## الأمتصاص الذري غير اللهبي (FAAS)

## Flameless Atomic Absorption Spectroscopy

في هذه التقنية يتم تحويل العنصر الى الحالة الذرية بطرق أخرى غير اللهب ، مثل:- استخدام الأفران الكهربية مثل الفرن الكرافيتي Graphite furnace حيث تسمى بالتذرية الكهروحرارية أو الاعتماد على بعض التفاعلات الكيماوية مثل توليد هيدريدات الغازات المتطايرة volatile gaseous hydrides لبعض العناصر مثل الزرنيخ ، والسيلينيوم ، والأنتيمون ، والقصدير عن طريق اضافة مادة مختزلة وتسمى طريقة توليد الهيدريد Hydride Generation method ، أو على بعض الخصائص الكيمائية مثل ظاهرة التسامي لتقدير بعض العناصر مثل الزئبق والتي يتحول فيها العنصر الى بخار بدون تسخين سواء باللهب أو بالأفران الكهربية وتسمى التذرية الباردة.

### ا. التذرية الكهروحرارية Electro-thermal automization

تتم هذه التقنية باستخدام الفرن الكرافيتي الذي يتكون من اسطوانة مفرغة من الكرافيت تكون بشكل مواجه لشعاع الضوء المار خلاله طوليا. أول من صنع فرن الكرافيت هو King عام 1908 بدرجة حرارة 3000C° في جو من الهيدروجين واستخدم لدراسة عناصر Ha , Ca, Fe, Cu, Hg , Cs ,W.

يتم ادخال العينة (تصل الى 100 مايكرولتر)الى الأنبوبة من خلال فتحة صغيرة حفرت عرضيا في جانب انبوبة الكرافيت وبعد حقن العينة تسخن الأنبوبة على عدة مراحل بأمرار تيار كهربائي على ثلاث مراحل:

1. تسخن الأنبوبة الى حدود 125C° لمدة 30 ثانية لغرض تبخر الماء.
2. تسخن الأنبوبة الى درجة حرارة 1000C° لمدة 60 ثانية لغرض تكسير المادة العضوية الموجودة في العينة.
3. تسخن الأنبوبة الى درجة حرارة 2700C° لمدة 10ثانية لتذرية المادة المطلوب تحليلها. هذه الخطوة تنتج غيمة من ذرات المادة المطلوب تحليلها.

الميزة الأساسية لتقنية فرن الكرافيت على تقنية اللهب الأعتيادي هي انخفاض حدود الكشف التقديرية وكذلك استخدام كميات قليلة جدا من العينة.

## 2. استخدام طريقة توليد الهيدريد Hydride Generation method

وهي طريقة قديمة تستخدم في جهاز الامتصاص الذري للعناصر لأخذ عينة كبيرة وفصل هيدريدات الغازات المتطايرة volatile gaseous hydrides لبعض العناصر ، مثل:- الزرنيخ arsenic ، والسيلينيوم selenium ، والأنتيمون antimony ، والقصدير tin ، وهنا يتم اضافة مادة مختزلة reducing agent مثل مادة بوروهيدريد borohydride أو مادة ليثيوم – ألومنيوم هيدريد lithium aluminium hydride الى حجم كبير من العينة وحمل الهيدريد المتطاير volatile hydried الى رأس الموقد burner head في وحدة الامتصاص الذري للعناصر وتلك العملية تسمى توليد الهيدريد hydried generation ويسمى الجزء الذي يجرى فيه هذا التفاعل الكيماوي مولد الهيدريد Hydride generator .

لا تستخدم هذه الطريقة لكل العناصر لأنه ليس كل العناصر يمكن تحويلها الى هيدريدات.

## 3. استخدام طريقة البخار البارد (التذرية الباردة) Cold vapor method

وهي طريقة كيماوية تستخدم في تقدير عنصر الزئبق ، حيث يصعب تقديره في الأمتصاص الذري اللهبي كما يصعب تقديره بتقنية الفرن الكرافيتي وهي تعتمد على ظاهرة التسامي لهذا العنصر حيث يتحول فيها الزئبق من الصورة الصلبة الى البخارية مباشرة. وفيها يتم عزل بخار الزئبق الذري من محاليل العينة المائية. فيستخدم كلوريد القصديروز stannous chloride كمادة مختزلة لتحرير الزئبق من المحلول كما يستخدم غاز الأرجون أو الهواء لغسل البخار الذري وامتصاصه خلال خلية من الكوارتز محمولة mounted على رأس الموقد burner head في جهاز الامتصاص الذري.

