبوبة الشعرية بسبب وجود أي رواسب في العينة، لذلك يجب الترشيح والتأكد من تجانس العينة.

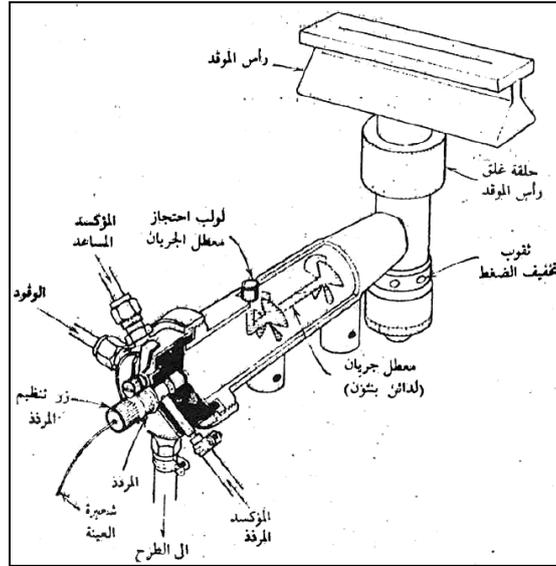
## 2- الموقد burner

ويوجد نوعان من الموقد Burner وهما:

1- الموقد سابق الخلط Pre-mix type

2- الموقد كامل الاحتراق Total combustion type

ويتم خلط كل من العينة والوقود والمادة المؤكسدة في النوع الأول - الموقد سابق الخلط - قبل الوصول الى اللهب في غرفة خلط الغازات، حيث يتم سحب المحلول داخل المرذاذ ويدفع في صورة رذاذ دقيق في غرفة خلط الغازات التي تحتوي على فتحتين أحدهما يدخل منها الوقود، والأخرى العامل المؤكسد لحدوث الاشتعال، ويدفع تيار الغاز حبيبات الرذاذ معه الى رأس الموقد Burner head فيتم الاشتعال والاحتراق، ويتم تحويل العنصر الى ذرات. ويصنع رأس الموقد من مادة غير قابلة للتأكسد في درجات الحرارة العالية.



طريقة خلط العينة والوقود والمادة المؤكسدة

## 3- اللهب Flame

يشترط في أجهزة flame atomic absorption أن تكون حرارة الشعلة 2000 k أو أكثر ولهذا يتم اشعال الغاز مع عامل مؤكسد، مثل الهواء أو أوكسيد النيتروز أو الأوكسجين مخلوطا مع النتروجين أو الأرجون.  
ويوجد عدة مخاليط من الغازات تعطي لها ذو درجات حرارة مختلفة تتناسب وخواص العناصر تحت التقدير للحصول على أعلى حساسية من المحلول المستخدم في القياس كما موضح في الجدول.  
جدول يبين مخاليط الغازات المستخدمة في تكوين اللهب ودرجات الحرارة المقابلة لكل خليط منها.

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

ويجب مراعاة ضبط سرعة سريان غاز الاشتعال والغاز المؤكسد حيث يكون أحيانا معدل سريان غاز الاشتعال هو الأعلى، وأحيانا أخرى يكون سريان الغاز المؤكسد هو الأعلى. ويمكن استخدام الأسيتيلين التجاري كغاز اشتعال Commercial grade acetylene، كما يمكن استخدام الهواء المدفوع compressed air من مضخة laboratory compressor، أو من خلال اسطوانة بها هواء مضغوط كغاز مؤكسد. ويعتبر مخلوط الهواء مع الأسيتيلين Air-Acetylene هو أفضل أنواع المخاليط حيث يعطي درجة حرارة لهب مناسبة لتقدير حوالي 39 عنصر.

عند استخدام غاز الأسيتيلين كوقود في مطياف الامتصاص الذري يجب مراعاة ما يلي:

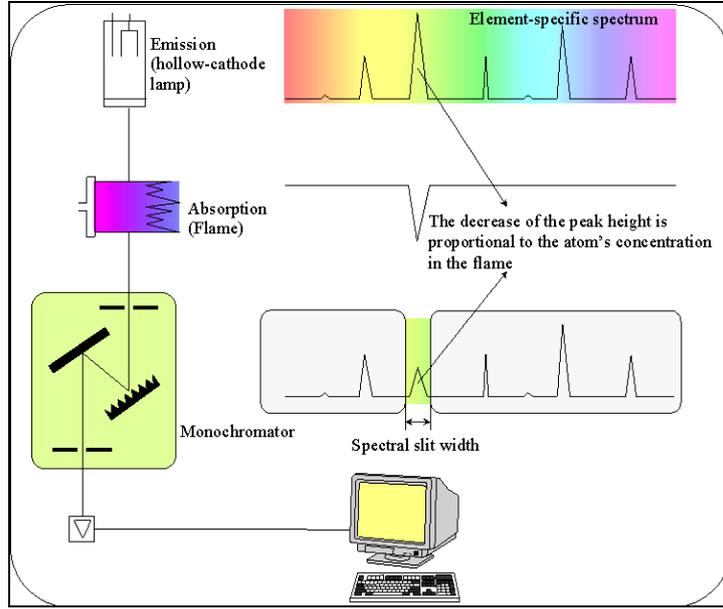
- عدم انخفاض المخزون في اسطوانة غاز الأسيتيلين عن  $5 \text{ Kg} / \text{cm}^2$ .
  - عدم زيادة ضغط غاز الأسيتيلين الخارج من الاسطوانة عن  $0.8 : 1 \text{ كغم/سم}^2$  حتى لا يحدث تحلل للغاز يعقبه انفجار. وبصفة عامة المواصفات القياسية لأسطوانة الأسيتيلين هي:
  - سعة الاسطوانة حوالي 8500 لتر
  - الضغط الابتدائي للغاز حوالي  $17 \text{ كغم/سم}^2$  ولا يتم تشغيلها اذا انخفض الضغط الى  $5 \text{ كغم/سم}^2$ .
- يستخدم مخلوط غاز أكسيد النيتروز مع الأسيتيلين في تقدير العناصر التي تحتاج الى حرارة عالية مثل الفوسفور والكالسيوم والسيليكون والألمنيوم، حيث أن هذه العناصر تكون ثابتة عند درجة الحرارة التي يوفرها مخلوط الهواء مع الأسيتيلين  $2300^\circ\text{C}$  ولكن عند رفع درجة الحرارة الى  $2900^\circ\text{C}$  يسهل تفكك ذرات هذه العناصر وتحويلها الى الصورة الذرية المستقرة. أما تقدير العناصر باستخدام الفرن الكهربائي furnace فأنا هنا لا نحتاج الى غاز أسيتيلين أو أكسيد النيتروز أو الى الهواء لأننا لا نحتاج الى لهب، ولكن نحتاج فقط الى غاز الأرجون لعمليات التبريد حيث أن حرق العينات يتم في الفرن الكهربائي بعد سحبها بطريقة أوتوماتيكية بواسطة auto sampler.

### 3- قاطع الضوء Chopper

يقوم بالتحكم في مرور الأشعة modulate the radiation source حيث يمنع ثم يسمح بمرور الأشعة الناتجة من مصدر الضوء الى اللهب بسرعة ثابتة على التوالي (switched on and off)، مما يؤدي الى تكبير الأشعة الناتجة من مصدر الضوء في فترة السماح بمرور هذه الأشعة وعدم السماح بمرور الضوء المنبعث من اللهب في فترة الظلام.

### 4- موحد الموجات Monochromato

يستخدم المحرز grating كمحدد للموجات في مطياف الامتصاص الذري لتمييز الأطوال الموجية المنبعثة من مصدر الضوء والمارة باللهب وذلك للسماح فقط بمرور الأطوال الموجية المطلوبة دون مرور الموجات الأخرى لتصل الى الكشاف photomultiplier tube (PMT) حيث تدخل الحزمة الضوئية المنبعثة من اللهب والمارة باللهب من فتحة دخول موحد الموجات فتصل الى مرآة عاكسة لتعكس الحزمة الضوئية على المحرز grating الذي يعمل على تفريق وتمييز الموجات الساقطة عليه ثم تعكسها على مرآة عاكسة أخرى موضوعة بزواوية معينة بحيث تسمح فقط بمرور الأطوال الموجية المرغوب فيها من فتحة الخروج الى الكشاف.



موحد الموجات في مطياف الامتصاص الذري monochromator

## 5- الكشف Detector

تستخدم أنابيب تكبير الضوء (المضاعف الضوئي) photomultiplier tube للكشف عن شدة الشعاع الساقط عليها وذلك بتحويلها الى تيار كهربائي يعتمد في شدته على شدة الضوء الساقط على الخلية الضوئية. ثم يتم تكبير التيار الكهربائي الناتج من الخلية الضوئية ويحول الى قياسات تدل على مقدار امتصاص العينة من الضوء على شاشة رقمية تتراوح قراءتها بين 0.000 – 1.999 على أساس قانون Beer، وفي الأجهزة الحديثة تحول القراءة مباشرة الى تركيز العنصر في العينة معبرا عنها بوحدات mg/liter (ppm).

والشروط الواجب توافرها في الكاشف هي :-

- 1- ان تكون استجابته ثابتة وحساسة للأشعة الساقطة عليه.
- 2- ان تكون استجابته للمؤثرات الاخرى منخفضة.
- 3- ان يكون زمن استجابته قصير لان الزمن اللازم لعملية امتصاص الأشعة قصير.

