

المحاضرة الرابعة - تحليل آلي

د. شهامة علي



تقنية الامتصاص الذري

الطيوف الذرية Atomic spectrum:

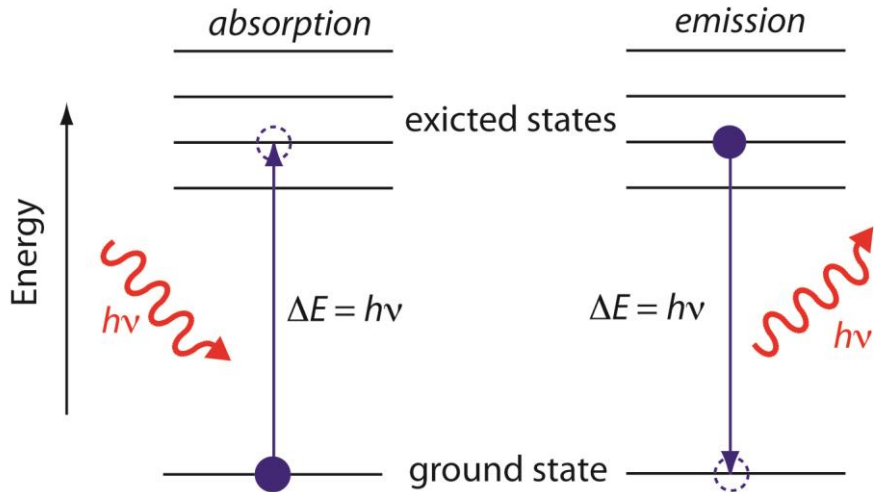
هي طيوف بسيطة تتضمن انتقالات الكترونية فقط. لذلك تكون ضيقة وحادة وفي معظم الأحيان وحيدة طول الموجة، حتى في حالة وجود أكثر من خط طيفي فإن أحدها يكون هو المسيطر حيث يكون الانتقال الالكتروني المعبر عنه أكثر احتمالاً وتكون بناءً على ذلك الطرائق الطيفية الذرية خاصة الامتصاصية أكثر انتقائية.

الخط الطيفي الطينيني:

هو الخط الصادر لدى عودة الالكترون من سوية الاثارة الالكترونية الأولى إلى السوية الأرضية (طيوف اصدار ذرية).

أو هو الخط الممتص لدى انتقال الالكترون من السوية الالكترونية الأساسية إلى السوية الاثارة الأولى (طيوف امتصاص ذرية)

وهو الأقوى شدة بين كافة الخطوط الصادرة أو الممتصة وذلك لأن الانتقال الالكتروني المولد له يكون أكثر احتمالاً بكثير "أن ينتقل ل n_1 من بقية الخطوط الطيفية.



طريقة الامتصاص الذري:

هي طريقة تحليلية كمية كيفية تقوم على تسجيل طيف الامتصاص الذري للعنصر المدروس بدلالة تركيزه حيث يرتبط الطيف المذكور بالتركيز وفق قانون بير-لامبرت:

$$K. I. C$$

حيث: K: معامل الامتصاص الذري عبارة عن قرينة كيفية ذرية تميز عنصر عن آخر تتعلق بدرجة الحرارة وطبيعة العنصر ولا تتعلق بالتركيز.

وهو يمثل امتصاصية مول واحد من الذرة المعينة عندما توضع في لهب سماكته 1cm.
(ملاحظة: يعتبر الطيف سواء كان طيف امتصاص أو صدار خاصة كيفية مميزة للمادة تحدد هويتها كبصمة الإصبع ويعكس الطيف عادة التأثير المتبادل بين المادة والإشعاع الكهرومغناطيسي).

L: طول شق الحراق والمساوي إلى عرض اللهب ويتراوح ما بين:

10cm من أجل الحراق المعتمد في شعلة استيلين - هواء.

6cm من أجل الحراق المعتمد في شعلة استيلين - N_2O .

C: تركيز العنصر المدروس.

ABS: الامتصاصية.

