2 - مقياس الامتصاص الذري Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS):

هو طريقة للتحليل الكمي تعتمد على امتصاص الذرات للضوء وهي بحالتها الحرة **المستقرة الغير متهيجة** . ولا تصلح هذه الطريقة للتحليل الكيفي .

وإنما فقط للتحليل الكمي حيث تعتمد هذه الطريقة في الحساب على قانون كير شوف (الامتصاص يتناسب طردا مع تركيزالذرات).

1- مبدأ الطريقة:

عند إثارة ذرات المعدن بواسطة اللهب أو الكهرباء فإن معظم الذرات تبقى دون إثارة ، والحد الأقصى للذرات المحرضة 5% التي تقوم بعملية الإصدار الذري . لذلك تم تطوير طريقة الامتصاص الذري التي تقوم على المبدأ التالي:

قانون كيرشوف Kirchhoff الذي يقول أن الذرة تستطيع امتصاص الأشعة التي تقوم هي بإصدارها، ومن الناحية العملية يقتصر التطبيق على امتصاص أشعة الطنين التي تعطي أفضل النتائج من الناحية الكمية (حساب التركيز) . فعندما يتم تسليط حزمة من الأشعة على هذه الذرات الحرة المستقرة (وتكون هذه الأشعة نابعة عن ذرات لنفس العنصر) فإنها سوف تمتص من قبل هذه الذرات بحيث تكون قيمة الامتصاص متناسبة طردا مع تركيز المعدن في العينة :

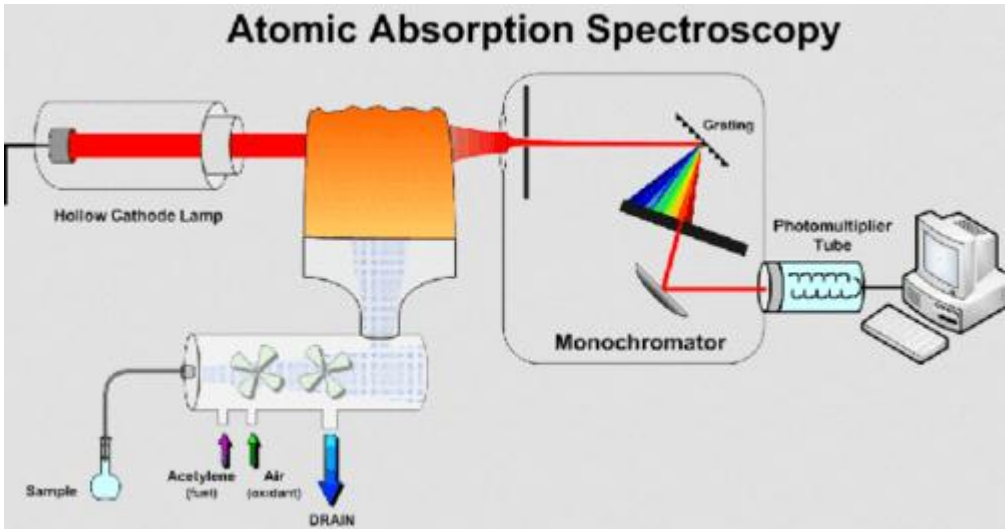
$$-\text{Log } I/I_0 = K.V.N$$

K : ثابتة تتعلق بطبيعة المادة .

V : تردد الطنين الصادر عن العنصر الذري المُحرَض.

N : عدد الذرات التي تقوم بظاهرة الامتصاص الذري . (تعبر عن تركيز المادة)

2- أقسام الجهاز :



1- المنبع الإشعاعي:

يقدم الحزمة الضوئية الواردة ويجي أن يكون المنبع الإشعاعي نوعياً يعطي أشعة الطنين الخاصة بالعنصر المراد معايرته.

2- مولد الذرات الحرة (موقد) Atomic Generator : باستخدام اللهب Flame أو أي فرن الغرانيت (Graphite Furnace).الذي يحول الشوارد إلى ذرات حرة مستقرة.

3- مستفرد طول موجة : مهمته فصل شعاع الطنين النافذ عن بقية الأشعة الأخرى التي ممكن أن تصدر من الموقد. وذلك من أجل المفاضلة بين الشعاع الوارد والشعاع النافذ وحساب الامتصاص الذري.

4- المتحري Detector : أنبوب مضاعف للضوء مع خلية كهرضوئية.

5- مسجل read out .

