

مطيافية الامتصاص الذري

اعداد

زينة عبد المحسن خداداد

مطيافية الامتصاص الذري:

مطيافية الامتصاص الذري (Atomic absorption spectroscopy) ومطيافية الانبعاث الذري: اجراء تحليل طيفي للتحديد الكمي للعناصر الكيميائية باستخدام امتصاص الاشعاع البصري (الضوء) بواسطة الذرات الحرة في الحالة الغازية. تعتمد مطيافية الامتصاص الذري على امتصاص الضوء بواسطة ايونات فلزية حرة.

في الكيمياء التحليلية، تستخدم التقنية لتحديد تركيز عنصر معين (المحلل) في عينة لكي يجري تحليلها. يمكن استخدام مطيافية الامتصاص الذري لتحديد اكثر من 70 عنصر مختلفا في المحلول، او مباشرة في عينات صلبة عبر التبخير الكهروحراري، ويستخدم ايضا في علم الادوية والفيزياء الحيوية وعلم السموم.

استخدمت مطيافية الانبعاث الذري اول مرة بمثابة تقنية تحليلية، ووضعت المبادئ الاساسية في النصف الثاني من القرن التاسع عشر بواسطة روبرت ويلهلم بنزن وغوستاف روبرت كيرشوف، كلاهما اساتذة في جامعة هايدلبرغ، ألمانيا^[1].

ظهور الشكل الحديث من مطيافية الامتصاص الذري الى حد كبير خلال خمسينات القرن العشرين من قبل فريق من الكيميائيين الاستراليين. وقادهم السير الان والش في منظمة الكومنولث للبحوث العلمية والصناعية (هيئة الابحاث الاسترالية) قسم الفيزياء الكيميائية، في ملبورن، استراليا^{[2][3]}.

هناك العديد من الاستخدامات لمطيافية الامتصاص الذري في مجالات مختلفة من الكيمياء مثل التحليل السريري للمعادن في السوائل والانسجة البيولوجية مثل الدم الكامل والبلازما والبول واللعاب وانسجة المخ والكبد والشعر والانسجة العضلية ويمكن استخدام مطيافية الامتصاص الذري في التحليل الكمي والنوعي.



المبادئ:

تستخدم هذه التقنية طيف الامتصاص الذري لعينة من اجل تقييم تركيز تحليلات معينة داخلها. يتطلب معايير ذات محتوى تحليلي معروف لتحديد العلاقة بين الامتصاص المقاس وتركيز التحليل، لذا يعتمد على قانون بير لامبرت.

تعتمد هذه التقنية على مبدأ مطيافية الامتصاص بشكل عام لتحديد تركيز العينة اعتمادا على مدى امتصاصها للاشعاع المسلط عليها، حيث يحدد التركيز اعتمادا على قانون بير لامبرت. نتيجة تعرض الالكترونات الى الطاقة ستهيج وتنقل الى مدارات ذرية ذات طاقة اعلى. عملية امتصاص الطاقة هذه عند طول موجة معينة تكون مميزة وخاصة لكل عنصر من العناصر الكيميائية، مما يعطي هذه الوسيلة التحليلية انتقائيتها.

مقارنة انخفاض الشدة الضوئية نتيجة امتصاص الطاقة عند طول موجة معين يمكن من تحديد التركيز اعتمادا على قانون بير لامبرت.

تحول الفلزات الموجودة في المحلول الى حالتها الذرية بتعريضها للهب من مزيج من الاسيتيلين والهواء، او مزيج من الهواء واوكسيد النيتروس (غاز الضحك).

الامتصاص والتصحيح الخلفي:

ان العدد الصغير نسبيا لخطوط الامتصاص الذري (مقارنة بخطوط الانبعاث الذري) وعرضها الضيق يجعل التداخل الطيفي نادر الحدوث، وهناك امثلة قليلة فقط معروفة بان خط الامتصاص لعنصر ما سوف يتداخل مع عنصر اخر. على النقيض من ذلك، فان الامتصاص الجزيئي اوسع بكثير، لذا فمن المرجح ان تتداخل بعض نطاقات الامتصاص الجزيئي مع خط ذري. قد يكون هذا النوع من الامتصاص ناتجا عن جزيئات غير مترابطة من العناصر المصاحبة للعينة او غازات اللهب. يجب ان نميز بين اطياف الجزيئات ثنائية الذرة، التي تظهر بنية دقيقة واضحة، وتلك الخاصة بالجزيئات الاكبر (ثلاثية الذرة عادة) التي لا تظهر مثل هذه البنية الدقيقة. هناك مصدر اخر للامتصاص الخلفي، خاصة في مطيافية الامتصاص الذري الكهروحراري، وهو تشتت الاشعاع الاساسي في الجسيمات التي تولد في مرحلة الانحلال عندما لا يمكن ازالة المادة الرابطة بشكل كاف في مرحلة الانحلال الحراري.

قد تؤدي جميع هذه الظواهر -المتتمثلة في الامتصاص الجزيئي والتشتت الاشعاعي- الى امتصاص عال اصطناعي وحساب متقدم (خاطئ) على نحو متزايد لتركيز المواد المراد تحليلها في العينة او تجميعها. هناك

العديد من التقنيات المتاحة لتصحيح الامتصاص الخلفي، وهي مختلفة بشكل كبير بالنسبة للمصدر الخطي لمطيافية الامتصاص الذري ومصدر مستمر عالي الدقة لمطيافية الامتصاص الذري.

