المطيافية الذرية Atomic spectroscopy

مطيافيتي الامتصاص والانبعاث للجزيئات

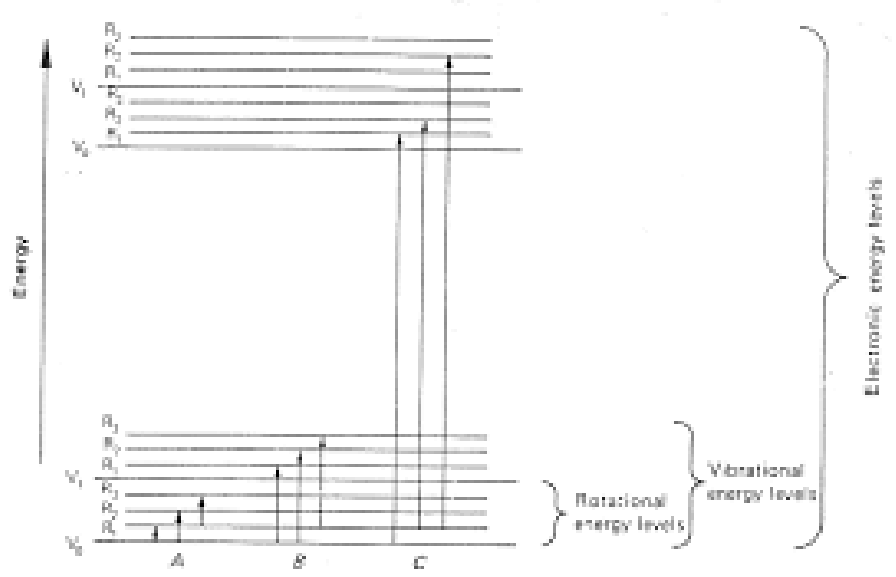
يتم الامتصاص على المستوى الجزيئي (اي امتصاص الجزيئة للأشعة الساقطة عليها) في مطيافية الأشعة المرئية ومطياف الأشعة فوق البنفسجية ، ونتيجة لهذا الامتصاص الطاقي تحدث انتقالات أليكترونية في الذرات داخل الجزيئات. وكذلك يتم الامتصاص على المستوى الجزيئي في مطياف الأشعة تحت الحمراء مسببا اهتزازات داخل الجزيئات ويحدث انتقال الجزيء من المستوى الاهتزازي الصفري الى المستويات الاهتزازية العالية الطاقة مما يؤدي الى تمدد أو انكماش في الروابط الكيماوية بين الذرات أو يحدث تغيير في الزوايا بين الروابط المكونة للجزيئات .

هناك ثلاث عمليات لأمتصاص الأشعة من قبل جزيئة جميعها تتضمن رفع الجزئية الى مستوى طاقة اعلى :

العملية الأولى: دوران الجزيئة حول محاور مختلفة لذا يمكن ان تمتص الجزيئة أشعة لترتفع الى مستوى طاقة دوراني اعلى من خلال انتقال دوراني. يمكن حدوث الأنتقالات في مناطق الأشعة تحت الحمراء البعيدة والمنطقة المايكروية في حدود طاقة واطئة جدا حيث ان الطاقة غير كافية لحدوث انتقالات اهتزازية او الكترونية.

العملية الثانية: تتضمن اهتزاز الذرات او اهتزاز مجاميع من الذرات ضمن الجزيئة نفسها نسبة الى بعضها البعض وان الجزيئة ربما تمتص كمية معينة من الطاقة وترتفع الى مستوى اهتزازي اعلى. تحتاج الأنتقالات الأهتزازية الى طاقة اعلى وتحدث في منطقة الأشعة تحت الحمراء.

