

الفصل الخامس / المطيافية الذرية

إن الطيف الذري يعتمد على إثارة الذرات Excitation ونقلها من الحالة المستقرة الى الحالة المثارة

ورجوعها الى الحالة المستقرة Dexitation وينتج عن ذلك ثلاث ظواهر هي :

● الامتصاص الذري (AA) Atomic Absorption .

● الانبعاث الذري (AE) Atomic Emission .

● التفلور الذري (AF) Atomic Fluorescence .

مطيافية الامتصاص الذري Atomic Absorption Spectroscopy

: (AAS)

إن المبدأ الأساسي لمطيافية الامتصاص الذري يتلخص بتحويل العنصر المراد تقديره الى ذرات طليقة متعادلة الشحنة ومن ثم أمرار شعاع رنين ذلك الفلز من خلال الغيمة الذرية المتكونه مما يؤدي الى امتصاص جزء من شدة أو قوة شعاع الرنين وان ذلك يتناسب طرديا مع عدد الذرات المتكونه. تصنف طرق الامتصاص الذري نسبة الى الطريقة التي يتم فيها تحويل العنصر في النموذج المراد تحليله الى ذرات atomization الى ما يأتي :

1. Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS).
2. Flameless Atomic Absorption Spectrometry (non-FAAS).
 - Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GF-AAS) or Electrothermal ...
 - Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry (CV-AAS).

شعاع الرنين Resonance Line :

هو شعاع ذو طول موجي محدد يظهر عند امتصاص الطاقة من قبل الكترولون الذرة الطليقة المتعادلة وانتقاله من مستوى الطاقة المستقر Ground State الى مستوى الطاقة المثارة Excited State ومن ثم رجوعه الى المستوى المستقر ، حيث يمتلك كل عنصر اشعاعا رئيسيا ذو شدة او حساسية اعلى من الاشعاعات الرنينية الثانوية.

المكونات الاساسية لجهاز الامتصاص الذري :

1. مصدر شعاع الرنين للعنصر المراد تحليله .
2. نظام ادخال النموذج المراد تحليله (الترديد) Nebulization .
3. نظام لتحويل العنصر المراد تحليله الى ذرات حرة طليقة (نظام تذرية) Atomizer .
4. موحد لون Monochromator .
5. مكشاف Detectors .
6. نظام لأخراج النتائج .

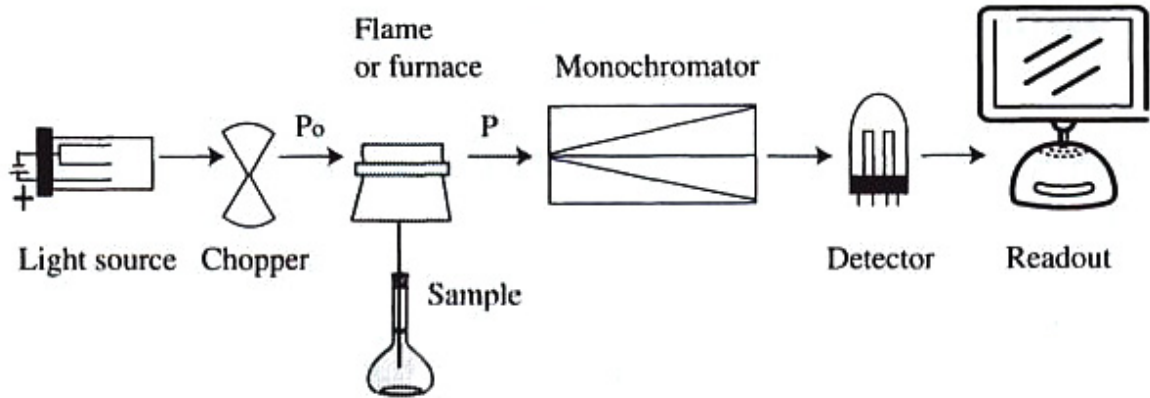
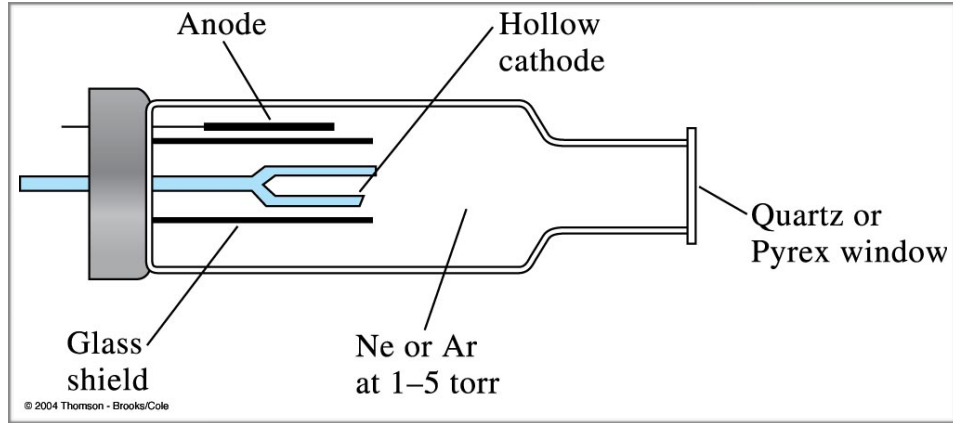


Figure 9.3 Instrument components for a single-beam atomic absorption spectrometer

وفي ما يلي شرح مفصل لهذه الاجزاء :

أولاً : مصدر شعاع الرنين :

1. مصباح الكاثود المجوف (H.C.L) : Hollow Cathode Lamp

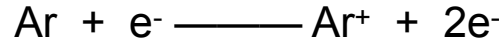


يستخدم مصباح الكاثود المجوف بصورة واسعة كمصدر للاشعاع في تقنية الامتصاص الذري ، يتكون الـ H.C.L من تركيب زجاجي اسطواني الشكل يحتوي على قطبين هما الكاثود والانود ، يصنع الكاثود بشكل اسطواني من نفس العنصر المراد تحليله analyte ويكون ذو قطر يتراوح بين 3-5mm ، بينما يصنع الانود من التنكستن أو النيكل أو التانتالوم أو الزركونيوم. يتم تفريغ التركيب الزجاجي من الهواء ثم يملأ بغاز خامل والذي يكون الأركون عادةً أو النيون ويكون هذا الغاز تحت ضغط 1-5 torr ، ان اختيار الغاز الخامل يعتمد على العديد من العوامل من اهمها :

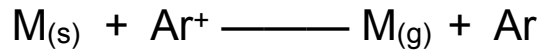
1. عدم تداخل طيف الانبعاث للغاز الخامل مع خط الرنين للعنصر المراد تحليله .
2. يجب ان يكون جهد التاين للغاز الخامل معروف مسبقاً لغرض اختياره ليلائم العنصر تحت الدراسة ، فمثلاً يكون جهد التاين لغاز الاركون اكبر من جهد التاين لغاز النيون لذلك يستخدم الاركون في صناعة المصادر للعناصر ذات الجهد التاين العالي .

يتضمن عمل مصابيح الكاثود المجوفه الخطوات الرئيسية التالية :

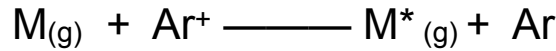
1. أمرار فرق جهد عالي بين القطبين يبلغ (300-600)V مما يؤدي لتولد تيار بحدود (4-100)mA ونيجة لذلك يحدث تفريغ كهربائي تخرج بموجبه الالكترونات بطاقة عالية من سطح الكاثود وتصطدم بشده مع ذرات الغاز الخامل وتأيينه حسب المعادلة التالية :



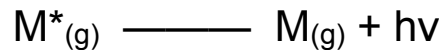
2. تتجه الأيونات الموجبة المتولدة من الغاز الخامل نحو الكاثود وعند اصطدامها بسطح الفلز تحدث عملية الـ sputtering وهي عملية تكون ذرات الفلز بشكل بخار كما في المعادلة التالية :



3. تصطدم ذرات الفلز الغازية بعد تكونها مع ايونات غاز الأركون الموجبة ذات الطاقه العاليه مما يؤدي الى تهيجها الى المدارات الالكترونية العاليه excitet state حسب المعادلة التالية :



4. تعود ذرات العنصر المثارة الى الحالة المستقرة وتبعث الطيف او الخط الرنيني الخاص بالعنصر والذي يكون عباره عن شعاع كهرومغناطيسي في المنطقه المرئية وفوق البنفسجية ، حسب المعادلة التالية :



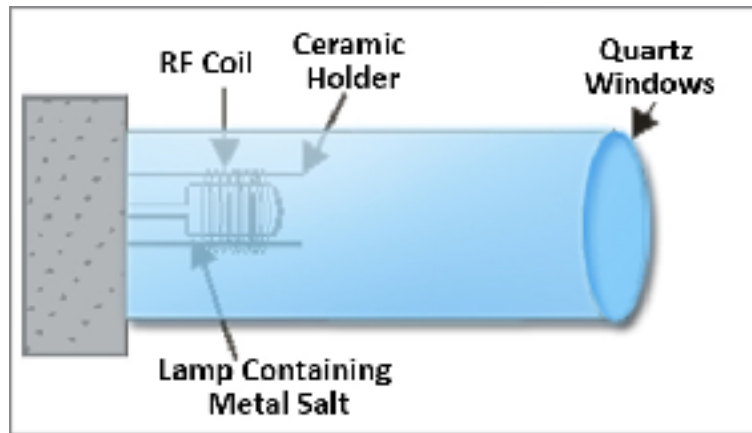
يمر الخط الطيفي الصادر من مصباح الكاثود المجوف خلال ذرات النموذج المراد تحليله والمتولده بفعل اللهب او الفرن الكرافيتي عندها تمتص هذه الذرات شعاع الرنين ولا تمتص بقية الخطوط الاخرى (الاقل شدة) وذلك لان شعاع الرنين يمتلك المقدار الصحيح من الطاقة المكافئ لعملية الانتقالات الالكترونية للفلز قيد الدراسة بعدها يمر الشعاع الممتص الى موحد اللون الذي يقوم بعزل اي طول موجي غريب او عرضي ينتج من اللهب او الفرن الكرافيتي واخيراً يمر الى

الكاشف Photomultiplier tube detector ويتم تكبير القراءة المكشوفة ثم تقرأ وتسجل ويتم تفسيرها .

إن صلاحية او عمر (Lifetime) لـ H.C.L تعتمد بصورة كبيرة على مدى استهلاك الغاز الخامل وعلى مدى نقاوة العنصر الذي يصنع منه الكاثود ، ويجب ان تصنع هذه المصابيح من العناصر وهي بأعلى ما يمكن من النقاوة لغرض الحصول على طيف أنبعاث واضح Pure Emission Spectrum .

تحتوي الانواع الحديثة من المصابيح المجوفة في تصاميمها على صفيحة من السيراميك Ceramic Plates التي تعمل كحاجز يمنع خسارة الطاقة ولزيادة شدة خط الرنين المنبعث من العنصر وتقليل التشتت Broadening.

2. المصباح عديم الاقطاب (EDL) Electrode Discharge Lamp :



يتكون هذا المصدر من تركيب اسطواني مصنوع من الكوارتز يحتوي بداخله على العنصر قيد الدراسة او على أحد املاحه وكذلك تحتوي على غاز خامل تحت ضغط واطئ ويوجد على جانبي هذه الاسطوانة جدران صغيرة من السيراميك وتحفظ هذه المكونات بغلاف زجاجي خارجي .

يتم اثاره العنصر من خلال امرار تيار كهربائي بملف ذو تردد راديوي Radiofrequency Coil الذي يحيط بالاسطوانه الحاويه على العنصر حيث يتسبب ذلك بأثارة الغاز الخامل واصطدامه بذرات العنصر مما يجعلها تسخن وتنتقل الى الحالة المثارة وعند رجوعها الى الحالة المستقرة تعطي طيف الرنين المميز لذلك العنصر.

يفضل استخدام الـ EDL للعناصر ذات الاشعاعات الرنينية الضعيفة مثل :

Sb , As , Bi , Cd , Cs , Pb , Hg , K , Rb , Sn , Te

تمتاز هذه المصادر بحد كشف اوطأ وعمر اطول مقارنة بـ H.C.L ولكنها اغلى ثمناً ونادرة الاستخدام .

ثانياً : نظام ادخال النماذج المراديز والموقدات Nebulizers and Burners :

يكون نظام التريذ Nebulization ملازماً للمواقد Burners في تقنية الامتصاص الذري اللهبى ويقصد بعملية التريذ هو تحويل النموذج قيد الدراسة الى رذاذ دقيق fine spray أو قطيرات صغيرة جداً بواسطة تركيب يدعى بالمرذاذ Nebulizer ، تكون المراديز بأشكال مختلفة ولكن الشائع منها هو نوعين :

1. المرذاذ الهوائى أو الغازى Air Nebulizer :

يكون عادةً عبارته عن انبوب يصنع من مادة غير قابلة للتآكل إذ ان العينات قد تحتوي على أحماض مختلفة ناتجة من عمليات الهضم التي تمر بها العينة او من عملية تخفيف العينات وأذابتها ، ويتم سحب النموذج من خلال انبوبة شعرية توضع في المحلول تحت تأثير ضغط الهواء (او غاز خامل) الى داخل غرفة خلط الغازات بالموقد وتكون العينه بهيئة رذاذ رقيق ويتم التخلص من الرذاذ المتبقي من خلال فتحة اسفل المرذاذ تدعى بـ Drain . تقدر كفاءة هذا النوع بـ 10% فقط اي ان كمية ما يفقد من العينه يكون كبير جدا بسبب كبر حجم القطيرات المتولده في الرذاذ وبذلك فأنها لا ترتفع وتنزل عبر فتحة الـ drain .

2. المرذاذ فوق الصوتي Ultrasonic Nebulizer :

يكون عبارة بلورة من الكوارتز مرتبطة بملف يولد موجات فوق صوتية ذات تردد عالي (70-500)KHz وتكون هذه البلورة مغمورة بخزان صغير يحتوي على محلول مائي ويرتبط هذا الخزان بالوعاء الحاوي على النموذج المراد تحليله ، فعند تسليط الموجات فوق الصوتية على بلورة الكوارتز تحدث اهتزازات داخل المحلول المائي وتنتقل الى محلول العينة فتتحول الى ضباب ينجرف بواسطة التيار ويذهب الى اللهب ، تقدر كفاءة هذا النوع بـ % (50-100) لكنه غالي الثمن بسبب البلورة الذي يكون تصنيعها مكلفاً وكذلك لا يكون مناسباً للتحاليل الروتينية لكونه لا يعمل بشكل مستمر لذلك تفضل المراديد الغازية.

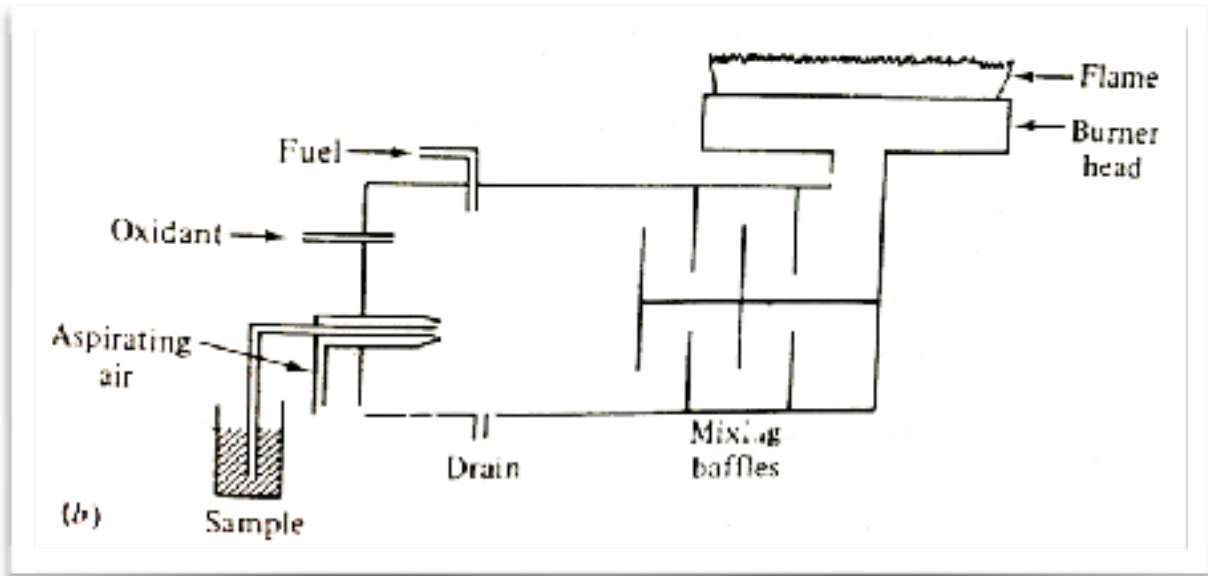
تنتج المراديد النموذجية قطيرات من النموذج يتراوح قطرها من 5-10 مايكروميتر .

المواقد Burners :

يوجد نوعان من المواقد المستخدمة في تقنية الامتصاص الذري اللهبى :

1. **موقد حجرة الخلط المسبق Premixed Chamber Burner** أو

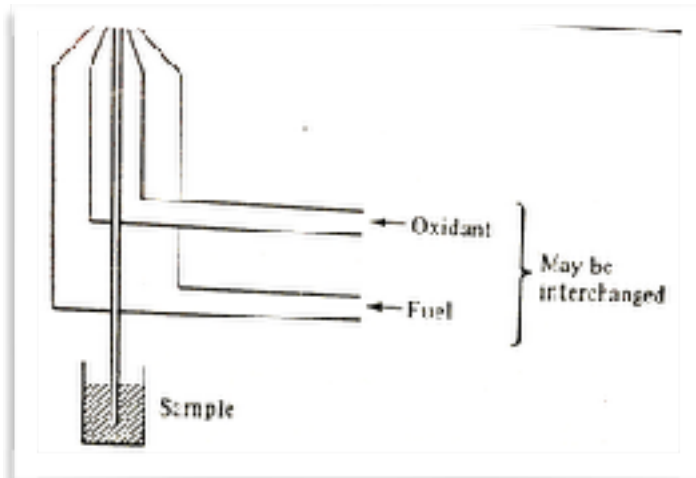
موقد التدفق الرقيق Laminar Flow Burner :



يتكون هذا النوع من المواقد من جزئين رئيسيين هما حجرة الخلط المسبق premixed chamber التي تكون بهيئة حيز مغلق يتم فيه عملية الخلط المسبق للنموذج مع الوقود والغاز الناقل (المؤكسد) ، والجزء الاخر هو رأس الموقد burner head الذي يصدر منه اللهب .
 من مميزات هذا النوع من المواقد هو امكانية السيطرة على عملية التبريد بشكل منفصل لذا يصل اللهب قطيرات صغيرة لها الانتظام نفسه تقريباً مما يقلل تبعثر الضوء. ويكون المسار الضوئي فيها طويلاً ، اما عيوبها فهي امكانية حدوث الانفجار بسبب وجود كمية كبيرة من مزيج الوقود والمؤكسد في حجرة الخلط المسبق كذلك صعوبة تنظيف الموقد والحجرة.

2. موقد الأستهلاك الكلي Total combustion burner أو

موقد التدفق المضطرب Turbulent flow burner :



في هذا النوع يتحد المرذاذ مع الموقد وتتم عملية التبريد عند رأس الموقد حيث يتم التقاء الغاز الناقل والوقود والعينه في النهاية العليا للموقد ويكون اختلاط الغازات عن طريق الانتشار diffusion وفي هذه الموقدات تدخل جميع العينه الى اللهب .

من محاسن هذا النوع من المواقد هو عدم وجود مخاطر لأنفجار مزيج الغازات غير المحترقة لذلك يمكن استخدام غازات سريعة الاحتراق ، كما يمكن تبريد العينات التي تحتوي على كميات كبيرة من المذابات الصلبة بالاضافه الى امكانية تفكيكه وتنظيفه بسهولة . اما عيوبها فهو على الرغم من

وصول جميع العينة الى اللهب لكن تكون كفاءة تبخير المذيبات واطئة عندما يكون حجم القطيرات كبيراً
بالاضافة الى تأثر درجة حرارة اللهب بصورة كبيرة بسبب فقدان الحرارة نتيجة التبخير.

ثالثاً : نظام التذرية Atomization :

يتم تحويل العينة المراد تحليلها الى ذرات حره طليقة متعادله بعدة طرق بالاعتماد على التقنية
المراد استخدامها في التحليل وهي كما يلي :

1. التذرية اللهبية Flame Atomization :

تختلف درجات الحرارةه للهب وفقاً لنوع الغازات المستخدمة كوقود وفي ما يلي انواع مختلفة

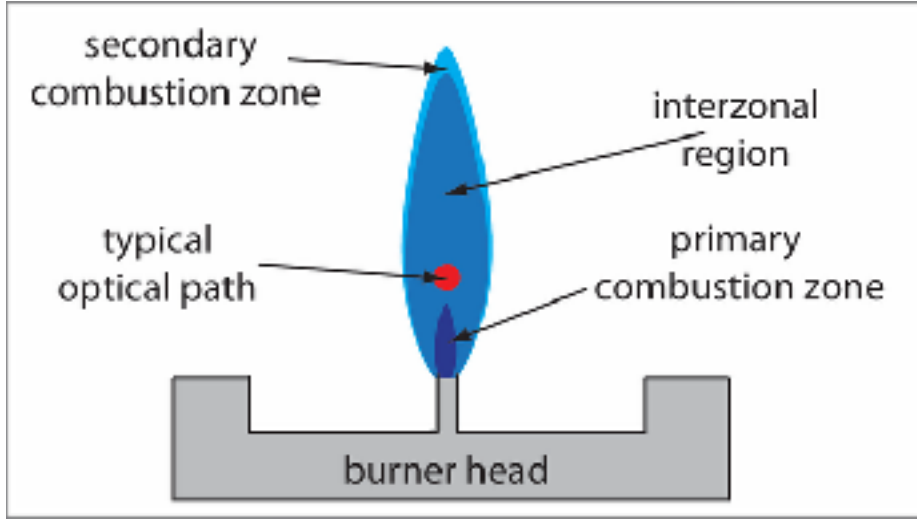
من اللهب :

Gas Mixture (Oxidant - Fuel)	Maximum Temperature °C
Air - Propane	1725
Air - Hydrogen	2045
Air - Acetylene	2250
Oxygen - Hydrogen	2677
Nitrous Oxide - Acetylen	2955
Oxygen - Acetylene	3060

