مفردات منهج الكيمياء التحليلية (النظري) للمرحلة الاولى-قسم علوم الحياة-كلية التربية للعلوم الصرفة

1- مبادئ التحليل الحجمي وطرق التعبير عن التركيز والاوزان المكافئة

2- تفاعلات التعادل بأنواعها وكيفية استخدامها في التحليل الحجمي ومنحنيات التسحيح والدلائل، تسحيحات الترسيب نظريتها واستخدامها ومنحنيات التسحيح والدلائل المستخدمة، تسحيحات تكوين معقدات ، تسحيحات التأكسد والاختزال

3- 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

4- 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

5- التحليل باستخدام الانبعاث الذري والامتصاص الذري المبادئ الاساسية الاجهزة الالية تطبيقات تحليلية

6- التحليل عن طريق قياس الجهد المبادئ الاساسية الاجهزة الالية pH meter والتطبيقات التحليلية

الكيمياء التحليلية Analytical chemistry

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

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 :
الدورق الحجمي، الماصة، 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.

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

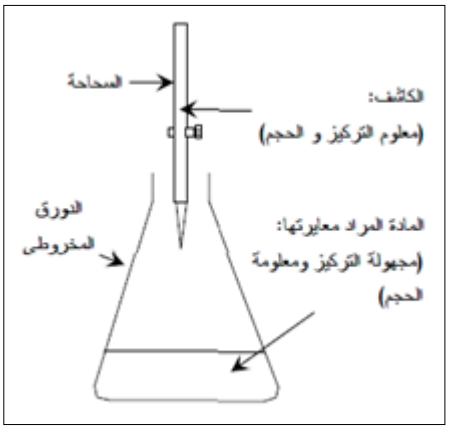
1- سرعة في انجاز التحاليل
2- دقة عالية في النتائج
3- اكثر اقتصادية

مبادئ التحليل الحجمي

في بعض الأحيان يستعاض عن مصطلح التحليل الحجمي بمصطلح التحليل التسحيحي ولكن التحليل الحجمي هو الأكثر شمولا لأنه يتضمن تحليل الغازات.

عملية التسحيح

وهي عملية إضافة ((المحلول القياسي ذو حجم معين حيث يتفاعل كميا مع حجم معين من المحلول المجهول ، ومن ثم يحسب تركيز المحلول المجهول بدقة ،تجري هذه العملية بالإضافة التدريجية للمحلول القياسي من حاويه على شكل أنبوبة 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 تقديرهُ



نقطة التكافؤ: وهي النقطة التي يتساوى فيها كمية المادة المضافة من المحلول المعياري (القياسي) مع كمية المادة المراد تحليلها. هذه النقطة يصعب تحديدها بالطرق التقليدية لأنها لا تحتوي على تغير فيزيائي "مثل تغير اللون" قد يلاحظه المحلل.

نقطة نهاية التفاعل :هي نقطة في المعايرة تأتي مباشرة بعد نقطة التكافؤ وينتهي عندها التفاعل 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.. يمكن تمييزها 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 تساعد في ذلك تدعى الدلائل .

الشروط الواجب توفرها فـــــــي عمليات التحليل الحجمي بطريقة التسحيح

1-يجب أن يكون التفاعل بسيط ويمكن التعبير عنه بمعادلة كيميائية موزونة تمثل تفاعل المكون المراد تقديره كميا مع الكاشف القياسي .
2-أن يكون التفاعل غير عكسي (يسير باتجاه واحد فقط).
3-يجب أن يحدث التفاعل من الناحية العملية بشكل أني ((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

.**المحلول القياسي :** وهو ذلك المحلول ذو التركيز المعلوم بدقة ، كما يُعرف بأنه المحلول الذي يحوي حجم معين منه على كمية محددة ومعلومة من الكاشـــــف ((عدد غرامات مكافئة أو عدد مولات أو عدد ملغرامات ..... 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 المذيـــــــــب (الماء المقطر عادة).

المحلول القياسي الثانوي: وهو المحلول الذي يتم الحصول عليه عن طريق عملية المُعايرة التي يتم بواسطتها تعيين تركيز المحلول بشكل مضبوط عن طريق القياس الدقيق للحجم المستهلك منه والذي يتفاعل كميا مع كمّية معلومة من مادة قياســـية.

الشروط الواجب توفرها في المواد القياسّية

1- يجب أن تكون ذات نقاوة عالية .
2-يجب أن لا تتفاعل أو تمتص مكونات الهواء الجوي ((الرطوبة أو الأوكسجين أو CO_2)) ولا تتأثر بالضـــوء .
3-يُفضّل أن يكون لها كتلة مُكافئه 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 .

أنواع المعايرات المستخدمة في التحليل الحجمي

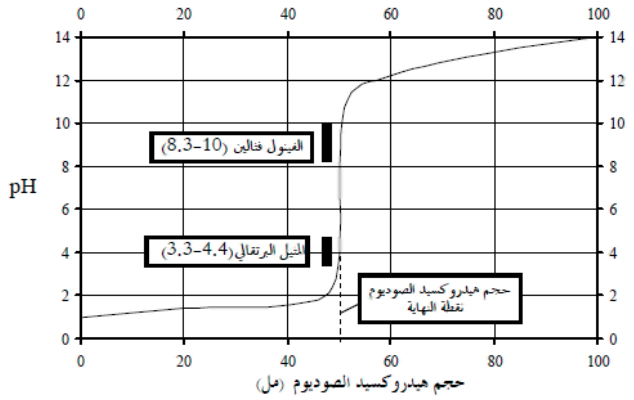
تنقسم التفاعلات الكيميائية المستخدمة في التحليل الحجمي إلى قسمين:
١- معايرات لا يصاحبها تغير في الحالة التأكسدية للمواد المتفاعلة وتنقسم إلى ثلاثة أنواع:

أ- **معايرات التعادل Neutralization Titrations** وهي التفاعلات التي تتضمن اتحاد 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.

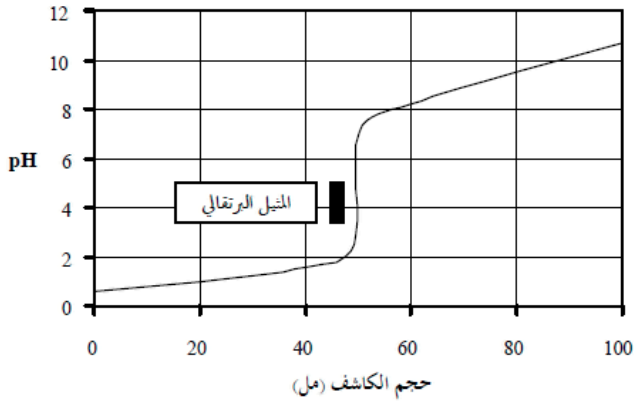
منحنيات معايرات الحوامض والقواعد

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.

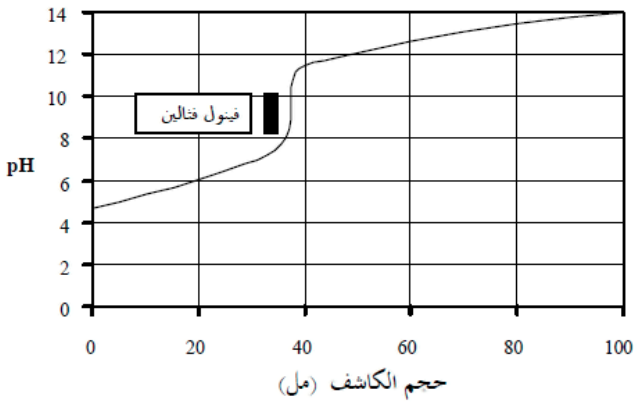
منحني معايرة حامض قوي مع قاعدة قوية



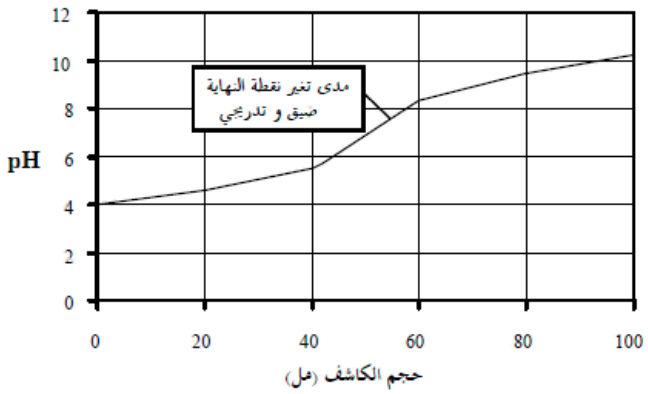
منحني معايرة حامض قوي مع قاعدة ضعيفة



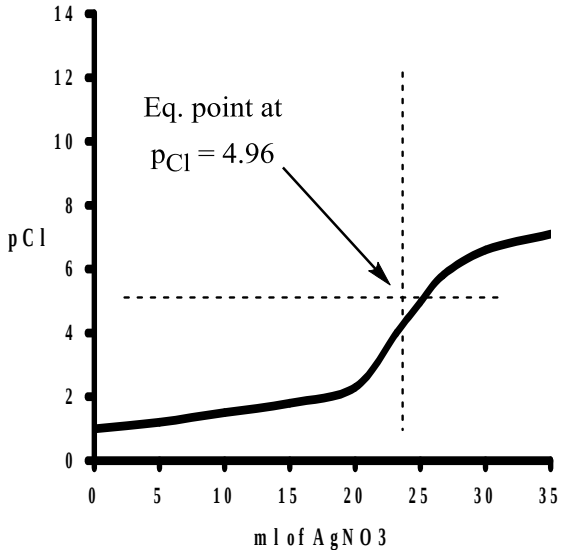
منحني معايرة حامض ضعيف مع قاعدة قوية



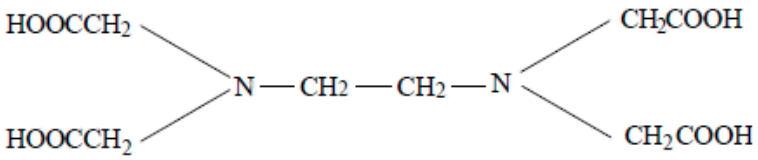
منحني معايرة حامض ضعيف مع قاعدة ضعيفة



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 المعقدات (المتراكبات) Titrations Complexometric في هذه المعايرات يتحد الكاشف الذي غالباً ما يكون عامل تعقيد مخلبي (كلابي 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 الإرتباط بأيون الفلز بأكثر من رابطة. ومن الأمثلة على الكواشف المخلبية 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 والإختزال بين العاملين كبيراً كلما كان التفاعل تاماً وبالتالي كلما كانت المعايرة أكثر نجاحاً.

حسابات التحليل الحجمي وطرائق التعبير عن تراكيز المواد

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

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

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

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

5- **النسبة المئوية الوزنية W%:** نسبة وزن المذاب الى وزن المحلول (المذاب + المذيب)

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

6- **النسبة المئوية الحجمية (V%)** : نسبة حجم المذاب الى حجم المحلول (المذاب + المذيب)

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

7- **جزء لكل ألف جزء (ppt)** : غرام واحد من المذاب لكل لتر من المحلول .

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

8- **الجزء لكل مليون جزء (ppm)** : ملي غرام واحد من المذاب لكل لتر من المحلول

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

9- **جزء لكل بليون جزء (ppb)** : مايكرو غرام واحد من المذاب لكل لتر من المحلول

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

تحضير المحاليل الكيميائية

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:

$$M = \frac{Sp.gr \times \% \times 1000}{M.wt}$$

$$N = \frac{Sp.gr \times \% \times 1000}{eq.wt}$$

$$F = \frac{Sp.gr \times \% \times 1000}{f.wt}$$

3- قانون التخفيف:

$$N_1V_1 = N_2V_2$$
$$M_1V_1 = M_2V_2$$
$$C_1V_1 = C_2V_2$$

- ✧ عدد المولات = التركيز المولاري (M) × حجم المحلول باللتر
- ✧ عدد المليمولات = التركيز المولاري (M) × حجم المحلول بالملليلتر
- ✧ الوزن بالغرام= عدد المولات × الوزن الجزيئي
- ✧ الوزن بالغرام = التركيز المولاري (M) × حجم المحلول باللتر × الوزن الجزيئي
- ✧ الوزن بالملغرام = عدد المليمولات × الوزن الجزيئي

- الوزن بالملغرام = التركيز المولاري (M) × حجم المحلول بالمليلتر × الوزن الجزيئي
- الكمية بالمكافئ (عدد المكافئات) = الكمية بالمول للمركب × تكافؤ الجزء المشترك في التفاعل
- التركيز العياري = التركيز المولاري × تكافؤ الجزء المشترك في التفاعل

حساب الأوزان المكافئة

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

أولاً :الوزن المكافئ في تفاعلات التعادل

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

الوزن المكافئ للحامض = الوزن الجزيئي لهذا الحامض / قاعديته

قاعدية الحامض هي عبارة عن عدد أيونات الهيدروجين القابلة للإحلال أمثلة

$$HCl \rightarrow H^{+} + Cl^{-}$$

$$H_2SO_4 \rightarrow 2H^{+} + SO_4^{-2}$$

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.

$$NaOH \rightarrow Na^{+} + OH^{-}$$

$$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{++} + 2OH^{-}$$

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

أمثلة :عند حساب الوزن الوزن المكافئ لكربونات الصوديوم لابد من الإشارة للتفاعل الذي تدخل فيه فمثلاً في التفاعل التالي

$Na_2CO_3 + HCl \rightarrow NaHCO_3 + NaCl$:الوزن المكافئ = الوزن الجزيئي

بينما في التفاعل التالي $Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2$:الوزن المكافئ = الوزن الجزيئي / 2

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 $Ag^{+} + Cl^{-} \rightarrow AgCl$:

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 $BaCl_2 + 2Ag^{+} \rightarrow 2AgCl + Ba^{2+}$:فيكون الوزن المكافئ لكلوريد الباريوم = الوزن الجزيئي / 2 كما يتفاعل ثلاث مكافئات من أيونات الفضة مع وزن جزيئي واحد من كلوريد البزموث $BiCl_3 + 3Ag \rightarrow 3AgCl + Bi^{3+}$ ويكون الوزن المكافئ لكلوريد البزموث = 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 $2CN^{-} + Ag^{+} \leftrightarrow [Ag(CN)_2]^{-}$ ويتضح من هذه المعادلة أن:

واحد أيون غرام من الفضة يكافئ 2 أيون غرام من السيانيد وبهذا يكون المكافئ لسيانيد البوتاسيوم = وزنه الجزيئي / 2

أما في تفاعل آخر لأيونات السيانيد والفضة فيتفاعل 2 أيون غرام من الفضة مع 2 أيون غرام من السيانيد .
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 .

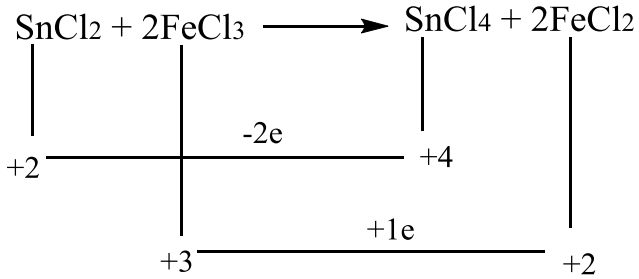
رابعاً: الوزن المكافئ في تفاعلات الأكسدة والإختزال

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 × عدد الذرات التي شملها التغيير)

أمثلة:

$$MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

التغيير في رقم الأكسدة 5 = 2 – 7 وعدد الذرات التي شملها التغيير = 1 الوزن المكافئ لبرمنغنات البوتاسيوم في الوسط الحامضي = الوزن الجزيئي / 5 × 1



$$\text{Eq. w of } SnCl_2 = \frac{SnCl_2}{2}$$

$$\text{Eq. w of } FeCl_3 = \frac{FeCl_3}{1}$$

$$\text{للملح في حالته الاعتيادية} = \frac{FeCl_3}{3}$$

أمثلة واجب:

1) خفف 12.5 مل من محلول ما الى 500 مل وكانت مولارية هذا المحلول هو 0.125 ماهي مولارية المحلول الاصلي ؟
2) ماعيارية محلول حجمه 500 مل من هيدروكسيد الصوديوم يحتوي 20 غم من القاعدة ؟
3) احسب النسبة الوزنية لمحلول حضر باذابة 5غم من نترات الفضة في 100مل من الماء علما ان كثافة الماء تساوي 1غم/سم^3؟
4) اذا كانت نسبة الوزن الى الحجم لمحلول الكلوكوز مساوية 5% فما عدد غرامات الكلوكوز المذابة منه في لتر ؟
5) ماعيارية حامض الهيدروكلوريك الذي يحتوي اللتر من محلوله على 37.413 غم من غاز كلوريد الهيدروجين ؟
6) محلول يحتوي 3.30 غم من (M. Wt. = 286) $Na_2CO_3.10H_20$ في 15 مل ماهي عيارية ومولارية المحلول؟
7) حضر محلولا قياسيا لنترات الفضة وزنه الفورمالي 169 غم / مول باذابة 24.15 غم من المادة الصلبة النقية في لترين من المحلول . مالتركيز العياري لهذا المحلول ؟

أدلة التعادل

تعرف أدلة التعادل بأنها عبارة عن مركبات عضوية ضعيفة التأين تسلك في المحلول سلوك الحوامض أو القواعد وتعتمد ألوانها على الرقم الهيدروجيني للمحلول ويعتمد هذا التغير على ثابت التأين للدليل
وتنقسم الأدلة إلى:

1- البسيط Simple Indicator 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

2- المستور Screened Indicator هو عبارة عن دليل بسيط مضافاً إليه صبغة ما تجعل التغير 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 .

3- المختلط Mixed Indicator 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 .

4- العام Universal Indicator ويتكون الدليل العام من عدة أدلة بنسب معينة ويستخدم في مدى واسع من الرقم الهيدروجيني ، ولا يستخدم هذا النوع من الأدلة في المعايرات 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:

$$: HIn \leftrightarrow H^+ + In$$

$$\& \ InOH \leftrightarrow In^+ + OH^-$$

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 التغير في لون الدليل يكون نتيجة لتغير في تركيب جزيئاته وإعادة ترتيب الروابط بين الذرات في جزئ 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 المعايرة ولذلك يتوقف اختيار الدليل المناسب حسب التفاعل.

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

مبادئ التحليل الوزني

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

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

وتتضمن الطريقة الوزنية الخطوات التالية :-

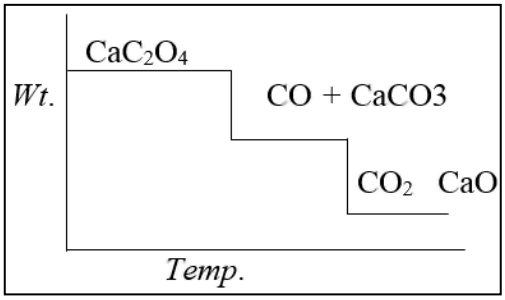
1- وزن العينة المراد تقدير المكون (المحلل) لها.
2- اضافة العامل المرسب لترسيب المادة المحللة في ظروف الترسيب الفضلى.
3- فصل الراسب عن الراشح بطريقة الترشيح بعد التأكد من تمام الترسيب.
4- غسل الراسب بمحلول غسل مناسب.
5- التخلص من ورقة الترشيح (نوع عديمة الرماد) عن طريق الحرق.
6- وزن الراسب المستحصل بعد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



$$CaC_2O_4 \rightleftharpoons CaCO_3 + CO \xrightarrow{\text{استمرار الحرارة}} CaO + CO_2$$

يمكن تشبيه التفاعل بعلاقة بيانية ما بين الوزن ودرجة الحرارة

ب- امتصاص النواتج الغازية

تعتمد هذه الطريقة على امتصاص النواتج الغازية نتيجة لانحلال مادة محللة حرارياً من خلال مقارنة المادة الماصة للنواتج الغازية قبل وبعد الامتصاص يعرف وزن المادة الممتصة.

مثال: - عند تسخين بيكاربونات الصوديوم في 27 ^{o}م نحصل على كاربونات الصوديوم ونواتج غازية من الماء و CO_2 كما في المعادلة: -

$$2NaHCO_3 \xrightarrow{27\,^{\circ}C} Na_2CO_3 + H_2O + CO2$$

صلب صلب

$$115\,^{o}C \rightarrow Na_2O + CO_2$$

يمرر هذا المزيج الناتج من التحلل على انبوبة جافة وموزونة بدقة تحتوي على $Mg(ClO_4)_2$ بلكلورات المغنيسيوم اللامائية التي تمتص الماء ثم على انبوبة جافة وموزونة بدقة تحتوي على السكارت *Scart* وهي عبارة عن الياف من الاسبست مشبعة بهيدروكسيد الصوديوم والتي تمتص CO_2 .

2- طرائق العزل *Isolation methods*

في هذه الطريقة تعزل مكونة معينة من المادة المحللة في حالة حرة ونقية ترشح وتغسل وتحرق ثم تبرد وتوزن بميزان حساس.

مثال: - عند تعيين الذهب في سبيكة مليئة بالنحاس تذوب السبيكة اولاً بالماء الملكي وتختزل ايونات الذهب الى عنصر الذهب الذي يترسب من المحلول. يرشح المحلول بفعل الراسب "الذهب" ثم يحرق في بودقة خزفية داخل فرن حراري يبرد ثم يوزن.

$$\text{النسبة المئوية للذهب في السبيكة} = \frac{\text{وزن الذهب}}{\text{وزن السبيكة}} \times 100$$

وقد تتضمن طرائق العزل الكهربائي كما في المثال اعلاه حيث يترسب الفلز على سطح قطب موزون سلفاً ومن الفرق بين الوزنين يمكن معرفة وزن الفلز المترسب.

3- الطرائق الترسيبية الوزنية *Gravimetric precepitation method*

وتتضمن هذه الطريقة اجراء التفاعل بين العامل المرسب والمادة المحللة يؤدي الى تكوين راسب له صيغة كيميائية معروفة وكمية الراسب قابلة للوزن وله صفات خاصة.

وهناك نوعان من طرائق الترسيب:

اولاً - طرائق الترسيب التي تعتمد على التفاعلات الكهروكيميائية

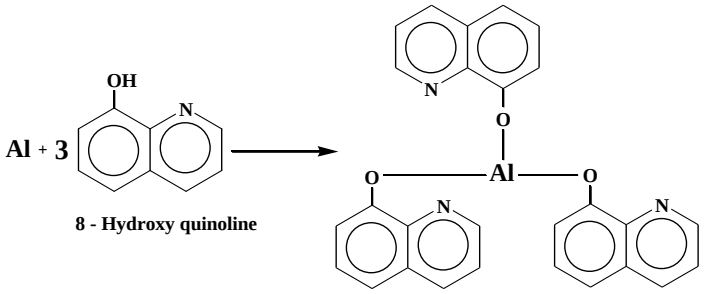
حيث يتم فيها ترسيب الفلزات في الخلية الكهربائية على قطب الكاثود والطريقة تمتاز بعدم حاجتها الى عمليات ترشيح ولا يوجد فيها تلوث وللحصول على راسب متماسك يجب ان تجري عملية الترسيب بصورة بطيئة ومنتظمة. حيث تعتمد على الصفة الكهربائية الفيزيائية للمواد وكذلك يمكن استخدامها في التحليل النوعي.

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. ومن الممكن السيطرة على التفاعلات الكهروكيميائية وبالتالي على عمليات الترسيب الكهربائي بالاستعانة بقانون اوم وقانون فاراداي للتحليل الكهربائي.

ثانياً - طرائق الترسيب التي تعتمد على التفاعلات الكيميائية

وهي أكثر 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.



صفات الرواسب المستخدمة في التحليل الوزني Prperties of Precipitates used in Gravimetric Analysis

1- التركيب الكيميائي *Chemical Stracture*

يجب ان تكون الصيغة الكيميائية للراسب معروفة وثابتة خلال عملية الترسيب والحرق لكي يمكن اجراء الحسابات بشكل واضح ومعروف.

مثلا // اوكزالات الكالسيوم يكون ثابتاً عند حدود حرارية معينة ثم يتحول الى $CaCO_3$ ثم بالحرق يتحول الى CaO

$$CaC_2O_4 \xrightarrow{\Delta} CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO$$

وإذا أردنا حساب نسبة الكالسيوم الموجود في كل صيغة من هذه الصيغ فلا بد ان نضرب الوزن الناتج في نسبة الكالسيوم مقسومة على الصيغة الجزيئية:

$$\text{Ca in } CaC_2O_4 = \frac{wt\ of\ Ca}{wt\ of\ Ca\ C_2O_4} \times 100$$

$$\text{Ca in } CaCO_3 = \frac{wt\ of\ Ca}{wt\ of\ CaCO_3} \times 100$$

2- **الذوبانية:** يجب ان يكون الراسب قليل الذوبان جداً بحيث يمكن اتمام الترسيب واجراء عمليات الترشيح والغسل بحيث لا يتجاوز الفقدان من الراسب عن 10^{-6} - 10^{-5}.

3- **التكوين البلوري:** يفضل الرواسب ذات التكوين البلوري الكبير بحيث يمكن ترشيح الراسب بسرعة ودون ان تمر دقائقه من خلال ورقة الترشيح.

4- **النقاوة:** كلما كانت الرواسب نقية وخالية من وجود الشوائب كانت النتائج افضل ويمكن زيادة نقاوة الراسب بعمليات الغسل والهضم ومنع حدوث الترسيب المصاحب وذلك اما بتغير الـ pH او اضافة مادة حاجبة لها القابلية على التفاعل مع الايونات الدخيلة.

5- **الثبات الحراري:** يجب ان يكون الراسب ثابتا في درجات الحرارة التي يعمل بها أي لا يتأثر بأوكسجين الهواء الجوي ولا يمتص الرطوبة او CO_2.