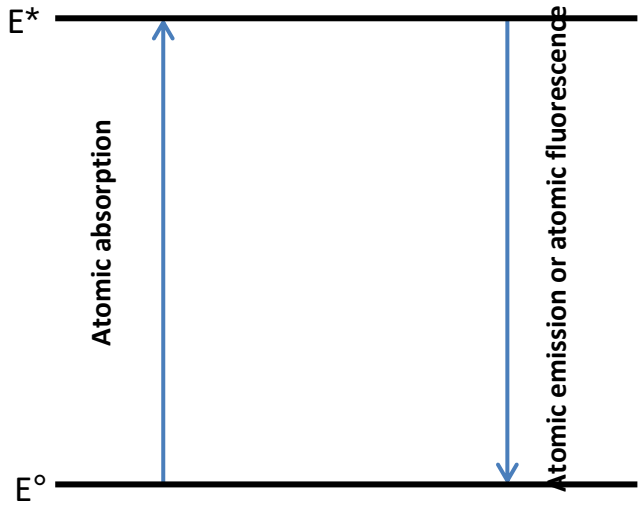
العملية الثالثة: تتضمن انتقالات الكترونات الجزيئة من مستوى انتقالى واطئ الى مستوى انتقالي عالي وتحتاج الى طاقة عالية جدا حيث تحدث فـي المنطقة فوق البنفسجية.



بينما في حالة مطياف الامتصاص والأنبعاث للذرات وحيث ان الذرات لاتستطيع الدوران او الأهتزاز لذا تحدث انتقالات الكترونية فقط عند امتصاصها او أنبعاثها للطاقة وينتج عن ذلك اطياف خطية يمكن ملاحظتها في المنطقتين المرئية وفوق البنفسجية.

ان الطيف الذري يعتمد على اثارة الذرات الذرات ونقلها من الحالة الألكترونية المستقرة (Ground state) الى الحالة المثارة (Excited state) ثم رجوعها الى الحالة المستقرة وينتج عن ذلك ثلاث ظواهر:

1. **الأمتصاص الذري (Atomic Absorption)** : يتم عند اثارة الذرات ونقلها من الحالة الألكترونية (E°) المستقرة الى الحالة الألكترونية المثارة (E*).
2. **الأنبعاث الذري (Atomic Emission):** يتم بقياس الضوء المنبعث عند رجوع الذرات من الحالة الألكترونية المثارة (E*) الى الحالة الألكترونية المستقرة (E°).
3. **التفلور الذري (Atomic Fluorescence)**: يتم عن طريق اثارة الذرات بالضوء ثم قياس الضوء المنبعث بعد رجوع الذرات من الحالة الألكترونية المثارة (E*) الى الحالة الألكترونية المستقرة (E°).



ومن الواضح أن دراسة الانبعاث الذري تتطلب درجات حرارة عالية ، ذلك لأن الحرارة العالية تستخدم لأمرين :

الأول : تحويل العينة الى ذرات غازية

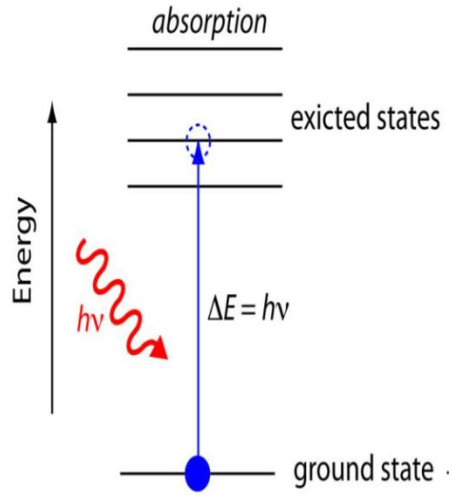
ثانياً: اثارة العينات ونقلهـــا من الحالة الأرضية (المستقرة) الى الحالة المثارة.

بينما تتطلب دراسة الامتصاص الذري تحويل المادة فقط الى ذرات غازية ، وبعدها تمتص تلك الذرات الشعاع الساقط عليها من مصدر إضاءة ، وبذلك لا تحتاج هذه العملية إلى درجات حرارة عالية للغاية ، كما هو الحال في الانبعاث الذري.