تستخدم التذرية الباردة لتقدير الزئبق فقط لان الضغط البخاري للزئبق عال قر يب من الضغط الجوي و يتبخر بسرعه و يكون سام وبخاره لا يتاكسد في الهواء وا يضا يجب ان يتم استعمال جهازمحكم جدا لكون هذا الغاز سام جداً.

**التداخلات المحتملة في طيف الامتصاص الذري**

هناك فئتان من التداخلات المحتملة في طيف الامتصاص الذري ، الأولى منشأها طيفي ، أما الأخرى فمنشأها كيميائي ، ومن الممكن تقسيم كل فئة إلى ثلاثة أنواع:

**أولاً: التداخلات الطيفية**

1. **تداخل بين الخطوط الذرية (spectral line interference)**

وهو تداخل ينشأ نتيجة لوجود خطوط لعناصر من العينة ومكوناتها تتداخل مع خط العنصر المراد قياسه (لها نفس الطول الموجي ، أو أن ال monochromator لا يستطيع فصل خط العنصر المراد قياسه من بينها). وهذا النوع من التداخل قد يحدث عند درجات حرارة عالية (بسبب اتساع الخطوط ، إضافة إلى زيادة عددها) ، لكنه لحسن الحظ قليل الحدوث (أو حتى نادر الحدوث) ، ببساطة لأن اتساع خط الطيف الذري لا يتعدى جزءاً بسيطاً من الانجستروم. ويبين الجدول التالي بعض العناصر التي قد يحدث بينها تداخلات في الطيف الخطي ، نظراً لتقارب الخطوط الناتجة عنها.

| Measured Element | Analytical Line (nm) | Coexisting Element | Absorption Line (nm) |
|---|---|---|---|
| Al | 309.28 | Mg | 309.30 |
| As | 193.76 | Fe | 193.73 |
| Ca | 422.67 | Fe | 422.64 |
| Cd | 228.80 | Ni | 228.84 |
| Cu | 324.75 | Fe | 324.73 |
| Ga | 294.36 | Ni | 294.39 |
| Mg | 285.21 | Fe | 285.18 |

### 3. التشتت (scattering)

عندما لا تكون حرارة اللهب كافية لتحويل كافة مكونات ال matrix إلى ذرات ، فإن وجود جسيمات صلبة في طريق الشعاع تؤدي إلى تشتت الشعاع ، مما ينشأ عنه خطأ (عادة إيجابي) في قراءة قيمة الامتصاص. وتزداد هذه المشكلة اهمية عندما يكون حجم الجزيئات أكبر من الطول الموجي للامتصاص ، وأيضاً في حالة وجود بعض العناصر التي تكون أكاسيد لا تتكسر (refractory) بسهولة في حرارة اللهب العادية ، مثل ال Ti, Zr, and W ، وبذلك تكون القراءة عادة عرضة للخطأ. ومن الممكن أيضاً أن نتوقع أنه في غياب كميات وفيرة من الأكسجين في اللهب ، فإن تكون جسيمات من الكربون غير المحترق يؤدي ايضاً إلى حدوث تشتت واضح. لكن تبين أيضاً أن ضبط مكونات اللهب ، واستخدام blank experiment من الممكن عادة أن يتغلب على هذه المشكلة.

**ثانياً: التداخلات الكيميائية**

ونعني بالتداخلات الكيميائية تلك التداخلات التي من الممكن عزوها إلى عمليات كيميائية ، وهي أيضاً ثلاثة أنواع:

**a) تكون مركبات قليلة التطاير (formation of compounds of low volatility)**

من الممكن – بحسب طبيعة العنصر المراد تقديره ومكونات العينة – أن تتفاعل بعض مكونات العينة مع العنصر المراد تقديره لتكوين مركبات قليلة التطاير ، مما يجعل تفكك تلك المركبات إلى ذرات مستحيلاً عند درجات الحرارة المستخدمة. فمثلاً في تحليل الكالسيوم ، إذا كانت العينة تحتوي على فوسفات أو كبريتات ، فإن الكالسيوم يتفاعل معها مكوناً $Ca_3(PO_4)_2$ and $CaSO_4$ وهي مركبات لا تتحول إلى غازات عند درجة حرارة الألمنيوم ، ذلك لأنه من المعروف أن الألمنيوم يكون سبيكة ثابتة مع المغنسيوم. من أجل ذلك ، فإنه في مثل هذه الأحوال وما يشابهها ، لا بد من التغلب على هذه المشكلة ، ويتم ذلك باستخدام أحد حلين:

1. **استخدام عامل محرر (releasing agent)**

وهو عبارة عن كاتيون (cation) له قدرة أكبر على التفاعل مع الفوسفات أو الكبريتات (مثلاً كما في حالتنا الأولى) مثل ال lanthanum or strontium وبذلك لا يتمكن الكالسيوم من التفاعل مع تلك الأنيونات ، أو بالأحرى فإن إضافة ال lanthanum or strontium قد حرر الكالسيوم ولم يعد قادراً على التفاعل مع الفوسفات والكبريتات. وبنفس الطريقة ، فقد تبين أن إضافة ال lanthanum or strontium أيضاً إلى المحلول الذي يحتوي على المغنسيوم والألمنيوم يقوم بتحرير المغنسيوم ، لأن الألمنيوم يفضل التفاعل مع ال lanthanum or strontium أكثر من التفاعل مع المغنسيوم. ويسمى ال lanthanum or strontium بالعامل المحرر (releasing agent).

2. **استخدام عامل واقي (protective agent)**

والعوامل الواقية عادة هي عبارة عن ligands تتفاعل مع العناصر المراد تحليلها بأفضلية كبيرة ، مكونة مركبات من السهل أن تتحول إلى مركبات غازية (متطايرة) ، يمكن بعدها أن تتحول إلى ذرات في حرارة اللهب أو الفرن الجرافيتي. ومن أمثلتها ال EDTA ، حيث من الممكن مثلاً إضافة ال EDTA إلى محلول الكالسيوم المحتوي على الفوسفات أو الكبريتات ، فتتفاعل ال EDTA مع الكالسيوم وتحميه من التفاعل مع الفوسفات أو الكريتات ، وبالتالي تمنعه من تكوين مركبات غير متطايرة. أما مركب ال CaEDTA فهو متطاير ويتكسر بسهولة ويتحول إلى ذرات. وبنفس الطريقة ، عند إضافة EDTA إلى المحلول الذي يحتوي على المغنسيوم والألمنيوم ، فإن كلاً من المغنسيوم والألمنيوم يكون مركباً ثابتاً كيميائياً (غير ثابت حرارياً) مع ال EDTA. وبالتالى من الممكن القول أن ال EDTA قدمت الحماية والوقاية للعنصر المراد تحليله عبر تكوين مركب متطاير معه ، أي أن ال EDTA تعتبر عاملاً واقياً (protective agent).

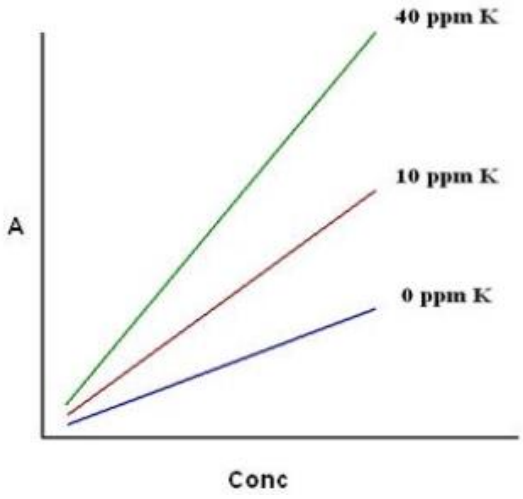
c) **التأين في اللهب (ionization in flames)**

عند درجات الحرارة العالية ، وحتى المتوسطة ، لا شك أن نسبة معينة من الذرات تتأين ، ويزيد التأين بزيادة درجة الحرارة:

$$M \leftrightarrows M^{+} + e^{-}$$

وبديهي أن تلك التأينات تقلل عدد الذرات ، وبالتالي فإنها تقلل الامتصاص. وقد لوحظ أيضاً أن إضافة عنصر سهل التأين يزيد من عدد الذرات ، وكأنه أيضاً يعكس الاتزان ، حيث تتصرف الالكترونات وكأنها أيونات مشتركة.

وفي الشكل أدناه ، من الممكن ملاحظة كيف يزيد امتصاص عنصر ما له تركيز ثابت كلما زاد تركيز البوتاسيوم المضاف إلى العينة ، حيث يتأين البوتاسيوم بسهولة ليعطي فيضاً من الالكترونات ، التي تمنع العنصر المراد تحليله من التأين ، أو على الأقل تحد من تأينه.