## التقدير الكمي بواسطة مطياف الامتصاص الذري Quantitative analysis

عندما يمر شعاع ضوئي شدته ( $I_0$ ) على اللهب أثناء احتوائه على العنصر المراد تقديره فان جزء من الشعاع يمتص absorbed وجزء آخر يمر transmitted. يعبر عن الجزء الممتص من الشعاع بالنسبة المئوية للامتصاص % Absorption ويمكن التعبير عن ذلك رياضيا باستخدام قانون Lambert Beer's law

$$\text{Absorbance (A)} = \text{Log } (I_0 - I) = \text{Log } 100 / \%T$$

$$\text{Log } 100 - \text{Log } \%T = 2 - \text{Log } \%T$$

حيث: A: تعبر عن الامتصاص

$I_0$ : شدة الشعاع الساقط من مصدر الضوء

I: شدة الشعاع النافذ الى أنابيب تكبير الفوتونات

$$A = 2 - \text{Log } \%T = abc$$

حيث: a: معامل الامتصاص ويتوقف على نوع العنصر المراد تقديره.

b: طول مسار الضوء في العينة (flame)

### c تركيز العنصر.

يمكن تمثيل العلاقة بين الامتصاص و تركيز العنصر المراد تقديره في صورة معادلة خط مستقيم وتوقعها بيانياً.

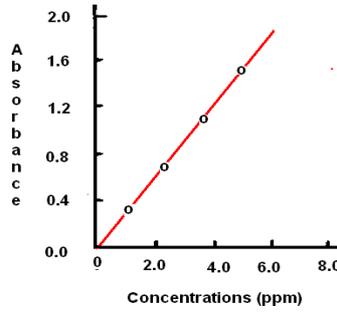
$$A = 2 - \text{Log } \% T$$

وعندما يحدث امتصاص كامل لشدة الضوء الساقط فان النفاذية تكون صفرا

$$\text{Log } \% T = \text{zero } A = 2 - \text{Log zero}$$

$$\therefore A = 2 = abc$$

A على المحور الصادي بحد أقصى 2 أي عندما يحدث امتصاص كامل للضوء الساقط، C على المحور السيني ويعبر عن التركيزات المختلفة للعنصر المراد قياسه بوحدات ppm ويجب أن تقع القراءات في خط مستقيم حتى ينطبق عليها صورة معادلة الخط المستقيم.



العلاقة بين الامتصاص و تركيز العنصر المراد تقديره

### الحساسية Sensitivity

هي تركيز العنصر المراد تقديره في المحلول بوحدات (mg /L) والذي يمتص ما يوازي 1 % من الأشعة الآتية من مصدر الضوء الخاص بالعنصر. أو هي تركيز العنصر (mg/L) الذي يعطي امتصاص يساوي 0.0044 تبعاً لقانون Lambert – Beer

$$A = \text{Log } 100 - \text{Log } \% T$$

$$\% A = 100 - \% T \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$\% T = 100 - \% A, \quad \% A = 1$$

$$\% T = 100 - 1 = 99 \quad \dots\dots\dots(2)$$

From (1) and (2)

$$A = \text{Log } 100 - \text{Log } 99 = 2 - 1.9956 = 0.0044$$

وفي النهاية يمكن القول أن الحساسية sensitivity هي التركيز الذي يقابل امتصاص قدره 0.0044 أو 1 % من الشعاع الساقط.

### حد الكشف Detection Limit

هو أقل تركيز من العنصر يمكن تقديره بحد ثقة confidence limit يصل الى 95 % أو هو أقل تركيز يعطي إشارة مميزة عن الـ back ground noise وهي تعادل ضعف قيمة تذبذب قراءة البلاتك على الجهاز (signal to noise ratio) أو هي تركيز العنصر الذي يعطي امتصاص يساوي ضعف قيمة الانحراف القياسي لسلسلة من القياسات.

### الاحتياطات الواجب اتباعها عند استخدام وتداول العينات للتحليل باستخدام جهاز الامتصاص الذري للعناصر:

ان تلوث العينات أو فقد جزء منها أثناء التقدير يعتبر هام جداً خاصة عند تحليل تركيزات ضئيلة منها. ومن مصادر تلوث العينات في معامل التحليل:

- 1- الأتربة والغبار dust الموجودة في هواء المعمل
- 2- الشوائب impurities الموجودة في الكيمياويات المستخدمة في التحضير

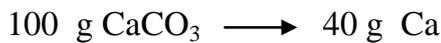
- 3- الشوائب والأتربة الموجودة على الأجهزة الموجودة بالمعمل
- 4- في حالة العينات السائلة فإن الأوعية التي توضع فيها العينات sample containers يمكن أن تسبب خطأ في القياس، وقد يكون هذا الخطأ بالزيادة positive error أو بالنقص negative error حيث يمكن أن يحدث انتقال للملوثات من الجدار الداخلي للأوعية إلى محلول العينات فيزيد التركيز أو العكس قد يحدث ادمصاص لبعض العناصر من محلول العينات على جدار أوعية العينات.
- 5- يمكن استخدام أوعية العينات sample bottle المصنوعة من زجاج السليكا borosilicate glass أو من البولي اثيلين polyethylene أو من البولي بروبيلين polypropylene أو من التيفلون Teflon وذلك بعد تنظيفها جيدا.
- 6- تحضير المحاليل القياسية Preparation of standard solution
- يتم التحضير باستخدام معادن عالية النقاوة high purity metals أو أكاسيدها metal oxides أو أملاح المعادن النقية non hygroscopic reagent grade salts باستخدام ماء مقطر منزوع الأيونات deionized distilled water وأحماض النيتريك أو الهيدروكلوريك بعد تقطيرها redistilled nitric or hydrochloric acids وينصح بتجنب حمض الكبريتيك والفوسفوريك. وعموما تستخدم الآن أحماض عالية النقاوة دون الحاجة إلى تقطيرها.
- يتم تحضير تركيز 1000ppm من العنصر المراد تحليله، ويمكن استخدام المحاليل القياسية المحضرة تجاريا

#### Commercially standard solutions

- يتم تجهيز محاليل قياسية للمعايرة Calibration standards بتخفيف تركيز المعدن الأصلي عند وقت التحليل ويجب أن يتم ذلك عند كل تحليل ويهمل ما يتبقى من تلك المحاليل المخففة للمعايرة ولا تستخدم في المرة التالية للتحليل.
- يجب تحضير بلانك blank وعلى الأقل أربعة تركيزات calibration standards متدرجة التخفيف في المدى المناسب للقياس وهو المدى الخطي linear range أي الذي يكون فيه علاقة تضاعف طردية بين التركيز والامتصاص.
- مثال:** لتحضير محلول قياسي من الكالسيوم في المدى المسموح به لقراءات الجهاز.

يستخدم ملح كربونات الكالسيوم ويذاب في أقل كمية من حمض HCl لتحضير تركيز 1000 ppm على أساس الكالسيوم

$$1000 \text{ ppm} = 10^3 \text{ g} / 10^6 \text{ ml} = 1 \text{ g Ca} / \text{L}$$



2.5 g CaCO<sub>3</sub> dissolved in 1 L Solvent to give 1000 ppm Ca

Prepare secondary stock solution of 10 ppm Ca using the following equation:

$$1000 \text{ ppm} \times V_{\text{ml}} = 10 \text{ ppm} \times 500 \text{ ml}$$

$$V_{\text{ml}} = 5 \text{ ml}$$

يؤخذ 5 مل وتخفف إلى 500 مل لتعطي 10 جزء في المليون ثم نحضر منها سلسلة التركيزات المطلوبة وهي 1 ، 2 ، 4 ،

5 جزء في المليون في حجم 100 مل .

$$10 \text{ ppm} \times V_{\text{ml}} = 5 \text{ ppm} \times 100 \text{ ml} = V_{\text{ml}} = 50 \text{ ml}$$

$$10 \text{ ppm} \times V_{\text{ml}} = 4 \text{ ppm} \times 100 \text{ ml} = V_{\text{ml}} = 40 \text{ ml}$$

$$10 \text{ ppm} \times V_{\text{ml}} = 2 \text{ ppm} \times 100 \text{ ml} = V_{\text{ml}} = 20 \text{ ml}$$

$$10 \text{ ppm} \times V_{\text{ml}} = 1 \text{ ppm} \times 100 \text{ ml} = V_{\text{ml}} = 10 \text{ ml}$$

وكل عنصر من العناصر له مدى من التركيزات التي يكون فيها الاستجابة خطية في حالة القياس بطريقة اللهب وفي حالة القياس بالأفران الكهربائية وكذلك حدود التقدير تختلف في كل طريقة.

جدول يبين الحساسية وحدود التقدير للعناصر باستخدام مطياف الامتصاص الذري.

| Metal | Flame technique       |                        |                                        | Furnace technique     |                                        |
|-------|-----------------------|------------------------|----------------------------------------|-----------------------|----------------------------------------|
|       | Limit Det. Mg/L (ppm) | Sensitivity mg/L (ppm) | Optimum Concentration range mg/L (ppm) | Det. Limit µg/L (ppb) | Optimum Concentration range µg/L (ppb) |
| Al    | 0.1                   | 1                      | 5 - 50                                 | 3                     | 20 - 200                               |
| Sb    | 0.2                   | 0.5                    | 1 - 40                                 | 3                     | 20 - 300                               |
| Ba    | 0.1                   | 0.4                    | 1 - 20                                 | 2                     | 10 - 200                               |
| Cd    | 0.005                 | 0.025                  | 0.05 - 2                               | 0.1                   | 0.5 - 10                               |
| Co    | 0.05                  | 0.2                    | 0.5 - 5                                | 1                     | 5 - 100                                |
| Cu    | 0.02                  | 0.1                    | 0.2 - 5                                | 1                     | 5 - 100                                |
| Fe    | 0.03                  | 0.12                   | 0.3 - 5                                | 1                     | 5 - 100                                |
| Pb    | 0.1                   | 0.5                    | 1 - 20                                 | 1                     | 5 - 100                                |
| Mg    | 0.001                 | 0.007                  | 0.02 - 0.5                             | -                     | -                                      |
| Mn    | 0.01                  | 0.05                   | 0.1 - 3                                | 0.2                   | 1 - 30                                 |
| Hg    | 0.0002                | -                      | 0.0002 - 0.01                          | -                     | -                                      |
| Ni    | 0.04                  | 0.15                   | 0.3 - 5                                | 1                     | 5 - 50                                 |
| K     | 0.01                  | 0.04                   | 0.1 - 2                                | -                     | -                                      |
| Se    | 0.002                 | -                      | 0.002 - 0.02                           | 2                     | 5 - 100                                |
| Ag    | 0.01                  | 0.06                   | 0.1 - 4                                | 0.2                   | 1 - 25                                 |
| Na    | 0.002                 | 0.015                  | 0.03 - 1                               | -                     | -                                      |
| Sn    | 0.08                  | 4                      | 10 - 300                               | 5                     | 20 - 300                               |
| Zn    | 0.005                 | 0.02                   | 0.05 - 1                               | 0.05                  | 0.2 - 4                                |