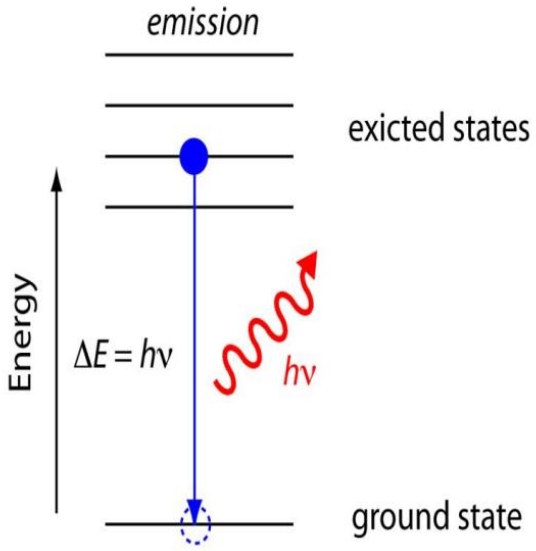
الامتصاص والانبعاث الحراري للذرات

عادة تكون معظم الذرات (حتى عند درجات الحرارة العالية) في الحالة الأرضية (غير مثارة) ، وبالتالي فمن الممكن أن تمتص طاقة كافية لانتقالها إلى مستوى طاقة أعلى ، وهذا الانتقال قد يحدث بأحد طريقين:

1. عن طريق شعاع ضوئي له طول موجي مناسب ، فتمتص الذرات في الحالة الأرضية جزءاً من ذلك الشعاع (الفوتونات الساقطة على الذرات) ، فتنتقل إلى مستوى طاقة أعلى ، وبذلك يمكننا قياس الامتصاص ، وهذا المقصود بالامتصاص الذري (atomic absorption spectroscopy).



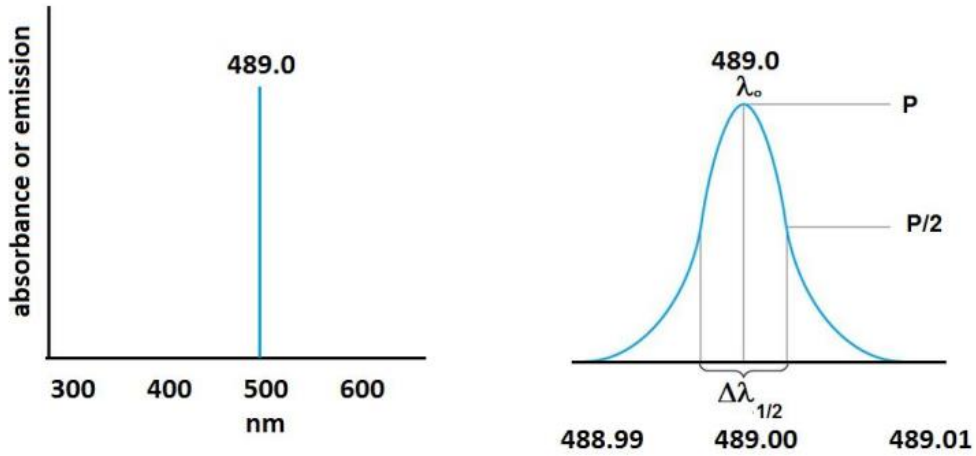
2. عند رفع درجة الحرارة بما يكفي لانتقال الذرات من الحالة الأرضية إلى الحالة المثارة ، فإن الزمن الذي تقضيه الذرات في الحالة المثارة قصير جداً (10^{-9}–10^{-7}s) ، تعود بعدها إلى الحالة الأرضية عن طريق فقد فوتون ، طاقته تساوي فرق الطاقة بين المستويين. وفي هذه الحالة التي يتم إثارة الذرات فيها عن طريق الحرارة ، فإننا نقيس شدة الفوتونات المنبعثة ، وهو ما يسمى الانبعاث الذري (atomic emission spectroscopy) ، كما في الشكل أدناه.



محاسن الطيف الذري: Advantage of atomic spectroscopy

1. انتقائيته العالية للعناصر.
2. الخطوط الذرية ضيقة جدا وتكون مثل هذه الخطوط مرغوبة للأغراض التحليلية لأن احتمالية حصول التداخلات في خطوط الأمتصاص والأنبعاث تكون أقل مايمكن.
3. زيادة حساسية العنصر المرغوب تحليله لان تركيز شدة الأنبعاث يعطي حزمة حادة وشديدة عندما يكون في منطقة ضيقة جدا.
4. انخفاض حدود الكشف التقديرية الى جزء بالبليون ppb (µg/l)

إلا أنه من الناحية العملية نلاحظ أن الخط الذي يبدو أنه ذو طول موجي واحد ، إنما هو عبارة عن peak ، وإن كان مداها ضيقاً إلى حد كبير ، بحيث لا يتم ملاحظة ذلك. ومن الممكن تخيل ذلك بسهولة إذا تصورنا توسيع محور الأطوال الموجية (المحور السيني) ، فإذا كان للخط طول موجي معين وحيد فيجب ألا يتأثر بتوسيع مدى محور الأطوال الموجية ، وإن كان بالفعل عبارة عن peak لها مدى معين من الأطوال الموجية ، فسوف يظهر ذلك عند توسعة المحور. وعملياً نلاحظ الشكل التالي لخط يقع عند 489.0 nm ، وذلك بعد توسعة المحور:



وما دمنا نتكلم عن الطيف الذري ، فبديهي أن يتم بداية تحويل العينة إلى ذرات في حالتها الغازية كي يتم دراسة الطيف الذري لها ، وهذا يستدعي بالضرورة استخدام درجات حرارة عالية جداً لهذا الغرض ، وذلك باستخدام مصادر حرارة عالية للغاية مثل:

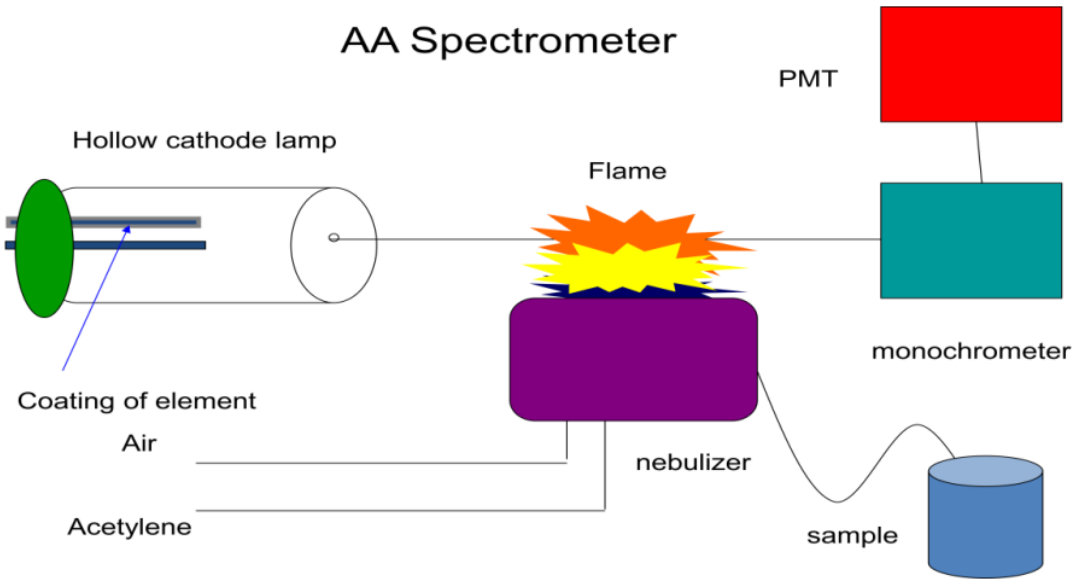
1. اللهب (flame) : ويعطي حرارة تتراوح بين 1700–3150 °C ، وذلك بحسب طبيعة الوقود (بروبان ، بيوتان ، أستيلين ، هيدروجين ، الخ) والمؤكسد (هواء أو أكسجين) ، وعادة ما يستخدم لدراسة الامتصاص الذري
2. البلازما (plasma) : وتتراوح درجة حرارتها بين 4000–6000 °C ، وعادة ما تستخدم لدراسة الانبعاث الذري
3. التسخين الكهربي (electrothermal) : وتتراوح درجة حرارته بين 1400–2600 °C ، ويستخدم في الامتصاص الذري
4. القوس الكهربي (arc and spark) : وتكون درجة حرارته من 4000–5000 °C

ومن الواضح أن دراسة الانبعاث الذري تتطلب درجات حرارة عالية ، ذلك لأن الحرارة تستخدم لأمرين ، أولهما تحويل العينة إلى ذرات غازية ، وثانيهما إثارة تلك الذرات ونقلها من مستوى الطاقة الأرضي إلى مستوى طاقة أعلى. بينما تتطلب دراسة الامتصاص الذري تحويل المادة إلى ذرات غازية فقط ، وبعدها تمتص تلك الذرات الشعاع الساقط عليها من مصدر إضاءة ، وبذلك لا تحتاج هذه العملية إلى درجات حرارة عالية للغاية ، كما هو الحال في الانبعاث الذري.

