جامعة قاصدي مرباح – ورقلة–

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الفيزياء

مذكرة ماستر أكاديمي

اختصاص: فيزياء الأرصاد الجوية للأوساط الجافة

من إعداد الطالبة: رابحي شهرزاد

<u>الموضوع</u>

تحديد جزيئات وملوثات الهباء الجوي في المناطق القاحلة

تناقش يوم: 24 . 04 . 2017

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

د.محمدي لزهر	أستاذ محاضر أ جامعة ورقلة	رئيسا
د.محجوبي جعفر	أستاذ مساعد أ جامعة ورقلة	مناقشا
د.بن مبروك لزهر	أستاذ محاضر أ جامعة ورقلة	مشرفا
د.بودهان عائشة	أستاذة مساعدة جامعة ورقلة	مساعدة مشرف

الموسم الدراسي : 2016 / 2017

الاهداء

الى الطائر السابح في فضاء العطف المحبة الى كتاب الحياة المنهل العذب الذي تستقي منه النفوس العطشي ,والى ملهمي طريق السعادة والصلاح الي لسان العدل

مصدر الفضيلة .....ابي العزيز

الى جنة تحرسها الملائكة الحب والطاهرة الي ابتسامة تحني القلب

في دنيا الحزن .....أمي غالية

الى رفيق دربي و حياتي الي ملاذي حين يضيق العيش

من ساندني بصبره و دعمه ..... زوجي الغالي زكرياء

الى ملائكة السعادة التي تحمل ابتسامة الازهار الي اخواتي كوثر. نور الهدى . شيماء . اكرام

الى أخي الوحيد العزيز ..... صابر

والى ازواج اخواتي ..... الي ابنت أختي الحبيبة قطر الندى

والى كل الأهل والأقارب عماتي و خالاتي و أولادهم

والأصدقاء

وكل عزيز علي قلبي والي من يحمل بذرة حب لي.

شكر وتقدير

الحمد الله رب العالمين احمد حمد الشاكرين علي فيضي النعمة التي لا تعد ولا تحصي والصلاة والسلام علي خير معلم وخير رسول سيدنا محمد صلي الله عليه وسلم

لايسعني في هذا المقام الا أن أتقدم بأخلص العبارات والشكر ولامتنان وأصدق عبارات التقدير والعرفان الي **الأستاذ المشرف لزهر بن مبروك** على ما أكرمنا به من رعاية خالصة وأشكره علي سعة صدره وحسن تعاونه كما لا ننسي ماقدمه لنا من توجيهات سديدة كان لها الفضل الكبير بعد الله في انجاز هذا العمل المتواضع فاسال الله كريم ان يجازيه خير جزاء وان يجعل ذالك في ميزان حسناته وأن يبارك فيه أيضا من دواعي العرفان بالجميل ان اذكر بامتنان والشكروالتقدير الي الاساتذة الكرام علي المساعدة التي قدموها لنا من التوجيه والعون الصادق منذ البداية والى كل من ساهم بجهد قل أو كثر في اتمام هذه المذكرة اليهم جميع الشكر والعرفان.

رابحي شهرزاد

الفهرس:

المقدمة 03

الفصل الأول عموميات حول الغلاف الجوي

I غلاف الجوي للأرض 04

1.I نشأة الغلاف الجوي 04

2. I الجسيمات في الهواء 04

3. I . 1 أصناف الجسمات وفقا لمنشئها 05

- ذريرات الأولية 05
- ذرايرات الثانوية 05

3 . I . 2 أصناف الجسيمات وفقا لحجمها 05

- ذريرات (جسيمات) كبيرة 05
- ذريرات (جسيمات) خشنة 06
- ذريرات (جسيمات) ناعمة 06
- ذريرات (جسيمات) أيتكن 06

4 . I الهباء الجوي 06

4 . I . 1 الخصائص الكيميائية للهباء الجوي 08

4 . I . 2 فصل الهباء الجوي من الغلاف الجوي 08

الفصل الثاني التحليل الطيفي

II عموميات حول التحليل الطيفي 10

II . 1 بعض استخدمات التحليل الطيفي 10
II . 2 طرق القياس الطيفي 10
II . 3 تعريف الطيف 11
II . 4 الطيف المستحدث بواسطة الليزر 12
II . 5 تقنية التحليل الطيفي المستحدث بواسطة الليزر 12
II . 5 . 1 تجهيزات الليزر المستخدم في مطياف 13
II . 6 مطياف الكتلة 15
II . 6 . 1 استخدماته 16
II . 6 . 2 طريقة عمله 17

الفصل الثالث
النتائج المتحصل عليها بعد تطبيق التقنيتين

III مقدمة 19
III . 1 التجربة 19
III . 2 نتائج التحليل الطيفي الكتلي 20
III . 3 حساب الطيف النظري المتوقع لمركب النيكوتين بواسطة التحليل الطيفي LIBS 21
III . 4 حساب الطيف النظري المتوقع لمركب كوفيين بواسطة التحليل الطيفي LIBS 24
خلاصة عامة 25
المراجع 26

فهرس الأشكال

الشكل I صورة الهباء الجوي 07

الشكل II . 1 وصف تخطيطي و توضيحي لتحليل LIBS 13

الشكل II .2 تحليل طيفي المستحث بواسطة الليزر 14

الشكل II . 3 جهاز مطياف الكتلة 15

الشكل II . 4 كيفية عمل مطياف الكتلة 16

الشكل III . 1 مراحل تحضير العينة للدراسة 19

الشكل III . 2 نتائج التحليل المطياف الكتلي لمركب النيكوتين 20

الشكل III . 3 نتائج التحليل المطياف الكتلي لمركب الوفيين 20

الشكل III . 4 طيف ذرة الكربون 22

الشكل III . 5 طيف ذرة النيتروجين 22

الشكل III . 6 طيف ذرة الهيدروجين 23

الشكل III . 7 طيف النظري الناتج عن تحليل LIBS لمركب النيكوتين في المجال المرئي 23

الشكل III . 8 طيف ذرة الأكسجين 24

الشكل III . 9 طيف النظري الناتج عن تحليل LIBS لمركب الكوفيين في المجال المرئي 25

فهرس الجداول

الجدول III 01 العناصر و التوزيع الكتلي لمركب النيكوتين 21

الجدول III 02 العناصر و التوزيع الكتلي لمركب الكوفيين 24

مقدمة عامة

مقدمة عامة

ان الجو من أكبر المجالات بمكوناته حيث يعتبر عالما أخرا يضم مجموعة من المركبات و الأجسام من بينها الهباء أو ما يعرف بسكان الهباء الجوي وهذا لكثرة عدد مركباته و أحجامها و اختلاف كتلها فقد تمت دراسة خصائص الهباء الجوي و تحديدها من خلال عدة نماذج أبرزها : نموذج **التحليل الطيفي LIBS و نتائج تحليل الطيفي الكتلي** .

فمجال الدراسات الخاصة بالجو و جميع جوانبه تبقى مجرد مجموعة من الفرضيات التي يصعب ضبطها بالتحديد وعليه سوف نتناول في هذه المذكرة المتواضعة احدى جوانب وسنحاول معرفة طرق قياسه وقد تطرقنا في هده المذكر لبعض هذه الطرق و منها طريقة التحليل الطيفي بنوعيه .

حيث أنا سنتناول في الفصل الأول عموميات و بعض التعاريف التي تخص كل من الجو و الغلاف الجوي و نشأته و كذالك شرحا حول مجموعة الأجسام المتواجدة فيه و كذالك تعريفا عاما حول الهباء الجوي

في حين أن الفصل الثاني سيكون حول التحليل الطيفي بمفهومه العام و ذالك في ما يخص استخداماته الواسعة و أنواع هذا التحليل و طرق قياسه و تقنيات التحليل بواسطة الليزر المستخدم في المطياف و كذالك التعرف على المطياف الكتلي و استخداماته و طريقة عمله

وسوف نتطرق في الفصل الثالث الى مجموعة التحاليل و التجارب المطبق على بعض مكونات الهباء الجوي وتحليل النتائج المتحصل عليها من خلال المطياف الكتلي و حساب الطيف النظري لبعض المركبات بواسطة التحليل الطيفي LIBS و الاستنتاج المستخلص من هذه التحاليل و التعرف على الطرق الأسهل و الأسرع .