مميزات مطيافية الامتصاص الذري:

تعد من أهم طرائق التحليل الطيفي على الإطلاق: لأنه تتوفر بميزتين أساسيتين:

الميزة الأولى الحساسية العالية: وتتراوح قيمته ما بين ($10^7 - 10^9$) أي أكبر من معامل الامتصاص الجزيئي (الذي لا تتجاوز أكبر قيمة له 10^5) من $10^2 - 10^4$ مرة. وباعتبار أن معامل الامتصاص

الذري يدخل في ميل العلاقة الخطية بين التركيز والإشارة التحليلية فيجب أن يكون الميل كبير وبالتالي الحساسية عالية

$$A = K \cdot I \cdot C$$

كما أن طول مسار الأشعة الكهرطيسية في مطيافية الامتصاص الذري (عرض اللهب L) أكبر ب (5-10) مرات من طول مسار الأشعة (سماكة الخلية) في مطيافية الامتصاص الجزيئي وهذا بدوره يؤدي لزيادة الميل وبالتالي زيادة الحساسية.

الميزة الثانية: التي تتفرد بها تقنية الامتصاص الذري عن بقية الطرائق الطيفية هي الانتقائية وتعني إمكانية تعيين عنصر ما على خلفية معقدة جداً دون الحاجة إلى عمليات الفصل وذلك لأن لكل عنصر منبع ضوئي خاص به يصدر الخط الطيفي الطيني العائد لهذا العنصر دون سواء، ونادراً ما يتساوى خطان طيفيان طينيان عائدان لعنصرين مختلفين في حين أن مطيافية الامتصاصية الجزيئي (UV-VIS) لا تملك سوى منبعين ضوئيين.

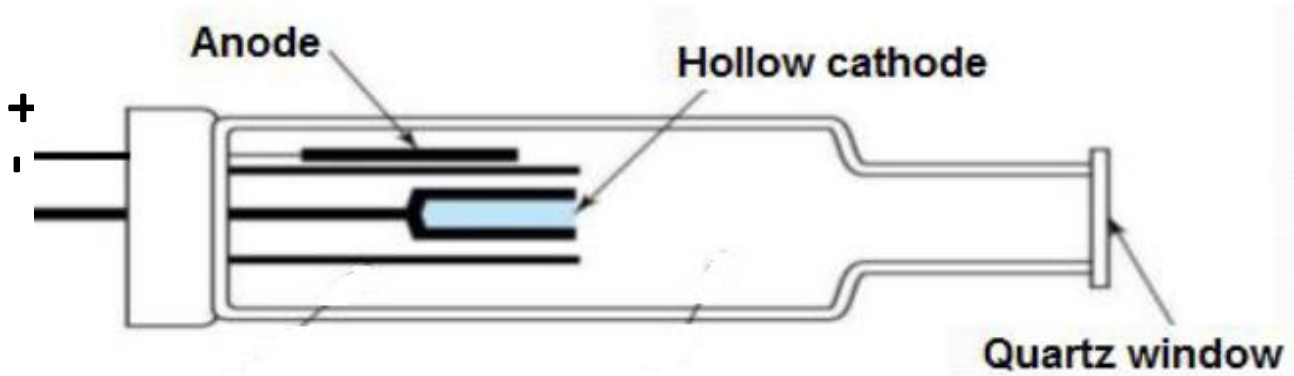
آلية العمل في تقنية الامتصاص الذري:

1. المنبع الضوئي:

هو عبارة عن مصباح الكاثود الأجوف الذي هو عبارة عن حبابة زجاجية تتقدمها نافذة من الكوارتز وذلك لتفادي الضياع في الأطوال الموجية الواقعة في المجال فوق البنفسجي لأن الزجاج يمتص الإشعاع الكهرطيسي في المجال أن الكوارتز لا يمتص.