مطيافية الأمتصاص الذري اللهبي (FAAS)
Flame Atomic Absorption Spectroscopy

في هذه التقنية ، يتم استخدام مصدر حراري كاف (إما لهب بأنواعه (continuous atomizer) ، أو مصدر تسخين كهربي ((discrete atomizer) لتحويل العينة التي يتم وضعها داخل المصدر الحراري إلى ذرات. وعند سقوط شعاع ضوئي من مصدر إضاءة ذي طول موجي مناسب على ، فإن ذرات العنصر المطلوب تمتص جزءاً من ذلك الشعاع ، يتناسب مع تركيز تلك الذرات في العينة.

مكونات جهاز الأمتصاص الذري اللهبي



المصباح الكاثودي المفرغ Hallow cathode lamp

هو المصدر الضوئي للضوء الممتص .يتكون من انبوبة زجاجية مغلقة ومجهزة بنافذة مصنوعة من الكوارتز لتسمح بمرور الأشعة فوق البنفسجية , يحتوي على غاز خامل مثل الأركون وقطبين تستخدم بينهنا فولتية عالية . يكون الكاثود اسطوانيا مصنوع من الفلز المراد تقديره بينما يكون الأنود سلكا من التنجستن.

عند التشغيل تستخدم بينهما فولتية عالية وينتج عن هذا تيار يعمل على تاين الغاز الخامل ويعطي ايونات موجبة تضرب الكاثود السالب تسبب لفظ الكاثود لبعض ذرات الفلز ويصبح على شكل بخار ثم يتهيج الفلز المتبخر الى المدارات الألكترونية وعند عودتها الى الحالة المستقرة تبعث اشعة كهرومغناطيسية في المنطقة المرئية او فوق البنفسجية. تمر هذه الخطوط خلال اللهب ثم الى مفرق الطول الموجي ثم الى المكشاف وهو (مكشاف المضاعف الضوئي) ومن ثم الى المسجل حيث يتم قراءة الأشارة وتكبيرها.

تقديم العينة للتحليل

بداية لا بد من الإشارة إلى أن العينات عادة ما تحتوي على مركبات لا ذرات ، وبالتالي فلا بد من وضع العينة داخل المصدر الحراري القادر على تحويلها إلى ذرات ، حيث يعتمد تقديم العينة للتحليل (من خلال مصدر الحرارة المناسب) على شكل العينة (سائل أم صلب أم غاز). كما أن علينا أن نتذكر أن وضع العينة داخل مصدر الحرارة إما أن تتم بشكل مستمر (وفي هذه الحالة يسمى مصدر الحرارة continuous atomizer) ، أو أن توضع مرة واحدة داخل مصدر الحرارة (وفي هذه الحالة يسمى مصدر الحرارة discrete atomizer). وسنتحدث أدناه عن آليات تقديم كل شكل من أشكال العينات داخل المصدر الحراري ليتم تحليلها:

i. **العينات في المحاليل (السائلة)**

هناك عدة طرق لتقديم العينات السائلة في أجهزة الطيف الذري ، ويعتمد ذلك على المصدر الحراري المستخدم ، فإذا كان المصدر الحراري يتطلب تقديماً مستمراً للعينة (contiuous atomizer مثل ال flame or plasma) ، فإن من أهم طرق تقديم العينة السائلة للتحليل في مثل هذه الحالات أن يتم تحويلها إلى رذاذ يتكون من قطيرات صغيرة جداً (mist or spray) ، وذلك باستخدام أداة تسمى nebulizer. وهناك نوعان أساسيان من ال nebulizers ، أحدهما ال nebulizer الغازي والثاني يستخدم الموجات فوق الصوتية (ultrasonic).