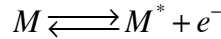
ملاحظة :

Oxidant : Fuel	Flame
Oxidant > Fuel	Lean Flame Rich Oxygen Flame
Oxidant < Fuel	Rich Fuel Flame

وفي ما يلي تركيب اللهب النموذجي :



هناك فلزات تكون مركبات عديمة الانصهار (مقاومة للحرارة) Refractory Compound مثل السيليكون والالمنيوم والفناديوم حيث لا يحصل لها تذرية على الاطلاق عند استخدام لهب (هواء - أستيلين) بسبب تكوينها اكاسيد مقاومة للانصهار كما انها لا تتفكك عند تسخينها باللهب لذلك تتطلب استخدام لهب ذوب درجات حراره عالية (او اكسيد النتروز - أستيلين) الذي يعمل على تذييه هذه الفلزات بالاضافه الى إزالة التداخلات الكيميائية الناتجة من وجود فلزات اخرى .
إلا أن اللهب ذو درجة الحرارة العالية يسبب زيادة تأين العديد من العناصر وهي حالة غير مرغوب بها ، كما في المعادله التالية :

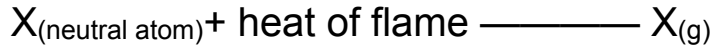


وان حدوث حالة التأين الحراري للفلزات يقلل من وجود الذرات المتعادلة في اللهب وهكذا تقل الحساسية ، ويمكن التغلب على هذا التأين بأضافة 200ppm من فلز سهل التأين يدعى مقاوم طيفي Spectroscopic Buffers مثل البوتاسيوم ليكبت تايين الفلزات الاخرى ، ويجري هذا روتينياً لجميع الفلزات التي يكون جهد تأينها أقل من 7.5ev تقريباً وهذه الفلزات تتضمن :

Al , Ba , Sr , Ca , Li , Ga , In , Tl , Pb , Sc , Sc , Ti , V , Cr , Mn , Y , Zn , Nb , Mo , Ta والأتربة النادرة. او قد يستخدم لهب ذو الحرارة الواطئة مثل لهب الهواء - البروبان عند تقدير عند حدوث حالة التاين.

العمليات التي تحدث في اللهب : Sequence of Element in Flame

1. تبخر الماء او اي مذيب آخر تاركاً ملحاً لا مائياً جافاً .
2. يتبخر الملح ويتحول الى الحالة الغازية .
3. يتفكك جزء او جميع الجزيئات الغازية الى ذرات حرة طليقة متعادلة او جذور حرة free radical .
4. يمتص جزء من الذرات المتعادلة طاقة من اللهب :



5. يمتص جزء من الذرات المتعادلة طاقة من اللهب تثار او ربما تتأين والجزء الذي يثار يكون ذو اهمية في الانبعاث الذري ، حيث ان الذرات المثارة تبعث ضوء يمكن قياسه عند رجوعها الى الحالة المستقرة :



او تتاين الذره في اللهب :



6. قد يتحد جزء من الذرات المتعادلة او الجذور الحرة free radical في اللهب ليكون مركبات غازية جديدة.

2. التذرية غير اللهبية Flameless Atomization:

: الفرن الكرافيتي Graphite Furnace

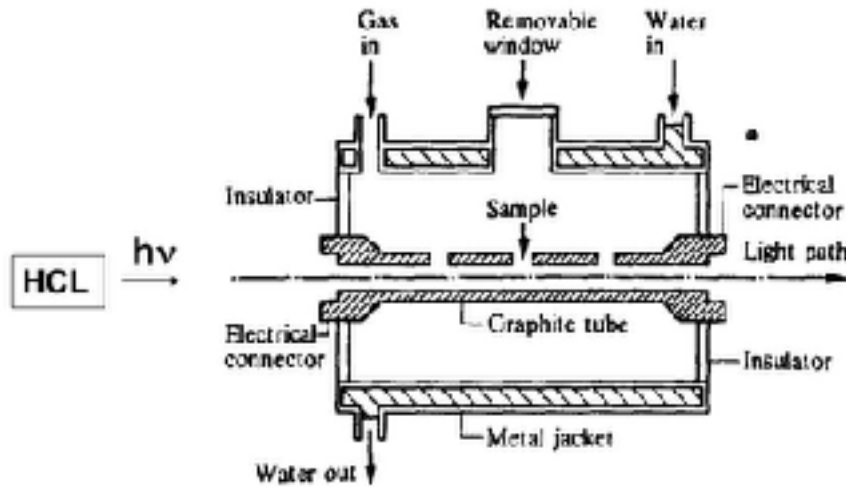
يتألف من تركيب أسطواني (انبوب) من الكرافيت يحتوي على فتحة عرضية صغيرة تحقن فيها العينة المراد تحليلها. يتم ادخال كمية قليلة من العينة (تصل الى 100 مايكروليتر) الى داخل الانبوب الكرافيتي عن طريق حقنها من خلال الفتحة الصغيرة وبعد عملية الحق يسخن الأنبوب على عدة مراحل بأمرار تيار كهربائي من خلاله ، ففي المرحلة الاولى يسخن الانبوب بمعدل تدريجي (mildly) لغاية 125 درجة مئوية لمدة 30 ثانية لغرض تبخر الماء.

وفي المرحلة اللاحقة يتم زيادة التيار المار خلال الانبوب لمدة 60 ثانية للحصول على حرارة اعلى في حدود 1000 درجة مئوية لغرض اتلاف المادة العضوية في العينة. وفي المرحلة الاخيرة (مرحلة التذرية) يسخن الانبوب لمدة عشر ثواني عند حدود 2700 درجة مئوية لتذرية العينة المراد تحليلها حيث ينتج في هذه الخطوة غيمة من ذرات العنصر المراد تقديره في العينة.

تمتاز الأفران الكرافيتية عن اللهب بكونها ذات حد كشف واطى جداً فقد تصل في بعض الاحيان الى 1000 مرة اقل من حدودها في تقنية اللهب المألوفة ، ومن محاسنه ايضاً هو استخدام كميات قليلة من العينات لغرض تحليلها.

وفي ما يلي بعض الامثلة التي توضح حدود الكشف الدنيا لهذه التقنية :

Schematic Diagram of a Graphite Furnace



Detection Limit (mg/l)		
Element	Flame	Grafite Furnace
As	0.1	0.003
Cd	0.001	3×10^{-6}
Mn	0.002	2×10^{-5}
Hg	0.5	0.002
Cr	0.003	1×10^{-4}

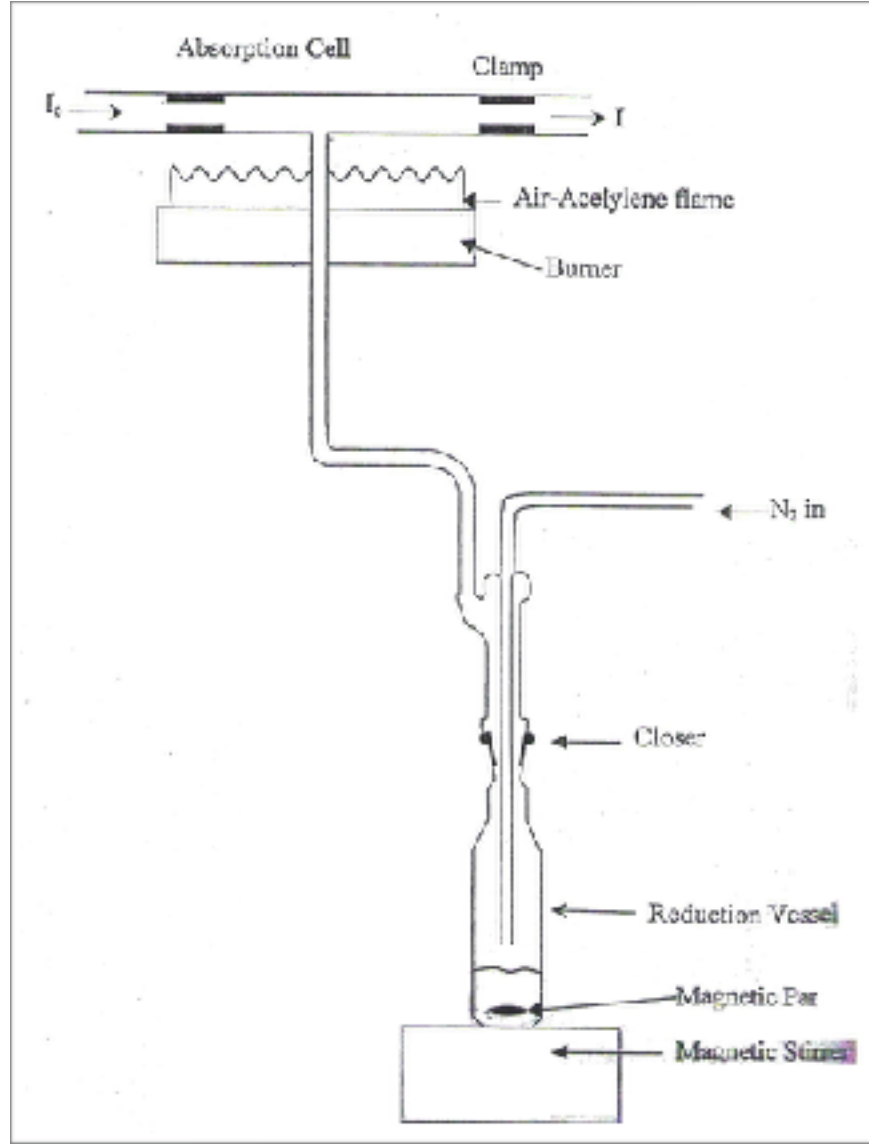
تقنية توليد الهيدريد : Hydride Generation Technique

تتضمن هذه الطريقة توليد بخار الهيدريد للعنصر المراد تحليله ويعتبر فصل العنصر عن مكونات المنشأ من أهم مميزات هذه الطريقة كما تتميز بحساسية عالية وحد كشف أوطأ بالمقارنة مع بعض الطرق الأخرى كما إنها لا تتطلب سوى حجوم صغيرة من النماذج وتكون صالحة لتحليل النماذج البايولوجية.

ان العناصر التي يمكن ان يتم تقديرها في هذه الطريقة مدرجة في الجدول ادناه بالاضافة الى الهيدريدات التي تكونها :

Element	Hydride
Ge	GeH ₄
Sn	SnH ₄
Pb	PbH ₄
As	AsH ₃
Sb	SbH ₃
Bi	BiH ₃
Te	H ₂ Te
Se	H ₂ Se

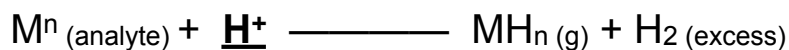
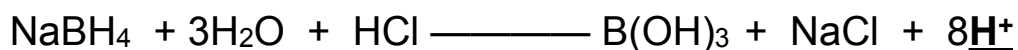
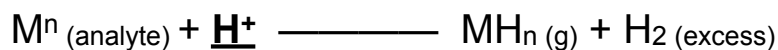
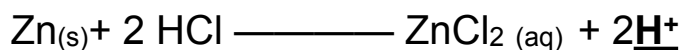
وفي ما يلي مخطط يوضح هذه التقنية :



يعتمد مبدأ عمل هذه الطريقة على الخطوات التالية :

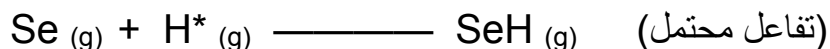
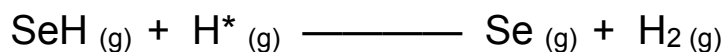
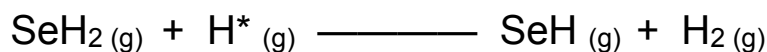
1. أختزال النموذج وتوليد الهيدريد :

تستخدم بعض العوامل المختزله لهذا الغرض ومن اهمها استخدام Zn-HCl و NaBH_4 ويعتبر استخدامه اكثر شيوعاً كما أن الأختزال بواسطة NaBH_4 يكون دائماً اقوى واسرع بالرغم من ان التركيز المستخدم منه يكون بحدود $0.1-0.5\%(\text{w/v})$ بينما يكون تركيز الـ SnCl_2 بحدود $1-10\%$ (w/v) وان عملية الأختزال تتم كما في المعادلات التالية :



2. نقل الهيدريد المتولد الى الـ atomizer عن طريق غاز حامل حيث تجري عملية التذرية . او يتم تجميع الهيدريد المولد (اذا كان مستقرأ بما فيه الكفاية) بواسطة Liquid Nitrogen Trap وبعدها ينقل الى مرحلة التذرية .

3. تحويل الهيدريد الى البخار الذري atomic vapour للعنصر المراد تحليله في الـ atomizer ثم يقاس الطيف ، وتتم التذرية بوجود جذور حرة من (OH* , H*) . وفي ما يلي مثال لعملية التذرية :



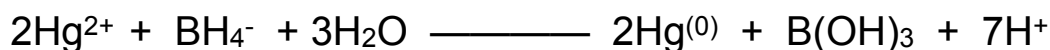
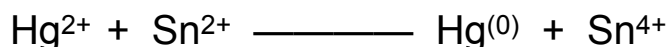
ويمكن ان تحدث جميع الخطوات اعلاه بوجود الـ OH ولكن تكون احتماليتها قليلة بسبب تركيز الـ OH* الواطئ بالمقارنة مع تركيز H* .

توليد بخار الزئبق (التذرية الباردة) : Cold Mercury Vapour Technique

وهي تقنية تعتمد على الخصائص الفريدة من نوعها التي يتميز بها الزئبق ، حيث يحرر الزئبق (بخار مستقر احادي الذره) عند درجات الحرارة الاعتيادية 293K ولذلك تتميز هذه الطريقة بدقتها وحساسيتها العالية وخلوها من المتداخلات.

ان بخار الزئبق المتحرر ينقل بأستخدام بخار خامل او بواسطة الهواء الى الـ Detector دون الحاجة الى اللهب او اي طريقه اخرى للتذرية.

ان مبدأ عمل هذه التقنية يعتمد على أختزال الزئبق في النموذج الحاوي عليه ، ويتم الاختزال بواسطة الـ SnCl_2 او بواسطة الـ NaBH_4 وكما في المعادلات التالية :



** (رسم الجهاز يكون مشابهها لجهاز توليد الهيدريد عدا عدم وجود اللهب)

ملاحظة : في عمليات التحليل الخاصة بتقدير العناصر في النماذج المختلفة يجب اجراء عملية الهضم والتي تقوم بتجهيز العينة للقياس بالطريقة المناسبة ، وتتم عمليات الهضم عادةً باستخدام الحوامض المركزة والتي تعمل على تخليص العنصر المراد تقديره قدر الامكان من مكونات المنشأ وخصوصاً المركبات العضوية المرتبطة به ، ومن الامثلة لعمليات الهضم ما يلي :

عينات الماء : $\text{HCl} : \text{H}_2\text{SO}_4 (1:1)$

عينات التربة : HF , HCl

عينات الدم : $\text{HClO}_4 + \text{HCl} , \text{H}_2\text{SO}_4$

عينات المنتجات النفطية : $\text{H}_2\text{SO}_4 , \text{HNO}_3$

المعايره والتقييس :

تقسم طرق المعايرة والتقييس بصورة عامة الى نوعين رئيسيين :

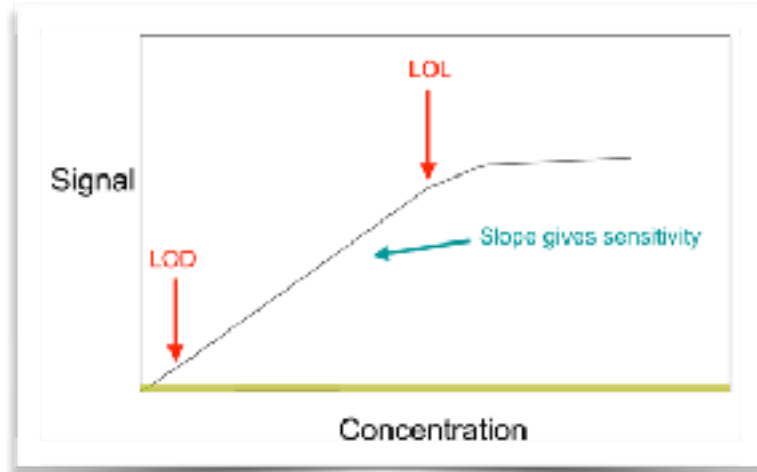
1. المعايرة المباشرة Calibration Graph .
 2. المعايرة غير المباشرة أو الإضافات القياسية Standard Addition .
- وفي ما يلي توضيح لكل منها :

1. المعايرة المباشرة Calibration Graph :

تعتمد عملية اجراء منحنى المعايرة على مبدأ القارنة بين محلول النموذج المراد تحليله مع سلسلة من المحاليل القياسية Standard Solution ويرسم منحنى المعايرة بين الاشارة المسجلة من الجهاز (الامتصاصية مثلاً) مقابل تراكيز المحاليل القياسية. وتحضر المحاليل القياسية عادةً من خلال اذابة كميات محسوبة من احد املاح نفس العنصر المراد تقديره في الماء او أي مذيب آخر أو تحضر بأستخدام محلول احتياطي من ذلك العنصر.

يجب ان تكون قراءة أوطأ تركيز من المحاليل القياسية مساوياً أو مقارباً جداً للصفر بينما تكون قراءة أعلى تركيز (ضمن المدى الخطي) أعلى من القراءة المتوقعة للنموذج.

يدعى منحنى المعايرة بـ interpolation method والتي تعني ان قراءات جميع المحاليل المراد تحليلها تقع ضمن أعلى وأوطأ قراءة للمحاليل القياسية. وللحصول على دقة عالية يفضل إعادة القراءات أكثر من مرة واحدة لغرض الحصول على استقرارية للخط المستقيم الناتج ، وفي ما يلي رسم يوضح هذه الطريقة :



LOD : Limit of Detection

LOL : Limit of Linearity

حد الكشف : Detection Limit

يمثل أقل تركيز او مقدار من العنصر المراد تحليله يمكن الكشف عنه بواسطة الطريقة التحليلية المستخدمة للقياس ويتم حسابه رياضياً كما يلي :

$$D.L. = 2 \times S.D. \times [M] \times x$$

حيث ان [M] تمثل اقل تركيز للفلز يمكن ان يتحسسه الجهاز
x : تمثل معدل قيم الامتصاصية (حيث يتم قياس الامتصاصية لأقل تركيز عدة مرات وحساب معدل هذه القراءات)
S.D : يمثل الانحراف المعياري Standard Deviation والذي يحسب من المعادلة التالية :

$$S.D. = \left[\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2 / (N - 1) \right]^{\frac{1}{2}}$$

X_i : تمثل امتصاصية اقل تركيز من المادة المراد تحليلها

N : تمثل عدد القراءات المختبرية

هناك بعض المصطلحات الاخرى المهمة :

Precision (الضبط) : يمثل تقارب النتائج لتحليل عنصر معين عند تطبيق طريقة تحليلية معينة تحت ظروف متشابهة وإعادتها مرات عديدة على نفس التركيز من العنصر .

Accuracy (الدقة) : عرف على انها الفرق بين النتائج التجريبية والنتائج الحقيقية أي أن :

$$\% \text{ accuracy} = \text{measured/real} \times 100\%$$

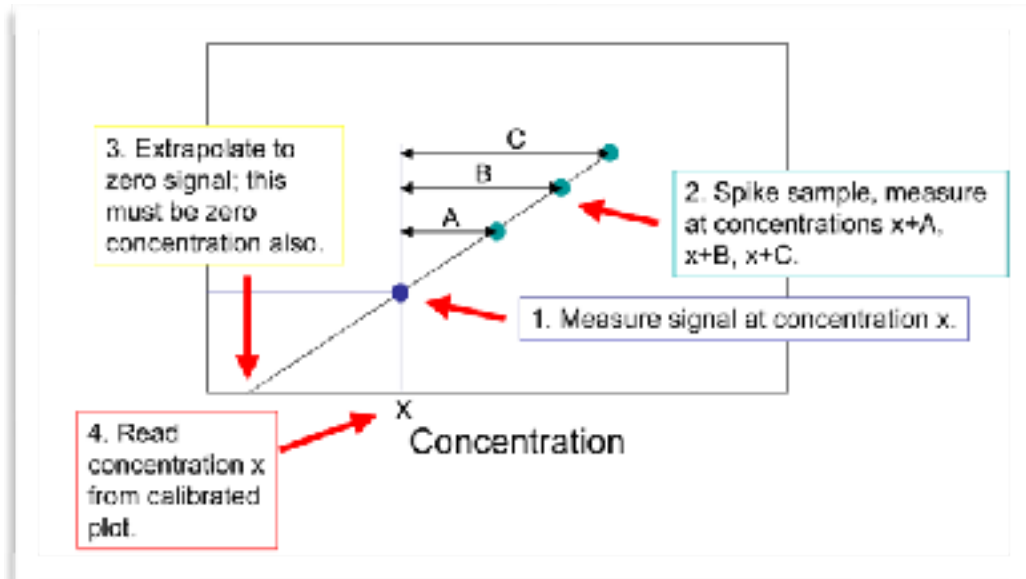
Sensitivity (الحساسية): يطلق على الطريقة التحليلية المتبعة في القياس بأنها ذات حساسية عالية اذا كان تركيز صغير او كمية قليلة من العنصر المراد تحليله تؤثر كثيراً على النتائج. ويمكن قياسها من ميل الخط المستقيم المستحصل من طريقة المعايرة المباشرة.

طريقة الاضافات القياسية : Standard Addition Method

ان طريقة الاضافات القياسية تبين وجود او عدم وجود تداخلات في الطريقة التحليلية المتبعة في القياس وتتلخص بتحضير مجموعتين من محاليل العنصر المراد تحليله :

المجموعة الاولى : تحتوي على محاليل قياسية من العنصر محضرة كما في الطريقة الاولى .