Note : تختلف طريقة تقديم العينة حسب المولد الذري Atomic Generator المستخدم:

- ففي حال كان المولد هو اللهب Flame ينبغي أن تكون المادة بشكل رذاذ والمحل المستخدم هو الماء، ويمكن أيضا استخدام المحلات العضوية ولكن يجب أخذ جميع الاحتياطات اللازمة لمنع تأثير المحل على ثبات اللهب.
- في حال كان المولد الذري هو الفرن furnaceفمن الممكن أن تكون العينات المستخدمة منحلة بالماء أو المذيبات العضوية مع إمكانية استخدام العينات بشكلها الصلب بهذه الحالة.

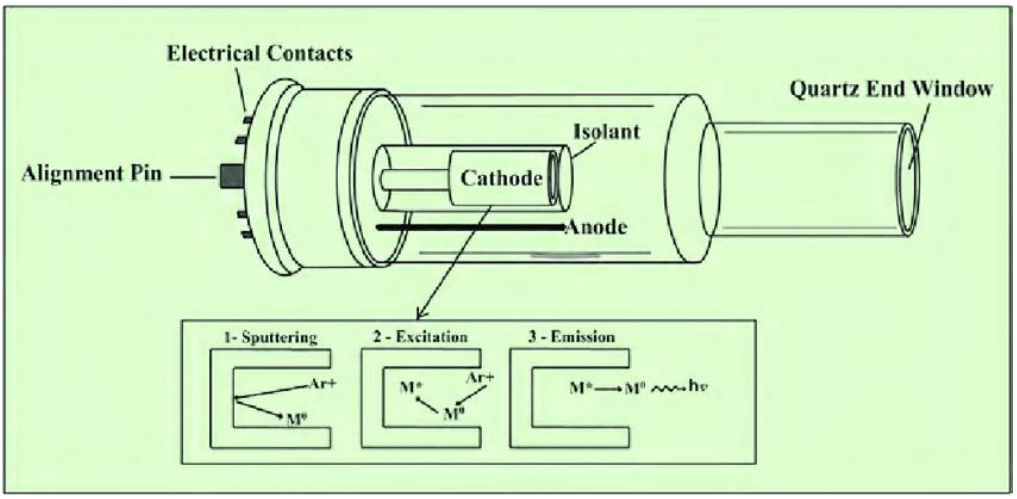
أولاً- أنواع المصابيح (المنبع الضوئي):

هناك نوعين من المصابيح :

1- المصباح ذو المهبط المجوف Hallow Cathode Lamp :

وهو يصدر إشعاعا خطيًا خاص بالمعدن المراد معايرته وصادر عن مهبط cathode مؤلف من نفس المعدن وبالتالي فإن هذا الإشعاع لا يمتصه إلا المعدن الذي نعايره لأنه خاص به.

فهو يتألف من:



1- مهبط cathode من نفس نوع المعدن الذي نريد معايرته.

2- مصعد Anode ممكن أن يكون من التنغستين أو من النيكل أو من الزركونيوم

3- نافذة من الكوارتز مخصصة لخروج الأشعة .

4- أنبوب من الزجاج مفرغ ومملوء، بغاز خامل (الآرغون / النيون) تحت ضغط منخفض.

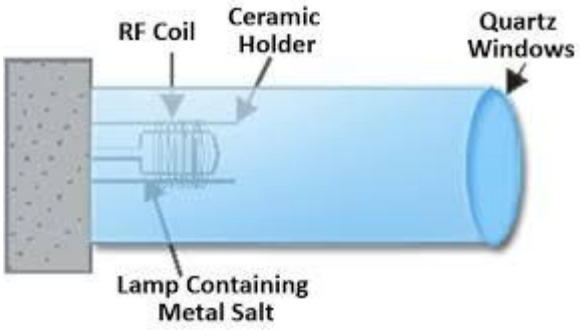
5- مكان للوصل الكهربائي.

مبدأ عمله:

- عند تطبيق توتر عالٍ بين المصعد والمهبط يتشرد الغاز معطيا شوارد موجبة والكترونات سالبة.
- تتجه الشوارد الموجبة نحو المهبط مكتسبة سرعة كبيرة ومن ثم طاقة حركية عالية تكون كافية لنزع بعض ذرات المعدن من سطح المهبط .
- نتيجة الاصطدامات يتهيج قسم من تلك الذرات المعتدلة.
- وعند عودتها لوضع الاستقرار تصدر إشعاعا يتم امتصاصه من قبل ذرات العينة (من نفس المعدن) .

2- مصباح التفريغ عديم الأقطاب Electrodless Discharge Lamp:

وهو عبارة عن لمبة كوارتز صغيرة تحتوي على غاز حامل لملح لنفس العنصر المراد معايرته. محمولة على حامل من السيراميك يوجد ضمن زجاجة بيضوية الشكل وتكون اللمبة الصغيرة محاطة بوشيعة تؤمن فرق كمون عالي الذي بدوره يسبب تشرد الغاز الخامل إلى شوارد والكترونات والتي تهيج ذرات العنصر فتطلق أشعة الطنين الخاصة بالعنصر المطلوب معايرته.



