

الامتصاص الذري Atomic Absorption:

تشكل مطيافية التحليل الذري جانبا مهما في الكيمياء التحليلية اذا ما اريد تقدير التراكيز القليلة جدا من العناصر الفلزية.

اذ اكد العالم كرشهوف من ان كل عنصر يمكن ان يمتص طيفا مماثلا للطيف الصادر عنه وسمى هذا الطيف بشعاع رنين العنصر.

ان طريقة الامتصاص الذري يمكن ان تستخدم لتحليل حوالي 80 عنصر من عناصر الجدول الدوري بطريقه سريعة وانتقائية وحساسة لكونها خاليه من التداخلات الطيفية.

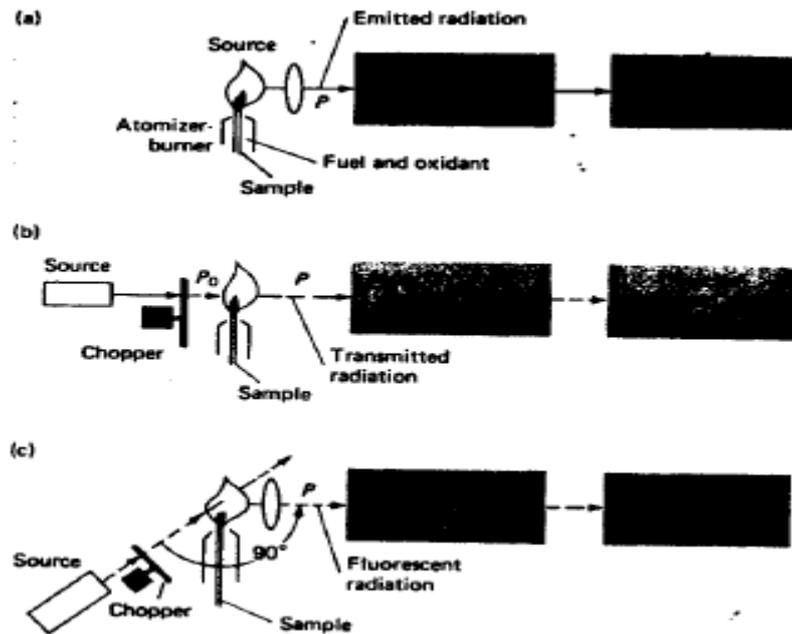
هنالك ثلاث ظواهر طيفيه متلازمه مع بعضها البعض هي :

١- الانبعاث الذري.

٢- الامتصاص الذري.

٣- التفلور الذري.

ويمكن توضيحها بالشكل التالي :

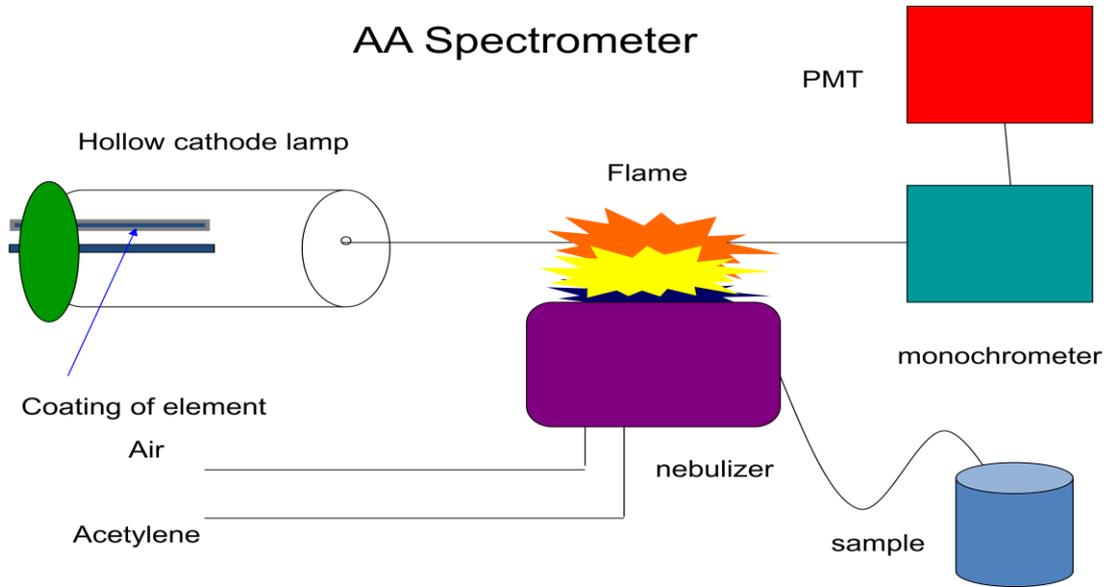


كل هذه الظواهر تستخدم في التحليل النوعي والكمي لكثير من العناصر . يعرف الامتصاص الذري بانه طريقه تحليليه طيفيه تستخدم لتقدير عنصر او مجموعة عناصر متواجدة في نموذج عن طريق امتصاص

محاضرات التحليل الآلي المرحلة الرابعة اعداد/ د. فراس فاضل علي الهيتي

لشعاع رنين العنصر المار او الساقط عبر البخار الذري للعنصر .اما الانبعاث الذري فيتضمن تقدير عنصر او مجموعة عناصر وذلك بقياس مقدار انبعاث الاشعاع الذري المنبعث من ذرات العنصر نفسه. اما التحليل بالتفلور الذري فيعتمد على اعادة انبعاث الشعاع الرنيني الممتص من قبل ذرات العنصر الطليقة حيث يتم قياس شدة التفلور المنبعثة من هذه الذرات المثارة والذي يكون بطول موجي اطول.

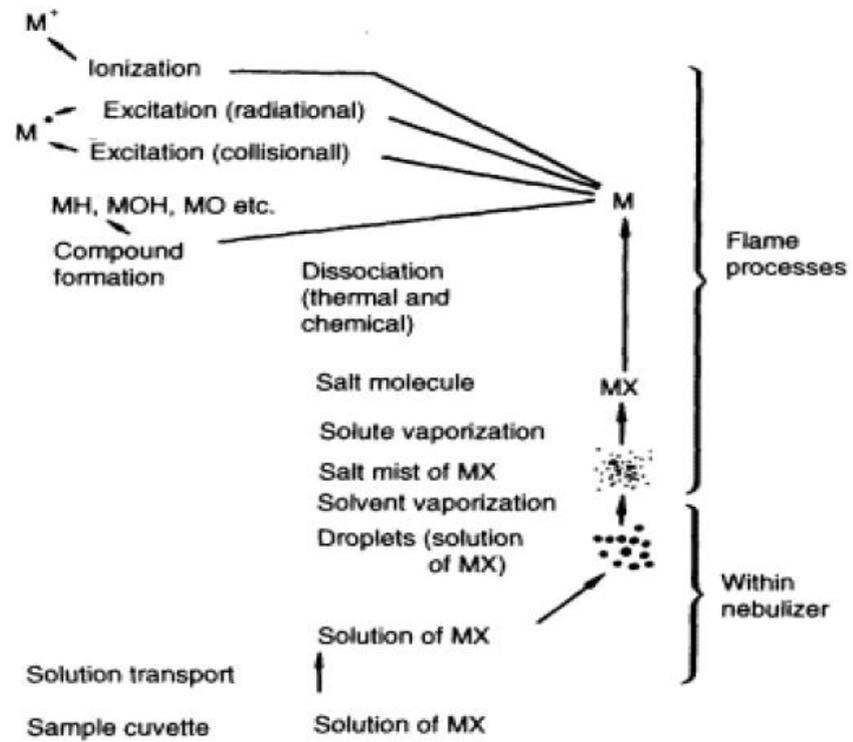
وتتضمن الطريقة تحويل النموذج الى ذرات بعملية يطلق عليها اسم التذرية Atomization ولأداة او الآلة المستعملة يطلق عليها اسم المذرة Atomizer ولما كان غالبا التعامل بمحاليل المادة فانه يتطلب اولا ترذيد المحلول اي تحويله الى رذاذ ولأداة او الآلة المستعملة يطلق عليها اسم المرذاذ Nebulizer والعملية تدعى الترزيد Nebulization فيتحول المحلول اولا الى رذاذ بواسطة المرذاذ ثم بعد ذلك يتحول الى البخار الذري بعملية التذرية.



يمر النموذج في الامتصاص الذري بالخطوات التالية اي العمليات التي تحدث لنقل النموذج الى اللهب وما يحدث في اللهب:

- 1- تقديم ضباب النموذج اي تحويل محلول النموذج الى رذاذ (عملية الترزيد Nebulization) .
- 2- ازالة المذيب (Desolvation).
- 3- تبخير النموذج اي تحويل بخار النموذج الصلب الى غاز.
- 4- التذرية Atomization اي تحويل النموذج الى ذرات حره طليقة.
- 5- اثاره الذرات الطليقة Excitation.
- 6- امتصاص Absorption.

وفيما يلي مخطط توضحي لتلك العمليات:



تصنف طرائق الامتصاص الذري حسب تنوع مصادر التذرية الى ثلاثة انواع:

- ١- الامتصاص الذري اللهبى Flame Atomic Absorption .
- ٢- الامتصاص الذري غير اللهبى Flameless Atomic Absorption : وتصنف الى قسمين:
 - أ- الامتصاص الذري الكهروحرارى Electrothermal Atomic Absorption .
 - ب- الامتصاص الذري بالتذرية الباردة Cold Atomization.
 - ٣- الامتصاص الذري الكهروحرارى المشترك.

المحيط الحرارى المستخدم كالحب او القوس الكهربائى او البلازما كلها تؤدي الى تفكيك الاواصر الموجودة بين ذرات العنصر المتواجدة في المركب لتكوين بخار ذري يحوي على ذرات العنصر الطليقة المراد تقديرها. هذه الذرات ممكن ان تمتص طاقه من ذلك الوسط وتتحول الى ذرات متهيجه وهذه الذرات تفقد هذه الطاقه باعثة الطاقه التي امتصتها وهذه الطاقه التي امتصتها هي شعاع رنين العنصر، والذي يكون ذو طول موجي معين ومميز خاص بكل عنصر فمثلا شعاع رنين الصوديوم يساوي 589 او 589 نانومتر لونه اصفر ذهبي اما الزنك فيساوي 213.9. كما ان هناك شعاع ثانوي وثالثي يمكن ان تستخدم في تحليل الامتصاص الذري للعنصر.

محاضرات التحليل الآلي المرحلة الرابعة اعداد/ د. فراس فاضل علي الهيتي

نسبة عدد الذرات المثارة الى عددها في حالة الاستقرار لعنصر ما ضئيلة جدا ويمكن ان تحسب من

معادلة بولتزمان

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{P_j}{P_0} \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)$$

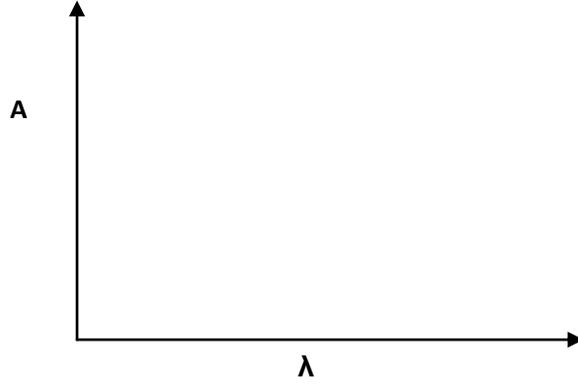
حيث ان N_j عدد الذرات في الحالة المثارة، N_0 عدد الذرات في الحالة المستقرة، P_j و P_0 الاوزان الاحصائية للحالة المثارة والمستقرة على التوالي ، E_j طاقة التنشيط ، k ثابت بولتزمان ويساوي $1.38 \cdot 10^{-16}$ erg/K ، T درجة الحرارة المطلقة.

*** بشكل عام طيف التفلور الذري للعنصر والامتصاص الذري افضل من طيف الانبعاث الذري وكلهما يستخدمان في التحليل الكمي للعنصر لكون حساسيتهما افضل من الانبعاث الذري بسبب العدد الكبير من الذرات الطليقة التي تمتص شعاع رنين العنصر مقارنة مع العدد القليل من الذرات المثارة التي تعطي انبعاث ذري هذا يعني الاشارة الى الضجيج S/N تكون افضل.

ايضا وجد حسب علاقة بلانك ($E=h \nu = hc/\lambda$) ان العناصر ذات الاطوال الموجية الطويلة اكثر حساسية في الامتصاص الذري بالمقارنة مع الاطوال الموجية القصيرة فمثلا الليثيوم ذو الطول الموجي 670 nm والصوديوم 589 nm تكون اكثر حساسية من النحاس 420 nm او المغنيسيوم 285 nm بينما الزنك 213 nm لا يكون حساسا على الاطلاق في تحاليل الامتصاص الذري اي يتناسب الطول الموجي عكسيا مع الطاقة فالطول الموجي القصير يحتاج طاقة عالية.

*** العرض الطبيعي لطيف الامتصاص الذري لاي عنصر يجب ان يكون بحدود $10^{-4} A^0$ حيث وجد ان هذا العرض يتاثر بعوامل كثيرة منها:

- 1- المجال الكهربائي.
- 2- ضغط غازات الاحتراق.
- 3- اتساع دوبلر: ان اتساع دوبلر يتغير حسب نوع العنصر وطول موجة شعاعه ودرجة حرارة الوسط.



*** يجب من الضروري تعيين درجة الحرارة المستخدمة لنظرية العنصر بحيث تكون اكثر بقليل من تفكك ذرات الجزيئات في المركب وذلك بسبب:

- ١- طيف الامتصاص الذري يتوسع بارتفاع درجة الحرارة.
- ٢- لمنع تأين الذرات الطليقة للعنصر اذ ان الذرات متعادلة الشحنة هي التي فقط تمتص شعاع رنين العنصر وليست الايونات وبما ان كل من التفكك والتأين والتنشيط الحراري يعتمد على درجة حرارة الوسط الحراري لذا يجب التأكد من مقدار درجة الحرارة القصوى لبلوغ هذه الحالات الثلاثة من خلال التجربة.

يمكن حساب درجة تأين الذرة الى ايونات والكترونات في درجة حراره وضغوط جزيئيه مختلفة بواسطة معادلة ساها **Saha Equation**.

$$\text{Log } K_i = \frac{-u}{4.573 T} + \frac{5}{2} \text{Log} T - 6.49 + \text{Log} \frac{g_{m^+} * g_{e^-}}{g_m}$$

حيث K_i ثابت تأين الذرة، u جهد التأين للذرة مقاس بالسعرة لكل مول، g_{m^+} و g_{e^-} الاوزان الاحصائية، T درجة الحرارة بالكلفن.

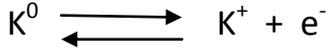
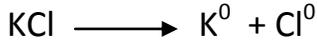
في حالة العناصر القلوية فان الحد الاخير من المعادلة يساوي 1 و ($\text{Log } 1 = 0$) لذلك تصبح المعادلة كما يلي:

$$\text{Log } K_i = \frac{-u}{4.573 T} + \frac{5}{2} \text{Log} T - 6.49$$

اما في حالة العناصر القلوية الترابية فان الحد الاخير يساوي 2 .

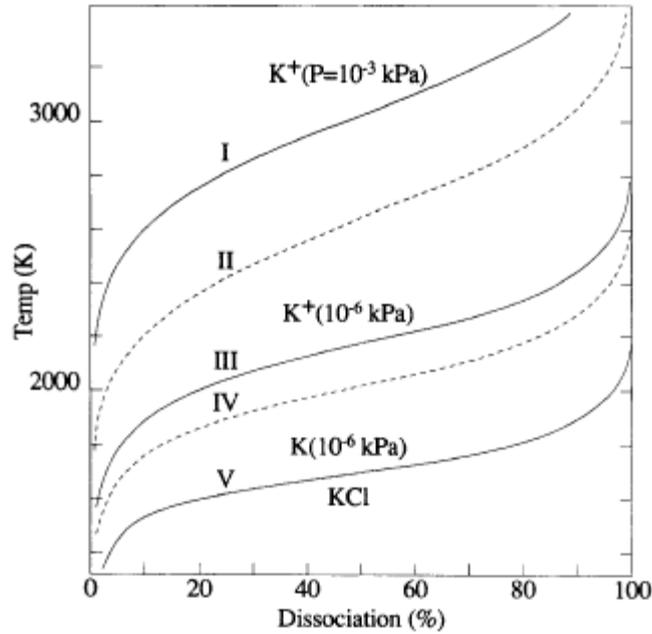
محاضرات التحليل الآلي المرحلة الرابعة اعداد/ د. فراس فاضل علي الهيتي

يمكن ان تستعمل هذه المعادلة لاشتقاق قيم K بين (1800 – 3000 K) ومنها تحسب درجة التأين ($0 \leq \alpha \leq 1$) تحت ضغط 10^{-8} - 10^{-3} جو باستخدام المعادلة التالية فمثلا لذرات البوتاسيوم:



$$K = \frac{P_{K^+} * P_{e^-}}{P_{K^0} - P_{K^+}} = \frac{(P\alpha)^2}{P(1-\alpha)} = \frac{P\alpha^2}{1-\alpha}$$

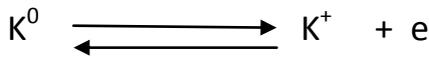
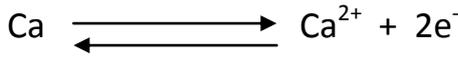
حيث P_{K^+} , P_K , P_e الضغوط الجزئية ل K^+ , K , e^- و P الضغط الكلي لذرات وايونات البوتاسيوم.



يمكن الاستفادة من هذه المنحنيات في :

- ١- حساب نسبة عدد الذرات الطليقة لعنصر في اية درجة حراره للوسط المستخدم وتحت ظروف مثاليه خاليه من التداخلات وبالتالي تحديد درجة الحراره المثلى للحصول على اكبر عدد ممكن من الذرات الطليقة.
- ٢- حساب التراكيز العاليه التي يحتاجها التحليل وبالتالي تحديد هذه التراكيز التي تطاوع قانون بير. حيث انه في التراكيز العاليه يحدث انحراف لان حراره اللهب تكون غير كافيه لتذرية العنصر.

*** في تحاليل الامتصاص الذري يجب اضافة مادة تدعى داريء للتاين او بفر التاين **Ionization** هذه المادة تتاين بسهولة وبدرجه اكبر من الماده المراد تذريتها وتمتاز بكون جهد التاين لها قليل ولذلك عند امتصاصها للحراره من الوسط ستتحول الى ايونات موجبه والكثرون وهذه الالكثرونات بدورها ستمنع من احتماليه تاين ذرات العنصر المراد تحليله بدرجات الحراره العاليه للوسط الحراري وبالتالي تحسن الحساسيه. فمثلا عندما يراد تحليل عنصر الكالسيوم في نموذج معين وحتى نمنع من احتماليه تاينه نضيف كميه من NaCl او CsBr او اي عنصر من عناصر الزمره الاولى :



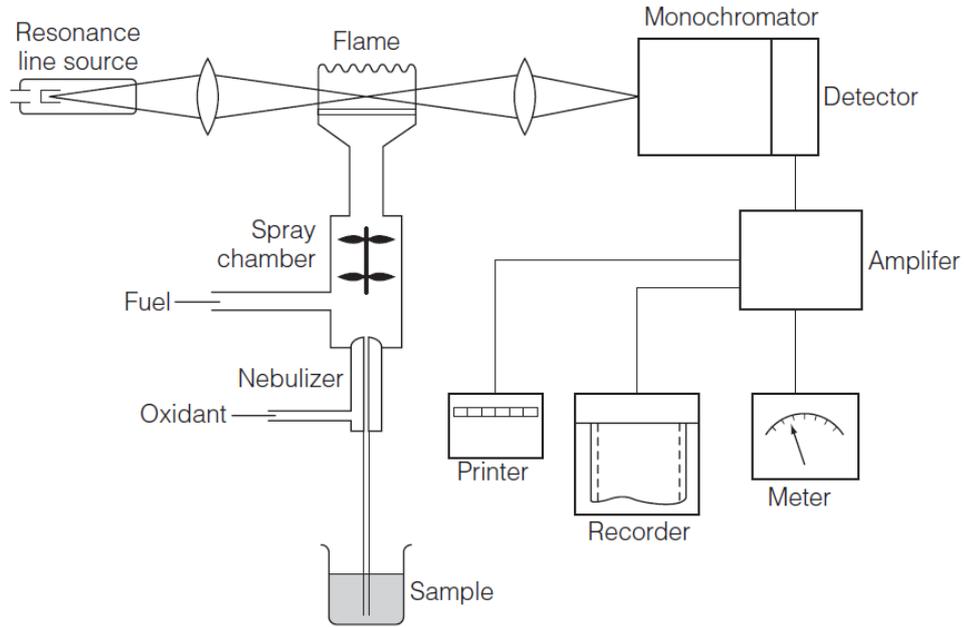
بنفس الاسلوب يمكن ان نمنع تاين البوتاسيوم او الصوديوم في نموذج باضافة احد املاح السيزيوم او الربيدوم لنفس الزمره لكون جهد التاين لها قليل اقل من الصوديوم والبوتاسيوم.

*** **وجد ايضا استبدال المذيب المائي بالمذيب العضوي** يحسن من حساسيه طريقه التقدير اي يزيد من عدد الذرات الطليقه للعنصر المراد تقديره وبالتالي تتحسن حساسيه العنصر اكثر مما لو تغيرت درجة حرارة اللهب باستبداله بلهب آخر . لان المذيب العضوي عند احتراقه سيعطي نوع آخر من الاشعه وهي اشعه UV هذه الاشعه عباره عن طاقه تضاف الى طاقه اللهب الاعتياديه وبالتالي سينتري الملح بدرجه اكبر وتتكون ذرات اكثر وتتحسن طريقه التقدير ، ومن جانب آخر سرعة التريذ تكون اسرع بالمذيب العضوي اي بمعنى تزداد سرعة التبخير وايضا مقدار التريه يزداد خلال فتره زمنيه محدهه وبالتالي يزداد عدد الذرات الطليقه التي تمتص شعاع رنين العنصر الساقط عليها . (ولكن نستبعد بعض المذيبات العضويه وخاصة التي تكون ابخرتها سامه كالمذيبات التي تحتوي على الكلور) .

ملاحظة/ **تستخدم طريقه الانبعاث الذري لتقدير الصوديوم والبوتاسيوم**، لان طاقه اللهب كافيه لتذرية هذه العناصر وغير كافيه لتذرية العناصر الاخرى وذلك لان الطول الموجي للصوديوم والبوتاسيوم يكون طويل لذلك يحتاج الى طاقه قليله للتذرية.

المكونات الاساسيه لجهاز الامتصاص الذري:

يتكون جهاز الامتصاص من الاجزاء التاليه :



١- مصادر الحصول على شعاع رنين العنصر:

ان افضل المصادر الخطيه للحصول على شعاع رنين العنصر في الامتصاص الذري هي :

أ- مصباح الكاثود المجوف (H.C.L) .

ب- مصباح التفريغ عديم الاقطاب (E.D.L) .

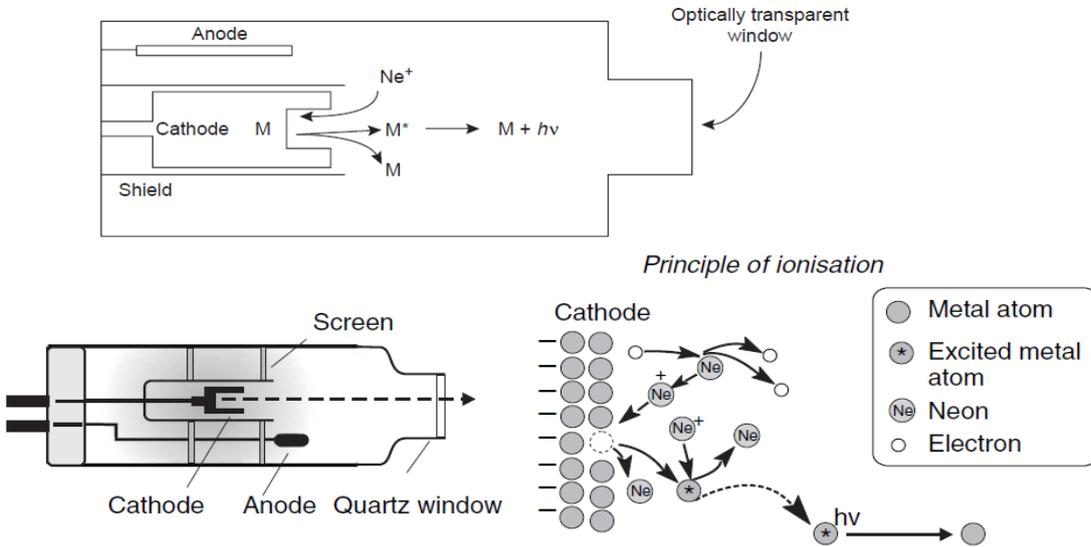
أ- مصباح الكاثود المجوف (H.C.L) :

يكون على نوعين اما احادي العنصر او متعدد العناصر. بالنسبه الى احادي العنصر فانه يتكون من كاثود مصنوع من الفلز او احد املاحه المراد الحصول على شعاع رنينه (او يكون مطلي به عندما يكون ذلك الفلز رخوا اي ينصهر بسهولة عن الدرجات الحراريه العاليه) ، ويحتوي ايضا على انود مصنوع من فلز التنتكستن، شكل الكاثود يكون اسطواني احدى نهايتي هذا الكاثود مفتوحه، كلا القطبين موجودين داخل اسطوانه مصنوعه من زجاج البوروسليكييت تماثل هذه الاسطوانه باحد الغازات الخاملة مثل النيون او الاركون تحت ضغط لايزيد عن 4-10 تور ويشترط ان يكون هذا الغاز الخامل لا يكون اطياف تتداخل مع شعاع الرنين الصادر من المصباح، والجهه الاماميه تكون مصنوعه من زجاج الكوارتز او اي زجاج يسمح بمرور الاطوال الموجيه اللازمه. فعند امرار تيار كهربائي في المدى (4 100 - امبير) بين هذين القطبين تحت فرق جهد يتراوح بين 100 الى 300 فولت وبعد فتره قصيره

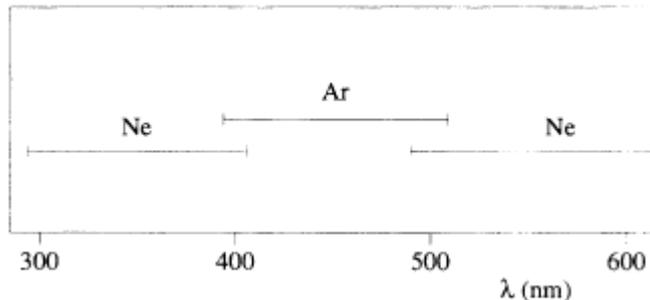
محاضرات التحليل الآلي المرحلة الرابعة اعداد/ د. فراس فاضل علي الهيتي

من التسخين يحدث تفريغ كهربائي وبفعل التفريغ الكهربائي ستتحوّل ذرات الغاز الخامل إلى أيونات موجبه وسالبه والكترونات وبعدها تعجل الأيونات الموجبه و تنجذب بفعل المجال الكهربائي وترتطم بسطح الكاثود محرره ذرات العنصر الحر المراد الحصول على شعاع رنينها بعملية تدعى التثشير Sputtering وهذه الذرات سوف ترتطم بأيونات والكترونات الغاز الخامل مكتسبه طاقه اضافيه تتحول إلى ذرات طليقه للفلز وتتحوّل إلى ذرات منشطه لاتبث ان ترجع إلى حالة الاساس وعند رجوعها إلى الحالة الاساس ستعطي شعاع رنين العنصر.

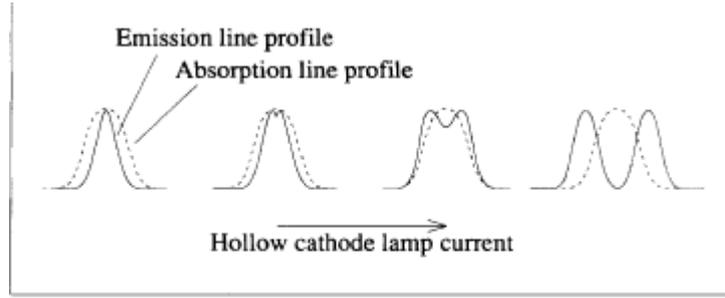
لذلك عند الاستعمال المتكرر لهذه المصابيح نلاحظ ترسب طبقة سوداء على السطح الداخلي للمصباح والتي هي عبارة عن ذرات العنصر المتحرره من طبقة الكاثود ولذلك كل مصباح محدد بفترة زمنية معينه من العمل (عمر محدد).



ملاحظه / كيفية اختيار الغاز الخامل يتوقف على العنصر المراد الحصول على شعاع رنينه فمثلا الرصاص والحديد والنيكل تعطي نتائج جيده عند استخدام غاز النيون كغاز حامل بينما هذا الغاز غير مناسب اذا اريد تصنيع مصباح خاص بالليثيوم والزرنيخ وذلك لان النيون يعطي شعاع رنين متقارب مع شعاع رنين الليثيوم والزرنيخ، اي لايعطي الغاز الخامل طيف يتداخل مع شعاع رنين العنصر المراد الحصول عليه. كما يجب ان يكون جهد التاين للغاز والعنصر متقاربين.



ملاحظة/ الحد الاقصى لمرور التيار الكهربائي في مصباح H.C.L يختلف باختلاف العنصر ودقة الطريقة المتبعه حيث يكون الحد الاقصى لمرور التيار ٧٥% من الحد الاقصى المثبتة عليه لانه ان حصل تشغيل المصباح بالقيمه المثبتة عليه سنحصل على **قمة امتصاص منبعجة** كما في الشكل ادناه وهذا بدوره سيؤدي الى **نقصان الامتصاصية ونقصان الحساسية** ولذلك فان نسبة الاشارة الى **الضجيج (S/N)** ستكون قليلة وهذا بدوره ستكون النتائج غير دقيقة.



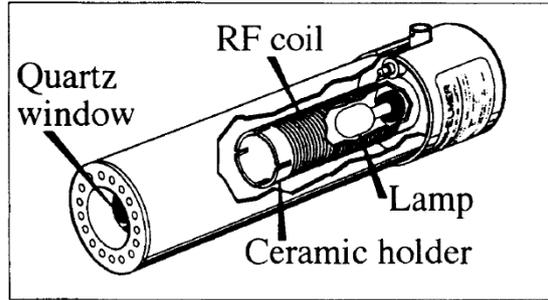
اما بالنسبة الى مصباح الكاثود المجوف المتعدد العناصر يصنع من سبيكه تعد لهذه العناصر او مركبات فلزية او مزيج مساحيق الفلزات او اكاسيدها. تتميز هذه المصابيح برخص ثمنها وسهولة خزنها اضافة الى شدة انبعاثها والاختصار في مدة تسخينها آخذين بنظر الاعتبار **الصعوبات الفنية والمعدنية في صنع السبيكة** اضافة الى **التداخلات الطيفية** المحتمله بسبب احتمال كون شعاع رنين احد العناصر قريب من شعاع رنين العنصر الاخر وان حصل هذا سيعطي امتصاصيه كاذبه غير حقيقيه وبالتالي نتائج تحليل غير دقيقة.

بشكل عام تتميز مصابيح H.C.L بطول العمر وزيادة شدة انبعاثها اضافة الى قصر فترة تسخينها وذلك بسبب وجود غطاء واقى حول الكاثود يمنع تسرب التوهج الى خارج الكاثود مؤديا الى زيادة الانبعاث واطالة العمر.

بعض العناصر الرخوه **كالرصاص والتاليوم والكالسيوم والاندنيوم والقصدير واليزموث** هذه العناصر كونها تنصهر بسهولة عند امرار تيار كهربائي عالي خلال الكاثود ومن جهة ثانيه عندما يكون التيار ضعيف يخفت توهجها وبالتالي شعاع الرنين سيكون ضعيفا وللتخلص من هذه الظاهره وبالتالي تصنيع مصباح خاص بهذه العناصر فانه يتم استخدام عنصر بدرجه انصهار عاليه مثل عنصر التنتاليوم Ta درجة انصهاره 5000 C^0 حيث يؤخذ كميه من هذا الفلز ويطلى سطحه الخارجي باحد هذه الفلزات الرخوه بحيث انه عند امرار تيار كهربائي عالي ينصهر الفلز ويلتصق بسطح التنتاليوم بفعل الشد السطحي وبالتالي يمنع من انصهاره وفقدان وزنه.

ب- مصباح التفريغ عديم الاقطاب (E.D.L) Electrode Discharge Lamp

يتكون هذا المصباح من كمية صغيرة من العنصر او احد املاحه المرغوب شعاع رنينه وغاز حامل تحت ضغط واطئ جدا موضوعة في بصله من الكوارتز . وهذه الاخيره موضوعة داخل اسطوانه من السيراميك يلف حولها ملف الترددات الراديويه من (100 MHz – 1KHz) وبفعل هذا التردد العالي سيحصل تفريغ كهربائي يؤدي الى تبخر العنصر ومن ثم تهيج ذراته داخل البصله معطيه شعاع رنين ذلك العنصر .



يتميز هذا المصباح بان شدته افضل من H.C.L واكثر حساسيه، لذا يتوقع منها دقه افضل وحدا كشافيا اوطا . كما ان عمرها اطول.

٢- تدرية العناصر Atomization of Element:

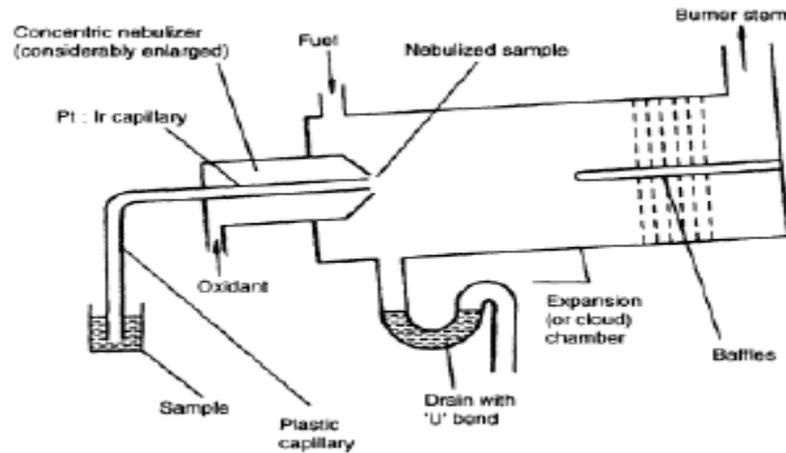
هناك طريقتان رئيسيتان لتحويل العنصر في النموذج الى ذرات طليقه هما :

أ- طريقة التدرية اللهبية Flame Atomisation:

ب- طريقة التدرية غير اللهبية Flamless Atomisation:

تتضمن التدرية اللهبية تدرية محلول النموذج داخل غرفة التدرية Nubulization Champer باستخدام مايسمى مصباح الاندفاق الصفحي ويسمى مصباح المزج المسبق حيث يتم داخل غرفة التدرية مزج كل من محلول النموذج وغاز الوقود والغاز المؤكسد داخل هذه الغرفه وباستخدام خلاطات او مراوح معدده لهذا الغرض للحصول على قطرات صغيره جدا من هذا النموذج تدعى ضباب العينه ويجب ان يكون قطر القطيرات لايتجاوز 5 مايكروميتر . هذه القطيرات ترتفع الى رأس المصباح الذي يكون هنالك لهبه ذات درجة حراره ثابتة . يحترق هذا المحلول الواصل الى راس المصباح ويمر بكافة المراحل التي ذكرت سابقا ابتداءا من التجفيف وانتهاء بتفكك الاواصر في المركب وتحويله الى ذرات طليقه التي بدورها تمتص شعاع رنين ذلك العنصر الآتي من H.C.L او E.D.L لتعطي طيف الامتصاص الذري. اما القطيرات التي

يزيد قطرها عن 5 مايكرومتر سوف تطرح خارج غرفة التبريد عن طريق انبوب البزل كما مبين في الشكل ادناه الذي يبين مصباح الاندفاع الصفحي:



ملاحظة: راس المصباح ابعاده محده يحوي على حواف جانبية بارتفاع محدد ويجب ان لايزيد هذا الارتفاع عن مقدار معين لكي تمنع من ترسب الاملاح او الكربون على سطح راس المصباح فتتغير الصفات الاساسيه للهب وعند تكون هذه الترسبات يجب ازالتها بدقه وتاين.

ملاحظة: ابعاد الثقب الموجود في اعلى المصباح محدد حسب نوع المزيج الغازي المستخدم فمثلا عندما يكون المزيج الغازي عباره عن (استلين - هواء) يكون طول الفتحة 10 سم او اكثر تقريبا بينما في (استلين - اوكسيد النتروز (N₂O)) يكون 5 سم ولايجوز ان يكون اكثر من ذلك او اقل لان معدل جريان المزيج الغازي يكون عاليا فاذا لم يتم تضبيب هذه الفتحة سيؤدي الى حدوث اشتعال رجعي داخل غرفة التبريد ويؤدي الى احتمالية انفجار الجهاز، يمكن استخدام نفس هذه الابعاد وتطبيقها على غاز استلين - هواء ولكن العكس غير صحيح .

غازات الوقود والغازات المؤكسده Fuel and Oxidar:

ان اهم خليط وقود مؤكسد هو استلين - هواء حيث يستخدم لتحليل حوالي 30 عنصر التي لاتكون اكاسيد غير منصهره مثل Cr, Fe, Zn, Pb, Mg هذه العناصر اكاسيدها سهلة الانصهار. اما العناصر التي تكون فيها الاصره (M - O) قويه والتي تسمى بالعناصر الصعبة الانصهار او المنيعه Refractory Elements يستخدم لها لهب (استلين - N₂O) الذي تكون درجة حرارته اعلى بكثير من درجة حرارة (استلين - هواء). لهب (استلين - هواء) يكون مؤكسد يقتصر استعماله على العناصر التي تكون كاربيدات الفلزات وهذا يعتمد على النسبه الحرجه (O - C) التي يجب ان يحققها اللهب حتى تتم عملية

الاكسده والاختزال في آن واحد. اما لهب (استلين – N_2O) يكون مختزل لكونه يحرق مادة السيانوجين المختزله الناتجه من التفكك الحراري لمكونات هذا المزيج لذلك يستخدم لتحليل العناصر التي تتطلب استخدام لهب مختزل وحراره عالية. وتوجد انواع اخرى من اللهب كما في الجدول ادناه (للاطلاع).

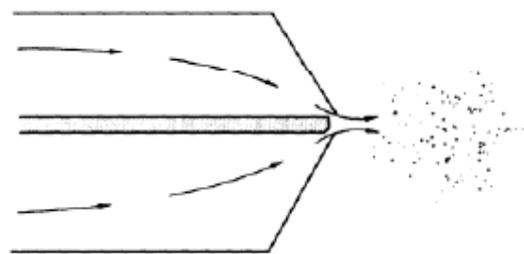
Table 2.1 Characteristics of pre-mixed flames.

Oxidant	Fuel	Flow rates for stoichiometric flame (1 min^{-1})		Maximum burning velocity (cm s^{-1})	Approximate experimental temperature (K)
		Oxidant	Fuel		
Air	Propane	8	0.4	45	2200 ^{a,b}
Air	Hydrogen	8	6	320	2300 ^{a,b}
Air	Acetylene	8	1.4	160	2500 ^{a,b,c}
Nitrous oxide	Acetylene	10	4	285	3150 ^{a,c}

انواع المرانيد :Types of Nebulisers

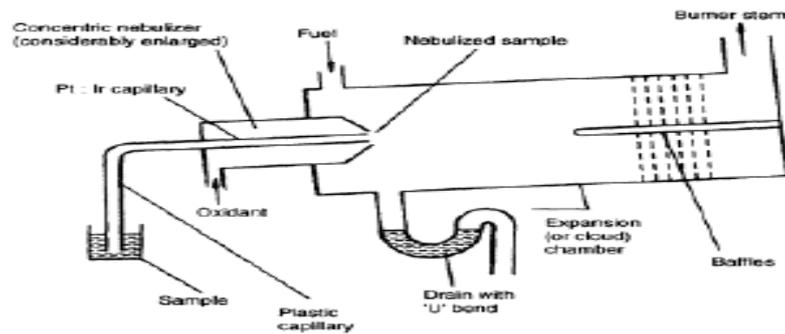
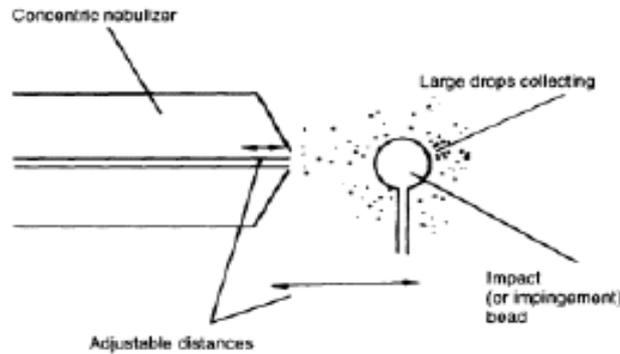
١- المرذاذ الغازي Gas Nebulizer

يتم سحب النموذج الى المرذاذ بفعل الضغط الواطئ الذي يسببه الغاز المؤكسد حول نهاية الانبوب الشعري البلاستيكي المتصل بالمرذاذ ، ثم يدفع الضباب المتكون من قطرات متناهيه في الصغر الى غرفة التريذ وتعرف هذه الظاهره بتاثير فنجوري **Venturi Effect** كما موضح بالشكل ادناه.



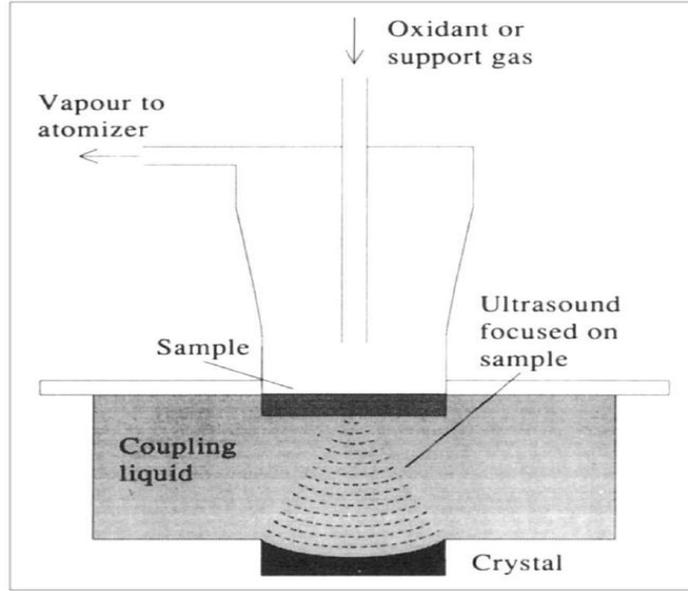
تعتمد كفاءة وحجوم القطيرات المتكونه فيه على قطر الانبوب الشعري وطوله المتصل مابين التريذ ومحلول النموذج. تصل الكفاءه الى 10% اي ان 90% من الذرات داخل غرفة التريذ لا تحترق اي لاتصل راس المصباح ولا تتحول الى ذرات طليقه ولزيادة كفاءة هذا النوع من المرذات سيتم استخدام قطعة من الكوارتز او اي معدن مقاوم للصدا تدعى خرزة الأصطدام توضع بالقرب من فتحة المرذاذ والموجوده في نهاية الانبوب الشعري المتصل مابين غرفة التريذ ومحلول النموذج فقطيرات النموذج ستصطدم بقطعة

الكوارتز بعملية التظشير ويتحول بدوره الى قطيرات اصغر حجما التي تمتزج بدورها مع الوقود والمؤكسد وبالتالي يزداد حجم المحلول المرذد وتزداد الكفاءة اي بمعنى ستصل الكفاءة الى 50%.



٢- المرذاد الفوق الصوتي Ultrasonic Nebulizer:

يعتمد على ظاهرة فوق الصوت التي تعتمد على ان بعض البلورات المصنوعه من الكوارتز تبعث اهتزازات صوتيه بفعل تاثير بيزو الكهربائي the piezo-electric effect نتيجه لتسليط تيار كهربائي في محلول النموذج المستند عليها وبفعل هذه الاهتزازات سيتحول محلول النموذج الى قطيرات صغيره او ضباب هذا الضباب بدوره يمتزج ايضا مع الوقود والمؤكسد ويصل الى راس المصباح ويحترق . التردد الكهربائي المسلط على هذه البلورات يتراوح ما بين (70 KHz – 115 KHz) بفعل هذا التردد العالي تصل الكفاء الى حوالي 50% هذا النوع من المرذات تمتاز بانها اكثر كفاءه بالمقارنة بالمراديد الغازيه ولكن لاتزداد الحساسيه لانها بطيئه (عملية التريذ بطيئه) كما انها غالية الثمن وضعيفة الدقة والتكرارية والشكل ادناه يوضح هذا النوع من المراديد:



٣- التذرية غير اللهبية Flameless Atomization او تدعى التذرية الكهروحرارية Electrothermal Atomization :

في هذه التذرية يستبدل اللهب بوسط حراري آخر يسخن كهربائيا لغرض انتاج البخار الذري او الذرات الطليقة للعنصر وهذا يكون اما خليه او فرن مصنوع من الكرافيت النقي او أي فلز ذو درجة انصهار عاليه اكثر من 2000 C^0 مثل التنتاليوم 5000 C^0 .

اول من صنع فرن من الكرافيت هو العالم King سنة 1908 بدرجة انصهار 3000 C^0 في جو من الهيدروجين واستخدم لدراسة اطياف الرنين لعنصر $\text{Ha, Ca, Fe, Cu, Hg, Cs, W}$.

بعد ذلك العالم الفوف L'vov سنة 1961 استعمل الفرن الكرافيتي لتحليل الفلزات بالتذرية الكهروحرارية ويتكون هذا الفرن من الكترود خاص يوضع فيه النموذج ويدخل عن طريق فتحه تقع اسفل الفرن الأفقي الذي بطول 10 cm وقطره 5 mm مستند على كتلتين من الفولاذ عديم الصدا حيث عند امرار تيار كهربائي سوف يسخن هذا الفرن وبفعل الحرارة نحصل على الأبخرة لهذه الذرات التي بدورها تتحول الى ذرات طليقة تستطيع ان تمتص شعاع الرنين الساقط عليها . يجب امرار غاز حامل حول هذا الفرن قبل واثاء التسخين لمنع وصول الأوكسجين الى الفرن لانه يؤدي الى اكسدته وتآكله بمرور الوقت.

ملاحظة/ الكربون الأعتيادي يحتوي على مسامات تؤدي الى هروب قسم من الذرات الطليقة وبالتالي تقل الحساسيه والأمتصاصية. لغرض التخلص من هذه الظاهرة يبطن السطح الداخلي للفرن بطبقة من الكرافيت

الحراري هذا الكرافيت الحراري بطبيعته غير مسامي. او طلاء السطح الداخلي بطبقة من التنتاليوم Ta الذي يكون غير مسامي. او يصنع الفرن كاملا من الكرافيت الحراري او التنتاليوم.

هنالك فرن كرافيتي آخر اكثر شيوعا او استخداما بلامتصاص الذري يدعى فرن **Masman** سنة

1968 له اشكال مختلفه اهمها عباره عن انبوب من الكرافيت الحراري طوله 5 cm وقطره 6.5 cm

يحتوي في منتصفه على ثقب صغير لحقن محلول النموذج، ايضا الفرن مستند على كتلتين مخروطيتين من الفولاذ حيث يسخن هذا الفرن كهربائيا وايضا يجب ان يمرر غاز خامل من الاركون او النتروجين لمنع اكسدته بالحراره العاليه وايضا يمرر ماء بارد حول السطح الخارجي لنفس السبب.

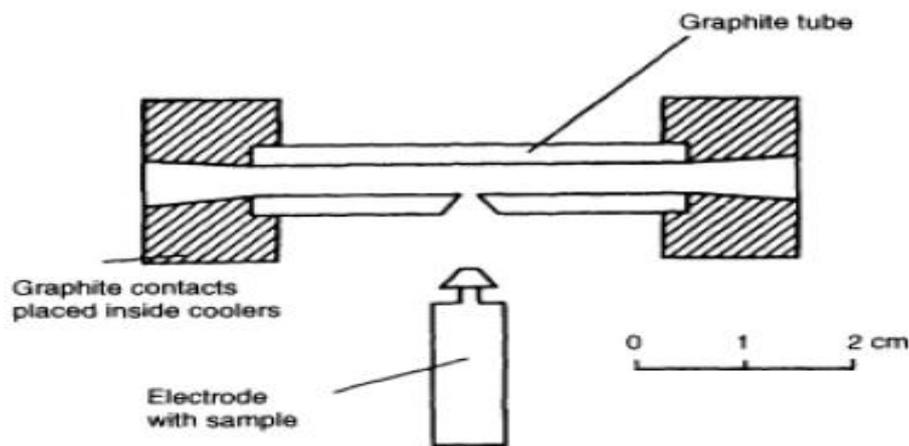


Figure 3.1
Graphite furnace design of L'Vov.

• تتمثل الدورة التشغيلية لهذا الفرن على ثلاث مراحل:

١- مرحلة التجفيف **Dry Step**:

تستخدم لغرض تبخير المذيب وتصل الى 100 C^0 اذا كان المذيب ماء او اقل اذا كان المذيب عضوي.

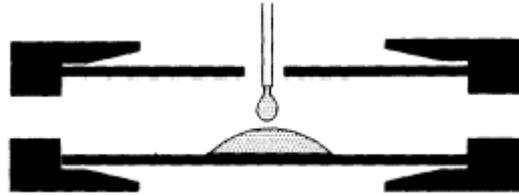
٢- مرحلة الترميد **Ash Step**:

لإزالة اكبر جزء ممكن من العناصر المتواجدة مع العنصر المراد تحليله في النموذج هذه العناصر تسمى بعناصر المنشأ، تنظم درجة الحرارة بحيث يتم تبخير كل المكونات الخلفية للنموذج عدا العنصر المراد تقديره لذلك تتوقف درجة حرارة هذه المرحلة على منشأ النموذج سواء كان عضوي او غير عضوي ودرجة حرارة هذه المرحلة $150 - 1500\text{ C}^0$.

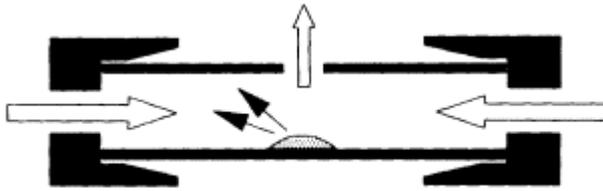
٣- مرحلة التذرية Atomize Step:

اي تنظيم درجة حرارة الفرن لغرض تذرية العنصر وتحويله الى ذرات، وايضا درجة الحرارة لهذه المرحلة يختلف اذا كان العنصر يتطاير بسهولة او بصعوبة لذا تتراوح درجة الحرارة لهذه المرحلة ما بين $1100 - 3000\text{ C}^{\circ}$ او اكثر قليلا او اقل قليلا.

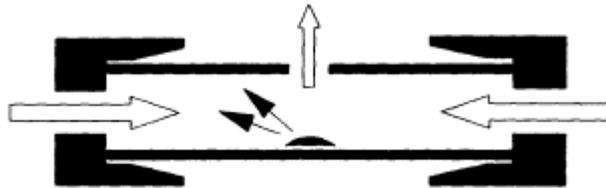
اضافة النموذج Add the Sample



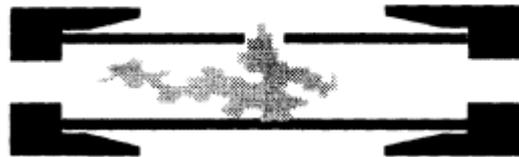
مرحلة التجفيف Dry Step



مرحلة الترميد Ash Step



مرحلة التذرية Atomize Step



ملاحظة/ الأبعاد الهندسية للفرن الكرافيتي تؤثر في دقة او ضبط النتائج التحليلية المستحصلة فمثلا اذا كان الفرن او الانبوب طويل معنى ذلك ان الانبوب يستغرق وقت طويل لغرض الوصول الى درجة حرارة التذرية المطلوبة وهذا بدوره يسبب امتصاصات خلفيه طفيفة ممكن ان تتداخل مع طيف العنصر المراد تحليله لكن مقابل ذلك ممكن ان تستقبل حجوما اكبر من محلول النموذج وهذا بدوره يؤدي الى دقة او

حساسية او امتصاصية اعلى. اما الافران الصغيرة الحجم فإنها تستطيع ان تركز البخار الذري في منطقه ضيقه داخل الفرن بحيث ان الشعاع الآتي من (H.C.L) او (E.D.L) يستطيع ان يمر بجميع اجزاء ذلك البخار الذري معنى ذلك ان الامتصاصية والحساسية عالية وايضا وقت وصول الفرن الى درجة حرارة التذرية المطلوبة سيكون اقصر بحدود عدة ثواني تقريبا لذلك الحساسية للطريقة ستكون افضل الا انه مقابل ذلك الدقة او الضبط ستكون واطنئين.

• مقارنة بين الامتصاص الذري اللهبى FAAS والكهروحراري ETAAS:

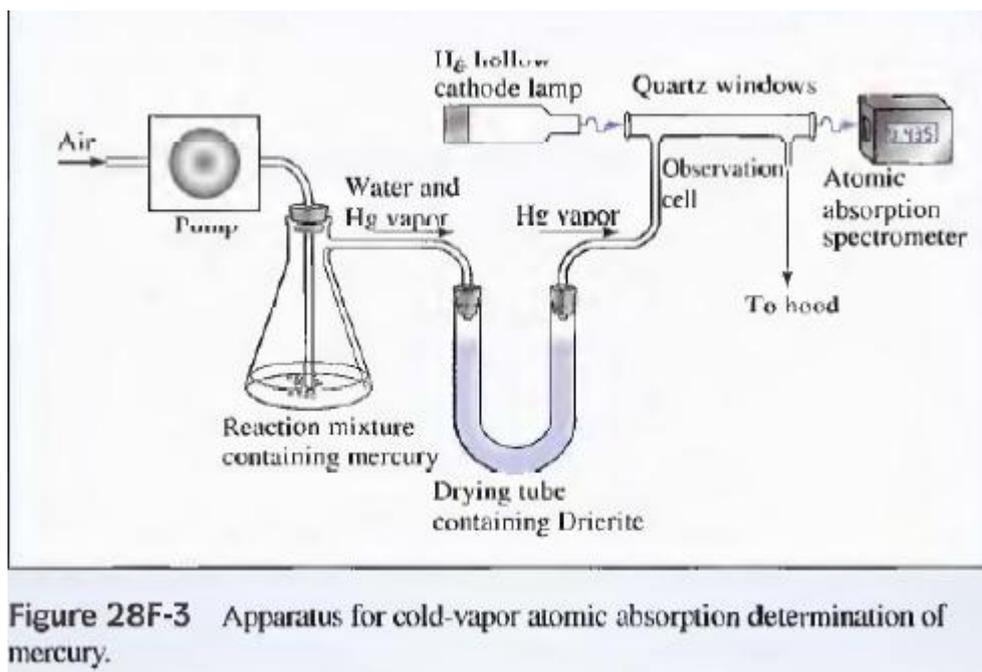
- 1- حجم محلول العينة اللازم صغيرا جدا في التذرية الكهروحرارية وهذا مفيد عند تحليل العينات الثمينة مثل سائل الجسم كالدماغ مثلا .
- 2- كفاءة التذرية اعلى بكثير من اللهب مما ادى الى زيادة فائقه في الحساسيه.
- 3- عدم وجود تداخلات فيزيائية في التذرية الكهروحرارية لاننا لا نمرر المحلول وانما نحقق المحلول مباشرة .
- 4- التذرية الكهروحرارية تحتاج وقت طويل(عدة دقائق لكل عنصر) بسبب دوره التشغيليه للتسخين والتبريد .

التذرية الباردة Cold Atomization:

تستخدم هذه الطريقة بشكل خاص في التقدير الكمي للزئبق العضوي او اللاعضوي وتعتبر من اكثر الطرق دقة وسهولة يصل حد الكشف فيها الى 0.2 نانوغرام.

في هذه الطريقة تتضمن في الاول اكسدة كل الزئبق في النموذج الى الحالة الثنائية (Hg^{2+} , Hg_2^+) باستعمال عامل مؤكسد مثل البرمنغنات ومن ثم يتم اختزال الزئبق الثنائي الى الزئبق الحر (Hg^0) بواسطة عامل مختزل $SnCl_2$ ، بعد عملية الاختزال يسحب الزئبق الحر بواسطة غاز حامل مثل الاركون او النيون الى خلية الامتصاص الذري يمر فيها شعاع رنين الزئبق وتسجل الامتصاصية.

- تستخدم التذرية الباردة لتقدير الزئبق فقط لان الضغط البخاري للزئبق عالي قريب من الضغط الجوي ويتبخر بسرعة ويكون سام وبخاره لا يتأكسد في الهواء وايضا يجب ان يتم استعمال جهاز محكم جدا لكون هذا الغاز هو غاز سام جدا وخطير . والمخطط التالي يوضح جهاز التذرية الباردة للزئبق:

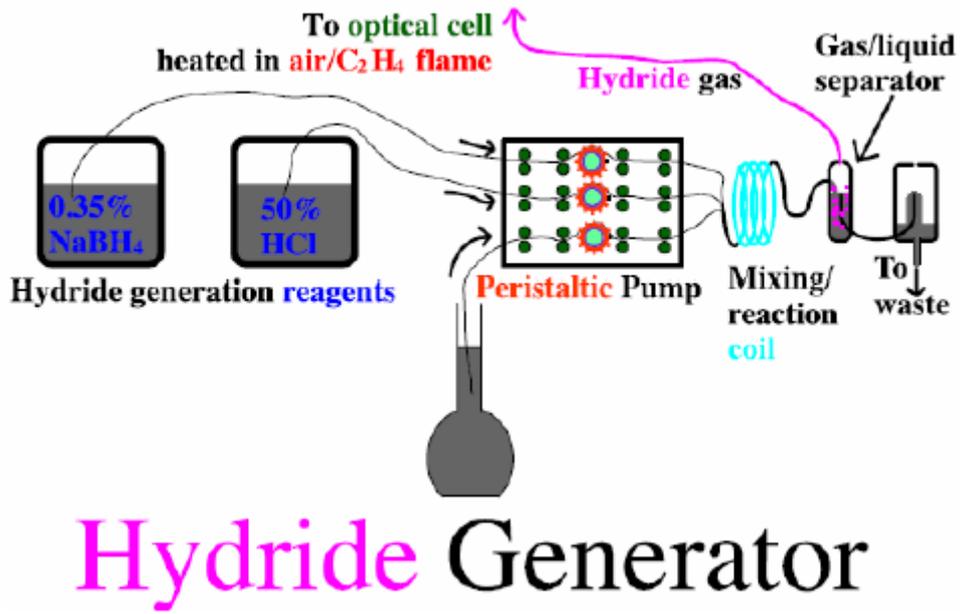


طريقة توليد هيدريد فلز (HGAAS) :Hydrides Generation of Element

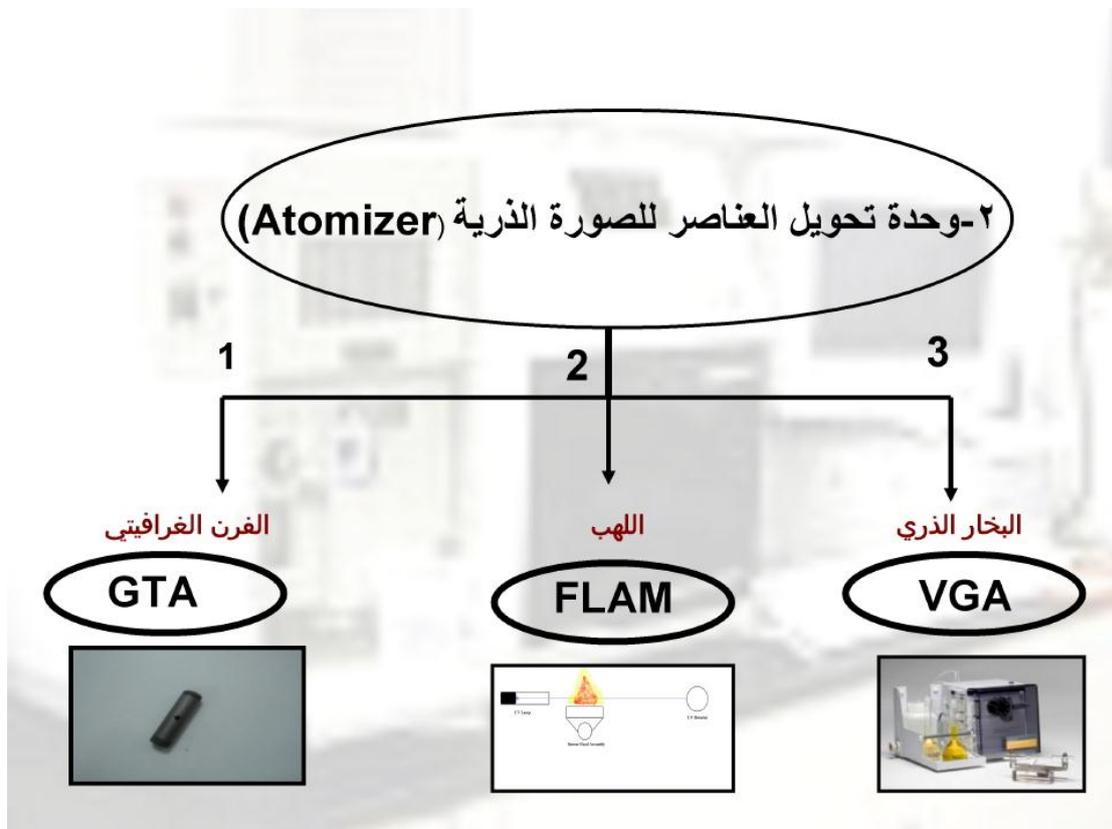
من الممكن لبعض العناصر الفلزية فصلها عن محلول النموذج عن طريق اختزالها الى هيدريدات متطايرة ثم يتم بعد ذلك دفعها بواسطة غاز خامل مثل الأركون الى خلية الامتصاص الذري حيث تتحلل الى ذرات العنصر الطليقة التي تمتص كمية من شعاع رنينها الساقط عليها. ان العناصر التي يمكن تقديرها بهذه الطريقة هي , Sb ,Sn ,Se ,Te ,Ge ,Bi ,As ,Pb .

تتم هذه العملية عن طريق اختزال هذه العناصر بالمادة المختزلة NaBH_4 في وسط حامضي لتكوين الهيدريدات المتطايرة ومن ثم تدفع بواسطة غاز خامل الى اللهب . ويوجد نوعان من انابيب التذرية في هذه الطريقة احدهما مصنوع من الكوارتز والآخر مصنوع من الكرافيت.

- لا تستخدم هذه الطريقة لجميع العناصر وذلك لان ليس كل العناصر يمكن تحويلها الى هيدريدات متطايرة.



وفيمائلي مخطط يوضح انواع مختلفه للتذريه :



المعايره والتقييس في تقنية الامتصاص الذري:

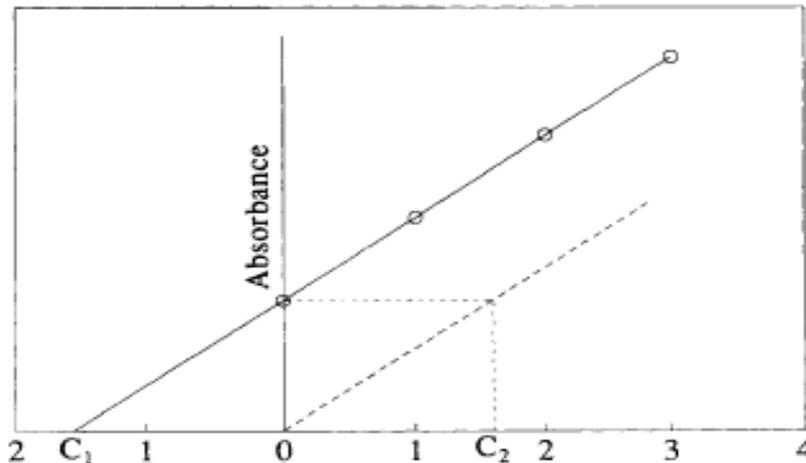
هنالك اسلوبان في المعايره هما :

١- الطريقة المباشره Diract Method :

٢- طريقة اضافات القياس Standard Addition Method او الطريقة غير المباشره Indirect Method

تتضمن تحضير سلسله محاليل قياسييه من العنصر المراد تقديره ، جميع هذه المحاليل تحتوي على كميات متغيره من المحلول القياسي تضاف لجميع هذه المحاليل القياسييه كميته ثابتة (حجم ثابت) من محلول النموذج مع تحضير محلول واحد فقط يحتوي على نفس الكميته من محلول النموذج ولايحتوي على أي كميته من المحلول القياسي تخفف بالماء المقطر الى الحجم ثابت ، ثم تقاس الامتصاصيه ومن ضمنها محلول النموذج . ثم ترسم العلاقه مابين التركيز والامتصاصيه نلاحظ ان هذا المنحني سيقطع المحور الصادي بقيمه معينه امتدادها سيقطع المحور السيني ، نقطة التقاطع ستكون مساويه الى تركيز ذلك العنصر في النموذج . تستخدم هذه الطريقه للتخلص من كافة عناصر المنشأ التي من المحتمل تواجدها مع العنصر واتي بدورها تعطي تداخلات كيميائيه او طيفيه هذه التداخلات تؤثر على دقة التحليل.

ملاحظة/ تطبق هذه الطريقه لنموذج واحد فاذا كان منحني المعايره الناتج بالمقارنه مع منحني المعايره المباشر عباره عن خطين متوازيين معنى ذلك ان النموذج لاتوجد به تداخلات آتية من عناصر المنشأ ونلجأ الى الطريقه الأولى فقط. اما اذا كان الخطين غير متوازيين معنى ذلك ان هنالك تداخلات منشأ ونلجأ الى الطريقه الثانية. وان بقيت عناصر المنشأ وتداخلاتها في النموذج والتي بدورها تسبب امتصاصات خلفيه Background Absorption مع امتصاصية العنصر المراد تقديره والتي بدورها تؤثر على دقة التحليل فيمكن التخلص منها باستخدام اسلوب تصحيح الخلفيه Background Correction.



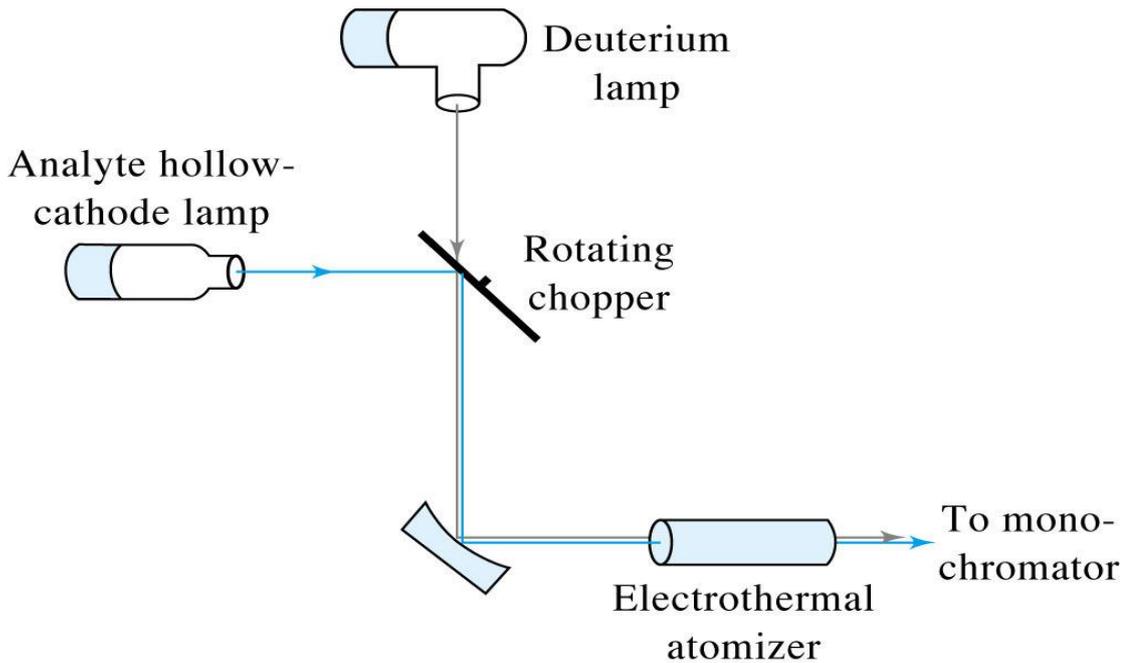
طرق تصحيح الخلفية Background Correction Methods :

١- طريقة الخطين :

تتضمن قياس الامتصاصيه لمحلول النموذج عند طولين موجيين لشعاع رنين العنصر هذين الطولين الموجيين احدهما متمثلا بشعاع رنين العنصر الآتي من (H.C.L) وتحسب الامتصاصيه له هذه الامتصاصيه ستمثل مجموع الامتصاصيه للاجسام الذريه العائده للعنصر المراد تقديره مع امتصاصية الاجسام غير الذريه الآتية من عناصر المنشأ والتي تسبب امتصاصات خلفيه . اما الطول الموجي الثاني يكون قريب جدا من طول موجة شعاع رنين العنصر عندها الامتصاصيه ستكون للاجسام غير الذريه وبطرح هذه الامتصاصيه من الامتصاصيه عند الطول الموجي الأول سيكون الناتج هو امتصاصية الاجسام الذريه .

٢- طريقة استخدام مصباح الطيف المستمر :

وتتضمن الطريقة قياس الامتصاصيه باستخدام مصدر للشعاع المستمر وليكن مصباح الديتيريوم Deuterium Lamp حيث يساوي الامتصاص في هذه الحالة امتصاص الاجسام غير الذريه ، ثم تسلط شعاع رنين العنصر الآتي من (H.C.L) والذي يمتص من قبل الاجسام الذريه وغير الذريه والفرق بينهما سيعود الى الاجسام الذريه . ينظم هذا الاسلوب بحيث الشعاع المستمر وشعاع رنين العناصر يسقطان سوية على الوسط الحراري الحاوي على الذرات الطليقه للنموذج بحيث ينظم يدويا او اوتوماتيكيا .



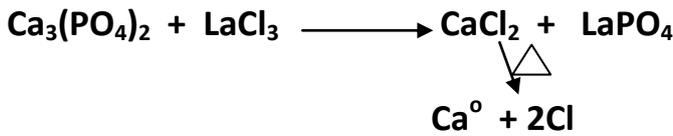
المتداخلات في تحليل الامتصاص الذري :Interferences in Atomic Absorption

١- تداخلات منشأ النموذج :Matrix Interferences

ان الاختلاف في اللزوجة و الشد السطحي في مكونات محلول النموذج عن مكونات المحلول القياسي كلها تؤدي الى اختلاف في كفاءة التريذ وبالتالي اختلاف في عدد الذرات الطليقه الموجوده في طريق شعاع رنين العنصر الآتي من المصباح (تؤدي الى اختلاف الامتصاصيه). لذلك يجب ان تكون جميع المحاليل متشابهه في اللزوجة الشد السطحي.... الخ لكل من النموذج و المحاليل القياسيه لكي يتم التخلص من تداخلات منشأ النموذج أي استخدام طريقة اضافات القياسيه.

٢- التداخلات الكيميائيه :Chemical Interferences

عندما تكون درجة حرارة اللهب او الوسط الحراري المستخدم غير كافيه لكسر الأواصر في المركب المراد تحليله معنى ذلك ان جزء من جزيئات هذا المركب ستصل الى التذريه وهي بحاله غير ذريه مسببه في ذلك بان تكون عدد الذرات الطليقه قليله وايضا تسبب تداخلات كيميائيه يجب التخلص منها . فمثلا لو كان لدينا فوسفات الكالسيوم $Ca_3(PO_4)_2$ هو مركب مستقر جدا والأواصر قويه بين الكالسيوم والفوسفات، لذا احيانا درجة حرارة اللهب تكون غير كافيه لكسر الأواصر وتكون عدد الذرات الطليقه قليله ومسببه تداخلات كيميائية. للتخلص من هذا التداخل يتم اضافه ماده تدعى الكاشف المعنق **Releasing Agent** مثلا $LaCl_3$ التي لها القابليه على ان يتفاعل La مع الفوسفات ويكون مركب اكثر استقرارا وبالتالي سيتحد الكالسيوم مع الكلوريد وتكوين كلوريد الكالسيوم الذي يسهوله ينكسر وكما موضح بالمعادله التاليه :



٣- تداخلات التآين : Ionization Interferences

عندما تكون درجة الحرارةه للهب عاليه او مرتفعه الى درجه تتآين فيها الذرات فان الامتصاصيه ايضا ستصبح قليله وستتحول قسم من الذرات الى ايونات وللتخلص من هذه الظاهره يتم اضافه مواد دارينئه للتآين **Ionization Buffer** مثل اضافه احد العناصر القلويه او القلويه الترابيه التي تمتاز بجهد تآين واطيء تتآين يسهوله وتعطي الكترولونات وهذه الالكترولونات تكون بشكل سحابه تمنع بدورها من تآين العنصر المراد تحليله.

٤- التداخلات الطيفية Spectral Interference:

يتكون هذا التداخل عن طريق تطابق طيف انبعاث لشعاع رنين احد العناصر مع طيف انبعاث رنين شعاع لعنصر آخر مثلا تداخل النحاس الذي شعاع رنينه يساوي 324.754 nm مع الايروبوم 324.753. الا ان ذلك نادرا ما يحدث بسبب الطبيعه الموجيه لطيف الامتصاص لكل عنصر وايضا ضيق الحزمه او الشعاع الذي لايتجاوز 10^{-4} A او 0.002 nm علما ان هذه التداخلات تزداد في مصابيح الكاثود متعدد العناصر. يمكن التخلص من هذه الظاهره عن طريق تضيق عرض فتحة المونوكروميتر المستخدمة.

Doppler Broadening Doppler broadening results from the rapid motion of atoms as they emit or absorb radiation. Atoms moving toward the detector emit wavelengths that are slightly shorter than the wavelengths emitted by atoms moving at right angles to the detector. This difference is a manifestation of the

(b) **Figure 28-2** (a) Partial absorption spectrum for sodium vapor. (b) Electronic transitions responsible for the absorption lines in (a).

842 CHAPTER 28 Atomic Spectroscopy

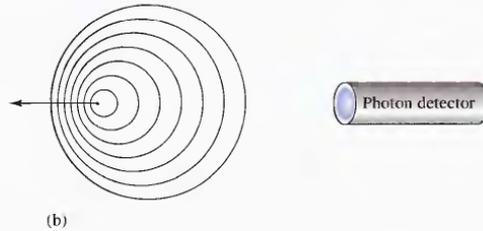
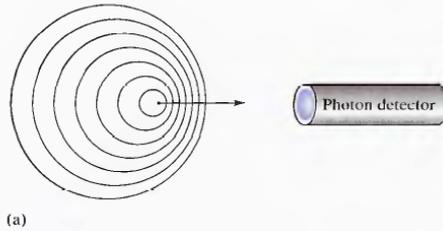
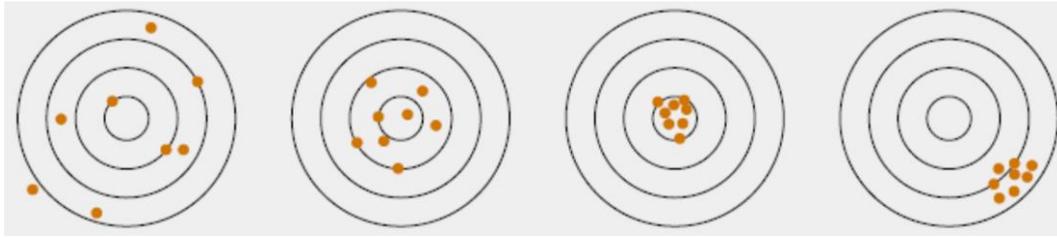


Figure 28-3 Cause of Doppler broadening. (a) When an atom moves toward a photon detector and emits radiation, the detector sees wave crests more often and detects radiation of higher frequency. (b) When an atom moves away from a photon detector and emits radiation, the detector sees crests less frequently and detects radiation of lower frequency. The result in an energetic medium is a statistical distribution of frequencies and thus a broadening of the spectral lines.

well-known Doppler shift; the effect is reversed for atoms moving away from the detector. The net effect is an increase in the width of the emission line, as shown in Figure 28-3. For precisely the same reason, the Doppler effect also causes broadening of absorption lines. This type of broadening becomes more pronounced as the flame temperature increases because of the increased velocity of the atoms. Doppler broadening can be a major contributor to overall line widths. For Na, in flames, the Doppler line widths are on the order of 4×10^{-3} to 5×10^{-3} nm.

► Both Doppler broadening and pressure broadening are temperature dependent.



(neither precise nor accurate) (accurate but not precise) (accurate and precise) (precise but not accurate)

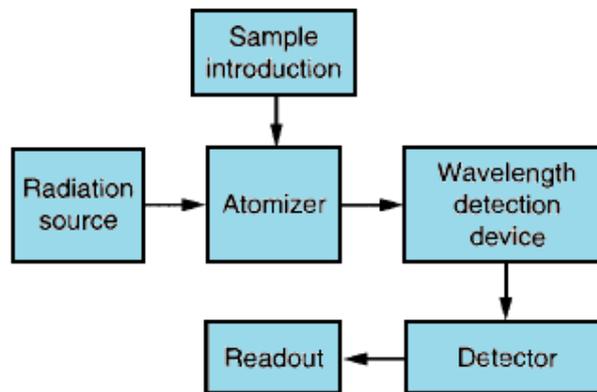


Figure 1 Schematic diagram of an atomic absorption spectrometer