6- يفضل ان يكون الراسب ذو وزن كبير مقارنة بوزن المادة المراد تعيينها وهذا ما يتوفر في المرسبات العضوية. ان هذا يقلل الاخطاء الناتجة عن فقدان الوزن.

7- يفضل العامل المرسب ذو النوعية او التخصصية العالية أي مرسب له انتقائية لنوع معين من الايونات كما في حالة DMG الذي يرسب ايوني البلاديوم والنيكل اعتمادا على الفرق في قيمة pH.

8- كذلك يفضل ان يكون الراسب غير متميئ، ان هذه الصفات قد لا تتوفر جميعها في راسب معين ولكن يسعى المحلل الكيميائي الى توفير اكثر هذه الصفات في المرسب المختار.

دقة الطرائق الوزنية

تعتبر الطرائق الوزنية اقل خصوصية من بعض الطرائق التحليلية الاخرى بسبب عدم خصوصية الكواشف المستخدمة كمرسبات حيث تعتبر هذه المرسبات انتقائية لنوع معين من الأيونات وبصورة عامة يمكن تطبيقها بنجاح عندما يكون تركيز المكون المطلوب ترسيبه اكثر من 1% ولا ينصح اجرائها عندما يكون اقل من 1% لأن هناك صعوبة في فصل كمية صغيرة من الراسب من حجم كبير نسبيا من المحلول الذي يحتوي على تراكيز عالية من المكونات الأخرى كما يوجد فقدان في الراسب بسبب الذوبانية وعملية الترشيح والتلوث .

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.

$$NH_4OH - NH_{3\,(aq)} \xrightarrow{\text{يرسب}} Ba, Al, Sc, Cr, Fe, Cu, Zn, Sn$$

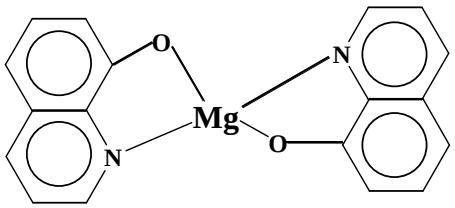
$$S^{-2} \xrightarrow{\text{يرسب}} Cu, Zn, As, Sn, Mg, Bi, Cd$$

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.

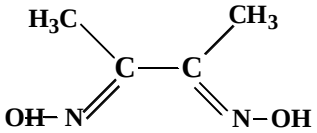
2- المرسبات العضوية *Organic*

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 عن الايونات تصل الى 25 ايون لذلك فأن انتقائية هذا الكاشف غير جيدة ويعتبر مرسب عام ومن أفضل الامثلة على تفاعل هذا الكاشف هو تفاعله مع Mg بنسبة 1:2. ويتم تحسين انتقائية هذا الكاشف من خلال التحكم في pH=10



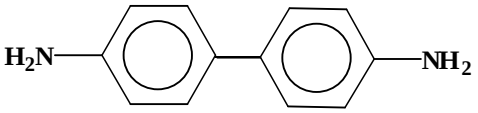
مثال آخر: داي مثيل كلايوكسيم DMG



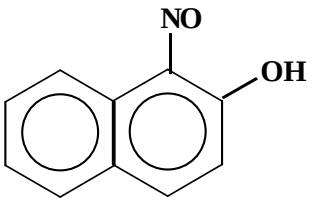
ويكون عالي الانتقائية فهو يرسب البلاديوم في وسط حامضي كما يرسب النيكل في وسط قاعدي ضعيف بلون راسب احمر قاني ليعطي كشفا حساساً للنيكل.

مثال آخر للكواشف العضوية رباعي فنيل بورون صوديوم $(C_6H_5)_4BNa^+$ بالوسط الحامضي للمحاليل المعدنية الباردة ويعتبر مرسب انتقائي لايون البوتاسيوم والأمونيوم هذه الرواسب تصلح للتحليل الوزني وتعطي وزنا ثابتا بدرجة حرارة –100 105 ^oC ويمكن ان يتداخل معها الزئبق Hg^{+2} والبرليوم والسترونتيوم فقط والتي يمكن حجبها وحجزها بمعالجات اولية.

امثلة اخرى // البنزلين



والفا نايتروسو بارا نفثالين



س // قارن بين المرسبات العضوية والمرسبات اللاعضوية؟

جـ // تكون المرسبات العضوية الاكثر والافضل استخداما للأسباب التالية:

1- تكون ذات انتقائية عالية ويمكن زيادة انتقائيتها عن طريق استخدام عوامل الحجب او تثبيت pH المحلول.

2- تكّون رواسب غير أيونية ولا تمتص الشوائب ويمكن غسلها بسهولة.

3- تجفيف الرواسب يتم فيها بسهولة عند درجة حرارة اقل من 100 درجة مئوية.

4- تعطي الكميات القليلة من الايون المترسب كميات كبيرة من الراسب بسبب زيادة الوزن الجزيئي ويؤدي ذلك الى تقليل الأخطاء التحليلية.

5 – الرواسب المتكونة ذات دقائق كبيرة تسمح بأجراء عملية الترشيح بسهولة.

6 – تقل تأثيرات التلوث.

7 - بعض الكواشف الترسيبية اللاعضوية تسبب تكوين أملاح شحيحة الذوبان او اكاسيد مائية بحيث تكون الصيغة الوزنية عبارة عن الملح نفسه او الأوكسيد وبالتالي فقدان الخصوصية في معظم الكواشف اللاعضوية.

المرسب	العنصر المراد تحليله	المتداخلات	الصيغة الترسيبية	الصيغة الوزنية
NH_4OH	Fe	Al,Cr,Co,Ni,Zn,Cu	$Fe(OH)_3$	Fe_2O_3
DMG	Ni	Pd , Ni , Fe	$Ni(DMG)_2$	

التركيب الكيميائي للرواسب

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

$$Ba^{+2} + SO_4^{-2} \longrightarrow BaSO_4$$

ان هذا الراسب لايمثل الباريوم وانما وزن مركب يحتوي على الباريوم لذلك لابد من اجراء حسابات معينة للحصول على المادة المراد تقديرها. للحصول على الباريوم هناك تناسب كمي مابين اوزان الصيغة (الاوزان الذرية اوالجزيئية) مابين الراسب والمادة المراد تقديرها مماثل لوزنهما فإذا كانت المادة المحللة M والمادة المترسبة MX فإن:

$$Wt\ of\ M : Wt\ of\ MX$$

$$F.wt\ \ M : F.wt\ MX$$

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

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

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

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

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 Fe^{+3} بالأمونيا نحصل على $Fe(OH)_3$ وعند حرقه وتجفيفه يفقد الماء ويتحول الى Fe_2O_3 حيث يوزن بهذه الطريقة:

$$Fe^{+3} + 3NH_4OH \xrightarrow{\emptyset} Fe(OH)_3 \xrightarrow{\emptyset} Fe_2O_3$$

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 $BaSO_4$ ايضا لان تركيبه الكيميائي لايتغير 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 × $\frac{\text{الصيغة الوضعية للمغنسيوم}}{\text{الصيغة الوضعية للراسب}}$ = 0.02545 × $\frac{2 \times 24.3}{222.7}$ = 0.0774 غم

العامل الوزني Gravimetric Factor

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

ت	المادة المراد تعيينها	المادة الموزونة (الراسب)	العامل الوزني G.F.
1	$BiCl_3$	Bi_2O_3	$\frac{\text{الوزن الجزيئي } BiCl3 \times 2}{\text{الوزن الجزيئي } Bi_2O_3}$
2	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	$\frac{\text{الوزن الجزيئي } P_2O_5}{\text{الوزن الجزيئي } Mg_2P_2O_7}$
3	K_3PO_4	K_2PtCl_6	$\frac{\text{الوزن الجزيئي } K_3PO_4 \times 2}{\text{الوزن الجزيئي } K_2PtCl_6 \times 3}$
4	MgI_2	AgI	$\frac{\text{الوزن الجزيئي } MgI_2}{\text{الوزن الجزيئي } AgI \times 2}$

واذا كان المطلوب معرفة النسبة المئوية لمادة ما :

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

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

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

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

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

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

= %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؟

4/ نموذج وزنه 1غم يحوي $CaCO_3$ تم حرقه بحيث تحرر جميع CO_2 من النموذج اذا كان الوزن المتبقي من النموذج بعد الحرق هو 0.560 غم فما هي النسبة المئوية لكاربونات الكالسيوم في النموذج؟

5/ نموذج من كلوريد الصوديوم غير النقي اذيب في الماء ورسب الكلوريد بمحلول نترات الفضة معطيا غراما واحدا من كلوريد الفضة فما هو وزن الكلور في النموذج؟

6/ نموذج من Fe_3O_4 غير النقي وزنه 0.5 تم تحويله بالتفاعل الكيميائي الى Fe_2O_3 وزنه 0.4110 غم ماهي النسبة المئوية لـ Fe_3O_4؟

التكوين البلوري للرواسب

ان التكوين البلوري وحجم الدقائق يعد أحد الصفات الاساسية التي تُراعى عند اجراء التحليل الكمي الوزني وكلما كان حجم الدقائق أكبر كلما كانت عملية الترشيح أفضل لكونها سهلة وسريعة والخسارة في وزن الراسب نتيجة عملية الترشيح تكون قليلة.

التحكم بحجم الدقائق ونموها

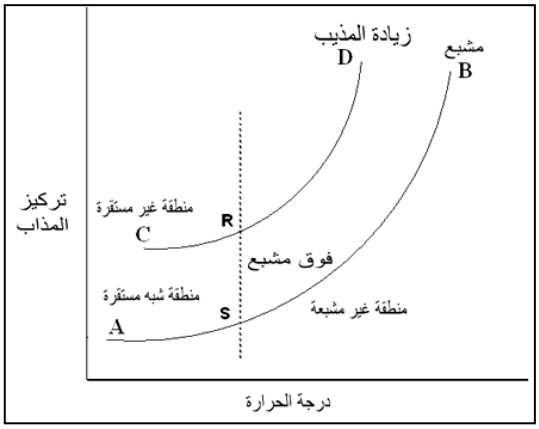
ان حجم الدقائق من الناحية العلمية يمكن التحكم به من دراسة الظروف او شروط عملية الترسيب ولقد لوحظ ان هناك عوامل مؤثرة كثيرة منها:

1- درجة الحرارة 2- سرعة مزج الكواشف 3- تركيز الكواشف 4- ذوبانية اوعدم ذوبانية الرواسب في محيط الترسيب.

هناك فترة ما بين اضافة المواد المتفاعلة وظهور الرواسب تسمى فترة الحث وتتأثر هذه الفترة بعدة عوامل منها:

1- طبيعة الراسب المتكون مثلاً تكون في حالة $BaSO_4$ قصيرة و AgCl طويلة.

2- حالة فوق الاشباع. تلعب دورا هاما في طول فترة الحث وبالتالي في حجم الدقائق المتكونة وقد استطاع العالم فون فايمرن *Von wrimern* ان يستنتج ما يلي:



$$V \propto \frac{Q-S}{S}$$

V سرعة الترسيب الابتدائي

Q التركيز الآني للمذيب (عند عملية الترسيب)

S الذوبانية

(Q – S) حالة فوق الاشباع عند بدا عملية الترسيب.

وتكون العلاقة $\frac{Q-S}{S}$ صحيحة وقابلية للتطبيق فقط عندما تكون Q > S

.عندما تكون Q اقل من S لايحصل ترسيب في هذه المنطقة لانها منطقة غير مشبعة.

1- عندما تكون Q مساوية لـ S لايظهر راسب ايضا.

2- عندما تكون Q أكبر من S سيكون المحلول في حالة استعداد لتكوين الراسب (Q أصغر من R).

3- يمكن الاستمرار بزيادة Q (بإضافة محاليل) حتى تكون Q أكبر من R في المنطقة غير المستقرة وفي هذه المنطقة يحصل ترسيب ذاتي ويستقر هذا الراسب حتى تكون Q = S. ان حالة فوق الإشباع النسبي تزول بعد فترة قصيرة وذلك بتكوين الراسب. ان حجم الدقيقة للراسب تتناسب عكسيا مع معدل حالة فوق الاشباع النسبي بعد أي اضافة للكاشف. أي كلما كان $\frac{Q-S}{S}$ كبيرا كان الراسب يميل الى ان يكون غرويا وكلما كان صغيرا فان الراسب يميل ان يكون بلوريا.

ميكانيكية (حركية) تكوين الراسب

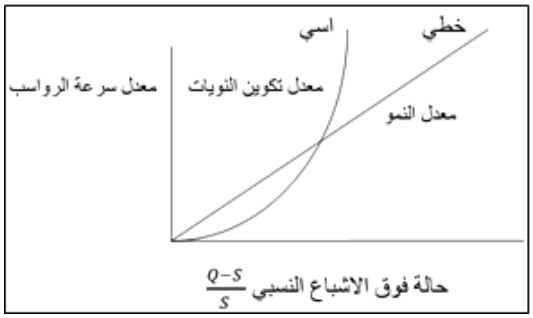
ان تأثير حالة فوق الاشباع النسبي على حجم الدقيقة يُمكن ان يُوضح بافتراض طريقتين لحركيات تكوين الراسب هي:

1- تكوين النواة Nucleation

2- نمو الدقيقة practecul

ان الذي يحدد حجم الدقيقة هو أي طريقتين يكون سائدا من الاخر ان عملية تكوين النواة هي عملية الاتحاد الاولي للأيونات او الجزيئات (4-5 نويات) بتكوين طور ثابت. يمكن ان يظهر ترسيب اضافي اما بتكوين نوية جديدة او ترسيب عدد اخر من النويات على النوية الاولى.

ان معدل تكوين النوية يزداد اسيا مع حالة فوق الاشباع النسبي بينما معدل نمو الدقيقة يظهر علاقة خطية.



$$Rate\ of\ Nucleation\ \ K_1 = (\frac{Q-S}{S})^n$$

$$Rate\ of\ qrowth\ K_2 = (\frac{Q-S}{S})$$

عادة يكون $K_1 < K2$ عندما تكون حالة فوق الاشباع النسبي قليل فان النمو هو السائد.

يجب ان تبقى $\frac{Q-S}{S}$ اصغر ما يمكن ويمكن جعل Q صغيرة من خلال استخدام محاليل مخففة او عن طريق زيادة الذوبانية S من خلال التسخين او تغيير حامضية المحلول والتحريك المستمر لغرض تجنب مراكز فوق اشباع موضعية عالية مع ملاحظة ان ذوبانية الدقائق تختلف من مادة الى اخرى فمثلاً ذوبانية الدقائق الصغيرة من $BaSO_4$ هي اكبر الف مرة من ذوبانية الدقائق الكبيرة لنفس الجزيئة بينما لايوجد فرق يذكر لذوبانية الدقائق الصغيرة والكبيرة من AgCl تحت نفس الشروط هذا الاختلاف في قيمة $\frac{Q-S}{S}$ يعني ان عدد النوى المتوقع حصولها عند ترسيب AgCl هو اكبر من النوى المتوقع حصولها عند ترسيب $BaSO_4$.

الحالة الغرورية Collodial State

يحدث احيانا عدم ظهور الرواسب في العمليات الترسيبية على الرغم من كون تراكيز المواد المتفاعلة اكبر من حاصل الاذابة للمادة الناتجة، وعند امرار حزمة ضوئية في ذلك المحلول والنظر اليه عموديا على مسار الحزمة يوضح وجود تشتت في هذه الحزمة بسبب انكسارها على سطح كتلة جسيمات عالقة في المحلول تدعى هذه الظاهرة (ظاهرة *تندل*) *Tyndell effect* ان هذا ناتج عن وجود جسيمات عالقة لاتستقر في قاع الاناء لها اقطار 10^{-5}- 10^{-7} cm تتميز بالصفات التالية (صفات العالق الغروري) :

1- جسيمات العالق تكون صغيرة جدا قطرها 10^{-5}-10^{-7} cm.
2- تتصف بوجود تأثير ظاهرة تندل.
3- تتصف بوجود الحركة البراونية وهي ناتجة عن اصطدامات بقوة غير متساوية وسريعة ومستمرة بين جزيئات المذاب والمذيب.
4- تمتلك مساحات سطحية كبيرة نسبيا بالمقارنة مع الراسب البلوري.
5- لها القابلية عل التخثر او التكتل بشكل سريع مما يسهل ترشيحها وهذه العملية تتم بمساعدة التسخين والتحريك او اضافة مادة الكتروليتية حيث ان الجسيمات المتخثرة تتميز بـ :
   1- اتصالها ببعضها بغير نظام معين (عشوائي).
   2- ان الطور الصلب يكون بشكل غير بلوري.
   3- كثافتها اقل من الطور البلوري.
   4- ذات طبيعة مسامية تؤدي الى احتواء هذه التكتلات على كمية من المذيب والايونات الدخيلة.

تخثر العوالق Coagulation of colloids

ان تقليل قوة التنافر بين جسيمات المحلول العالق واقترابها من بعضها يؤدي الى نشوء حالة تجمع للرواسب تعرف (تخثر الرواسب) ان هذه التجمعات تكون بشكل غير منتظم مما يعني حدوث اقتراب والتصاق في نقاط التماس فقط مما يعطي مساحة سطحية كبيرة وبشكل غير منتظم وكثافة عالية ويتم ذلك عن طريق زيادة درجة الحرارة للمحيط والتي تزيل شحنة الطبقة الممتزة ونقصان في عدد الايونات الكلية الممتزة والتي اثبتت التجارب ان التسخين لفترة قصيرة مع التحريك يكفي لتخثر عدد من هذه الرواسب وكذلك يمكن عن طريق اضافة مادة الكتروليتية والذي يؤدي الى تقليل الشحنة الفعالة في الطبقة المزدوجة مما يساعد على التصاق الجسيمات ببعضها. ان الراسب الذي يتكون بهذه الطريقة يكون على نوعين: -

1- راسب يحتوي على كمية كبيرة من الماء ((Jel)) مثل $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ من خواصها انها لا تفقد الماء الا بدرجات الحرارة العالية وتتميىء في درجة حرارة الغرفة في جو مفتوح لذا لابد من ان نضعها داخل المجفف *Disceater* .

2- راسب يحتوي على كمية قليلة من الماء ((Sol)) مثل CuS , HgCl من خواصه انه يفقد الماء بسهولة عند تجفيفه بدرجة 110 درجة مئوية والمواد الناتجة ليست متميئة.

ان غسل التجمعات الغروية يؤدي الى حدوث الشبغرة (شبه غروي) مثلا راسب AgCl يحتوي على كمية قليلة من المذيب يسمى العالق المائي ويسمى هذا النوع من الراسب (Sol) وإذا تم غسل الراسب بالماء فان ماء الغسيل النازل يكون صافيا في البداية ولكن عند الاستمرار في غسل الرواسب بسبب تحول الدقائق الكبيرة المتخثرة الى دقائق صغيرة عالقة مرة اخرى لذا في هذه الحالة لايجوز غسل الرواسب بالماء المقطر وانما يستخدم الكتروليت مناسب.

تلوث الراسب

ان عملية الترسيب تؤدي الى حدوث تلوث في الراسب عن طريق الترسيب حيث يحدث ترسيب مشارك الذي يؤدي الى ترسيب ايونات ملوثة غريبة مع الايونات المراد ترسيبها او تمتز على سطح الراسب، وعادة يحصل التلوث لأيونات تكون اساساً ذائبة في المحلول الاصلي (المحلول الام) او قد يحصل التلوث بسبب رواسب حاصل اذابتها مقارب او مطابق لحاصل ذوبان الراسب الاصلي.

ان وجود مرسب انتقائي لعنصر ما امر نادر الوجود لذا فأن معظم المرسبات ليست انتقائية وبالتالي فان عمليات التلوث واردة والتي منها :-

اولا: التلوث عن طريق الترسيب التلقائي في الايونات الدخيلة

عند ترسيب ايون الكلوريد على هيئة كلوريد الفضة وبوجود ايونات اخرى مثل Br^-, I^- في المحلول الأصلي حيث ان حاصل اذابتهما أصغر من حاصل الاذابة لكلوريد الفضة لذا نتوقع حدوث ترسيب لهذه الهاليدات على هيئة هاليدات الفضة ولابد من معرفة مسبقة لمكونات المحلول عن طريق الكشف النوعي من ثم اجراء الفصل المسبق للأيونات الملوثة.

ثانيا: التلوث عن طريق الترسيب المصاحب او المشارك

ترسيب ايونات مع الايونات الاصلية المراد ترسيبها بسبب اشتراكهما في العامل المرسب وتوفر شروط الترسيب من pH او عند عدم توفر عوامل حجب لأيونات دخيلة او نسبة الامتزاز على سطح الراسب وخاصة الرواسب الغروية من انواعه: -

أ- الترسيب المصاحب بسبب الامتزاز السطحي .

ب- الترسيب المصاحب بسبب نشوء مراكز pH موضعية عالية .

جـ - الترسيب المصاحب بسبب الاكتناء وهو على انواع :-

1- الاكتناء الميكانيكي .
2- الاكتناء الامتزازي (الامتزاز الداخلي)
3- تكوين بلورات مختلطة .
4- تكوين مركبات كيميائية .

ثالثاً - الترسب اللاحق

هو ترسيب ايونين او أكثر يرسب كلا منهما الاخر بينهما فرق في زمن الترسيب أي اختلاف في سرعة الترسيب مثال: -

$$Ca^{+2} \ \& \ Mg^{+2} + C_2O_4^{-2} \rightarrow CaC_2O_4 \downarrow \text{يرسب او لا ابيض} \xrightarrow{\text{بعد فترة من الزمن}} CaC_2O_4 + MgC_2O_4$$

كما يرسب الزنك مع الكبريتيد وفلزات اخرى مثل الزئبق والنحاس. ولمنع حدوث مثل هذه التلوثات ينصح منع الترشيح بعد تمام الترسيب واجراء اذابة الراسب واجراء عمليات الهضم الخاصة بالراسب واعادة الترسيب.

يختلف الترسيب اللاحق عن الترسيب المشارك او المصاحب بما يلي:-

1- عملية ترك الراسب مع المحلول إلام (عملية الهضم) تزيد التلوث بسبب الترسيب اللاحق بينما تقلل التلوث بسبب الترسيب المصاحب.

2- عملية تحريك الراسب وتسخينه تزيد من التلوث اللاحق وتقلل من التلوث المصاحب.

3- نسبة التلوث بسبب الترسيب اللاحق هي أكبر عادة من تلك التي تحصل بسبب الترسيب المصاحب.

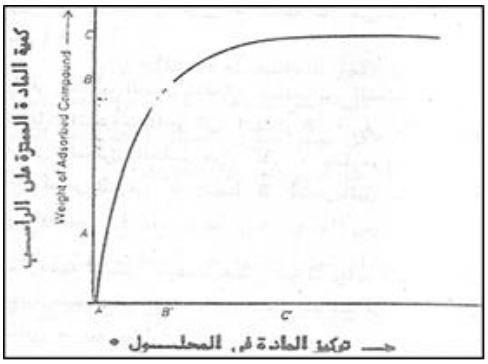
تجنب التلوث وطرائق المعالجة

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



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

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 :

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

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 (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 تنشا 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 فأن 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 يُعّيد 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 يّكون 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 $Fe_2O_3.XH_2O$ و1% من حامض HNO_3 لغسل راسب AgCl ان مثل هذه المحاليل يؤدي الى تكوين بلورات متلوثة على سطح الراسب ألى 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 :

$$CaC_2O_4.2H_2O \rightarrow 0.7Mg/100\ ml\ distill\ water$$

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

$$PbSO_4\ (50\ \%\ ethanol\ +\ 50\ \%\ distill\ water)$$

ج- **محاليل تمنع التحلل المائي لأملاح الحوامض والقواعد الضعيفة** : اذا 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 :

$$Mg\,(NH_4)PO_4 \rightarrow HPO_4^{-2} + OH^- + NH_4^+$$

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 إشكال هي :-

1- **ماء ممتز :** يتواجد على السطح الخارجي للراسب بكميات تعتمد على الرطوبة النسبية .

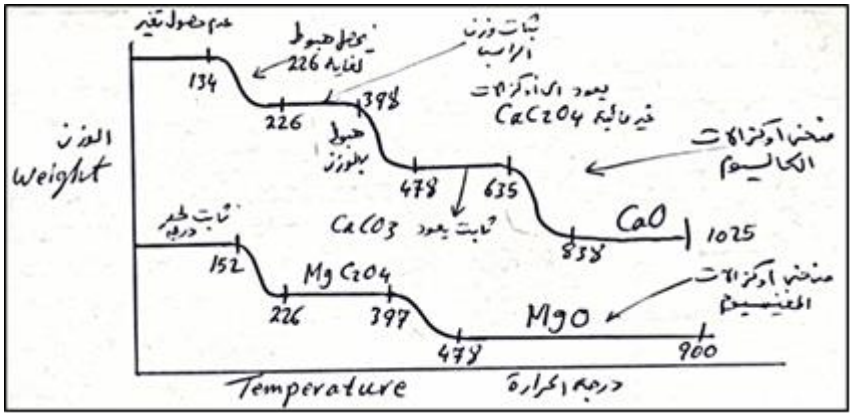
2- **ماء مكتنى :** يتواجد في الفجوات الداخلية الموجودة ضمن البلورة (الراسب) .

3- **ماء الامتزاز الداخلي :** يُمتز خلال عملية النمو البلوري وتزداد كميته في الرواسب الجيلاتينية فمثلا $Al(OH)_3$ هو في الواقع اوكسيد مائي $Al_2O_3.XH_2O$ كمية الماء فيه غير معروفة .

4- **ماء أساسي :** موجود مع الراسب بسبب التميؤ او التبلور كما في راسب $CaC_2O_4.H_2O$ نتخلص منه بالحرق .