يملأ المصباح بغاز خامل (الأرغون - النيون) تحت ضغط مخلخل (1-3)mmHg بداخله كاثود (مهبط) على شكل أسطوانة جوفاء مصنعة من مادة العنصر المراد تعيينه العالي النقاوة، (يمكن أن يكون هذا الكاثود الأجوف متعدد العناصر لكن استخدامه أقل بكثير من سابقه وحيد العنصر).

والى جانب الكاثود يوجد أنود (مصعد) من التنغستن أو الزركونيوم على شكل سلك عادي. ويكون الكاثود مجوفاً وذلك للتحكم في شكل وأبعاد الحزمة الطيفية الصادرة عنه. يغذي مصباح الكاثود الأجوف تيار مستمر عالي الكمون $(400-600)v$ ومنخفض التيار $(5-20)mA$.



مصباح الكاثود الأجوف

آلية عمل المنبع الضوئي:

كيف تتولد الحزمة الطيفية من لمبة الكاثود الأجوف؟

لدى تزويد المصباح بالتيار المستمر المناسب يحدث انفرار للغاز الخامل داخل المصباح (يتحول إلى شظايا ناقلة) متحولاً إلى شوارد موجبة وسالبة تتجه الشوارد الموجبة بطاقة هائلة إلى سطح الكاثود الأجوف وتصدم ذراته فتقلعها من مواقعها في الشبكة المعدنية وتثيرها حرارياً.

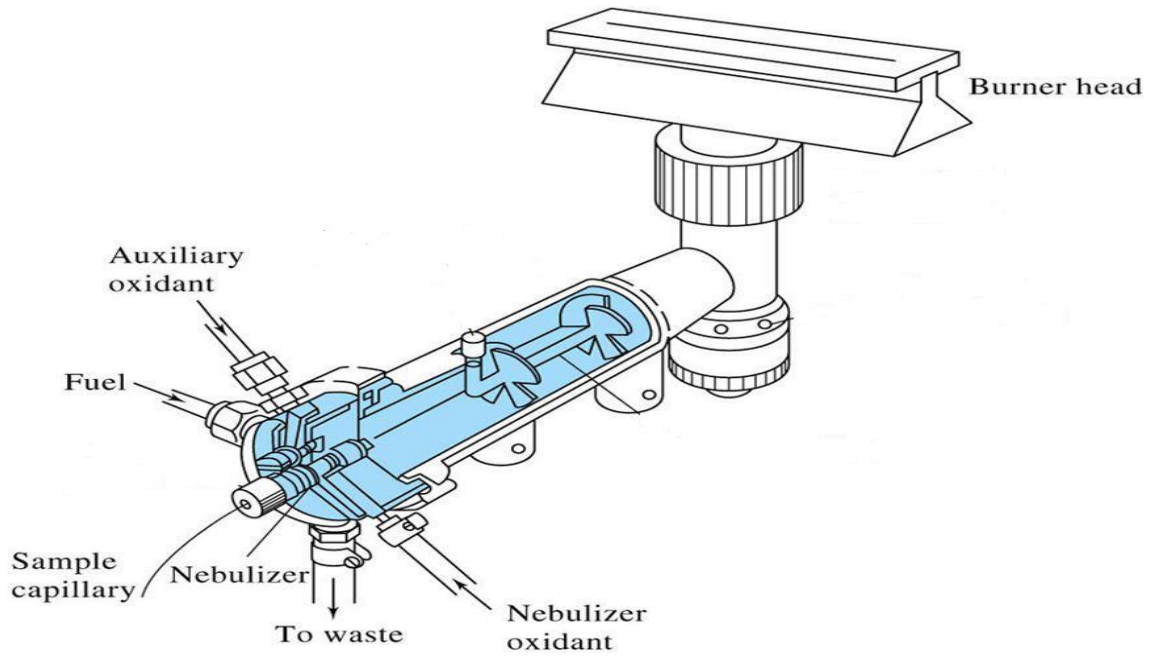
لا يتعدى الفاصل الزمني 10^{-3} من الثانية ما إن يزول سبب الإثارة حتى تعود الذرات إلى وضعها الأصلي محررة الطاقة التي اكتسبتها على شكل إشعاع كهربيسي بطول موجة محدد نطلق عليه الخط الطيفي الطنيني. وبما أن آلاف وملايين الذرات تعاني من هذه الظاهرة وخاصة في جوف الكاثود لذلك نحصل على حزمة طيفية أبعادها مماثلة لأبعاد تجويف الكاثود.