حيث أننا سوف نتعرف لتركيبة بعض ملوثات الهباء الجوي ألا و هما مركبي النيكوتين و كافيين اللذان نجدهما في الدخان الناتج عن التدخين السجائر من خلال التقنيتين سالفتا الذكر و المقارن بين هاتين التقنيتين و التعرف على الأحسن و الأكثر تدقيقا.

الفصل الأول

عموميات حول الغلاف الجوي

I عموميات على الغلاف الجوي

I. 1 غلاف الجوي للأرض

الغلاف الجوي طبقة من خليط من غازات تحيط بالكرة الأرضية مجذوبة إليها بفعل الجاذبية الأرضية .ويحوي على 78% من غاز النيتروجين و21 %أكسجين و1 %آرغون وثاني أكسيد الكربون وبخار الماء، وهيدروجين، وهليوم، ونيون . ويحمي الغلاف الجوي الأرض من امتصاص الأشعة فوق البنفسجية ويعمل على اعتدال درجات الحرارة على سطح الكوكب.

يعتبر الغلاف الجوي مستودعاً كبيراً للمياه يستخدم لنقل الماء حول الأرض، إذ يصل حجم الماء الموجود في الغلاف الجوي إلى حوالي 12.900 كيلومتر مكعب يتساقط معظمها على شكل أمطار في المحيطات والبحار حيث أنه إذا حدث وسقطت كل المياه الموجودة في الغلاف الجوي في آن واحد كأمطار فإنها ستغطي الكرة الأرضية بعمق يصل إلى 2.55 سم. ويقدر ثقل السحب التي يحتويها بآلاف المليارات من الأطنان [8].

I . 2 نشأة الغلاف الجوي:

عند كثير من الناس، الغلاف الجوي هو ذلك الهواء الذي نستنشقه، ولكن في الحقيقة هو مزيج من الغازات و الجزيئات الصلبة التي تحيط بالأرض، فتشكل طبقة غازية مثبتة حول الأرض بفعل الجاذبية وسمك الغلاف الجوي يعتبر دقيقا جدا مقارنة بالأرض، فلا يكاد يوازي قشرة التفاحة مقارنة مع كتلتها الكاملة، فيرى من الفضاء كأنه طبقة دقيقة من الضوء الأزرق الغامق في الأفق. ويبلغ أقصى ارتفاع له عن سطح الأرض من (30 إلى 50 كم)، وحيث أن (99%) من الغلاف الجوي يقع تحت (30كم)، وإذا كان نصف قطر الأرض يبلغ (6400 كم) فان ارتفاع الغلاف الجوي يعادل (0.5%) من قيمة نصف قطر الأرض.

I . 3 الجسيمات في الهواء :

يحتوي الهواء على العديد من الجسيمات الصلبة المتناهية الصغر والمسماة الهباء الجوي. ويصل قطر معظمها إلى$0.1\mu m$. لذلك فهي غير مرئية، إلا عندما تتجمع بكميات ضخمة. ويأتي العديد من جسيمات الهباء الجوي إلى الهواء من البراكين النشطة، ومن عوادم السيارات والغابات والحرائق ودخان المصانع.كما تثير الرياح جسيمات الرمل والغبار من سطح الأرض إلى الهواء. وأيضًا تضم جسيمات الهباء الجوي العالقة في الهواء حبوب لقاح الأشجار وأملاح البحار والجسيمات النيزكية وكائنات حية

متناهية الصغر تسمى الميكروبات. ومع مرور الوقت تستمر إضافة جسيمات الهباء الجوي إلى الغلاف الجوي، إلا أنها لا تبقى عالقة في الهواء إلى الأبد. إذ تتولى الأمطار والجليد إزالتها من الهواء .

حيث يصبح الهواء منعشًا بعد تساقط الأمطار والثلوج. أما الجزء الآخر من الهباء الجوي فيسقط تدريجيًا على سطح الأرض. تتفاوت كمية جسيمات الهباء الجوي في الهواء قرب الأرض من مكان إلى آخر، حيث يحتوي المتر المكعب من الهواء فوق المحيطات على مليار جسيم، بينما يضم المتر المكعب من الهواء فوق المدن الكبرى حوالي 100 مليار جسيم. ونظرًا لقلة الهباء الجوي في طبقات الجو العليا فإن الهواء عادة ما يكون أكثر نقاء[9].

1. 3.I أصناف الجسيمات وفقا لمنشئها

- **الذريرات الأولية** يحقن مباشرة في الغلاف الجوي عن طريق النشاطات الإنسانية والعمليات الطبيعية. يقدر ما يحقن في الغلاف الجوي من جسيمات أو ذريرات أولية وما يتشكل فيه من ذريرات أو جسيمات ثانوية بمختلف أنواعها وأحجامها بحوالي 2523 مليون طن سنويا (10)
- **الذرات الثانوية** يتشكل من تفاعلات كيميائية وضوئية كيميائية تجري بين الغازات الموجودة فيه أو بوساطة تخثر الجسيمات الصغيرة على بعضها البعض خاصة عند وجود رطوبة جوية عالية، أو تنتج عن ذرات الغبار الدقيقة التي تبقى معلقة في الهواء مدة طويلة، فتتعدل خصائصها الفيزيائية والكيميائية بسبب تعرضها لأشعة الشمس وبسب تناوب عمليات التكاثف والتبخر الجارية عليها وتدعى الجسيمات أو الذريرات الثانوية. يقدر ما يحقن في الغلاف الجوي من جسيمات نحو 2115 مليون طن (844%)، تنطلق من العمليات الطبيعية من البراكين والحرائق الطبيعية العواصف الترابية والرملية ومن ذرات الملح البحرية الناتجة عن انتثار قطرات مياه الأمواج وتبخرها ومن بقايا احتراق النيازك[5]

I . 3 . 2 أصناف الجسيمات وفقا لحجمها

تتباين أحجام الجسيمات كثيرا، فتتراوح أطوال أقطارها بين 0.0001 وعدة عشرات من الميكرومترات ويناهز بعضها 100mμm (5). والحقيقة لا يبقى منها معلقا في الغلاف الجوي لمدة معتبرة إلا ما قلت أطوال أقطارها عن30 mμ m (12). وعادة تصنف الجسيمات وفقا لأطوال أقطارها كما يلي:

- **ذريرات (جسيمات) كبيرة** :

تزيد أطوال أقطار هذه الجسيمات كثيرا عن 10 mμm ، ولا تتواجد بكميات كبيرة في الغلاف الجوي إلا أثناء العواصف الغبارية وبعيدها وعند انفجار البراكين أو قرب مصادر التلوث الإنسانية في المدن والمواقع الصناعية ومواقع البناء وحراثة الأراضي الزراعة وأثناء حركة المركبات على الطرق المعبدة

وغير المعبدة وغيرها من النشاطات الطبيعية والإنسانية، لكن سرعان ما تجد هذه الجسيمات الكبيرة طريقها إلى سطح الأرض تحت تأثير ثقلها والجاذبية الأرضية.

- **ذريرات (جسيمات) خشنة** تقل أطوال أقطارها عن 10 mμm ، وتعرف باسم (PM10) اختصار لعبارة (Particulates Matter Of 10 micrometers in diameter). وتتشكل بالعمليات نفسها التي تتشكل بواسطتها ذرات الغبار الكبيرة. ويظل تركيزها قليل نسبيا في الهواء، فقد لوحظ وجود ما بين 25-30 جسيمة/ سم3

- **ذريرات (جسيمات) ناعمة** :[7]

وتقل أطوال أقطارها عن2.5 mμ m ، وتعرف باسم (PM2.5) اختصارا لعبارة (Particulates Matter Of 2.5 micrometer in diameter). وهذه الذريرات دقيقة جدا لا ترى إلا بواسطة المجهر الإلكتروني، وتنجم عادة عن عمليات الاحتراق المختلفة بما فيها الاحتراقات في محركات المركبات ومنشآت توليد الطاقة والتدفئة المنزلية واحتراقات الغابات والمخلفات الزراعية وعن بعض العمليات الصناعية.

- **نويات (جسيمات) إيتكن** (Aitken Nuclei):

تقل أطوال أقطار معظم هذه الجسيمات عن 1 mμm ، وتعرف عادة باسم نويات إيتكن (Aitken Nuclei) نسبة إلى العالم الفيزيائي البريطاني الذي اكتشفها وبيَّن دورها في عمليات التكاثف وتشكل السحب والهطول في الغلاف الجوي. لذلك تعرف أيضا باسم نويات التكاثف (Condensation Nuclei). ومن هذه الجسيمات ما تزيد أطوال أقطارها عن1 mμ m وتعرف بنويات إيتكن أو نويات التكاثف العملاقة، ويتراوح تركيزها بين 1-10 جسيمة/ سم3.

I . 4 الهباء الجوي

بحكم التعريف، الهباء الجوي هو جزيئات صلبة أو سائلة معلقة في وسط غازي (الهواء) أو السائل في دراسات الغلاف الجوي، ونادرا ما تعتبر الهباء الجوي كوحدة ولكن ككل ودعيت الهباء الجوي ، وللهباء أحجام والأشكال التضاريسية متفاوتة على نطاق واسع كما يمثل يوضحها الشكل (I) [1.2] .

الشكل (I) : صورة للهباء الجوي

مفهوم أخر للهباء الجوي هو جزيئات عالقة في الهواء، يحتوي الغلاف الجوي كميات ضخمة من ذرات الغبار الدقيقة جدا والتي تسمى ضبائب أو ذريرات مادية (particulates Matter) مكونة من مواد صلبة غير غازية عضوية ولا عضوية ومن العناصر المعدنية ومن قطيرات وخثرات حمضية وهيدروكاربونية ودخان من مختلف الأصناف والأحجام تقل أقطارها كثيرا عن 100 مايكرو متر (µm). ويقدر تركيزها في الغلاف الجوي فوق اليابسة بحوالي 10 آلاف جسيمة/ سم3 [10]

نظريا، يتكون الهباء الجوي من جسيمات ذات أحجام صغيرة جدا (قطرها بضعة نانومتر أو أقل) و جزيئات كبيرة ذات (أقطار عدة عشرات ميكرومتر). تختلف تركيزات من عدد أو كتلة اعتمادا على المسافة إلى المصدر. ودعي بتوزيع حجم الجسيمات من الهباء الجوي.كما أن هناك مصادر مختلفة و متعددة للهباء الجوي[3]

في المقياس عالمي : حيث أن الهباء الجوي المنبعث من الأنشطة البشرية يكون بكميات أكبر في نطاقات حجم أكبر، نظرا لصغر حجمها، ويكون أطول إقامة في الغلاف الجوي. وتفاعلاتها تكون أكثر دواما. و المصادر الطبيعية للهباء هي من أصل بحري، القاري والبركاني. والهباء الجوي جسيمات علقت في الغلاف الجوي عن طريق العمليات الميكانيكية (التعرية الريحية، موجة كسر، الخ ...)

المصادر البشرية وتعتبر أساس انبعاث الهباء الجوي من خلال عملية الاحتراق (احتراق الوقود الأحفوري مثل النفط والغاز الطبيعي والفحم واحتراق الكتلة الحيوية). وهناك أيضا مصادر في الجو تحت تأثير الرياح (الاستخراج والتعدين العقيمة والمحاجر والاسمنت والإطارات والفرامل منصات، الخ ...).

I . 4 . 1 الخصائص الكيميائية للهباء الجوي

هذه المركبات الكيميائية في شكل جسيمات في الغلاف الجوي للغاية كثيرة ومتنوعة. تقنيات القياس الحالية لا تسمح بذلك لتحديد أي جزء من مكوناته. عمل كلين (1995) توضيح من الصعب جدا مع تكوين الهباء الجوي منذ آلاف الأنواع الكيميائية يمكن أن يكون تم تحديدها، كل منها يمثل سوى جزء صغير جدا من الكتلة الكلية للجسيمات. وأنواع جديدة مفصلة لأنواع الجسيمات تكشف إشكالية في وصف التركيبة الكيميائية للهباء الجوي عموما المميز للمركبات العضوية والمركبات غير العضوية[3.4].

I . 4 . 2 فصل الهباء الجوي من الغلاف

تتم إزالة هباء من الغلاف الجوي عن طريق الترسيب الجاف و ترسب الرطب. اعتمادا على حجم الهباء الجوي وسيتم ذلك الترسيب الجاف إما عن طريق نشر (الهباء الجوي صغير) بالترسيب (رذاذ الخشنة). يحدث ترسب الرطب وهطول الأمطار خلال عملية الترشيح الهباء الجوي من مرحلة الاندماج سحابة أو التكثيف نوى تحويل[11] .

الفصل الثاني
التحليل الطيفي

II عموميات حول التحليل الطيفي :

لتحليل الطيفي أو تحليل الطيف هو تحليل للضوء المنبعث أو المنعكس عن أية مادة بواسطة جهاز خاص يطلق عليه اسم المطياف .ولكل مادة طيفها المميز الذي لايطابق أية مادة أخرى[1] .ويمكن تعرّفها عن طريق خطوط سوداء تظهر في أماكن محدودة من مقياس الطيف، والطيف نفسه ينشأ أساسًا من مرور الضوء في منشور زجاجي. القوانين الأوليّة لتحليل الطيف، والمعروفة عمومًا باسم قوانين كيرشوف، تقسّم الطيف المنبعث على النحو التالي:

- المواد الصلبة، أو الغازات الكثيفة :تنتج عند تسخينها طيفًا مستمرًا.
- الغازات منخفضة الكثافة :تنتج عند تسخينها طيفًا منبعثًا.
- مصدر للطيف المستمر يظهر من خلال غاز بارد منخفض الكثافة ينتج خط من الطيف الممتص.

II .1 بعض استخدامات التحليل الطيفي :

يستخدم في الكيمياء الفيزيائية والتحليلية للكشف عن وجود المواد المختلفة في عينة ما من خلال تحليل الاطياف المنبعثة او الممتصة بواسطة هذه المواد.

في الفلك والاستشعار عن بعد . (Remotesensing) أغلب التلسكوبات الكبيرة تحمل أجهزة مقاييس طيفية تستعمل لقياس التركيب الكيميائي والخواص الفيزيائية للاجسام الفلكية أو لقياس سرعاتها من تأثير دوبلر على خطوطها الطيفية.

II . 2 طرق القياس الطيفي : [11]

أغلب الطرق الطيفية تتميز بأنها ذرية أو جزيئية حسب تطبيقها علي الذرات أو الجزيئات: بالاضافة إلى ذلك التصنيف يمكن تقسيم طرق القياس الطيفي اعتماداً على طبيعة التفاعل بين الأشعة والمادة إلى المجموعات الآتية:

- طرق التحليل الطيفي بالإمتصاص: تستخدم الأطياف الكهرومغنطيسية التي تمتصها مادة ما، وهي تشمل طرق الامتصاص الذري ومختلف الطرق الجزيئية مثل طرق الأشعة تحت الحمراء والفوق بنفسجية والمرئية والمايكرويف.