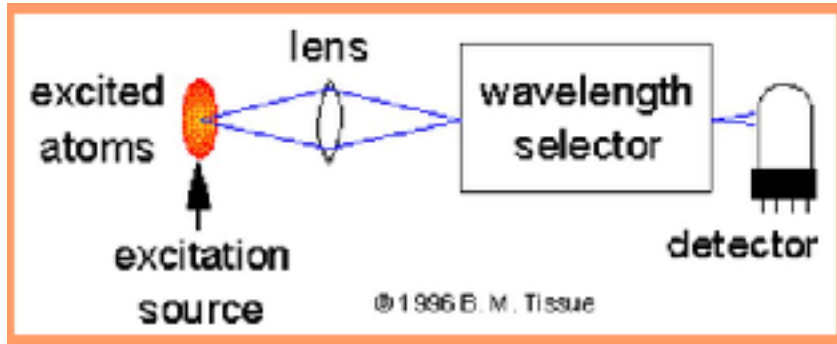
المجموعة الثانية : تتضمن سلسلة من المحاليل تحتوي على كمية ثابتة من العينة مضافاً اليها نفس كميات العنصر التي اضيفت للمجموعة الاولى مع ترك احد المحاليل دون اضافة ثم تخفيف جميع المحاليل الى مقدار ثابت. ثم تقاس قراءة جميع هذه المحاليل وترسم مقابل التركيز فنحصل على الشكل التالي :



مطيافية الانبعاث الذري Atomic Emission Spectroscopy :

إن المبدأ الرئيسي لمطيافية الانبعاث الذري هو إثارة ذرات العنصر المراد تقديره الى مستويات الطاقة العليا ومن ثم عودتها الى الحالة المستقرة باعثةً خطوطاً طيفية ذات أطوال موجية مميزة في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية وتدعى هذه الخطوط بأطياف الانبعاث ، إن اطياف الانبعاث للعناصر تكون خاصة مميزة للعنصر اي انه لا يوجد عنصرين يحملان طيف الانبعاث نفسه.

إن المكونات الاساسية لجهاز الانبعاث الذري يكون مشابهاً لاجهزة الامتصاص الذري باستثناء المصباح الكاثودي المجوف الذي يستخدم كمصدر لشعاع الرنين في تقنية الامتصاص. وكما في المخطط التالي :



تتم عملية الاثارة Excitation لذرات العنصر المراد تقديره بعدة طرق :

1. اللهب Flame . (نفس تفاصيل اللهب والمواد المستخدمة في تقنية AAS)
2. طرق غير لهبية Flameless Method وتتضمن :
 1. مصدر القوس الكهربائي Arc Source .
 2. مصدر الفدحة Spark Source .
 3. البلازما المقترنة بالحث ICP .
 4. الليزر.

مصادر القوس Arc Source

يتكون مصدر القوس من قطبين بينهما فسحة (gap) طولها (1-20)mm يصنع احد الأقطاب من الكرافيت ويوضع العنصر المراد تحليله على القطب الأخر (عندما يكون النموذج صلباً أو سائلاً) أو يصنع القطب الآخر من العنصر قيد الدراسة (عندما يكون النموذج معدناً أو سبيكة) ، تبدأ عملية الاثارة بأمرار فولتية معينة (100-120)V وتيار (10-30)mA بين القطبين يؤدي لحدوث تفريغ كهربائي فتتولد طاقة حرارية تصل الى (5000-6000)K تؤدي الى إثارة العنصر المراد تحليله وتكوين ذرات طليقة متهيجة والتي سرعان ما تعود الى حالتها المستقرة باعثة طيف الرنين الخاص بالعنصر.

ومن مميزاته الحساسية العالية لأثارة النموذج وتحويله الى ذرات حرة و قلة او انعدام المتداخلات الكيميائية بسبب الحرارة العالية مقارنة باللهب كما يمكن اجراء التحاليل الكمية والنوعية للعناصر النزرة. اما عيوبه فهي الدقة المنخفضة اذا ما قورن بتقنية القذح Spark او البلازما او اللهب .

مصادر القذحة Spark Source

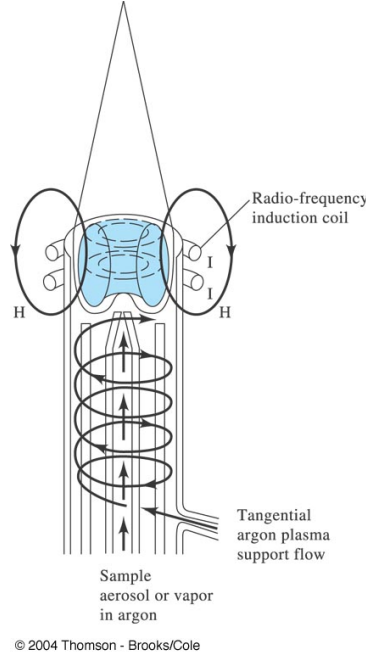
تتكون معظم مصادر القذح من زوجا من فسخ القذح مركبة على التوالي تسمى الأولى بـ Control Spark Gap والأخرى بـ Analytical Spark Gap .

تصنع الـ Analytical Spark Gap من قطبين من الكربون او يصنع احد الأقطاب من الكربون ويصنع الآخر من العنصر المراد تحليله . اما الـ Control Spark Gap فتصنع من قطبين مكورّي النهاية بانتظام وموضوعين على بعد ثابت ويمرر تيار من الهواء عليهما يساعد على التبريد والإبقاء على ظروف تشغيلية ثابتة وبالتالي الحصول على تكرارية جيدة للنتائج التحليلية.

تبدأ عملية التأين بتسليط فرق جهد بين قطبي الـ Control Spark Gap بتيار واطى بحدود 1mA فتتولد حرارة عالية جدا بين القطبين تبلغ حوالي 400000 K وبذلك تمتص قدر عالي من الطاقة تكفي لأثارة ذرات العنصر عندها تنبعث الخطوط الطيفية الخاصة به . تمتاز مصادر القذح بكون الاطياف الإلكترونية تكون اكثر وضوحا من مصادر القوس .

مصدر البلازما المقترنة بالحث (ICP) : Inductively Coupled Plasma

يعتبر مصدر البلازما من الطرق المطورة الخاصة بعمليات الاثارة في مطيافية الانبعاث حيث يرمز للتقنية بـ ICP-AES ، ويتم في هذا المصدر اثارة ذرات العنصر بدرجات حرارية عالية $(5000-10000)^{\circ}K$ ، يتكون مصدر البلازما المقترنه بالحث من مشعل البلازما ICP-Torch والذي يكون تركيبه كما يلي :



م/ السهم الدائري يدل على
عملية التبريد التي يقوم بها
الانبوب الاكبر

يتكون الـ ICP-Torch من ثلاث أنابيب متحدة المركز (توضيح // انبوب بداخل الاخر) ، الانبوب الداخلي مصنوع من الكوارتز بقطر صغير ، كما يصنع الانبوب الوسطي من زجاج الكوارتز اما الانبوب الخارجي فهو الاكبر قطراً ويحيط بالانبوبين الداخليين ، كما يحيط بالجزء الاعلى من المشعل ملف من الذهب او الفضة او اي فلز اخر لا يكون اوكسيدات عن التلامس مع الهواء ويجهز هذا الملف بتردد راديوي radiofrequency عالي يبلغ 50MHz و طاقة 2-5KWatt ويدعى هذا الملف بملف الحث.

يمر في الانبوب الوسطي غاز الاركون والذي يتأين بفعل المجال المغناطيسي المتولد من ملف الحث حسب المعادله التالية :



ويتم تشغيل البلازما بواسطة ولاعة كهربائية حيث يكون الغاز المشتعل عبارة عن ايونات الأركون الموجبة و الكترولونات سالبة حيث يدعى هذا المزيج بالبلازما ويستمر تكون الشعلة بسبب تدفق غاز الأركون بصورة مستمرة.

يتم امرار غاز النتروجين او ماء من خلال الأنبوب الخارجي لغرض التبريد المستمر ، اما الأنبوب الاصغر فيمرر من خلاله مزيج من غاز الأركون ومحلول العينة وهذا المزيج يطلق عليه بالضباب aerosol .

تعطي هذه التقنية حدوداً تقديرية منخفضة عند مقارنتها بانواع اللهب ، كما يمكن تقدير العديد من العناصر التي يصعب تقديرها بتقنية اللهب حيث ان حراره العاليه للبلازما تمنع تكون الاكاسيد والمركبات ذات الاواصر الكيميائية القويه صعبة التحلل مع الماده المراد تحليلها لذلك فان التداخلات تكون طفيفه في هذه التقنية .

التداخلات Interferences :

التداخل : هو التزثير الخاص الذي يسبب الاخطاء في تقدير النماذج قيد الدراسة (analyte) من خلال زيادة الاشارة المسجلة enhancement او نقصانها supresion وفي كلا الحالتين يكون هذا التأثير غير مرغوب فيه لأنه يتسبب في أعطاء نتيجة غير صحيحة في تقنية الامتصاص والانبعث الذري .

وتكون التداخلات بعدة انواع وكما يلي :

1. التداخلات الطيفية Spectral Interferences :

تحدث التداخلات الطيفية بسبب وجود خط او حزمة من الخطوط الطيفية التابعة لعناصر اخرى (الشوائب) عند طول موجي مساوٍ للطول الموجي للعنصر المراد تقديره. ويحدث هذا النوع من التداخلات بصورة اكبر في تقنية الانبعث الذري وذلك لان المصدر الخطي في الامتصاص الذري يكون ضيقاً جداً ومحدوداً ، ومن الامثله عليها :

- عند تحليل الصوديوم بتقنية الانبعث الذري اللهبى يبعث خطأ طيفياً عند الطول الموجي 590nm وعند تواجد الكالسيوم فانه يسبب تداخلاً طيفياً لأنه يكون في اللهب مركبات مستقره حرارياً مثل

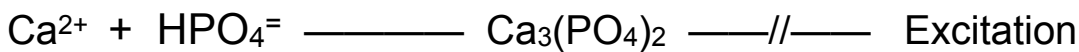
CaOH حيث يبعث هذا المركب حزمة من الأشعة البرتقالية التي تتداخل عند 590nm وتعطي تداخلاً طيفياً.

- عند تحليل البوتاسيوم يبعث خطأ طيفياً عند الطول الموجي 440nm وعند تواجد المنغنيز يحدث تداخلاً طيفياً لأن المنغنيز يعطي خطأ طيفياً شديداً عند 403.3nm .
- عند تقدير كل من الصوديوم والليثيوم يتداخل الكالسيوم والسترونشيوم وذلك لانهما يكونان مركبات الاكاسيد او الهيدروكسيدات المقابلة لهما وتبعث خطوط طيفية قريبة جداً من خطوط انبعاث الصوديوم والليثيوم ، ويدعى هذا التداخل بالامتصاص الجزيئي molecular absorption ويحدث هذا التداخل في تقنيتي الامتصاص والانبعاث الذري كما ان وجود هذه الجزيئات تسبب تبعثر الضوء المصطدم بها وبالتالي تعطي اشارة امتصاص وهمية .

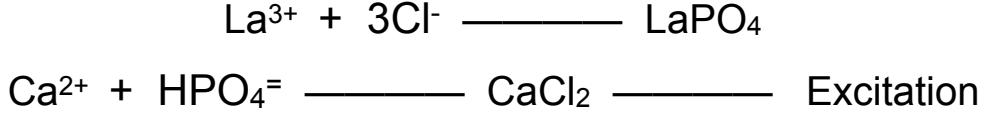
ولغرض التقليل او التخلص من تأثير هذه التداخلات يستخدم مفرق monochromator مصمم بكفاءة عالية بحيث يمتلك القدرة الكافية لقياس خط الانبعاث المطلوب فقط ولكن معظم المفرقات تكون قادرة على فصل الخطوط الطيفية عندما يكون الفرق بينها 80nm فقط وفي أقصى حالات الدقة تصل قدرة الفصل الى 15nm لذلك وعندما تكون القدرة التحليلية للمفرق غير كافية يتم اللجوء الى الطرق الكيميائية في التقليل من او ازالة المتداخلات والتي تجرى كمعالجة اولية قبل اجراء التحليل كالتبادل الايوني او الاستخلاص بالمذيبات او اختيار خطوط طيفية اخرى لا تسبب تداخل.

2. التداخلات الكيميائية : Chemical Interferences

تحدث التداخلات الكيميائية في تقنيتي الامتصاص والانبعاث الذري بسبب الاتحاد الكيميائي للعنصر المراد تعيينه مع فلزات اخرى ويحدث هذا الاتحاد في داخل العينة او في اللهب وفي كلا الحالتين فان هذا التداخل يؤثر على كفاءة انتاج الذرات المتعادلة في اللهب . ومن اهم الانواع الشائعة لهذا النوع من التداخلات هو تكوين مركبات مقاومة للحرارة Refractory Compounds ، مثال على ذلك تداخل الفوسفات عند تقدير الكالسيوم وتكوين Calcium Pyrophosphate ($Ca_2P_2O_7$) كما في المعادلة التالية :



- ولتقليل هذا النوع من التداخلات يمكن إضافة مادة حاجبة Releasing Agent والتي تتفاعل مع المادة المتداخلة وتزيحها عن الارتباط بالعنصر المراد تقديره ، مثل إضافة LaCl_3 أو SrCl_2 لمنع تداخل الفوسفات مع الكالسيوم حسب المعادلة التالية :



- كما يمكن إضافة مادة حافظة Protective Agent وهي مركبات عضوية تكون معقدات مستقرة مع العنصر المراد تحليله مثل إضافة الـ EDTA .
- ومن الاجراءات المهمة المتبعة الاخرى هو استبدال نوع اللهب عن طريق استخدام لهب ذو درجة حرارة عالية وخصوصاً في تداخلات الامتصاص الجزيئي حيث يستخدم لهب $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$ بدلاً من لهب $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Air}$ لكونه قادراً على تفكيك الاكاسيد والهيدروكسيدات المكتونه والتخلص منها .

التداخلات الفيزيائية : Physical Interferences

ان تغير الصفات الفيزيائية للمحاليل قيد الدراسة يؤدي الى حدوث التداخلات الفيزيائية ومن هذه الصفات اللزوجة والكثافة والضغط البخاري والحراري حيث أن التغيرات في الخواص الفيزيائية أعلاه تسبب تغيراً في معدل جريان المحلول المراد تحليله حيث يقل حجم القطيرة كلما كانت سرعة الجريان عالية .

كما ان نوع المذيب المستخدم يؤثر على حساسية القياس حيث تكون الحساسية مضاعفة عند استخدام مذيب عضوي لأن حجم العينة التي تضخ في اللهب تكون كميتها اكبر عند وجود مذيب عضوي لذلك تزداد الحساسية ومن محاسن العضوي ايضاً هو ان حجم القطيرات يكون اصغر عند المقارنه مع مذيب آخر مثل الماء كما انه يتطلب حراره اقل من المذيبات الاخرى لكونه سريع التطاير وبذلك فإنه لا يخلف جذور حرة تسبب التداخلات اما عند استخدام الماء كمذيب فإنه يتحول الى جذور حرة أو أكاسيد في اللهب والتي لا تحوي انبعاث وتتفاعل مع الفلزات الموجوده داخل اللهب فتؤدي الى حدوث التداخل.

كما ان المذيب العضوي يعطي اللهب صفات اختزالية ويحول الاوكسيدات الى ذرات حرة ، ولغرض تجنب التداخلات الفيزيائية يجب التأكد من الصفات الفيزيائية لمحاليل العينات والمحاليل القياسية وإبقاؤها ثابتة قدر الامكان بحيث لا يتجاوز الفرق بين الخواص الفيزيائية لمحلول العينة وحلول العينة اكثر من 1% .