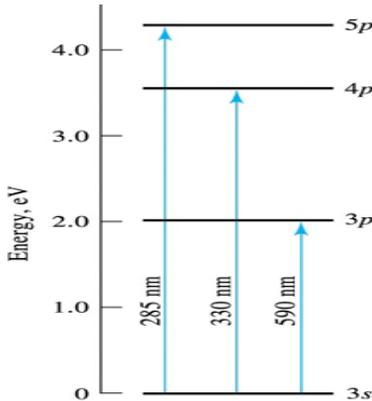
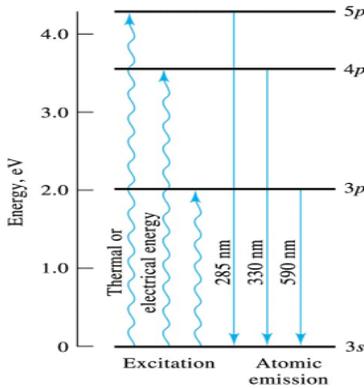


مطيافية الامتصاص الذري اللهبى وغير اللهبى

مقدمة: النظرية

يعتمد الطيف الذري على مبدأ تهيج الذرات في الطور الغازي عموما اما ضوئيا او حراريا يختص هذا الفصل بالامتصاص الذري في الطور الغازي للذرات او الايونات لا تمتلك انتقالات دورانية او اهتزازية وبهذا سيكون هنالك انتقالات الكترونية نقية ومميزة من اطيف الانبعاث والتفلور الذري وتكون بهيئة خطوط محددة وضيقة



الطيف الذري الامتصاصي

في هذا النوع من المطيافية يستخدم مصدر اشعاع خارجي يسלט على بخار النموذج المحلل وفي حالة كون الشعاع الساقط ذو طول موجي محدد ومناسب سيمتص من قبل ذرات النموذج المراد تحليله لترتقي الى مستوى طاقة اعلى ما تلجأ ان تعود اعلى مستواها الارضي معطية خطوط انبعاث محددة ومميزة

ممثلا بخار نموذج لذرات الصوديوم يعطي امتصاصا عند 280,330,590 nm نانوميتر ناتج عن تهيج الالكترن المنفرد للصوديوم من المستوى الارضي للاوربيتال 3s الى مستويات اعلى (اوربيتالات اعلى) هي 5p,4p,3p على الترتيب بالنسبة للذرات الحاوية على اكثر من الكترون فستملك خطوط امتصاص اكثر تعقيدا

عرض خطوط الاطيف الذرية

تمتلك خطوط الطيف الذرية عرض محددًا، يتم تحديد عرض تلك الخطوط بالاعتماد على خواص جهاز الطيف وليس على النظام الذري، يمكن قياس عرض الخطوط الطيفية الذرية الحقيقي باستخدام اجهزة طيف عالية الدقة، فهناك مجموعة من العوامل تساهم في تحديد طبقة تلك الخطوط

التعرض الطبيعي

يعتمد عرض الخطوط الطيفية على عمر المستوى المتهيج ومبدأ الادقة لهاينزبيرغ المستوى المتهيج الاقصر عمرا يعطي تعريضا اكبر والعكس بالعكس، يكون عمر اشعاع الذرات الطبيعي بحدود 10^{-8} وبذا يكون عرض الطبيعي بحدود 10^{-5} nm

تعريض التصادم

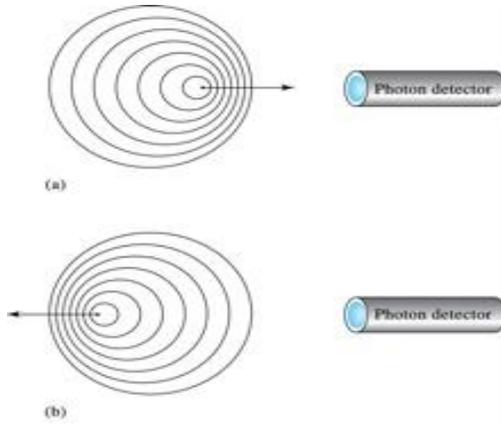
تصادمات بين الذرات والجزيئات في الطور الغازي تؤدي الى عمليات استرخاء مبكرة للذرات المتهيجة مما يقلل من عمر التهيج ويزيد من تعريض خطوط الطيف