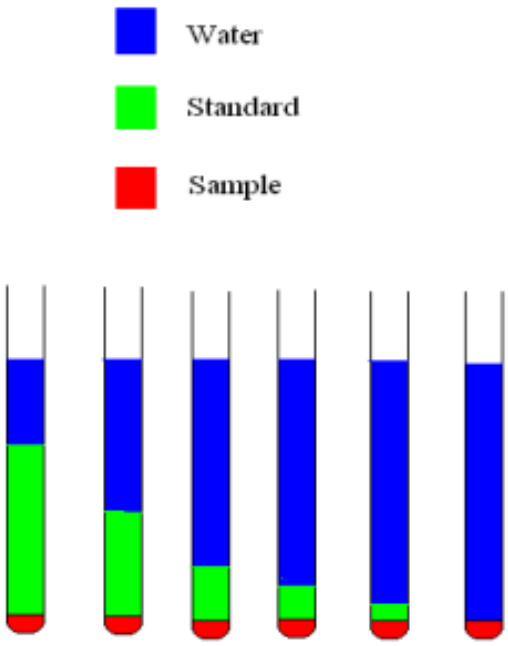



**طريقة المحلول القياسي المضاف (method of standard addition)**

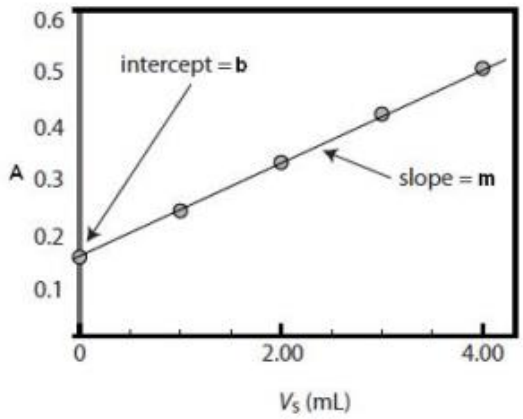
كما ذكرنا سابقاً ، فإنه قد يكون هناك تفاوت في لزوجة العينة (بحسب طبيعتها ومصدرها وتركيزها والمذيب المستخدم) ، وبين لزوجة المحاليل القياسية المستخدمة لبناء منحنى المدى الخطي (calibration curve). وبديهي أن معدل ضخ العينة (في هذه الحالة) سيختلف عن معدل ضخ المحاليل القياسية المختلفة ، مما يعني عدم صحة استخدام منحنى المدى الخطي لتقدير العنصر المراد. كما أن وجود مواد مختلفة في العينة (matrix) قد يؤثر على الإشارة التي يتم الحصول عليها ، خاصة وأن المحاليل القياسية يتم تحضيرها عادة في الماء المقطر. ومن هنا كان لا بد من التغلب على تلك المشاكل ، للحصول على قراءات صحيحة.

إن ال method of standard addition تعتبر من أهم التقنيات التي من الممكن استخدامها للتغلب على مشكلتي ال matrix واختلاف اللزوجة ، وتقوم الطريقة ببساطة على ما يلي:

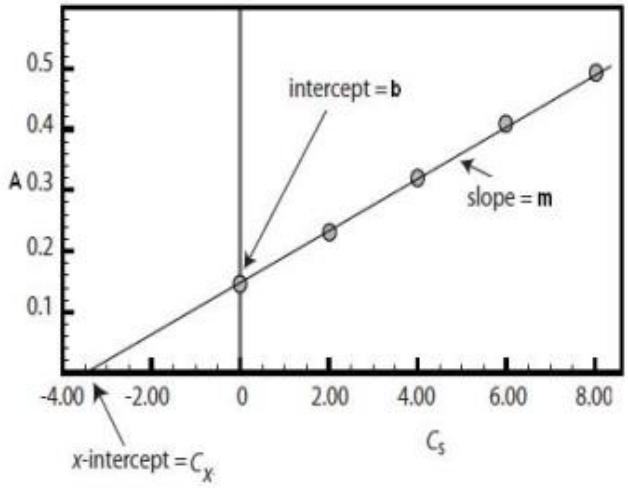
1. إضافة نفس الكمية من العينة لعدة أنابيب (أو flasks)
2. إضافة كميات متزايدة من المحلول القياسي (تبدأ من صفر) إلى الأنابيب (أو flasks)
3. إكمال الأنابيب (أو flasks) إلى نفس الحجم باستخدام المذيب (أو المحلول المُعَدِل) المناسب




ويمكن رسم حجم المحلول القياسي المضاف لكل أنبوبة أو flask مع الامتصاص ، لنحصل على منحنى المدى الخطي ، بحيث يكون الميل هو m والقاطع b ، كما في الرسم:

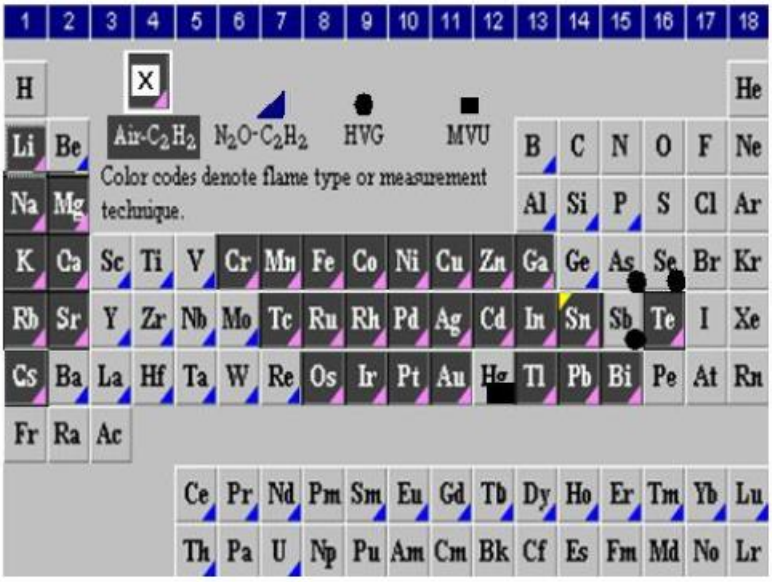


ومن الممكن رسم تركيزات المحاليل القياسية في الأنابيب المختلفة مع الامتصاص ، لنحصل أيضاً على خط مستقيم يقطع المحور الصادي ويمتد ليقطع المحور السيني في الجزء السالب ، ليعطي $C_x$ مباشرة:




**أولاً: خصائص أداء أجهزة الطيف الذري القائمة على استخدام اللهب (FAAS)**

1. التحليل سريع ، حيث تستغرق عملية القياس أقل من 15 ثانية
2. دقة عالية جداً ، حيث لا يتجاوز عدم التأكد 1% في معظم الأحيان
3. مدى واسع من التركيزات التي يمكن قياسها على نفس منحنى المدى الخطي ( wide dynamic range)
4. عادة ، يمكن التحكم بنسبة الوقود أو المؤكسد ، أو إضافة بعض المعدلات (modifiers) ، أو مثبطات التأين ، وغيرها ، حيث يعتبر ذلك كافياً للتغلب على معظم التداخلات
5. لا يحتاج استخدام الجهاز إلى تدريب وخبرة عالية



**ثانياً: خصائص أداء أجهزة الطيف الذري القائمة على استخدام الفرن الجرافيتي (GFAAS)**

1. التحليل يستغرق وقتاً طويلاً نسبياً ، حيث تستغرق عملية القياس عدة دقائق
2. دقة متواضعة ، حيث أن عدم التأكد قد يصل إلى 10% ، أو يزيد
3. مدى قليل من التركيزات التي يمكن قياسها على نفس منحنى المدى الخطي ( narrow dynamic range). والجدول التالي يقارن بين نوعي الأجهزة في هذا الجانب:
4. عادة ، يكون التحليل عرضة للتداخلات الطيفية من المركبات الجزيئية الغازية الناشئة عن تفاعلات النتروجين أوالأرجون أو أحد مكونات العينة مع الجرافيت ، عند درجات الحرارة العالية اللازمة للتحليل. وبالتالي لا بد لتلك الأجهزة من طريقة لتصحيح ال background الناشئ عن الامتصاص الجزيئي ، مما يجعل الجهاز أكثر كلفة
5. الفرن الجرافيتي غير ثابت لفترة طويلة ويحتاج إلى تغيير كل فترة أو بعد عدد معين من التجارب (تعتمد على درجات الحرارة المستخدمة ، والتأكد من ضخ كميات وفيرة من الغاز الخامل)
6. يحتاج إلى تدريب وخبرة عالية لتقليل نسبة عدم التأكد
7. يستهلك التحليل كمية قليلة جداً من العينة (قد تصل إلى اقل من 1µL)
8. الحساسية عالية جداً نسبياً (تقيس في الجزء من بليون (ppb) ، أي في مدى ال ng/mL). ومن الجدير بالذكر أن زيادة الحساسية ربما يمكن عزوها إلى أن فترة مكوث الذرات في الفرن الجرافيتي طويلة نسبياً ، وقد تصل إلى ثانية.