### الطريقة العامة للتقدير بمطياف الامتصاص الذري General Procedure

1. نختار لمبة الكاثود المناسبة للعنصر المطلوب تقديره.
2. يسمح للمبة أن تسخن على الأقل 15 دقيقة في حالة الأجهزة single beam أو يمكن استخدامها مباشرة في حالة أجهزة double beam
3. يتم ضبط الجهاز بتحديد طول الموجة المستخدم وتحديد اتساع الفتحة التي تخرج منها حزمة الأشعة slit width وضبط شدة التيار للمبة lamp current على حسب توصيات الشركة المصنعة للمبة.
4. ضبط سرعة سريان الغازات في الموقد والمرذاذ لكي نحصل على أعلى نسبة امتصاص مع ثبات القراءات.
5. نرسم المنحنى القياسي calibration curve الذي يربط العلاقة بين التركيز والامتصاص باستخدام المحاليل القياسية.
6. يتم قياس العينة وتقدير تركيزها مع ادخال المحاليل القياسية للتقدير بعد كل عدد من العينات للتأكد من ثبات الجهاز.

### تجهيز العينات للتحليل بواسطة مطياف الامتصاص الذري

عند تقدير التركيزات الضئيلة من المعادن فإنه يجب الحذر من حدوث تلوث للعينات أو حدوث فقد في العينات ولذلك فإن جمع العينات ومعاملتها قبل التقدير غاية في الأهمية وتحتاج الى دقة عالية.

عند تقدير مكونات ذائبة في العينة dissolved constituents فإنه يجب ترشيح العينة بواسطة مرشح دقيق  $0.45 \mu$  membrane filter بعد جمع العينات مباشرة ثم يتم تحميض المترشح بواسطة محلول حمض النتريك: الماء (1:1) حتى الوصول الى رقم الحموضة  $pH < 2$

وعادة يكفي اضافة 3 مل من محلول حمض النتريك: الماء (1:1) لكل لتر من العينة وذلك يكون كافيا لحفظ العينات preserving واذا تكون أي راسب بعد التحميض فإنه يجب اجراء عملية هضم digestion للعينات.

عند تقدير معادن معلقة suspended metals في العينات فإنه يجب أخذ حجم معلوم من العينة قبل اضافة أي شئ اليها ونرشحها ونأخذ الراسب المتبقي على المرشح ونجري له عملية هضم.

عند تقدير عينات صلبة مثل الخضروات أو الفواكه أو الحبوب أو غيرها يجب هرسها أو طحنها وتجفيفها في فرن كهربائي على درجة 105 درجة مئوية لمدة 24 ساعة ثم اجراء عملية الهضم.

وعموما يوجد طريقتين للهضم:

1. عملية الهضم الرطب أو الهضم بالأحماض ويطلق عليها wet ashing
2. عملية الهضم الجاف ويطلق عليها dry ashing

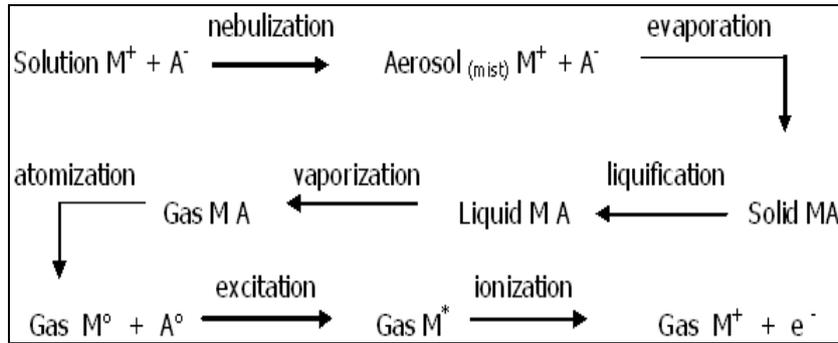
### التداخلات الكيماوية أثناء التقدير Chemical interference

توجد مصادر عديدة تسبب التداخلات الكيماوية في جهاز الامتصاص الذري منها:

#### المصدر الأول: عمليات الحرق في اللهب Flame process

تبدأ عمليات الحرق في اللهب على النحو التالي:

- يتحول محلول العنصر في اللهب الى رذاذ تحت تأثير سحبه بتيار من الهواء.
- يخلط الرذاذ مع الغازات ويخرج من رأس الموقد الى اللهب وفيه يحدث تجفيف للمحلول بتبخير الماء تاركا العنصر في صورة ملح صلب.
- يتحول الملح الصلب الى سائل ثم يتحول السائل الى غاز ثم يتفكك الغاز الى ذرات مستقرة  $A^{\circ}$ ,  $M^{\circ}$
- بعد ذلك تمتص الذرات المستقرة الضوء فتتحول الى ذرات مثارة  $M^*$
- فاذا كانت حرارة اللهب أعلى من المطلوب فان ذلك يؤدي الى تحول بعض الذرات خطأ الى أيونات  $M^+$  مما يؤثر على عملية التقدير.



عمليات اللهب

من ذلك يتضح أن العلاقة بين عدد الذرات في اللهب وتركيز العنصر في المحلول محكومة بعمليات اللهب السابق شرحها، وعلى ذلك فان أي مكون في العينة حدث له أي تأخير في أي عملية من عمليات اللهب عن تلك التي تحدث في المحلول القياسي standard solution يحدث ما يسمى بالتداخلات interference وبالتالي نحصل على قراءات خاطئة لتركيز العنصر.

#### المصدر الثاني: تداخل نسيج العينة Matrix interference

ويحدث هذا التداخل في أثناء عملية تكوين الرذاذ nebulization ويأتي من ارتفاع في لزوجة الوسط في العينات عن المحلول القياسي أو تركيز المذيب مما يقلل من معدل سحب العينة عن المحلول القياسي فتعطي قراءة أقل من الحقيقة ويمكن التغلب على هذا الخطأ بالتخفيف.

#### المصدر الثالث: تكوين مركبات ثابتة Stable compound formation

تتكون مركبات ثابتة لا تتفكك على درجة الحرارة الناتجة عن استخدام مخلوط الهواء مع الأستيلين وبالتالي يقل عدد ذرات العنصر التي تمتص الضوء المنبعث من لمبة الكاثود وبالتالي نحصل على قراءات أقل من الحقيقة ويحدث ذلك في خطوة ال-atomization في اللهب.

عند قياس الكالسيوم فانه يتأثر بوجود الفوسفور الذي يتفاعل معه ويكون فوسفات الكالسيوم وهو مركب ثابت لا يتفكك على درجة حرارة حرق الهواء - الأستيلين وبالتالي يقل تركيز الكالسيوم المتاح للتقدير في العينة قبل الحرق الى حوالي 80 % من قيمته الحقيقية.

## المصدر الرابع: تداخل الأيونات Ionization interference

يحدث تداخل الأيونات عند درجات الحرارة المرتفعة حيث نجد أن بعض ذرات المحلول لا تصل الى صورة ذرات مستقرة بل تحولها الى ذرات مثارة ثم الى أيونات وبالتالي لا يحدث امتصاص للضوء من لمبة الكاثود لأن الامتصاص يتوقف على عدد الذرات المستقرة وبذلك يقل الامتصاص.

ويمكن التغلب على ذلك باستخدام مخلوط غازات يعطي درجة حرارة أقل أو اضافة عنصر آخر سهل التأين مثل الصوديوم أو البوتاسيوم وبتراكيز مرتفعة بحيث أنه يتأين ويرفع تركيز الشحنة السالبة في اللهب مما يقلل من تأين العنصر تحت التقدير.

## المصدر الخامس: تداخل المذيب أو مواد أخرى غير العنصر Back ground interference

وجود مذيبات في اللهب قد يسبب امتصاص للضوء في مدى واسع من الطيف وبالتالي يكون الامتصاص راجع الى العنصر والمذيب معاً، أما وجود مواد صلبة في اللهب يؤدي الى حدوث تشتت للضوء وبالتالي يقل الامتصاص. وللتخلص من هذا التداخل أو الخطأ في التقدير لابد من قياس Background absorption ثم يطرح من الامتصاص الكلي للتقدير وبالتالي يكون الامتصاص راجع للعنصر المطلوب تقديره فقط.

## مميزات تقنية الامتصاص الذري

الانتقائية وهي امكانية تعيين عنصر ما على خلفية معقدة دون الحاجة الى عمليات الفصل لان لكل عنصر مصدر ضوئي خاص به يصدر الخط الطيفي العائد لهذا العنصر دون سواه ونادراً ما يتساوى خطان طيفيان عائدان لعنصرين مختلفين

## عيوب تقنية الامتصاص الذري

- 1- يستخدم في تحليل المواد غير العضوية فقط حيث ان المواد العضوية المكون الاساسي هو الكربون والذي يستحيل استخدامه كمهبط لأنه غير موصل للكهرباء.
- 2- يستخدم في تحليل المواد وهي في الحالة السائلة فقط حيث تذاب العينة الأثرية اولاً في احد الاحماض.
- 3- استهلاك وقت كبير في تحضير العينة والذي يحتاج لدقه عالية كما ان تغيير لمبات الأشعة الخاصة بكل عنصر تستغرق وقت.
- 4- هذه الطريقة مجهددة جدا ومكلفة جدا حيث انه لابد من توافر جميع لمبات العناصر كما انها تحتاج لوحده خلفيه عن طبيعة المواد الموجودة بها.
- 5- قد يحدث تشتيت للذرات في اللهب.
- 6- كبر حجم الجهاز وخضوعه لحسابات وقياسات دقيقة.
- 7- تعد من الطرق المتلفة حيث تفقد العينة عند اذابتها ولذا يجب ان تكون اخر الطرق المستخدمة.