أنواع اللهب

تختلف أنواع اللهب باختلاف نوع الوقود المستخدم ، وطبيعة المؤكسد. كما تختلف درجة حرارة اللهب وكمية استهلاك الوقود باختلاف نوعه ، ومن أشهر أنواع اللهب ما يلي:

Types of Flames (Fuel/Oxidant)	Temperature °C	Velocity (cm/sec)
methane/air	1700 - 1900	39 - 43
methane/oxygen	2700 - 2800	370 - 390
hydrogen/air	2000 - 2100	300 - 440
acetylene/air	2100 - 2400	158 - 266
acetylene/oxygen	3050 - 3150	1100 - 2480
acetylene/NO	2600 - 2800	285

ومن الملاحظ من هذا الجدول أن درجة الحرارة تزداد بشكل ملحوظ عند استخدام الأكسجين كمؤكسد ، كما أن كمية الوقود اللازمة للحصول على لهب جيد تزداد بشكل كبير عند استخدام الأكسجين مع الوقود. ومن الجدير بالذكر أن اللهب الذي يستخدم الأستيلين كوقود والهواء كمؤكسد يعتبر من أكثر أنواع اللهب شيوعاً واستخداماً في دراسة طيف الامتصاص الذري القائم على استخدام اللهب كمصدر حراري. وفي حالة الحاجة إلى استخدام لهب أكثر حرارة فإنه يمكن استخدام الأستيلين وأكسيد النتروجين ، بينما عادة لا يستخدم الأكسجين كمؤكسد ، بالرغم من أن الحرارة التي يمكن الحصول عليها باستخدامه أعلى من تلك التي نحصل عليها من استخدام الهواء الجوي.

تركيب اللهب

درجة الحرارة داخل اللهب ليست متجانسة تماماً ، بل تختلف باختلاف بعد المسافة عن قمة الجسم المعدني للموقد ، وكذلك مدى قرب أو بُعد النقطة التي نقيس الحرارة عندها من طرف اللهب. ومن الممكن تمييز ثلاثة مناطق داخل اللهب هي:

1. **منطقة الاحتراق الأولي (primary combustion zone)**

وهي المنطقة القريبة من رأس الموقد ، وفيها تكون كمية الأكسجين قليلة ، وتكون الحرارة في هذه المنطقة منخفضة نسبياً في العادة ، كما أنها تتميز بكميات وافرة من الإشعاعات الجزيئية ($C-H$, CH_x, etc) وتتميز عن غيرها بلونها الأزرق (الناتج عن الإشعاع الجزيئي).

2. **منطقة الاحتراق الثانوي (secondary combustion layer)**

وهي المنطقة التي أبعد ما تكون عن رأس الموقد ، حيث يتلاصق اللهب مع الهواء الجوي المحيط به. وتتميز هذه المنطقة بوفرة من الأكسجين (أي تتكون فيها أكاسيد الذرات) ، كما تتميز بإعادة تكوين المركبات الجزيئية نتيجة للتفاعل بين الذرات المختلفة (أو الأكاسيد عبر التفاعل مع الأكسجين في الهواء الجوي) ، كما أن حرارة هذه المنطقة ليست عالية ، إذ إنها تقع على الأطراف الخارجية للهب.

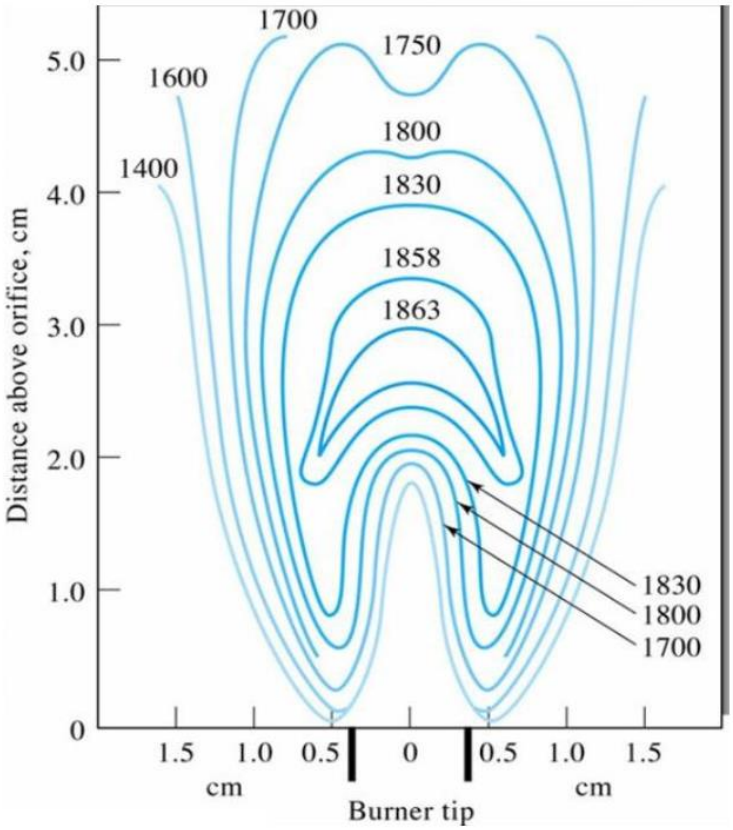
3. **المنطقة الوسطى بين المنطقتين (interzonal region)**

