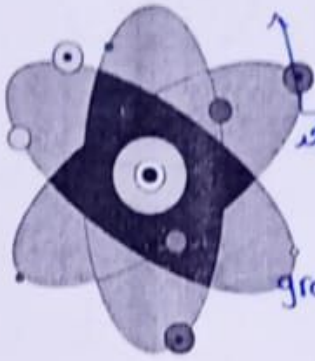
بسم الله الرحمن الرحيم

" فما ظنكم برب العالمين "

" من كان يرجو لقاء ربه فليعمل عملاً صالحاً ولا يشرك بعبادة ربه أحداً "

Atomic Spectroscopy

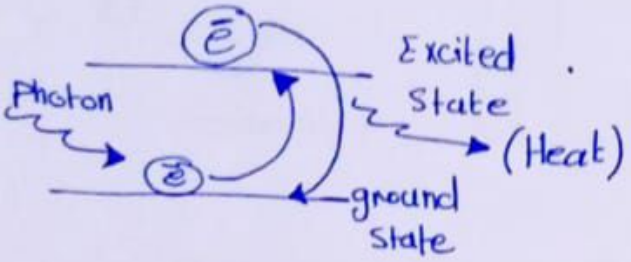
* حكينا في الشابتر السابق انو UV Visibil radiation إذا سلطنا على ē ground state لتعطي الإلكترون ē ينتقل الى excitide State و لما يرجع للـ ground state يطلق إشعاع emission على شكل Heat

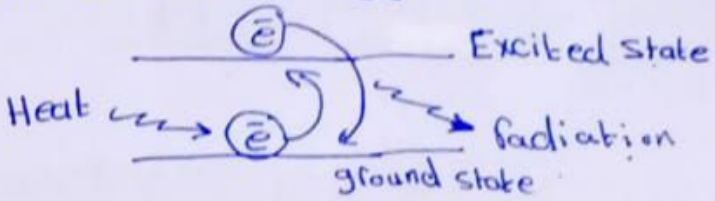


* في هذا الشابتر العكس يصير الـ ē ياخذ الـ Heat و يصعد للـ excited state و إذا انتقل من الـ excited state الى ground state يبعث radiation

← يحصل Absorbtion energy على شكل Heat

و يحصل emission energy على شكل radiation





Atomic Spectroscopy Methods

هاي يلي بدنا ناخذها

1. **Atomic Emission Spectroscopy (Flame Photometry)**
2. **Atomic Absorption Spectrometry (AAS)**

* هيدا جهاز Atomic Spectroscopy يشتغل على المركبات يلي بينهم ionic bond
* هاد جهاز UV. Visibile Spectroscopy يشتغل على المركبات يلي بينهم Covalent bond
* بطريقة أوضح هيدا Atomic spectroscopy يشتغل على ذرات

كيف عرفنا لأنه المركبات يلي بينها رابطة أيونية يفككها الجهاز و يشتغل على كل وحدة لحال

$Na^+ Cl^-$ ionic bond

تتكسر عن طريق الجهاز

Na^+ Cl^- + ē → Na^0

Na^0 → Na^* (excited atom) → Na^0

energy على شكل Heat

يتخلص من الطاقة على شكل photon

ذرة مشحونة (+) مع ذرة مشحونة (-)