## الانبعاث الذري Atomic Emission

اثبتت الدراسات التي قام بها العالمان بنزن وكيرشوف (Bunsen & Kirchhoff) أن العديد من العناصر تبث طيفاً مميزاً لكل منها بعد إثارتها بطريقة مناسبة. وقد استعملت هذه الظاهرة في التحليل الوصفي للعناصر الفلزية القلوية والقلوية الترابية (alkali and alkaline earth elements) باستعمال اللهب كأسلوب للإثارة. وباستعمال الإثارة الكهربائية القوية بدل اللهب أمكن إثارة وتقدير كل العناصر الفلزية والعديد من العناصر غير الفلزية. وطيف الانبعاث يكون بسيطاً لبعض العناصر كالصوديوم والبوتاسيوم حيث يتألف من عدد من الخطوط بينما يتكون من آلاف الخطوط ذات أطوال موجية مختلفة ومحددة وقابلة للتكرار لعناصر أخرى كالحديد واليورانيوم. هذا وتعتمد التحاليل الكمية بهذه الطريقة على العلاقة بين قوة الإشعاع المنبعث عند طول موجة محددة وكمية العنصر الذي نتج عنه هذا الانبعاث وتتأثر قوة الشعاع المنبعث بالكثير من المتغيرات مثل درجة حرارة الشرارة الكهربائية وحجم وشكل العينة ونوع مادة القطب المستعمل. لذا فإنه ينبغي تثبيت كل هذه المتغيرات ومقارنة نتائج المادة المراد تعيينها مع نتائج العينات القياسية التي عينت بنفس الجهاز وتحت نفس الظروف إن الفرق الرئيسي بين طريقة قياس ضوء اللهب وتقنيات الانبعاث الأخرى هو مصدر الطاقة للتثيغ.

إذ إن تقنيات الانبعاث الأكثر عموما تستخدم مصادر القوس والقذح والتي تعطي طاقة أكثر ارتفاعا من اللهب. اللهب بشكل خاص مفيد بسبب بساطته في التحاليل الروتينية والتي يصعب إجرائها بوسائل أخرى، لذا فالفلزات القلوية بطاقات إثارتها الواطئة من السهل تقديرها بهذه الطريقة، بينما يصعب عملها بوسائل أخرى. لقياس ضوء اللهب ميزات عديدة أكثرها صعوبة هو السيطرة على المتغيرات العديدة حيث تعتمد الشدة على درجة حرارة اللهب ومعدل سريان السائل في اللهب والضغط ومعدل سريان غازات الوقود وأي متغير من المتغيرات العديدة التي تؤثر في خواص اللهب أو تدرية النموذج .

وعليه فإن المركبات التي يتواجد فيها الأيون ولزوجة المحلول لهما تأثير كبير وبالتالي فإن النتائج العملية هي وصفية فقط. للتغلب على هذه الصعوبات تستخدم طريقتان :

- 1- استخدام القياس الداخلي: في هذه التقنية يضاف كمية ثابتة من الفلز غير موجود في النموذج والذي له صفات إثارة مماثلة لذلك الفلز المطلوب تعيينه.
- 2- طريقة الإضافات القياسية : هنا تضاف كمية معروفة من العنصر المعين وتلاحظ الزيادة في الشدة بعد التصحيح للتخفيف تقسم الزيادة الملحوظة في التركيز إلى الزيادة الحقيقية ، وهذا المعامل التصحيحي يضرب بالتركيز الملاحظ أصلا للنموذج. إن الطيف الناتج من اللهب يعود إلى:
  - 1- تتم تدرية محلول ملح الفلز في اللهب.
  - 2- يتبخر المذيب تاركا ملحاً ناعماً جداً.
  - 3- يتبخر الملح ويذرى.
  - 4- يرتفع الإلكترون إلى حالة طاقة أعلى.
- 5- يعود الإلكترون إلى المستوى الأوطأ فيبعث طاقة بهيئة طاقة مشعة بطول موجي يعين بعلاقة بلانك-اينشتاين.  $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$

## جهاز الانبعاث الطيفي Emission Spectrometer

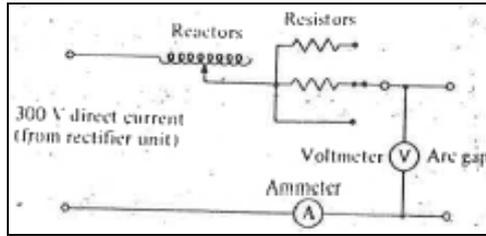
يتألف جهاز الانبعاث الطيفي من محول كهربائي للحصول على الجهد المطلوب ومن الأقطاب التي تستخدم في إثارة العينة ومن موحد طول الموجة وهو عبارة عن مؤشر والكشاف وهو عبارة عن لوحة فوتوغرافية (pHOTOGRAPHIC plate) يسجل عليها أطيف كل العناصر الموجودة في العينة أو عدد من الخلايا الضوئية المضاعفة. هذا وينبغي أن يؤخذ بعين الاعتبار إمكانية الاختلاف في درجة تبخر مكونات العينة. وفي بعض الحالات يمكن أن يتبخر أحد المكونات بصورة كاملة قبل مضي نصف دقيقة من بداية التفريغ الكهربائي حيث تكون عندها بعض المكونات الأخرى غير ساخنة بصورة كافية لتظهر في القوس. ويمكن أن تكون هذه الظاهرة سبباً في حدوث أخطاء بالغة إذا كانت المادة سهلة التبخر موجودة بكميات متناهية في الصغر فتفتقد العينة بعض مكوناتها قبل أن تعرض اللوحة الفوتوغرافية للطيف ويمكن الاستفادة من هذه الظاهرة في تسجيل طيف المواد سهلة التبخر دون تدخل من العناصر صعبة التبخر. وكمثال على ذلك تعيين الليثيوم والألومنيوم وبعض الأكاسيد الأخرى التي توجد كشوائب في اليورانسيوم الذي يظهر خطوطاً طيفية كثيرة تتداخل مع خطوط العناصر الأخرى . ولهذا يحول اليورانسيوم إلى أكسيد صعب التبخر  $U_3O_8$  ثم يضاف أكسيد الجاليوم  $Ga_2O_3$  بنسبة 2% من وزن العينة وهذا الأكسيد سهل التبخر ويعمل كحامل للكميات الصغيرة جداً من العينة إلى القوس الكهربائي. وقد أعطت هذه الطريقة نتائج جيدة وغاية في الحساسية حتى لو كانت الشوائب موجودة في حدود جزء بالمليون.

## إثارة العينة Sample Excitation

يحدث عادة تفرغ كهربائي قوي (powerful discharge) بين قطبين من العينة ذاتها أو بين قطب من العينة وقطب آخر (counter electrode) لا يحوي العناصر المراد تعيينها كالجرافيت. وأكثر طرق التفريغ الكهربائي استعمالاً وحساسية في التحاليل الطيفية للفلزات هو القوس الكهربائي ذو التيار المستمر ( dc arc ) الذي ينتج من إمرار تيار كهربائي يتراوح بين 5- 15 أمبير وجهد مستمر قدرة 220 فولت خلال القوس. وأول محاذير القوس الكهربائي المستمر أنه أقل قابلية للتكرار مما هو مطلوب .

كما أن التفريغ يميل لأن يكون مركزاً في بقعة معينة على سطح القطب، وتدعى البقعة الساخنة. وينتج عن هذا أن القراءة لا تمثل كل العينة. وللتغلب على هذه الصعوبة يستعمل القوس ذو التيار المتناوب ( ac arc ) حيث يقطع التفريغ ألياً 120 مرة في الثانية . ويلزم في هذه الحالة مصدر يعطي جهداً يتراوح بين 2000 إلى 5000 فولت و تيار شدته من 1 إلى 5 أمبير. ويتم التحكم في التيار بواسطة مقاومات موجودة في الدائرة. ويناسب القوس ذو التيار المتناوب تحليل بقايا المحلول بعد تبخيره على سطح القطب أما الإثارة بواسطة الشرارة الكهربائية ( spark ) فتنتج عن جهد متردد عال يتراوح بين 15000 و 40000 فولت بوجود منظم يؤمن إحداث الشرارة فقط في اللحظة التي يكون فيها الجهد في أعلى قيمة له. وميزة هذه الإثارة أن زمنها يمكن أن يضبط تماماً فتكون النتائج أكثر قابلية للتكرار كما أنها لا تدعم العينة حيث يتبخر فقط جزء بسيط جداً منها.

هذا وإن التطور المهم والكبير في السنوات الأخيرة في مجال الانبعاث الطيفي هو استعمال أشعة الليزر كمصدر للطاقة حيث تسلط هذه الأشعة على مساحة صغيرة جداً من العينة مسببة تبخراً موضعياً حتى لأكثر المواد مقاومة للحرارة . ( refractory ) وفي نفس الوقت تتلقى الذرات في حالتها الغازية كمية من الطاقة تكفي للإثارة . والميزة الكبيرة لهذه الطريقة أنها تسمح بفحص مساحة صغيرة جداً يصل قطرها إلى 50 ميكرون. ومن عيوب هذه الطريقة أن النتائج لا تمثل العينة ككل. أما ميزاتها فإنه لا يشترط في العينة أن تكون موصلة للكهرباء .



دائرة القوس الكهربائي ذو التيار المستمر dc arc

### تحضير الأقطاب والعينات

إن الأقطاب التي يحدث بينها القوس أو الشرارة يمكن أن تكون بأنواع مختلفة. فإذا كانت العينة فلز متوفرأ بكمية كافية يصنع القطبان من ذلك الفلز ( self electrodes ) على شكل قضيبين يحدث خلالهما التفريغ الكهربائي. أما إذا كانت كمية الفلز كافية فقط لصنع قطب واحد فيصنع القطب الثاني (counter electrode) من مادة لا تتداخل في التحليل كالجرافيت أو من المادة الغالبة في العينة في حالتها النقية تماماً. فمثلاً في تحليل سبائك الصلب يصنع القطب الثاني من الصلب النقي طيفياً ( spectrographically pure ) أي أنه لا يظهر أي طيف للعناصر التي نظن وجودها في العينة المراد تحليلها. وميزة الجرافيت أنه مقاوم جيد لدرجات الحرارة المرتفعة ولا يتحول إلى بخار وهو موصل جيد للكهرباء كما أنه ليس له خطوط طيفية. وعيب قطب الجرافيت أنه عندما يكون ساخناً يتفاعل بصورة جزئية مع النيتروجين الموجود في الهواء مكوناً غاز السيانوجين (Cyanogen) الذي يصبح مثاراً ويعطي حزمة طيفية متألفة في المجال من 360 إلى 420 نانوميتر ويمكن تقادي ذلك بوضع القوس داخل أنبوبة من الكوارتز تحوي غازاً خاملاً لا يتفاعل مع الكربون.

هذا ويمكن أن توضع العينة في حفرة صغيرة في نهاية قطب من الجرافيت إذا كانت على شكل ملح أو مسحوق ناعم ويجعل هذا القطب السفلي الموجب بينما يمكن أن يكون القطب العلوي من الجرافيت أيضاً. أما العينات العضوية مثل الأنسجة الحيوانية والسوائل الحيوية والمواد النباتية ومستخلصات التربة فتحول إلى رماد أما بحرقها في الفرن أو بواسطة المعالجة الكيميائية ثم يمزج الرماد الناتج مع كمية مناسبة من مسحوق مادة لا تتداخل في التحليل ثم توضع في الحفرة في نهاية قطب الجرافيت. وقد أستعمل مع الليزر قرص مضغوط مكون من مسحوق العينة مع مادة خاملة باستعمال المكبس المستخدم لصنع قطب بروميد البوتاسيوم . هذا ويمكن أن تذاب العينة في حمض أو أي مذيب آخر وتوضع عدة قطرات منها في حفرة قطب الجرافيت ويخز المذيب بتسخين بتسخين القطب أولاً. ويمكن أن توضع العينة السائلة في حفرة تصل إلى نهاية القطب المكون من الكربون المسامي ويجعل هذا القطب العلوي ليسمح للعينة بالانسياب خلال المسام إلى القوس مباشرة. وفي طريقة أخرى تمزج العينة السائلة مع الجرافيت النقي

وتجفف وتوضع في الحفرة في نهاية قطب الجرافيت ويساعد الجرافيت المضاف على التوصيل الكهربائي وعلى استقرار (stabilize) القوس. هذا وقد أستعمل قرص دوار يدور بسرعة ثابتة ويبلل طرفه بمحلول العينة التي يحملها إلى القوس الكهربائي. وقد أعطى هذا التصميم نتائج مرضية في حالة المحاليل العضوية التي تعطي انبعاثاً عشوائياً في قطب الجرافيت المسامي بينما أعطى قطب الجرافيت المسامي نتائج ممتازة في حالة المحاليل المائية أو المحاليل غير المشتعلة. ويمكن إثارة العينات الغازية بسهولة بإحداث التفريغ الكهربائي عالي الجهد خلال أنبوبة من الزجاج أو الكوارتز تحوي الغاز المراد تحليله.

### تحاليل اللهب Flame Photometry

تدرس طرق الانبعاث الذري للعناصر التي تتأثر بواسطة اللهب بصورة منفصلة عن تحاليل الإنبعاث الذري الأخرى. وقد وجد أن استعمال اللهب للإثارة مفيد في تحاليل الفلزات القلوية والفلزات القلوية الأرضية (alkali and alkaline earth elements) وعدد قليل من الفلزات الأخرى.

هذا وينبغي أن تكون درجة حرارة اللهب أعلى في الإنبعاث الذري منها في حالة الامتصاص الذري حيث أن الجزء الأكبر من الذرات المتبخرة ينبغي أن يكون في الحالة المثارة وليس في الحالة الذرية فقط. لكن الارتفاع الكبير في درجة الحرارة قد يسبب تحول بعض الذرات إلى أيونات. ويستعمل في تحاليل الإنبعاث الذري الموقد كامل الاستهلاك (total consumption burner) حيث تنفث العينة في اللهب إما بواسطة الغاز المحترق أو الغاز المساعد على الاحتراق دون مزج الغازات مسبقاً. واللهب الناتج يركز الإنبعاث في مساحة صغيرة جداً.

ويمكن استعمال الأستيلين المحروق بالأوكسجين إلى جانب أنواع اللهب الأخرى المستخدمة. وتتناسب شدة الشعاع المنبعث عند طول موجة مميزة لعنصر ما مع تركيز ذلك العنصر. ويجري تصحيح في البداية للإنبعاث الناتج عن اللهب وللضوء المشتت عند المنشور (back ground correction). وبالإمكان أن تسبب العناصر الأخرى الموجودة في العينة تداخلاً حيث أن كل عنصر يعطي طيفاً يغطي مجالاً واسعاً. بالإضافة إلى إمكانية وجود بعض التأثيرات المتبادلة للمكونات (specific interaction) التي ربما تزيد أو تنقص من شدة الشعاع المنبعث. ويمكن التغلب على هذه الصعوبة بإضافة كمية كبيرة من المادة التي تسبب التداخل قبل التحليل فمثلاً تحاليل المياه الطبيعية الحاوية على الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم والمغنيسيوم يتداخل في تحليل كل عنصر فيها وجود العناصر الثلاثة الأخرى ويغى هذا التأثير باستعمال منظم شدة الإشعاع (radiation buffer). فعند تقدير الصوديوم يضاف لـ 25 ميليلتر من محلول العينة والمحاليل القياسية للصوديوم 1 ميليلتر من محلول مشبع بكلوريد البوتاسيوم والكالسيوم والمغنيسيوم ثم تؤخذ القراءات والتغير البسيط في تركيز الأيونات المتداخلة يمكن إهماله بالمقارنة للكمية الكبيرة المضافة. وكذلك عند تقدير البوتاسيوم يضاف لـ 25 ميليلتر من العينة والمحاليل القياسية للبوتاسيوم 1 ميليلتر من محلول مشبع بكلوريد الصوديوم والكالسيوم والمغنيسيوم. وهكذا في حال تقدير الكالسيوم والمغنيسيوم. ويمكن بواسطة جهاز الإنبعاث بواسطة اللهب تقدير 1-2 جزء بالمليون من الصوديوم أو البوتاسيوم و3-4 جزء بالمليون من الكالسيوم والحساسية تكون أقل في حالة المغنيسيوم. كما يمكن إزالة تأثير التداخل بطريقة الإضافات القياسية (standard addition method).

هنالك العديد من التداخلات الكيميائية والفيزيائية التي تؤثر في عملية انبعاث بعض العناصر ومن هذه التداخلات :

#### 1- تأثير المذيبات العضوية على شدة الانبعاث :

تزداد شدة الانبعاث للعناصر في اللهب في حالة استخدام مذيبات عضوية بدل من المحاليل المائية وهذا يرجع إلى عدة أسباب:

أ- عند وصول الماء كمذيب إلى اللهب يقوم بتبريده إما المذيب العضوي فيكون التأثير قليل إن لم يرفع درجة حرارة اللهب.

ب- يزداد معدل دخول المحلول إلى اللهب باستخدام المذيب العضوي.

ت- تكون قطيرات المحلول العضوي اصغر من المحلول المائي وهذا يساعد في سرعة تبخرها.

#### 2- تأثير الامتصاص الذاتي:

عند حدوث عملية الإثارة لأي ذرة يتبعها عودة إلى الحالة المستقرة وتعرض في هذا الإثناء إلى تصادم مع ذرات من نفس العنصر ويحدث امتصاص لجزء من هذه الطاقة من قبل الذرات الموجودة في الحالة المستقرة.

### 3- تأثير التأين:

عند استخدام الأوكسجين كغاز مؤكسد مع احد الغازات لتوليد اللهب تكون الحرارة الناتجة كافية لتأين العناصر القلوية والقلوية الترابية مع قلة في عدد الذرات المتوفرة في اللهب وفي هذه الحالة يضاف عنصر آخر له قابلية اكبر للتأين وبذلك تزداد كثافة الالكترونات في اللهب. أي يقل تأين العنصر المراد دراسته .

### 4- تأثير الايونات السالبة:

يمكن قياس انبعاث طيف العناصر في حالة وجود الحوامض بتركيز 0.1 مولاري إما إذا زاد تركيز الحامض عن هذا الحد فيبدأ طيف الانبعاث بالنقصان وسبب ذلك هو سرعة تبلور ملح الفلز عند وصوله إلى اللهب ومن هذه الحوامض (الكبريتيك، الفسفوريك والنتريك).

### التحليل عن طريق قياس الجهد

تعتبر الطرائق الكهروكيميائية أحد الطرق المستخدمة في التحليل الكمي الآلي لتقدير المواد (عناصر أو مركبات)، حيث تعتمد على الصفة الكهربائية الفيزيائية للمواد و كذلك يمكن استخدامها في التحليل النوعي. إن الحسابات المستخدمة في هذا النوع من التحليل تعتمد على بعض المدلولات الفيزيائية والكيميائية مثل شدة التيار والجهد والمقاومة وفعالية – أو تركيز – المواد المراد تحليلها . إن دراسة التحليل بالطرائق الكهروكيميائية يتم ضمن عدة تقنيات نذكر منها :

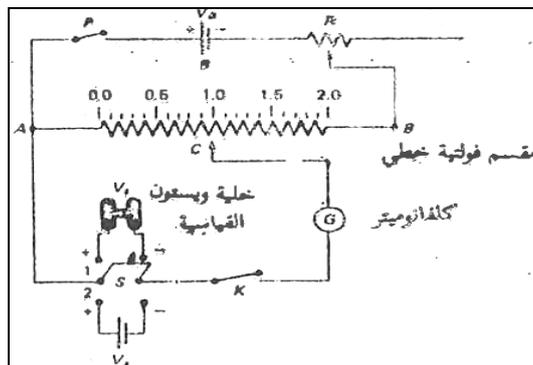
#### 1. المجهادية Potentiometry

2. الفولتامترية – وتشمل البولارغرافية والتسحيحات الأمبيرومترية Voltametry-PolargraphY & Amperometric titrations.