كما ان مقدار التعريض يزداد بازدياد تركيز (ضغط) الاجزاء المتصادمة (الذرات والجزيئات)، احيانا يدعى هذا النوع بتعريض الضغط

كما ان تعريض الضغط يزداد كلما ازادت درجة الحرارة يكون تأثير قيمة هذا التعريض اكبر مقارنة بالتعريض الطبيعي

تعريض دوبلر

ينتج هذا النوع من التعريض نتيجة الحركة السريعة للذرات عند بعضها او امتصاصها للاشعاع ،فالذرات المتجهة في حركتها باتجاه الكاشف ستبعت اشعاعا ذو طول موجي اقصر بقليل من تلك التي تسير او تتحرك بزاوية عمودية مع الكاشف



تزداد قيمة هذا التعريض بزيادة درجة الحرارة المحيط نتيجة زيادة سرعة الذرات

شكل يوضح تعريض دوبلر a لذرة مقتربة من المكشاف b لجزيئة مبتعدة

المكونات الاساسية لسبكتروفوتوميتر الامتصاص الذري

يمكن تقسيم الاجزاء الاساسية للمطياف الذري اللهي الى:

اولا/ انظمة ادخال النموذج وهذه تشمل طريقتين اساسيتين اما بشكل مستمر اسلوب المرذذ او غير مستمر اسلوب الفرن الكرافيتي ,

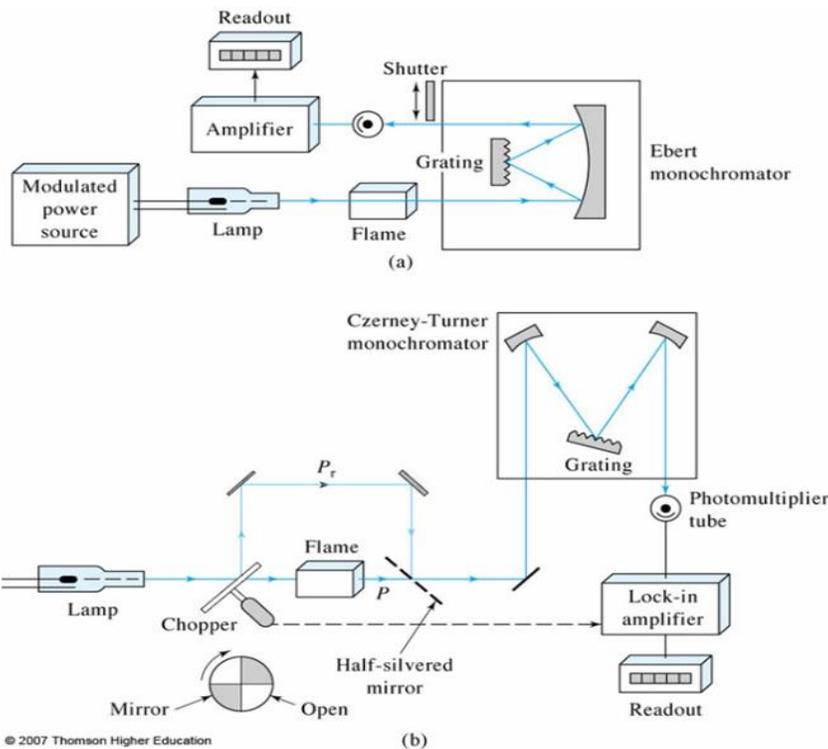
ثانيا/ المشعل وبصنع من الكرافيت ويحوي على شق بطول 5 الى 10 سم تبعا للشركة المنتجة (لا حاجة لوجود هذا الجزء في انظمة الفرن الكرافيتي)

