الفصل الخامس: الامتصاص الذري
Atomic Absorption Spectrometry (AAS)

أساس طريقة الامتصاص الذري

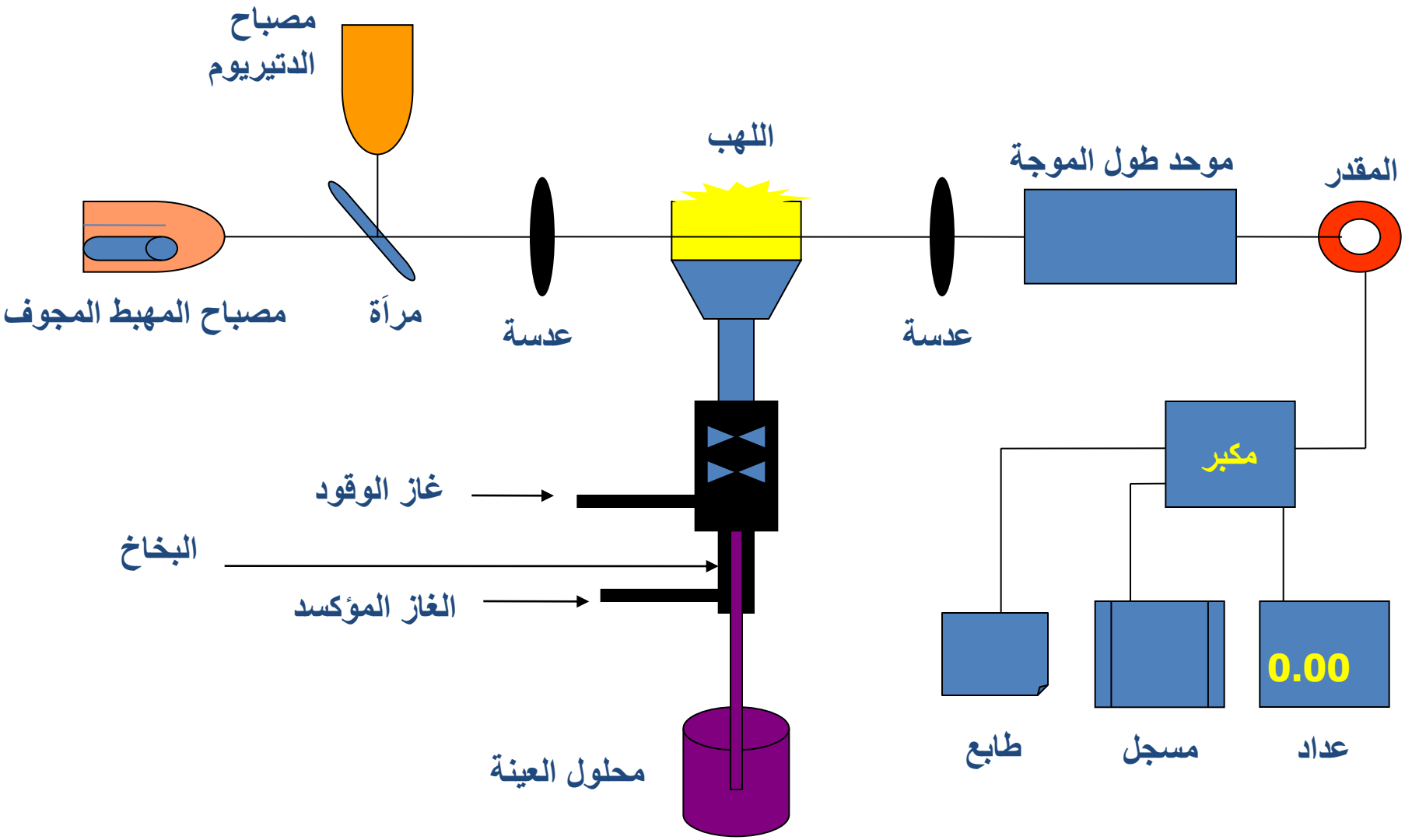
- ✓ تحول المادة الى ذرات في الحالة الغازية عن طريق تمرير محلولها الى اللهب
- ✓ يتم تسليط حزمة من الاشعة على الذرات المستقرة و الموجودة في اللهب
- ✓ جزء من الاشعة سوف يمتص من قبل الذرات المستقرة
- ✓ كمية الاشعة الممتصة تتناسب طردياً مع تركيز المادة في المحلول

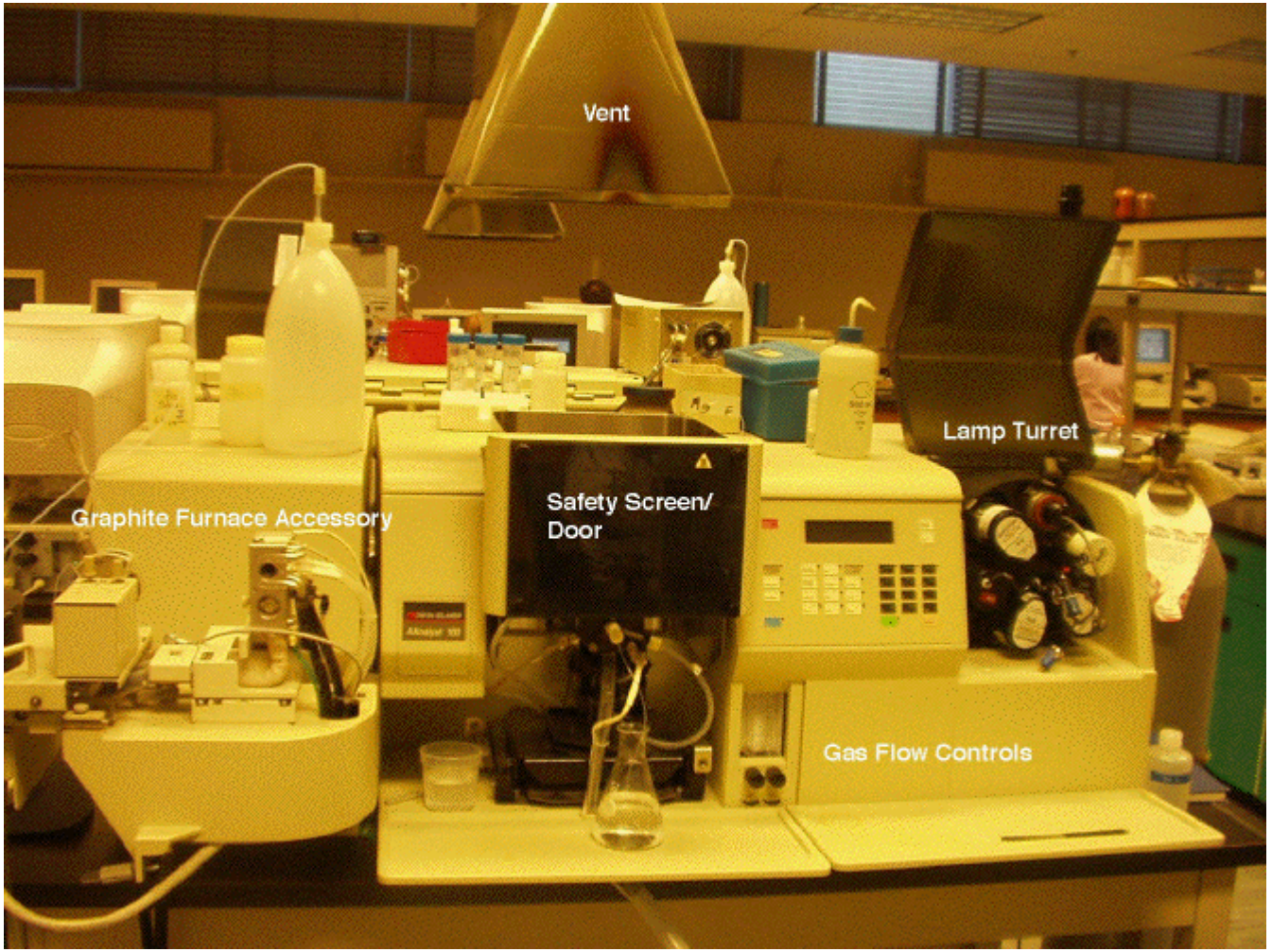
جهاز الامتصاص الذري

يتكون الجهاز من اربعة أجزاء رئيسية:

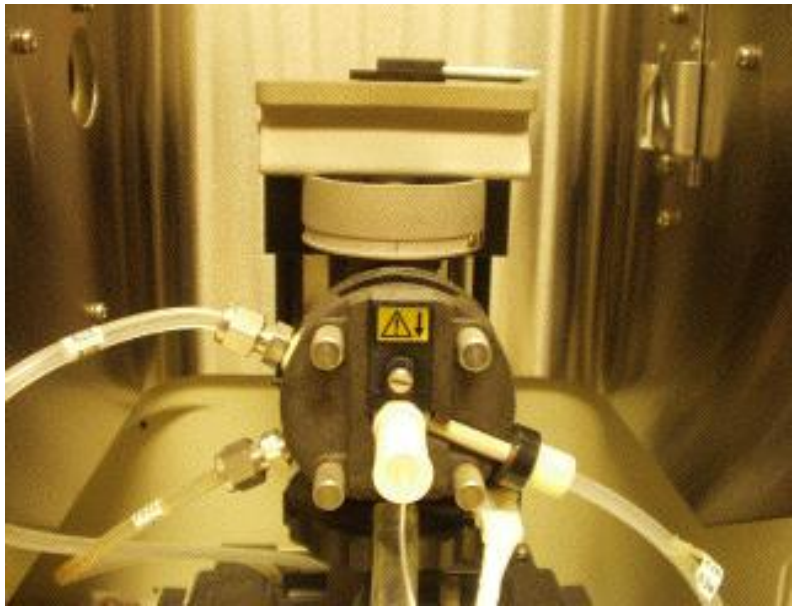
- ❖ مصدر خطي لإصدار الاشعة مثل المصباح ذو المهبط المجوف أو مصباح التفريغ عديم الاقطاب
- ❖ وسيلة لتحويل المادة الى ذرات حرة عن طريق اللهب أو التسخين الكهربائي
- ❖موحد طول الموجة
- ❖مقدر مثل الخلية الضوئية المضاعفة

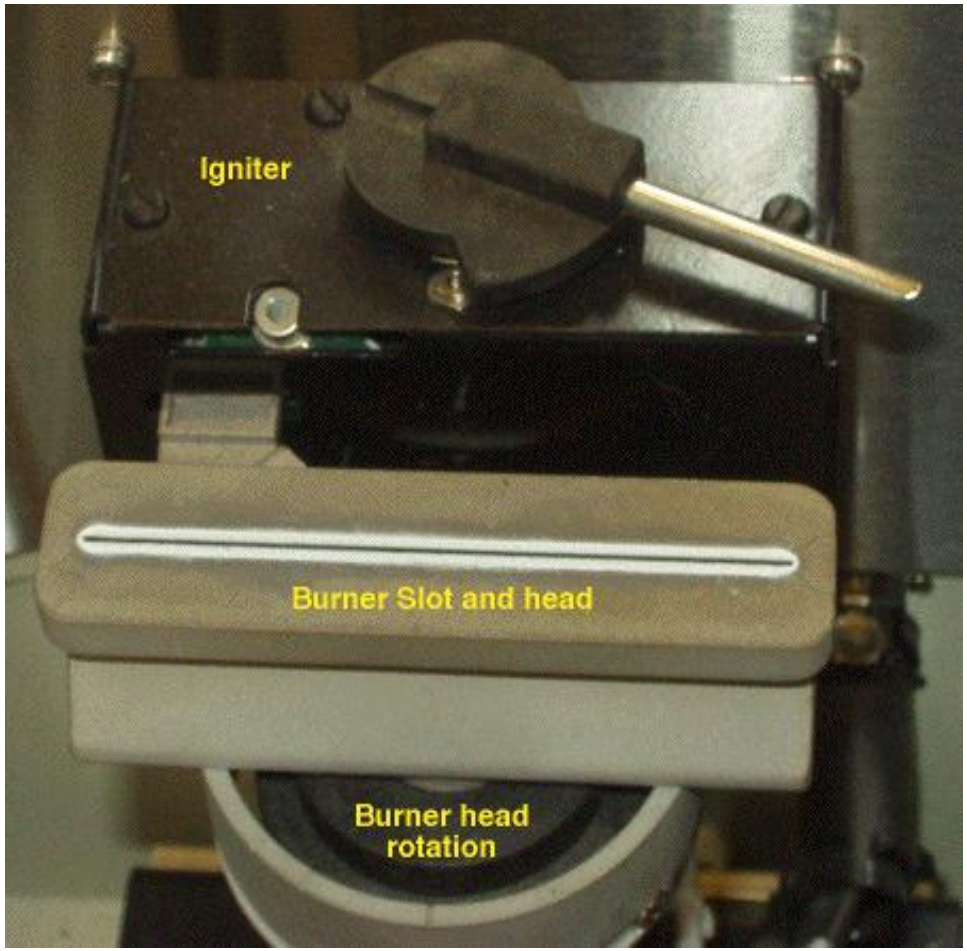
جهاز الامتصاص الذري



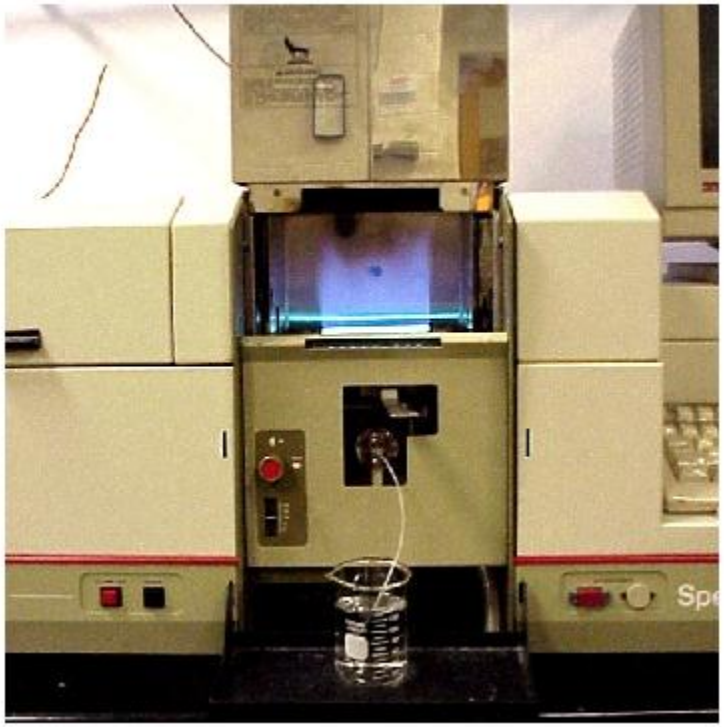

Vent
Lamp Turret
Safety Screen/
Door
Graphite Furnace Accessory
Gas Flow Controls

الموقد





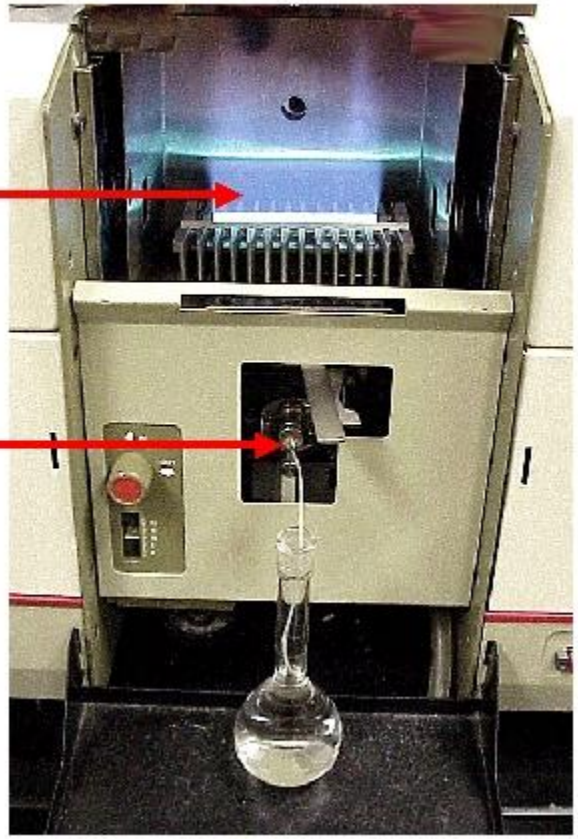
Slide 1



Slide 10

Sample is vaporized in the flame.

Aspirator tube sucks the sample into the flame in the sample compartment.

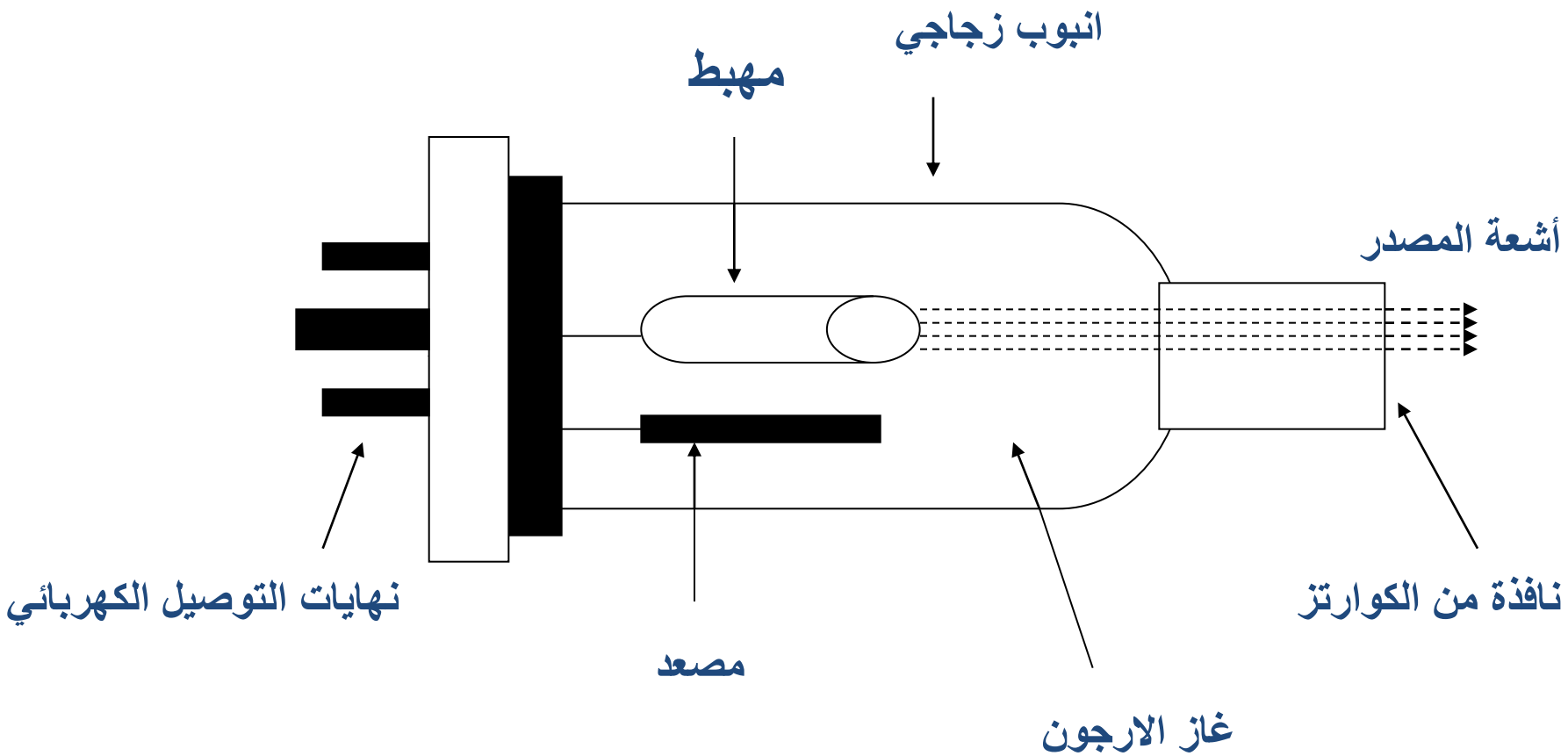


مصدر الاشعة الخطي Line Source

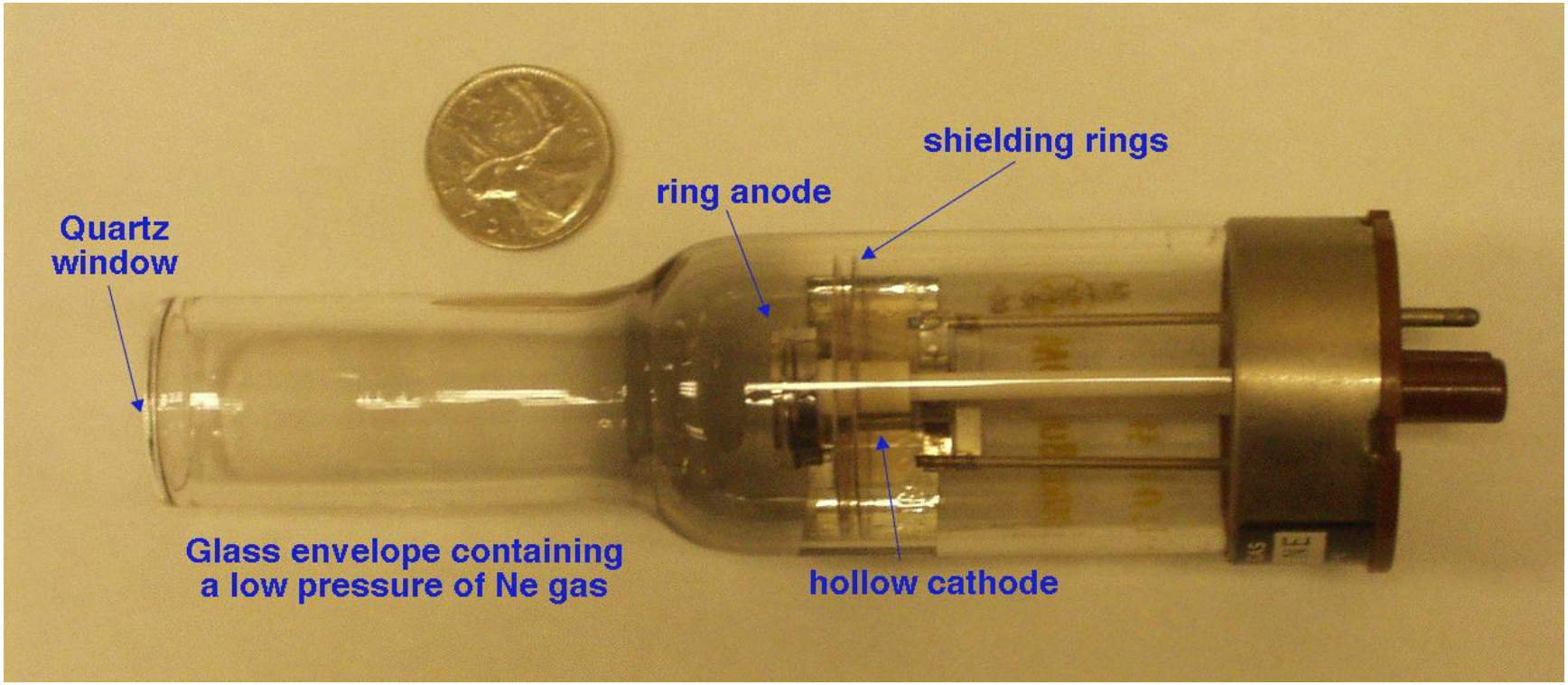
- خطوط الامتصاص ضيقة جداً في حدود 10^{-5}nm و يحدث لها تعرض لسببين: ١- تعريض دروبلر Droppler broadening ٢- التعريض التصادمي collisional broadening ويصل عرضه 0.01-0.001nm عند درجات الحرارة العالية
- لا يمكن استخدام مصدر أشعة مستمر لان نسبة الاشعة الممتصة من قبل الذرات0.01-0.001nm الى الاشعة الساقطة 350-2500nmصغيرة جدا
- من أهم مصادر الاشعة الخطية مصباح المهبط المجوف

المصباح ذو المهبط المجوف

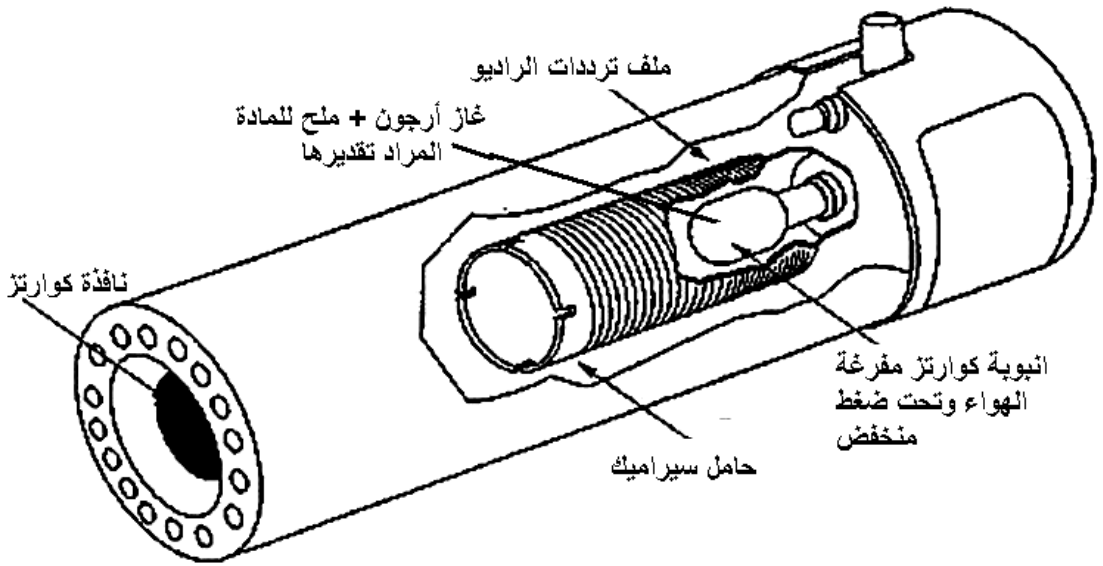
Hollow Cathode Lamp, (HCL)



المصباح ذو المهبط المجوف

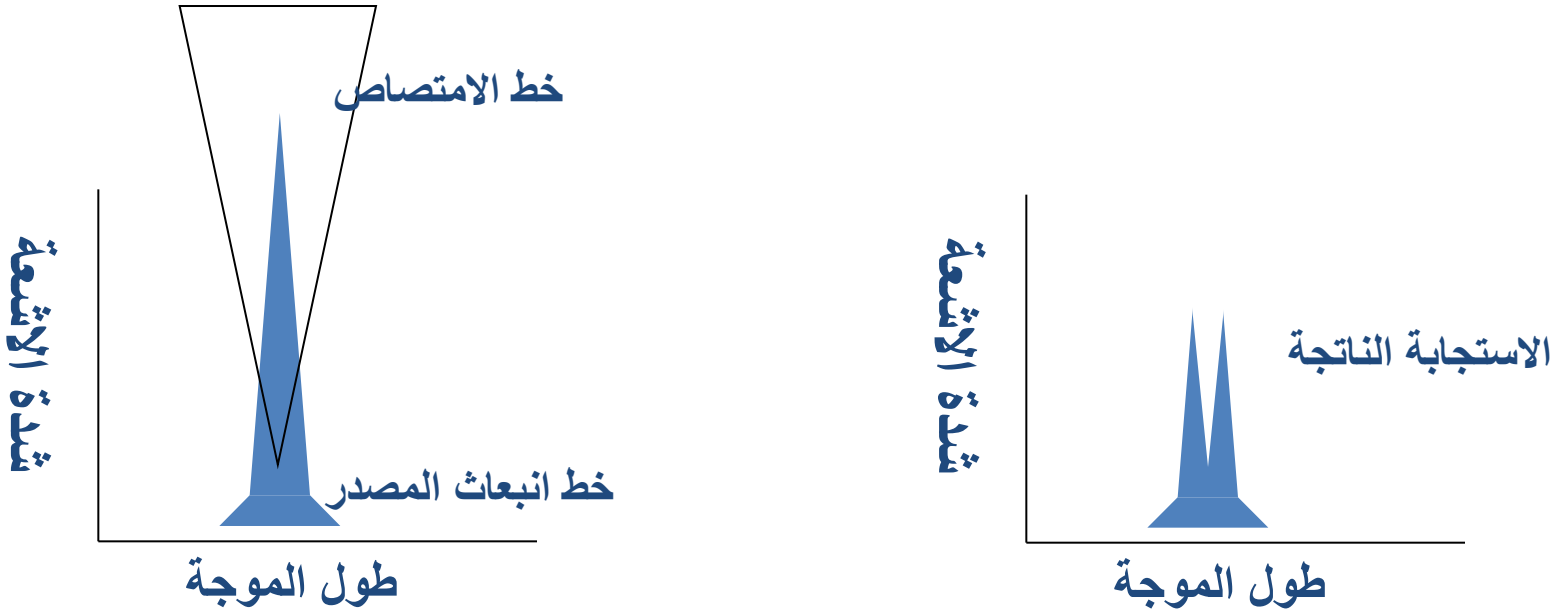


مصباح التفريغ عديم الاقطاب
(Electrodeless Discharge Lamp, EDL)



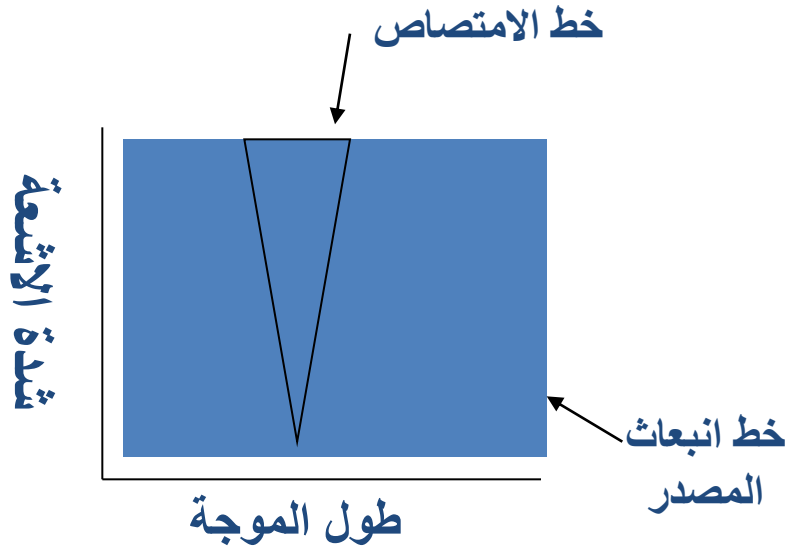
- شدة الضوء من لمبات (EDL) = ١٠ـ ١٠٠ مرة أكبر من نظيره من لمبات (HCL).
- بزيادة شدة تردد اشعة الراديوويف أو الميكروويف المستخدمة تتأين ذرات الأرجون وتصدم بجزيئات المادة المراد تقديرها لتثيرها وتطلق أشعة مميزة لهذه المادة.
- تتوافر لمبات (EDL) لبعض العناصر مثل (As, Se, Te) التي لا توجد لها لمبات (HCL) فاعلة.(صفحة ١٥٠)

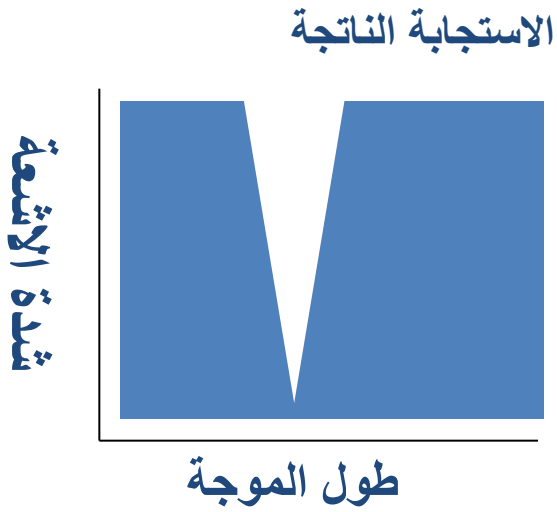
المقارنة بين استخدام المصدر المستمر و المصدر الخطي في طريقة الامتصاص الذري



الامتصاص الذري باستخدام مصدر خطي

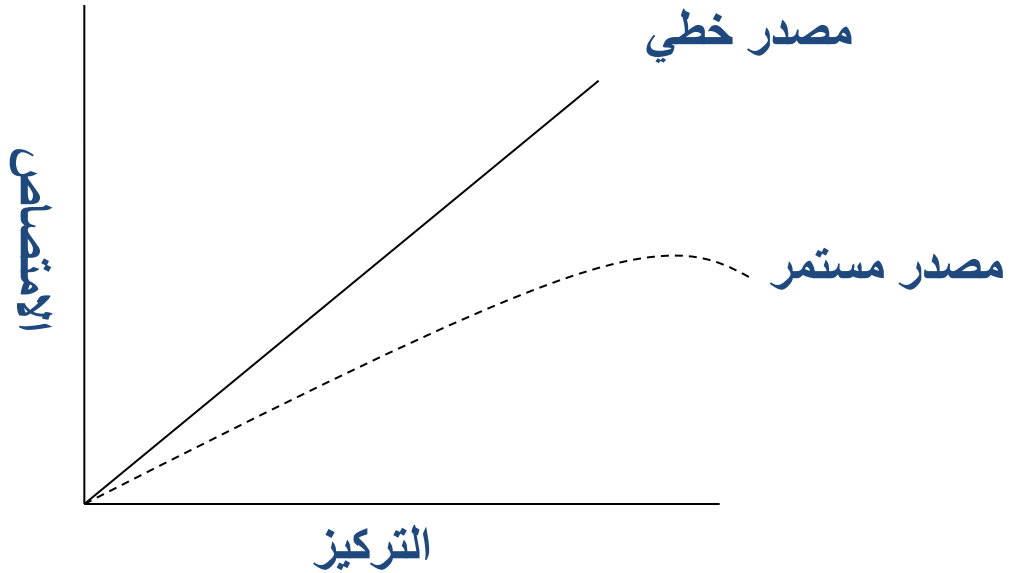
عرض خط المصدر أضيق من عرض خط الامتصاص لان الضغط و درجة الحرارة أقل في المصدر منها في اللهب.





الامتصاص الذري باستخدام مصدر مستمر

عند استخدام مصدر مستمر نلاحظ أن جزء صغير جدا من أشعة المصدر قد امتص من قبل ذرات المادة لذا فان الجزء الاكبر من هذه الاشعة يسقط على المقدر و هذا يؤدي الى تقليل الحساسية و الى حيود العلاقة بين الامتصاص و التركيز عن العلاقة الخطية.

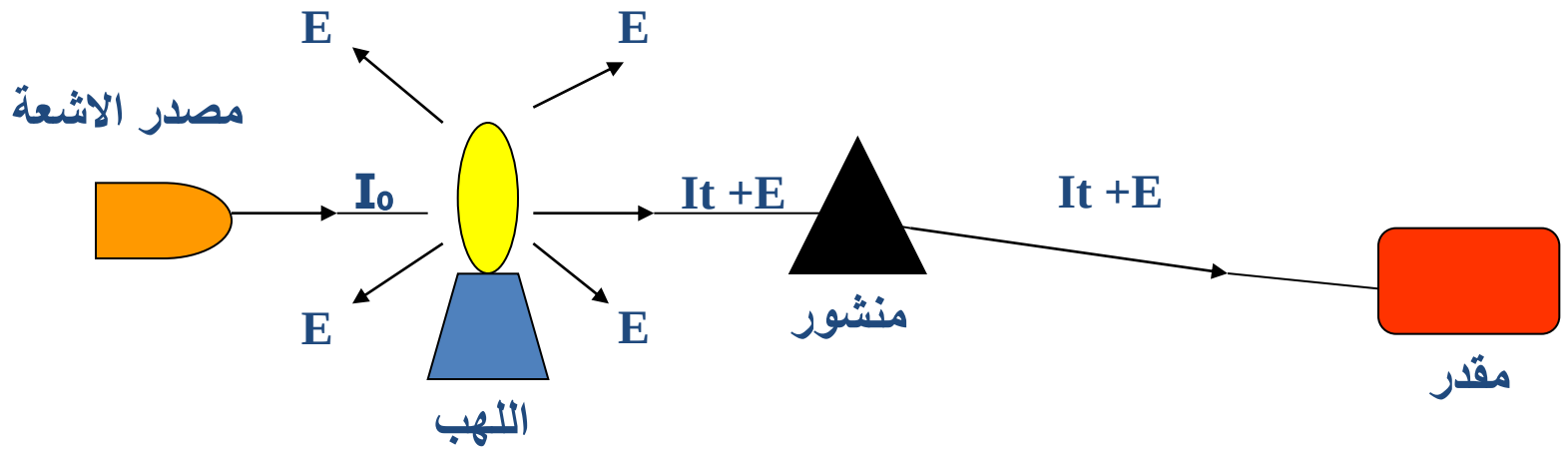


مقارنة العلاقة بين التركيز و الامتصاص في حالة استخدام مصدر خطي أو مستمر

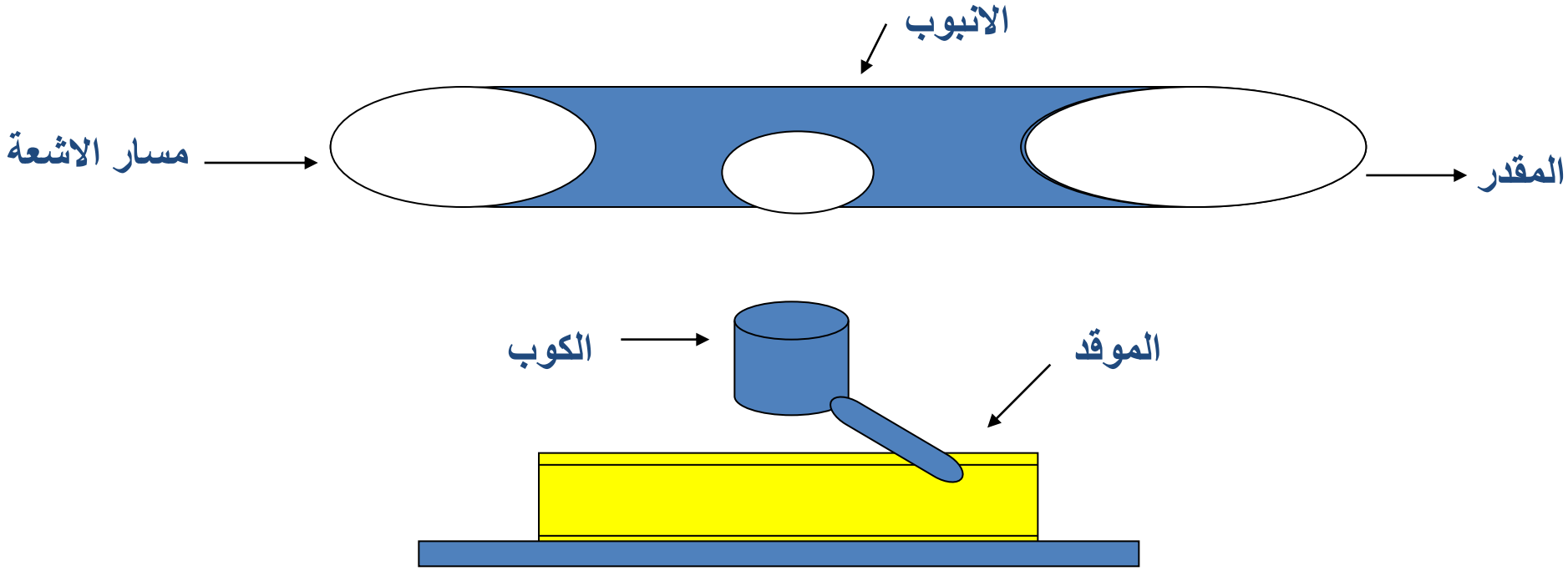
- العلاقة بين الامتصاص و التركيز تكون خطية عبر أوسع مجال للتركيز عندما يكون عرض خط انبعاث المصدر أقل من خُمس عرض خط الامتصاص

استخدام اللهب كمذرر

- دور اللهب في الامتصاص الذري هو فقط تحويل المادة الى ذرات حرة مستقرة في الحالة الغازية
- يستخدم اللهب البارد لتقدير العناصر السهلة التأين و اللهب الحار لتقدير العناصر التي تكون أكاسيد ثابتة
- يمكن تقليل التأين المتوقع من اللهب الحار باستخدام مادة خافضة للتأين
- يمكن التخلص من الانبعاث الخلفي للهب عن طريق قياس محلول خالي (المرجع) blank و تصفير الجهاز.
- يمكن التخلص من الاشعة المنبعثة من ذرات العنصر المراد تحليله المثارة بواسطة اللهب عن طريق التحكم في تردد أشعة المصدر



- يمكن التخلص من الاشعة المنبعثة من ذرات العنصر المراد تحليله المثارة بواسطة اللهب عن طريق التحكم في تردد أشعة المصدر بحيث يضبط تردد أشعة المصدر عند قيمة معينة مثلا 400Hz ثم يحور المقدر بحيث لا يستجيب الا فقط للاشعة التي ترددها 400 Hz



طريقة ديلفيس

- استخدمت هذه الطريقة لتقديم كمية صغيرة جدا من محلول العينة
- تتكون من وعاء من النيكل تحت انبوب من النيكل
- من مزايا الطريقة ١- حجم العينه صغير ٢- زيادة طول زمن مكوث الذرات المستقرة في مسار الاشعة يزيد من حساسية الطريقة ٣- لا يوجد مجال لحدوث تداخلات فيزيائية

العلاقة بين الامتصاص الذري و التركيز

$$A = \log I_0 / I_t = KCl$$

$$A = - \log T = KCl$$

لتقدير تركيز مجهول نلجأ الى منحنى التعيير القياسي أو طريقة الاضافة القياسية

- تمرر العينة السائلة مباشرة الى اللهب بعد تخفيفها بمذيب مناسب.
- تذاب العينة الصلبة في حمض و لكن بعضها يلزم صهرها مع فلز قلوي قبل معاملته بالحمض.
- يمكن استخلاص الفلز المراد تقديره بمذيب عضوي لما لهذا المذيب من أهمية حيث يساعد على سرعة سريان المحلول و الحصول علي قطرات صغيرة و زيادة كفاءة التذرر نتيجة لارتفاع درجة حرارة اللهب.
- عند استخدام مذيب عضوي لابد أن تكون نسبة غاز المؤكسد الى الوقود ملائمة لان اذا كانت نسبة الوقود عالية فلن يحترق المذيب العضوي بشكل تام و يؤدي ذلك الى تطاير الدخان في اللهب.

التداخلات

التداخل هو أي عامل يؤدي الى زيادة أو نقصان في شدة الانبعاث أو الامتصاص الذري.

١- التداخلات الطيفية: عند وجود عنصرين في محلول واحد يمكن ان يتداخل خط احداهما مع خط الاخر و يكون الانبعاث المقاس ممثلا للعنصرين معا. و لحل ذلك التداخل يقاس انبعاث احدهما عند خط اخر غير الخط الذي حصل عنده التداخل أو عن طريق فصلهما . هذا التداخل شائع في الانبعاث الذري و نادر في الامتصاص الذري.

التداخلات الطيفية الناتجة عن الانبعاث الجزيئي من غازات اللهب أو من جزيئات في اللهب شائعة في الانبعاث و الامتصاص الذري. يمكن التخلص منه في الامتصاص عن طريق التحكم في تردد أشعة المصدر أما في الانبعاث يمكن التقليل منه باستخدام موحد طول موجة قوة فصله عالية.

الامتصاص الجزيئي الناتج عن جزيئات غازات اللهب أو أي جزيئات في اللهب يتم التصحيح عن طريق قياس الامتصاص أولا عند خط الرنين للعنصر المراد تحليله ثم يقاس الامتصاص عند طول موجة أطول بقليل من خط الرنين ثم عند طول موجة أقصر من خط الرنين ثم يطرح معدل هذين الامتصاصين من الامتصاص المقاس عند خط الرنين.

٢- التداخلات الفيزيائية:

الخواص الفيزيائية للمحلول تؤثر على الامتصاص أو الانبعاث في اللهب لأن سرعة سريان المحلول الى اللهب تعتمد على لزوجة المحلول كما ان التوتر السطحي و كثافة و معدل سرعة سريان غازات اللهب هي عوامل تتحكم في حجم القطرات المتكونة في البخاخ. لذلك لابد ان تكون الخواص الفيزيائية للمحاليل القياسية مشابهة لمحلول العينة.

٣- التداخلات الكيميائية: يقصد بها تفاعل العنصر المراد تقديره مع عناصر أو مركبات أخرى في محلول العينة أو في اللهب مما يؤثر على كفاءة تحويل العنصر الى ذرات حرة.

مثل تكون مركبات ثابتة حراريا ويصعب تفككها في اللهب عند تقدير الكالسيوم في عينات تحتوي على أيون الفوسفات أو الكبريتات مما يؤدي لتكوين فوسفات أو كبريتات الكالسيوم صعبة التفكك حيث تنقص عدد ذرات الكالسيوم وتقل شدة الانبعاث او الامتصاص. كما أن وجود الالمنيوم عند تقدير المغنسيوم يسبب خطأ سلبي لتكون مركب ثابت حراريا بين الالمنيوم و المغنسيوم. يمكن تلافي هذا التداخل عن طريق:

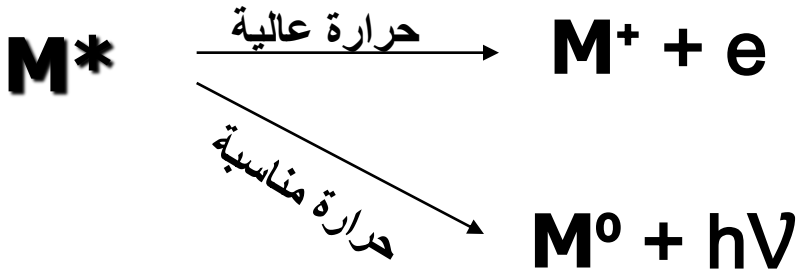
[١] بإضافة (releasing agent) عامل تحرير مثل (La^{3+}, Sr^{2+}) الذي يعطي معقد أكثر استقرارا مع الفوسفات أو الكبريتات ويحرر الكالسيوم ($Ca_3(PO_4)_2 + 2La \rightarrow 2LaPO_4 + 3Ca$)

[٢] كما يمكن استخدام عامل حفظ أو حجب (Protective or leveling agent) مثل الـ EDTA أو 8-hydroxyquinoline أو APDC (ammonium pyrrolidinedithiocarbamate) الذي يعطي كل منهم مع الكالسيوم معقدا أكثر استقرارا وأكثر تطايرا (من معقد الفوسفات مع الكالسيوم) وبهذا يحفظ الكالسيوم من الفوسفات.

[٣] ويمكن أيضا تلافي التداخلات الكيميائية في بعض الحالات عن طريق تغيير ظروف اللهب بزيادة نسبة غاز الوقود لمنع تكون الاكاسيد الثابتة أو باستخدام لهب أكثر حرارة.

وقد لوحظ أن التداخلات الكيميائية في لهب الهيدروجين واكسيد النيتروز شائعة بشكل أكبر من لهب الأستلين وأكسيد النيتروز على الرغم من ان درجة حرارة هذين اللهبين متشابهة ونستنتج من ذلك أن وجود الجذور المحتوية على الكربون في اللهب يمنع تكون الأكاسيد الثابتة.

٤- **التداخلات الايونية: يقصد بها تحول الذرة الى أيون عندما يترك الالكترون الذرة نتيجة درجة حرارة اللهب العالية و جهد التأين المنخفض لذرة العنصر. نقص عدد الذرات الحرة المستقرة أو المثارة في اللهب يقلل من شدة الامتصاص أو الانبعاث الذري.**



درجة التأين تعتمد على: ١- التركيز حيث يزداد التأين في المحاليل المخففة ٢- يزداد بزيادة درجة الحرارة ٣- يزداد بانخفاض جهد تأين الفلز

يمكن التخلص من التأين: ١- بإضافة كمية كبيرة من عنصر آخر ذو جهد تأين منخفض
٢- باستخدام لهب بارد

٥- الامتصاص الذاتي: يقصد بهذا النوع من التداخل أن الاشعة المنبعثة من الذرات المثارة في وسط اللهب الحار ربما تمتص من قبل الذرات المستقرة و الموجودة في الاجزاء الخارجية الباردة من اللهب و يؤدي ذلك الى تقليل شدة الاشعة المنبعثة.

الامتصاص الذاتي يعتمد على : ١- يزداد بزيادة التركيز ٢- يزداد بزيادة طول الموقد ٣- يزداد بزيادة التيار في المصباح ذو المهبط المجوف

يمكن تلافي الامتصاص الذاتي: ١- باستخدام محاليل مخففة التركيز ٢- استخدام موقد دائري ٣- التقيد بالتيار المحدد لكل مصباح

تطبيقات الامتصاص الذري

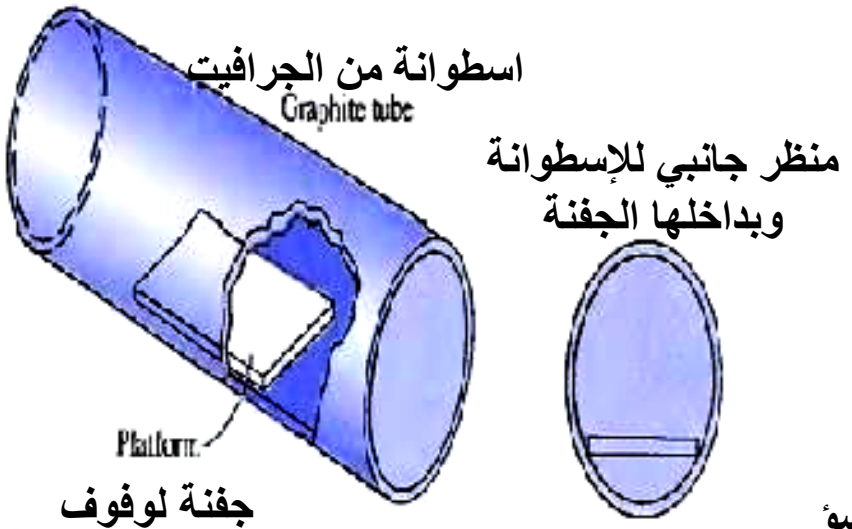
- يمكن تقدير أكثر من ٨٠ عنصر بحساسية عالية في التربة و النباتات و الماء و المواد الغذائية و الاسمدة و منتجات البترول و الادوية.
- يمكن تحويل بعض العناصر الى هيدريداتها المتطايرة عن طريق مفاعلتها بهيدريد البورون في وسط حمضي ثم تحمل النواتج المتطايرة باستخدام غاز خامل الى اللهب لتقديرها.

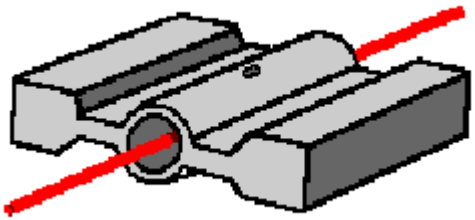
تطبيقات الامتصاص الذري

- الامتصاص الذري مناسب لتقدير الفلزات و أشباه الفلزات الا انه غير مناسب لتقدير اللافلزات لان ذرات العناصر اللافلزية تمتص في نفس مجال امتصاص الاكسجين و الهواء لذا يقدر بطريقة غير مباشرة. مثل تقدير أيون الكبريتات عن طريق اضافة كمية زائدة من الباريوم و بعد الترشيح يتم قياس الامتصاص للباريوم في الراشح أو بعد اذابة الراسب و كذلك بالنسبة لتقدير الهاليدات او الفوسفات أو السليكات.
- يمكن تقدير المركبات العضوية ايضا بطريقة غير مباشرة.

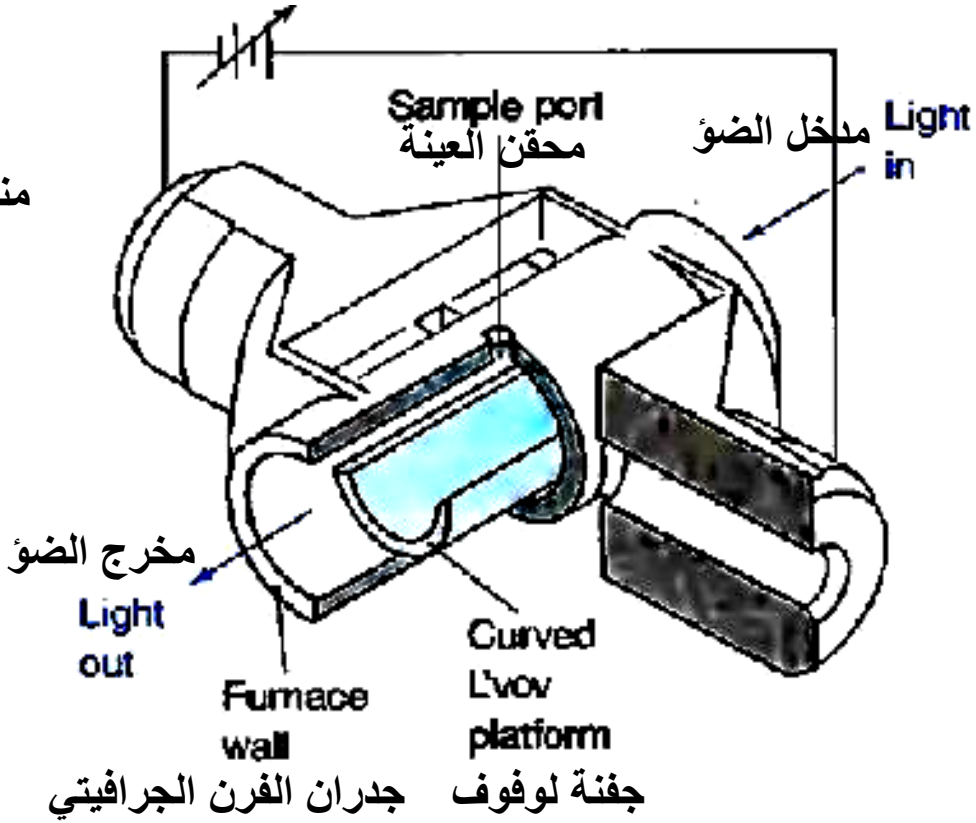
المذررات الكهروحرارية (Electrothermal Atomizers)

أنبوبة (اسطوانة من الجرافيت) بداخلها
جفنة لوفوف (L'vov platform)





قطاع عرضي في فرن جرافيتي وبداخله
جفنة لوفوف (L'vov platform)



أهم مميزات المذررات الكهروحرارية:

[١] صغر حجم محلول العينة مما يسهل تحليل العينات الثمينة والمحاليل البيولوجية مثل سوائل الجسم. كما يمكن تحليل العينات الصلبة مباشرة دون تهضيمها وتحويلها لمحلول.

[٢] كفاءة التذرر العالية وطول زمن مكوث الذرات المثارة في مسار الضوء (١-٣ ث) ما زاد من حساسية هذه الطرق (تذكر أن زمن مكوث الذرات المثارة في اللهب أقل بكثير من الثانية الواحدة)

[٣] غياب التداخلات الفيزيائية مقارنة بمذررات اللهب

[٤] غياب التداخلات الطيفية الناشئة عن الإنبعاث الخلفي للهب.

[٥] غياب الكثير من التداخلات الكيميائية بسبب استخدام غاز الأرجون الخامل

[٦] تحليل العينات الصلبة مباشرة دون الحاجة لاذابتها.

أهم عيوب المذررات الكهروحرارية:

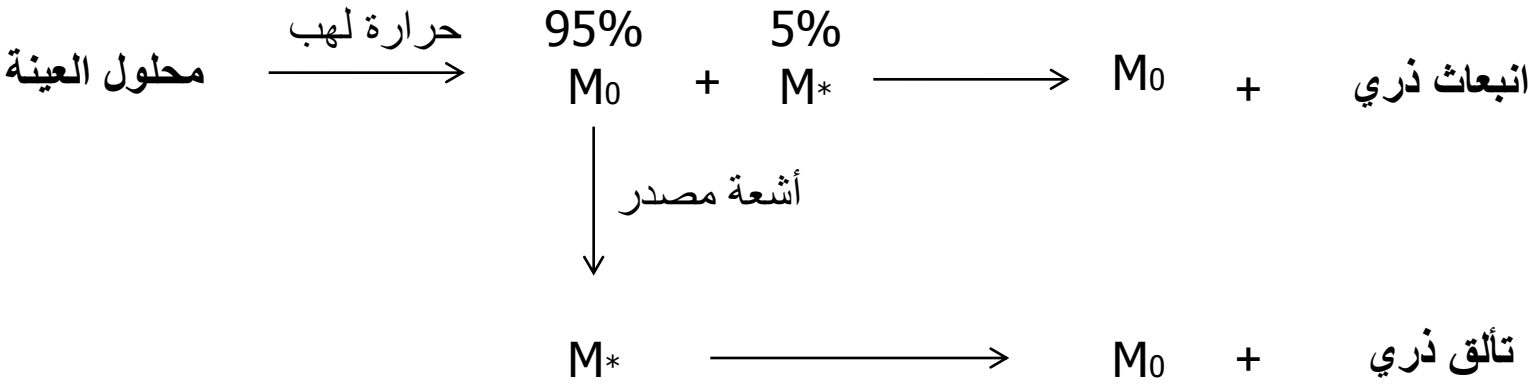
[١] ضعف دقة وتكرارية هذه الطرق.

[٢] شيوع التداخلات الأيونية نظرا للحرارة العالية.

- يمكن تقدير الزئبق في الحالة البخارية دون الحاجة الى اللهب نظرا لتطايره العالي و ذلك في عينات الهواء أو الماء أو أي عينة عضوية عن طريق اختزال محلول العينة المحمض بواسطة كلوريد القصديروز.

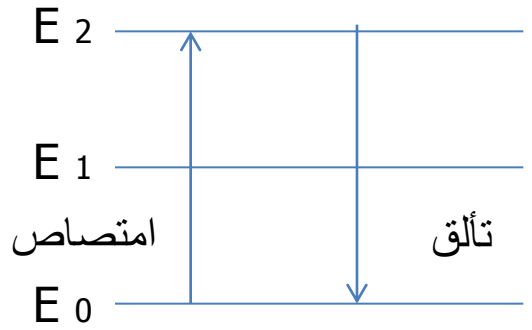
التألق الذري (AFS)
Atomic Fluorescence Spectrometry

- تعتبر هذه الطريقة مكملة لطريقة الامتصاص الذري.
- يتم تسليط حزمة من الاشعة على ذرات المادة في اللهب أو المذرر الحراري ثم تثار بفعل الاشعة و تقاس الاشعة المنبعثة من الذرات المثارة عند رجوعها لحالة الاستقرار.

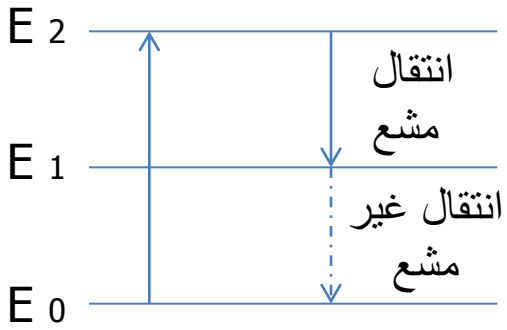


- **يحدث التألق في جميع الاتجاهات ويقاس عند زاوية ٩٠ درجة من مسار أشعة الإثارة.**
- **لاحظ ان الفرق بين الإنبعاث الذري والتألق الذري هو خطوة الإثارة التي تتم في الحالة الأولى باللهب وفي الحالة الثانية بمصباح خطي .**

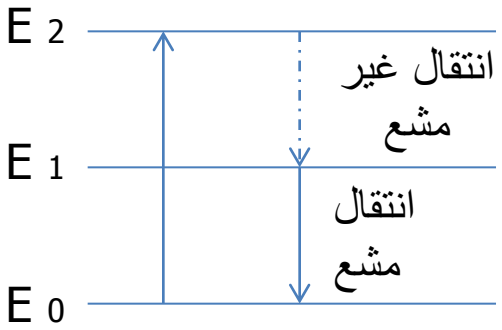
أنواع التألق



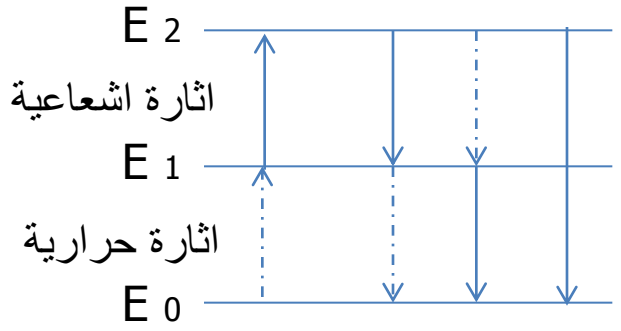
التألق الرنيني



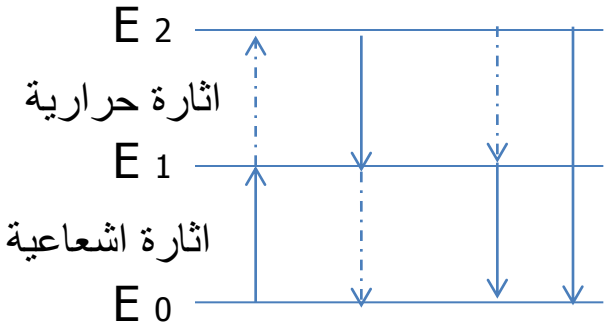
التالق ذو الخط المباشر



التالق ذو الخط المتدرج



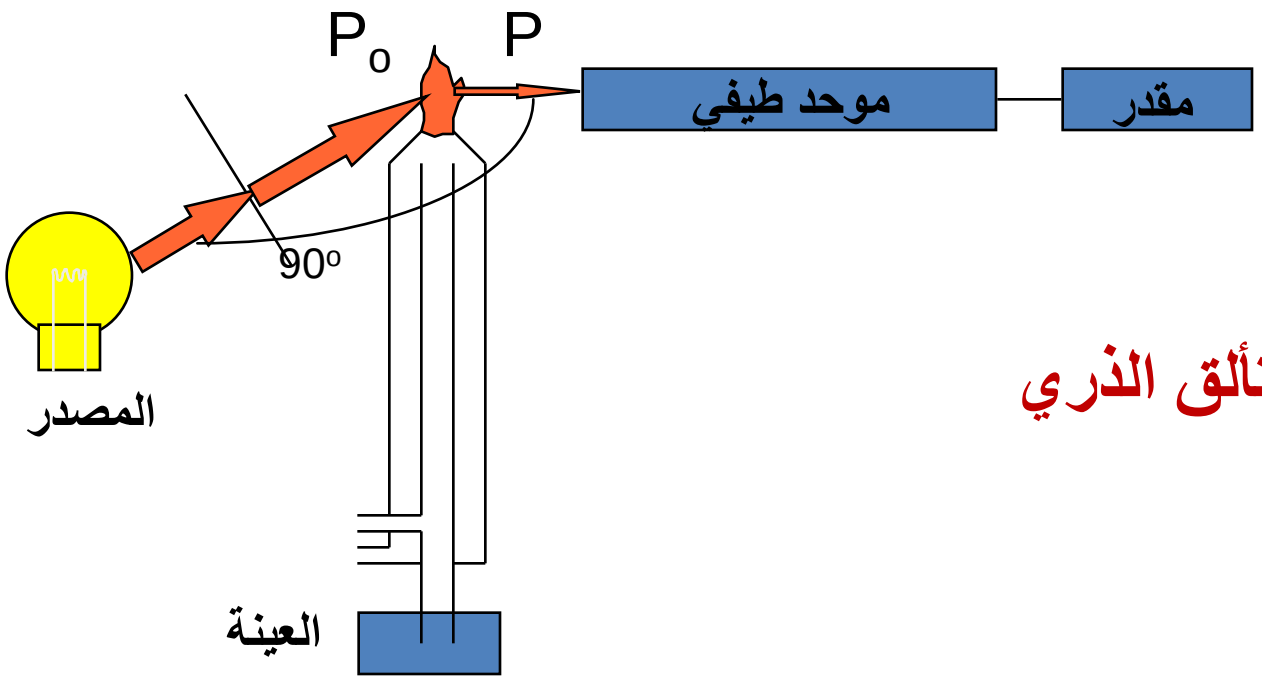
التالق ذو الحالة المثارة



التالق المساعد حراريا

العلاقة بين شدة التألق و التركيز

- $I_F = R\, I_{Ex}\, C$
- يمكن زيادة شدة التألق عن طريق زيادة شدة أشعة المصدر وهذا مايميز الت\الق الذري عن الامتصاص الذري.



جهاز التألق الذري

- يوضع المقدر بزاوية ٩٠ درجة من مسار الاشعة.
- يستخدم مصباح التفريغ عديم الاقطاب.
- من الممكن استخدام مصادر مستمرة مثل مصباح الزينون و لكن ستكون الانتقائية ضعيفة.
- يمكن ان يحدث انطفاء للتألق نتيجة التصادم الذرات المثارة مع جزيئات اللهب و يمكن التقليل من الانطفاء باستخدام لهب معزول، اما بالنسبة للمذررات الحرارية فلتأثير الانطفاء قليل.
- يمكن ان يحدث تشتت لأشعة المصدر فتسقط على المقدر مع أشعة التألق و يمكن تجنبه باستعمال محاليل مخففة و ان تكون القطرات صغيرة و استعمال لهب معزول ، اما بالنسبة للمذررات الحرارية فلتأثير التشتت قليل.

مقارنة الانبعاث الذري و الامتصاص الذري و التألق الذري

- التداخلات متشابهة الا ان التداخلات الطيفية في الانبعاث الذري أكثر. الانطفاء و التشتت تأثيرهما كبير على التألق الذري. التداخلات الكيميائية أكثر في الانبعاث الذري.
- طريقة الانبعاث الذري تستخدم لتحليل العناصر السهلة الاثارة أما العناصر صعبة الاثارة فيتم تحليلها باستخدام التألق و الامتصاص الذري. التألق افضل من الامتصاص الذري بالنسبة لتقدير العناصر التي تعطي تألق رنيني.
- يمكن استحدام مصدر خطي أو مستمر في التألق الذري.