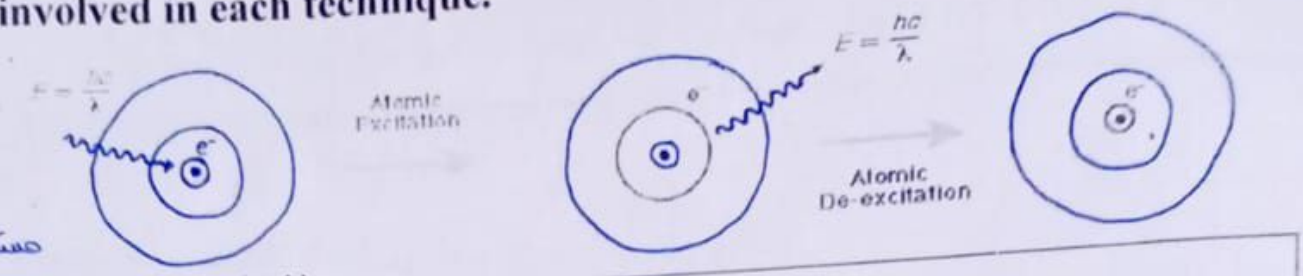
A^- + B^+ رابطة أيونية قوية

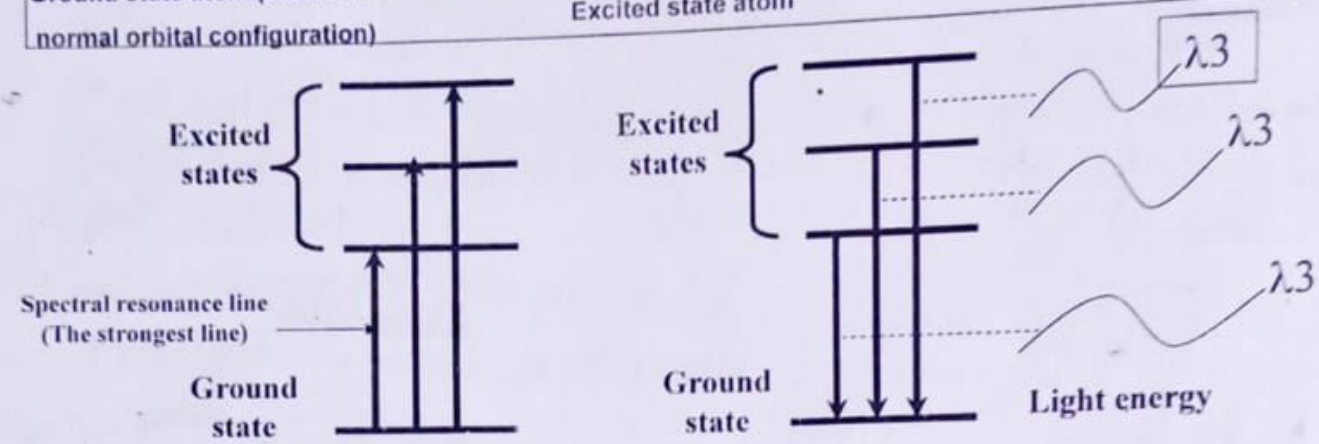
عن طريق الجهاز انو نكسبه ē

* الشحنة الموجبة لهون بدها ē ما بتسمح انو ē ينتقل للـ excited state فهيك لازم نعطيه electron

Atomic Spectroscopy

To understand the relationship of these techniques to each other, It is important to understand the atom itself and the atomic process involved in each technique.

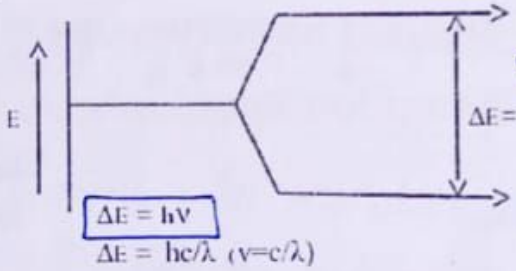




Atomic Spectroscopy

Practically, the ratio of the excited to ground state atoms is extremely small. Therefore, The absorption spectrum is usually only associated with transitions from the ground state to higher energy states.

المسافة بين الذرات المثارة والذرات المستقرة صغيرة جداً



الفرق بين الground state والـ Excited state هو نفس مقدار الطاقة اللي سلفته حتى يصعد ⓔ من ground الى Excited .

$\Delta E = h\nu$

$\Delta E = hc/\lambda$ $(\nu = c/\lambda)$

$\nu = \frac{c}{\lambda}$

ΔE = Energy difference
h = Plank's constant(6.626068×10^{-34} m²kg/s)
ν = frequency of emitted light
c = velocity of light

The fraction of free atoms that are thermally exited if governed by a Boltzmann Distribution

Boltzmann equation explain the relationship between the **ground and excited state atoms** الطاقة بين الذرات الموجودين في ground والـ Excited

* هيسا لما اسلط طاقة على مركب مثل كل ⓔ بدها تصعد الى Excited

$$N_1/N_0 = e^{-\Delta E/KT}$$

N_1: Number of excited atoms, N_0: Number of ground state atoms, ΔE: excitation energy

K: Boltzmann constant and T: Temperature in kelvin

عدد الذرات يلي ⓔ تبعتها صعدت لـ Excited

عدد الذرات يلي ⓔ تبعتها خلت ground state في

Atomic Spectroscopy

The process of excitation and return to ground state is involved in the two techniques of atomic spectroscopy.

We measure the energy absorbed (1) or emitted (2) and use it for quantification process

(لحسابات كمية)

لأشوف الذرة على وش امتهت وعلاش لا تشوت

Atomic Emission Spectroscopy (AES) (Flame Photometry)

Principle: **Flame photometry is based upon those particles that are electronically excited in the medium.**

Flame: is the source of excitation energy. (low energy source).