تقنيات التصحيح الخلفي في المصدر الخطي لمطيافية الامتصاص الذري:

لا يمكن تصحيح الامتصاص الخلفي في المصدر الخطي لمطيافية الامتصاص الذري الا باستخدام تقنيات تستند جميعها الى قياسين متتابعين [4]، اولهما: الامتصاص الكلي (الذري بالاضافة الى الخلفي)، وثانيهما: الامتصاص الخلفي المحض، ويعطي الفرق بين القياسين الامتصاص الذري الصافي. نتيجة لذلك، وبسبب استخدام اجهزة اضافية في مقياس الطيف، فان نسبة الاشارة المصححة خلفيا هي دائما ادنى بكثير مقارنة بالاشارات غير المصححة. وتجدر الاشارة ايضا الى انه في المصدر الخطي لمطيافية الامتصاص الذري لا توجد طريقة لتصحيح (الحالة النادرة) للتداخل المباشر بين خطين ذريين. في الاساس، هناك ثلاث تقنيات تستخدم لتصحيح الخلفي في المصدر الخطي لمطيافية الامتصاص الخطي.

التصحيح الخلفي بطريقة الديوتريوم:

هذه التقنية الاقدم التي لا تزال شائعة الاستخدام، خاصة بالنسبة للهيدروجين لمطيافية الامتصاص الذري. وفي هذه الحالة، يستخدم مصراع منفصل (مصباح ديوتريوم) مع انبعاث واسع لقياس الامتصاص الخلفي على كامل عرض فتحة مخرج مقياس الطيف. يقلل استخدام مصباح منفصل دقة هذه التقنية، فلا يمكن تصحيحها لاي خلفية هيكلية. كما انه لا يمكن استخدامه على اطوال موجية فوق 320 نانومترا، اذ تصبح شدة انبعاث مصباح الديوتريوم ضعيفة جدا. يفضل استخدام مصباح مهبط الديوتريوم المجوف مقارنة مع المصباح القوسي بفضل ملائمة مظهر المصباح السابق بشكل افضل مع مظهر حليلة الديوتريوم.

التصحيح الخلفي بطريقة سميث هيفتجي:

تعتمد هذه التقنية (التي سميت باسم مخترعها) على توسيع الخطوط والانعكاس الذاتي لخطوط الانبعاث من مصباح المهبط المجوف عند تطبيق التيار العالي. على سبيل المثال يقاس الامتصاص الكلي بواسطة تيار المصباح العادي، مع خط انبعاث ضيق ويقاس الامتصاص الخلفي بعد تطبيق نبضة عالية التيار بمؤشر الخط المنعكس ذاتيا، الذي يحتوي على القليل من الانبعاثات عند الطول الموجي الاصلي، وانبعاثات قوية على جانبي الخط التحليلي. ميزة هذه التقنية انه لا يستخدم سوى مصدر اشعاع واحد، ومن بين عيوبها ان النبضات ذات التيار العالي تقلل من عمر المصباح، وانه لا يمكن استخدام التقنية الا للعناصر المتطابقة نسبيا، مثل تلك التي

تظهر انعكاسا ذاتيا كافيا لتجنب الفقد الحاد في الحساسية. وهناك مشكلة اخرى هي ان الخلفية لا تقاس بنفس الطول الموجي مثل الامتصاص الكلي، ما يجعل التقنية غير مناسبة لتصحيح الخلفية الهيكلية.

التصحيح الخلفي بطريقة تأثير زيمان

يطبق مجال مغناطيسي متناوب في المرذاذ (فرن الغرافيت) لتقسيم خط الامتصاص الى ثلاثة عناصر، العنصر باي الذي يبقى في نفس وضع خط الامتصاص الاصلي، وعنصر سيغما والتي تنتقل الى اطوال موجية اعلى واطوال موجية اقل، على التوالي يقاس الامتصاص الكلي بدون مجال مغناطيسي ويقاس الامتصاص الخلفي باستخدام المجال المغناطيسي. يجب ازالة العنصر باي في هذه الحالة، على سبيل المثال، باستخدام مستقطب ولا يتداخلان العنصران سيغما مع مؤشر انبعاثات المصباح، فلا يقاس سوى الامتصاص الخلفي. وتتمثل مزايا هذه التقنية في قياس الامتصاص الخلفي والكلي مع نفس مؤشر الانبعاث للمصباح نفسه فيمكن تصحيح اي نوع من الخلفية، بما في ذلك الخلفية ذات الهيكل الدقيق ما لم يتاثر الجزيء المسؤول عن الخلفية ايضا بالمجال المغناطيسي، واستخدام القاطع كمستقطب يقلل نسبة الاشارة الى الضجيج. في حين ان العيوب تتمثل في التعقيد المتزايد لمقياس الطيف ومصدر الطاقة اللازمين لتشغيل المغناطيس القوي اللازم لتقسيم خط الامتصاص.

المراجع :

- 1- Robert Bunsen and Gustav Kirchhoff. Science History Institute مؤرشف من الاصل في 13 ابريل 2020 اطلع عليه بتاريخ 20 مارس 2018.
- 2- McCarthy, G.J. "Walsh, Alan – Biographical entry". Encyclopedia of Australian Science مؤرشف من الاصل في 13 ابريل 2020 اطلع عليه بتاريخ 22 مارس 2012.
- 3- Koirtzmann, S. R. (1991). "A History of Atomic Absorption Spectrometry". -3 Analytical. Chemistry.63 (21): 1024A-1031A.
- 4- Preedy, Victor R. (2015-04-17) Fluorine: Chemistry, Function and Effects (2020)