ثالثا/ الموحد اللوني , يكون موقعه بعد اللهب حيث يقوم بفرز وفصل الاطوال الموجية غير المرغوب بها تمهيدا للقياس

رابعا/ الكاشف/ وعادة ما يكون من نوع PMT انبوب متعدد الفوتون

خامسا/ المعالج الذ يقوم بعملية تحليل نتائج القياس

ممکن ترافق الجهاز مجموعة بصرية تبعا لنوع المطياف سواء كان احادي الحزمة او ثنائي الحزمة.



شكل يمثل اهم الاجزاء الرئيسية لمطياف الامتصاص اللهي

(a) احادي الحزمة

(b) ثنائي الحزمة

انظمة ادخال النموذج

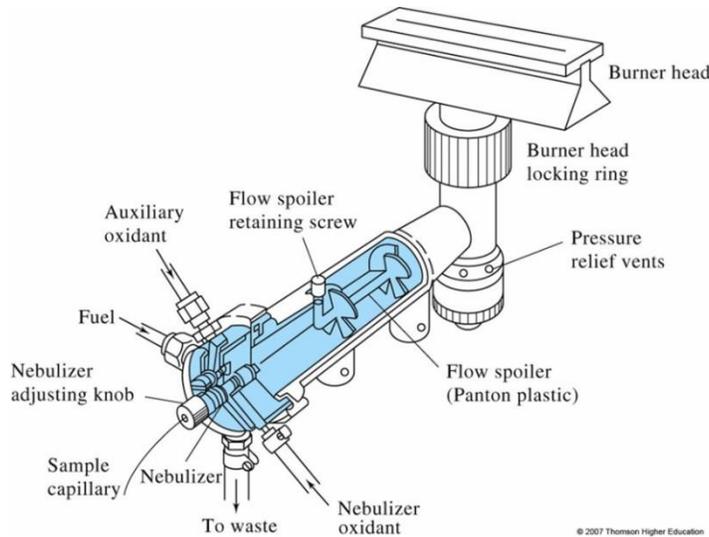
يمكن تصنيف ادوات التذرية (الحصول على الذرات) الى صنفين اسين التذرية المستمرة والتذرية المحددة

(وجبات) ادوات التذرية المستمرة كالهيب والبلازما اما نظام الوجبات كما في الفرن الكرافيتي

انظمة الادخال المستمر

المرذاذ : من اكثر طرق ادخال السائل المحلل الى الهيب او البلازما هو المرذاذ ، ويتكون من مدخلين للغازات احدهما للعامل المؤكسد (في اجهزة الامتصاص الذري) واخرى للوقود ومدخل اخر مرتبط بأنبوبية شعرية بلاستيكية مرتبطة مع قناة ادخال العامل المؤكسد

يقوم المرذاذ بتحويل السائل الداخل اليه بفعل ظاهرة برنولي الى قطرات صغيرة ذات اقطار متباينة تدخل الى غرفة التذرية مباشرة ،يمتدح كل من الوقود والغاز المؤكسد والقطيرات عند نهاية فتحة المرذاذ ولأجل الحصول قطيرات صغيرة جدا عادة ما يلجأ الى وضع كرة صلبة في مقدم فتحة المرذاذ يدعى مزيج الرذاذ مع الغازين ابروسول ، غرفة التذرية عادة تصنع من التفلون ويكون المشعل مرتبط وبشكل عمودي ، لغرفة التذرية فتحة سفلية مسؤولة عن طرح القطيرات الكبيرة غير المغوب بها.