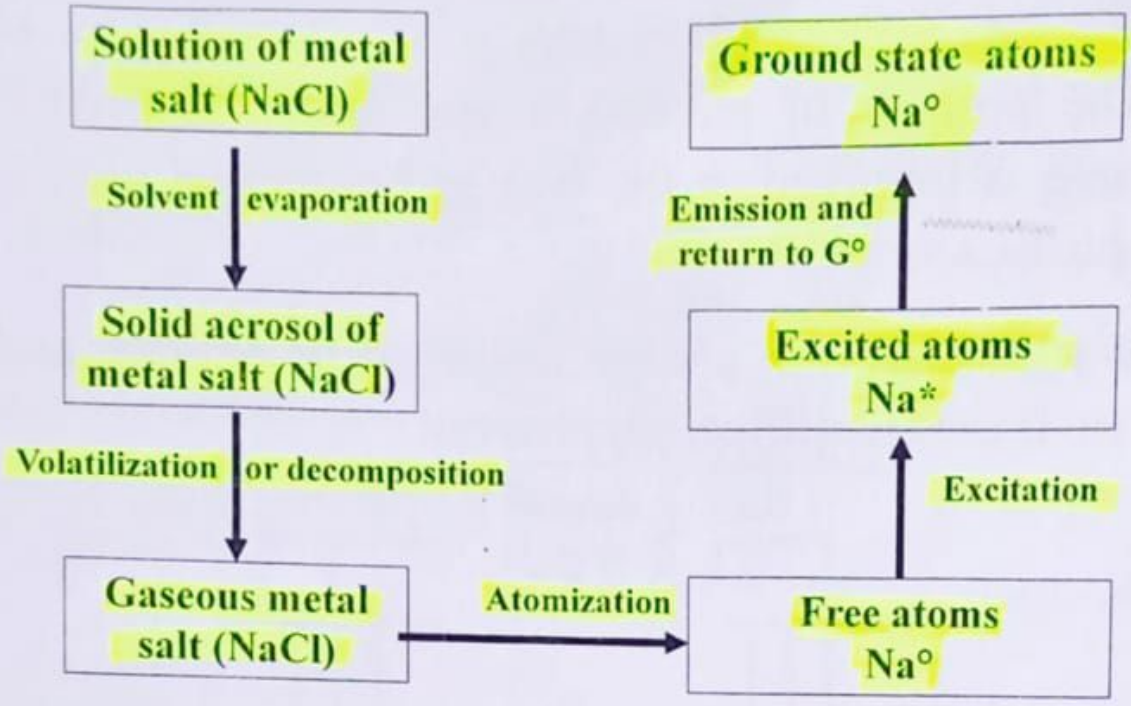
Uses:

Flame photometry is used mainly for the determination of alkali metals and easily excited elements (Na, K, Li, Ca, etc.) particularly in biological fluids and tissues