س / قارن بين المنحني الحراري لكل من اوكزالات الكالسيوم و اوكزالات المغنسيوم ؟

يمكن توضيح الفرق بالشكل البياني التالي



الفرق بينهما ان اوكزالات المغنسيوم تتحول بالحرارة مباشرة الى MgO دون المرور بكاربونات المغنسيوم $MgCO_3$ بينما اوكزالات 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 اوكزالات كل من المغنسيوم والكالسيوم

$$CaC_2O_4 \xrightarrow{\text{500 درجة مئوية}} CaCO_3$$

$$MgC_2O_4 \xrightarrow{\text{500 درجة مئوية}} MgO$$

قواعد أساسية لترسيب وترشيح الرواسب

1) يجب ان يجري الترسيب من محلول مخفف تُحدد درجة تخفيفه بذوبانية الراسب وبالدقة 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 او خلال فترة لا يحدث فيها مثل هذا الترسيب اللاحق.

5) يجب ان يغسل الراسب حالاً بعد ان الترشيح بكميات قليله 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.

التحليل الطيفي : المبادئ الاساسية

طبيعة الإشعاع الكهرومغناطيسي Nature of Electromagnetic Radiation

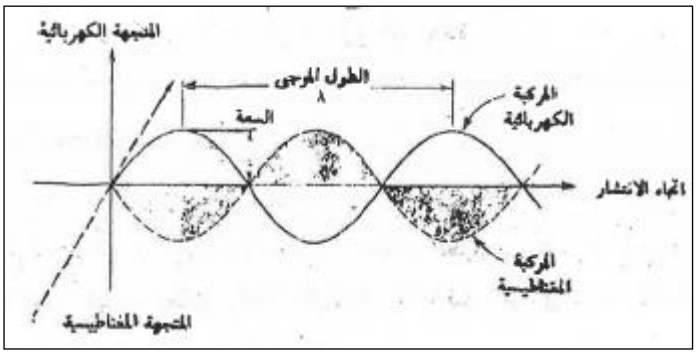
الأشعة الكهرومغناطيسية هي نوع من أنواع الطاقة التي تنتقل خلال الفراغ بسرعات فائقة، وتتخذ اشكالا متعددة كالضوء والحرارة المشعة والاشعة السينية والاشعة مافوق البنفسجية والاشعة ماتحت الحمراء والموجات المايكروية والموجات الراديوية.

تناول الكثير من الباحثين الفيزيائيين البحث عن طبيعة الاشعاع. واظهرت ان له خصائص جسيمية (دقائقية) وموجية.

الخصائص الجسيمية (الدقائقية) Particle Properties

يتطلب فهم تفاعل الاشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة تصور الاشعاع وكأنه من جسيمات أو حزم متميزة تدعى الفوتونات Photons أو الكمات Quanta لها طاقات محددة مكتنمة وتنتقل في الفراغ بسرعة الضوء (3×10^{10} سم/ثا) ومع ان هذه النظرية وفقت في تفسير ظاهرة التأثير الكهروضوئي. فأنها فشلت في تفسير الخواص الاخرى للضوء منها الحيود diffraction والتداخل interference والاستقطاب polarization أن هذا التصور هو ما أعتمده اينشتاين لتفسير الظاهرة الكهروضوئية.

الخصائص الموجية Wave Properties



افترض هايجين ان الاشعاع ينتشر على هيئة موجات مركزها مصدر الاشعاع وأنها تسير في جميع الاتجاهات بسرعة تبلغ (3×10^{10} سم/ثا) خلال الفراغ وان لموجة الشعاع مركبة كهربائية واخرى مغناطيسية والمركبتان تتذبذبان في مستويين متعامدين وعموديتان على اتجاه تولد الاشعاع. مما ادى الى تسمية الاشعاع بالإشعاع الكهرومغناطيسي. المركبة الكهربائية هي وحدها القادرة على التفاعل مع المادة وتبادل الطاقة معها في الاحوال الاعتيادية. لذلك فان المجال الكهربائي وحده هو المعني بالسلوك الموجي.

بينما ماكسويل يرى ان الموجات الضوئية تتكون من موجات كهربائية متغيرة تصاحبها موجات مغناطيسية متغيرة وان هاتين الموجتين متماثلتين بالطول الموجي.

عموما فان الموجة الضوئية او موجة الاشعاع تتكون من مجموعة من القمم والانخفاضات (القعر) المتتالية على امتداد مسار الموجة

الطيف الكهرومغناطيسي The Electromagnetic Spectrum

اوضحت الدراسات الطيفية ان الطيف الكهرومغناطيسي يشمل جميع أنواع الإشعاع ابتداء" من الأشعة الكونية (تمتلك طاقة عالية) الى أشعة التيار المتناوب (AC) ذات الطاقة الواطئة جدا" وهي الأشعة الراديوية. كما مبين في الجدول ادناه وانه طيف مستمر نتيجة التدرج والتداخل بين اطوال موجاته المختلفة مع بعضها بحيث انعدمت الحدود الفاصلة بين المناطق الطيفية التي يتكون منها واعتبرت هذه الحدود تقريبية. وهذه المناطق هي المحصورة بين اشعة كاما ذات الطاقة العالية والامواج الراديوية ذات الطاقة الواطئة.

ان المنطقة المرئية التي تتحسسها العين البشرية تشغل حيزا صغيرا جدا فقط من الطيف الكهرومغناطيسي الكلي وتقع اطوال موجاته مابين (400–800 nm) والاشعة مافوق البنفسجية التي يكون موقعها قبل النهاية البنفسجية للضوء المرئي (اقل من 400 nm) بينما منطقة ماتحت الحمراء التي تقع بعد النهاية الحمراء للضوء المرئي (اعلى من 800 nm). اضافة لإشعاع الضوء

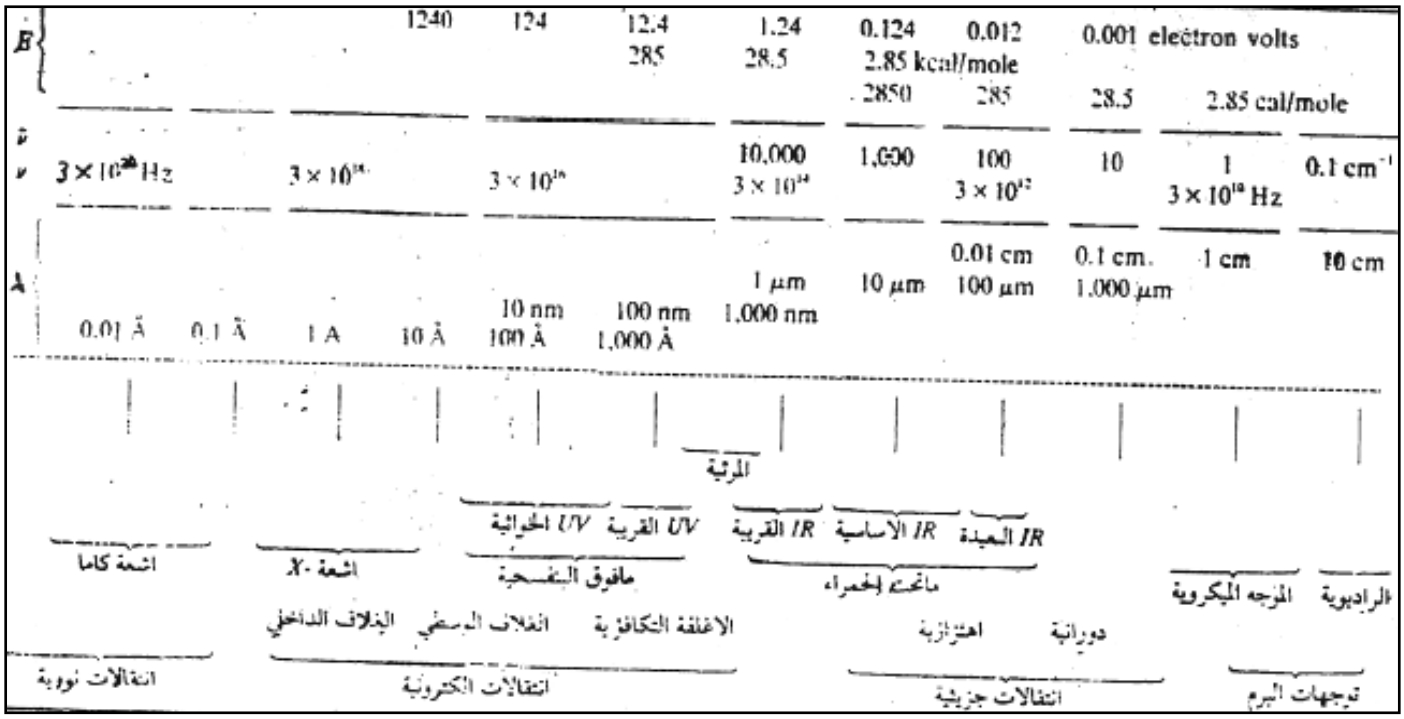
المرئي هنالك عدد اخر من انواع الاشعة غير المرئية لاتتحسسها العين البشرية الا بوسائل معينة. وهي لها نفس خصائص الاشعة المرئية من حيث لها طول موجي وتردد وطاقة وتنتقل بنفس سرعة الضوء.

نوع الاشعة	طول الموجة بالمتر M	التردد بالهيرتز Hz	الوحدات المستعملة
Cosmic Rays الاشعة الكونية	10^{-14}	10^{22}	A^o
Gamma Rays اشعة كاما	10^{-11}	10^{19}	A^o
X – Rays اشعة اكس	10^{-9}	10^{17}	A^o
Far Ultraviolet الاشعة مافوق البنفسجية البعيدة	10^{-7}	10^{15}	nm
Near Ultraviolet الاشعة مافوق البنفسجية القريبة	10^{-7}	10^{15}	nm
Visible الاشعة المرئية	10^{-6}	10^{14}	nm
Near Infrared (IR) الاشعة ماتحت الحمراء القريبة	10^{-5}	10^{13}	$\bar{\upsilon}$ cm^{-1}
Far Infrared (IR) الاشعة ماتحت الحمراء البعيدة	10^{-4}	10^{12}	mm
Micro wave اشعة مايكروية	10^{-3}	10^{11}	Hz
Radar اشعة الرادار	10^{-2}	10^{10}	Hz
Television اشعة التلفزيون	10^{-0}	10^{8}	Hz
Nuclear Magnetic Resonance (NMR) الرنين النووي المغناطيسي	10	10^{7}	Hz
Radio الراديو	10^{2}	10^{6}	Hz
Alternating current AC التيار المتردد	10^{6}	10^{2}	Hz

تآثر الاشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة

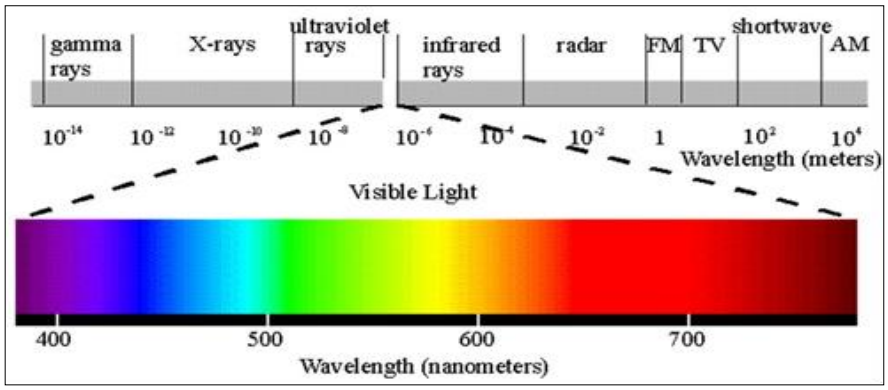
عند مفاعلة الاشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة سيؤثر المجال الكهربائي للأشعة على ذرات ودقائق الوسط. وتعتمد طبيعة ونوعية التأثير على خصائص الوسط وربما تؤدي المفاعلة الى الامتصاص او الانبعاث او الاستطارة او الانعكاس او ان يعاني الاشعاع من تبدلات في اتجاهه او استقطابه. أجهزة مافوق البنفسجية UV وماتحت الحمراء IR وجهاز الامتصاص الذري A كلها تعمل على امتصاص الأشعة.

للأشعة المرئية وفوق البنفسجية طاقة يمكنها إحداث انتقالات في المستويات الاليكترونية للجزيئات، فعند مرور شعاع ذي طول موجي معين من هذه الأشعة في الجزيئة يحصل الامتصاص – تداخل بين المركبتين الكهربائيتين للمادة والشعاع – وقد لوحظ عملياً أن الجزيئة لا تمتص بنفس الدرجة لكل الأطوال الموجية بل إن هناك طول موجي معين يحصل عنده أعلى امتصاص يسمى الطول الموجي للامتصاص الأعظم (λ_{max}) و يفسر ذلك بما يسمى ظاهرة الامتصاص الانتخابي "Selective absorption" و تؤدى هذه الظاهرة الى حصول أقصى انسجام و تداخل بين المركبتين الكهربائيتين للمادة و الشعاع . لذا نرى أن لكل جزيئة (λ_{max}) خاص بها ناتج من اختلاف تفاصيل المستويات الطاقية للجزيئات و الذي بدوره يؤدي إلى اختلاف المجال الكهربائي للجزيئات .



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 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.

امتصاص الاشعاع Absorption of Radition

يقصد بالامتصاص إزالة ترددات معينة من الإشعاع الكهرومغناطيسي عند نفاذه من خلال طبقة شفافة من مادة صلبة أو سائلة أو غازية. لفهم فكرة امتصاص الاشعاع ممكن الاستعانة بالطبيعة الجسيمية للإشعاع التي تفترض أن طاقة الفوتونات تكون بشكل كوانتات (Quanta) يعبر عنها وفقا" لمعادلة بلانك المعروفة:

$$E = h\upsilon$$

وتقترح النظرية الكوانتمية انه إذا حصل اصطدام الفوتون بالمادة (ذرة او جزيئة او ايون) فهناك احتمالية محددة في انتقال الطاقة الى المادة بعملية غير متواصلة. بمعنى ان المادة المستقطبة للإشعاع اما ان تمتص طاقة الفوتون كاملة او لا تمتصها. وفي حالة امتصاص المادة للطاقة فأنها سوف تنتقل من مستوى طاقة أوطأ الى حالة اعلى (مثارة):

$$M + h\upsilon \longrightarrow M^*$$

حيث أن M^* تمثل المادة في حالة الاثارة، أن معظم المواد هي في حالة الطاقة الواطئة–حالة الهمود Ground State، وعليه فأن الامتصاص يتضمن الانتقال من الحالة الهامدة الى حالة الاثارة Excited State.

وعلى هذا فأن المواد المختلفة تظهر قابلية امتصاص مختلفة، مما يجعل دراسة ترددات الاشعة الممتصة لكل مادة أداة تحليلية جيدة. وعمليا" فأن رسم العلاقة بين مقدار الامتصاص (قياس النقصان في طاقة الاشعاع المار) كدالة لتردد الاشعاع أو طول موجته أو عدد موجته، يعطي شكلا يدعى بطيف الامتصاص spectrum absorption. اما رسم العلاقة بين الامتصاص مقابل التركيز يعطي شكلا يسمى منحني المعايرة calibration curve. ان منحني المعايرة مهم جدا في القياسات التحليلية حيث يستخدم كمنحني قياسي للمقارنة مع قياسات النماذج المجهولة.

العوامل التي يعتمد عليها طيف الامتصاص

1. الحالة الفيزيائية للمادة.
2. طبيعة الفصائل الممتصة للإشعاع.
3. الوسط الذي توجد فيه.

التحليل الكمي بامتصاص الإشعاع الكهرومغناطيسي

Quantitative Analysis by Absorption of Electromagnetic Radiation

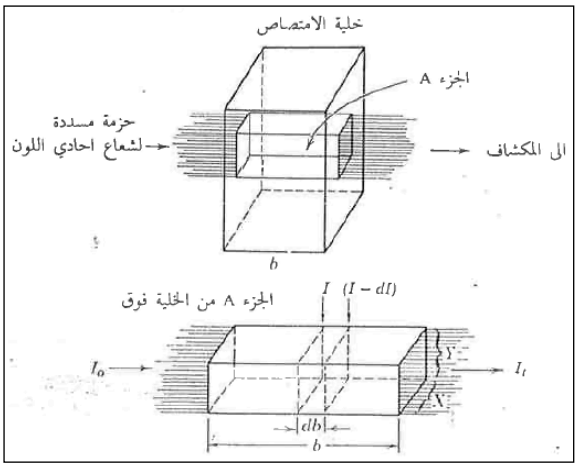
عند توجيه حزمة من إشعاع الى أناء زجاجي يحتوي محلولا فأن شدة الحزمة النافذة تكون أقل من شدة الحزمة الأصلية الساقطة عليه. وقد يعزى النقص في شدة الحزمة الى الانعكاسات التي يسببها التقاء سطح الهواء والسائل والزجاج أو التشتت الناجم عن وجود أية دقائق عالقة في المحلول.

وقد يكون السبب الرئيس في نقصان شدة الحزمة النافذة هو امتصاص دقائق المحلول للطاقة الاشعاعية اذا كانت للفوتونات المصطدمة بالدقائق قدر من الطاقة مساو الى ذلك الذي يلزم لأحداث اثارة مكنتمة لتلك الدقائق.

يطلق على قياس الامتصاص في جميع مناطق الطيف الكهرومغناطيسي بالقياس **الامتصاصي**. وبالقياس **اللوني** في المنطقة المرئية من الطيف لذلك يكون القياس اللوني جزء من القياس الامتصاصي. اما القياس **الطيفي** فهو فرع من القياس الامتصاصي يختص بدراسة وقياس امتصاص الاشعاع الكهرومغناطيسي او انبعاثه كدالة للطول الموجي باستخدام المطياف وعليه يشمل المواد الملونة وغير الملونة. وهناك القياس **الضوئي** وهو اصطلاح واسع يضم القياس الامتصاصي ومطيافية الانبعاث.

القوانين الكمية للامتصاص Quarntitative Absoption Laws

تتضمن المعالجة الكمية لامتصاص الطاقة الاشعاعية من قبل المادة مجموعة قوانين رياضية أهمها المعروف بقانون بيير–لمبرت Beer-Lambert Law. ولتتبع خطوات هذه المعالجة نستعيين بالشكل التالي الذي يمثل القسم العلوي فيه أناء شفاف ذي وجهين مستويين متوازيين يحتوي على مادة ماصة لإشعاع احادي اللون Monochromatic مذابة في مذيب لايمتص الاشعاع. أما القسم السفلي من الشكل فيمثل جزء محدد الابعاد من العينة (المادة) الكلية.



عندما توجه أشعة متوازية أحادية اللون شدتها I_o بصورة عمودية على أحد وجهي الاناء وبعد مرورها مسافة b خلال العينة التي تحتوي Nمن الدقائق الماصة للإشعاع (ذرات أو ايونات أو جزيئات) تقل شدة الاشعاع النافذ من الجهة الاخرى الى I_t.

من الواضح أن شدة الاشعاع تتناقص كلما نفذ الى مسافة أبعد داخل الاناء، وكذلك كلما كان عدد الدقائق الماصة للإشعاع (تركيز المادة) أعلى. أن التعبير الكمي لهذه العلاقة هو ما عرف **بقانون بيير-لمبرت** والذي

محتواه (أن الزيادة المتتابعة في عدد الجزيئات المتماثلة الماصة للإشعاع والواقعة في طريق حزمة من أشاع احادي اللون تمتص إجزاء متساوية من الطاقة الاشعاعية التي تمر بها).

$$d.I \propto NI$$

حيث أن N = عدد الوحدات الماصة للإشعاع و d.I = التناسق في الإشعاع و I = شدة الإشعاع

$$N = (6.02\times10^{22}\ \frac{\text{دقيقة}}{\text{مليمول}})(C\ \frac{\text{مليمول}}{\text{مللتر}})(db.X.Y\ \text{مللتر})$$

$$N = K'Cdb$$

حيث K' ثابت يعوض عن (6.02×10^{20}) (X.Y) $\frac{\text{دقيقة. سنتمتر}^2}{\text{مليمول}}$

db = المسافة التي يمر عليها الأشعاع داخل الاناء و c التركيز

$$\therefore dI \propto K.c.db\ I$$

$$\{dI = -K.Ic.db\} \div I$$

الإشارة السالبة تشير الى التناقص بالاشعاع

$$\frac{dI}{I} = -k\frac{I}{I}c\,db$$

$$\int_{I_o}^{I_t}\frac{dI}{I} = -k\int_{o}^{b}cdb$$

$$\text{In}\frac{I_t}{I_o} = -k\,c\,b$$

نقلب الى الـ log للتخلص من السالب

$$\log\frac{I_o}{I_t} = k\,c\,b$$

وبالأمكان تبسيط المعادلة الاخيرة بأستبدال الثابت K بالثابت ε

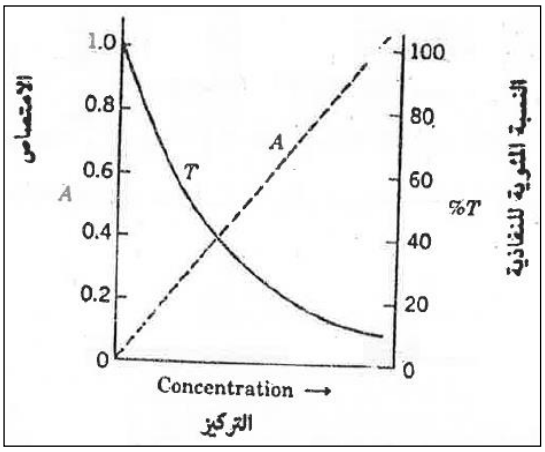
$$\log\frac{I_o}{I_t} = \varepsilon\,c\,b$$

يسمى الثابت ε بالأمتصاصية المولية Molar Absorptivity

يعبر عن التركيز المستعمل بـ mol/l (or M) ويستعمل غالبا لوصف امتصاص المواد معروفة الصيغة الكيميائية او الوزن الجزيئي. أما المواد التي تكون طبيعتها ووزنها الجزيئي غير محددين فيعبر عن التركيز بـ gm/l ويستعاض عن الثابت ε بالثابت a وهو الامتصاصية النوعية Specific Absorptivity أو يسمى الامتصاصية فقط.

أن الكمية $\log I_t/I_o$ مهمة وقد أعطيت رمزا" خاصا" هو A ويعرف بالامتصاص Absorbance ويمكن كتابة المعادلة على النحو الاتي:-

$$\log\frac{I_o}{I_t} = A = \varepsilon\,c\,b$$



أن قيمة ε (وكذلك a) هي صفة مميزة للجزيئة أو الايون الممتص في مذيب معين عند طول موجي ثابت، ولاتعتمد قيمته على التركيز أو طول مسار الاشعاع. أما الامتصاص A هو صفة لعينة معلومة من المادة متغير تبعا لتغير تركيز المادة وطول مسار الاشعاع وكذلك مع تغير المذيب والطول الموجي.

تمثل الكمية I_t/I_o جزء الأشعة الساقطة والنافذة خلال العينة وتعرف بالنفاذية Transmittance ويرمز لها بـ T. أما النسبة المئوية للنفاذية فتعرف بـ 100×T. ويمكن صياغة المعادلة بدلالة T على النحو التالي:-

$$-\log T = A = \varepsilon c b$$

وتدعى هذه المعادلة بقانون بيير وأحيانا" بقانون بيير-لمبرت لمساهمة لمبرت في تطويرها.

لأجل أن يكون آشتقاق قانون بيير صحيحا" فمن الضروري آخذ الأمور الاتية بنظر الآعتبار:

1. إن الأشعاع الساقط هو اشعاع احادي اللون.
2. الدقائق الماصة للاشعاع تتصرف بصورة مستقلة فيما بينها في عملية الامتصاص.
3. الامتصاص يحدث في حجم ذي مقطع عرضي منتظم.
4. الانحلال الطاقي سريع جدا بحيث لايحصل تفلور.
5. معامل إنكسار المحلول لايتوقف على التركيز (وهو أمر غير صحيح في التراكيز العالية).

لذا في الأجهزة الحديثة درجت أما القياس بأستخدام النسبة المئوية للنفاذية (T%) أو الأمتصاص A أو كليهما.