#### 3. الترسيب الكهربائي والكولومتری Electro deposition & Colometry

#### 4. قياسات التوصيلية Conductometry

إن جميع الطرق أعلاه تعتمد على صفة فيزيائية مشتركة وهي صفة الكهربائية الا ان لكل طريقة مميزات من ناحية الأسس الفيزيائية والتطبيقات التحليلية والتقنيات الآلية المستخدمة.



مخطط دائرة المجهاد المختبري

### الخلية الكهروكيميائية Electrochemical cell

عند غمر قطعة من فلز (سلك أو قضيب) في محلول لأيونات ذلك الفلز، سوف يحصل تفاعل ما بين قطعة الفلز و المحلول الأيوني، ينشأ عن هذا التفاعل مرور تيار كهربائي مؤدياً بدوره إلى حصول جهد كهربائي. إن هذا التفاعل يكون إما بميل ذرات الفلز إلى التحول إلى أيونات موجبة فتطلق اليكترونات أو تحول الأيونات الموجبة إلى ذرات مترسبة على تلك القطعة بأخذها الاليكترونات ومن خلال ذلك يحصل التيار والجهد.

أن هذا القطعة الفلزية هي ما يسمى بالقطب الكهربائي وهذا القطب مع محلول أيوناته يسمى نصف خلية، ولأجل التبسيط جعل مفهوم القطب و نصف الخلية مفهوم واحد.  
 في حالة ذوبان الفلز إلى محلول أيوناته يسمى هذا التفاعل تفاعل أكسدة و يسمى القطب الذي تحصل عنده عملية الأكسدة "أنود"



أما في حالة ترسب الايونات بهيئة ذرات فلزية صلبة على القطب يسمى هذا التفاعل تفاعل اختزال و يسمى القطب الذي تحصل عنده عملية الاختزال "كاثود"



من ذلك نستنتج أن تفاعلات الخلية الكهروكيميائية هي تفاعلات أكسدة واختزال وإن مجموع نصفي الخلية المبروتين بجهاز قياس فرق الجهد يسمى خلية كهروكيميائية .

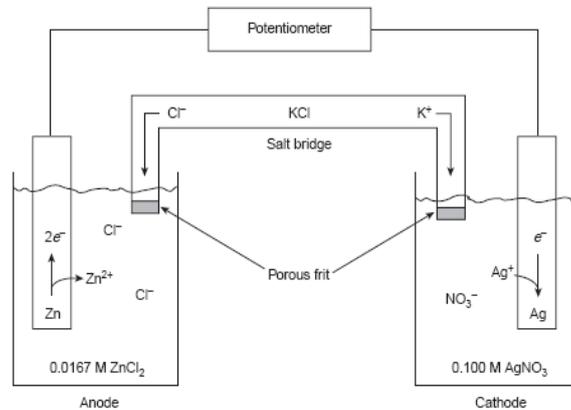
و الخلايا نوعين :

(1) الخلايا الكلفانية (الفولتائية): الخلايا التي تولد تيار كهربائي نتيجة حدوث تفاعلات الأكسدة والاختزال على الأقطاب بصورة تلقائية.

(2) الخلايا الأليكتروليتيّة: الخلايا التي لا تحدث فيها تفاعلات الأكسدة والاختزال على الأقطاب بصورة تلقائية بل تحتاج إلى تجهيزها بتيار كهربائي من مصدر خارجي لحدوث التفاعل على الأقطاب.

**خلايا بدون ملتحقيات سائل :** في هذه الخلايا يكون القطبين مغمورين في محلول أكثروليتي واحد، عندما لا يكون هناك تداخل بين عمل الأقطاب مما يؤثر على طبيعة عمل الخلية ونواتجها.

**خلايا بملتحقيات سائل :** عند حصول تداخل في عمل الأقطاب تفصل نصفي الخلية عن بعضهما و ربطهما بما يوصل التيار الكهربائي وإكمال الدائرة الكهربائية للخلية. يستخدم لهذا الغرض عادةً ما يسمى بالجسر الملحي، و يتكون من ملح اليكتروليتي مثل KCl مذاب في هلام الأكار الساخن ويصب في أنبوبة على شكل حرف U ثم يبرد ويصلب ويغمر كل طرف منه في نصف الخلية. إن فائدة الجسر الملحي هو عدم امتزاج المحلولين وكذلك إيصال التيار الكهربائي بين المحلولين، وأما المساوي فهو ظهور جهد إضافي (سالِب أو موجب) ناتج من التقاء الجسر الملحي بالمحلولين ويسمى (جهد التقاء السائل) ويرمز له E<sub>j</sub>.  
 و منشأ هذا الجهد : الانتشار غير المتساوي للأيونات على كل طرف من طرفي الجسر الملحي. ولأجل تقليله يستخدم عادةً جسر ملحي متكون من KCl حيث أن سرعة انتشار هذين الأيونين (K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>) بالاتجاهين متساوية تقريباً.



يجري انتقال الأيونات في المحلول عن طريق النفاذية في المحلول وعن طريق قوي التجاذب الكهروستاتيكي بين الأيونات والأقطاب.

يلزم لتلك العملية فرق جهد معين لا يصح أن يقل عنه، ويسمى فرق الجهد اللازم جهد التحلل  $U_z$ . فيجب أن يكون فرق الجهد مساوياً لجهد التحلل أو يزيد عنه لكي تسير العملية. وإذا كان فرق الجهد أقل من هذا الحد الأدنى اللازم لسير العملية فلا تتم العملية، ويصبح سطح كل قطب ملامس للمحلول غير موصل للكهرباء.

يمكن معرفة جهد التحلل لكل مادة من جهد الاختزال. كما نحصل من جهد الاختزال على معلومات إضافية مثل تحلل أقطاب فلز في حمض أو كيفية خفض جهد التحلل عن طريق اختيار قيمة  $pH$ -Wert في المحلول. عندما يكون في المحلول عدة كاتيونات قابلة للاختزال فنجد أن العملية تبدأ باختزال الكاتيونات التي لها جهداً موجباً في قائمة الجهود القياسية (سليبيتها أضعف). فنجد أنه في محلول مائي يحتوي على كلوريد الصوديوم نجد أنه يترسب على المهبط الهيدروجين وليس الصوديوم.

كذلك في وجود عدة أنواع من الأنيونات في المحلول وتكون قابلة للأكسدة، نجد أن الأكسدة تحدث أولاً لتلك الأنيونات التي تأتي في قائمة الجهود القياسية قريبة من الجهد صفر، أي التي تمتلك جهد اختزال موجب أضعف. عند تعديدها جهد التحلل تزداد شدة التيار بزيادة الجهد الموصول بالخلية. وطبقاً لقانون فاراداي تتناسب كمية المادة المترسبة من المحلول تناسباً طردياً مع كمية الشحنة المارة في الخلية (أي حاصل ضرب شدة التيار في الزمن). عملياً نحتاج إلى جهد أعلى لتسير عملية التحليل الكهربائي عن جهد الاختزال وذلك بسبب تخميد يحدث تلقائياً على سطح الأقطاب.

عند قطع التيار وانتهاء عملية التحليل الكهربائي يمكننا قياس دفعة تيار كهربائي بين القطبين في الاتجاه العكسي. هذا التيار الذي يمر لفترة قصيرة يحدث بسبب عملية عكسية في خلية التحليل، وهي تكوين خلية كلفانية. عندئذ لا يوجد تيار يعمل على تحليل المحلول وإنما ينشأ تياراً كهربائياً لمدة قصيرة، وتستخدم تلك الظاهرة لبناء وتشغيل خلية الوقود (حيث يتسبب تفاعل الهيدروجين والأكسجين في إنتاج طاقة كهربائية).

### جهد التفكك

جهد التحلل في الكيمياء الكهربائية هو فرق الجهد الكهربائي في خلية التحليل الكهربائي اللازم بين المصعد والمهبط لتسيير عملية التحليل الكهربائي عند هذا الجهد تبدأ عملية تحليل المحلول بواسطة قوي التجاذب بين الأقطاب من ناحية والأنيونات في المحلول والتي تكون في صورة كاتيونات وأنيونات.

قام "بلان" عام 1892 باختبار محاليلاً مختلفة المولية لأملح فلزات وتعيين الجهد الأدنى اللازم لترسيب الفلز (على القطب السالب). وقد شكلت نتائجها أساس ترتيب جهد اختزال المواد المختلفة.

يمكن حساب جهد الأقطاب بواسطة معادلة نرنست. وأحياناً تنشأ ما يسمى "الجهد الإضافي" التي لا بد من أخذها في الحسبان.

ويعتمد الجهد الإضافي على مادة القطبين، وعلى هيئة سطحه. تلك الخواص يجب تعيينها عملياً حيث لا توجد طريقة لحسابها حتى الآن.

### العلاقة الكمية " معادلة نيرنست "

إن معادلة نيرنست تربط بين الفعالية - التركيز - للأيون والجهد (ق.د.ك) الناتج من نصف الخلية المعنية بذلك الأيون، إذ يمكن قياس جهد نصف الخلية المعنية بالتحليل وربطها مع نصف خلية مرجعية ليكوّن خلية كلفانية كاملة.



للتفاعل الآتي

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[p]}{[R]}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[M^{+n}]}$$

حيث أن  $E$ : جهد القطب،  $E_0$ : جهد القطب القياسي،  $F$ : الفارادي 96500،  $R$ : ثابت الغازات العام  $8.3 \text{ J.K}^{-1}$ ،  $T$ : درجة الحرارة المطلقة  $K$ ،  $n$ : عدد الاليكترونات .  
عند درجة حرارة الغرفة و بتحويل  $\ln$  إلى  $\log$  وتعويض باقي الثوابت يمكن إعادة المعادلة كما يأتي :

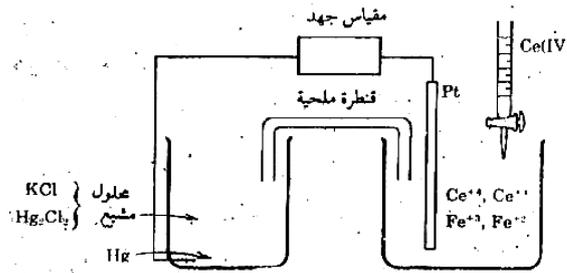
$$E = E^0 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{1}{[M^{+n}]}$$

أما جهد الخلية " ق. د. ك " يحسب من المعادلة الآتية :

$$\text{"e.m.f"} \quad E_{\text{cell}} = E_{\text{cathod}} - E_{\text{anod}}$$

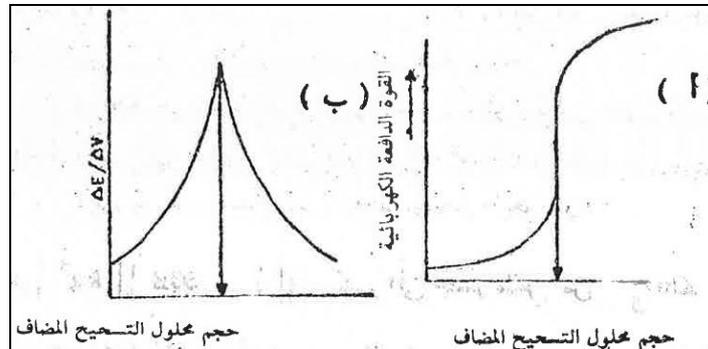
### التسحيحات الفوتومترية

يتم في التسحيح الفوتومتري قياس امتصاص المحلول بعد كل إضافة للساحوح (Titrant)، ثم رسم قيم الامتصاص مقابل حجم الساحوح المضاف. وبعد ذلك يستدل على حجم الساحوح اللازم للوصول إلى نقطة انتهاء التفاعل من منحنى التسحيح. إن هذه النقطة هي نتيجة للتغير في تركيز المادة المتفاعلة أو الساحوح أو ناتج التفاعل، والتي بطبيعة الحال يجب أن يكون احدها على الأقل ماص للإشعاع عند الطول الموجي الذي يجري عنده التسحيح.



مخطط لجهاز تسحيح جهدي

إن منحنى التسحيح الفوتومتري عبارة عن رسم بياني للامتصاص المصحح كدالة لحجم الساحوح، وباختيار الشروط الملائمة للتسحيح فإن المنحنى سيتألف من جزئين لخطين مستقيمين ذوي ميل مختلف يظهر المستقيم الأول عند مطلع التسحيح ويظهر الآخر بعد نقطة التكافؤ، أما نقطة انتهاء التفاعل فتؤخذ عند تقاطع امتداد المستقيمين. و الشكل أدناه يوضح بعض الأنواع النموذجية لمنحنيات التسحيح الضوئي.



منحنى معايرة في التسحيحات الجهدية

تستعمل الدلائل العضوية عادةً للتنبؤ عن نقطة التكافؤ للتفاعلات الكيميائية إلا أن معرفتها في هذا النوع من التسحيحات يعتمد على التغير المفاجئ للجهد عند قياسه أثناء التسحيح و بهذا يمكن الاستغناء عن الدلائل. لقد أمكن استخدام التسحيحات الجهدية في التسحيحات الحامضية-القاعدية والترسيبية والتأكسد والاختزال، وتكوين المعقدات والتسحيحات باستخدام أقطاب الانتقاء الأيوني إذ يتم تعيين نقطة التكافؤ برسم قيمة الفولتية للخلية الكلفانية مقابل حجم الساحوح.

## منحني المعايرة في القياسات الجهدية

في اغلب الطرق التحليلية لا بد من بناء منحني معايرة قياسي لأجل اختزال الأخطاء الناجمة عن الأشخاص العاملين أو عدم الدقة في تحضير المحاليل و نحوها من الأخطاء.

منحني المعايرة في القياسات الجهدية غالباً ما يكون بين الجهد واللوغارتم الموجب أو السالب- حسب نوع المادة المعنية - لتركيز المادة المعنية بالتحليل. و قليلاً ما يكون بين الجهد و التركيز و ذلك بسبب العلاقة غير الخطية بينهما، وخطيتها بين الجهد و  $(\pm)$  اللوغارتم للأيون المعني.

يبنى منحني المعايرة بإيجاد الجهود لمحاليل قياسية، فمنحني المعايرة للحامض يُبنى من قياس الجهود لمحاليل قياسية منظمة (Buffer) ورسم العلاقة بين الجهد و الدالة الحامضية.

### ❖ مميزات المعايرات الجهدية :

1. تستخدم في التراكيز المخففة او الملونة. وهي دقيقة لقياس تغير الجهد لتحديد نقطة التكافؤ
2. يستخدم أنواع كثيرة من الأقطاب باختلاف انواع المعايرات ثم يوصل قطب الدليل وقطب المرجع بقياس الجهد او PH meter ويرسم علاقة بين الجهد المقاس أثناء المعايرات الجهدية وحجم المحلول القياسي المضاف يمكن تحديد نقطة التكافؤ بدقة.
3. اكثر دقه
4. تقدر المواد التي لا يستجيب لها القطب الانتقائي

### عيوبها

1. تحتاج الى وقت طويل
2. صعوبة تحضير المواد القياسية و تقديرها

### الأقطاب الانتقائية

تتضمن التسخيحات باستخدام أقطاب الانتقاء استخدام قطب انتقائي لأيون موجب أو سالب ويعتمد التسحيح على تقدير الأيون المعين بصورة مباشرة او غير مباشرة أما القطب المرجعي فغالباً ما يستخدم قطب الكالوميل المشبع SCE . يتم قياس جهد الخلية بواسطة مقياس الجهد و يقدر بقياس جهد الخلية ومقارنته مع بطارية قياسية معلومة الجهد. وهي الاقطاب التي تستجيب لأيون معين بصورة مختارة في وجود ايونات اخرى. الأيون الاولي : هو الايون الذي صنع القطب من اجل تعيينه .

الأيونات المتداخلة : هي الايونات التي تؤثر على التعيين.

التكوين العام لـ الأقطاب المرجعية :

- غشاء مختار

- محلول قياسي داخلي به قطب قياسي داخلي متصل بسلك الى مقياس الجهد

و من خواص الأقطاب الإنتقائية انها تستجيب لفعالية الأيون و نشاطه و ليس على التركيز



### الأقطاب الزجاجية الإنتقائية

القطب الزجاجي Glass electrode : عبارة عن قطب كهربائي حسّاس للأيونات

يستخدم في المختبرات كثيرا بدلا من قطب قياسي للهيدروجين وهو يستخدم معا محاليل معروفة قيمة pH لها، أي يجب معايرتها. ويعتمد الجهد الكهربائي الذي يظهر على القطب على فاعلية أيونات الهيدروجين طبقا لمعادلة نرنست.

يلزم في العادة قطبان لقياس pH، أحدهما قطب مرجعي والآخر القطب الزجاجي.



## القطب الزجاجي المزوج

يتكون هذا النوع من أنبوب رفيع داخلي موجود في أنبوب خارجي. يعمل الأنبوب الخارجي كقطب مرجعي (قطب كلوريد الفضة) ويحتوي على سلك من الفضة ومحلول كلوريد الفضة ومحلول كلوريد البوتاسيوم. كما يوجد داخل الأنبوب الداخلي سلك آخر من الفضة، ومحلول كلوريد الفضة ومحلول كلوريد البوتاسيوم وتحتوي علاوة على ذلك على محلول منظم من الفوسفات. يتصل الأنبوب الداخلي المحلول المراد قياسه عن طريق غشاء زجاجي، ويتصل الأنبوب الخارجي أيضا بسداد مسامي من السيراميك. ويتكون من السلسلة التالية الكهروكيميائية:

Glass electrode || Reference Solution || Test Solution || Glass electrode

Ag(s) | AgCl(s) | KCl(aq) ||  $1 \times 10^{-7} M H^+$  solution || glass membrane || Test Solution || ceramic junction || KCl(aq) | AgCl(s) | Ag(s)

ويظهر الجهد المقاس على القطب بالطريقة التالية:

يتصل القطب المرجعي عن طريق سداد سيراميكي مسامي اتصالا كهربائيا مع المحلول المراد قياسه حيث يمنع السداد تبادل مادي بين القطب والمحلول فلا يتغير جهده. توجد في القضيب قطب القياس منغمسا في محلول منظم من الفوسفات مضبوط على قيمة  $pH=7$  وهو متصل عن طريق غشاء زجاجي رقيق جدا (50 مايكرومتر) مع المحلول المراد قياسه، وعليه يظهر جهد قياس  $pH$  المستخدم.

توجد أيونات الصوديوم والليثيوم في الغشاء الزجاجي في حالة حرية للحركة، أما البروتونات (أيونات الهيدروجين) فلا تنفذ في الغشاء. ومع ذلك يمكن لأيونات الهيدروجين شغل أماكن في بلورات السليكات الزجاجية عند ملامستها مع المحلول المائي. فعندما يكون قيمة  $pH$  منخفضة تشغل أيونات الهيدروجين الأماكن البلورية في الغشاء الزجاجي وتنزاح أيونات الليثيوم والصوديوم منها ونظرا لحرية حركة أيونات الهيدروجين في الغشاء الزجاجي فإنها تنزاح إلى السطح الداخلي لها وبذلك ينشأ الجهد المقاس. وعندما تكون قيمة  $pH$  عالية يكثر تركيز أيونات الهيدروجين في الأنبوب الداخلي، وتسير العملية في الاتجاه الآخر، ويظهر الجهد بإشارة مخالفة.