- طرق التحليل الطيفي بالانبعاث: تستخدم الاطياف الكهرومغنطيسية التي تبعثها مادة ما. طرق التحليل الطيفي بالتشتت: تقيس كمية الضوء التي تشتتها مادة ما عند أطوال موجية وزوايا سقوط وزوايا استقطاب مغينة. وأحد هذه التطبيفات المفيدة بالتشتت هو تحليل رامان. يمكن تلخيص طرق القياس الطيفية في الطرق العامة الآتية-:
- طرق الامتصاص: هي طريقة تقارن فيها شدة الشعاع الضوئي المقاسة قبل وبعد التفاعل مع العينة . طرق معينة للامتصاص تنسب الى الطول الموجي للاشعة المقاسة مثل التحليل الطيفي بالامتصاص للاشعة الفوق بنفسجية او التحت الحمراء او اشعة المايكرويف . يحدث الامتصاص عندما تطابق طاقة الفوتون الساقط الفرق في الطاقة بين حالتين لمستويات الطاقة للمادة التي سقط عليها الشعاع الضوئي.
- طرق الفلورة :(Fluorescence) تستخدم الفوتونات ذات الطاقة العالية لاثارة عينة ما والتي سوف تبعث فوتونات ذات طاقة منخفضة . تمتاز هذه الطريقة بتطبيقاتها في الطب والكيمياء الحيوية.
- طرق الأشعة السينية :عندما تتفاعل الأشعة السينية ذات طاقة كافية (تردد كافي) مع مادة ، فإن الكترونات المدارات الداخلية للذرة سوف تثار الى المدارات الخارجية الفارغة ،او تفقد كليا وجعل الذرة متأينة.الفراغات (holes) في المستويات الداخليةالناتجة من ذلك تملأ بواسطة الكترونات من مستويات الخارجية

II . 3 تعريف الأطياف [1]

هو مجموعة الأطوال الموجية المنبعثة من أحد العناصر الكيميائية بعد اثارته بارتفاع درجة الحرارة الى التوهج , حيث استطاع بوهر عام 1913 وضع نظرية لذرة الهيدروجين و التي بموجبها فسر الطيف المنبعث من الذرة , ولدالك فان لطيف نوعان هما

طيف ذري انبعاث Emission atomic Spectrin

طيف ذري امتصاصي Absorption atomic Spectrin

II . 4 الطيف المستحث بواسطة الليزر

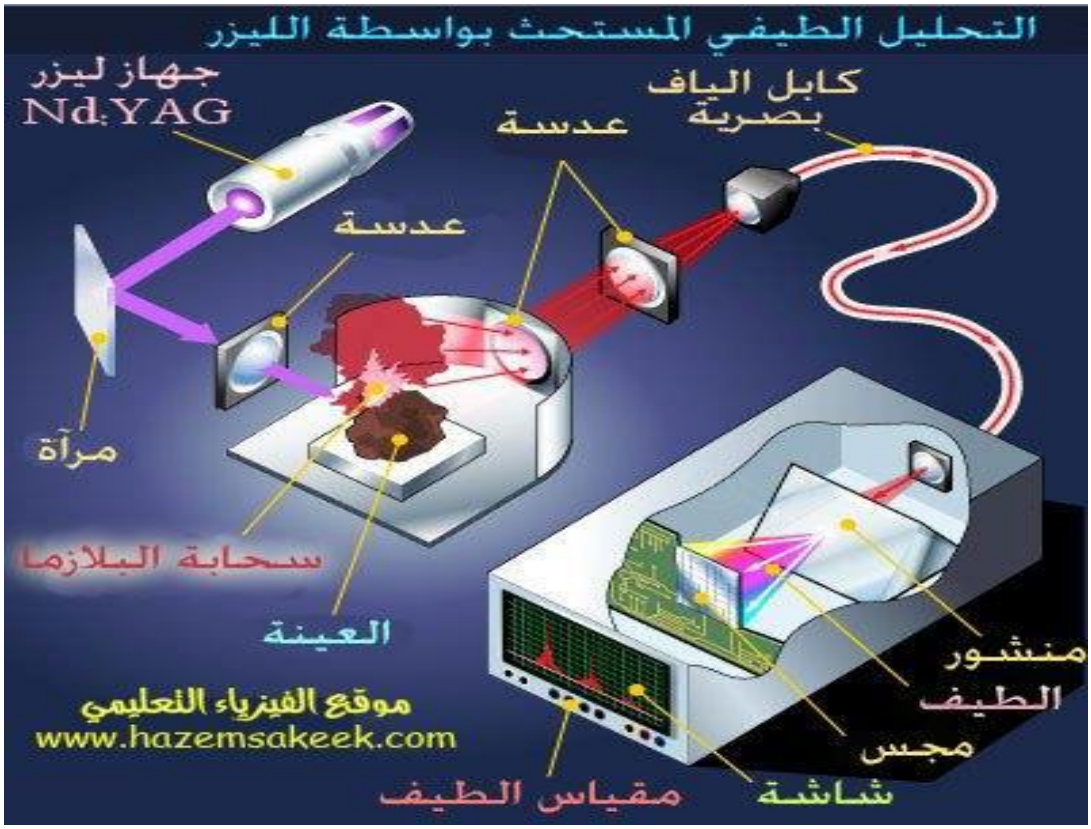
Laser-induced breakdown Spectroscopy (LIBS)

هو تقنية تشبه LA-ICP-OES، إلا انه في هذه التقنية يستخدم الليزر لانتزاع الجسيمات من المادة وأيضا للحصول على البلازما. وسوف نقوم بشرح هذه التقنية بمزيد من التفصيل لأنها أصبحت الأهم والأكثر انتشاراً.

II . 5 تقنية التحليل الطيفي المستحث بواسطة الليزر : [13]

التحليل الطيفي المستحث بواسطة الليزر أو ما سوف نطلق عليه LIBS يعتبر تقنية متقدمة ومهمة الشكل (1.II). حيث بها يمكن تحليل المواد الصلبة والسائلة والغازية والحصول على نتائج بسرعة كبيرة، بدون أن تسبب أي ضرر يذكر للعينة. ليس هذا فحسب، بل إنها ممكن أن تعمل على مسافة أكبر نسبيا من التقنيات الأخرى التي تتطلب إحضار العينة إلى المختبر لتحليلها. فعلى سبيل المثال يمكن استخدام LIBS للكشف على الأسطح الملوثة بالإشعاع النووي. حيث يمكن تثبيت جهاز الليزر على بعد أمتار من جدران المفاعل النووي والحصول على نتائج مرضية.

وتسمح هذه التقنية العمل خلف جدار واقي من الإشعاع بالاعتماد على المرايا والعدسات لتوجيه شعاع الليزر للمنطقة المراد فحصها.



الشكل (1.II) وصف تخطيطي وتوضيحي لتحليل LIBS

II . 5 . 1 تجهيزات الليزر المستخدم في المطياف :

الآن سوف نقوم بشرح فكرة عمل تقنية LIBS حيث تتكون من أربعة أجزاء أساسية وهي على النحو الموضح في الشكل أعلاه وسوف نقوم بشرح كل جزء

(1)الجزء الرئيسي وهو الليزر. ويستخدم LIBS ليزر Nd:YAG الذي طوله الموجي nm1,064، ولكن تجدر الإشارة إلى أن أنواع أخرى من الليزر تم استخدامها أيضا. يعمل الليزر بنظام النبضات كل نبضة تصل إلى العينة يكون لها زمن يتراوح من 5 إلى 20 نانوثانية.

(2)يمر شعاع الليزر عبر عدسة تقوم بتجميع طاقة الليزر على العينة. بعض الأنظمة تعمل في المختبر مثبتة على بنش خاص يحتوي على العينة داخل مفرغة هواء. ولكن بعض الأنظمة الأخرى تكون محولة ويمكن نقلها إلى المكان الذي فيه العينة المراد فحصها. وعلى كل الأحوال فانه كلما كان تركيز أشعة الليزر أكبر كلما كانت الطاقة اللازمة لانتزاع الجسيمات من سطح العينة أقل. كل نبضة من نبضات

الليزر تحمل طاقة في حدود 10 إلى 100 ملي جول. وهذه الطاقة كافية لانتزاع بعض جسيمات المادة. وهذه الجسيمات تكون متأينة وتكون ما يعرف باسم سحابة البلازما.plasma plume

(3)تتمدد سحابة البلازما المكونة من الغاز المتأين وخلال فترة زمنية في حدود ميكروثانية تبدأ الذرات في الاسترخاء وتنتقل إلى المدارات الأرضية مطلقة فوتونات ضوئية تعرف باسم طيف الانبعاث spectral emission. تسقط هذه الفوتونات الضوئية على عدسات تجمعها وتركزها على نظام من الألياف البصرية .fiber optic يقوم نظام الألياف البصرية بنقل الضوء إلى المطياف.

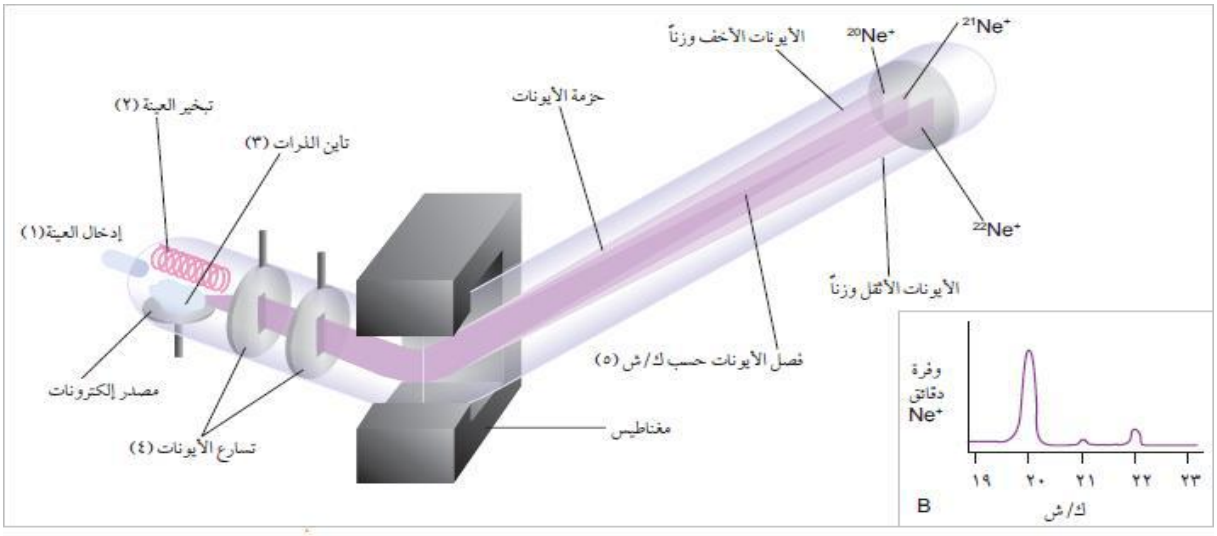
الشكل (II .2): التحليل الطيفي المستحث بواسطة الليزر

(4)يحتوي المطياف على منشور، يعمل على تشتيت الضوء حسب طوله الموجي وتقوم كاميرا خاصة بتسجيل الطيف لمزيد من الدارسة والتحليل. وبدارسة الأطوال الموجية للضوء المنبعث ومقدار شدته كما هو موضح في الشكل (II . 2) أعلاه، ويمكن التعرف على العناصر الموجودة في العينة ومقدار تركيزها.

لأن هذه التقنية تتميز بالعديد من الخصائص والميزات التي تجعلها من أفضل تقنيات التحليل الطيفي حيث إن العينة لا يلزم لها أي تجهيزات مسبقة كما إن التقنية غير مكلفة واستخدامها سهل ويمكن استخدامها لتحديد مكونات عناصر أي نوع من العينات، هذا بالإضافة إلى أن هذه التقنية لا تحدث أي ضرر على العينة تحت الفحص لان ما ينتزعه الليزر من سطح المادة غير مرئي مما يجعل لهذه التقنية تطبيقات أكثر من كونها تقنية للتحليل الطيفي

II . 6 مطياف الكتلة :

يستخدم جهاز مطياف الكتلة لتحليل المادة أو جزيء بهدف معرفة العناصر المكونة للمادة كما هو مبين في الشكل (3.II)، وبنيتها الكيميائية، والبيولوجية، والفيزيائية، اخترعه فرانسيس أستون، ويعتد على مبدأ حركة الأيونات بمسار دائري، يتناسب أنصاف أقطارها مع كتلة الأيون، عند دخولها مجالاً مغناطيسياً منتظماً يتعامد مع حركتها، ولعب دوراً مهماً في دراسة النظائر[15].



الشكل (II . 3) جهاز مطياف الكتلة

حيث أن أجزاؤه منبع للأيونات يحول جزيئات المادة إلى أيونات. جهاز تحليل يقوم بفرز الأيونات وذلك عن طريق حساب كتلتها من خلال تطبيق حقول كهرومغناطيسية كما هي موضحة في الشكل(4.II) .

الشكل (II . 4) كيفية عمل مطياف الكتلة

مكشاف: يقوم المكشاف بقياس الكمية وبذلك تتوفر البيانات لحساب وفرة الأيونات التي تم التقاطها. توضع العينة فيقوم جهاز مطياف الكتلة على قذف المركبات بحزمة الكترونية بهدف تأيينها، فتتشكل أيونات مشحونة، وتتحرّك ضمن حقول مغناطيسية، فيتم حساب نسبة الكتلة للشحنة لهذه المركبات.

II .6 .1 استخداماته :

- نوعية: معرفة هوية المركّب أو الجزيء غير المعروف. مراقبة شظايا المركب لمعرفة بنيته. معرفة التركيب النظائري لعناصر الجزيء.
- كمية: معرفة كمية مركب ما في مادة معينة.
- تطبيقات أخرى: يستخدم الفلكيون جهاز مطياف الكتلة لمعرفة العناصرلدراسة الرياح الشمسية، ومعرفة العنصار والنظائر التي تحتويها. وكانت النتائج توضح أن طيف الكتلة الشمسية يحوي الأكسجين، والكربون، والنيون، والسيليكون، والمغنيسيوم، والحديد.

- أطباء التخديريستخدمون جهاز مطياف الكتلة في العمليات الجراحية، لقياس معدّلات الأيض في الخلايا الحية للمريض، لمعرفة إن كانت الخلايا تتلقّى كمية كافة من الأكسجين. في الأحياء يستخدم لمعرفة تركيب الجزئيات البيولوجية المعقدة،

مثل: والبروتينات، والأحماض الأمينية، والكربوهيدرات.

- في الجيولوجيا يقوم مقياس الكتلة بتحديد آثار النفط قبل البدء بحفر الآبار. يستخدمه علماء البيئة لمعرفة نوع السموم في الأسماك الملوثة. في الآثار يستخدم لمعرفة عمر الأحافير من خلال قياس الكربون 14 والكربون 122 في العينة المراد معرفة عمرها.

2. 6.II طريقة عمله :

- توضع العيّنة في وحدة وضع العينة(sample handling system) ، إن كانت العينة سائلة أو غازية، فيتم تحويل العينة الأسائلة إلى حالتها الغازية، بواسطة التسخين اذا كانت درجة حرارة غليان السائل أكبر من 150 درجة مئوية، أو عن طريق الضغط. أمّا إن كانت العينة صلبة، فتسخن داخل وحدة وضع العينة أو يتم ادخالها إلى غرفة التأيّن دون تسخينها، بواسطة مسبار أو مجس.
- تأيين العيّنة في حجرة التأين(Ionization chamber) ، ويتمّ التأيين بعدّة طرق، وتعدّ طريقة القذف بإلكترونات سريعة أسهلها أشهرها، ويطلق عليها مصطلح التأيّن الإلكتروني، وهناك طرق أخرى للتأين كالقذف بذرات سريعة فيكون تأيين كيميائي، أو عن طريق التصادم الإلكتروني فتصبح الجزيئات مشحونة بشحنة سالبة.
- فصل الأيونات (Ion analyzer) عن طريق جذب الأيونات السالبة باستخدام صحيفة موجبة الشحنة.
- استخدام مجال كهربائي ومجال مغناطيسي لفصل الأيونات.
- جمع وتكبير الأيونات لقياسها ورسمها بيانياً.

الفصل الثالث

نتائج المتحصل عليها بعد تطبيق التقنيتين

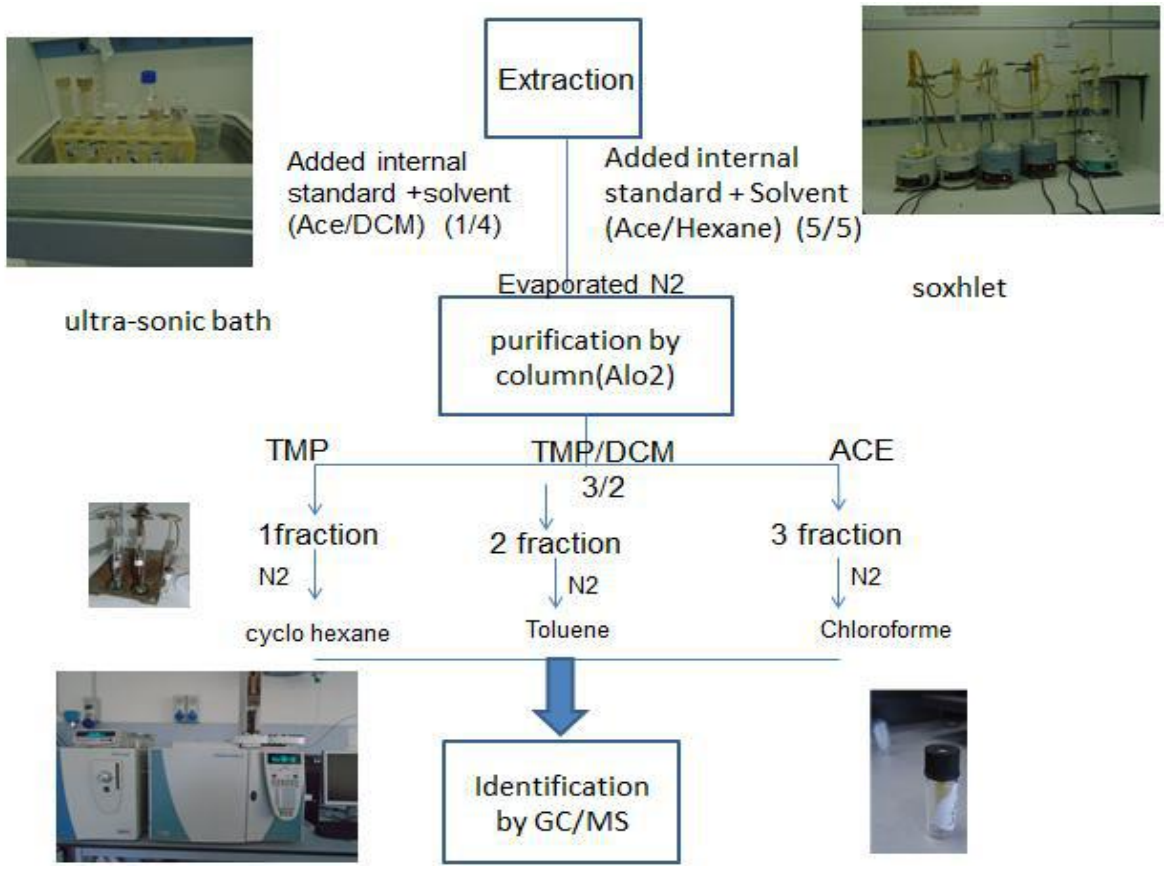
مقدمة

سنقوم خلال هذا الفصل بمحاولة استنتاج الطيف الخاص بالتحليل LIBS لأحد المركبات العضوية الموجودة بالجو وذلك انطلاقا من النتائج التجريبية لمطياف الكتلة من خلال دراسات سابقة أجرية في ايطاليا نتحصل على النتائج الموضحة في النقاط التالية

وسنقوم اولا بشرح و استعراض التجربة التي من خلالها تحصلنا على النتائج التجريبية لتحليل عينة من الهواء بمدينة ورقلة[1]

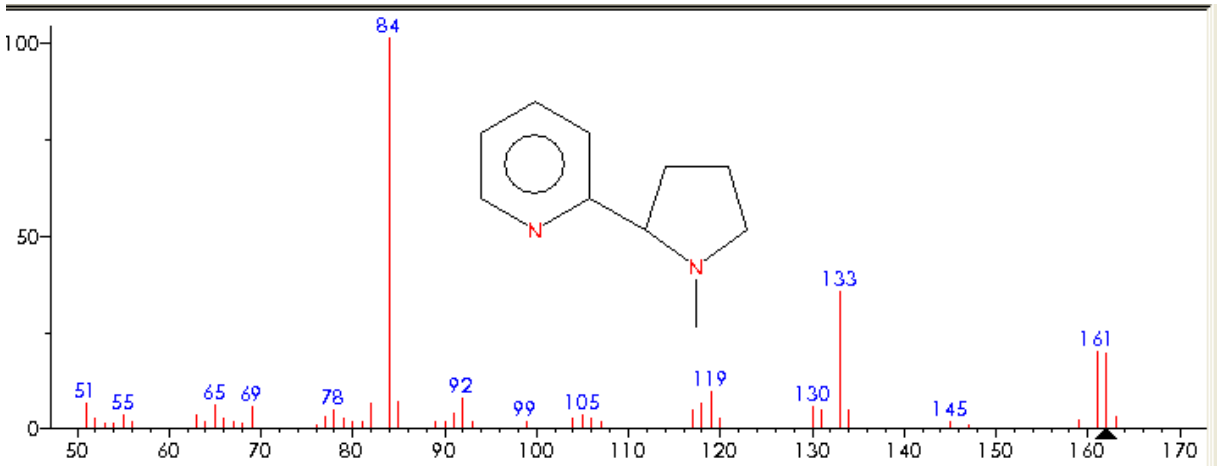
III . 1 التجربة:

من أجل تحليل تركيبة الهباء الجوي تعتمد طريقة اخد العينة على استقطاب الجزيئات للمركب له انطلاقا من أسفنجة مصنوعة من البوليكيران يتم تعليقها بالمكان المراد دراسته ولمدة حوالي شهر او شهرين. وبعدها يتم استخلاص و تنقية ما تحويه هذه الأسفنجة من مركبات، ومراحل تحضير العينة مبينة في الشكل (III-4) .

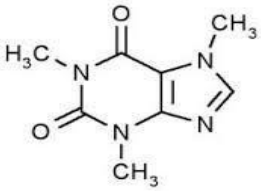


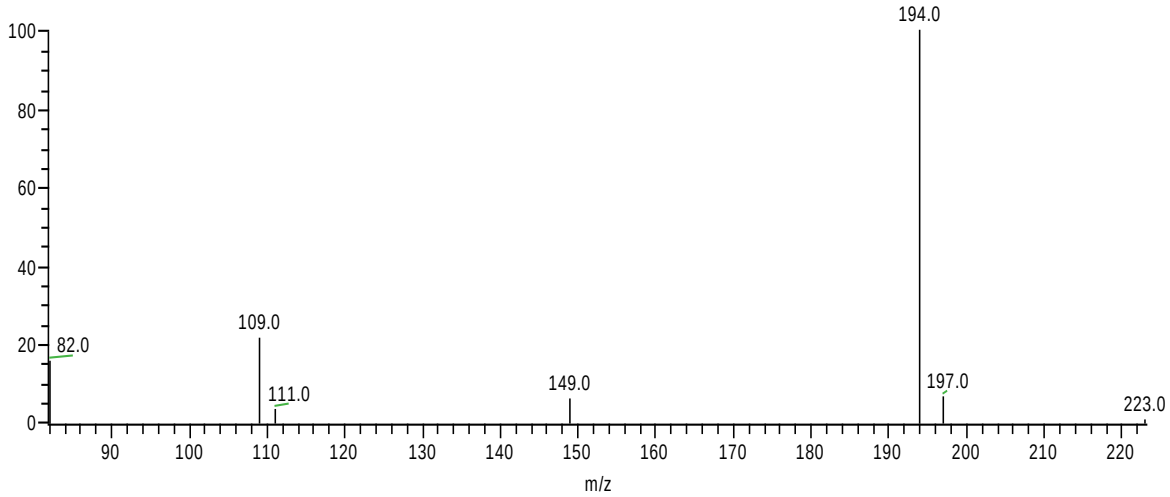
الشكل (1.III) :مراحل تحضير العينة للدراسة

III . 2 نتائج تحليل المطياف الكتلي:



الشكل(2.III) نتائج تحليل المطياف الكتلي لمركب النيكوتين





الشكل (3.III) نتائج تحليل المطياف الكتلي لمركب الكوفيين

III . 3 -حساب الطيف النظري المتوقع لمركب النيكوتين بواسطة التحليل الطيفي LIBS

ويتطلب هذا الحساب اعداد برنامج رقمي مبني على معادلات المطيافية (شدة الاطياف و التعريضات) وكذا قاعدة المعطيات للفيزياء الذرية.