ثانيا- مولد البخار الذري(مولد الذرات الحرة):

الذي يؤمن الحصول على الذرات الغازية الحرة المستقرة القادرة على القيام بالامتصاص الذري. ويمكن أن يتم إما باستعمال اللهب أو باستعمال الفرن. فالطاقة الحرارية المقدمة تكون أدنى من الطاقة اللازمة لتحريضها. فالهدف منها فقط جعلها بشكلها الذري الغازي المستقر. بعيدا عن تحريضها أو تشردها.

a) **اللهب:** لايزال اللهب يعتبر طريقة مناسبة للحصول على البخار الذري للعنصر المراد معايرته.

- إن تحويل المعدن الموجود ضمن محلول إلى الحالة الذرية يؤمن بوساطة مرذاذ يعطي رذاذا دقيقا جدا كما هي الحال في أجهزة الإصدار الذري.

بطريقة اللهب الذرات المستقرة (الغير مهيجة) بشكلها الغازي تكون حوال %99

- الحارق المستعمل يجب أن يكون مصنوع من خليطة معدنية غير قابلة للتأثر بالمحلات المستعملة، ومهمة الحارق حرق الغازات التي تصل إليه بانتظام . وهذه الأمزجة مؤلفة من غاز حارق (بروبان أو استيلين أو هيدروجين) وغاز محترق (هواء أو أوكسجين) .ويتم اختيار المزيج حسب نوع المعدن المراد معايرته.

- وضمن اللهب يمر المعدن بالمراحل التالية: تبخر المحل ثمَ انصهار الملح المعدني ثمَ تفككه والحصول على الشكل الذري الغازي المعتدل الذي يقوم بعملية الامتصاص الذري.
- من الظواهر السلبية المرافقة لهذه المرحلة:

1- تشكل أكاسيد المعدن الذي يعيق تفكك جزيئات الملح. ونتفادى ذلك باستخدام لهب مرجع مانح للالكترونات.

2- تهيج الذرات وتشردها .(التهيج هنا ظاهرة سلبية بعكس الحال عند الإصدار الذري)

ويمكن تلافي تشرد الذرات المعدنية بإضافة ملح معدني لاعلاقة له بالمعايرة سهل التشرد . وتستخدم أملاح السترونسيوم لهذه الغاية.

b) فرن الغرافيت Graphite Furnace :

يسخن الفرن عادة بفعل حروري Joule heating . يصنع من الغرافيت وتختلف أبعاده باختلاف الجهاز . فبعضها بطول 5 سم وقطر 0.8 سم وممكن نصل إلى الصغيرة منها بطول 0.5 سم وقطر 0.1 سم .

- يصلح الفرن من أجل العينات الصلبة والسائلة . وتمتاز بشكل أساس بصغر كمية العينة التي يمكن استعمالها. يتم التسخين ضمن جو من الغاز الخامل (كالآرغون أو الآزوت) منعا لحدوث أكسدة سريعة للعنصر.

3- المراحل التي تخضع لها العينة ضمن الفرن:

توضع العينة السائلة (بضع ميكروليترات 50 – 100 µl) أو الصلبة (بضع ملغ) ضمن حفرة الفرن مباشرة ويجري العمل بعد ذلك وفق برنامج يتألف من عدة مراحل مضبوطة من حيث الزمن ودرجة الحرارة التي تختلف قليلا باختلاف العنصر المفحوص.

1- عملية التجفيف : تجري بحرارة منخفضة نسبيا للتخلص من المحل بدرجة حرارة حوالي 105˚.

2- مرحلة التفكك : الهدف تفكك الملح وتحطيم المواد العضوية في حال وجودها. تتراوح درجة الحرارة بين 250 -1000 حسب تركيب الوسط وطبيعة العنصر المعاير.تستغرق من 0.5 إلى 5 دقائق

3- تشكل البخار الذري : تتم تحت تأثير حرارة عالية 1500 – 2800 مدة 10 ثوان . الهدف من هذه المرحلة الحصول على البخار الذري الذي يمتص أشعة الطنين الصادرة عن المصباح المهبطي الموافق.

4- مرحلة التنظيف للفرن تحت تأثير حرارة عظمى تليها عملية تبريد للفرن ويصبح بعدها جاهزا لإمرار عينة جديدة .