ويتآكل الكاتود بمرور الزمن وينتهي عمره الزمني وكذلك الأمر للغاز الخامل فيه. ويتفاوت العمر الزمني لمصباح الكاتود الأجوف من 500 ساعة عمل للعناصر شديدة التطاير كالزئبق والزرنيخ والسيليเนียม والتيلوريوم إلى 3000 ساعة عمل للعناصر الأقل تطايراً ونستدل على انتهاء عمر المصباح من انخفاض شدة الحزمة الطيفية المتولدة عنه.

2. حجرة التريذ والمريذ:

تتألف هذه المجموعة من حجرة تريذ وفي مقدمتها المسدم الذي يتصل بالأنبوب الشعري المخصص لشفط العينة، وعلى جانبي المسدم من اليسار يوجد فتحتين لدخول المؤكسد (هواء أو N_2O) والوقود، وفي مقدمة المسدم يوجد قطعة زجاجية معكوفة تسمى (glass) تصدم بها القطرات مباشرة لدى اندفاعها من المسدم فتتجزأ إلى قطرات ناعمة جداً تمتزج بالمؤكسد والوقود. أما القطرات الكبيرة فتلتحم وتخرج من فتحة الحجرة السفلية إلى المصرف المخصص.

ويندفع السائل عبر المسدم إلى حجرة التريذ بفعل الخلطة التي يحدثها تيار المؤكسد المضغوط داخل الحجرة والقادم مضخة خاصة بضغط يقارب 40 torr.



حجرة التبريد والمرند

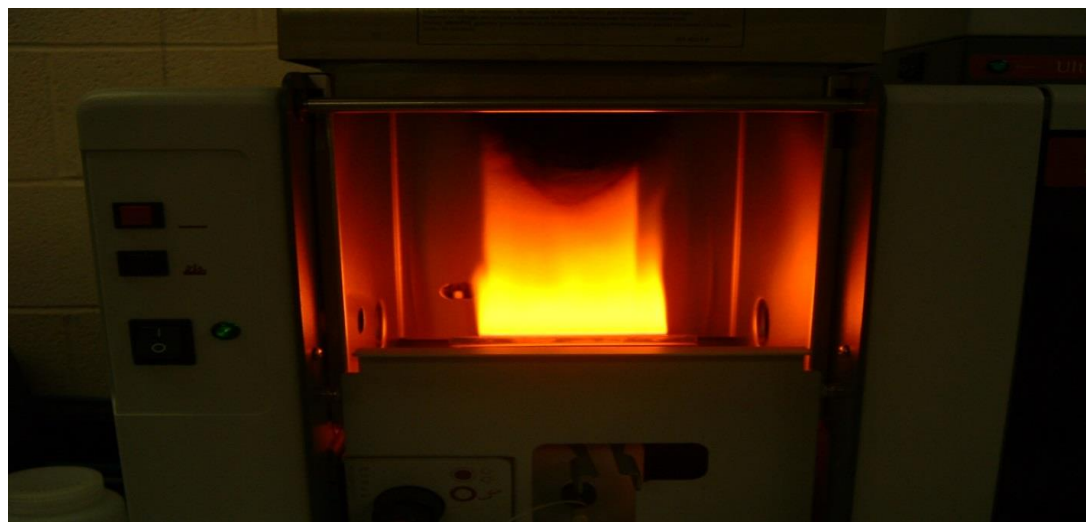
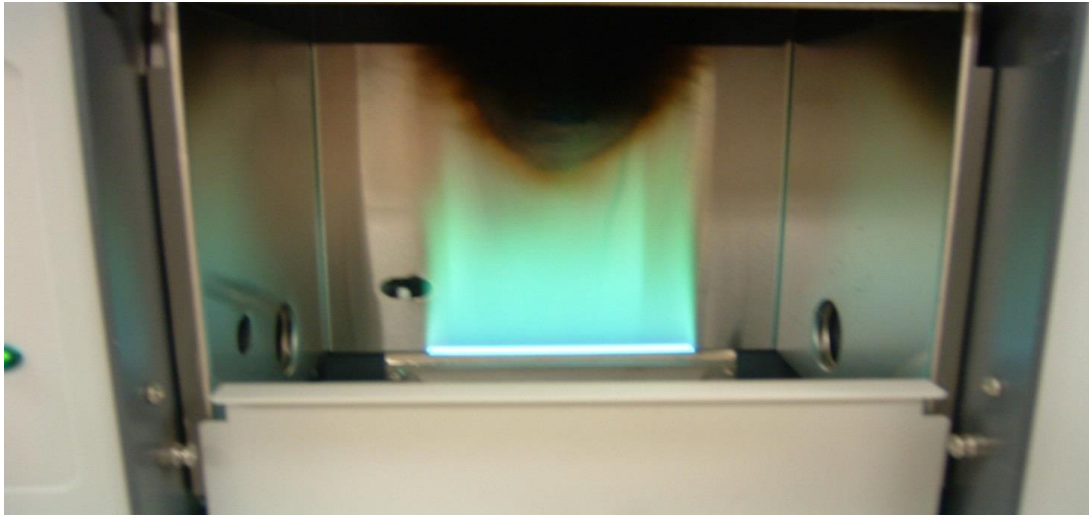
3. الحراق:

على فتحة حجرة التبريد يتم تركيب الحراق وهو عبارة عن قطعة معدنية مصنعة من معدن معامل تمدده الحراري منخفض كالتيتانيوم ويمكن أن يحوي إضافات من السيلكون وذلك لكي تبقى أبعاد شق الحراق ثابتة طيلة فترة عمل الحراق.

يدخل السديم الغازي إلى شق الحراق ويشتعل معطياً اللهب المطلوب ونميز بين شعلتين:

شعلة مؤكسدة: يكون فيها تدفق الوقود أقل من تدفق الغاز المؤكسد (ضاربة للون البنفسجي).

شعلة مرجعة: يكون فيها تدفق الوقود أكبر من تدفق الغاز المؤكسد (ضاربة للون الأصفر).



يوجد حراقان مشتعلان حسب نوع الوقود وطبيعة المؤكسد ودرجة حرارة اللهب وكمية الوقود المستهلك:

لهب (air + acetylene) درجة حرارته القصوى 2400°C ويستهلك تقريباً ما بين 2 – 2.5 lit/min وقود.

لهب (N_2O + acetylene) درجة حرارته القصوى 3000°C ويستهلك تقريباً ما بين 12 lit/min وقود.

لإعتماد الطرائق الطيفية الذرية يجب تحويل العناصر إلى ذرات فيما يعرف بعملية التذير
atomization

عمليات التذير:

1. صهر المعادن أو مركباتها وتحويلها إلى بخار ذري حيث أن هذه المركبات تتصهر إلى كهليلت على شكل صهارة ثم يتفكك الكهليلت محرراً شرجبات المعدن التي ترجع لاحقاً إلى بشكل حراري إلى ذرات (بخار ذري).

وتعتمد هذه الطريقة بطرائق التحليل الطيفي الاصداري باستخدام الشرارة أو القوس الكهربائي حيث تصل درجة الحرارة إلى $4000-6000^{\circ}\text{C}$.