باستخدام مثل هذا النوع من المرذاذات المستمرة ستحصل على تصعيد وادخال عدد ثابت من الذرات او الايونات داخل اللهب

انظمة المرذاذ المحدد

المرذاذ الكهرو حراري او الفرن الكرافيتي

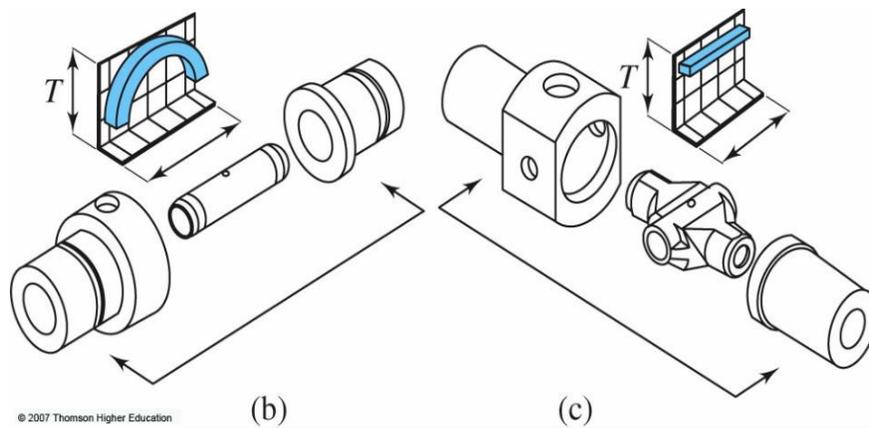
يتكون من انبوب كرافيتي مفتوح الطرفين طوله حوالي 5 سم يتوسطه فتحة صغيرة لادخال النموذج بالحقن بداخل الانبوب توضع صفيحة من الكرافيت ايضا تكون اسفل فتحة النموذج على سطح الصفيحة تحدث عمليات الثلاث التجفيف والترميد والحرق التذرية

تحصل داخل المحرز العمليات الثلاث وفق الترتيب

تم حقن بضعة مايكرو ليترات من النموذج داخل الاسطوانة الكرافيتية يتم تسخين الفرن الكرافيتي الى 110م لتجفيف النموذج ثم تزداد درجة الحرارة الى 300—1200م لحرق المكونات العضوية واخيرا ترتفع درجة الحرارة 2000—3000 مما يسبب تبخر النموذج وتذبذبه

عمليات التصنيف تتم بواسطة تثبيت الاسطوانة الكرافيتية بطرفي توصيل كهربائي على طرفي الانبوب .ويكون طرفي الاتصال مغلقين بحاضن معدني مبرد بالماء , يمرر بتيارين من غاز حامل احدهما خارجي والاخر داخلي لاجل جعل عملية التذرية خاملة

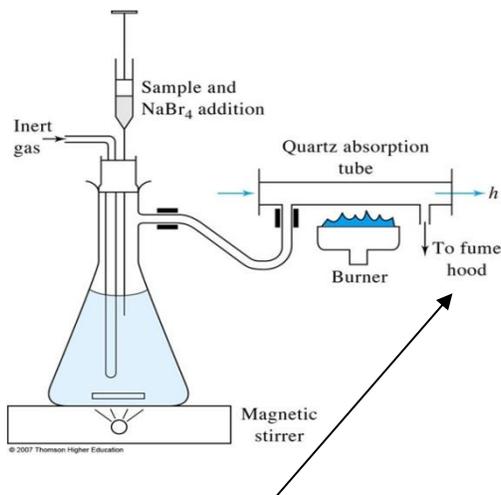
عملية تسخين الفرن يمكن ان تتم بأسلوبين التسخين الطرفي عند طرفي الانبوب والاخر عرضي والاخر اكثر كفاءة في عملية التذرية بحيث يكون معدل عدد الذرات مستقر داخل الانبوب الكرافيتي



اجزاء الفرن الكرافيتي ويظهر الى اليمين التسخين المستعرض (C) والطولي (b)

التذرية الباردة

تستخدم لقياس عنصر الزئبق في النموذج المراد تحليله , فيتم خلط النموذج مع بورهيدريد الصوديوم ويتم حقن الجميع في وعاء يحوي على حامض مثل حامض الهيدروكلوريك , فيتحول الزئبق الى هيدريد الزئبق لينقل بعد اذ بواسطة تيار من غاز الاركون الى خلية كوارتز حيث يتعرض البخار الى مصباح زئبق بطول موجي مقدره 253.7nm من HCL (Hallow cathode lamp) الشكل يوضح اجزاء التذرية الباردة.