مثال// تظهر كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 في المحيط القاعدي أعلى أمتصاص عند λ= 372 nm فأن سمح محلول قاعدي يحتوي على 3.00×10^{-5} مولاري K_2CrO_4 بنفاذ % 71.6 من شدة الشعاع الساقط عند 372 nm عند وضعه في خلية قياس أمتصاص طولها 1.00 سم؟

أ- ما قيمة أمتصاص هذا المحلول؟

ب- ما الأمتصاصية المولية لكرومات البوتاسيوم عند 372 nm؟

ج- ما النسبة المئوية للنفاذية عندما يصبح طول خلية الأمتصاص 3.00 سم؟

الحل

أ- بما أن النسبة المئوية للنفاذية T% = 71.6 فأن T = 0.716 وبتطبيق قانون بيير- لمبرت A= log 1/T يكون

A= log 1/0.716 = log 1.396 = 0.145

ب- بتطبيق قانون بيير- لمبرت

$A= \varepsilon bc$

$0.145 = \varepsilon\ (1.00\ cm)\ (3.00\times10^{-5}\ mole/Liter)$

$\varepsilon = 4.83\times10^{3}$ Liter/mole.cm

ج- تستخرج قيمة T من تطبيق قانون بيير- لمبرت:

$Log\ 1/T = \varepsilon bc$

$Log 1/T = (4.83\times10^{3}\ L/mole.cm)(3.00cm)(3.00\times10^{-5})$

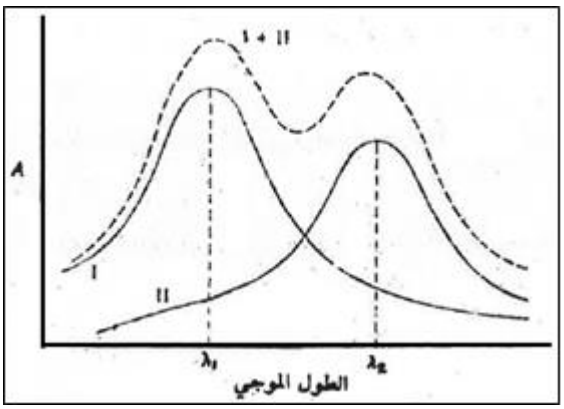
$Log\ 1/T = 0.435$

$T = 10^{-0.435} = 10^{0.568}\times10^{-1} = 0.367$

$\%T = 0.367\times 100 = 36.7\ \%$

تطبيق قانون بيير-لمبرت على الأنظمة ذوات المكونات المتعددة

من الممكن تطبيق قانون بيير-لمبرت على المحلول الذي يحتوي على أكثر من مادة ممتصة للأشعاع شرط أن لا يوجد تأثير متبادل بينها، وذلك استنادا" الى حقيقة أن الدقائق الماصة للأشعاع تتصرف بصورة مستقلة فيما بينها. وأن ما يمتصة المزيج هو نتاج مجموع أمتصاص المواد كل على حدة عند طول موجي محدد.



أطياف الامتصاص للمكونين I و II وكذلك لمزيج منهما (I+II)

الشكل يبين أطياف الامتصاص للمكونين I و II وكذلك لمزيج منهما (I+II) الممثل بالمنحني المتقطع. عندما يكون أقصى أمتصاص للمكون I في الطول الموجي $\lambda 1$ فأن المكون II سيكون له أيضا" مقدار من الامتصاص في هذا الطول الموجي. وسيكون نفس القول صحيحا بالنسبة للمكون II، الذي يكون أقصى امتصاص له عند الطول الموجي $\lambda 2$، لذلك أن طيف أمتصاص مزيجهما هو ببساطة مجموع المنحنيين المنفردين،

وبذلك يمكن وضع معادلات للامتصاص الكلي عند كل من الطولين الموجيين وكما يأتي:-

عند λ_1

$$A_{II}^{\lambda 1} = \varepsilon_{II}^{\lambda 1} bc_{II} \text{ ،} A_{I}^{\lambda 1} = \varepsilon_{I}^{\lambda 1} bc_{1}$$
$$A^{\lambda 1} = A_{I}^{\lambda 1} + A_{II}^{\lambda 1} = \varepsilon_{I}^{\lambda 1} bc_{1} + \varepsilon_{II}^{\lambda 1} bc_{II}$$

عند λ_2

$$A_{II}^{\lambda 2} = \varepsilon_{II}^{\lambda 2} bc_{II} \text{ ،} A_{I}^{\lambda 2} = \varepsilon_{I}^{\lambda 2} bc_{1}$$
$$A^{\lambda 2} = A_{I}^{\lambda 2} + A_{II}^{\lambda 2} = \varepsilon_{I}^{\lambda 2} bc_{1} + \varepsilon_{II}^{\lambda 2} bc_{II}$$

حيث أن :-

$A^{\lambda 1}$ و $A^{\lambda 2}$	مقدار الامتصاص المقاس للمزيج عند الطولين الموجيين λ1 و λ2 على التوالي.
$A_I^{\lambda 1}$ و $A_I^{\lambda 2}$	مقدار الامتصاص المقاس للمكون I عند الطولين الموجيين λ1 و λ2 على التوالي.
$A_{II}^{\lambda 1}$ و $A_{II}^{\lambda 2}$	مقدار الامتصاص المقاس للمكون II عند الطولين الموجيين λ1 و λ2 على التوالي.
$\varepsilon_{II}^{\lambda 2}$ و $\varepsilon_{II}^{\lambda 1}$ و $\varepsilon_{I}^{\lambda 2}$ و $\varepsilon_{I}^{\lambda 1}$	مقدار الامتصاصية المولية للمكونين I و II عند λ1 وλ2 على التوالي
c_I و c_{II}	تركيز المكونين I و II في المزيج على التوالي .

وعليه يمكن أيجاد التراكيز المجهولة للمكونين في المزيج (أي c_I و c_{II}) بحل المعادلتين أعلاه بعد قياس امتصاص المزيج عند λ1 و λ2 (أي الحصول على قيم $A^{\lambda 1}$ و$A^{\lambda 2}$ عمليا"). أما قيم الامتصاصية المولية الأربع $\varepsilon_{II}^{\lambda 2}$ و $\varepsilon_{II}^{\lambda 1}$ و $\varepsilon_{I}^{\lambda 2}$ و $\varepsilon_{I}^{\lambda 1}$ التي يقتضيها حل المعادلتين فيتم حسابها من قياسات مستقلة تتضمن تعيين طيف الامتصاص لمحلول ذي تركيز معلوم لكل مكون من مكونات المزيج .

وبصورة عامة يمكن القول أن التعبير عن الأمتصاص الكلي لمزيج (A^{λ}) يتكون من عدد n من المكونات عند طول موجي معين هو λ يكون على الشكل الاتي :-

$$A^{\lambda} = \int_n A_n^{\lambda} = b \int_n \varepsilon_n^{\lambda} C_n$$

وكقاعدة عامة، يجب أجراء عدد n من قياسات الامتصاص عند عدد n من الاطوال الموجية المختلفة لتعيين تركيز n من المكونات في المزيج. وهذا يعني الحصول على عدد من المعادلات الانية المستقلة فيها عدد n من التراكيز المجهولة.

وعمليا" تنتخب اطوال موجية لاتمتص فيها كل مكونات المزيج ماعدا واحد منها أن كان ذلك ممكنا" وبهذا تختزل عدد الحدود في المعادلة أعلاه، كما ويفضل أن تكون اطوالا موجية تختلف فيها قيم الامتصاص اكثر مما يمكن:

مثال: تم قياس الامتصاص لمحاليل ثلاثة كل لوحده هي (Y) و (Z) والمحلول الثالث هو مزيج منهما. المطلوب حساب تركيز كل من (Y) و (Z) في المزيج بفرض أستعمال خلية أمتصاص طولها 1.00 سنتمتر من المعلومات المدرجة أدناه:-

المحلول	A^{475}	A^{670}
0.001 M(Y)	0.90	0.20
0.010 M(Z)	0.15	0.65
المزيج (Y+Z)	1.65	1.65

من المحلولين القياسيين لـ (Y) و (Z)

$$A_Y^{475} = \varepsilon_Y^{475} b\, C_Y$$

$$\varepsilon_Y^{475} = \frac{0.90}{0.001} = 900 \frac{\text{Liter}}{\text{mole}}.\text{cm}$$

كذلك وبنفس الطريقة:

$$\varepsilon_Y^{670} = 200 \;,\; \varepsilon_Z^{475} = 15 \;,\quad \varepsilon_Z^{670} = 65$$

وللمزيج المجهول التراكيز:

$1.65 = 900\times1\times C_Y + 15\times1\times C_Z$: عند 475 nm

$1.65 = 200\times1\times C_Y + 65\times1\times C_Z$: عند 670 nm

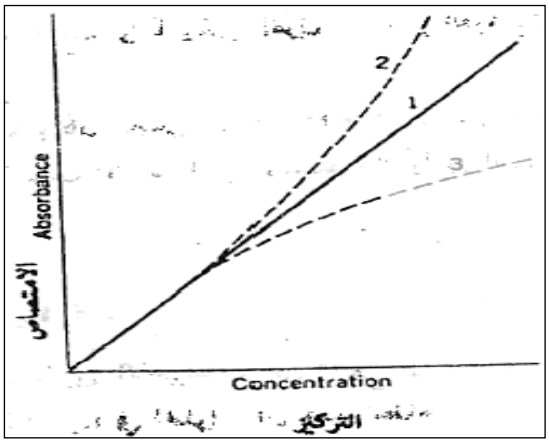
يعطي حل المعادلتين الانيتين:

$C_Y = 2.45\times 10^{-3}$ M
$C_Z = 1.78\times 10^{-2}$ M

التحديدات في تطبيق قانون بييـر والانحراف عنه

أن التعبير الرياضي لقانون بيير ($A= \varepsilon bc$) يظهر أن ε مقدار ثابت للمادة لا يعتمد على تركيزها أو على طول مسار الاشعاع أو شدة الاشعاع الساقط، الا أن القانون لايشير الى تأثير درجة الحرارة وطبيعة المذيب. وللتخلص من تأثير التغير في درجة الحرارة يعمد في مقارنة قياس الامتصاص للمادة المجهولة التركيز والمادة القياسية بنفس درجة الحرارة. أما المذيب فلا يمكن وضع قواعد خاصة لمعرفة تأثيره على الأمتصاصية المولية للفصائل الماصة للأشعاع المذابة فيه.

يمكن حصول انحراف عن التناسب المباشر بين الامتصاص المقاس والتركيز مع ثبات مسار الاشعاع بمايعني عدم مطاوعة قانون بير او الانحراف عنه وحينئذ تنحرف القيمة الحقيقية انحرافا موجبا او انحرافا سالبا كما موضح في الشكل.



ومن العوامل التي تسبب الانحراف في قانون لامبرت- بيير هي :-

أولا"- العوامل الكيميائية :

1. تداخل جزيئات المذاب مع بعضها.
2. تداخل جزيئات المذاب مع جزيئات المذيب.
3. أن محاليل بعض الحوامض والقواعد والأملاح لاتخضع الى قانون لامبرت – بيير عند تخفيفها وذلك لأنه عند تآين هذه المواد، حيث تآينها يزداد بأزدياد التخفيف وعند ذلك فأن الجزيئات غير المتآينة تمتص في طول موجي يختلف عن الطول الموجي الذي يمتص فيه الايونات الناتجة، مثال ذلك:

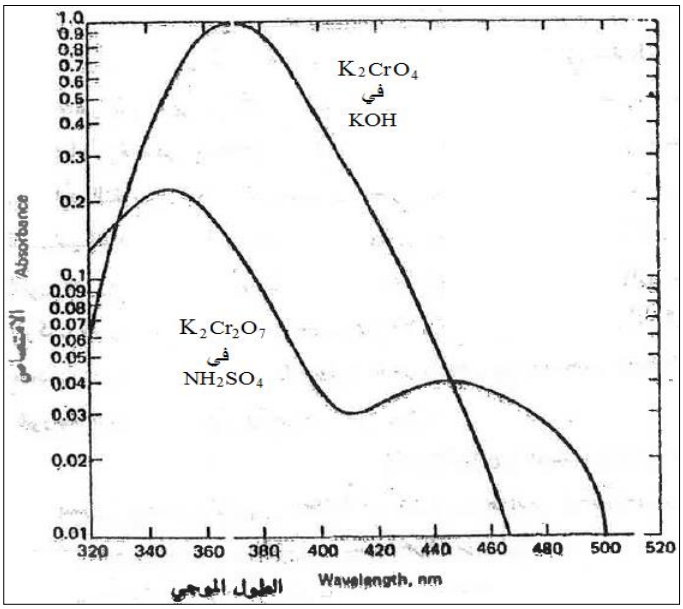
$$HNO_3 \leftrightarrow NO_3^- + H^+$$

فأن جذر النترات NO_3^- يمتص في طول موجي λ غير الطول الموجي الذي يمتص فيه الحامض الأصلي (تداخل جزيئات النترات مع الحامض الأصلي) وهذا يسبب الانحراف.

4. تتسبب تعددية جزيئات المركب (للبوليمر) وأحاديته أن كانت في حالة توازن في المحلول وكأن لها منحنيات أمتصاصية مختلفة في مثل هذا الأنحراف.
5. ما يحدث من أنحراف لداي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ التي لا تحتوي على محلول منظم.

$$Cr_2O_7^{-2} + H_2O \leftrightarrow 2HCrO_4^- + 2CrO_4^{-2} + 2H^+$$

كل مركب يمتص بطول موجي معين حيث تختلف قيم الأمتصاصية المولية للفصائل الثلاثة والتي هي $Cr_2O_7^{-2}$، $HCrO_4^-$، CrO_4^{-2}



ثانيا" - العوامل الآليـة :

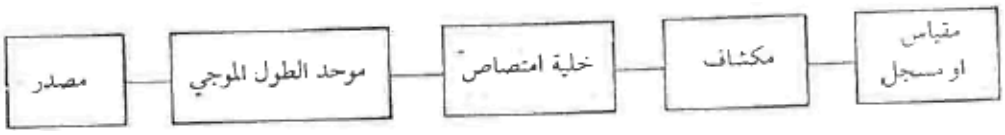
1. أنعكاس بعض الأشعة المبعثرة داخل الجهاز ووصولها الى المكشاف.
2. حساسية الجهاز.
3. التذبذب في قوة مصدر الأشعة.
4. مرور حزمة شعاع عريضة من ناحية الطول الموجي أي حزمة متعددة الألوان وليست نقية وهذه تسبب أنحراف سالب عن قانون لامبرت-بيير ويزداد هذا الأنحراف بزدياد عرض الحزمة، حيث في حالة الحزمة العريضة يتم قياس الاطوال الموجية بصورة مجتمعة، أما عندما تكون الحزمة المارة هي X فهذه تسبب أنحراف قليل جدا" عن القانون، في حين أن امرار الحزمة لايتسبب تغيير كبير في قمة الآمتصاصية المولية.

5. تصميم الجهاز.
6. اللادقــة في تنظيم موقع الخلية.
7. عرض الشق الخاص بدخول الأشعاع.
8. الأجهزة التي تحتوي على مسجل.
9. التغير في حساسية المكشاف أو الكاشف او الاشعاع الضال الواصل اليه.
10. النقص في شدة الأشعاع الناتج عن خلية النموذج أو المذيب. ويمكن تلافيها باجراء تجربة معايرة للمحلول الخلب (blank) قبل اجراء قياس المادة.

المطياف الضوئي Photometer

يتألف جهاز القياس الطيفي من المكونات الأساسية الآتية:-

1. مصدر ثابت للطاقة الإشعاعية.
2. مسيطر للطول الموجي.
3. وعاء شفاف لوضع النموذج.
4. مكشاف (مجس) يقوم بتحويل الإشعاع أو الطاقة الإشعاعية الى إشارة.
5. منظومة قراءة على شكل مقياس أو آلــة تسجيل أو كومبيوتر.



أولا": مصادر الطاقة الإشعاعية

تتكون مصادر الطاقة الإشعاعية من مواد تثار الى حالات طاقة عالية باستعمال التفريغ الكهربائي وعند عودة هذه المواد الى حالتها الساكنة، فأنها تبعث طاقة إشعاعية تمثل الفرق بين حالتي الأثارة والسكون. أن مصدر الإشعاع المثالي، يجب أن تتوفر فيه:-

1) يبعث طيف مستمر يحوي جميع الأطوال الموجية.
2) ذي شدة ثابتة طوال مدة القياس ضمن مدى الطول الموجي المستخدم.

ثانيا": مسيطرات الطول الموجي

إن مسيطر الطول الموجي يقوم بالتحكم في عرض حزمة الاشعاع المنبعثة من المصدر ويفضل أن تكون الحزمة ضيقة من الاشعاع أو إشعاع احادي اللون، لأنها تعطي الفوائد الاتية :-

1. مطاوعة الى قانون بيير- لامبرت لقياس الامتصاص.
2. عدم تداخل العناصر مع بعضها البعض عند استخدام حزمة ضيقة من الإشعاع.
3. باستخدام حزمة ضيقة من الإشعاع نصل الى قياس ذروة الامتصاص وبذلك تزداد الحساسية.

ثالثا": خلايا (حاويات) النموذج

هي الحاوية التي يوضع فيها النموذج ويفضل أن تكون بشكل متوازي مستطيلات وان تكون حزمة الاشعاع الساقط عمودية وذلك بتقليل الخسارة في الأشعة وتصنع خلايا النماذج في المنطقة المرئية من الزجاج أو البلاستيك أما المنطقة المافوق البنفسجية فتصنع من الكوارتز. أما في المنطقة ماتحت الحمراء فتصنع من كلوريد الصوديوم NaCl أو بروميد البوتاسيوم KBr أو فلوريد الكالسيوم CaF_2 ويجب تنظيف الخلايا قبل وبعد أستعمالها ويجب ان تكون خلايا البلانك مشابهة لخلايا النموذج.

رابعا": المكشــافات

هو ذلك الجزء من الجهاز الذي يقيس الاشعاع الساقط عليه بعد نفاذه من النموذج، ويتم ذلك من خلال أمتصاص الفوتونات الساقطة عليه وتحويلها الى آشارة. من الشروط التي تتوفر في المكشاف الجيد:-

1. أن تتناسب الأشارة الناتجة من المكشاف طرديا" مع الطاقة الاشعاعية المصطدمة به.
2. أن يكون ذو حساسية عالية.
3. تكون استجابته على مدى واسع من الاطوال الموجية.

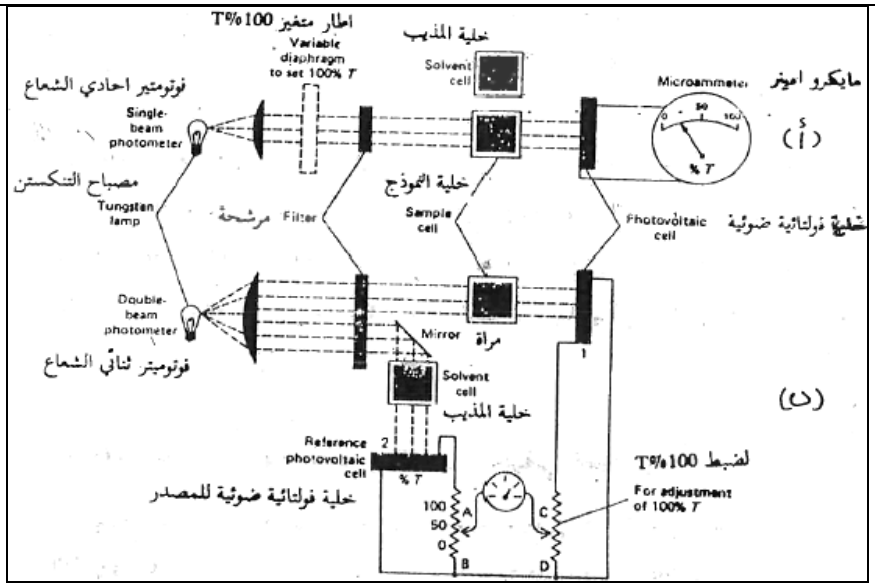
4. أن يكون قليل الضوضاء.
5. ذو ثباتية عالية وزمن أستجابة سريع.
6. أن الاشارة الكهربائية الناتجة من المكشاف يمكن تضخيمها بسهولة.

خامسا": قارئ او مسجل إشارة المكشاف

هو الجزء الذي يحول الاشارات (التغيرات) الواردة من المكشاف الى كميات مناسبة يمكن الاستفادة منها في التحليل كأن تقرأ على شكل امتصاص او نسبة مئوية للنفاذية ....الخ. وقد يكون المسجل على شكل مقاييس ضوئية تعطي ارقامها اشارات ومضية او على شكل مسجل خطي اوتوماتيكي. وقد يتم معالجة الإشارة او تضخيمها او تغييرها واحيانا اجراء عمليات رياضية مثل التفاضل او التكامل او التحويل الى اللوغاريتمات.

أجهزة القياس اللوني الضوئية Filter Photometeric Colorimeters

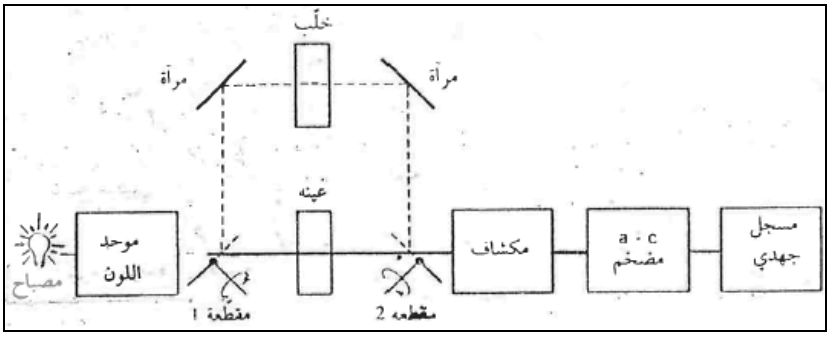
اجهزة القياس اللوني ذات الحزمة المنفردة Single Beam Colorimeters	اجهزة القياس اللوني ذات الحزمة المزدوجة Double Beam Colorimeters
أولا: يتكون من الأجزاء التالية:- 1- مصدر اشعاع (خويط التنكستن) 2- مرشح Fillter 3- وعاء لاحتواء النموذج او المذيب 4- خلية فولتائية ضوئية (مكشاف) 5- مقياس مايكروميتر (مسجل) ثانيا: عند قياس نسبة النفاذية T% او الامتصاص (A) يوضع المذيب (الخلب) المستعمل في خلية الامتصاص وتنظم الاشعة الداخلة من المصدر. بعدها يزال المذيب من خلية الامتصاص ويوضع بدله المحلول المطلوب قياسه. ثالثا: من عيوبها هو تغير قرائتها بتغير شدة مصدر الاشعاع الذي يجوز ان تتغير بتغير درجة حرارة المصباح او تغير الفولتية. امثلتها: جهاز شركة EEL–Colorimeter وجهاز Unicam Colorimeter شكل (أ) مخطط جهاز قياس لوني احادي الحزمة	أولا: يتكون من الأجزاء التالية:- 1- مصدر الاشعاع (خويط التنكستن) 2- عدسة توازي تعمل على فصل هذه الاشعة لحزمتين 3- مرشح كمسيطر للطول الموجي 4- خلية النموذج 5- خلية البلانك (المذيب) او الخلب 6- خلية فولتائية ضوئية (مكشاف) عدد اثنان احداهما تسمى الخلية الضوئية العاملة والأخرى تسمى الخلية الضوئية المقايسة . 7- مسجل ثانيا: عند قياس نسبة النفاذية T% او الامتصاص (A) يوضع المذيب (الخلب) في خلية المذيب ووضع نفس المادة من المذيب في خلية الامتصاص بعدها ثم تجرى المعايرة (المقايسة) لتصفير الجهاز بعدها ترفع خلية الامتصاص ويوضع المحلول المراد فحصه بدلا عنه. ثالثا: يفضل استخدامها عن بديلتها ذات الحزمة المنفردة لان قراءة الامتصاص ووجود خلية البلانك معا امثلتها: جهاز Kleet – summersom وجهاز Du – Pent – 400 شكل (ب) مخطط جهاز قياس ضوئي ثنائي الحزمة



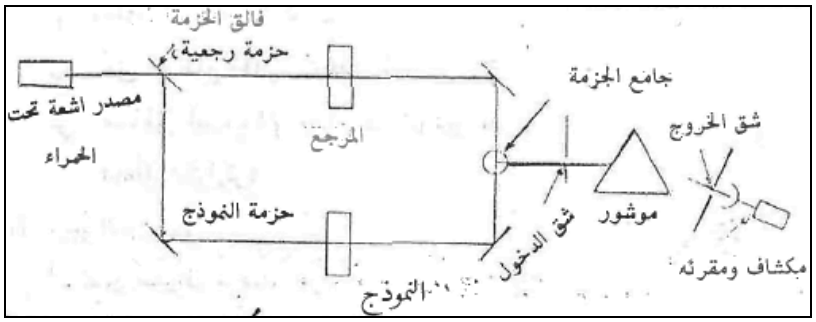
أجهزة القياس الطيفي Spectrophotometer

ان مكونات هذه الأجهزة مشابهة لمكونات أجهزة القياس اللوني الا انها تستخدم أنظمة المواشير او المحززات كمسيطرات أساسية على الطول الموجي. وهذه الأجهزة ذات وسائل تسجيل متطورة وهي على نوعين:-

أجهزة القياس الطيفي ذات الحزمة المنفردة	أجهزة القياس الطيفي ذات الحزمة المزدوجة
يتكون من الأجزاء التالية:- 1- مصدر للإشعاع (مصباح التنكستن) 2- محزز التفريق 3- وعاء النموذج 4- أنبوب ضوئي (المكشاف) 5- المقياس (المسجل) لتحويل الطاقة الضوئية الى تيار يستخدم هذا الجهاز للعمل في المنطقة المحصورة (340-650 nm) عندما يكون المكشاف هو الأزرق الحساس ويمكن استبدال المكشاف لاستخدامه لغاية 900 nm. يتم تحديد الطول الموجي بوساطة مفتاح خاص الذي يتحكم بدوران المحزز. هناك جهاز طيفي ذو حزمة مفردة ولكن يحتوي على مصباحان احدهما مصباح الديتريوم (الهيدروجين) لمنطقة UV ومصباح اخر هو التنكستن لمنطقة Vis ليكون صالحا للاستخدام في (190-1000). ان من مساوئ أجهزة القياس الطيفي ذات الحزمة المنفردة انها تحتاج الى عملية مقايسة للجهاز وباستعمال المذيب (خلب) لوحده كلما اردنا تغيير الطول الموجي كما ان حساسية المكشاف تتغير بتغير درجة الحرارة. او تتغير بتغير درجة الحرارة او تغير مصدر الضوء نتيجة لتذبذب مصدر القوة الكهربائية الرئيسي .	يتكون من الأجزاء التالية:- 1- مصدر للإشعاع 2- محزز التفريق 3- خلية امتصاص المذيب تمر بها حزمة اشعاع 4- خلية امتصاص المحلول المراد فحصه يمر بها حزمة اشعاع. 5- تتم بعد ذلك مقارنة الاشعة النافذة من كلتا الخليتين اما بصورة مستمرة او متناوبة. ان المقارنة الانية للشعاعين تعني تجاوز المساوئ المصاحبة للأجهزة ذات الحزمة المنفردة. 6- المكشاف. 7- المسجل – ويتم تسجيل النسبة يعني الإشارة الكهربائية الناتجة عن خلية المذيب وخلية النموذج جميع مطاييف ماتحت الحمراء هي من نوع الحزمة المزدوجة ولكن خلايا الامتصاص لمطياف IR يكون موضعها قبل موحد اللون بسبب ان موحد اللون يقوم بإزالة معظم الاشعة الشاردة التي تتولد في النموذج او المرجع على عكس الموجودة في الأجهزة UV و Vis اذ توضع خلية الامتصاص بعدها وذلك لتقليل احتمال التفكك الفوتوكيميائي.