### الاستخدامات

لا يصح تخزين القطب الزجاجي جافا أو يترك لمدة طويلة في الماء. ويتم تخزينه بطريقة صحيحة عن طريق وضعه في محلول كلوريد البوتاسيوم بتركيز  $M.3$ ، يستخدم لقياس  $pH$  في المختبرات، قياس  $pH$  المتواصل لمراقبة العمليات الصناعية، مثل الصناعات الكيماوية، والتقنية البيولوجية في تجهيز ماء الشرب وتوزيعه، في الصناعات الغذائية، وفي إنتاج المشروبات، في معايرة الحوامض والقواعد،

### الأقطاب الصلبة الانتقائية:

- قطب  $LaF_3$  الانتقائي

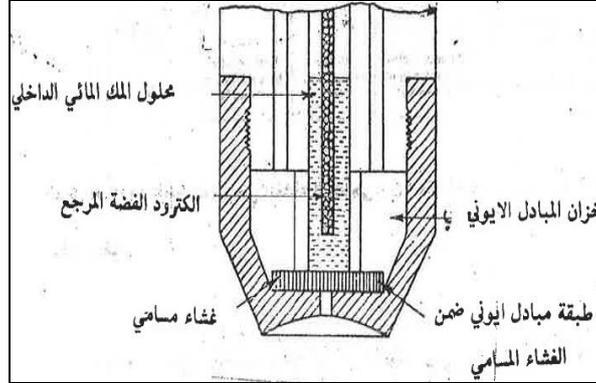
- الأقطاب البلورية المصنوعة من  $Ag_2S$ ,  $AgI$ ,  $AgBr$ ,  $AgCl$ ,  $CuS$  أو مخلوط  $AgCl$  مع  $Ag_2S$

### الأقطاب السائلة الانتقائية:

مثلاً: لو اردنا تقدير ايون الكالسيوم نستخدم مبادل ايوني خاص لـ  $Ca^{+2}$  وعند غمسه في تركيز مجهول من  $Ca^{+2}$  ينشأ فرق جهد على الغشاء وذلك بانتقال ايونات الكالسيوم من التركيز العالي الى المنخفض. يمكن عمل غشاء انتقائي من أي مادة لها القدرة على جذب الأيون بشكل انتقائي .

### الأقطاب الغازية الانتقائية:

عند تقدير غاز  $SO_2$  المذاب في الماء، تنفذ من الغشاء المنفذ حيث يتحد مع  $H_2O$  وتعطي  $HSO_3, H^+$  و يقاس تركيز  $H^+$  بواسطة القطب الزجاجي. وقد امكن تقدير  $SO_2$  في الهواء عبر تمرير غاز في محلول يمتص الغاز ثم يؤخذ جزء من المحلول و يحلل بإضافة كمية من الحمض ليحرر  $SO_2$ .



تركيب القطب ذو الغشاء السائل

## ملاحظات على الأقطاب الإنتقائية وخواصها

1. معظم الأقطاب الإنتقالية لها مقاومة عالية مما يتطلب مقياس الرقم الهيدروجيني لقياس الجهد.
2. تعطى هذه الأقطاب علاقة خطية عبر مجال واسع من التركيز.
3. يمكن إستخدامها في المحاليل الملونه والعكرة ولهذا تمتاز عن الطرق الطيفية.
4. يجب نقع الغشاء في محلول يكون القطب حساس له قبل استخدامه.
5. جميع الأقطاب الإنتقائية تتطلب معايرة من وقت لآخر.
6. يمكن معايرة الجهد المقاس ليعطي التركيز مباشرة على المؤشر.
7. تعتمد الأقطاب الإنتقائية على التركيز الفعال وليس على التركيز المولاري.

ففي الأقطاب الإنتقائية الأيون تكون معادلة نيرنست كالاتي :

1- في حالة قياس الجهد لأيون موجب :

$$E_{cell} = K - \frac{0.0591}{n} pX$$

حيث أن : X : تركيز الأيون الموجب

K : ثابت يحوي جميع الثوابت

2- في حالة قياس الجهد لأيون سالب :

$$E_{cell} = K + \frac{0.0591}{n} pA$$

حيث أن : A : تركيز الأيون السالب. إلا أن القيمة 0.0591 تمثل الاستجابة النيرنستية النظرية فقد تتغير هذه القيمة في كثير من الأحيان لذا نستخرج قيمتها من منحني المعايرة القياسي، كذلك نستخرج قيمة K .

لذا تعاد كتابة المعادلات أعلاه كالاتي :

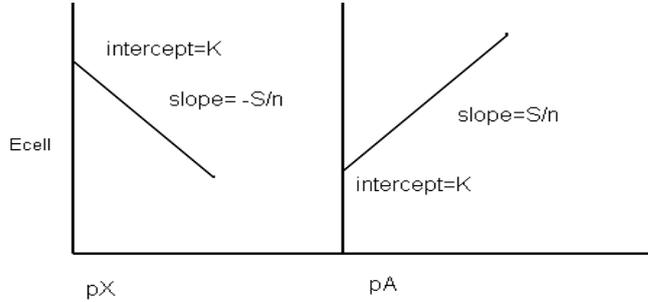
$$E_{cell} = K - \frac{S}{n} pX$$

$$E_{cell} = K + \frac{S}{n} pA$$

حيث S : الميل النيرنستي

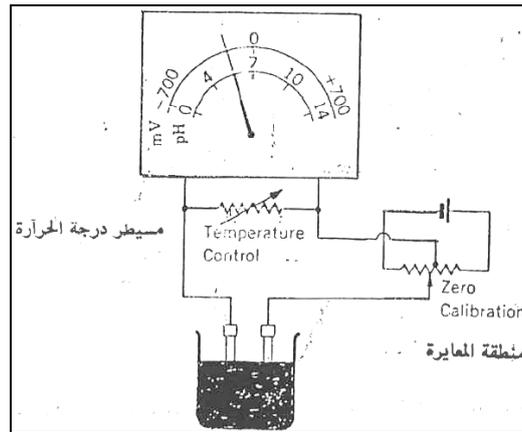
### ❖ مميزات الطرق الجهدية المباشرة

برسم علاقة خطية بين لوغاريتم التركيز وجهد الخلية، ثم نحصل على منحني قياس لتقدير العينة ومن هذا المنحنى يمكن تعيين تركيز أي محلول مجهول بمعرفة جهده. وهي سهلة وسريعة ولكنها أقل دقة من المعايير الجهدية.



### مقياس الأس الهيدروجيني (pH meter)

هي أداة تستعمل لقياس الأس الهيدروجيني (درجة الحموضة أو القاعدية) لسائل معين. عادة ما يتكون من قطب خاص (قطب زجاجي) متصل بمقياس إلكتروني يقيس ويعرض رقم الأس الهيدروجيني.



دائرة مقياس pH

القطب يقيس الأس الهيدروجيني تبعاً لنشاط الأيونات الهيدروجينية المحيطة بالبصيلة الزجاجية (bulb) ذات الجدار الرقيق. هذه البصيلة موجودة على طرف القطب. ينتج القطب فرق صغير (حوالي 0.06 فولت لكل وحدة من الأس الهيدروجيني). هذا الفرق يتم قياسه وعرضه على شاشة الجهاز كوحدة للأس الهيدروجيني. ينحصر دور المقياس في مقياس الجهد الكهربائي، غير أنه يعرض القياسات كوحدة للأس الهيدروجيني بدلاً من وحدات الفولت. مع ملاحظة أن الأس الهيدروجيني للمحاليل المنظمة صالحة فقط عند درجة الحرارة 25 درجة مئوية. عند قياس pH لمحلول يكون (7) للمحلول المتعادل مثل الماء وأقل من (7) للمحاليل الحامضية وأكثر من (7) للمحاليل القاعدية وان قيمة pH العددية تقل بزيادة حموضة المحلول اي زيادة تركيز  $H^+$  وتزداد بزيادة قاعدية المحلول اي بزيادة تركيز  $OH^-$  درجة الحموضة (تسمى أحياناً الأس الهيدروجيني) هي سالب لوغاريتم العشري لتركيز أيون الهيدروجين في محلول ما ويشير الى درجة حموضة ذلك المحلول ، ويمكن قياسه عن طريق مؤشر الأس الهيدروجيني. يستخدم القانون اللوغاريتمي لتحديد قيمة pH بدون وحدات:

$$pH = -\log [H^+]$$

$$pH = \frac{E_{cell} - 0.246}{0.0591} \quad \text{at } 25^\circ C$$



## معايرة الجهاز واستعماله

تتمّ المعايرة عن طريق على الأقلّ محلولين منظّمين ولكن من الأفضل استعمال ثلاث محاليل منظّمة. يحتاج الجهاز المعايرة تقريبا عند كلّ استعمال. هناك بعض الأجهزة الحديثة الصّنع التي يمكن أن تحتفظ بالمعايرة لمدة شهر. المحلول المعياري المنظّم والنّمودجي يملك أسا هيدروجينيا متعادلا (pH 7). يتمّ اختيار المحلول المنظّم الثّاني تبعا لمجال الأسّ الهيدروجيني الذي سنتّم فيه القياسات. في معظم الأحيان، الأسّ الهيدروجيني 10 للمحاليل القاعدية و 4 للمحاليل الحمضية. تتعدّد هذه الأنواع من البسيطة والرّخيصة الثّمّن والتي تشبه في شكلها القلم إلى الأجهزة المركّبة المعقّدة والباهظة الثّمّن والتي يتمّ إيصالها بأجهزة الحاسوب.