الوقود والمؤكسدات

يوضح الجدول المرفق انواع الوقود المستخدمة في المطيافية الهلبيية , مع ملاحظة ان درجة حرارة بين 1700-2400م يمكن الحصول عليها من الكثير من الخلائط شرط ان يكون الهواء هو العامل المؤكسد هذا نوع من اللهب يمكن استخدامه مع العنصر سهلة الاثارة كعناصر الاقلوية والاتربة القلوية , العناصر الثقيلة تحتاج الى درجات حرارة اعلى لتصل الى الحالة الذرية تمهيدا لأثارها لذا ستخدم الاوكسجين او اوكسيد النترور كعامل مؤكسد , ان خلطة الاستلين - هواء هي الاكثر شيوعا في مطيافية الامتصاص الذري اللهبي , تليها خلطة الاستلين- اوكسيد النترور

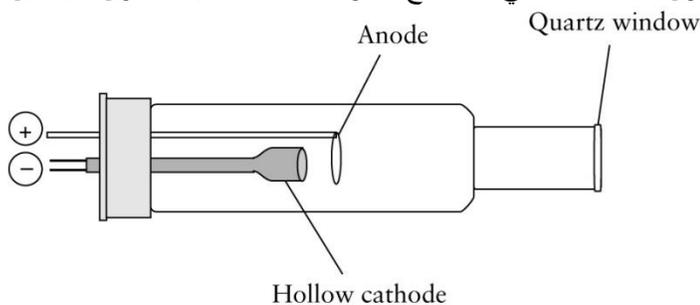
الوقود والعامل المؤكسد	درجة الحرارة
Propane /Air	1700-1900 C
Propane /O ₂	2700-2800
H ₂ /Air	2000-2100
H ₂ /O ₂	2500-2700
C ₂ H ₂ /air	2100-2400
C ₂ H ₂ /O ₂	3050-3150
C ₂ H ₂ /N ₂ O	2600-2800

مصادر الاشعاع (الاثارة) في اجهزة الامتصاص الذري اللهبي

تحتاج معدات الامتصاص الذري اللهبي الى مصباح هادة لكل عنصر(حديثا لأكثر من عنصر) ذو طول موجي مطابق لواحد او اكثر لخطوط الامتصاص للعنصر المراد تحليله؛ ولأجل توليد شعاع مطابق موجيا لطيف الامتصاص يلجأ الى تصنيع واستخدام مصابيح مصدر طيف انبعائها ذات المعدن المراد تحليله كالذهب او النحاس والرصاص الخ. وتقسّم المصابيح الى:

المصابيح الكاثودية المفرغة Halo Cathode Lamp HCL

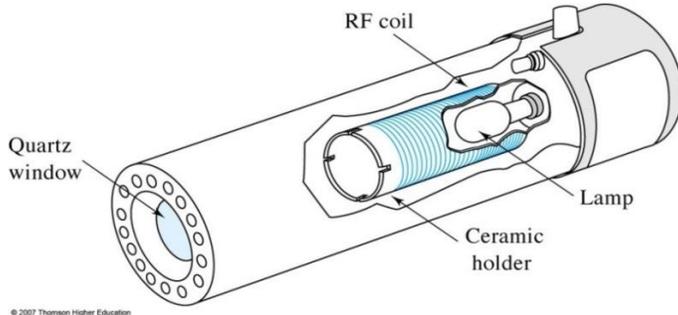
يتكون من زجاجة محكمة مزودة بنافاذة من الكوارتز , تكون مفرغة تحوي على غاز حامل كالارجون تحوي على انود من التنتكستن W وكاثود اسطواني مصنع من نفس مادة العنصر المراد تحليله او قد يحمل عليه . يكون الضغط الداخلي للمصباح بحدود 1-5 torr . يسلط فرق جهد بين قطبي المصباح مقداره 300V , مع تيار مقداره بين 5-10A مما يسبب تهبيج ذرات الاركون وتايها وانتقالها باتجاه القطبين , تلك المتجه نحو الكاثود تعمل على ازالة جزء من ذراته نافلة جزءا من طاقتها الى تلك الذرات المزلة , وبذا سنتهيج ما تلبث ان تعود الى الحالة الارضية لافظة ما اكتسبته بهيئة طيف مميز. والجدير بالذكر ان الذرات المهيجة داخل المصباح تكون في درجة حرارة وضغط اقل مما تلك التي في اللهب وبذا فان الطيف المنبعث من ذرات المصباح ذو تعريض اقل مما لقمة الامتصاص للذرات التي يراد تحليلها داخل اللهب. الذرات المزلة من الكاثود ما تلبث بعد فقدان طاقته لتعود اما الى الكاثود مرة اخرى او ترسب على الجدران الداخلية للمصباح.



مصباح عديمة الاقطاب EDL Electrodeless Discharge Lamp

مصباح الكاثود يولد كمية من الاشعاع ذو شدة عالية , ولكن هنالك استثناء لبعض مصابيح بعض العناصر مثل Te,Se,As فتكون شدة الاشعاع غير كافية لتحديد التراكيز المقاسة بشكل دقيق مما دفع الى البحث عن حلا لهذه المشكلة متمثلة بالمصابيح عديمة الاقطاب . يتكون من انبوبة محكمة من الكوارتز تحوي على غاز حامل كالارجون وتحت ضغط واطئ , مع كمية من المعدن المراد تحليله و احد املاحه, المصباح غير حاوي على اي قطب ويتم تزويده بالطاقة اللازمة لأثارة الذرات بواسطة مجال قوي من الاشعاع الراديوي او المايكروبي, وهذا الاخير سيعمل على اثارة ذرات الاركون الى مستوى طاقة عالي , ما تلبث ان تنقل طاقتها الى ذرات المعدن بالتصادمات مهيجة اياها الى مستويات طاقة اعلى ,

لترجع مرة اخرى الى المستوى الارضي باعثة طيفا مميزا يفاد منه في قياس تركيز الذرات في اللهب او الفرن الكرافيتي . ان شدة الاشعاع الناتجة تفوق تلك الناتجة عن مصباح الكاثود المفرغ عدة مرات



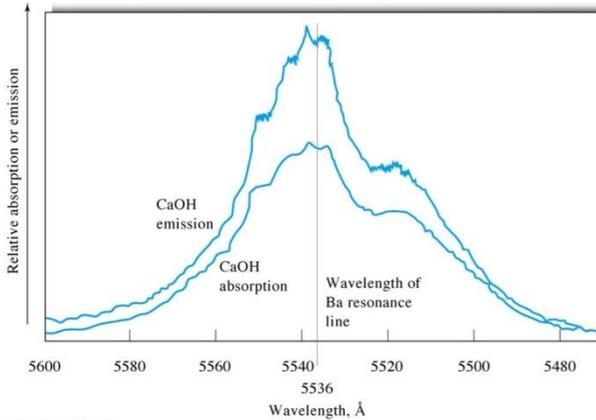
التداخلات في مطيافية الامتصاص الذري اللهبى

يمكن تصنيفها الى:

التداخلات الطيفية:

وهذه تقسم :

- أ- التراكيز العالية من معادن مثل التيتانيوم الزركنيوم والتنتستن تؤدي الى تكون اكاسيد مقاومة للتجزء وتساهم بتشتت الاشعاع المذيبيات العضوية او الشوائب العضوية تسبب تداخل تشتت نتيجة تكون جسيمات متفحمة بسبب عدم اكتمال احتراقها -ب- تداخلات طيفية نتيجة تطابق خطي امتصاص كما هو الحال بين الفناديوم 3082.11Å والالمنيوم 3082.15Å لذا يلجأ الى اختيار طول موجي اخر للالمنيوم 3092.7Å