مخطط مطياف ذو حزمة مزدوجة يستخدم لمنطقة UV و Vis



وصف تخطيطي لمطياف مزدوج الحزمة لمنطقة ماتحت الحمراء

معايرة المطياف

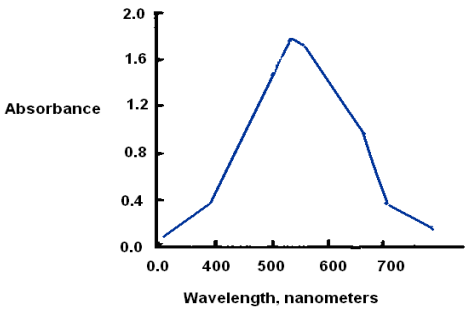
يمكن التحقق من كفاءة ودقة المطياف المستخدم وذلك عن طريق تحليل لمادة معروفة الامتصاص ومقارنة ذلك بالقيمة المتحصل عليها.على سبيل المثال، يولد قوس الزئبق خطا حادا عند طول موجة 546.1 µm ، بينما تولد مصباح الهيدروجين خطا كثيفا عند طول موجة 656.3 µm

كيفية اجراء 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.

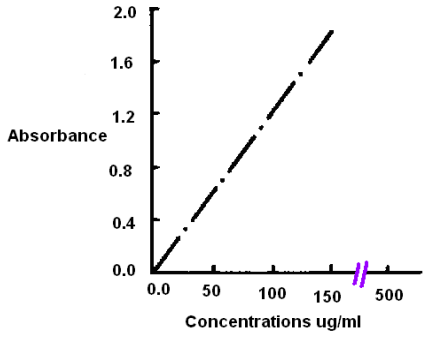
ويمكن ايجاز طريقة التقدير في الخطوات التالية:

1. يتم تحضير سلسلة من التركيزات المختلفة من برمنغنات البوتاسيوم على النحو التالي 1, 5, 10, 50, 100, 200, 500, 1000 µg/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 (منحني الامتصاص)

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 منحني المعايرة، ويستفاد من هذه العلاقة في تحديد العلاقة الخطية linear range بين التركيز والامتصاص بمعنى تحديد مدى التركيزات التي يكون فيها الامتصاص متزايدا مع تزايد التركيز لأنه عند تركيز معين تكون حساسية الجهاز ضعيفة جدا وغير متوافقة مع هذا التركيز وعند تركيز آخر يصبح الامتصاص ثابتا 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 (منحني المعايرة)

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

$$K = Y_2 - Y_1 \,/\, X_2 - X_1$$

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:

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

الامتصاص الذري، الانبعاث الذري Atomic spectroscopy, atomic emission

ترتكز المطيافية الذرية على ثلاث ظواهر هي امتصاص او انبعاث او تفلور الاشعة الكهرومغناطيسية بواسطة الدقائق الذرية.

وهناك منطقتان من الطيف الكهرومغناطيسي تختصان في إعطاء البيانات الخاصة بالاطياف الذرية هما المنطقة المرئية–مافوق البنفسجية ومنطقة الاشعة السينية.

إذا زودت الذرة بطاقة كافية (حرارية او كهربائية) سينتقل الإلكترون من مستوى طاقة قليلة (مثل الحالة الارضية) الى اخر ذو طاقة اعلى (الحالة المتهيجة)، ويعبر عنه بالامتصاص. ولان الحالة المهيجة غير ثابتة سيعود الالكترون الى الحالة ذو الطاقة الاقل، ويعبر عنه بالانبعاث. ويحدث كلا الامتصاص والانبعاث عند اطوال موجية او ترددات او طاقات محددة.

مميزات الامتصاص الذري

الامتصاص الذري طريقة تحليلية لتعيين معظم العناصر وخاصة عياثر العناصر الفلزية في محاليلها او في حالتها الصلبة، ولا تتاثر هذه الطريقة بالحالة الموجودة فيها الفلز في العينة فيما اذا كان بالحالة الحرة او بالحالة الجزيئية.

تتميز طريقة الامتصاص الذري على سواها من الطرائق التحليلية الطيفية او الطرائق الأخرى ذات الغرض نفسه بالمميزات التالية مما يعطيها أهمية تحليلية كبيرة:

1) تطبيقاتها واسعة.
2) الحساسية العالية، حيث يكون مدى الحساسية بين أجزاء من المليون (ppm) الى أجزاء من البليون (ppb).
3) الانتقائية، حيث يمكن قياس عنصر بوجود عدة عناصر بدون الحاجة لفصله عن بقية العناصر الموجودة في العينة. لان لكل عنصر مصدر ضوئي خاص به يصدر الخط الطيفي العائد لهذا العنصر دون سواه ونادرا ما يتساوى خطان طيفيان عائدان لعنصرين مختلفين.
4) الدقة والمصداقية (التكرارية) في النتائج.
5) سهولة تحضير النماذج قيد الفحص نسبيا.

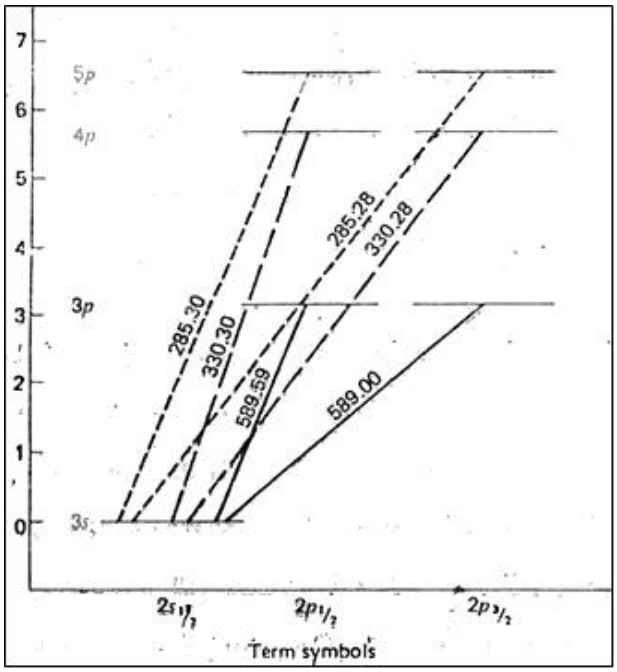
عيوب تقنية الامتصاص الذري

1. مما يعاب على هذه الطريقة بانه لايقاس أكثر من عنصر واحد في كل مرة، كما ويجب تغيير الطول الموجي للأشعة المستعملة عند قياس عنصر اخر بتغيير مصدر الاشعة. كما ان هذه الطريقة تقتصر على التحليلات الكمية.
2. يستخدم في تحليل المواد غير العضوية فقط حيث ان المواد العضوية المكون الاساسي هو الكاربون والذي يستحيل استخدامه كمهبط لأنه غير موصل للكهرباء.
3. يستخدم في تحليل المواد وهي في الحالة السائلة فقط حيث تذاب العينة الأثرية اولا في أحد الاحماض.
4. استهلاك وقت كبير في تحضير العينة والذي يحتاج لدقة عالية كما ان تغيير لمبات الأشعة الخاصة بكل عنصر تستغرق وقت.
5. هذه الطريقة مجهدة جدا ومكلفه جدا حيث انه لابد من توافر جميع لمبات العناصر كما انها تحتاج لوحدة خلفية عن طبيعة المواد الموجودة بها.
6. قد يحدث تشتيت للذرات في اللهب.
7. كبر حجم الجهاز وخضوعه لحسابات وقياسات دقيقة.
8. تعد من الطرائق المتلفة حيث تفقد العينة عند اذابتها ولذا يجب ان تكون اخر الطرائق المستخدمة.

امتصاص الذرات للطاقة الاشعاعية

تعتمد مطيافية الامتصاص الذري على دراسة ما تمتصه ذرات العناصر المعني بالقياس من الطاقة الاشعاعية في طول موجي محدد ومناسب لذلك العنصر ومقدار هذا الامتصاص يتناسب طرديا مع عدد ذرات العنصر الموجودة في منطقة الامتصاص يتناسب طرديا مع عدد ذرات العنصر الموجودة في منطقة الامتصاص.

عند امتصاص ذرة ما الطاقة الاشعاعية ستنتقل من مستوى اقل طاقة الى مستوى اعلى طاقة كما يوضحه الشكل الخاص بمستويات الطاقة لذرة الصوديوم.



لاتتهيج الذرات دورانيا ولاتذبذبيا كما يحدث للجزيئات وانما تحدث انتقالات الكترونية فقط لذلك يظهر الطيف الامتصاصي للذرات خطوطا قليلة طيفية مميزة. تردد كل امتصاص يمكن حسابه من المعادلة $E = h\upsilon$ حيث يمثل E مقدار الطاقة اللازمة لاثارة الذرة وهي تساوي E_2-E_1 عندما تكون E_1 مستوى الطاقة الواطيء للذرة و E_2 المستوى الذي أثيرت اليه.

تتوزع الالكترونات في ذرة الصوديوم كما يلي: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ أي يوجد الكترون واحد في المستوى الخارجي 3s.

الالكترونات الموجودة في المستويات الداخلية تحتاج طاقة اعلى من طاقة مافوق البنفسجية لاثارتها (مثل مافوق البنفسجية المفرغة). اما الالكترون الخارجي المتواجد في مستوى 3s فيحتاج الى طاقة اقل من بقية الالكترونات ليتهيج الى احد المستويات الفارغة الأعلى لذرة الصوديوم مثل 4s، 4p، 5s و 3p.

اذن المقصود بامتصاص الذرات للطاقة في مطيافة الامتصاص الذري هو امتصاص الالكترون الخارجي لذرات العناصر للطاقة وانتقاله الى احد المستويات الطاقية الفارغة الأعلى في الذرة. ويمكن ان تحدث انتقالات الكترونية اخرى بينما تبقى الاقوى او الاشد شدة هي الامتصاص الطيفي الحاصل للانتقالات الذرية من الحالة الارضية 3s الى المستويات الاعلى. وتسمى الاطوال الموجية التي يحصل عندها هذه الانتقالات **بالخطوط الرنينية**.

يتبين من الشكل السابق لذرة الصوديوم ان كل مستوى طاقي ينقسم الى اثنين بسبب اختلاف الزخم الزاوي للالكترونات. فمثلا امتصاص ذرة الصوديوم يسبب انتقال الالكترون الى 3p في ترددين مختلفين يكافئان طولين موجيين هما $5890\ ^oA$ و $5895\ ^oA$ وهذا هو خط الصوديوم المعروف بخط D.

اذن يجوز للذرة ان تثار من الحالة الطاقية E_0 وهي حالة الهمود الى اية حالة من الحالات $E_1, E_2, \ldots E_3$. وفي الظروف الاعتيادية تتواجد جميع الذرات في حالة الهمود ويجوز ان يكون عددا قليلا جدا منها في حالة الاثارة.

يمكن حساب نسبة عدد الذرات في الحالة المثارة N_j الى عدد الذرات في الحالة الهامدة N_0 من معادلة بولتزمان التالية:

$$\frac{N_j}{N_o} = \frac{g_j}{g_o} \exp\left(-E_j/KT\right)$$

g_0 g_j ثابتان احصائيان للحالتين المثارة والهامدة على التوالي يعينان بعدد الحالات التي لها طاقة متساوية عند كل مستوى كمي.

E_j الفرق في الطاقة بوحدة الارك بين حالتي الاثارة والهمود.

T درجة الحرارة بالكلفن.

K ثابت بولتزمان (1.38×10^{-16} ارك/درجة).

وعليه يجب ان تكون درجة الحرارة التذرير (الحرارة اللازمة لتحويل عينة العنصر الى الحالة الحرة المستقرة) في الامتصاص الذري اوطأ مايمكن لتقليل عدد الذرات المثارة على ان تكون هذه الدرجة الحرارية كافية لتفكك الجزيئات الى ذراتها الحرة دون اثارتها وفي العادة يفضل الحفاظ على درجة الحرارة اعلى بقليل من الدرجة الحرارية اللازمة لتفكك الجزيئات الى ذراتها الحرة لسببين:

1- تتسع حزم الامتصاص (تزداد عرضا) بارتفاع درجة الحرارة مما يزيد في دقة القياس.
2- اذا كانت درجة حرارة التذرير اعلى بكثير من درجة الحرارة الازمة لتفكك الجزيئات الى ذرات حرة فان الأخيرة ستميل الى التأين غير المحبب في نظام الامتصاص الذري لان الذرات المتعادلة في حالة الهمود هي الوحيدة التي تمتص في الطول الموجي المطلوب.

من ناحية أخرى يفضل ارتفاع درجة حرارة اللهب في حالة قياسات الانبعاث الذري لان ارتفاع درجة الحرارة يزيد من نسبة الذرات المثارة الى عدد الذرات الهامدة N_j/N_o لتسهل دقة القياسات. مع مراعاة الاهتمام للحد من تاين الذرات نتيجة درجة الحرارة بأعتبار وجودها غير محبب للأسباب التي سبق ذكرها.

ان زيادة الالكترونات توقف التأين للفلز ولحساب هذه الكمية نستخدم **معادلة ساها** Saha equation

$$Log\ Ki = \frac{-u}{4.573\,T} + \frac{5}{2}LogT - 6.49 + Log\frac{gm^{+} * ge^{-}}{gm}$$

Ki ثابت التأين للفلز في دارئ التأين

u جهد تأين للذرة مقاس بالسعرة لكل مول

T درجة الحرارة المطلقة للهب او المحيط الحراري

g_m^+, g_e^-, g_m الاوزان الإحصائية لذرة الفلز والالكترون وايون الفلز.

في حالة العناصر القلوية الحد الأخير يكون مساويا للواحد (log 1= 0) لذلك تصبح المعادلة:

$$Log\ Ki = \frac{-u}{4.573\,T} + \frac{5}{2}LogT - 6.49$$

وفي حالة العناصر القلوية الترابية فان الحد الأخير يساوي 2.

Ki يمكن ان يفيد في حساب ثابت التأين α:

$$\alpha\% = (Ki\backslash P)^{1\backslash 2}$$

P الضغط الذي تولده الذرات ويعبر عن التركيز. ويمكن اختيار درجة الحرارة التي تعطي اقل مايمكن من درجة التأين من رسم البياني لـ T مقابل α% وبذلك نستطيع اختيار اللهب بحيث يعطي اقل تأين للفلز.

تقدير كميات العناصر اللافلزية بطريقة الامتصاص الذري

تحتاج العناصر اللافلزية الى طاقة عالية للاثارة مقارنة بالعناصر الفلزية وان حالة الاثارة الأولى للعناصر اللافلزية تقع في منطقة مافوق البنفسجية المفرغة ذات الطاقة العالية مما يجعل قياس العناصر اللافلزية قياسا مباشرا صعبا او غير ممكن من الناحية التقنية. لكن تقاس بطريقة غير مباشرة فمثلا ترسب الكلوريدات ككلوريد الفضة وتقاس كمية الفضة في الراسب بواسطة الامتصاص الذري ومنها يمكن حساب كمية الكلوريد.

الطيف الذري Atomic spectrum

تقوم مطيافيات الامتصاص والانبعاث الذري بتقدير العناصر في محاليلها كطريقة من طرائق القياسات الطيفية spectroscopy، وتعتمد فكرة التقدير على تحويل محلول العينة الى رذاذ atomization، ثم خلط الرذاذ مع مخلوط من الغازات مثل الأسيتيلين والهواء أو الأسيتلين 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 للطيف 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 فانه يحدث امتصاص لقدر كبير من الطاقة، وعن طريق مقارنة كمية الطاقة الممتصة أو المنبعثة بواسطة تراكيز 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، كمثال تحول أيونات المغنسيوم الى ذرات المغنسيوم

$$Mg_{(aq)}^{+2} + 2e \rightarrow Mg_{(g)}$$

4. **الاثارة Excitation** تمتص الكترونات المعدن الطاقة من حرارة اللهب وتنتقل بذلك الى مستويات طاقية أعلى، أي يحدث لها اثارة. وتتوقف كمية الطاقة الممتصة على قوى التجاذب الآليكتروستاتيكية بين الالكترونات السالبة الشحنة ونواة الذرة الموجبة الشحنة والتي بدورها تتوقف على عدد البروتونات داخل النواة. وتنتقل الالكترونات بعد امتصاصها للطاقة الى مستويات طاقية أعلى وتصبح في حالة مثارة. وهنا يمكن قياس الطاقة اللازمة لحدوث هذه الاثارة 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 فأنها 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.

وهذا الامتصاص أو الانبعاث الاشعاعي يكون في نطاق الطيف المرئي لبعض المعادن. ولأن الكترونات الذرة أساسا في مستويات طاقية 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.

طرائق تقدير الامتصاص الذري

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

أولا: الامتصاص الذري للعناصر بطريقة اللهب Flame Atomic Absorption

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 تراكيز من العنصر بالجزء في المليون ppm.

اما قصور تقنية اللهب فهي:

1) الحاجة لكميات كبيرة من العينة.
2) حدود الكشف ليست مناسبة بسبب 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 اومن ناحية طريقة التذرية.

ثانيا: الامتصاص الذري للعناصر بطرائق أخرى غير اللهب Flameless Atomic Absorption

وهنا يتم تحويل العنصر الى الحالة الذرية بطرائق أخرى غير اللهب، مثل استخدام الأفران الكهربائية، أو الاعتماد على بعض التفاعلات الكيمياوية مثل توليد هيدريدات الغازات المتطايرة 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 الكرافيتية Graphite furnace method

وهي طرائق أكثر حساسية من استخدام اللهب حيث يصل فيها التقدير الى حدود تراكيز بالجزء في البليون ppb، وهنا توضع العينة في أنبوبة من الكرافيت داخل الفرن الكهربائي حيث يتم تبخيرها حتى الجفاف وحرقها وتحويلها الى الحالة الذرية وهنا يكون نسبة الذرات التي تتبخر وتتحلل وتصبح جاهزة لامتصاص الطاقة أكبر مما هو في حالة اللهب المباشر مما يجعل هذه الطريقة مناسبة لتقدير التراكيز 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 طريقة توليد الهيدريد Hydride generation method

وهي طريقة قديمة تستخدم في جهاز الامتصاص الذري للعناصر لأخذ عينة كبيرة وفصل هيدريدات الغازات المتطايرة لبعض العناصر مثل الزرنيخ، والسيلينيوم، والأنتيمون، والقصدير، وهنا يتم اضافة مادة مختزلة مثل مادة بوروهيدريد أو مادة ليثيوم–ألومنيوم هيدريد الى حجم كبير من العينة وحمل الهيدريد المتطاير الى رأس الموقد في وحدة الامتصاص الذري للعناصر وتلك العملية تسمى توليد الهيدريد ويسمى الجزء الذي يجرى فيه هذا التفاعل الكيمياوي مولد الهيدريد.

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 كمادة مختزلة لتحرير الزئبق من المحلول كما يستخدم غاز الأرجون أو الهواء لغسل البخار الذري وامتصاصه خلال خلية من الكوارتز محمولة على رأس الموقد في جهاز الامتصاص الذري.

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

1. عمل محلول قياسي للعنصر standard solution.
2. تحضير سلسلة تراكيز في مدى معين في حدود الجزء في المليون في حالة استخدام اللهب المباشر أو في حدود الجزء في البليون في حالة استخدام الفرن (مثلا محلول 10% حامض النتريك مذابا في ماء مقطر ومنزوع الأيونات redistiled deionized water).
3. يتم ادخال البلانك الخاص بالمحلول القياسي ثم المحلول القياسي للعنصر الى الجهاز.

4. يتم بعد ذلك ادخال البلانك 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.

مطياف الامتصاص الذري Atomic Absorption Spectrometer AAS

يتم الامتصاص على المستوى الجزيئي في مطياف الأشعة المرئية، ومطياف الأشعة مافوق البنفسجية، ونتيجة لهذا الامتصاص الطاقي تحدث انتقالات إلكترونية في الذرات داخل الجزيئات، وكذلك يتم الامتصاص على المستوى الجزيئي في مطياف الأشعة ماتحت الحمراء مسببا اهتزازات داخل الجزيئات ويحدث انتقال الجزيء من المستوى الاهتزازي الصفري الى المستويات الاهتزازية العالية الطاقة مما يؤدي الى تمدد أو انكماش في الروابط الكيمياوية 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 الجزيئة، ولذلك لابد من تحويل العنصر المطلوب قياسه في الجزيئة الى الحالة الذرية.

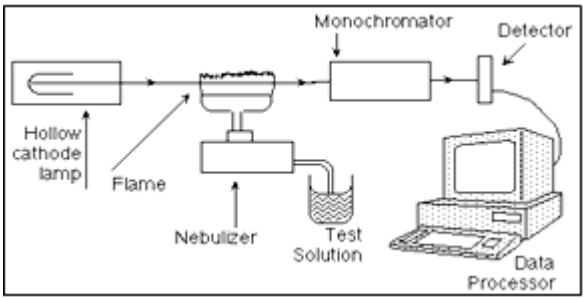
وهناك العديد من الطرائق التي يمكن بها اثارة ذرات العناصر ونقلها من الحالة المستقرة ground state الى الحالة المثارة excited state، وأبسط الطرائق لأثارة المادة هي:- أن تسخن العينة إلى درجة حرارة عالية، مما يؤدي الى حدوث إثارة نتيجة للتصادمات التي تحدث بين ذرات العينة، وهذه الطريقة مستعملة في مطياف الامتصاص والانبعاث عن طريق اللهب ويعمل مطياف الامتصاص الذري على فحص أطوال موجات الفوتونات الممتصة أثناء اثارة ذرات العناصر، بينما يعمل مطياف الانبعاث الذري 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 طبقا لتركيبه الإلكتروني، وبدراسة هذه الأطوال الموجية يمكن معرفة العناصر المكونة للعينة.

أنواع مطاييف الامتصاص الذري للعناصر

1- مطياف الامتصاص الذري أحادي الحزمة الضوئية Single beam AAS

وهي أكثر استخداما وتعتمد القياسات فيها على مرور شعاع منفرد على العينة في اللهب.

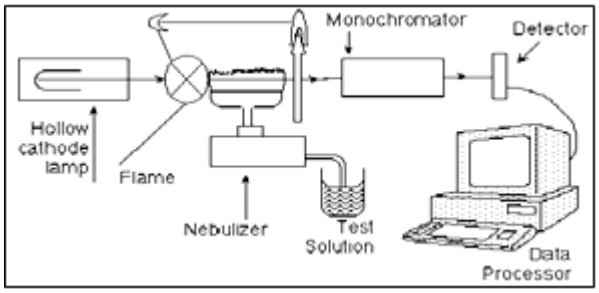
ومن عيوب هذا المطياف أن القراءات تتأثر بأي أخطاء أو أي تذبذب يحدث في مصدر الضوء. وللتغلب على هذا التذبذب في شدة الضوء يتم تسخين لمبة الكاثود قبل بدء القياسات ولكن ذلك أيضا يؤثر على العمر الافتراضي للمبة الكاثود.



مطياف الامتصاص الذري أحادي الحزمة الضوئية Single beam AAS

2- جهاز الامتصاص الذري ثنائي الحزمة الضوئية Double beam

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 فان القراءة تعطي شدة الشعاع المنفرد والتي تتأثر بأي تذبذب في مصدر الضوء.
2. تمتاز الأجهزة ذات النظام الثنائي بأنها أكثر دقة حيث يمكن التخلص من التداخلات الطيفية عن طريق اضافة كمية مناسبة من المواد المتداخلة في كلا الوعائين.

3. أن تصفير الجهاز والذي نضبط 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.

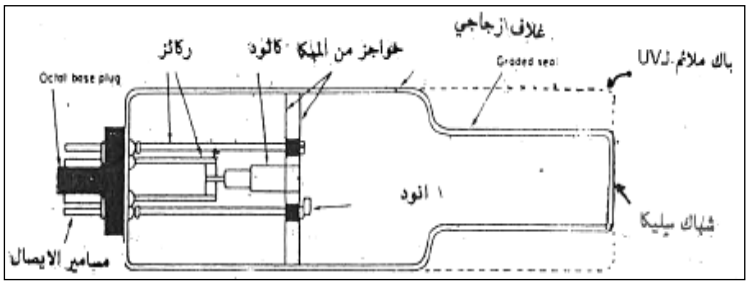
مكونات مطياف الامتصاص الذري

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 التنكستن أحدهما يعمل آنود والآخر يعمل كاثود وهو متصل بأسطوانة مفرغة ومغطاة بطبقة من المعدن (نحاس– قصدير– نيكل أو أي عنصر آخر).



مخطط مصباح المهبط المجوف Hollow Cathode lamp

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

وينبعث الضوء من اللمبة على ثلاث مراحل process وهي:-

أولا: مرحلة التهيج sputtering

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

ثانيا: 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.