استعمله للعناصر يلي بيطلعا بسهولة إثارة

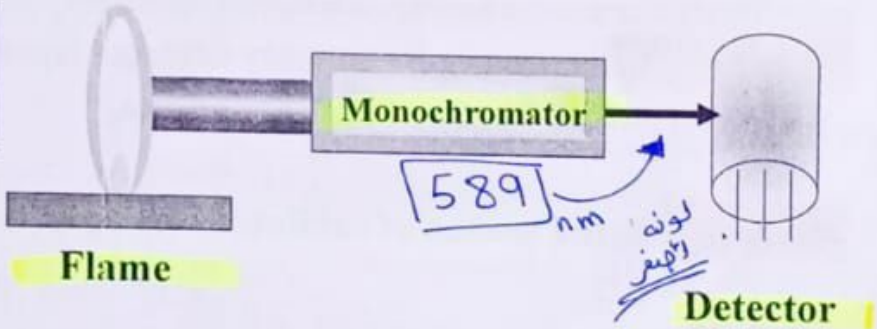
ليش ؟! لأنه أقل مصدر طاقة

Flame Photometry

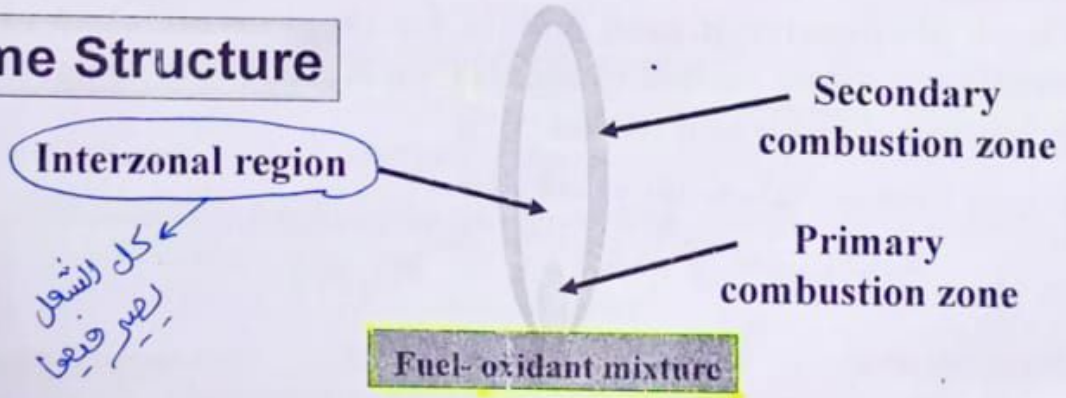


Flame Photometry

Instrument components



Flame Structure



Flame Photometry

Functions of Flame (وظائف اللهب)

1. To convert the constituents of liquid sample into the vapor state. (عشان العينة تتحول الى Vapor)
2. To decompose the constituents into atoms or simple molecules: (تطسير الجزيء الى ذرات بعملية Atomization)

$$M^+ + e^- \text{ (from flame)} \rightarrow M + h\nu$$

(M^+: Excited — e^-: جاي من غازات اللهب — M: Neutral)

3. To electronically excite a fraction of the resulting atomic or molecular species

$$M \rightarrow M^*$$

(للذرة يلي تتحت Excitation)

The flame is composed of :

a fuel gas and oxidant gas

Fuel (وقود)	Oxidant	Max. temp. (°C)
Propane	Air	1725
Acetylene	Air	2400
Acetylene	Oxygen	3100
Acetylene	Nitrous oxide	3000
Hydrogen	Air	2000
Hydrogen	Oxygen	2700
Hydrogen	Air + argon	1577

(يعطو حرارة) — (أعلى حرارة) — (أقل حرارة)

- اختيارهم بناءً على العينة يلي بدي احللها و اعملها Excitation
- حالياً ما نستعمل الـ Acetylene لأنه يعطي لهب عالي

Flame Photometry

Factors affecting intensity of flame emission :

1- The concentration of the analyte in solution (إذا عندنا عينة تركيزها عالي يعني الذرات أكثر يعني الـ emission أعلى)

2- The rate at which excited atoms are formed in the flame. (إذا درجة الحرارة أعلى يصير الـ Excited بسرعة يعني تتار وترجع بسرعة يعني الذرة اعتصبت لحالها والباقي ما اعتصى لحتى إذا ضبطت الحرارة يصير لكل الذرات emission يعني بسرعات مختلفة إذا السرعة مناسبة وتتوزع الحرارة فيما بينهم يصير لكل الذرات)

3- The rate at which the sample is introduced into the flame. (بسرعة/مقدار التعرض لحرارة)

4- Temperature of the flame.

5- Composition of the flame.

6- The ratio of fuel to oxidant in the flame.

7- Solvent used to dissolve the sample.

The flame temperature is the most important factor. Increase in flame temperature causes an increase in emission intensity. This is controlled by composition of the flame.

* اللهب يلي درجة حرارته عالية ما استخدمه للمركبات يلي سهل يصيرلهم تأين

High temperature flames should not be used for elements that ionized easily e.g. Na, K, Li or Ce. However, high temperature flames are generally favored for transition elements and alkaline earth metals.

(هذول المركبات سهل يصير لهم تأين ما لستعملهم حرارة عالية) (Alkali metal) (Br/mg/ca) (هذول لستعملهم حرارة أعلى حتى يتأين)

Flame Photometry

Methand
Ethanol
glysnen

Effect of the solvent used to dissolve the sample; if the solvent is water the process is slow and if it is organic solvent the process is fast and emission intensity is increased.

إذا استعملت الماء كمذيب ← العملية بطيئة
إذا استعملت organic Solvent ← يسرع فت العملية

C/S

It is therefore very important that calibration curves be prepared using the same solvent.

* إذا استعملت مذيب في Atomic Spectroscopy نفس استعمله في الحسابات

The stochiometric ratio of fuel to oxidant in the flame must be used, in which both fuel to oxidant are totally consumed.

تعملهم نسبة

Flame Photometry

The nebulizer-burner system

To convert the test sample into gaseous atoms

Nebulizer produce an aerosol of the test solution Sol * نستعمله عشان يفرج

Burner in which the mixing between fuel and oxidant flame على الـ

* عشان يصيرله Excetation

عشان يصير فيه

Types of burner system

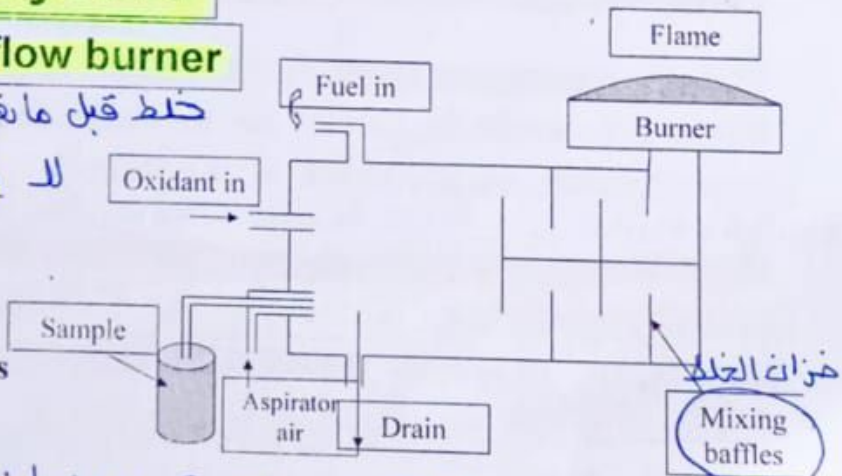
1. Pre-mix or laminar flow burner

فائدته **Advantages** خلط قبل ما نفرق Sol

Homogenous flame flame لل

سلبيته **Disadvantages**

Suffers from explosion hazards
انفجار

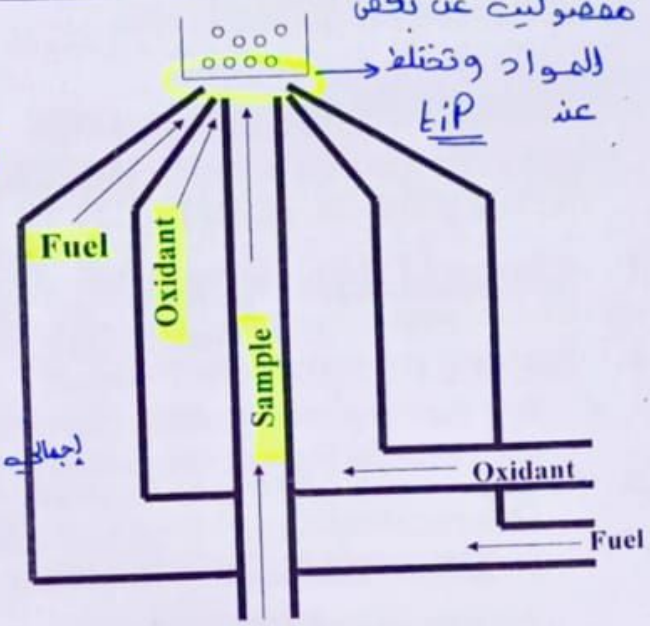


flame قبل ما نعرضهم لل Fuel و Oxidant و Sample لما نخلط

Flame Photometry

2. Total consumption burner

Three concentric tubes, the sample, fuel and oxidant only mix at the tip of burner



مفصولين عن بعض المواد وتختلط عند tip

Advantages

1. Simple to manufacture سهل التصنيع
2. Allows a total representative sample to reach the flame إجمالية العينة التمثيلية توصل للهب
3. Free from explosion hazards ما يصير انفجار

Disadvantages

Aspiration rate varies with different solvents

* لازم اعمل اتأكد من النسب بينهم صحيحة لأنه Aspiration rate مختلفة باختلاف الـ Solvent

Flame Photometry

Non Flame Atomizers

العينة عبارة عن Solid liquid مش ضروري تكون

For example: **Heated Gravite Furnace**

Sample evaporation → time and temp. controlled drying and ashing

تكون الرماد

Advantages

كلما زاد الوقت والحرارة زاد التجفيف وتكون الرماد

1. small samples are analysed لتحليل العينات الصغيرة
2. 1000-fold more sensitive than flame حساس بفرق ١٠٠٠ ألف من اللهب
3. Oven is adaptable to determination of solid samples

Disadvantages

لأنه الفرن يحتوي على Contamination ملوثات

1. Low accuracy
2. Low precision
2. More ionic interferences due to very high temp.

لما يكون فيه حرارة عالية يصير Ionization المواد

Flame Photometry

Monochromators — As in UV

Detectors — Films or photomultipliers

Analytical technique

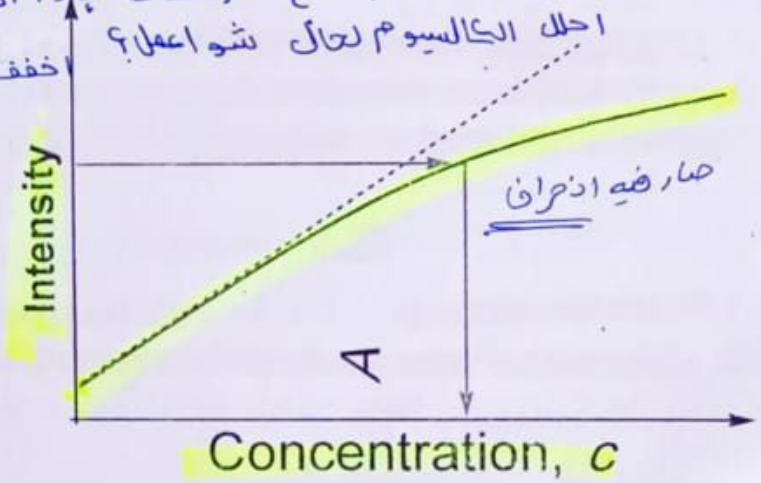
1. **Choice of the wavelength:** of maximum sensitivity and minimum spectral interferences
2. **Sample preparation:**
   a. It is very important to obtain the sample in a form of solution, where the spectral and chemical interferences are absent
   b. Demineralized distled Water and very pure reagents are to be used because of the high sensitivity of the technique
   c. Because of the instability of the very dilute Solution, it is advisable to dilute the solution just before use.
   d. Several elements can be determined in blood, urine, cerebrospinal fluid and other biological fluids by direct aspiration of the sample after dilution with water.

Flame Photometry

Chemical interferences: can often be overcome by simple dilution with a suitable reagent solution e.g. serum is diluted by EDTA solution for the determination of Calcium in order to prevent interference from phosphate.

3. **Standard curves**

Deviations from linearity may occur



Flame Photometry

Atomic mass
Atomic Absorbtion
Atomic Emission

3. Qualitative analysis

* الذرات يلي اكتشف عن وجودهم باستعمال Flame Photometry هي ذرات المجموعة الأولى والثانية

Flame photometry are useful mostly **for the detection of elements in group I and II of the periodic table**. The presence of certain elements can be detected by the use of a filter or monochromator.

Advantages and disadvantages

The method is **not** as **reliable** as other atomic emission spectroscopic methods, but it is **fast and simple**.

عشان يوجد λmax لكل ذرة ← λmax معينة
* هاي نقطة سهلة وبسيطة
* سيئتها: ما تنشف بهاي الطريقة زي باقي الطرق

4. Quantitative analysis

To perform quantitative analysis, the sample is introduced into the flame and the intensity of radiation is measured. The concentration of the emitting substance is then calculated from a calibration curve or using standard addition method.

Flame Photometry

Application of flame photometry in pharmaceutical analysis

1. **Metals are major constituents of several pharmaceuticals such as dialysis solutions, lithium carbonate tablets, antacids and multivitamin - mineral tablets.**
   ← سوائل غسيل الكلى
   ↳ bipolar disorder
2. **The elements Na, K, Li, Mg, Ca, Al and Zn are among the most common elements subjected to pharmaceutical analysis using flame emission technique.**
   ← أكثر العناصر يلي احللهم في هاي الطريقة
3. **Sodium and potassium levels in biological fluids are difficult to analyze by titrimetric or colorimetric techniques. Their analysis is very important for control of infusion and dialysis solutions which must be carefully monitored to maintain proper electrolyte balance.**
   صعب
   محاليل غسيل الكلى وقنيلات
   ← هاي الطريقة استعملها لتحليل البوتاسيوم والصوديوم بالدخون

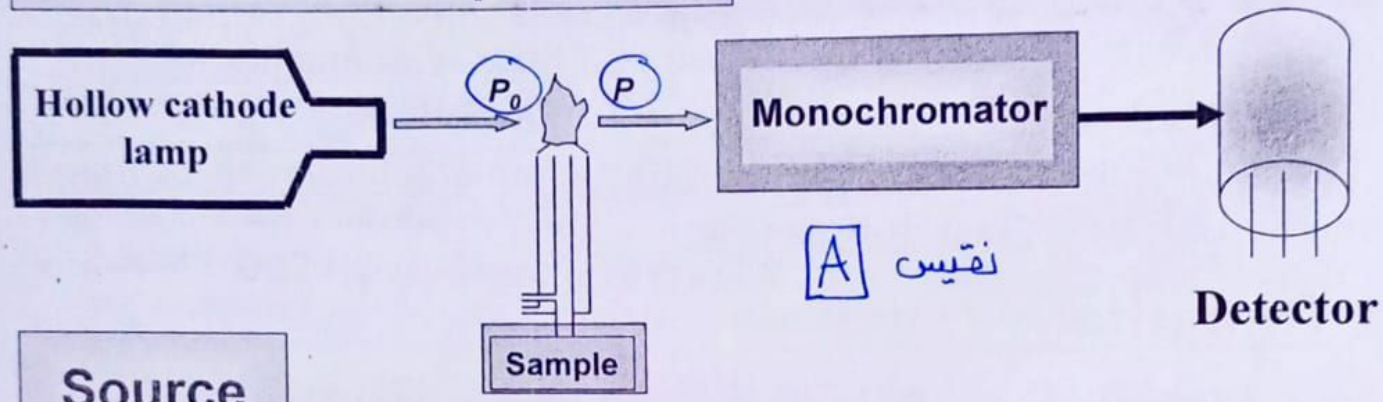
Advantages

1. **Flame emission is the simplest and least expensive technique.**
2. **The analysis may be carried out without prior separation as other components such as dextrose, do not interfere.**

Atomic Absorption Spectroscopy

Atomic Absorption spectroscopy involves the study of the absorption of radiant energy by neutral (ground state) atoms in the gaseous state.

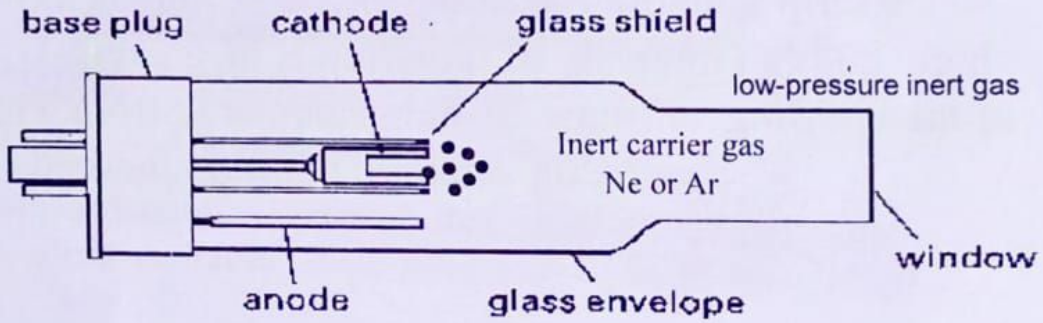
Instrument components



A نقيس

Source Lamps

Hollow Cathod lamp



⊛ عملية تحليل لعينة مكونة من ذرات امتصت (radiation)

Flame Photometry

بسم الله الرحمن الرحيم

(ionic bond) يكسب ē Na

$NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$ (ē) $\longrightarrow Na^\circ \longrightarrow Na^* \longrightarrow Na^\circ + energy$

NaCl يتكسر عن طريق الجهاز (Atomic spectroscopy)

Na^+ متعادل

Na^* excited

ذرة مستقرة

energy (Heat)

energy (Photon)

* ليش الصوديوم Na^+ نكسبه ē ؟ عشان يصير متعادل واقدر اسلط عليه Heat ويصيرله excitation

* ليش بدي اجعل الذرة تصدر فوتون ؟ عشان اقدر استفيد منه واخذه في detection واسلطه على عينة عشان اطلع تركيزها

ويظهر عندي S

← ال ratio بين Na و NaCl

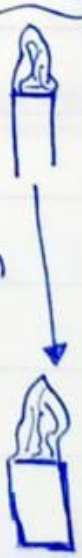
| 1 : 1 |

* كيف يصير هذا الحكي بشكل أعمق ؟ العينة يلي بدي اطلعلها

نجيب Sample واحط معاها Solvent ويصير عندنا Solution

Sample + Solvent + fuel (وصير كراكة)

NaCl gas



Atomization

ē → Na^+, Cl^-

↓

$Na^\circ \longleftarrow Na^* \longleftarrow Na^\circ$

Emission — excitation

* Solution المكون من (Solvent + Sample + Fuel + هواء)

نرشه لـ flame مصدر حرارة ويصير تبخر للمذيب والبخار يحمل (Solvent) مع Solid NaCl (جزيئات ملح) ويتحول على شكل غاز

Solid aerosol (NaCl) الى gas اسم العملية (Volatilization أو decomposition)

Na^+
Cl^-

* هنا NaCl gas مع التعرض للحرارة يتكسر الى NaCl

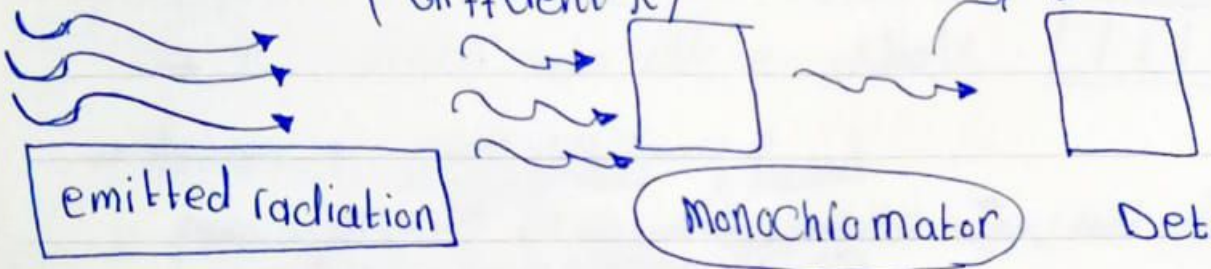
Atomization اسم العملية (ذرات)

* يجي (e) ويكسب Na^+ ويصير Na^0 ← Na^* Excitation ← Na^0

Emission of Photon ← ينتج من رجوع الـ (e) من Excited ← ground

(different λ)

المناسب 589 nm



يوحد الاشعاعات ياخذ الـ Wavelength المناسب (589 nm)

Signal ← تعوضها في معادلة الخط المستقيم ← يوحد Concentration

$$S = mC + A$$

S نعوضها هان

عشان نوجد تركيز الـ NaCl في العينة

Boltzmann equation : على (T) الحرارة تأثير لشوف بدي

الذرات بحيث اشوف نسبة Excited لـ Ground

مقارنة بين Atomic spectroscopy و UV- spectroscopy

UV- Spectroscopy	molecules	Non- Destructive	covalent
Atomic spectroscopy	Atoms	Destructive	ionic

Atomic spectroscopy ← يعني تكسر الجزيء وينتج ذرات و يبلش تشغل عليها.

UV- spectroscopy ← يشتغل على bonding (ē)

مهم :. intensity of flame emission العوامل يلي تأثر على *

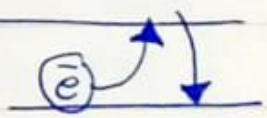
① تركيز العينة

إذا زاد التركيز ← الذرات أكثر ← emission أعلى

② إذا زادت سرعة الـ flame يعني أنه سرعة Excited أعلى

يعني تتارو ترجع بسرعة يعني انه ذرة وحدة لحالها امتصت والباقي ما امتص حرارة لكن إذا ضبطت الحرارة بحيث تتوزع لمثل الذرات يحرلها كلها (emission)

عملية الصعود والنزول ما تصير بسرعة



③ مقدار / سرعة التعرض الحرارة

إذا زاد وقت التعرض ← الحرارة ↑ ← الطاقة ↑ ← كمية الذرات يلي يصير لها Excitation

↑ Excitation

④ كلما زادت الحرارة ← الطاقة ↑ ← الذرات يلي يصير لها (بطن امتصوا)

← مع زيادة الحرارة يصير Excitation بسرعة ← emission intensity of flame يزيد

و مع الزيادة أكثر حتى الذرة تفقد ē

⑤ احتراق الـ flame لازم يكون بدرجة مناسبة

⑥ Ratio نسبة لـ Fuel مع oxidant في الـ flame

⑦ تأثير الـ Solvent ← لازم يصير لهم استهلاك بنفس الوقت

Types of burner system

1. Pre- mix or Laminar flow burner

تخلط fuel مع oxidant مع Sample قبل ما أوصلهم لـ Flame

فائدته:- يكون Flame Homogenous

سلبيته: يصير خطر الانفجار (explosion) بسبب تولد غازات

هسا Mixing baffles (جزء الخلط) زاويته 90° يعني

لما تصطدم الغازات ما في جدار هكذا يرتد عنه ويمتصها الهيد

لكن لما يكون منحني

ينحني الجزيء