تداخلات فيزيائية بين Ba بوجود Ca

- ث- وجود عوامل قابلة للاحتراق ستؤدي الى تكون حزمة امتصاص عريضة او قد تكون جسيمات تشتت الاشعاع كلا الحالتين غير مرغوب بها وتعالج باضافة محلول قياسي بلانك
ج- تداخلات تؤدي الى حجب خط الامتصاص لوجود او تكون مواد خلال اللهب ذات امتصاص شديد او انبعاث مما يؤدي الى فقدان امتصاص العنصر المحلل كما هو الحال في تحليل الباريوم بوجود عناصر الاتربة القلوية وعلاج ذلك هو استخدام عامل مؤكسد او كسيد النتروز بدلا من الهواء لتجزئة الاصناف المقاومة للحرارة.

التداخلات الكيميائية

تكوين مركبات غير متطايرة وهذه تسبب بها الايونات السالبة نتيجة اتحادها مع المعدن المحلل مما يسبب تناقص التذرية الذرية كمثال تناقص امتصاص الكالسيوم بوجود ايون الكبريتات والفوسفات كذلك نوع اخر من هذا النوع من التداخلات هو تداخلات الايون الموجب مثل تداخل الالمنيوم مع المغنيسيوم عند قياس الاخير نتيجة تكون مركب مستقر حراريا Al/Mg . ولعلاج هذا النوع من التداخلات يلجأ الى واحد من هذه الحلول اضافة عامل تحرير **Releasing agent** يعمل على اقتناص الاصناف المتطايرة لمنع ارتباطها بالمعدن المراد تحليله وعادة ما

يكون ايونا موجبا . اضافة عامل حماية يعمل منع المتداخلات من تكوين مركبات مستقرة مع المعدن المحلل بل متطايرة سهلة التجزؤ ومنها
EDTA, APDC (ammonium salt of 1-pyrrolidinecarbodithioic acid)

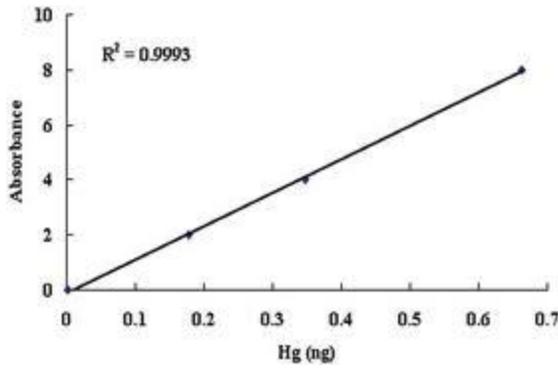
التطبيقات التحليلية الكمية

يستند التحليل الكمي في مطيافيه الامتصاص الذري على تعين مقدار الاشعاع الممتص من قبل الانموذج () وبالتالي عدد الذرات الماصة للاشعاع الواقعة في مسار الاشعاع وحيث ان عدد الذرات الفعلي في المذرر غير دقيق، لذلك يتطلب التعين الكمي لتقنيات عملية من اهمها:

1- تحضير منحنيات معايرة Calibration curves

يحضر منحنى المعايرة من محاليل معلومة التراكيز بالنسبة للعنصر المعني وعلى سبيل المثال اذا كان المطلوب عمل منحنى معايرة لتعين عنصر من التراكيز من 2 الى 20 ppm فانه يلزم تحضير عدة محاليل من عنصر النحاس تراكيزها تتغير بانتظام لتغطي المدى 2 الى 20 ppm الشكل () يمثل منحنى معايرة للمثال المذكور . يلاحظ ان العلاقة خطية ضمن مدى التركيز 2 الى 10 ppm تصبح بعدها منحنية .