حيث نقوم بتحضير جميع المعلومات المرتبطة بالعناصر الكيميائية المتوقع تواجدها بالوسط جراء التحليل باشعة الليزر للمركب العضوي المدروس.

وبالنسبة للمركب النيكوتين و انطلاقا من صيغته الكيميائية فانه يتضمن الكربون ، النيتروجين و الهيدروجين.

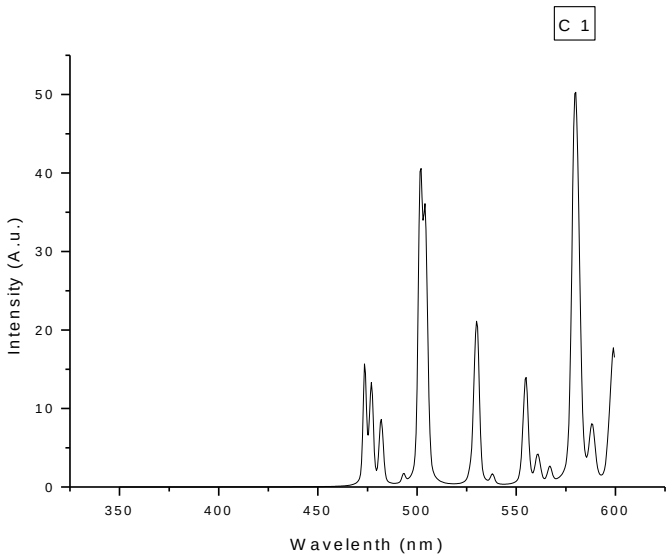
وانطلاقا من النتائج التجريبية لتحليل العينة بواسطة المطياف الكتلي فان المركب الاساسي يحوي 84 وحدة كتلة دولية مقسمة كالتالي:

الجدول(1.III) :العناصر و التوزيع الكتلي لمركب النيكوتين

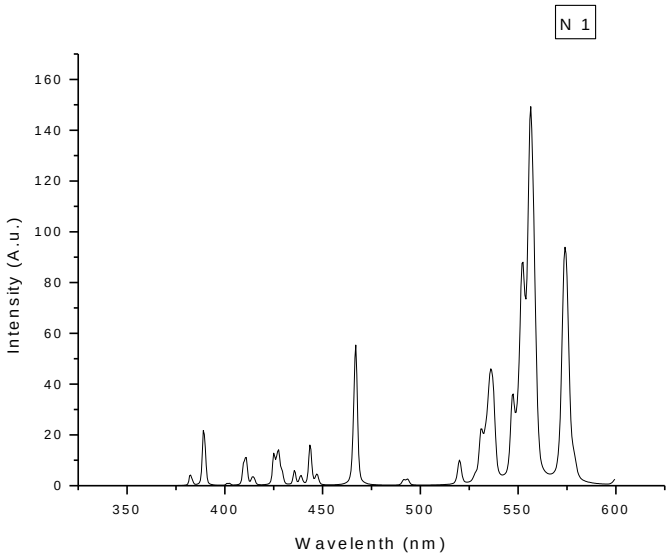
العنصر	الكتلة
C	**10**
H	**14**
N	**02**

وبالتالي يتطلب الأمر تحضير قاعدة معطيات الفيزياء الذرية تحوي الأطوال الموجية و مستويات طاقات الانتقال وكذا احتمالات الانتقال ما بين مستويات الطاقة لجميع هذه العناصر(**C،H ،N**).

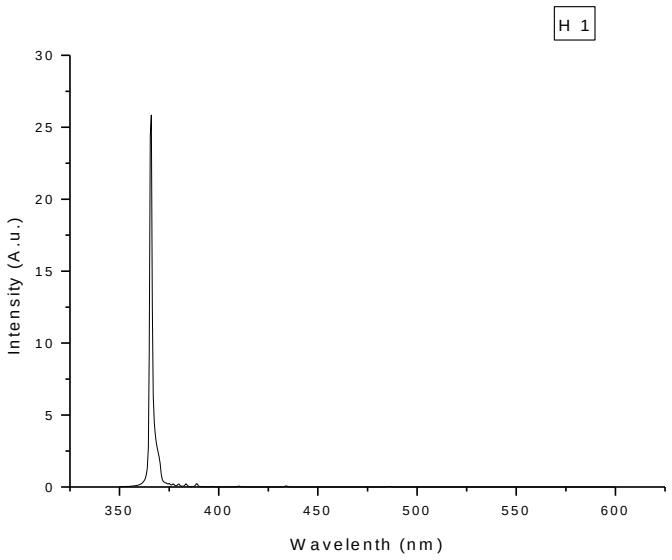
بأخذ قيم هذا الجدول **(1.III)**بعين الاعتبار خلال الحساب الرقمي نتحصل على النتائج التالية:



الشكل(4.III) طيف ذرة الكربون

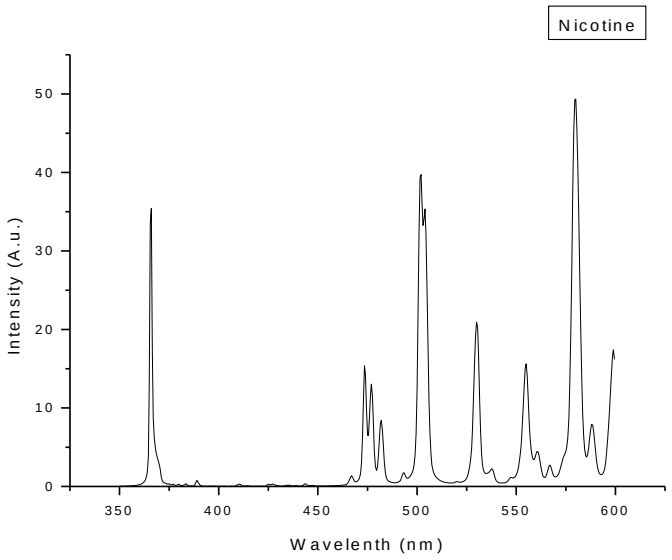


الشكل(III. 5) طيف ذرة النيتروجين



الشكل(6.III) :طيف ذرة االهيدروجين

بعد عملية التركيب باخد بعين الاعتبار نسب التواجد الكتلي حسب الجدول **(1.III)** نتحصل على الطيف النظري الناتج عن التحليل الطيفي بالليزر لمركب النيكوتين- الشكل (III-7)



الشكل (7.III): الطيف النظري المتوقع الناتج عن تحليل LIBS لمركب النيكوتين في المجال المرئي

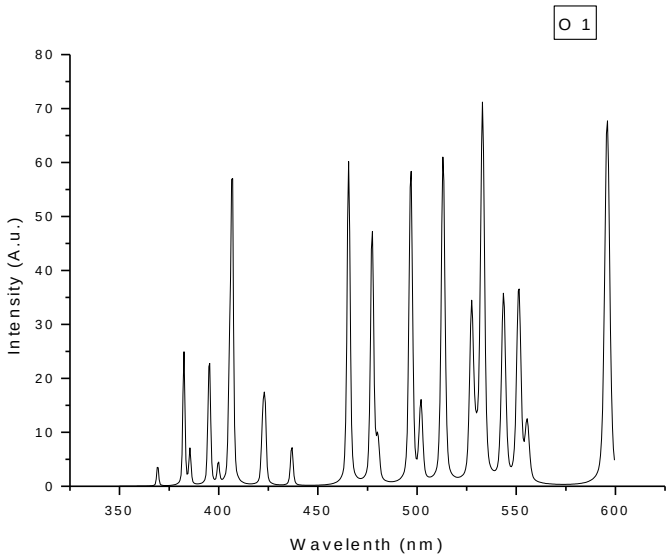
III . 4 -حساب الطيف النظري المتوقع لمركب الكوفيين بواسطة التحليل الطيفي LIBS

اضافتا للكربون و النيتروجين و الهيدروجين يحتوي مركب الكوفيين عنصر الاكسجين

وانطلاقا من نتائج تحليل المطياف الكتلي الكتلي فان المركب الأساسي يحوي 194 وحدة كتلة دولية مقسمة كالتالي:

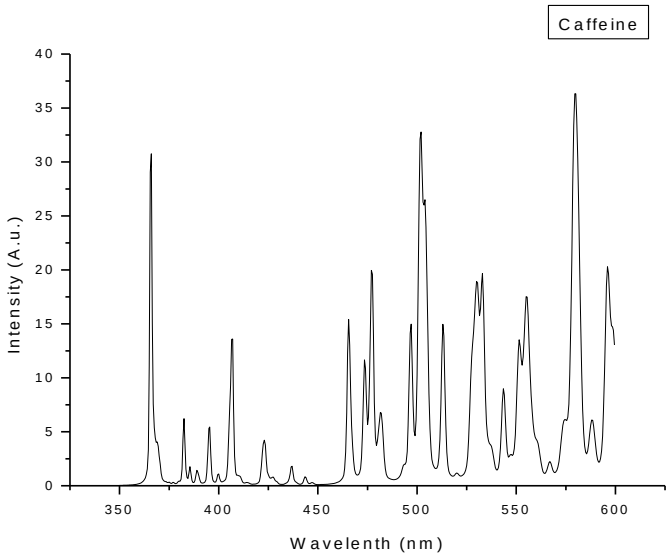
الجدول(III.2): العناصر و التوزيع الكتلي لمركب الكوفيين

العنصر	الكتلة
C	**06**
H	**10**
N	**04**
O	**02**



الشكل (III-8): طيف ذرة الاكسجين

من خلال الأطباف السالفة الذكر وباضافة الطيف المتحصل عليه بالنسبة للأكسجين نتحصل على الطيف النهائي الموضح في الشكل(9.III)



الشكل (9-III): الطيف النظري المتوقع الناتج عن تحليل LIBS لمركب الكوفيين في المجال المرئي

من خلال النتائج المحصل عليها نلاحظ ان طيف LIBS الذي تم حسابه يتضمن جميع العناصر الكيميائية التي يحويها المركب

كما نلاحظ أن ظهور هذه العناصر مرتبط بنسبة تواجدها بالوسط و هذا الامر يتضح تماما عند المقارنة ما بين طيف مركب النيكوتين و طيف مركب الكوفيين حيث يبرز تأثير أطياف ذرة الاكسجين على الطيف LIBS النظري المتوقع للكوفيين.

خلاصة عامة

الخلاصة العامة

قد تناولنا في هذه المذكرة بعض من المفاهيم و العموميات حول كل من الجو الغلاف الجوي الهباء الجوي و كذالك التحليل الطيفي و تقنياته و شرحا مفصلا على كل من تقنياته تقنية التحليل الطيفي باستخدام الليزر و تقنية التحليل الطيفي الكتلي كما قمنا بتطبيق هذين التقنيتين على مجموعة من مركبات الهباء الجوي قصد تحليلها والتعرف على مكوناتها و تحليل هذه الأطياف فقد استنتجنا من هذه التحاليل أن لكل مركب و جسيم من مكونات الهباء لها طيف خاص بها من حيث التركيب و التكوين يميزها عن غيرها من المركبات و نستطيع القول أن الأطياف تعد عاملا مهما لتميز بين هاته المركبات وهي الطريقة الأسهل للتعرف على مكونات هذه المركبات كما يبرز لنا التباين بين هذه المركبات العضوية و يعود هذا التباين الى الأوساط المتواجد فيها المركب .

المراجع

المراجع

1. Boudehane Aicha , Etude et caractérisation de la pollution atmosphérique de la région de Ouargla Thèse de doctorat Univ Ouargla 2017
2. Albinet, A.. Optimisation de la technique des chambres à brouillard et évaluation d'une méthode d'analyse élémentaire par ICP-OES. Grenoble, LGGE-Université J.Fourier**:** 57, 2002.
3. Amels, P., H. Elias, U. Götz, U. Steinges and K. J. Wannowius Kinetic investigation of the stability of peroxonitric acid and of its reaction with sulfur (IV) in aqueous solution. Heterogeneous and Liquid Phase Processes. P. Warneck. Berlin, Springer. 2: 77-88, 1996.
4. Anderson, T. L., R. J. Charlson and D. S. Covert Calibration of a counterflow virtual impactor at aerodynamic diameters from 1 to 15 μm. *Aerosol Sci. Technol*. 19: 317-329.1993.
5. Lockwood, J.G., 1979 “Cause of climate” Winston and sons, Edward Arnold, London.
6. Mather, J.R., 1974 “Climatology: Fundamentals And Applications” McGraw-Hill book Com. New York, London, Toronto.
7. Sellers, H.N., and Robinson, P.J., 1986, “Contemporary Climatology” Longman Scientific
8. Mather, J.R., 1974 “Climatology: Fundamentals And Applications” McGraw-Hill book Com.
9. M.Carnes etal (2009) AStablet et raalky complese of Nickel (IV. "(angewandte chemie International Edition 3384.48doi M0.1002 anie 200804435
10. S.Pfirmaim etal (2009) Abinuclear Nickel(I)Dinitrogen complese andits Reduction in single –Electron Steps .”Angewandte chemie international Edition 483357 doi 10.1002anie 20008058262.

11.ريز- ميلفورد ترجمة يحي عبد الحميد الحاج علي ,رحمان رستم عبد الله ,أسياسيات النظرية الكهرومغناطيسية .
12.محمد انور بطل ,الفيزياء الذرية والجزيئة .
13.سالم مليباري,عبد الغني حمزة ,كيمياء العامة .
14.عمر بن عبد الله الهزازي hettp: //ww.pdf factory.com
15.دورة تدريبية حول محاكاة مونتي كارلو لعملية القياس الاشعاعي المطيافي بهدف المعايرة واصلاح كفاءة القياس8-2015/6/12 تونس
16.محمد الكوسا ,فيزياء الليزر وتطبيقاته .
17.فالح حسن الاحمدي –عصام جورج شماخي ,الليزر وتطبيقاته .
18.صالح مصطفي الاتروشي , رياض وديع يوسف ,الليزر أسس واستخدمات ,كلية الهندسة جامعة دهوك.
19.يوسف مولود حسن – صالح مصطفي الاتروشي ,تقنيات الليزر واستخداماته ,كلية الهندسة جامعة دهوك.

الملخص

تمكنا خلال هذا العمل من التوصل الى نتائج التحليل الطيفي LIBS للمركبات العضوية الموجودة في الهباء الجوي، وهذه النتائج تم التوصل اليها انطلاقا من برنامج رقمي مبني على قوانين الفيزياء الذرية وذلك اعتمادا على نتائج المطياف الكتلي. حيث قمنا برسم الطيف النظري المتوقع لمركب النيكوتين و كذا لمركب الكوفيين. وقد بينت النتائج امكانية الاعتماد على التحليل الطيفي الذري للمركبات العضوية

كما يمكننا اعطاء لكل مركب طيفا يميزه عن باقي المركبات.

الكلمات المفتاحية : الهباء الجوي / التحليل الطيفي/تحليل الطيفي LIBS / تحليل الطيف الكتلي

Summary :

In this work, we obtained the results of LIBS spectroscopy of organic compounds present in the atmosphere. These results were obtained from a digital program based on the laws of atomic physics based on the results of mass spectrometry. Where we plotted the expected theoretical spectrum of the nicotine compound and the cofin complex. The results showed the possibility of relying on the atomic spectroscopy of organic compounds

We can also give each vessel a spectrum that distinguishes it from other vehicles

Kel words : Aerosol / Spectroscopy / LIBS Spectroscopy / Mass Spectrometry

Résumé :

Au cours de ce travail, nous avons été en mesure d'atteindre les résultats des composés organiques analyse spectrale LIBS dans l'air, et ces résultats ont été atteints en fonction sur la base de la physique atomique, les lois d'un programme numérique en fonction des résultats du spectromètre de masse. Où nous tirons le spectre théorique prévu pour le composé et la nicotine ainsi que composé Alkoviin. Les résultats ont montré la fiabilité de la spectroscopie atomique des composés organiques

Nous pouvons également donner à chaque belle composé pour le distinguer du reste des véhicules

Mot clés : Aérosol / analyse spectrale / spectrale de l'analyse de LIBS / analyse de spectrométrie de masse