ثالثا: مرحلة الانبعاث emission

بعض ذرات العنصر المنشطرة من سطح الكاثود تكون مثارة وبالتالي تعود تلقائيا 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، فان 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 المالئ عند التشغيل.

يوجد نوعا اخرا من مصابيح الامتصاص الذري هي **مصابيح التفريغ الغازية** تستخدم في حالة صعوبة تصنيع مصباح مجوف لبعض العناصر. تعطي طيفا خطيا نتيجة لمرور تيار كهربائي خلال ذرات العنصر البخارية. ومن الامثلة الشائعة على ذلك المصابيح البخارية للصوديوم والزئبق. تكون المصادر من هذا النوع مفيدة بشكل خاص لإعطاء اطياف الفلزات القلوية.

2- وحدة مكونات العينة Sample compartment

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

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

أ- 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 تكسيرها 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.

ويوجد نوعان من المرذاذات التي تستخدم في المطيافية الذرية عموما، مرذاذات المواقد ذات (اللهب)؛ وتستخدم في اجهزة الامتصاص والانبعاث والتفلور الذرية. اما المرذاذات عديمة اللهب فيقتصر استخدامها في اجهزة الامتصاص والتفلور الذرية.

ب- 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 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.

ت- 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 لهبا 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 ، كما يمكن استخدام الهواء المدفوع من مضخة ، 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.

أما تقدير العناصر باستخدام الفرن الكهربائي furnace فأننا هنا لا نحتاج الى غاز أسيتيلين أو أوكسيد 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 حيث يمنع ثم يسمح بمرور الأشعة الناتجة من مصدر الضوء الى اللهب بسرعة ثابتة على التوالي 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 المحزز grating كموحد 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 المكشاف photomultiplier tube (PMT) حيث تدخل الحزمة الضوئية المنبعثة من اللمبة والمارة باللهب من فتحة دخول موحد الموجات فتصل الى مرآة عاكسة لتعكس الحزمة الضوئية على المحزز grating الذي يعمل على تفريق وتمييز الموجات الساقطة عليه ثم تعكسها على مرآة عاكسة أخرى موضوعة بزاوية معينة بحيث تسمح فقط بمرور الأطوال الموجية المرغوب فيها من فتحة الخروج الى المكشاف.

5- المكشاف 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).

التقدير الكمي بواسطة مطياف الامتصاص الذري Quantitative Analysis

1- تحضير منحني معايرة Calibration curve

لإيجاد تركيز المجهول يجب قياسه في ظروف مطابقة بالضبط لظروف المنحني. 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 بـالنسبة المئوية للامتصاص % Absorption ويمكن التعبير عن ذلك رياضيا باستخدام قانون Lambert Beer law،

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

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

حيث:

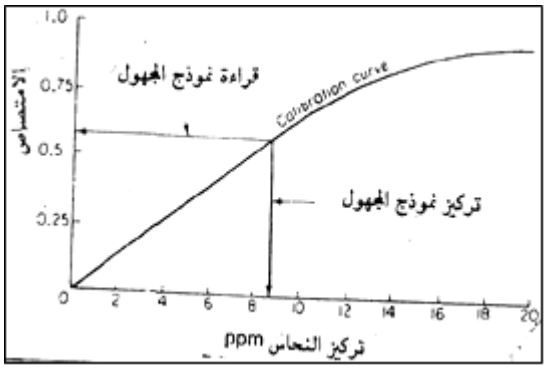
A تعبر عن الامتصاص

I° 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
c تركيز العنصر

يمكن تمثيل العلاقة بين الامتصاص وتركيز العنصر المراد تقديره في صورة معادلة خط مستقيم ورسمها بيانيا كما في الشكل (كمثال النحاس).

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

وعندما يحدث امتصاص كامل لشدة الضوء الساقط فان النفاذية تكون صفرا

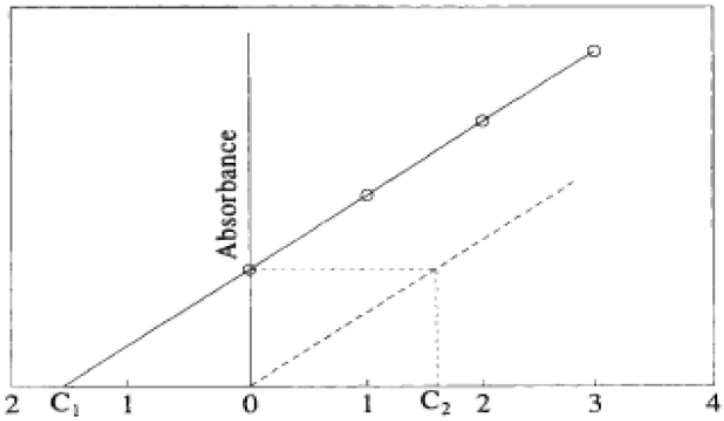
$\text{Log } \% T = \text{zero } A = 2 - \text{Log zero}$

$\therefore A = 2 = abc$

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

2- طريقة اضافات القياسي Method of Standard Additions

تستخدم هذه الطريقة على نطاق واسع في مطيافية الامتصاص الذري وفيها يقسم محلول عينة المجهول الى عدة اقسام (ثلاثة على الاقل). يخفف أحد الاقسام للمجهول الى حجم معلوم في قنينة حجمية. الاقسام الاخرى من عينة المجهول تضاف اليها تراكيز معلومة قياسية من العنصر المطلوب وتخفف الى نفس الحجم الذي خففت اليه القسم الاول للعينة. يتم قياس امتصاص المحاليل. فاذا كانت هناك علاقة خطية بين الامتصاص والتركيز فيمكن تطبيق-العلاقة التالية بين محلول القسم الخالي من القياسي ومحلول القسم المضاف اليه القياسي (اي واحد من المحاليل).



$A_X = KC_X$

$A_T = K (C_S + C_X)$

حيث ان C_X هو تركيز المحلول القياسي المخفف و C_S هو تركيز المحلول القياسي المضاف الى التركيز C_X اما A_X و A_T فهما الامتصاصان المقاسان.

وبدمج المعادلتين نحصل على:

$C_X = C_S (A_X \backslash A_T - A_X)$

اما رسم قم A_T ضد C_S فيعطي خطا مستقيما امتداده الى نقطة التقاطع على امتداد C_S هو C_X كما في الشكل.

حد الكشف Detection Limit

أصغر تركيز للمادة المحللة يمكن الكشف عنه بالطرق التحليلية المستعملة وبحدود ثقة confidence limit تصل الى 95 % أو هو أقل تركيز يعطي اشارة مميزة عن الـ back ground noise وهي تعادل ضعف قيمة تذبذب قراءة البلانك على الجهاز signal to noise ratio أو هي تركيز العنصر الذي يعطي امتصاص يساوي ضعف قيمة الانحراف القياسي لسلسلة من القياسات.

$$\Delta L = \frac{3\,C \times S}{\bar{x}}$$

ΔL: حد الكشف C: التركيز $\bar{x}$: الوسط الحسابي S: الانحراف القياسي

$$S = \sqrt{\frac{(x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

N: عدد القياسات X_i: القيم المقاسة

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 الطول الموجي 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 التراكيز الضئيلة من المعادن فانه يجب الحذر من حدوث تلوث للعينات أو حدوث فقد في العينات ولذلك فان جمع العينات ومعاملتها قبل التقدير غاية في الأهمية وتحتاج الى دقة عالية.

عند تقدير مكونات ذائبة في العينة dissolved constituents فانه يجب ترشيح العينة بواسطة مرشح دقيق 0.45µ membrane filter بعد جمع العينات مباشرة ثم يتم تحميض المترشح بواسطة محلول حامض النتريك: الماء (1:1) حتى الوصول الى رقم الحموضة pH ‹ 2

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

عند تقدير معادن معلقة suspended metals في العينات فانه 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 .

يتم تحضير تركيز 1000 ppm من العنصر المراد تحليله، ويمكن استخدام المحاليل القياسية المحضرة تجاريا. 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 تراكيز 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 كاربونات الكالسيوم ويذاب في أقل كمية من حامض HCl لتحضير تركيز 1000 ppm من الكالسيوم

$1000\ ppm = 10^3\ g / 10^6\ mL = 1\ g/L\ Ca$

$1\ mole\ CaCO_3 \longrightarrow 1\ mole\ Ca$

$40 + 12 + (3\times16)\ g\ CaCO_3 \longrightarrow 40\ g\ Ca$

$100\ g\ CaCO_3 \longrightarrow 40\ g\ Ca$

$X\ g\ CaCO_3 \qquad 1\ g\ Ca$

$\therefore\ 2.5\ g\ CaCO_3 \longrightarrow 1\ g\ Ca$

$2.5\ g\ CaCO_3$ dissolved in 1 L Solvent to give 1000 ppm Ca

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

$1000\ ppm \times VmL = 10\ ppm \times 500\ mL$

$VmL = 5\ mL$

يؤخذ 5 مل وتخفف الى 500 مل لتعطي 10 جزء في المليون ثم نحضر منها سلسلة التراكيز المطلوبة وهي 1، 2، 4، 5 جزء في المليون في حجم 100 مل.

$10\ ppm \times VmL = 5\ ppm \times 100\ mL = VmL = 50\ mL$
$10\ ppm \times VmL = 4\ ppm \times 100\ mL = VmL = 40\ mL$
$10\ ppm \times VmL = 2\ ppm \times 100\ mL = VmL = 20\ mL$
$10\ ppm \times VmL = 1\ ppm \times 100\ mL = VmL = 10\ mL$

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

التداخلات الكيمياوية أثناء التقدير Chemical interference

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

المصدر الأول: عمليات الحرق في اللهب Flame process

تبدأ عمليات الحرق في اللهب على النحو التالي:

1. يتحول محلول العنصر في اللهب الى رذاذ تحت تأثير سحبه بتيار من الهواء.
2. يخلط الرذاذ مع الغازات ويخرج من رأس الموقد الى اللهب وفيه يحدث تجفيف للمحلول بتبخير الماء تاركا العنصر في صورة ملح صلب.
3. يتحول الملح الصلب الى سائل ثم يتحول السائل الى غاز ثم يتفكك الغاز الى ذرات مستقرة A°، M°
4. 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.

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 الأسيتيلين وبالتالي يقل عدد ذرات العنصر التي تمتص الضوء المنبعث من لمبة الكاثود وبالتالي نحصل على قراءات أقل من الحقيقة ويحدث ذلك في خطوة الـ 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-الأسيتيلين 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 Background interference

وجود مذيبات في اللهب قد يسبب امتصاص للضوء في مدى واسع من الطيف وبالتالي يكون الامتصاص راجع الى العنصر والمذيب معا، 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.

تطبيقات تحاليل الامتصاص الذري

1- تحاليل الجو: حيث يتم تقدير الغبار المحتوي على اكاسيد المعادن والفلزات واللافلزات وغيرها بعد اذابتها بمحلول الحامض.
2- تحليل الاغذية والمشروبات: يتم اذابتها بحامض مناسب او تخفيفها بالماء ان كانت مائية وتقاس الامتصاصية لها.
3- تحليل البترول ومشتقاته: هنا يتم تخفيف العينة التي تحتوي على الفلزات باستخدام مذيب عضوي او تخفف بمذيب الزايلين ثم تحلل بجهاز الامتصاص الذري.
4- تحليل المواد السيلكونية: من الضروري اجراء الاذابة للمواد السيلكونية قبل البدء بالتذرية الكهروحرارية. ويفضل الاذابة بالحوامض تحت ضغط.
5- تحليل الترب والنباتات والمخصبات: تحتسب العناصر الغذائية والسامة بواسطة التذرية للعناصر المتطايرة نستعمل الطريقة الرطبة (أي بإضافة حوامض) او استخدام طريقة الاستخلاص للعناصر ذات الأهمية النباتية.

الانبعاث الذري Atomic Emission

اثبتت الدراسات التي قام بها العالمان بنزن وكيرشوف (Bunsen & Kirchhoff) أن العديد من العناصر تبعث 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.

طيف 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 للتهيج. إذ إن تقنيات الانبعاث الأكثر عموما تستخدم مصادر القوس والقدح 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 تذرية النموذج.

وعليه فأن المركبات التي يتواجد فيها الايون ولزوجة المحلول لهما تأثير كبير وبالتالي فان 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 تذرية محلول ملح الفلز في اللهب.
2- يتبخر المذيب تاركا ملحا ناعما جدا.
3- يتبخر الملح ويذرى.
4- يرتفع الإلكترون إلى حالة طاقة اعلى.
5- يعود الإلكترون إلى المستوى الاوطأ فيبعث طاقة بهيئة طاقة مشعة بطول موجي يعين بعلاقة بلانك–اينشتاين

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda$$

إثارة العينة Sample Excitation

هناك طرق متعددة لإثارة العينة بغية الحصول على طيف انبعاثها ويعتمد اختيار الطريقة على ماهية العينة وحالتها الفيزيائية بالإضافة الى قدرة مصدر الاثارة على تحويل مادة العينة الى ذرات حرة قبل اثارتها.

يحدث عادة **تفريغ كهربائي** قوي (powerful discharge) بين قطبين من العينة ذاتها أو بين قطب من العينة وقطب أخر (counter electrode) لا يحوي العناصر المراد تعيينها كالكرافيت. وأكثر طرائق التفريغ الكهربائي استعمالا 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 آلياً 120 مرة في الثانية. ويلزم في هذه الحالة مصدر يعطي جهداً يتراوح بين 2000 إلى 5000 فولت وتيار 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 و40000 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 تعدم 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 العالية 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 .

تحضير الأقطاب والعينات

إن الأقطاب التي يحدث بينها القوس أو الشرارة يمكن أن تكون بأنواع مختلفة. فإذا كانت العينة فلزا متوفراً 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 كالكرافيت أو من المادة الغالبة في العينة في حالتها النقية تماماً. فمثلاً في تحليل سبائك الصلب يصنع القطب الثاني من الصلب النقي طيفياً (spectrographicallypure) أي أنه لا يظهر أي طيف للعناصر التي نظن وجودها في العينة المراد تحليلها. وميزة الكرافيت أنه مقاوم جيد لدرجات الحرارة المرتفعة ولا يتحول إلى بخار وهو موصل جيد للكهرباء كما أنه ليس له خطوط طيفية. وعيب قطب الكرافيت أنه عندما يكون ساخناً يتفاعل بصورة جزئية مع النيتروجين الموجود في الهواء مكوناً غاز السيانوجين (Cyanogen) الذي يصبح مثاراً ويعطي حزمة طيفية متألقة في المجال من 360 إلى 420 نانوميتر ويمكن تفادي ذلك بوضع القوس داخل أنبوبة من الكوارتز تحوي غازاً خاملاً لا يتفاعل مع الكاربون.

هذا ويمكن أن توضع العينة في حفرة صغيرة في نهاية قطب من الكرافيت إذا كانت على شكل ملح أو مسحوق ناعم ويجعل هذا القطب السفلي الموجب بينما يمكن أن يكون القطب العلوي من الكرافيت 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 الكرافيت. 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 حامض أو أي مذيب آخر وتوضع عدة قطرات منها في حفرة قطب الكرافيت ويبخر المذيب بتسخين بتسخين القطب أولاً. ويمكن أن توضع العينة السائلة في حفرة تصل إلى نهاية القطب المكون من الكاربون المسامي ويجعل هذا القطب العلوي ليسمح للعينة بالانسياب خلال المسام إلى القوس مباشرة. وفي طريقة أخرى تمزج العينة السائلة مع الكرافيت النقي وتجفف وتوضع في الحفرة في نهاية قطب الكرافيت ويساعد الكرافيت المضاف على التوصيل الكهربائي وعلى استقرار (stabilize) القوس. هذا وقد أستعمل قرص دوار يدور بسرعة ثابتة ويبلل طرفة بمحلول العينة التي يحملها إلى القوس الكهربائي.

وقد أعطى هذا التصميم نتائج مرضية في حالة المحاليل العضوية التي تعطي انبعاثا عشوائياً في قطب الكرافيت المسامي بينما أعطى قطب الكرافيت 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 طرائق الانبعاث الذري للعناصر التي تثار بواسطة اللهب بصورة منفصلة عن تحاليل الانبعاث 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.

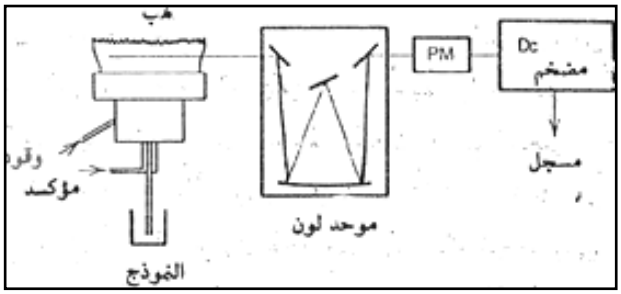
هذا وينبغي أن تكون درجة حرارة اللهب أعلى في الانبعاث الذري منها في حالة الامتصاص الذري حيث أن الجزء الأكبر من الذرات المتبخرة ينبغي أن يكون في الحالة المثارة وليس في الحالة الذرية فقط. لكن الارتفاع الكبير في درجة الحرارة قد يسبب تحول بعض الذرات إلى أيونات. ويستعمل في تحاليل الانبعاث الذري الموقد كامل 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 الانبعاث 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 للانبعاث 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 ويلغى هذا التأثير باستعمال منظم شدة الإشعاع (radiation buffer). فعند تقدير الصوديوم يضاف لـ 25 ميليلتر من محلول العينة والمحاليل القياسية للصوديوم 1ميليلتر 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 الانبعاث 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).

جهاز الانبعاث الطيفي Emission Spectrometer

وهو على عدة انواع تختلف حسب الاجزاء العدسية التي يتكون منها موحد اللون. وبصورة عامة 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 موشور والمكشاف وهو عبارة عن لوحة فوتوغرافية (photographic plate) يسجل عليها أطياف 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 تداخل من العناصر صعبة التبخر. وكمثال على ذلك تعيين الليثيوم والألومنيوم وبعض الأكاسيد الأخرى التي توجد كشوائب في اليورانيوم الذي يظهر خطوطاً

طيفية كثيرة تتداخل مع خطوط العناصر الأخرى. ولهذا يحول اليورانيوم إلى أوكسيد صعب التبخر U_3O_8 ثم يضاف أوكسيد الجاليوم Ga_2O_3 بنسبة 2% من وزن العينة وهذا الأوكسيد 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.



مخطط المقياس الضوئي للانبعاث باللهب

تمييز الخطوط الطيفية

يتم التعرف على العناصر الموجودة في العينة بعد تمييز خطوط الطيف ومعرفة الذرات الباعثة لها بتحديد الاطوال الموجية لخطوط طيف العينة بصورة دقيقة ومقارنتها مع جداول قياس للخطوط المنبعثة من العناصر. وفي الوقت الحاضر تتوفر جداول تحتوي على معلومات مفصلة لأطياف جميع العناصر الموجودة في الطبيعة في حالتها النقية والخطوط الصادرة عن ذراتها.

تعتبر مقارنة طيف العينة مع طيف العناصر التي يحتمل وجودها في العينة مصورة في نفس مرسمة الطيف spectrograph هي الطريقة المفضلة في تشخيص العناصر.

التحليل الكمي بواسطة طيف الانبعاث

تقاس نسبة وجود عنصر من العناصر في عينة ما، بعد تصوير عينة قياس للعنصر على نفس اللوح الفوتوغرافي الذي صور عليه طيف العينة مجهولة التركيز وتحت نفس الظروف من حيث الحالة الفيزيائية والكيميائية للعينة وشكل الاقطاب المستخدمة وطريقة الاثارة ودرجة الحرارة ومدة تعرض لوح التصوير وتحميضه ونوعية المذيب المستعمل للعينة. ويتم تحديد هذه النسبة ومعرفتها بمقارنة الكثافة البصرية Optical density لخطوط العنصر في العينة المجهولة مع خطوط العنصر في العينة القياس. ويستعمل لهذا الغرض جهاز مقياس كثافة الصورة Densitometer.

العوامل المؤثرة على طيف الانبعاث

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:
   a) عند وصول الماء كمذيب إلى اللهب يقوم بتبريده إما المذيب العضوي فيكون التأثير قليل إن لم يقم برفع درجة حرارة اللهب.
   b) يزداد معدل دخول المحلول إلى اللهب باستخدام المذيب العضوي.
   c) تكون قطيرات المحلول العضوي أصغر من المحلول المائي وهذا يساعد في سرعة تبخرها.
2- **تأثير الامتصاص الذاتي:** عند حدوث عملية الإثارة لأي ذرة يتبعها عودة إلى الحالة المستقرة وتتعرض 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 أحد 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 أخر له قابلية أكبر 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، الفوسفوريك والنتريك).

التحليل عن طريق قياس الجهد: المبادئ الاساسية

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.

الخلية الكهروكيميائية Electrochemical cell

عند غمر قطعة من فلز (سلك أو قضيب) في محلول لأيونات ذلك الفلز، سوف يحصل تفاعل ما بين قطعة الفلز والمحلول الأيوني، ينشأ عن هذا التفاعل مرور تيار كهربائي مؤدياً بدوره إلى حصول جهد كهربائي. إنّ هذا التفاعل يكون إما بميل ذرات

الفلز إلى التحول إلى أيونات موجبة فتطلق الكترونات أو تحول الأيونات الموجبة إلى ذرات مترسبة على تلك القطعة بأخذها الالكترونات 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 مفهوما القطب ونصف الخلية مفهوم واحد.

في حالة ذوبان الفلز إلى محلول ايوناته يسمى هذا التفاعل تفاعل أكسدة ويسمى القطب الذي تحصل عنده عملية الأكسدة "أنود"

$$Ms \leftrightarrow M^{+n} + ne \text{ .....Oxidation Reaction}$$

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

$$M^{+n} + ne \leftrightarrow Ms \text{ .....Reduction Reaction}$$

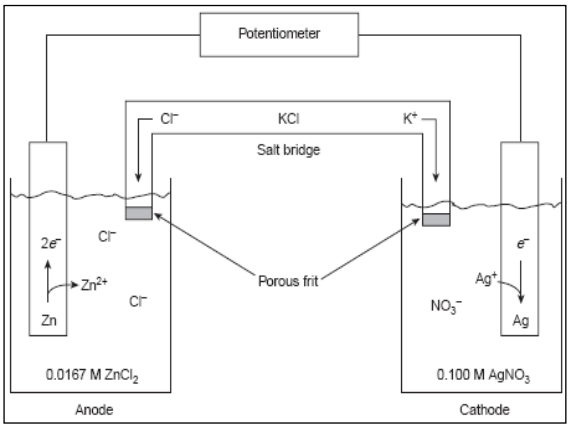
من ذلك نستنتج أن تفاعلات الخلية الكهروكيميائية هي تفاعلات أكسدة واختزال وإن مجموع نصفي الخلية المربوطين بجهاز قياس فرق الجهد يسمى خلية كهروكيميائية. ولا يمكن قياس فرق الجهد بين الفلز ومحلوله في نصف الخلية مباشرة اما ربط نصفي الخلية مع بعضهما خلال اتصال يسمح بهجرة الايونات بين محلولي نصفي الخلية فيولد خلية كهروكيميائية كاملة مع نشوء فرق جهد يمكن قياسه من خلال سريان تيار كهربائي في الموصل الخارجي بين القطبين.

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

الخلايا الآليكتروليتية: 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.

والخلايا على نوعين:

خلايا بدون ملتقيات سائل: يستخدم دائما للقياسات الدقيقة وتترك بمحلول الكتروليتي واحد ولاتحتوي على جسر ملحي مثل (قطب pH) الهيدروجين، عندما لا يكون هناك تداخل بين عمل الأقطاب مما يؤثر على طبيعة عمل الخلية ونواتجها.



خلايا بملتقيات سائل: عند حصول تداخل في عمل الأقطاب تفصل نصفي الخلية عن بعضهما وربطهما بما يوصل التيار الكهربائي وإكمال الدائرة الكهربائية للخلية. يستخدم لهذا الغرض عادةً ما يسمى **بالجسر الملحي Salt bridge**، وهو من اهم أنواع ملتقيات السوائل يحضر من اذابة ملح KCl في مادة هلامية Agar gel الساخن ويصب في أنبوبة على شكل حرف U ثم يبرد ويصلب ويغمر كل طرف منه في نصف الخلية حيث يوفر اتصالا كهربائيا ثابتا ويمتاز بقوة فيزيائية جيدة.

ان فائدة الجسر الملحي هو المحافظة على التوازن الايوني وعدم امتزاج المحلولين وكذلك إيصال التيار الكهربائي بين المحلولين، وأما المساوئ فهو ظهور جهد إضافي (سالب أو موجب) ناتج من التقاء الجسر الملحي بالمحلولين ويسمى (جهد التقاء السائل).

ومنشأ 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 (Cl^-، K^+) بالاتجاهين متساوية تقريباً.

كما يمكن استخدام **الغشاء المسامي** لإيصال محاليل انصاف الخلايا.

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

عندما يكون في المحلول عدة كاتيونات قابلة للاختزال فنجد أن العملية تبدأ باختزال الكاتيونات التي لها جهدا موجبا في قائمة الجهود القياسية (سلبيتها 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 أولا لتلك الأنيونات التي تأتي في قائمة الجهود القياسية قريبة من الجهد صفر، أي التي تمتلك جهد اختزال موجب أضعف.

عمليا نحتاج إلى جهد أعلى لتسير عملية التحليل الكهربائي عن جهد الاختزال وذلك بسبب تخميد يحدث تلقائيا 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 تيارا كهربائيا لمدة قصيرة، وتستخدم تلك الظاهرة لبناء وتشغيل خلية الوقود (حيث يتسبب تفاعل الهيدروجين والأوكسجين في إنتاج طاقة كهربائية).

جهد التحلل: 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 والأيونات في المحلول والتي تكون في صورة كاتيونات وأنيونات.