لايجاد تركيز المجهول يجب قياسه في ظروف مطابقة بالضبط لظروف المنحنى. يظهر ان تركيز المجهول يساوي 8.5 ppm عندما يكون امتصاصه 0.6



2- طريقة الاضافات القياسية Method of Standard Additions

Additions

تستخدم هذه الطريقة على نطاق واسع في مطيافيه الامتصاص الذري وفيها يقسم محلول عينة المجهول الى اقسام ثلاثة على الاقل يخفف احد 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 بين محلول القسم الخالي من القياسي ومحلول القسم المضاف اليه القياسي (اي واحد من المحاليل).

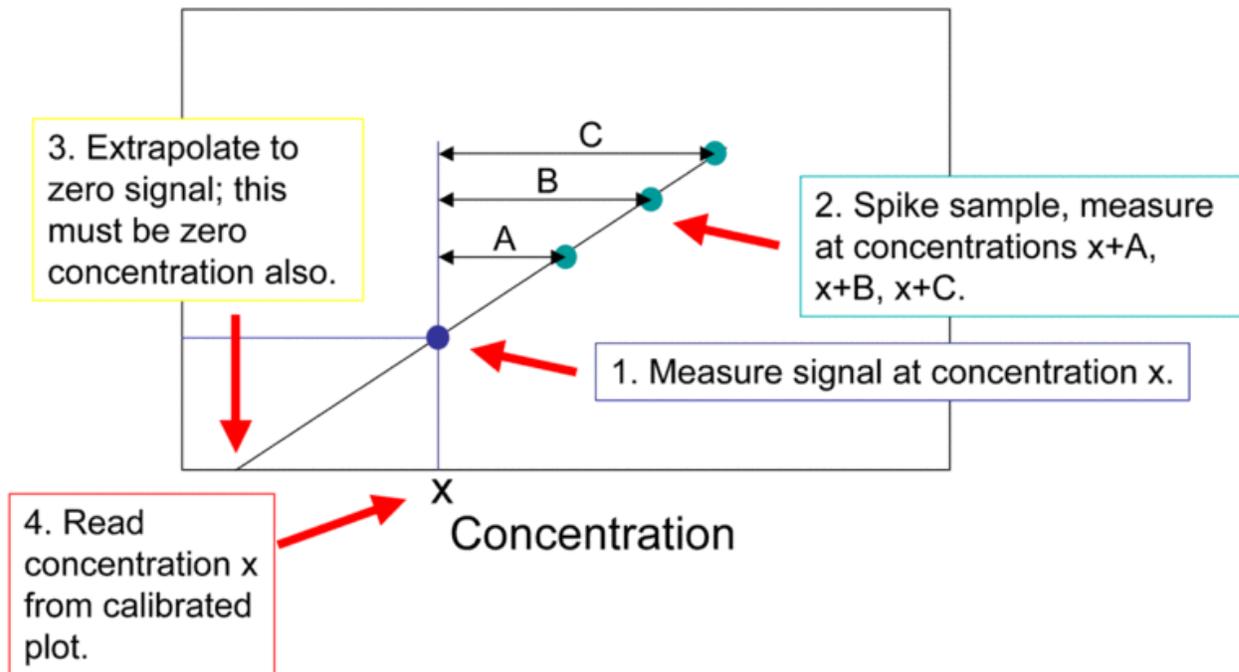
$$A_x = KC_x$$

$$A_T = K(C_s + C_x)$$

حيث ان C_x هو تركيز المحلول القياسي المخفف C_s هو تركيز المحلول القياسي المضاف الى التركيز C_x اما A_x و A_T فهما الامتصاص المقاسان وبدمج المعادلتين نحصل على:

$$C_s = C_x$$

اما رسم قيم A_T ضد C_s فيعطي خطا مستقيما امتداده الى نقطة التقاطع على امتداد C_s هو C_x



طريقة الاضافة القياسية