2. الارجاع الحراري باللهب:

حيث تكون العناصر على شكل شوارد في المحلول ويرذد المحلول باللهب، فتمر الشوارد بتدرج حراري محدد وترجع إلى ذراتها وذلك لأن اللهب وسط مرجع قوي غني بالجذور الحرة وفيض من الالكترونات، لذلك تتم عملية الارجاع بسهولة وبالتالي نحصل على لهب غني بالبخر الذري. أي تمر دقائق العينة بعدة مراحل:

a: تجفيف أو فض التذابوب وفيها يتم نزع التذابوب حيث تكون كل ذرة مرتبطة بعدد من ذرات الماء.
b: تبخير.

تدخل الذرات التي نزع تذابوبها وغير المتذابوبة في نطاق حراري معين فترجع حرارياً إلى بخار ذري ونطلق على هذه العملية بعملية التذير atomization (تحويل الشوارد إلى ذرات) وهي من أدق وأكثر العمليات التي تجري في اللهب حساسية.

جميع الظواهر التي تم الحديث عنها من تجفيف وتبخير ونزع تذاوب... يجب أن تتم قبل الوصول إلى الحزمة الطيفية القادمة من مصباح الكاثود الأجوف.

عندما تصدم ذرات العنصر المعني بالحزمة الطيفية العائدة لنفس العنصر تثار طيفياً. ويرافق هذه الإثارة امتصاص جزء من الحزمة الطيفية على طول الشعلة، يتناسب الجزء الممتص مع تركيز ذرات العنصر في اللهب والتي تتناسب بدورها مع تركيز شوارد العنصر في محلول العينة. وهكذا فإن شدة الحزمة الطيفية الخارجة من اللهب تكون أقل من شدة الأشعة الواردة إلى اللهب والفرق بينهما نطلق عليه شدة الامتصاص.

4. الموحّد اللوني (monochromator):

تتجه الحزمة الطيفية النافذة من اللهب إلى الموحّد اللوني والذي هو في هذه التقنية عبارة عن شبكة انعراج (محزوز الحيود) فائقة القدرة على التفريق.

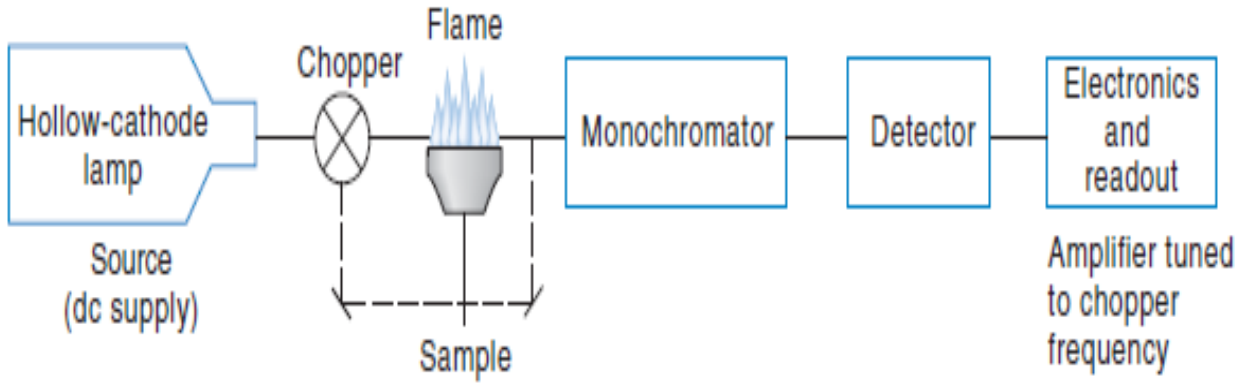
وهي عبارة عن ألواح معدنية عاكسة أو زجاجية حفر على سطحها عدد كبير من الحزوز الاثلام المتساوية والمتوازية والمسافة بين الحزوز متساوية وقد يصل الحزوز إلى (15000-30) حز.

تسمح شبكة الانعراج بمرور الخط الطيفي الطينيني العائد للعنصر دون سواء وذلك لتجنب أي تداخل تسببه الأطوال الموجية المرافقة للخط الطيفي الطينيني للعنصر المراد تعيينه أو التي يكون مصدرها العنصر نفسه في معظم الأحيان، وفي حالات نادرة عناصر أخرى لأنه نادراً ما يتساوى عنصران في خطهما الطينينيين.