وهي المنطقة الأعلى في درجات الحرارة ، وفيها يتم تحليل معظم العناصر ، وتتميز بأكبر عدد من الذرات.

ومن ذلك نخلص إلى أن المنطقة الوسطى هي الأنسب في عملية التحليل ، إذ أن عدد الذرات ، وبالتالي الحساسية ، تكون أكبر ما يمكن ، لكن للأسف فإن مكان مرور الشعاع بالنسبة لرأس الموقد يجب أن يتم تحديده باعتبار خصائص العنصر ذاته ، وليس فقط درجة حرارة اللهب ، ومن الممكن النظر إلى الشكل التالي لتوضيح المسألة:

من هذا الشكل يتضح أن عنصراً مثل الكروم ، من الأفضل تعيينه بالقرب من رأس الموقد ، أي في المنطقة الفقيرة بالأكسجين ، ذلك لأن الكروم (ومثله الألمنيوم والتيتانيوم واللنثانوم والتنجستن)

يكون الأكاسيد بسهولة ، وهي أكاسيد لا تتكسر عند درجة حرارة اللهب (refractory oxides) ، وحيث أن كمية الأكسجين تزداد كلما ابتعدنا عن رأس الموقد ، فإنه من الأفضل أن يتم تقدير الكروم وأمثاله بالقرب من رأس الموقد ، حيث كمية الأكسجين قليلة جداً (نظراً لأن كمية الوقود كبيرة للغاية في هذه المنطقة).



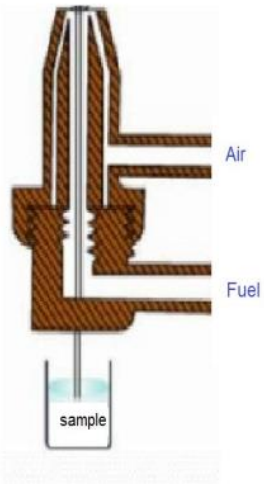
أما الفضة والذهب والبلاتين والمعادن الخاملة عموماً ، والتي لا تكون الأكاسيد بسهولة ، فمن الأفضل تقديرها بعيداً عن رأس الموقد حيث الحرارة العالية ، إذ كلما ابتعدنا عن رأس الموقد كلما ازدادت درجة الحرارة ، وبالتالي تحويل العينة إلى ذرات ، لكن بالطبع في المنطقة التي تتميز بأعلى درجة حرارة ، وبالتأكيد ليس قريباً من أطراف اللهب.

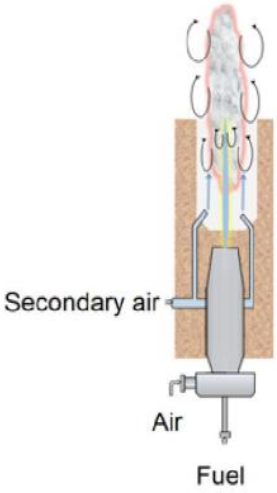
أما بعض العناصر مثل المغنسيوم والكالسيوم وما شابههما ، فيجب اختيار موضع الشعاع بعناية ، إذ إن الابتعاد قليلاً قليلاً عن رأس الموقد يؤدي إلى تحسن في الحساسية نظراً لزيادة تكون الذرات (بسبب الزيادة في درجة الحرارة) ، لكن عندما نصل إلى المسافة التي يكون عندها الأكسجين متوفراً بما يكفي لتكوين الأكاسيد ، فإن الامتصاص يبدأ بالنقص ، نظراً لتحول جزء من الذرات إلى الأكاسيد الجزيئية.