4- مقارنة بين استعمال اللهب والفرن من أجل الحصول على البخار الذري:

1- يمكن استخدام عينة صلبة أو سائلة في حال استخدام الفرن بينما العينة يجب أن تكون سائلة في طريقة اللهب.

2- كمية العينة في حالة الفرن أصغر بكثير مما نستعمله في اللهب. حجم العينة عند استخدام اللهب3-5 ml/min بينما بالفرن 100 - 50 µl .

3- زمن تعرض العينة للحرارة ضمن الفرن حسب البرنامج الحراري أطول منه من اللهب. مما يضمن تفكك للمركبات المقاومة والتخلص من كافة المواد العضوية التي ممكن أن تتواجد مع العينة.

4- تعد طريقة الفرن أكثر تطورا من طريقة اللهب.

5- عند استخدام اللهب نحصل على تراكيز من رتبة ppm, عند استخدام الفرن نحصل على تراكيز من رتبة ppb .

6- الوقت المستهلك للتحليل عند استخدام الفرن أكبر من الوقت المستهلك عند استخدام اللهب. كما أن كلفة استخدام الفرن أعلى بكثير من استخدام اللهب.

7- اللهب أكثر استخداما من الفرن بشكل روتيني .. غعدد العناصر التي يمكن تحليلها باستخدام اللهب 70 عنصر يقابله 40 عنصريمكن تحليله باستخدام الفرن

5- ميزات مقياس الامتصاص الذري:

- التدخلات قليلة جدا أقل من مقياس الإصدار الذري.
- لا يعتمد كثيرا على الحرارة (فالحرارة هنا فقط لتحويل الذرات لذرات حرة ولا تحتاج لتحويلها إلى ذرات متهيجة).
- تعاير أغلب المعادن بهذه الطريقة بحساسية عالية ضمن مجال الppb .
- طريقة نوعية جدا وخاصة بالعنصر المفحوص ، فلا نحتاج لعملية تحضير للعينة أو فصلها عن بقية العناصر الموجودة ضمن العينة ولكن ليس بشكل مطلق فهناك بعض الحالات التي يجب فصل العنصر المطلوب معايرته باستخلاصه أو التخلص من العناصر المشوشة بفصلها عن طريق مبادل الشوارد.

6- مساوئ جهاز الامتصاص الذري :

- يستخدم لقياس تراكيز المعادن فقط.
- يستخدم للتحليل الكمي فقط حيث لايستخدم مطلقا بالتحليل الكيفي.
- طريقة مكلفة حيث نحتاج لمصباح مهبطي مجوف خاص لكل عنصر نريد معايرته.
- يحتاج لاستخدام محلول عياري دائما . فلايمكن أجراء قياسات مطلقة وإنما قياسات نسبية مع محاليل عيارية بنفس شروط التجربة.

7- تطبيقات الامتصاص الذري :

تعتبر هذه الطريقة حساسة جدا يمكن أن تعاير معادن يتراوح تركيزها ما بين 0.001PPM إلى 10 ppm

تستخدم في التحليل السمي وفي المعايرات المعدنية بـأنواعها : تحليل فلزات، خلائط معدنية، تربة . وفي تحليل السوائل الحيوية كالدم والبول والمصل وكذلك الأدوية التي تحوي على المعادن ويجب أن تكون تراكيز هذه المعادن مضبوطة بدقة حيث تشكل زيادتها بكمية ضئيلة في جسمنا سمية كبيرة ومن هذه المعادن الألمنيوم ، الزنك ، الحديد ، الرصاص . ويقدم لنا دستور الأدوية تراكيز المعادن التي يجب ألا نتخطاها بشكل دقيق ومدروس.

8- مقارنة بين مبدأي جهاز الإصدار الذري اللهبي (AES) وجهاز الامتصاص الذري(AAS):

1- في جهاز الإصدار الذري اللهبي نقيس شدة إشعاع الطنين الناتج معن الذرات المتهيجة بتأثير الحرارة وتكون شدة هذه الإشعاعات متناسبة مع تركيز المادة.

2- في جهاز الطيف بالامتصاص الذري تقوم الذرات المستقرة غير المتهيجة والموجودة بحالتها المستقرة بامتصاص أشعة الطنين الناتجة عن المصباح المهبطي الخاص بالعنصر المدروس . فهنا يتم قياس النقصان بشدة الحزمة الضوئية .(قياس الامتصاص).

3- طريقة الامتصاص الذري أشد حساسية من طريقة الضوء اللهبي بسبب قلة عدد الذرات المتحرضة القادرة على القيام بالاصدار الذري .

4- باستخدام جهاز AES يمكن تحليل العنصر كمياً وكيفاً. أما في جهاز AAS يمكن تحليل العنصر كميا فقط.