5. الكاشف:

تنتج الحزمة الطيفية النافذة من الموحد اللوني إلى الكاشف، والكاشف عبارة عن خلية كهروضوئية فائقة الحساسية عندما يسقط الضوء على صفيحتها الحساسة يتعرض في دارتها تيار كهربائي شدته تتناسب مع شدة الحزمة الطيفية التي ولدته.

هذا التيار يكون ضعيف عادة من مرتبة الميكرو أمبير لذلك يتم تضخيمه في مضخم خاص بحيث تصبح شدته قابلة للقياس بسهولة، يسجل التيار على مخرج الجهاز إما على أفومتر أو على عداد رقمي ديجيتال أو حالياً على شاشة الحاسوب، وبالتالي فإن التيار المسجل يتناسب طرذاً مع الامتصاصية الذرية التي بدورها تتناسب مع التركيز.



مخطط يوضح أجزاء مقياس طيف الامتصاص الذري (تقنية اللهب).

مما نستنتج أن مطيافية الامتصاص الذري تتم وفق العمليتين:

1. التذير atomization: تحويل شوارد العنصر المراد تعينه إلى ذرات والمقصود بالمذرر: شعلة.

2. الإثارة excitation.

يوجد ثلاثة أنظمة معتمدة للتذير في تقنية الامتصاص الذري:

1. نظام اللهب: يعتمد على اللهب لإجراء عملية التذير فقط ونميز منها:

a. شعلة استيلين - هواء: تتراوح درجة حرارتها $^{\circ}\text{C}$ (2200-2400) وتعتمد هذه الشعلة لتعيين

العناصر سهلة التذير مثل Fe, Co, Mn, Cu, Zn, Pb, Bi

b. شعلة استيلين - N_2O : تتراوح درجة حرارتها $^{\circ}\text{C}$ (2800-3000) وتعتمد هذه الشعلة لتعيين

العناصر صعبة التذير مثل Al, Si, Ti, V, Mo, W.

c. شعلة بروبان - هواء: تصل درجة الحرارة إلى $^{\circ}\text{C}$ 1800 وتستخدم لتعيين شوارد المعادن

القلوية و: Li, Na, K, Rb, Be, Mg, Ca.

2. نظام عديم اللهب Flameless أو الفرن الغرافيتي (Graphite Furnace): يستخدم التيار

الكهربائي في التسخين والتذير بدلاً من اللهب.

هناك طريقة أخرى تحقق ذلك هي مطيافية الامتصاص الذري الكهحرارية Electrothermal

AAS. في هذه الطريقة يوضع مقدار ضئيل من العينة في أنبوب كربون (غرافيت). ويوضع هذا

الأنبوب الأسطواني بوضع شاقولي كموضع الضوء الصادر من المصباح الكاثود الأجوف الذي يمر

من خلال الأنبوب. هذه هي خلية العينة.