يمكن حساب جهد الأقطاب بواسطة معادلة نيرنست. وأحيانا 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 عمليا حيث لا توجد طريقة لحسابها حتى الآن.

بعض انصاف الخلايا النموذجية

1- فلز-وايون الفلز $Pb(s) / Pb^{+2}$
2- قطب خامل في اتصال مع ايونات عنصر اخر في حالات تأكسدية مختلفة مثل Fe^{+2} و Pt / Fe^{+3}
3- غاز-ايون $pt, H_2 / H^+$
4- فلز مغطى بطبقة صلبة من ملحه غير الذائب في ايوناته السالبة $Ag / AgCl$، C^{1-}
5- ملغم-ايون $Na(Hg) / Na^+$
6- فلز-ايون معقد $Cu / Cu(NH_3)_4^{+2}.NH_3$

قياس الجهود النسبية لأنصاف الخلايا (قياس جهود الأقطاب)

لايمكن قياس الجهد المطلق لنصف الخلية بذاتها (أي للقطب المنفرد) لان جهاز قياس الفولتية (الجهد) يقيس الفرق في الجهد فقط وليس الجهد. ولكن يمكن مقارنة جهد نصف الخلية مع جهد قياسي او معلوم لنصف خلية اخر. وعمليا يعتبر قطب الهيدروجين القياسي (SHE) المرجع العالمي لحساب جهود انصاف الخلايا النسبية ويعتبر فرق الجهد بين الهيدروجين وايون الهيدروجين في قطب الهيدروجين تحت ظروف قياسية هو الصفر على نحو افتراضي. ويربط قطب (SHE) مع أي نصف خلية اخر لتكوين خلية وقياس فرق الجهد المتولد نستطيع حساب جهد نصف الخلية المعنية النسبي.

اصطلاحات الإشارات والتمثيل التقليدي للخلايا

(1) تكتب جميع تفاعلات انصاف الخلايا كتفاعلات اختزال، مثلا تفاعلات نصفي الخليتين التاليتين على النحو الاتي:

$$Zn^{2+} + 2e \longrightarrow Zn^{o}$$

$$Cu^{2+} + 2e \longrightarrow Cu^{o}$$

(2) تظهر العناصر التي لها قوة اختزال اعظم من الهيدروجين جهودا سالبة، والعناصر التي لها قوة اختزال اقل من الهيدروجين جهودا موجبة، مثلا ان جهد الخارصين في نصف الخلية Zn/Zn^{2+} يكون سالبا. وجهد النحاس في نصف الخلية Cu/Cu^{2+} يكون موجبا، وهكذا لبقية العناصر .

(3) جهد القطب القياسي (E^{O}) هو جهد القطب المقاس نسبة الى قطب الهيدروجين القياسي (SHE) عندما تكون جميع الأصناف المشتركة فيه في حالاتها القياسية. والمقصود عادة بالحالات القياسية في الكيمياء الكهربائية:

a. الحالة القياسية لايون ما في حالة محلول هي عندما تكون فعاليته مساوية للوحدة الواحدة. ويمكن اعتبار الفعالية مساوية للتركيز المولاري الواحد خصوصا في المحلول المخفف، وعليه فالحالة القياسية لايون ما هي عندما تكون درجة تركيزه المولاري مساوية (1M).
b. الحالة القياسية للغاز هي عندما يكون ضغطه الجزيئي ضغطا جويا واحدا.

c. الحالة القياسية للفلزفي صورته الصفرية.

واضافة الى القواعد أعلاه فغالبا ما يستخدم الكيميائيون قواعد لتبسيط وصف الخلايا:

1. ان لجهد القطب والشحنة التي عليه (+ او –) والقوة الدافعة لنصف التفاعل القيمة العددية نفسها والاشارة نفسها.
2. يوضع الانود والمعلومات المتعلقة بالمحلول المغمور فيه على اليسار ويرمز لجهده بـE_L ويوضع الكاثود على اليمين ويرمز لجهده بـ E_R ويشير الخطان العموديان الى وجود جسر ملحي يربط نصفي الخلية، وكمثال على خلية الخارصين والنحاس في ايوناتها بتركيز (XM) مولاري:

$$Zn \mid Zn^{2+}(XM) \;\|\; Cu^{2+}(XM) \mid Cu$$

$$E_L \qquad\qquad E_R$$

3. ان جهد فولتية الخلية E_{cell} (او القوة الدافعة الكهربائية e.m.f.) هي الفرق الجبري بين جهدي القطبين وتؤخذ دائما في الاتجاه:-

$$E_{cell} = E_R - E_L$$

ومن الضروري الإشارة الى ان تفاعل الخلية الكلي لا يمكن ان يولد او يستهلك الكترونات، بل يمكنه نقلها فقط. واذا لم يكن عدد الالكترونات (n) متساويا في نصفي التفاعل فيجب ضرب احد التفاعلين او كليهما بعامل مناسب لحذف الالكترونات.

4. تشير قيمة الفولتية الموجبة لخلية كالموصوفة بالقواعد أعلاه على ان جريان الالكترونات في الدائرة الخارجية هو من اليسار الى اليمين. وان للقطب الأيمن جهدا موجبا اكثر مما للايسر. كما ان اختزالا يحدث في نصف الخلية الأيمن وتأكسدا في نصفها الايسر عندما تشتغل الخلية تلقائيا.

وفيما يأتي امثلة لخلايا كهربائية متنوعة الأقطاب (انصاف الخلايا) وموضحا فيها تفاعلاتها مع رسم توضيحي يسهل عملية حساب فولتية كل منها (E_{cell}) على فرض ان كافة التراكيز تساوي واحد مولاري وان جميع ضغوط الغاز تساوي واحد جو:

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 بربطها مع نصف خلية مرجعية ليكوّن خلية كلفانية كاملة.

للتفاعل الآتي

$$M^{+n} + ne \leftrightarrow M^{o}$$

$$E = E^{o} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{الناتجة}]}{[\text{المتفاعلة}]}$$

E	جهد القطب (نصف الخلية) او ق.د.ك e.m.f.
E^o	جهد القطب القياسي
F	الفراداي 96500 كولومب
R	ثابت الغازات العام $8.3\ J.\ K^{-1}$
T	درجة الحرارة المطلقة
N	عدد الالكترونات المنتقلة (التغير في عدد التأكسد)

عند درجة حرارة الغرفة وبتحويل Ln إلى log وتعويض باقي الثوابت يمكن إعادة كتابة المعادلة كما يأتي:

$$E = E^{o} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[\text{الناتجة}]}{[\text{المتفاعلة}]}$$

وبدلالة التأكسد والاختزال:

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

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

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

ان حساب جهد القطب في معادلة نيرنست يعتمد من بين عدة أمور على التراكيز المولارية. وفي الحقيقة فأن الجهد المتولد يتناسب مع فعالية الأصناف بصورة ادق من تراكيزها المولارية.

ان العلاقة بين الفعالية (aM) والتركيز المولاري [M] تعبر عنها المعادلة الاتية:

$$a_M = f_M [M]$$

حيث تشير f_M الى معامل الفعالية (Activity coefficient) للصنف المعني في تفاعل نصف الخلية. وتختلف الفعالية (تسمى أحيانا التركيز الفعال) عن التركيز الحقيقي لكون الفعالية تتغير مع الشدة الايونية للمحلول والتي تعتمد على التجاذبات والتنافرات فيما بين جميع الايونات الموجودة في المحلول وليس ايونات الفصائل المتفاعلة لوحدها، إضافة الى الفسح المحدودة التي تحتلها الأصناف المتنوعة واغلفة التمذوب لها.

في حالة المحاليل المخففة جدا، حيث تكون الشدة الايونية بحدها الأدنى يصبح مقدار معامل الفعالية مساويا الى واحد وتصبح الفعالية مماثلة للتركيز عدديا أي ان:

$$a_M = [M]$$

ان الفرق بين الفعالية والتركيز ليس مهما بقدر ما يتعلق الامر في هذا الموضوع، وسوف نستخدم التركيز عادة في حين ان استخدام الفعالية هو اكثر صحة.

تتضمن تفاعلات انصاف الخلايا أحيانا اختلافا في عدد مولات الأصناف المؤكسدة والمختزلة كما في التفاعل العام الاتي :

$$pP + qQ + \dots + ne \rightleftharpoons rR + sS$$

اذ تمثل الحروف الكبيرة صيغ الفصائل المتفاعلة (اما بشحنة او بدونها)، بينما تمثل الحروف الصغيرة عدد مولات كل فصيل (بضمنها الالكترونات) المشتركة في تفاعل الخلية النصفي وتمثل e الالكترون. وعليه تكون الصيغة العامة لمعادلة نيرسنت:

$$E = E^o - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[R]^r [S]^s}{[P]^p [Q]^q}$$

حيث ان [ ] لاي من الأصناف المذكورة في المعادلة تعني الضغط الجزئي بوحدة الجو اذا كانت المادة غازا ويساوي التركيز (مولاري) اذا كانت مذابة وتساوي واحد (1.00) اذا كانت المادة صلبة نقية او سائلة في فيض من المذيب.

جهد القطب القياسي (E^O) وسلسلة الفعالية

يتضح من معادلة نيرنست ان الثابت E^O يساوي جهد الخلية النصفي عندما يكون مقدار حد اللوغاريتم مساويا لواحد. ويمكن حساب قيمة الثابت E^O لتفاعل الخلية النصفية مقابل SHE عندما تتواجد جميع المواد المتفاعلة والناتجة بتراكيز مساوية لواحد (او بفعالية مساوية لواحد). وباعتبار جهد القطب القياسي قيمة ثابتة فيزيائيا تشير كميا الى القوة الدافعة الكهربائية النسبية لتفاعل الخلية النصفية فمن الضروري مراعاة الحقائق التالية في هذا الجانب:

1. ان E^O تعتمد على درجة الحرارة التي تمت القياسات فيها.
2. انه كمية نسبية بالنسبة الى الانود الذي اعتبر قطب SHE كقطب مرجع واعتبر جهده مساويا الى صفر- فولت.
3. تكون إشارة E^O مماثلة لاشارة الموصل المغمور في الخلية النصفية تحت الدراسة في الخلية الكلفانية، بينما تكون الخلية النصفية الأخرى عبارة عن قطب SHE.
4. يعتبر الجهد القياسي مقياسا لشدة القوة الدافعة للتفاعل النصفي.

وتتوفر الان قيم جهود الأقطاب القياسية للعديد من التفاعلات النصفية، تم تعيين قسم منها مباشرة بقياس فولتية الخلية عندما يكون SHE او قطب مرجعي اخر هو المكون الثاني للخلية، وكذلك امكن حساب الكثير منها من دراسات الداينميكا الحرارية المتعلقة بانظمة الاكسدة والاختزال. وطبقا الى قيم EO هذه ظهرت الكثير من الجداول مثبتة في الادبيات سميت بجداول جهود الأقطاب القياسية (Standard electrode potentials)، واحيانا بسلسلة الفعالية (Activity series).

الخلايا العكوس وغير العكوس: يعتبر تفاعل الخلية النصفي من الناحية الكيميائية غير عكوس اذا كانت نواتجه لاتتفاعل مع بعضها البعض او انها تتفاعل لتكون مواد غير المواد الاصلية المتفاعلة. اما من الناحية الكيميائية الكهربائية فيمكن إيضاح ذلك بدراسة الخلية الاتية التي لا تتضمن ملتقى للسائل وانما يكون الوسط هو محلول (HCl) لنصفي الخلية:

$$Zn / Zn^{2+} / HCl(Solution) / AgCl / Ag$$

فاذا ماتم إيصال هذه الخلية بسلك خارجي فان تفاعلات انصاف الخلايا والتفاعل الكلي هي:

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$$
$$2AgCl + 2e \rightarrow 2Ag + 2Cl^-$$
$$Zn + 2AgCl \rightarrow 2Ag + Zn^{2+} + 2Cl^-$$ والتفاعل الكلي

ولو ربطت الخلية من الخارج بمصدر كهربائي خارجي كافي لامرار تيار بصورة عكوس في الخلية فالتفاعلات التي ستحدث هي:

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$$
$$2Ag + 2Cl^- \rightarrow 2AgCl + 2e$$
$$2Ag + 2H^+ + 2Cl \rightarrow AgCl + H_2$$ والتفاعل الكلي هو

يلاحظ ان قطب الفضة-كلوريد الفضة هو قطب عكوس، في حين ان قطب الخارصين- حامض الهيدروكلوريك غير عكوس، وعليه ان الخلية (او القطب) الذي يسبب تغير اتجاه التيار المار بها الى عكس التفاعل الكيميائي تسمى (بالخلية العكوس) وتسمى الخلايا التي يتسبب انعكاس التيار فيها الى حدوث تفاعلات مختلفة على احد القطبين اوعلى كليهما بالخلايا (غير العكوسة).

أنواع الأقطاب Electrodes

1. الأقطاب الخاملة Inret electrode

تعمل على توصيل التيار الكهربائي دون الدخول في التفاعل مع أي من المواد في المحلول مثل البلاتين والذهب والفضة والكاربون.

2. الأقطاب الفعالة Active electrode

هي الأقطاب التي تكون مصنوعة من عناصر بحالتها الغير متحدة (الحرة) Cu، Zn وتدخل في تفاعل كيميائي مع ايونات نفس العنصر. ولايمكن استخدامها في الأقطاب لانها شديدة الفعالية. اما الحديد والكروم فلا يمكن استخدامها كاقطاب وذلك لعدم تماثل سطوحها.

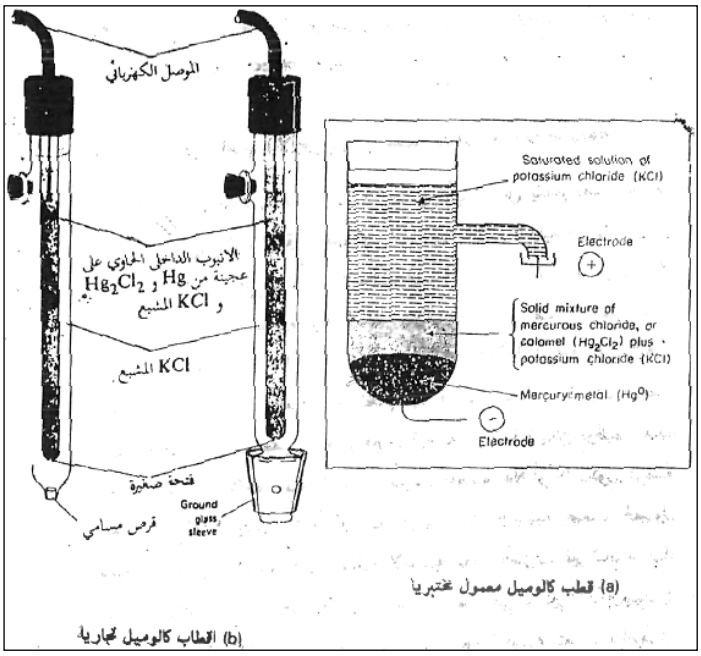
انصاف الخلايا (الاقطاب) المرجعية

لغرض قياس جهد (ق.د.ك) الخلية النصفي لاي تفاعل يتحتم مقارنته مع جهد خلية نصفي يكون بمثبة مرجع . ثم قياس الجهد الناتج (الحقيقة فرق الجهد) من الخلية الكلية. وعلى الرغم من ان قطب الهيدروجين (SHE) يعتبر مرجعا، فانه من الناحية العملية لايكون ملائما دائما وعلى هذا الأساس فقد ابتكرت اقطاب أخرى (تسمى أحيانا بالخلايا المرجعية) اكثر ثباتا لهذا الغرض. وكمبدأ عام فان أي نظام لفلز في ايوناته تحت ظروف مسيطر عليها يصلح ان يكون نصف خلية مرجع او قياسية. وعمليا لايكون توظيف هذا المبدأ دائما لاسباب كثيرة منها مثلا، ان الفلزات الفعالة (Na او K) تكون عرضة للتفاعل مع الالكتروليت. كما ان فلزات أخرى (مثل الحديد) يصعب الحصول عليها بصورة نقية، كذلك تكون الحالة الايونية لبعض الفلزات غير ثابتة تجاه تعرضها للهواء او الحرارة، إضافة الى صعوبة السيطرة على تراكيز الالكتروليتات بصورة دقيقة ولهذه الأسباب وغيرها فانه توجد أنظمة قليلة تتصف بمواصفات نصف الخلية المرجع الثابتة. المناقشة الاتية هي لبعض منها الشائعة الاستخدام:

1- قطب الكالوميل Calomel Electrode

يصنع هذا القطب من محلول مشبع من الكالوميل (كلوريد الزئبقوز Hg_2Cl_2 وكلوريد البوتاسيوم). يوضع المحلول فوق طبقة من الزئبق التي تكون بمثابة القطب.

$Hg / Hg_2Cl_{2(sat.)}$ و // KCl(XF)



شكل يبين أنواع لاقطاب الكالوميل مصنعة مختبريا (a) وتجاريا (b)

ان تفاعل القطب هو

$$Hg_2Cl_2(s) + 2e \leftrightarrow 2Hg^0 + 2Cl^-$$

وبتطبيق معادلة نيرنست نحصل على:

$$E = E^o - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[Hg]^2 \, [Cl^-]^2}{[Hg_2Cl_2]}$$

وعندما تكون Hg_2Cl_2 و Hg في الحالة القياسية:

$$E = E^o - \frac{0.0591}{2} \log [Cl^-]^2$$

ومنها يتضح ان جهد هذا القطب يتغير مع تركيز الكلوريد الفورمالي لذا تذكر هذه الكمية مع مواصفات القطب.
يعبر عن الخلية الكاملة المؤلفة من قطب الكالوميل وقطب الهيدروجين على النحو الاتي:

$$\ominus \; Hg \mid Hg_2Cl_{2(sat.)} \, , \, KCl(XF) \parallel H^+ \mid H_2, \, Pt \; \oplus$$

2- قطب الفضة-كلوريد الفضة Silver-Silver chloride Electrod

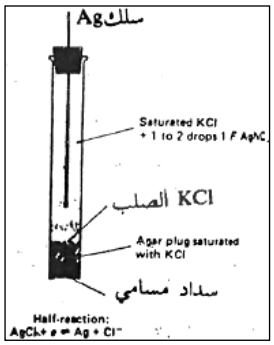
ويتكون من سلك فلز الفضة المغمور في محلول كلوريد البوتاسيوم المشبع بكلوريد الفضة:

$$Ag^o \mid AgCl_{(sat.)} \, , \, KCl(XF) \parallel$$

وان تفاعل الخلية النصفي هو:

$$AgCl_{(s)} + e \rightleftharpoons Ag_{(s)} + Cl^-$$

يؤخذ انبوب زجاجي بقطر (1سم) وتسد إحدى نهايتيه بقرص زجاجي مسامي توضع فوقه مباشرة سدادة من هلام اكر المشبع بكلوريد البوتاسيوم لمنع فقدان المحلول من الخلية النصفية. وتحضر السدادة من تسخين محلول مادة الاكر (4 غم أكر النقي لكل 100 مللتر ماء) الى ان يتم الحصول على محلول رائق صافي، بعدها يضاف اليه 35 غم من كلوريد البوتاسيوم بسكب جزء من هذا المزيج وهو حار في الانبوب ويترك الى ان يبرد ويتحول الى هلام (ذي مقاومة كهربائية واطئة) فوق القرص الزجاجي. توضع بعد ذلك طبقة من بلورات كلوريد البوتاسيوم الصلب على السدادة الهلامية ثم يملأ الانبوب بمحلول مشبع من KCl. بعدئذ تضاف قطرة اوقطرتان من محلول واحد فورمالي نترات الفضة. ثم يتم ادخال سلك الفضة (قطر ملم واحد) من اعلى الانبوب في المحلول.



مخطط قطب الفضة-كلوريد الفضة

3- قطب الهيدروجين القياسي Standard Hydrogen Electrode (SHE)

قطب مرجع يعتبر جهده مساويا الى صفر فولت في جميع درجات الحرارة. يتركب موصله من صفيحة بلاتينية مطلية بطبقة من البلاتين المحبب الناعم (تسمى بالبلاتين الاسود الاسفنجي) ناتجة من تفاعل سريع اواختزال كهروكيميائي لمحلول حامض الكلوروبلاتينيك (H_2PtCl_6)، الغاية منها زيادة المساحة السطحية التي تتضمن تفاعلا سريعا وعكوسا. ويمرر على سطح الصفيحة البلاتينية المطلية غاز الهيدروجين (بضغط جزئي واحد جو) ويكون القطب مغموسا في محلول فعالية ايون الهيدروجين (تركيزه المولاري) فيه مساوية للواحد.

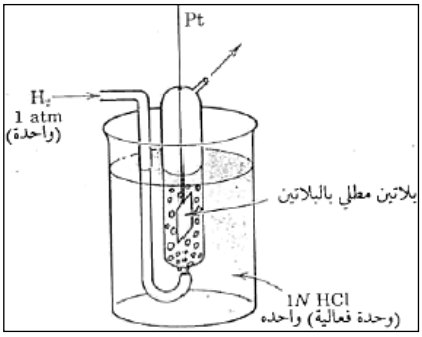
يمكن وصف نظام القطب على النحو التالي:

$$Pt, \, H_{2(p\ atm)} \mid H^+(XM) \parallel$$

وتفاعله هو

$$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_{2(g)}$$

ويمكن ان يكون عمله كقطب انود اوكاثود مرجع اعتمادا على الخلية النصفية التي يقترن بها لتكوين خلية كاملة. كما استخدم هذا القطب بكثرة كقطب مرجعي دليلي لقياس pH المحاليل اضافة الى فائدته العامة كمرجع لانصاف الخلايا الأخرى.



مخطط لقطب الهيدروجين القياسي

4- خلية ويستون القياسية Standard Weston Call

تمتاز هذه الخلية بان لها (ق.د.ك) معلومة القيمة ومضبوطة، وتستخدم الخلية دائما عندما يراد اجراء قياسات مضبوطة للجهود في بعض العمليات الكهربائية يمثل الشكل مخطط لها وتوصف الخلية على النحو التالي:

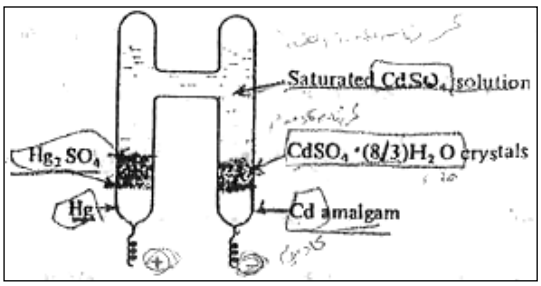
$$Cd\,(Hg)\,|\,CdSO_4 \cdot 8/3H_2O_{sat'd},\ Hg_2SO_{4\ sat'd}\,|\,Hg$$

ويتالف قطب الكادميوم من ملغم الكادميوم (10-12 % وزنا من الكادميوم) يغطيه محلول كبريتات الكادميوم المشبع الحاوي على كمية وافرة من بلورات كبريتات الكادميوم لتترسب على سطح الملغم لضمان التشبع في جميع درجات الحرارة. اما القطب الاخر فعبارة عن زئبق نقي تغطيه طبقة من كبريتات الزئبقوز الصلبة.

يمكن ان تكون تفاعلات الخلية النصفية على النحو الاتي :

$$Cd\,(Hg)_x \rightarrow Cd^{2+} + xHg + 2e$$

$$Hg_2SO_{4(S)} + 2e \rightarrow 2Hg + SO_4^{-2}$$



خلية ويستون القياسية

وعند اية درجة حرارية ثابتة ستكون فعالية الاصناف المشتركة في تفاعل الأقطاب ثابتة بسبب ذوبانية كبريتات الكادميوم وكبريتات الزئبقوز وهذا يعني بقاء فولتية الخلية ثابتة لفترة طويلة جدا شرط عدم سحب تيارات عالية منها.

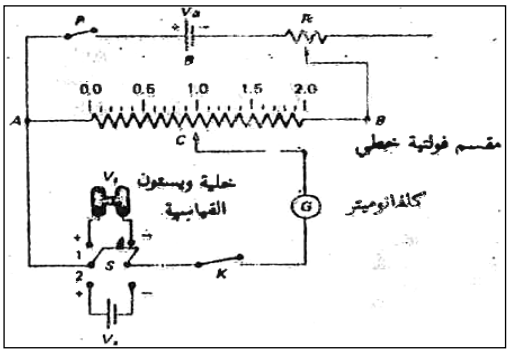
القياسات الجهدية

تتطلب عملية القياسات الجهدية ثلاثة أمور أساسية هي قطب مرجعي (قياسي) وقطب دليلي والة قياس الجهد. ولقد مر سابقا خواص وتركيب بعض الأقطاب المرجعية الشائعة، اما القطب الدليل فهو القطب الذي يعتمد جهده على درجة تركيز (او فعالية) ايون معين دون غيره، وبتوضيح اكثر فهو قطب محلول الايونات قيد الفحص في هذا الصدد.

المجهاد

ان جهد الخلية الكلفانية يتاثر كثيرا بالتيار بسبب عامل الهبوط في قيمة (التيار×المقاومة) وكذلك عامل الاستقطاب بالإضافة الى ان سريان التيار سيغير من تراكيز الأصناف المتفاعلة عند الأقطاب وهذا بدوره سيغير من قيمة جهودها الواقعية، وعليه يكون من الضروري قياس جهود الخلية الكلفانية بالة قياس لايتطلب عملها مرور تيار كهربائي، وبالرغم من ان جهاز الفولتميتر جهاز يقيس فرق الجهد بين نقطتين مباشرة، الا ان استخدامه لقياس جهود الخلية الكلفانية غير محبب بسبب مقاومته الكهربائية العالية واحتياجه الى مقدار من الطاقة الكهربائية لتحريك مؤشره.

وعليه يستخدم لقياس جهود الخلايا الكلفانية اما المجهاد او جهاز الفولتميتر الالكتروني والذي يستهلك مقادير ضئيلة جدا من التيار غير مؤثرة في مثل هذه العمليات.



المجهاد جهاز تقليدي لقياس جهود الخلايا الكلفانية والشكل التالي عبارة عن مخطط لمجهاد مختبري يستخدم لقياس جهد الخلية الكفانية المجهول بمقارنته مع الجهد القياسي لخلية ويستون القياسية (جهد خلية ويستون عند درجة 25 ^oC هو V1.0183). ويتضمن المجهاد المختبري مقسم فولتية اساسه سلك ذو مقاومة منتظمة مثبت في المقياس ويسمح التماس المتحرك على طول السلك بتغيير الفولتية الخارجية. اما قدرة المقسم فمصدرها خلايا جافة او بطاريات والتي تعطي جهدا اكبر نوعا ما من الجهد المراد قياسه. تعتمد دقة قياس الفولتية بالمجهاد على عدة عوامل منها:

(1) ثبات فولتية البطارية ولهذا يجب معايرة الجهاز مقابل الخلية القياسية قبل كل عملية قياس لتلافي التغير المحتمل في الفولتية.

(2) انتظام وخطية مقاومة سلك الانزلاق في في مقسم الفولتية.
(3) دقة التقسيمات على سلك الانزلاق لقياس المسافة.

الاستخدامات التحليلية الشائعة للقياسات الجهدية

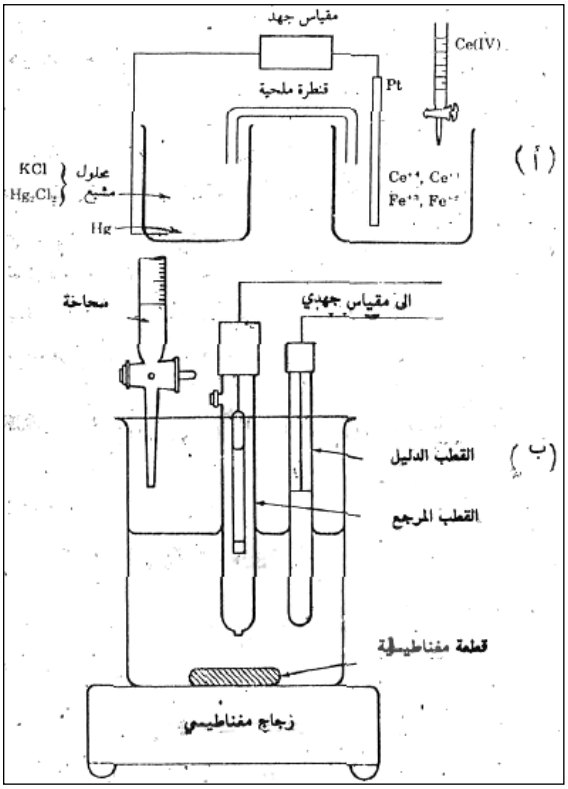
للقياسات الجهدية استخدامات عديدة نتناول الشائع منها في الفقرات الاتية:

(1) القياس المباشر لتركيز الأصناف

يمكن قياس تركيز الأصناف (مثلا الايون الغازي) في المحلول مباشرة من قياس الجهد المتولد من الخلية المتضمنة للصنف المعني ومن استخدام معادلة نيرنست بشكل مباشر.

(2) التسحيحات الجهدية The potentiometric titrations

في هذا النوع من التسحيحات يمكن معرفة نقطة التكافؤ للتفاعل من التغيير المفاجيء في الجهد عند قياسه اثناء التسحيح بعد كل إضافة ولذا يمكن الاستغناء عن استخدام الدلائل. وتتم متابعة التفاعل في التسحيح الجهدي بقياس تركيز واحد او اكثر من الفصائل الموجودة في المحلول حيث يمثل اناء التسحيح احد نصفي الخلية الكلفانية بجانب قطب قياسي (مرجع) ملائم كنصف خلية اخر ليكون النصفان خلية كاملة.



يمثل الشكل التالي امثلة لأجهزة التسحيح الجهدي عندما يرتبط نصفي الخلية بملتقى سائل (جسر ملحي) (أ) وعندما يكون قطبا الخلية في نفس المحلول (ب).

في اغلب الطرائق التحليلية لابد من بناء منحني معايرة قياسي لأجل اختزال الأخطاء الناجمة عن الأشخاص العاملين أو عدم الدقة في تحضير المحاليل ونحوها من الأخطاء.

منحني المعايرة في القياسات الجهدية غالباً ما يكون بين الجهد واللوغارتيم الموجب أو السالب (حسب نوع المادة المعنية) لتركيز المادة المعنية بالتحليل. وقليلاً ما يكون بين الجهد والتركيز وذلك بسبب العلاقة غير الخطية بينهما، وخطيتها بين الجهد و (±) اللوغارتيم للأيون المعني.

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

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 وبهذا يمكن الاستغناء عن الدلائل.

لقد أمكن استخدام التسحيحات الجهدية في التسحيحات الحامضية-القاعدية والترسيبية والتأكسد والاختزال، وتكوين المعقدات والتسحيحات باستخدام أقطاب الانتقاء الأيوني. ويتم تعيين نقطة التكافؤ في عموم هذه التسحيحات برسم قيم الفولتية (ق.د.ك) للخلية الكلفانية مقابل حجم الساحوح.

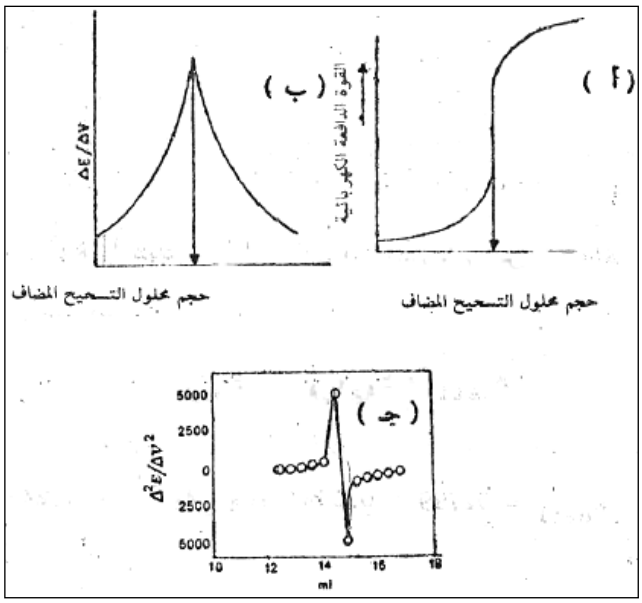
مميزات التسحيحات الجهدية

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 بمقياس الجهد او pH meter وبرسم علاقة بين الجهد المقاس أثناء المعايرات الجهدية وحجم المحلول القياسي المضاف يمكن تحديد نقطة التكافؤ بدقة.
3. أكثر دقة.
4. تقدير المواد التي لا يستجيب لها القطب الانتقائي.

ومن عيوبها احتياجها الى وقت طويل وصعوبة تحضير المواد القياسية وتقديرها.

(أ) التسحيحات الحامضية-القاعدية

يمكن اجراء هذا النوع من التسحيحات بواسطة قطب الهيدروجين او القطب الزجاجي الحساس لايونات الهيدروجين كقطب دليل مقابل قطب مرجع مناسب مثل قطب الكالوميل المشبع (SCE) عبر جسر ملحي ومتابعة التغيير في قيمة الجهد (ق.د.ك) خلال عملية التسحيح.

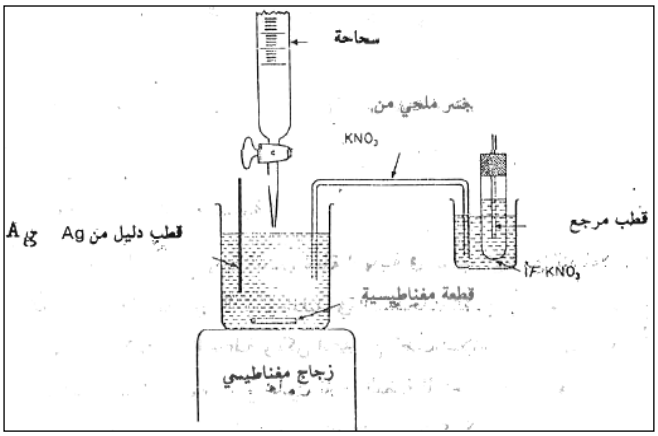


ومن الجدير بالذكر فان بعض الشركات المصنعة تدمج قطبي الزجاج و (SCE) سوية في خلية واحدة تسمى بالقطب المتحد (Combined electrode) الذي يمكن غمره في المحلول قيد الفحص. ويمكن اتباع اكثر من طريقة لتعيين نقطة النهاية فيها كما مبين في الشكل اما الرسم المباشر لقيم الجهد مع حجم المحلول المسحح المضاف (أ) او إيجاد المشتقة الأولى (ب) او إيجاد المشتقة الثانية مع حجم المحلول المسحح المضاف (جـ) والتي تتميز بكونها الأكثر دقة.

(ب) التسحيحات الترسيبية

تستعمل الطرائق الجهدية لتعيين نقطة النهاية في أنواع كثيرة من التفاعلات الترسيبية. وغالبا ما يكون القطب الدليل في التسحيحات الترسيبية الجهدية فلزا تشتق منه الكاتيونات المتفاعلة ويمكن استخدام قطب البلاتين. اما القطب المرجع فيمكن ان يكون قطب SCE (او غيره من الاقطاب) المغموس في محلول نترات البوتاسيوم المركز والمتصل بقطب الفضة عبر جسر ملحي من نترات الامونيوم بدلا من جسر KCl.

ان للتسحيحات الترسيبية المجهادية فوائد تتعدى كونها طريقة لتعيين مكون واحد وإنما هي مفيدة ايضا في تحليل وفصل المزائج التى تتفاعل مع كاشف واحد كما هو الحال في تسحيح مزيج للكلوريد والبروميد والايوديد مع محلول لنترات الفضة، خاصة عندما تكون كميات الهاليدات الموجودة في المزيج متساوية تقريبا.

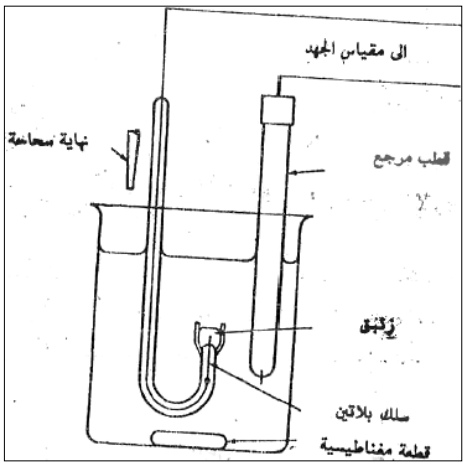


جهاز تسحيح جهدي ترسيبي للكلوريد مع نترات الفضة

(ج) تسحيحات تكوين المعقدات

يتناول هذا النوع من التسحيحات الجهدية الكشف عن نقاط النهاية للتفاعلات التي تضمن تكوين معقدات ذائبة. ومن اكثر التطبيقات الشائعة لمثل هذه التسحيحات هي التفاعلات التي تحدث بين الايونات الفلزية بعدد من الحوامض الامينية المتعددة الكاربوكسيل التي من ابرزها كاشف EDTA (اثيلين ثنائي الأمين رباعي الخليك) .

لا تتوفر اقطاب دليلية لمثل هذه التسحيحات لاسباب وعوامل عديدة من أهمها حصول ظاهرة الجهد المختلط. ولذا يستخدم قطب يسمى بقطب الزئبق (الموضح في الشكل) كقطب دليل في مثل هذه التسحيحات، ولكون الزئبق فلزا خاملا ويصعب تاكسده ولا يعاني ظاهرة الجهد المختلط.



قطب الزئبق ضمن جهاز التسحيح الجهدي بتكوين المعقدات

(د) تسحيحات التأكسد-الاختزال

يماثل هذا النوع من التسحيحات الأنواع أخرى من التسحيحات الجهدية وتتضمن معظم التسحيحات الجهدية التاكسدية الاختزالية استخدام قطب البلاتين كقطب دليل لكونه يستجيب للعديد من منظومات تفاعلات الاكسدة والاختزال

المزدوجة. ويعتمد الجهد الناتج على نسبة تراكيز (الإصح فعالية) المواد المتفاعلة والناتجة للتفاعلات الحاصلة في نصف الخلية. اما القطب المرجع فيكون قطب الكالوميل المشبع (SCE). الشكل المقابل يوضح تركيبه

قياسات الأسّ الهيدروجيني pH measurement

من الاستخدامات المهمة للقياس الجهدي هو تقدير ايونات الهيدروجين في محلوله. ان أهمية هذا التعيين تتطلب استخدام مجهاد خاص يمكن به تعيين تركيز ايونات الهيدروجين وبالتالي pH مباشرة باستخدام معادلة نيرنست ويسمى هذا المجهاد بمقياس pH.

وهي أداة تستعمل لقياس الأسّ الهيدروجيني (درجة الحموضة أو القاعديّة) لسائل معيّن. يتكون عادة من قطب خاص (قطب زجاجي) متصل بمقياس إلكتروني يقيس ويعرض رقم الأس الهيدروجيني.

القطب يقيس الأسّ الهيدروجيني تبعا لنشاط الأيّونات الهيدروجينيّة المحيطة بالبصيلة الزّجاجية (bulb) ذات الجدار الرّقيق. هذه البصيلة موجودة على طرف القطب. ينتج القطب فرق صغير (حوالي 0.06 فولت لكلّ وحدة من الأسّ الهيدروجيني). هذا الفرق يتمّ قياسه وعرضه على شاشة الجهاز كوحدات للأسّ الهيدروجيني.

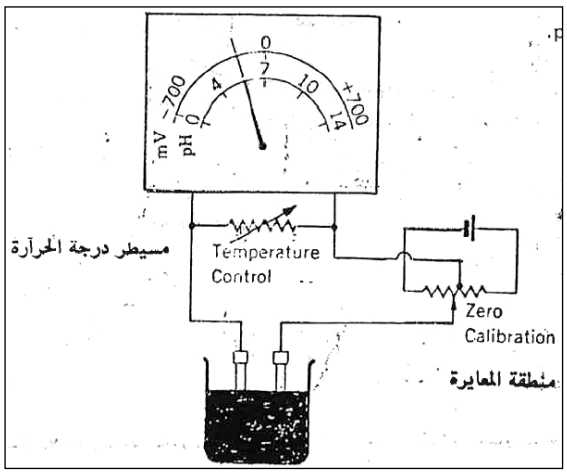
ينحصر دور المقياس في قياس الجهد الكهربائي، غير أنّه يعرض القياسات كوحدات الأسّ الهيدروجيني بدلا من وحدات الفولت. مع ملاحظة أن الأسّ الهيدروجيني للمحاليل المنظّمة صالحة فقط عند درجة الحرارة 25 درجة مئويّة. عند قياس pH لمحلول يكون (7) للمحلول المتعادل واقل من (7) للمحاليل الحامضية وأكثر من (7) للمحاليل القاعدية وان قيمة pH العددية تقل بزيادة حموضة المحلول اي زيادة تركيز H^+ وتزداد بزيادة قاعدية المحلول اي بزيادة تركيز OH^-.

درجة الحموضة (تسمى أحيانا الأس الهيدروجيني) هي سالب اللوغاريتم 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:

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

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



ويوضح الشكل مخطط دائرة مقياس pH.

وهو عبارة عن مقياس فولتية الكتروني مصمم للاستعمال مع خلية قياس الهيدروجين المكونة من القطب الزجاجي كقطب دليل يتحسس التغير في H^+ وقطب مرجع يكون عادة (SCE). ان قطب الهيدروجين الغازي غير ملائم عمليا للاستعمال كقطب دليل ولذا يستعاض عنه بالقطب الزجاجي، وللاخير مقاومة كهربائية عالية مما يتطلب استخدام مضخات (Amplifiers) وعناية خاصة بالدائرة الكهربائية لمنع التسرب.

تتعدّد هذه الأنواع من البسيطة والرّخيصة الثّمن والتّي تشبه في شكلها القلم إلى الأجهزة المركّبة المعقّدة والباهضة الثّمن والتّي يتمّ إيصالها بأجهزة الحاسوب. يمكن استغلال القياسات المباشرة pH في عمليات التسحيح لمعرفة نقطة التكافؤ خاصة في التسحيحات الى تتضمن محاليل ملونة والتي يصعب ايجاد دليل مناسب لها احيانا. كما استخدمت هذه الطرائق بكثرة في تسحيح مزيجات الحوامض او القواعد في المحاليل المائية واللامائية. وعموما فان القاعدة المضافة الى مزيج الحوامض تتفاعل مع الحامض الاقوى اولا لغاية اكتمال التفاعل ثم تبدأ التفاعل مع الحامض الذي يليه قوة. ويمكن للمزيج ان يكون من حامضين مختلفين او ان يكون المزيج ممثلا لحامض ثنائي القاعدة.

أقطاب الانتقاء الايوني Ion Selective Electrodes

هذا الاقطاب حساسة جدا لتركيز (فعالية) ايون معين في حين تكون اقل حساسية كثيرا لبقية الايونات في المحلول قيد الفحص. وهذا يعني بالمحصلة وجود اقطاب انتقاء ايونية عديدة كل منها خاص بايون معين. ان قطب الزجاج المستخدم في قياسات pH هو القطب الأول المستخدم كأنتقائي في تحسه لنوع معين من الايونات هي ايونات H^+. وتستند فكرة عمل جميع هذه الأقطاب على قياس الجهد الناتج عبر غشاء القطب الذي يفصل بين محلولين مختلفين بالنسبة للايون المقاس. تكون استجابة اغشية الأقطاب

بسبب خواص التبادل الايوني للغشاء وبسبب طبيعتها فان مواقع التبادل الايوني غير محددة. ومع ذلك فان لهذه المواقع صفة انتقائية بعض الشيء بحيث تفضل بعض الايونات على ايونات أخرى بصورة أساسية اعتماد على حجم الايونات وشحنتها. يعبر عن الانتقائيات عادة بنسبة الانتقائية التي تعرف على انها النسبة بين تركيزي ايونيين يعطيان تحسسا جهديا متماثلا تحت نفس الظروف.

التكوين العام للأقطاب المرجعية

1. غشاء مختار.
2. محلول قياسي داخلي به قطب قياسي داخلي متصل بسلك الى مقياس الجهد.

خواص الاقطاب الانتقائية

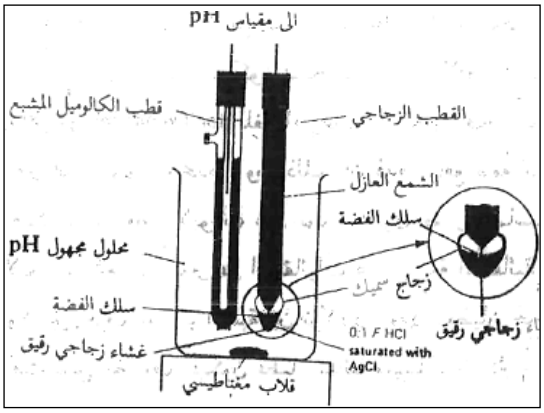
1. معظم الأقطاب الانتقالية لها مقاومة عالية مما يتطلب مقياس الرقم الهيدروجيني لقياس الجهد.
2. تعطي هذه الاقطاب علاقة خطية عبر مجال واسع من التركيز.
3. يمكن استخدامها في المحاليل الملونة والعكرة وبهذا تمتاز عن الطرائق الطيفية.
4. يجب نقع الغشاء في محلول يكون القطب حساس له قبل استخدامه.
5. جميع الاقطاب الانتقائية تتطلب معايرة من وقت لأخر.
6. يمكن معايرة الجهد المقاس ليعطي التركيز مباشرة على المؤشر.
7. تعتمد الأقطاب الانتقائية على التركيز الفعال وليس على التركيز المولاري.

تصنف اقطاب الانتقاء الايوني الى الاصناف التالية اعتمادا على غشاء القطب:

(1) الأقطاب الزجاجية Glass electrodes

عبارة عن قطب كهربائي حسّاس للأيّونات ومن ابرزها هو القطب الزجاجي المالوف لقياس pH. ويستخدم معه محاليل معروفة قيمة pH لها، أي يجب معايرتها. ويعتمد الجهد الكهربائي الذي يظهر على القطب على فاعلية أيونات الهيدروجين طبقا لمعادلة نيرنست.

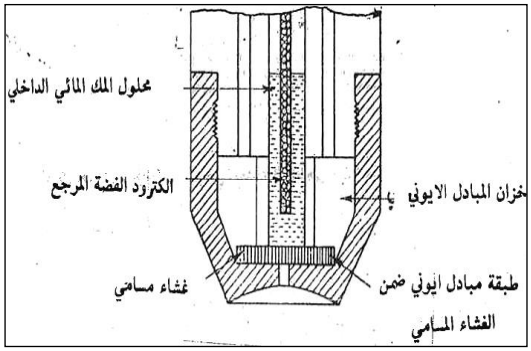
لقد قادت عملية فهم حساسية وانتقائية الاغشية الزجاجية لايون الهيدروجين الى عمل وتطوير اقطاب زجاجية انتقائية لاكثر من اثنتي عشر ايونا مثل K^+ و Na^+ و Ag^+...الخ. ان العامل الاساسي الذي يحدد انتقائية القطب اتجاه اي من الكاتيونات اعلاه هو تركيبة الغشاء الزجاجي الكيميائية.



ويوضح الشكل التالي قطبا زجاجيا ضمن خلية قياس pH.

ان ما يعاب على القطب الزجاجي هو سهوله خدش او كسر البصلة الزجاجية الرقيقة وكذلك ثمنه ومقاومته الكهربائية الحالية وحصول ما يسمى بالخطا القلوي عند استخدامه في المحاليل التي تزيد pH فيهاعلى 9 بسبب استجابة الغشاء الزجاجي لتركيز الايونات الفلزية القلوية أيضا في هذه المحاليل مما يستوجب اجراء تصحيح لقياسات pH الدقيقة.

لايصح تخزين القطب الزجاجي جافا أو يترك لمدة طويلة في الماء. ويتم تخزينه بطريقة صحيحة عن طريق وضعه في محلول كلوريد البوتاسيوم بتركيز 0.3 M، يستخدم لقياس pH في المختبرات، قياس pH المتواصل لمراقبة العمليات الصناعية، مثل الصناعات الكيمياوية، والتقنية البيولوجية في تجهيز ماء الشرب وتدويره، في الصناعات الغذائية، وفي إنتاج المشروبات، في معايرة الحوامض والقواعد.

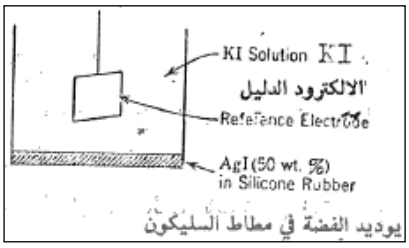


(2) الأقطاب ذات الاغشية السائلة Liquid-Membrane Electrodes

يختلف هذا النوع من الأقطاب عن القطب الزجاجي فقط في ان غشاءه الانتقائي عبارة عن قرص صغير من مادة مرشحة نافرة للماء Hydrophobic Filter يضم في مساماته طبقة رقيقة من مبادل ايوني في مذيب عضوي ملائم لا يختلط بالماء. والشكل المقابل يوضح مخططا لتركيبه.

(3) اقطاب غشاء مطاط السيليكون-اقطاب الترسيب Silicone Rubber Electrodes

ان الأقطاب الزجاجية تتضمن وجود مراكز انيونية بإمكانها جذب كاتيونات معينة مطابقة لهذه المراكز من نواحي الشحنة الكهربائية والحجم على نفس الأسس يمكن إيجاد مواد تحتوي مراكز كاتيونية ملائمة لبعض الايونات تصنع منها اغشية لاقطاب انتقائية للانيونات Anion selective electrodes وبعض الاملاح اللاعضوية الشحيحة الذوبان (مثل AgI) ملائمة لهذا الغرض، ولكنها لسوء الحظ ليست قوية من الناحية الفيزيائية، وعليه يجب مزجها مع مادة ساندة. لقد وجد ان المطاط السيلكوني Silicone Rubber يؤدي الغرض، حيث يتم توزيع راسب هاليد الفضة (حجم الدقائق من 5 الى 10 مايكروميتر) بشكل عالق فيه بطريقة يحصل فيها تماس فيزيائي بين الاثنين.

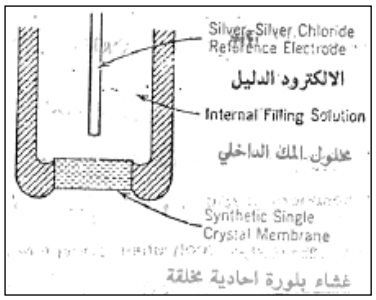


الشكل المقابل يوضح مخططا لتركيب القطب.

(4) اقطاب الحالة الصلبة Solid–Stute Electrodes

تكون هذه مشابة في أسسها لاقطاب الترسيب، وكمثال عليها هو قطب الفلوريد الانتقائي الذي يتكون غشاءه من بلورات أحادية معالجة (معجونة) بشكل ملائم بمادة فلوريد اللانثونيوم المطعم بكمية ضئيلة من املاح اليوربيوم (II) لزيادة الموصلية الكهربائية.

والشكل يوضح مخططا لتركيبه.



امثلة أخرى:

الأقطاب البلورية المصنوعة من CuS، AgCl، AgBr، AgI، Ag_2S أو مخلوط AgCl مع Ag_2S.