أنواع المواقد

1. موقد الانسياب المضطرب (turbulent flow burner)

ويسمى أيضا موقد الاحتراق الكلي (total combustion burner) ، وهو أشبه ما يكون بلهب بنزن (Bunsen burner) الشهير ، الذي يستخدم في معامل الكيمياء بكثرة. ويتميز ببساطته الشديدة ، حيث يوجد به فتحة لدخول الوقود ، وأخرى للهواء ، وثالثة للهواء أو الوقود المساعد:





ومن خصائصه:

a) بسيط وعمره طويل ، وعادة لا يحتاج إلى صيانة

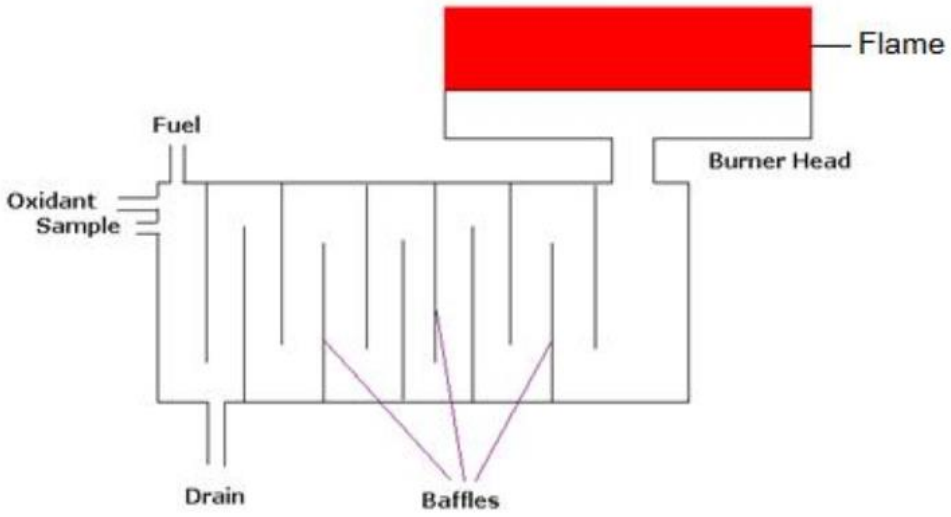
b) مسار الشعاع داخله قصير ، مما يجعل الحساسية أقل

c) اختلاط الوقود والهواء وقطيرات العينة ليس متجانساً ، مما يجعل الإشارة متذبذبة

d) قطرات العينة ليست متجانسة ، مما يؤدي إلى اضطراب اللهب ، وبالتالي الإشارة

2. موقد الخلط الأولي (premix burner)

ويسمى أيضاً موقد الانسياب المنتظم (laminar flow burner) ، حيث يتم ضخ الوقود والمؤكسد والعينة ، كل من الفتحة الخاصة به ، وبالمعدل المطلوب ، وذلك عبر الموقد الذي يتميز بوجود مسار طويل نسبياً ، تتخلله حواجز (baffles) تسمح لتلك المكونات بالاختلاط المتجانس ، ويتم التخلص من قطرات العينة الكبيرة التي لا يتمكن الخليط من حملها. ويبين الشكل التالي رسماً توضيحياً لجسم الموقد:



ومن خصائصه:

a) مسار الشعاع عبر اللهب طويل ، مما يجعل الحساسية أكبر من تلك التي نحصل عليها من موقد الانسياب المضطرب

b) اختلاط الوقود والهواء وقطرات العينة يتم بدرجة عالية من االتجانس ، مما يجعل الإشارة ثابتة

c) قطرات العينة متجانسة ومتساوية في الحجم تقريباً ، مما يؤدي إلى ثبات اللهب ، وبالتالي درجة الحرارة ، والإشارة

d) في حالة نقص الأكسجين أو الوقود ، ليس من الممكن أن يدخل اللهب إلى داخل جسم الموقد ، لأن الخليط خارج جسم الموقد وداخله غير مختلف ، وبذلك ليس هناك خطر حدوث انفجار (flash back)