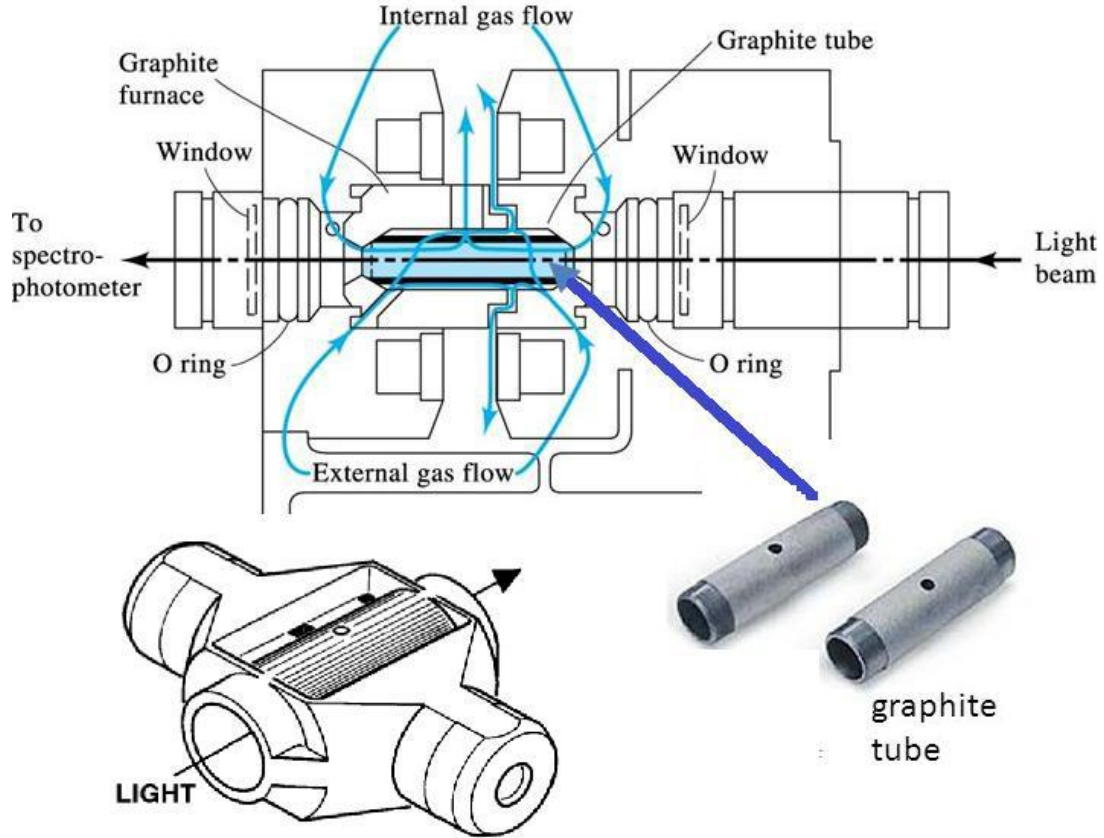
تسخن الخلية كهحرارياً بسلسلة من الفواصل الزمنية المتدرجة. خلال عملية التسخين تسخن العينة

أولاً للتجفيف والتخلص من المذيب. بعدئذ ترفع درجة الحرارة لنزع المواد العضوية. يتبع ذلك بازدياد

سريع جداً إلى درجة حرارة عالية، عندئذ تبخر الذرات الحرة ضمن حزمة الضوء ومن ثم تقاس

الامتصاصية. بعد إجراء التحليل، تنظف الخلية بغاز الارغون. حاضن الخلية هو الماء المبرد الذي

يعاد تبريده إلى درجة حرارته الابتدائية بعد كل تحليل. تسمح مطيافية الامتصاص الذري الكهرحراري بتحليل حجوم صغيرة من العينات ضمن الجهاز بشكل مباشر. وهذا مفيد في الحالات السريرية بشكل خاص حيث تتوفر حجوم محددة من العينات. وهذه الطريقة هي الطريقة المفضلة لتحديد الرصاص في عينات الدم.



الفرن الغرافيتي

3-نظام مولد الهيدريدات (Hydride Generation):

تستخدم مطيافية الامتصاص الذري بتوليد الهيدريد من أجل عناصر معينة تشكل هيدريدات متطايرة بشكل سريع، مثل الزرنيخ والسيلينيوم والبزموت والزنك والتيلوريوم والانتيموان. يمزج محلول العينة المحمض في وعاء التحليل مع بوروهيدريد الصوديوم المائي، عامل مرجع قوي. تدخل الهيدريدات

النتيجة في خلية من الكوارتز مثبتة فوق الحراق تماماً وتكون ضمن نطاق الحزمة الضوئية المصدرة

من المصباح. تسخن الخلية بشكل خارجي، فيتحول الهيدريد ويتولد بخار ذري.

يوضح الشكل التالي المراحل والعمليات المحددة لتشكل الإشارة التحليلية:

