

مقدمه ای بر طیف یینی اتمی نوری

مقدمه

سه نوع روش طیف سنجی برای شناسایی عناصر موجود در نمونه و تعیین غلظت آنها وجود دارد :

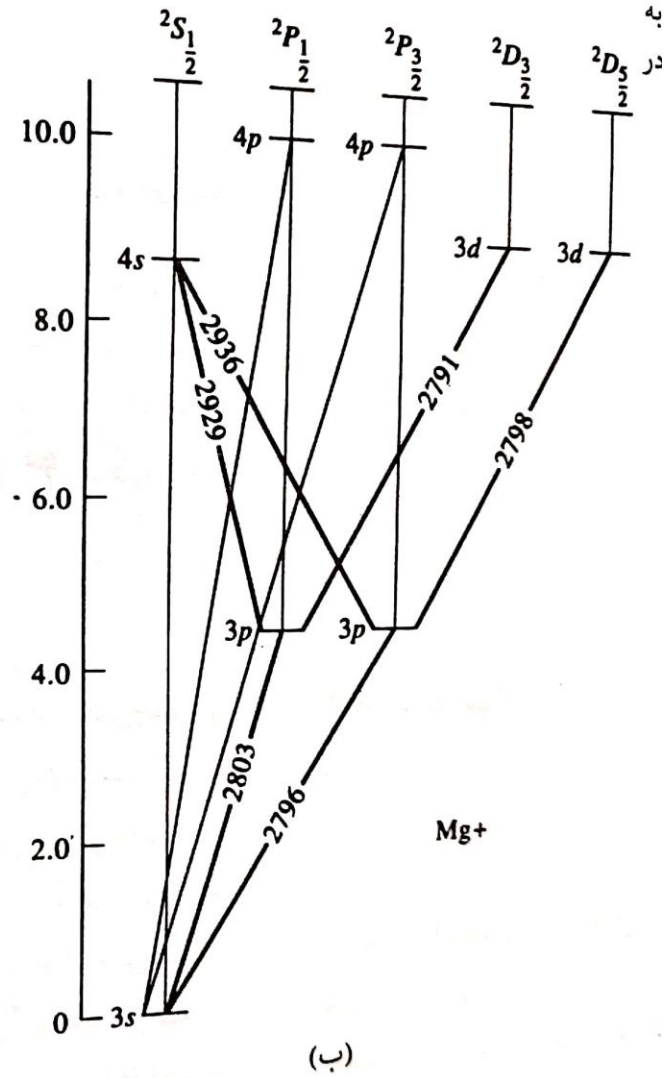
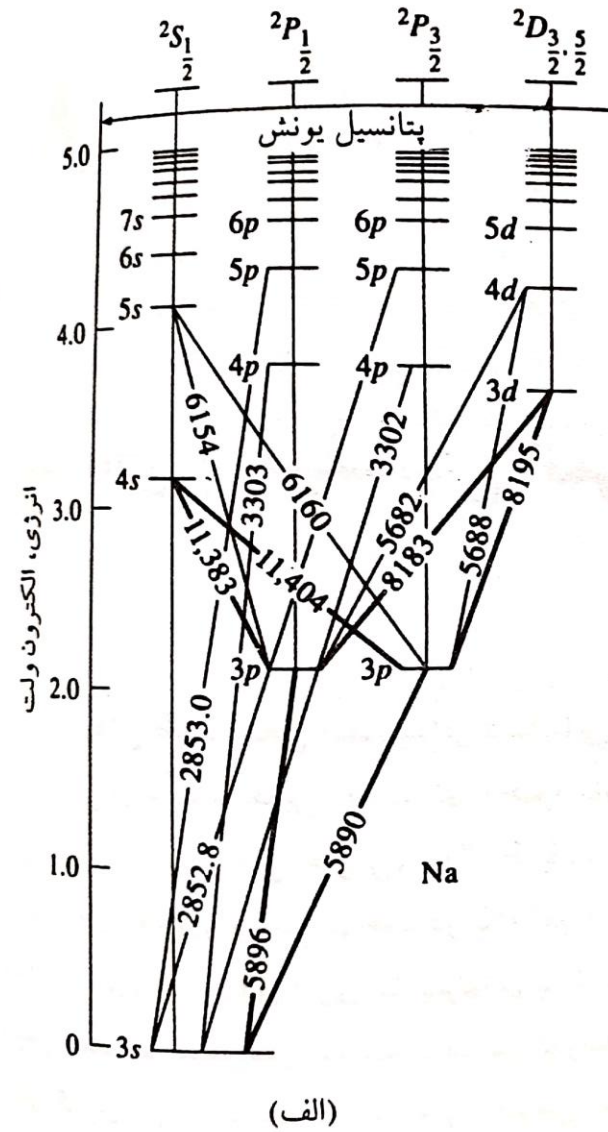
۱- طیف سنجی نوری که در آن اتم ها در فرایندی به نام اتمسازی به اتمهای گازی یا یون تبدیل شده و جذب فرابنفش-مرئی، نشر یا فلورسانس آنها اندازه گیری می شود.

۲- در طیف سنجی جرمی اتمی که نمونه اتمی شده و اتم های گازی به یون مثبت تبدیل شده و بر اساس نسبت جرم به بار آنها جداسازی و اندازه گیری می شود.

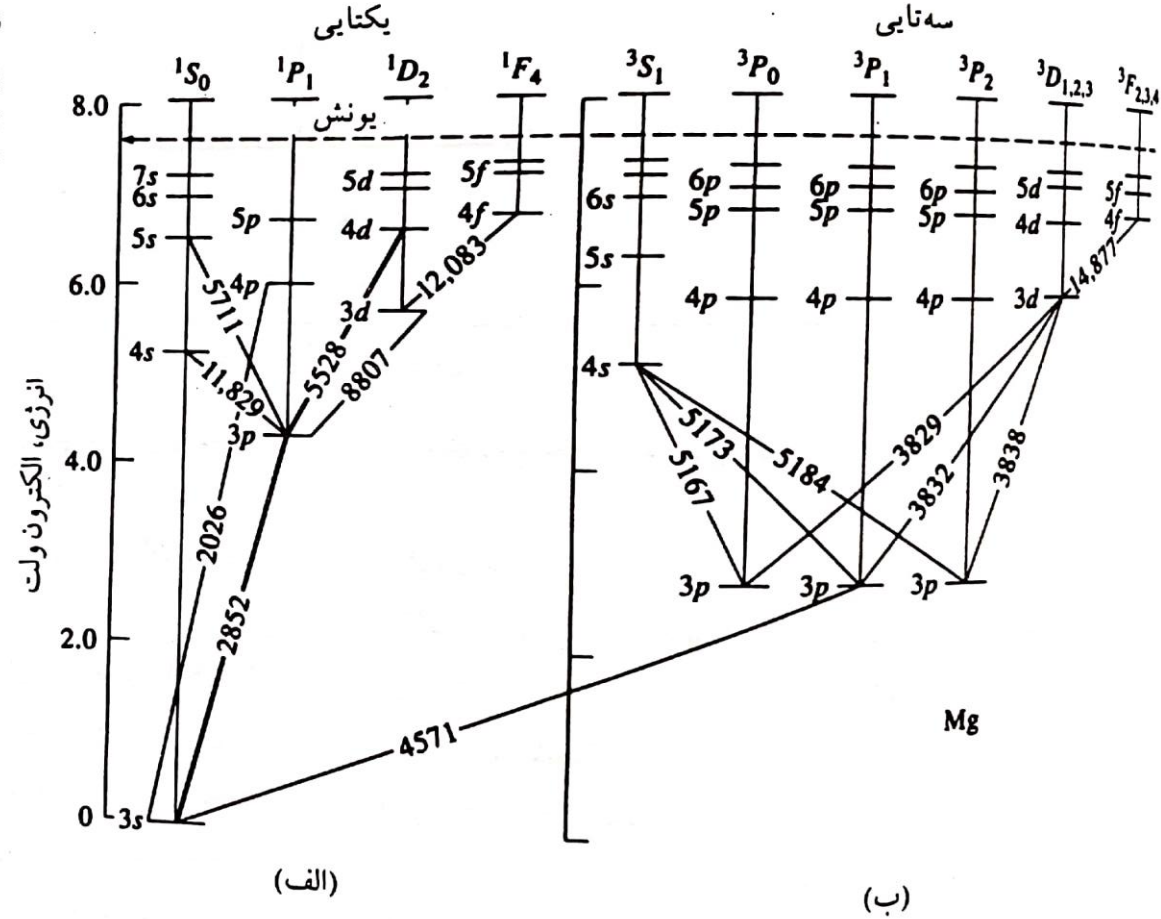
۳- طیف سنجی پرتو ایکس که نیازی به اتمسازی ندارد زیرا طیف پرتو ایکس به حالت اتم ها از نظر شیمیایی در ترکیب وابسته نیست و نمونه به طور مستقیم در فرایند جذب و نشر و فلورسانس پرتو ایکس

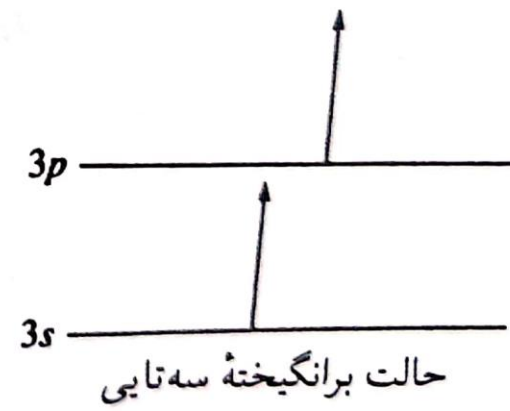
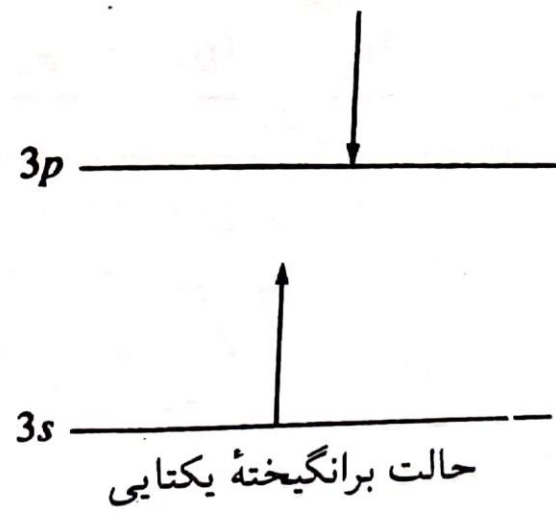
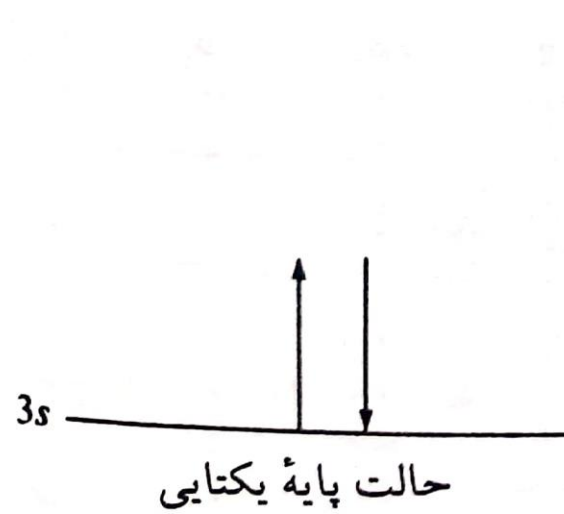
طیف های اتمی نوری : نمودار تراز های انرژی

▶ نمودار تراز انرژی برای الکترون های خارجی یک عنصر برای تشریح روش های طیف بینی اتمی مناسب است. در شکل تراز های انرژی اتم سدیم رسم شده. اوربیتال های p به دو تراز با انرژی کمی متفاوت شکافته شده است. تفاوت انرژی ناشی از همسویی یا ناهمسویی حرکت الکترون با حرکت اوربیتال توجیه میشود. در مورد همسویی حرکت ها، دافعه ایجاد شده و انرژی بالا می رود و انرژی الکترونی که اسپین آن مخالف است، کمتر است. این مورد برای اوربیتال های d و f نیز وجود دارد ولی بسیار ناچیز است. شکافتگی اوربیتال های با انرژی بالاتر p ، d و f به دو حالت، ویژگی تمام گونه های حاوی یک الکترون تک خارجی است مثل اتم سدیم و یون منیزیم (l). ولی تفاوت انرژی بین سطوح متفاوت است. ترازهای انرژی و طیف یک یون با اتم مادر خود متفاوت است. برای اتم منیزیم با یک الکترون خارجی، ۱ تایی و ۳ تایی برانگیخته انرژی متفاوت دارند. در ۱ تایی اسپین دو الکترون مخالفند و جفتند و در ۳ تایی موازی بوده و جفت نشده اند. حالت برانگیخته ۳ تایی انرژی پایین تری نسبت به حالت ۱ تایی برانگیخته دارد.



شکل ۸-۲ نمودار تراز انرژی منیزیم اتمی. شدت نسبی خطوط با تقریب زیاد به وسیله پهنای خطوط بین حالتها نشان داده شده است. توجه کنید که احتمال گذار یکتایی / سه تایی کمتر از گذار یکتایی به یکتایی است.





شکل ۸-۳ جهتگیری اسپینها در حالت های پایه و حالت های برانگیخته یکتایی و سه تایی.

همبستگی طیف های اتمی با نمودارهای تراز انرژی عناصری مانند سدیم و منیزیم
سراسر است و قابل تفسیر. ولی در مورد عناصر سنگین مخصوصاً واسطه ها صادق
نیست و تعداد خطوط نشر و جذبی می تواند بسیار زیاد باشد.

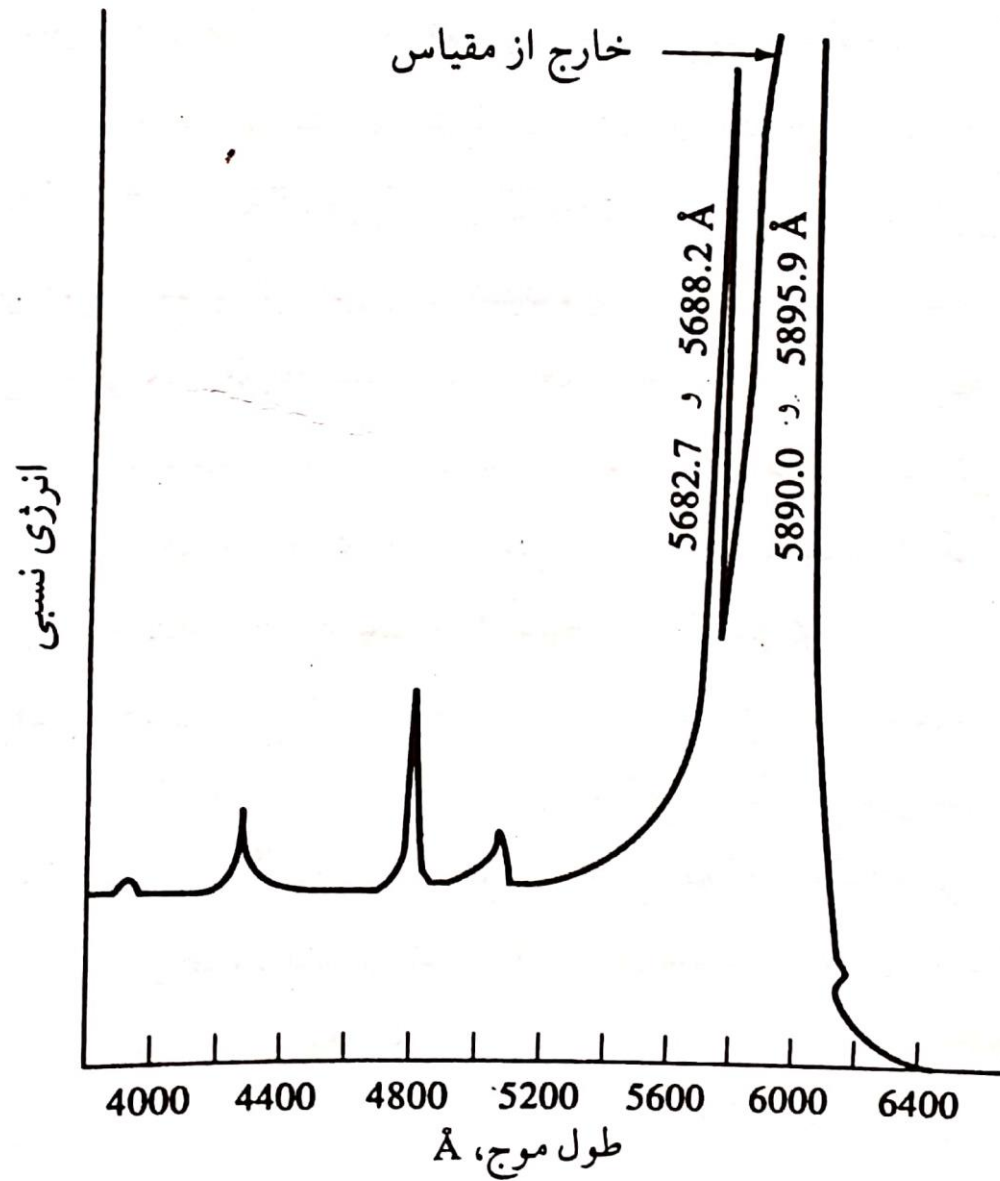
مثلاً هاروی در طیف با قوس و جرقه الکتریکی برای لیتیم ۳۰ خط نشری و برای
سزیم ۶۴۵ خط نشری ذکر کرده و برای کروم ۲۲۷۷ و آهن ۴۷۵۷ خط نشری که
البته در اتمسازی با دمای کمتر مانند شعله تعداد خطوط کمتر است.

از گذارهای نشان داده شده در شکل ها، برخی از آنها مشاهده می شود و بسیاری از
آنها ممنوع هستند. مثل گذار از 5s یا 4s به 3s و نیز گذارهای بین حالات p ممنوع
می باشد.

طیف نشر اتمی

در دمای اتاق تقریباً تمام اتم های نمونه در حالت پایه قرار دارند. برانگیختگی با گرمای شعله، پلاسما، جرقه یا قوس الکتریکی قابل انجام است. البته طول عمر اتمهای برانگیخته کوتاه بوده و با بازگشت به حالت پایه فوتون نشر می شود. برخی از گذار های نشری برای سدیم در شکلهای قبل نشان داده شده است. مثلاً دو خط موجود در طول موج های $5890 \text{ \AA}$ و $5896 \text{ \AA}$ بسیار شدیدند و مسئول رنگ زرد مشاهده شده هنگام وارد کردن نمک های سدیم به داخل شعله است.

در شکل بعدی بخشی از طیف نشری سدیم که با افشاندن محلولی از سدیم کلرید به داخل شعله بدست آمده، نشان می دهد. پیکهای بسیار شدید در سمت راست طیف مربوط به گذارهای $3p$ به $3s$ در طول موج های ذکر شده می باشند. در دستگاه مورد استفاده، تکفامساز تفکیک دو خط را انجام نداده است. این دو خط نشری از خطوط رزونانسی هستند و شامل گذار بین حالت برانگیخته و پایه هستند. دیگر خطوط رزونانسی در طول موج های $3302 \text{ \AA}$ و $3303 \text{ \AA}$ و همچنین $2853 \text{ \AA}$ و $2852/8 \text{ \AA}$. خطوط بسیار کوچک حدود $5700 \text{ \AA}$ دو پیک نارئونانسی تفکیک نشده می باشند.



شکل ۸-۴ بخشی از طیف نوری شعله‌ای برای سدیم.

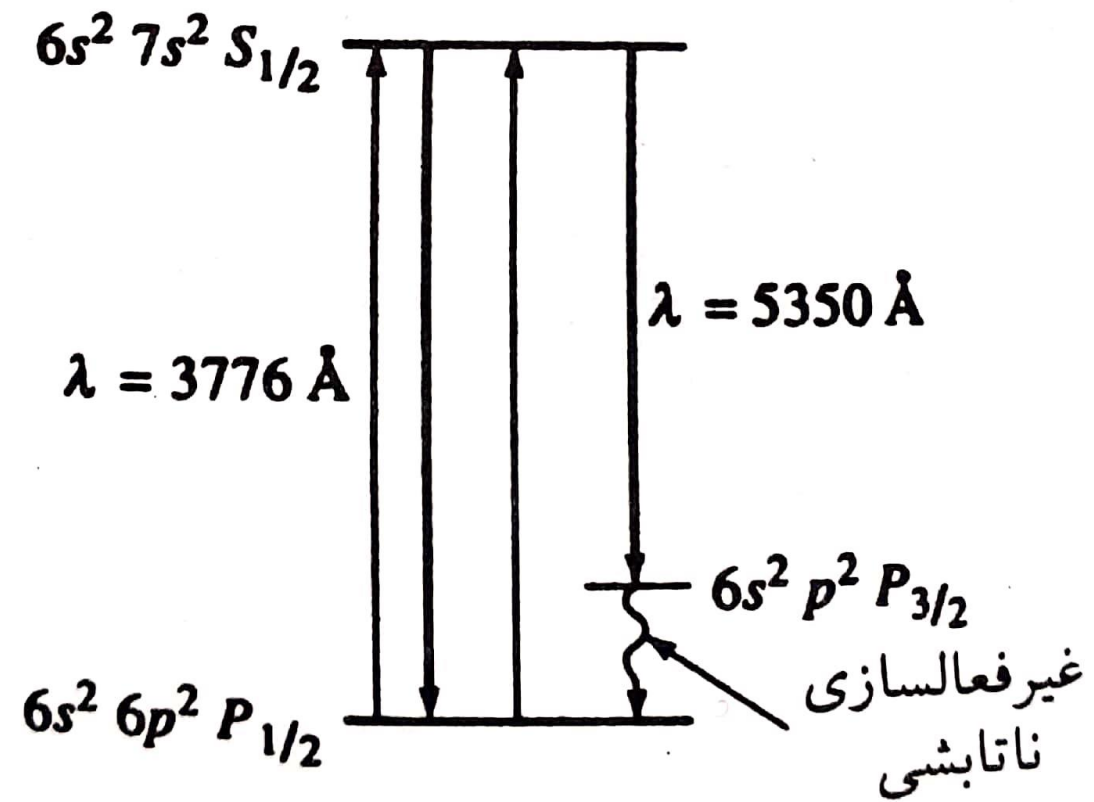
طیف جذب اتمی

▶ در محیط گازی داغ، اتمهای سدیم تابش با طول موج هایی متناسب با انتقال الکترونی از حالت $3s$ به حالات برانگیخته را جذب می کند. پیک های جذبی تیزی در 5890 و 5896 و 3302 و $3303 \text{ \AA}$ دیده می شود که هر زوج مربوط به گذار $3s$ به $3p$ و $3s$ به $4p$ است. البته جذب ناشی از انتقال $3p$ به $5s$ بسیار ضعیف است چون اتم های سدیم در حالت $3p$ بسیار کم هستند. بنابراین طیف جذب اتمی بیشتر حاوی خطوط رزونانسی از حالت پایه به حالت های بالاتر می باشد.

طیف فلورسانس اتمی

▶ اتم های موجود در شعله با تابشدهی با منبع شدید حاوی پرتوهایی با طول موج مناسب برای جذب اتم، می تواند فلورسانس ایجاد کند که در زاویه ۹۰ درجه نسبت به پرتو فرودی اندازه گیری می شود. این فلورسانس رزونانسی است و شامل انتقال از حالت برانگیخته به پایه است. مثلاً اتمهای سدیم می توانند تابش با طول موج $3303 \text{ \AA}$ را جذب کند و الکترون به $4p$ منتقل شود. در این حالت الکترون بدون تابش به سرعت به دو حالت $3p$ آسایش پیدا می کند و فلورسانس در $5890 \text{ \AA}$ و $5896 \text{ \AA}$ رخ می دهد.

▶ شیوه ای دیگر برای فلورسانس اتمی در شکل نشان داده شده است که در آن اتم های تالیم برانگیخته شده در شعله در دو مرحله به حالت پایه برمی گردد. در مرحله اول فلورسانس در $5350 \text{ \AA}$ تولید میکند و سپس آسایش غیر تابشی به حالت پایه رخ می دهد. البته فلورسانس رزونانسی در $3776 \text{ \AA}$ مشاهده می شود.

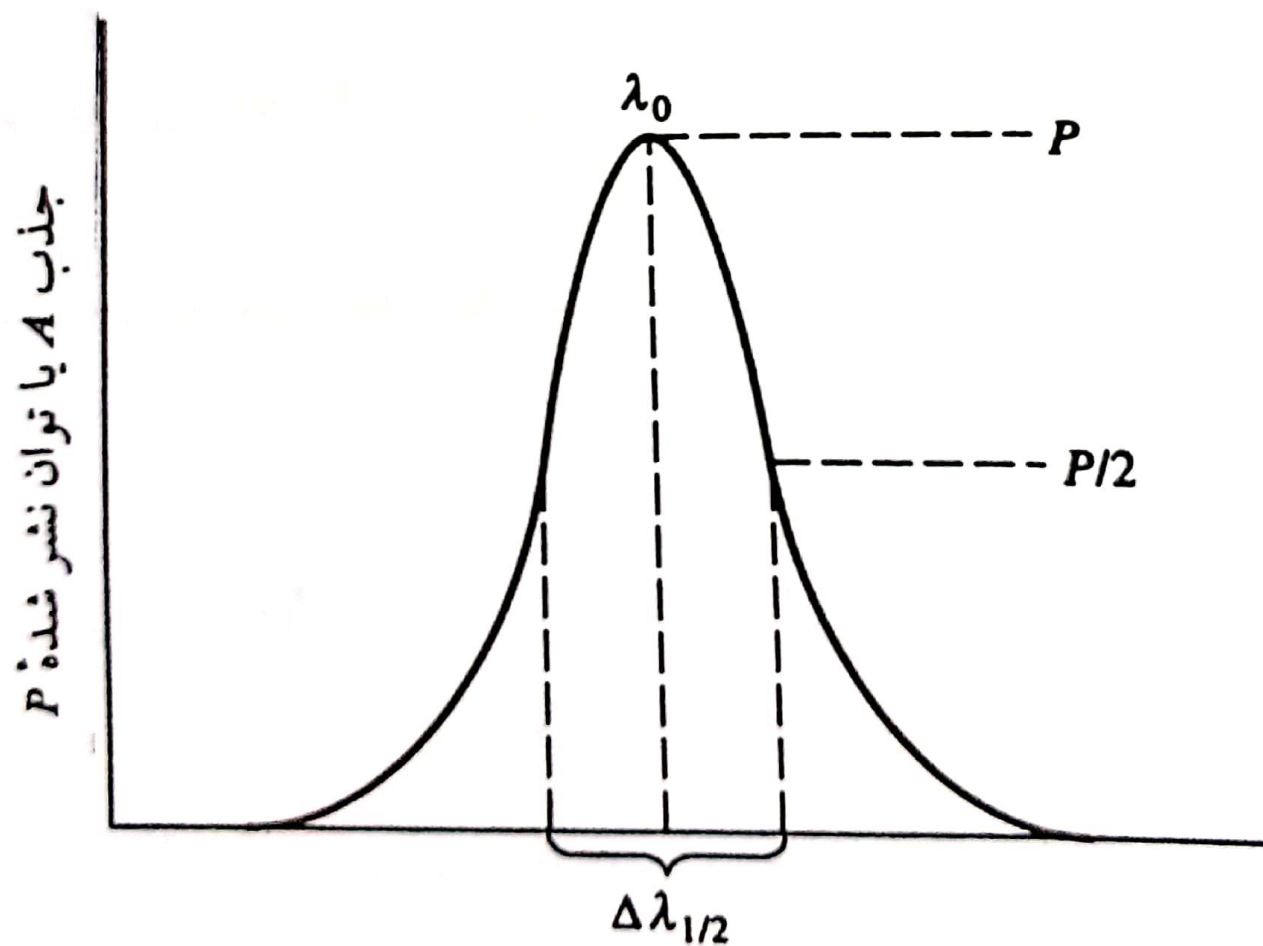


شکل ۵-۸ نمودار تراز انرژی برای تالیم که منبع دو خط فلوئورسانی را نشان می‌دهد.

پهنای خطوط اتمی

▶ خطوط اتمی باریک مطلوبند زیرا احتمال تداخل را در اثر همپوشانی طیفی در کارهای جذبی و نشری کم می کند. خطوط نشری و جذبی اتمی حاوی توزیع متقارن طول موجها اطراف طول موج میانگین λ_0 است که طول موج ماکسیمم جذب یا ماکسیمم نشر می باشد. انرژی مربوط به λ_0 دقیقاً برابر اختلاف انرژی دو حالت مسئول جذب یا نشر می باشد.

▶ از نمودارهای تراز انرژی نتیجه می شود که پهنای خط اتمی باید فقط حاوی طول موج λ_0 باشد یعنی پهنای خط صفر باشد. ولی برخی پدیده ها باعث پهن شدگی خطوط نشری و جذبی می شوند. پهنای خط یا پهنای موثر خط که با $\Delta\lambda_{1/2}$ نشان داده می شود، پهنای خط برحسب واحد طول موج در نصف علامت ماکسیمم است.



شکل ۸-۶ نیمرخ یک خط اتمی که تعریف پهنای مؤثر تحت $\Delta\lambda_{1/2}$ را نشان می‌دهد.

▶ پهن شدگی می تواند ناشی از :

▶ ۱- اثر عدم قطعیت

▶ ۲- اثر داپلر

▶ ۳- اثر فشاری ناشی از برخورد اتم های یکسان یا غیر یکسان باشد

▶ ۴- آثار میدان الکتریکی و مغناطیسی

پهن شدگی خط ناشی از اثر عدم قطعیت یا پهن شدگی طبیعی

- ▶ طول عمر حالت های گذار زمان خاصی است که به عدم قطعیت های در زمانهای گذار و پهن شدن خط منجر می شود. یعنی اگر طول عمر هر دو حالت نامتناهی شود، پهنای خط اتمی ناشی از گذار بین این دو حالت صفر خواهد شد.
- ▶ هنگامی که طول عمر حالت پایه یک الکترون بی نهایت شود، طول عمر حالت های برانگیخته عموماً کوتاه و حدود 10^{-7} تا 10^{-8} ثانیه می شود.

مثال

- ▶ میانگین طول عمر برانگیخته تولید شده با تابشدهی بخار جیوه
- ▶ با تابش 253.7 nm برابر 2×10^{-8} ثانیه است. مقدار تقریبی پهنای خط فلورسانسی تولید شده در این روش را محاسبه کنید.

با توجه به اصل عدم قطعیت (معادله ۲۵-۶)

$$\Delta \nu \cdot \Delta t > 1$$

جایگزین کردن Δt با $2 \times 10^{-8} \text{ s}$ و نوآرایی، عدم قطعیت $\Delta \nu$ برحسب فرکانس برای تابش نشرشده را به دست می دهد.

$$\Delta \nu = 1 / 2 \times 10^{-8} = 5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$$

برای اینکه ارتباط بین این عدم قطعیت برحسب فرکانس و عدم قطعیت برحسب واحد طول موج را بررسی کنیم، معادله ۲-۶ را به شکل زیر می نویسیم

$$\nu = c\lambda^{-1}$$

مشتقگیری نسبت به فرکانس می دهد

$$d\nu = -1/c \lambda^{-2} d\lambda$$

با نوآرایی و اجازه دادن به اینکه $\Delta \nu$ تقریباً برابر $d\nu$ و $\Delta \lambda_{1/2}$ تقریباً برابر $d\lambda$ شود، می توان نوشت

$$\begin{aligned} |\Delta \lambda_{1/2}| &= \frac{\lambda^2 \Delta \nu}{c} \\ &= \frac{(253.7 \times 10^{-9} \text{ m})^2 \times 5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}}{3 \times 10^8 \text{ m/s}} \\ &= 1.1 \times 10^{-14} \text{ m} \\ &= 1.1 \times 10^{-14} \text{ m} \times 10^{10} \text{ \AA/m} = 1 \times 10^{-4} \text{ \AA} \end{aligned}$$

پهنای خط ناشی از عدم قطعیت بعضی مواقع پهنای طبیعی خط نامیده می شود و همان طور که در مثال ۸-۱ نشان داده شده است، معمولاً برابر $10^{-4} \text{ \AA}$ است.

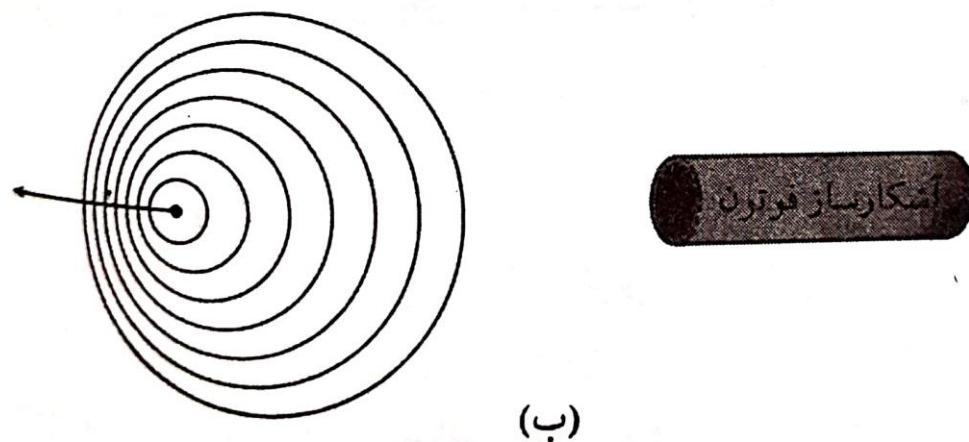
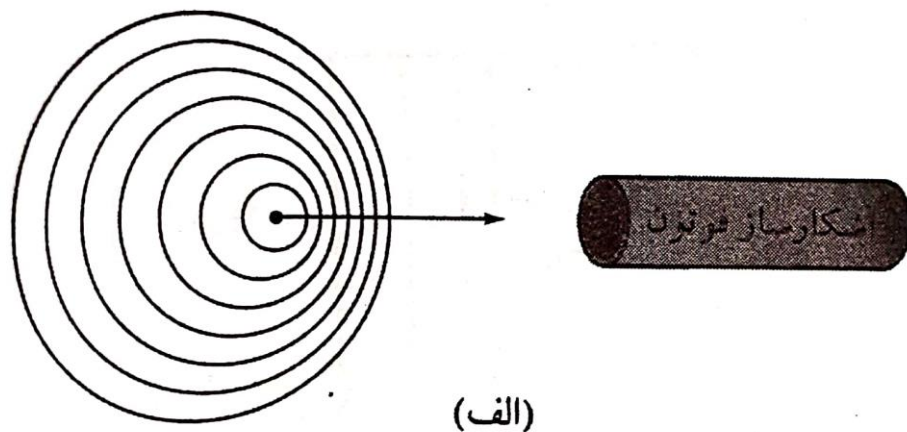
پهن شدگی داپلری

▶ طول موج تابش نشر یا جذب شده به وسیله یک اتم پرتحرک با حرکت آن به طرف ترانسدیوسر کاهش و با فاصله گرفتن از آن افزایش می یابد که به جابجایی داپلری معروف است. بزرگی جابجایی داپلری با سرعتی که در آن گونه های ناشر یا جاذب به ترانسدیوسر می رسند یا از آن فاصله می گیرند، افزایش می یابد.

▶ این اثر در نجوم برای اندازه گیری سرعت دور شدن کهکشانها از موقعیت روی زمین استفاده می شود. رابطه بین جابه جایی داپلری و سرعت یک کهکشان دور شونده V به وسیله رابطه زیر داده می شود:

$$\Delta\lambda/\lambda_0 = v/c \quad \blacktriangleright$$

▶ که در آن λ_0 طول موج خط جابجا نشده عنصر است در حالت سکون نسبت به مشاهده گر. در برخورد اتمها در محیطی داغ مثل شعله جنبش اتمی در هر جهت انجام می شود. اتمهای منفرد از توزیع سرعت ماکسول-بولتسمن پیروی می کنند که در آن سرعت متوسط یک گونه اتمی با ریشه دوم دمای مطلق زیاد می شود.



شکل ۷-۸ علت پهن‌شدگی دوپلری (الف) اتمی که به طرف تابش واردشونده حرکت می‌کند، به دفعات بیشتری ستیغهای موج را می‌بیند و بنابراین تابش را جذب می‌کند که درواقع فرکانس بالاتری دارد. (ب) اتمی که در جهت تابش حرکت می‌کند، با ستیغهای کمتری روبه‌رو می‌شود و بنابراین تابشی را جذب می‌کند که درواقع فرکانس پایینتری دارد.

▶ ماکسیموم جابجایی داپلری برای اتم‌هایی که با بالاترین سرعت به سمت ترانسدیوسر حرکت و یا از آن دور می‌شوند، مشاهده میشود. اتم‌هایی که عمود بر مسیر ترانسدیوسرها حرکت می‌کنند، جابجایی داپلری ندارند. در نهایت ترانسدیوسر با توزیع تقریباً متقارنی از طول موج‌ها که ماکسیموم آن متناظر با جا به جایی صفر داپلری است، روبرو می‌شود.

▶ در شعله جابجایی اثر داپلری به خطوطی منجر می‌شود که در مقایسه با پهنای طبیعی خط تقریباً با دو مرتبه بزرگی پهن‌ترند.

پهن شدگی فشاری یا برخوردی

از برخورد گونه های جاذب یا ناشر با سایر اتمها یا یون ها در محیط گرم ناشی می شود. برخوردها سبب تغییرات کوچکی در ترازهای انرژی حالت پایه شده و طول موج های جذب یا نشر را تغییر می دهند. در شعله برخوردها بطور عمده بین اتم آنالیت و محصولات سوختن سوخت انجام می شود که منجر به پهن شدگی دو تا ۳ مرتبه بزرگی بیشتر از پهنای طبیعی خط می شود.

پهن شدگی خروجی لامپ کاتدی توخالی و لامپ تخلیه بدون الکتروود نتیجه برخورد اتم های ناشر با یکدیگر در درون لامپ است. در لامپ با فشار بالا جیوه و زنون پهن شدگی فشاری بسیار شدید است که نتیجه آن تابش پیوسته از ناحیه فرابنفش تا مرئی است.

اثر دما بر طیف اتمی

▶ دما اثر زیادی بر نسبت بین تعداد ذرات اتمی برانگیخته و در حالت پایه به ویژه در یک اتمساز دارد. بزرگی این اثر به وسیله معادله بولتسمن بدست می آید:

$$N_j/N_0 = P_j/P_0 \exp(-E_j/kT) \quad \blacktriangleright$$

▶ در این رابطه N_0 و N_j به ترتیب تعداد اتمها در حالت برانگیخته و پایه بوده و k ثابت بولتسمن است ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$) و T دما بر حسب کلوین و E_j اختلاف انرژی بین حالت پایه و برانگیخته بر حسب ژول است. کمیت های P_0 و P_j ضرایب آماری اند که با تعداد حالت های با انرژی برابر در هر تراز کوانتومی تعیین می شوند.

نسبت اتمهای سدیم در حالت های برانگیخته $3p$ را به تعداد آنها در حالت پایه در دماهای 2500 و 2510 کلوین محاسبه کنید.

پایه در دماهای 2500 و 2510 کلوین محاسبه کنید.

برای محاسبه E_j در معادله ۸-۱، یک طول موج متوسط برابر $5893 \text{ \AA}$ را برای دو خط نشری سدیم که شامل گذارهای $3p \rightarrow 3s$ است به کار می‌بریم. برای به دست آوردن انرژی برحسب ژول، ضریب تبدیل ارائه شده در داخل جلد کتاب را به کار می‌بریم.

$$\text{عدد موجی} = \frac{1}{5893 \text{ \AA} \times 10^{-8} \text{ cm/\AA}}$$

$$= 1.697 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_j = \frac{1.697 \times 10^4}{\text{cm}} \times 1.986 \times 10^{-23} \text{ J cm}$$

$$= 3.37 \times 10^{-19} \text{ J}$$

در تراز $3s$ دو حالت کوانتومی و در تراز $3p$ شش حالت کوانتومی وجود دارد.

$$\frac{P_j}{P_s} = \frac{6}{2} = 3$$

جایگزین کردن در معادله ۸-۱ می‌دهد

$$\frac{N_j}{N_s} = 3 \exp \left(\frac{-3.37 \times 10^{-19} \text{ J}}{1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \times 2500 \text{ K}} \right)$$

یا

$$\frac{N_j}{N_s} = 3 \times 5.725 \times 10^{-5} = 1.72 \times 10^{-4}$$

جایگزین کردن 2500 با 2510 در معادله‌های قبلی می‌دهد

$$\frac{N_j}{N_s} = 1.79 \times 10^{-4}$$

از مثال قبل نتیجه می شود که نوسان دما به میزان فقط ۱۰ درجه کلونین سبب افزایش ۴ درصدی در اتمهای سدیم برانگیخته می شود. که نتیجه آن همین افزایش در توان تابش نشر شده در دو خط نشری مربوط سدیم است. بنابراین یک روش تجزیه ای براساس اندازه گیری نشر به کنترل دقیق دمای اتمساز نیاز دارد.

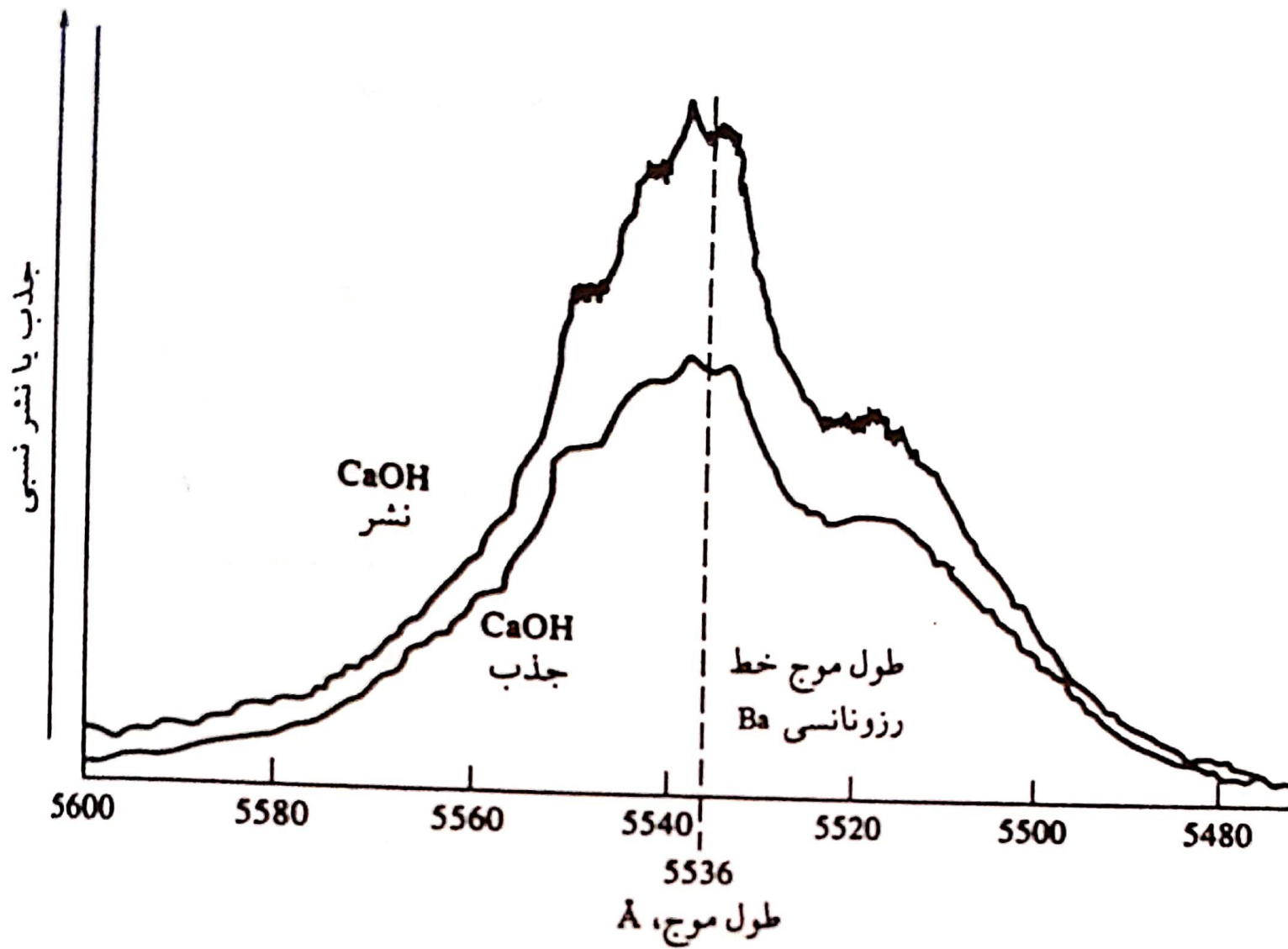
بطور نظری روش های جذب و فلورسانس بستگی کمتری به دما دارند، زیرا هر دو بر پایه اتمهای حالت پایه استوارند. در مثال قبل تنها ۰.۱۷٪ از اتمهای سدیم با دمای ۲۵۰۰ کلونین برانگیخته شدند که روش نشری بر پایه تعداد کمی است. ولی در روش های جذب و فلورسانس ۹۹/۹۸ درصد از اتم های سدیم در حالت پایه اند و برای تولید علامت الکتریکی استفاده می شوند. تغییر ۱۰ درجه در دما سبب افزایش ۴ درصدی در اتمهای برانگیخته می شود و تغییر نسبی در اتم های پایه ناچیز است.

▶ نوسانات دما آثار غیر مستقیم به چند روش روی جذب و فلورسانس می گذارد. افزایش دما کارایی اتمسازی را بالا می برد و تعداد اتمها در بخار زیاد می شود. همچنین پهن شدگی خط و کاهش پیک به علت جنبش ذرات و اثر داپلر زیاد می شود. همچنین تغییرات دما درجه یونش آنالیت را تغییر داده و غلظت آنالیت غیریونیزه تغییر می کند. به همین دلایل کنترل منطقی دمای شعله برای اندازه گیری کمی جذب و فلورسانس نیاز است.

▶ نسبت بزرگ اتمهای پایه و برانگیخته ممکن است به این نتیجه گیری منجر شود که روش های جذب و فلورسانس حساسترند ولی این موضوع با در نظر گرفتن اینکه جذب از روی یک اختلاف بدست می آید ردّ می شود. وقتی که P و P_0 نزدیک باشند خطای بزرگی در این تفاوت ایجاد می شود. بنابراین روشهای نشری و جذبی تمایل دارند از نظر حساسیت مکمل هم باشند. یکی از آنها برای گروهی از عناصر و آن یکی برای گروهی دیگر مناسب است. از لحاظ نظری روش فلورسانس اتمی حساستر است، زیرا براساس ذرات بیشتری استوار است.

طیف های نواری و پیوسته همراه با طیف های اتمی

- ▶ تابش های نواری و پیوسته همراه با خطوط اتمی دیده می شود.
 - ▶ پیوستار مولکولی از تابش گرمایی ذرات داغ در محیط اتمسازی حاصل می شود.
- طیف های نواری در نشر و جذب اتمی دیده می شوند مثلاً یونهای کلسیم در شعله با دمای پایین گونه CaOH با نوار جذبی و نشری ناحیه ۵۵۴ نانومتر ایجاد می کند که البته در بسیاری از مواقع تداخل ایجاد می کند.



شکل ۸-۸ طیفهای جذب شعله‌ای و شعله مولکولی برای CaOH و Ba

روشهای اتمسازی

► برای بدست آوردن طیفهای نوری اتمی و جرمی اتمی اجزای نمونه باید به اتم یا اتمهای یونیزه گازی تبدیل شوند. فرایندی که در آن نمونه به بخار اتمی تبدیل می شود، اتمسازی نام دارد. دقت و صحت روش های اتمی بویژه به مرحله اتمسازی و روش وارد کردن نمونه به ناحیه اتمسازی بستگی دارد.

جدول ۸-۱ انواع اتمسازهای به کار گرفته شده برای طیف بینی اتمی

نوع اتمساز	دمای اتمسازی نوعی، °C
شعله	۱۷۰۰ تا ۳۱۵۰
تبخیر الکترو گرمایی (ETV)	۱۲۰۰ تا ۳۰۰۰
پلاسمای جفت شده القایی (ICP)	۴۰۰۰ تا ۶۰۰۰
پلاسمای آرگون با جریان مستقیم (DCP)	۴۰۰۰ تا ۶۰۰۰
پلاسمای آرگون القایی ریز موج (MIP)	۲۰۰۰ تا ۳۰۰۰
پلاسمای تخلیه افروزشی (GD)	نا گرمایی
قوس الکتریکی	۴۰۰۰ تا ۵۰۰۰
جرقه الکتریکی	۴۰۰۰۰ (?)

جدول ۸-۲ روشهای وارد کردن نمونه در طیف بینی اتمی

روش	نوع نمونه
مهپاشی بادی	محلول یا دوغاب
مهپاشی فرا صوتی	محلول
تبخیر الکترو گرمایی	جامد، مایع، محلول
تولید هیدرید	محلول برخی از عناصر
وارد کردن مستقیم	جامد، گرد
کندگی لیزری	جامد، فلز
کندگی جرقه ای یا قوسی	جامد رسانا
پراندن با تخلیه افروزشی	جامد رسانا

روش های وارد کردن نمونه

▶ وارد کردن نمونه نقطه ضعف طیف سنجی اتمی است، چون در بیشتر موارد صحت، دقت و حد آشکارسازی را تحت تاثیر قرار می دهد. هدف سیستم وارد کردن نمونه این است که مقداری نماینده و تکرارپذیر از نمونه را با کارایی بالا و بدون اثرات تداخلی به اتمساز وارد کند. که البته حالت فیزیکی و شیمیایی آنالیت و ماتریس نمونه در سهولت این مرحله مهم است. برای نمونه های جامد و مواد دیرگداز، وارد کردن نمونه یک مشکل اصلی است.

▶ برای محلول ها و نمونه های گازی مشکل کمتر است بنابراین بسیاری از بررسی های طیف سنجی روی محلولها انجام می شود. برای ۵ منبع اتمساز اول جدول گذشته، نمونه بیشتر به شکل محلول یا گاهی به صورت دوغاب وارد می شود. برای نمونه هایی که مشکل حل می شوند، روشهای مثل وارد کردن به صورت جامد و گردهای پاشیده ریز ممکن است. روشهای وارد کردن جامد، تکرار پذیری کمتر دارند و در معرض خطا هستند.

وارد کردن نمونه های محلول

با یکی از سه روش جدول قبل وارد میشوند. در مهپاشی نمونه بوسیله ی یک جت از گاز فشرده به غباری از ذرات ریز آئروسل تبدیل شده و جریان گاز آنرا به قسمت اتمسازی می برد.

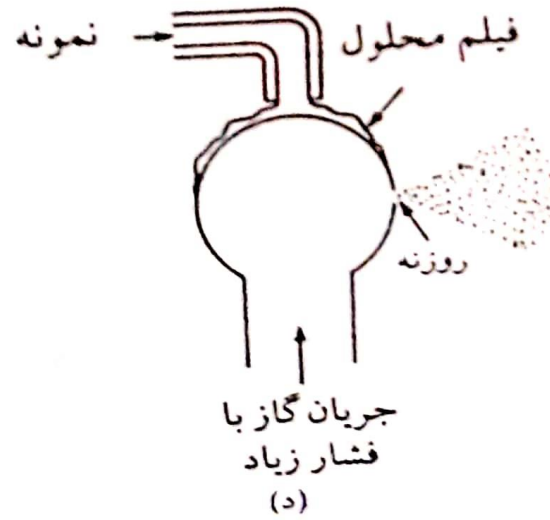
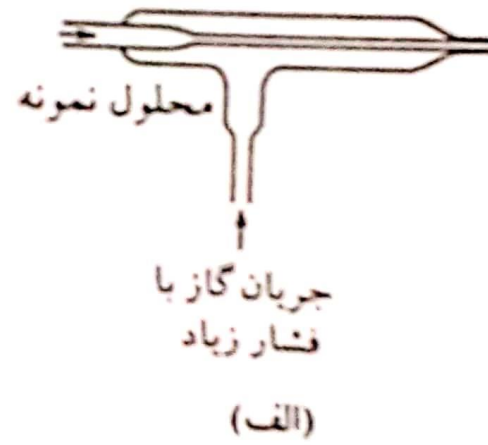
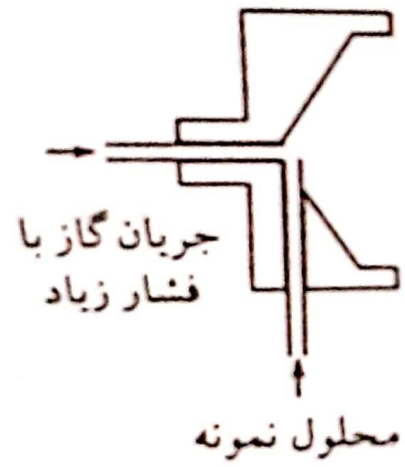
اتمسازهای بادی

در بیشتر موارد نمونه حل شده در محیط آبی با مهپاشی به غباری ریز تبدیل شده و بدرون اتمساز میرود. رایجترین نوع مهپاش لوله بادی هم مرکز است که در آن نمونه مایع با جریان پرفشار گاز در اطراف نوک لوله از درون لوله موئین مکیده میشود تحت اثر برنولی. این فرایند انتقال مایع اسپیراسیون نامیده میشود. گاز با سرعت زیاد مایع را به قطعات ریز با اندازه های مختلف تبدیل می کند و به درون اتمساز میبرد.

در مهپاش با جریان متقاطع گاز با فشار زیاد در عرض نوک لوله ای موئین در زاویه قائم باعث مکش محلول میشود.

در نوعی دیگر گاز حامل درون یک سطح متخلخل جریان دارد و نمونه نیز به روی این سطح ریخته میشود. این مهپاش آئروسل ریزتری نسبت به دو مهپاش قبل ایجاد می کند.

در مهپاش باینگتون کره ای توخالی دارد که گاز از منفذ کوچکی در روی آن به بیرون پمپ میشود محلول نمونه در حال جریان فیلمی نازک روی کره شکل داده و بوسیله جریان گاز مهپاشی میشود. این نوع مهپاش کمتر مسدود میشود و بنابراین برای نمونه های با نمک زیاد و دوغابهای حاوی ذرات زیاد مناسب است.



شکل ۸-۹ انواع مهپاشهای بادی: (الف) لوله هم مرکز، (ب) جریان متقاطع، (ج) صفحه متخلخل، (د) باینگتون.

مهپاشهای فراصوتی

در این نوع مهپاش، نمونه که روی سطح یک بلور پیزوالکتریکی پمپ شده است، با ارتعاشی در حد ۲ تا چند مگاهرتز آئروسول شکل می گیرد. این مهپاش نسبت به انواع بادی، آئروسولهای چگالتر و همگنتر می دهد.

تبخیر کن الکترو گرمایی

این نوع تبخیرکن در محفظه ای قرار دارد که از درون آن گازی حامل بی اثر مثل آرگون نمونه های تبخیر شده را بدرون اتمساز حمل می کند. نمونه کوچک جامد یا مایع روی یک رسانا مثل میله ای کربنی یا رشته تانتال قرار داده میشود و با عبور جریان نمونه بسرعت گرم و تبخیر شده و با گاز حامل به ناحیه تشخیص میرود.

در این سیستم برخلاف انواع مهپاش قبل، علامتی گسسته شکل می گیرد. در اینجا علامت به یک ماکزیمم رسیده و سپس به صفر کاهش می یابد. تجزیه کمی با استفاده از ارتفاع یا مساحت پیک علامت انجام میشود.

فنون تولید هیدرید

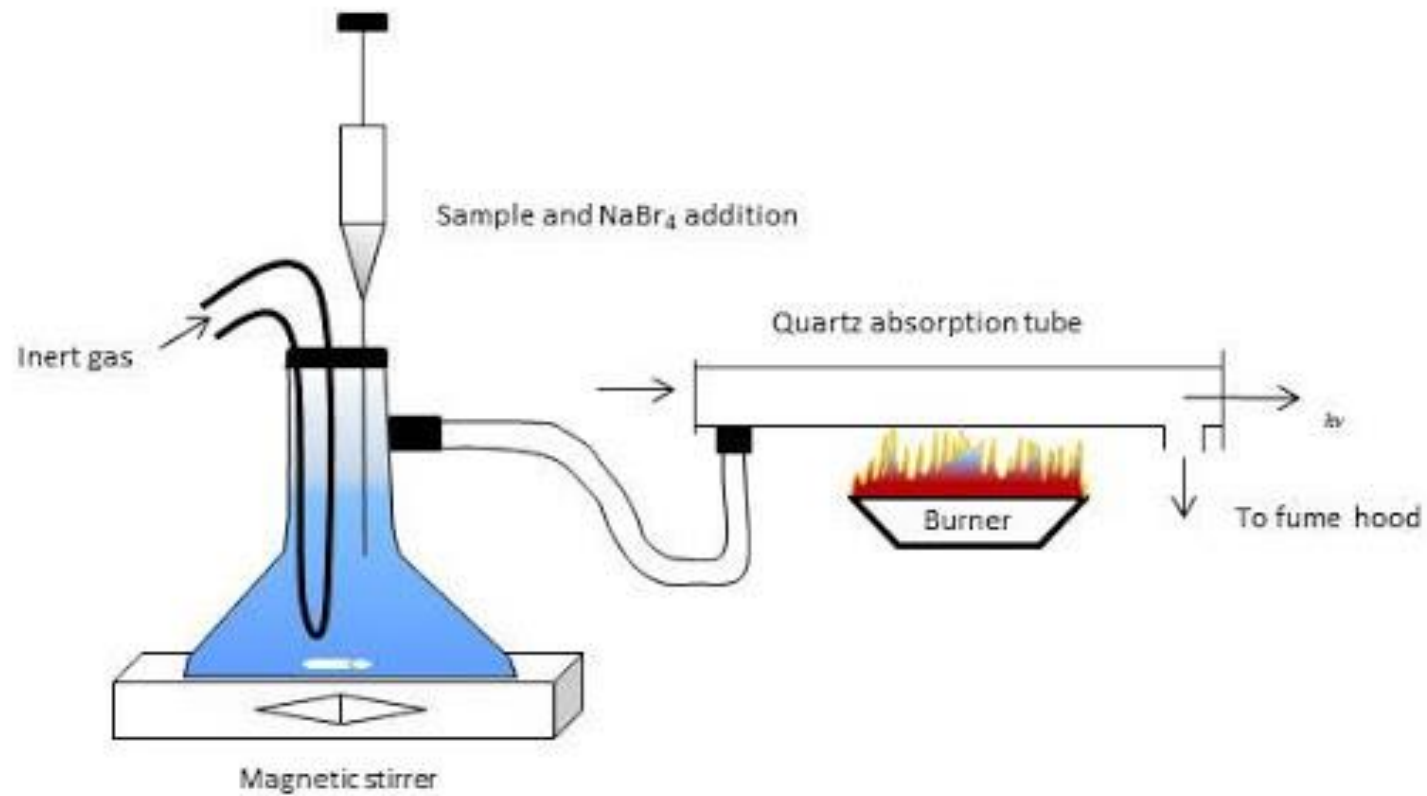
این روش برای وارد کردن نمونه های حاوی آرسنیک، آنتیموان، قلع، بیسموت و سرب به داخل اتمساز استفاده میشود. در این حالت، حد آشکارسازی با ضریب ۱۰ تا ۱۰۰ بهبود می یابد.

برای تولید هیدرید فرار، محلول آبی اسیدی نمونه به حجم کوچکی از محلول آبی ۱٪ سدیم بوروهیدرید در ظرفی شیشه ای انجام میشود:



هیدرید فرار بوسیله جریانی از گاز بی اثر به درون محفظه اتمساز میرود. محفظه لوله ای از جنس سیلیسیوم است که در کوره یا شعله تا چندصد درجه گرم شده و هیدرید تجزیه شده و اتم شکل می گیرد. علامت حاصل شبیه به تبخیرکن الکترو گرمایی یک پیک دارد.

A hydride generation and atomization system for AAS



واردسازی نمونه های جامد

واردسازی به شکل گرد فلزات یا مواد ذره ای بدرون پلاسما و اتمسازهای شعله ای از این مزیت برخوردار است که از مراحل زمانبر انحلال و تجزیه نمونه دوری میشود. ولی این روشها از مشکلاتی در درجه بندی، دستکاری نمونه، دقت و صحت رنج می برند.

انواع:

- ۱- وارد کردن مستقیم دستی
- ۲- تبخیرکن الکترو گرمایی
- ۳- برکندگی از جامد با قوس جرقه یا لیزر و تولید بخار
- ۴- مهپاشی دوغاب که از تعلیق ذرات ریز جامد در مایع حاصل میشود.
- ۵- پراندن در تخلیه افروزشی

واردسازی مستقیم

نمونه بطور فیزیکی درون اتمساز قرار داده میشود. میتوان نمونه جامد را بصورت گردی ریز درآورد و روی یک پراب قرار داده شده و وارد اتمساز میشود. در نوع قوسی یا جرقه ای، نمونه فلزی به شکل یک یا هردو الکتروود درآورده شده و برای تولید قوس یا جرقه بکار میرود.

تبخیر کن الکترو گرمایی

علاوه بر نمونه های محلول، برای نمونه های جامد نیز بکار میروند. گرمایش رسانایی نمونه که درون یا روی میله ای گرافیتی یا از جنس تانتال قرار داده میشود، نمونه را تبخیر کرده و بوسیله گازی بی اثر بدرون اتمساز وارد میشود.

کندگی با قوس یا جرقه

برهمکنش تخلیه الکتریکی با سطح نمونه جامد، پالسی تولید میکند که حاوی نمونه ذره ای تبخیر شده است و با جریان گاز بی اثر بدرون اتمساز میرود.

برای موفقیت این روش، نمونه باید رسانای الکتریکی باشد یا با ماده ای رسانا مخلوط شود. کندگی در اتمسفری بی اثر از گازی مثل آرگون انجام میشود. با توجه به ماهیت نمونه، ممکن است علامت تجزیه ای گسسته یا پیوسته باشد.

قوس یا جرقه، علاوه بر اتمسازی، به برانگیختگی و ایجاد نشر منجر میشوند. یونهای قابل توجهی نیز بوسیله جرقه تولید می شود که بوسیله طیف سنج جرمی جداسازی شده و تعیین میشوند.

کندگی با لیزر

روشی چندمنظوره و جدید برای واردسازی نمونه های جامد است. باریکه ای از لیزر با انرژی کافی روی نمونه جامد متمرکز شده و کندگی باعث تبخیر نمونه بصورت کپه ای از ماده ذره ای میشود که بدرون اتمساز هدایت میشود.

چندمنظوره است زیرا هم برای نمونه های رسانا و هم نارسانا و معدنی و آلی، گرد و مواد فلزی بکار میرود.

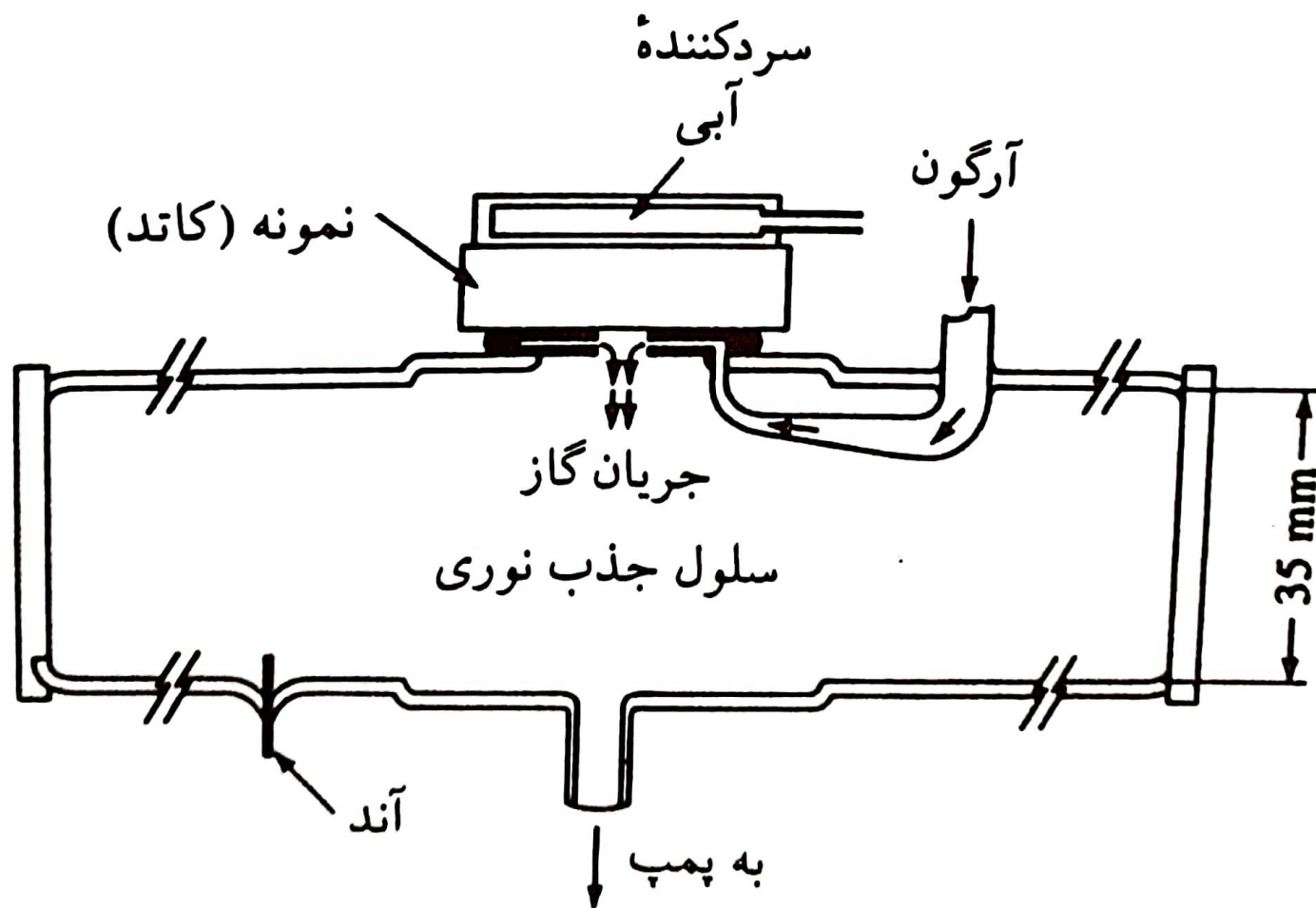
تخلیه افروزشی

منبعی چندمنظوره است که هم واردسازی و هم اتمسازی نمونه را همزمان انجام میدهد.

این فرایند در اتمسفری با فشار پایین ۱ تا ۱۰ تور از گاز آرگون بین یک زوج الکتروود با اختلاف پتانسیل انجام میشود. اعمال پتانسیل گاز آرگون را به یون و الکترون تبدیل می کند. میدان الکتریکی یونها را به سطح کاتد حاوی نمونه شتاب داده و با فرایند پراندن اتمهای خنثای نمونه از سطح کاتد کننده میشوند.

بخار حاصل برای جذب نشر و فلورسانس اتمی بکار میرود و نیز چون حاوی یونهای نمونه است برای طیف سنجی جرمی.

برای تجزیه فلزات و نمونه های رسانا مناسب است که با اصلاحات برای نمونه های مایع و نیز نارساناها با اختلاط با گرد گرافیت یا مس خالص بکار رفته است.

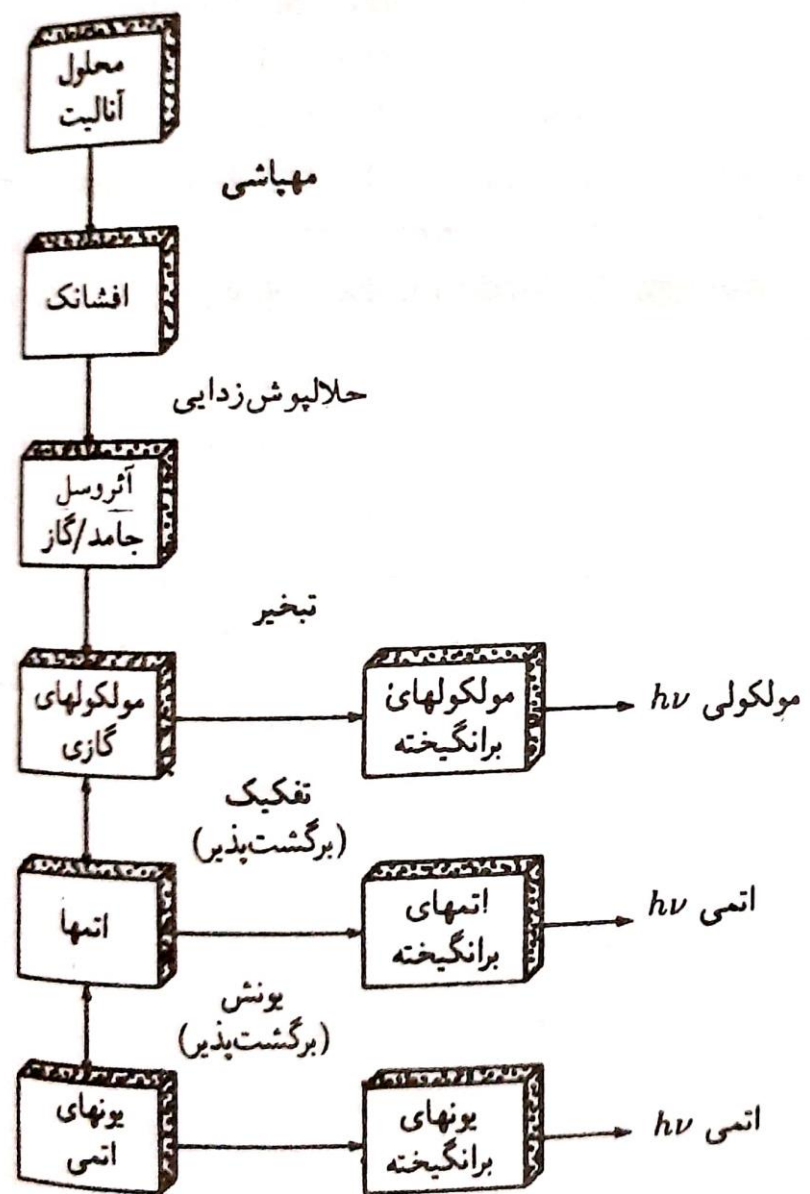


شکل ۸-۱۰ اتمساز با تخلیه افروزشی [۹].

طيف بينى جذب اتمى و فلورسانس اتمى

فنون اتمسازی: اتمسازی شعله ای و اتمسازی الکترو گرمایی

- ▶ اتمسازی شعله ای:
- ▶ محلولی از نمونه بوسیله جریانی از اکسنده گازی که با سوخت گازی مخلوط شده، مهپاشی می شود و به درون شعله رفته و اتمسازی صورت می گیرد.
- ▶ مجموعه پیچیده ای از فرایندهای مرتبط به هم در شعله رخ می دهد. اولین فرایند، حلالپوش زدایی است که حلال تبخیر شده و آئرسل مولکولی جامد ریزی تولید می کند که سپس تفکیک شده و به گاز اتمی تبدیل می شود و یونش نیز می تواند صورت گیرد.
- ▶ بخشی از یونها، مولکولها و اتمها هم بوسیله گرمای شعله برانگیخته می شوند که نشر خواهند کرد. با توجه به تعداد زیاد فرایندهایی که در شعله انجام می شود، اتمسازی بحرانی ترین مرحله طیف بینی شعله ای است که دقت را تعیین می کند.



شکل ۹-۱ فرایندهای در حال انجام طی اتمسازی.

انواع شعله

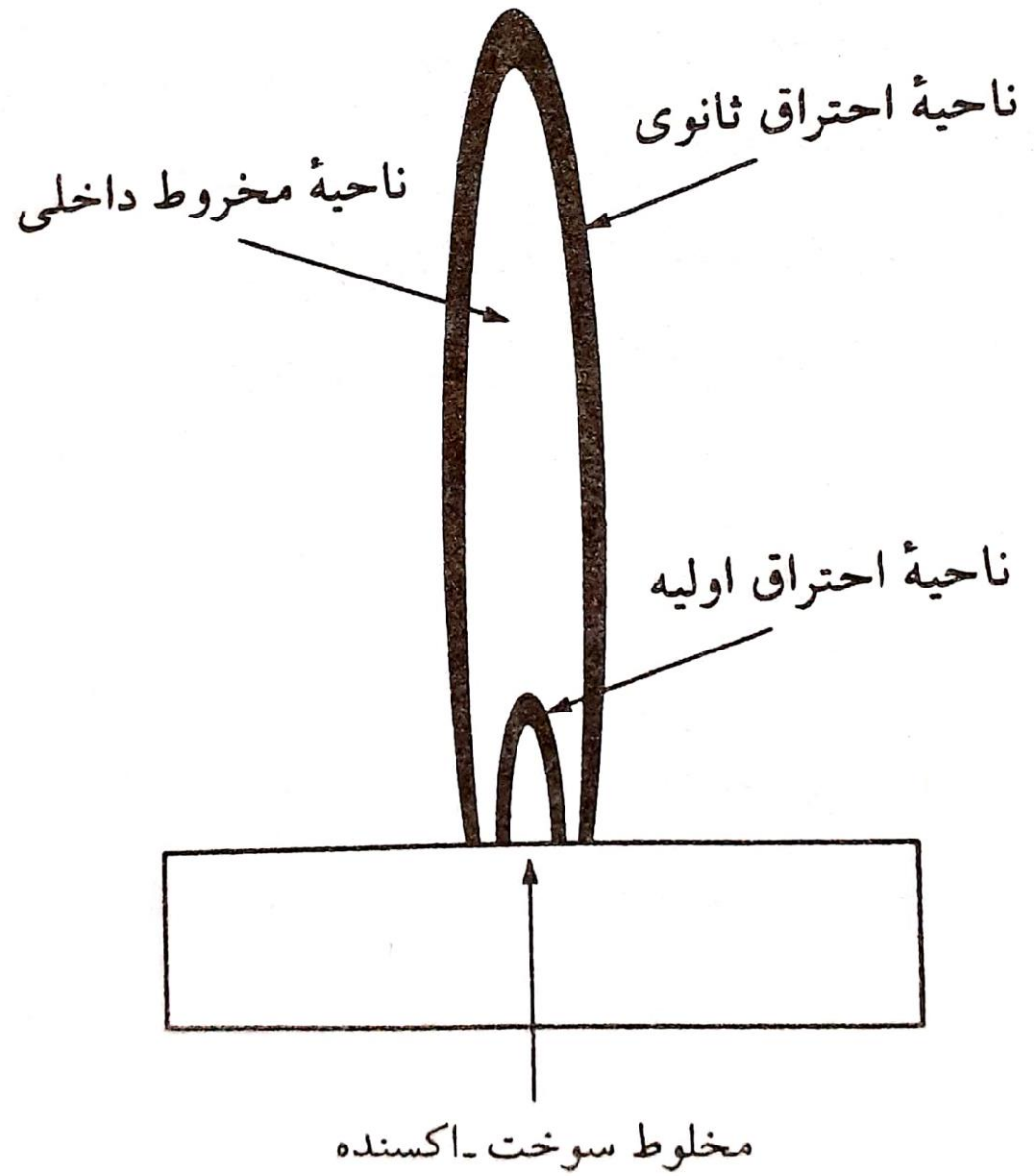
سخت ها و اکسنده های متداول در طیف سنجی شعله در جدول آمده است. با بکارگیری هوا به عنوان اکسنده، دماهای ۱۷۰۰ تا ۲۴۰۰ درجه سلسیوس بدست می آید. در این دماها، فقط گونه هایی که آسان برانگیخته می شوند مانند فلزات قلیایی و خاکی طیف نثری مناسب می دهند. برای نمونه های دیرگداز، اکسنده باید اکسیژن یا نیتروژن اکسید باشد. شعله ها در گستره معینی از سرعت جریان سوخت پایدارند. اگر سرعت جریان سوخت بیشتر از سرعت سوختن نباشد، شعله خود را به داخل مشعل عقب می کشد و پس زدن شعله صورت می گیرد. ولی با افزایش سرعت جریان سوخت، شعله تا نقطه ای در بالای مشعل بالا می رود که در آنجا سرعت جریان سوخت و اکسنده برابر می شود. در این نقطه، شعله پایدار است و در جریان های بیشتر، شعله بالا رفته و در نهایت خاموش می شود.

جدول ۹-۱ خواص شعله‌ها

سوخت	اکسنده	دما، °C	سوخت (cm s ⁻¹)	ماکسیمم سرعت
گاز طبیعی	هوا	۱۷۰۰ تا ۱۹۰۰	۳۹ تا ۴۳	
گاز طبیعی	اکسیژن	۲۷۰۰ تا ۲۸۰۰	۳۷۰ تا ۳۹۰	
هیدروژن	هوا	۲۰۰۰ تا ۲۱۰۰	۳۰۰ تا ۴۴۰	
هیدروژن	اکسیژن	۲۵۵۰ تا ۲۷۰۰	۹۰۰ تا ۱۴۰۰	
استیلن	هوا	۲۱۰۰ تا ۲۴۰۰	۱۵۸ تا ۲۶۶	
استیلن	اکسیژن	۳۰۵۰ تا ۳۱۵۰	۱۱۰۰ تا ۲۴۸۰	
استیلن	نیتروژن اکسید	۲۶۰۰ تا ۲۸۰۰	۲۸۵	

ساختار شعله

- ▶ نواحی مهم یک شعله عبارتند از ناحیه احتراق اولیه، ناحیه مخروط داخلی و مخروط خارجی که ظاهر و اندازه نسبی این نواحی با نسبت سوخت به اکسنده و همچنین نوع سوخت و اکسنده تغییر می کند. ناحیه احتراق اولیه نورتابی آبی رنگ دارد که از طیف های نواری CH ، C_2 و رادیکالهای دیگر ناشی می شود.
- ▶ در این ناحیه تعادل گرمایی برقرار نمی شود و بنابراین در طیف بینی شعله استفاده نمی شود. مخروط داخلی در شعله های استوکیومتری هیدروکربنی باریک است و ارتفاع آن با سوخت غنی از استیلن-اکسیژن یا استیلن-نیتروژواکسید به چند سانتیمتر می رسد. این ناحیه غنی از اتم های آزاد است و پر استفاده ترین قسمت شعله است. مخروط خارجی ناحیه ای برای واکنش ثانویه است که در آن محصولات مخروط داخلی به اکسیدهای مولکولی پایدار شده و به محیط اطراف می رود.

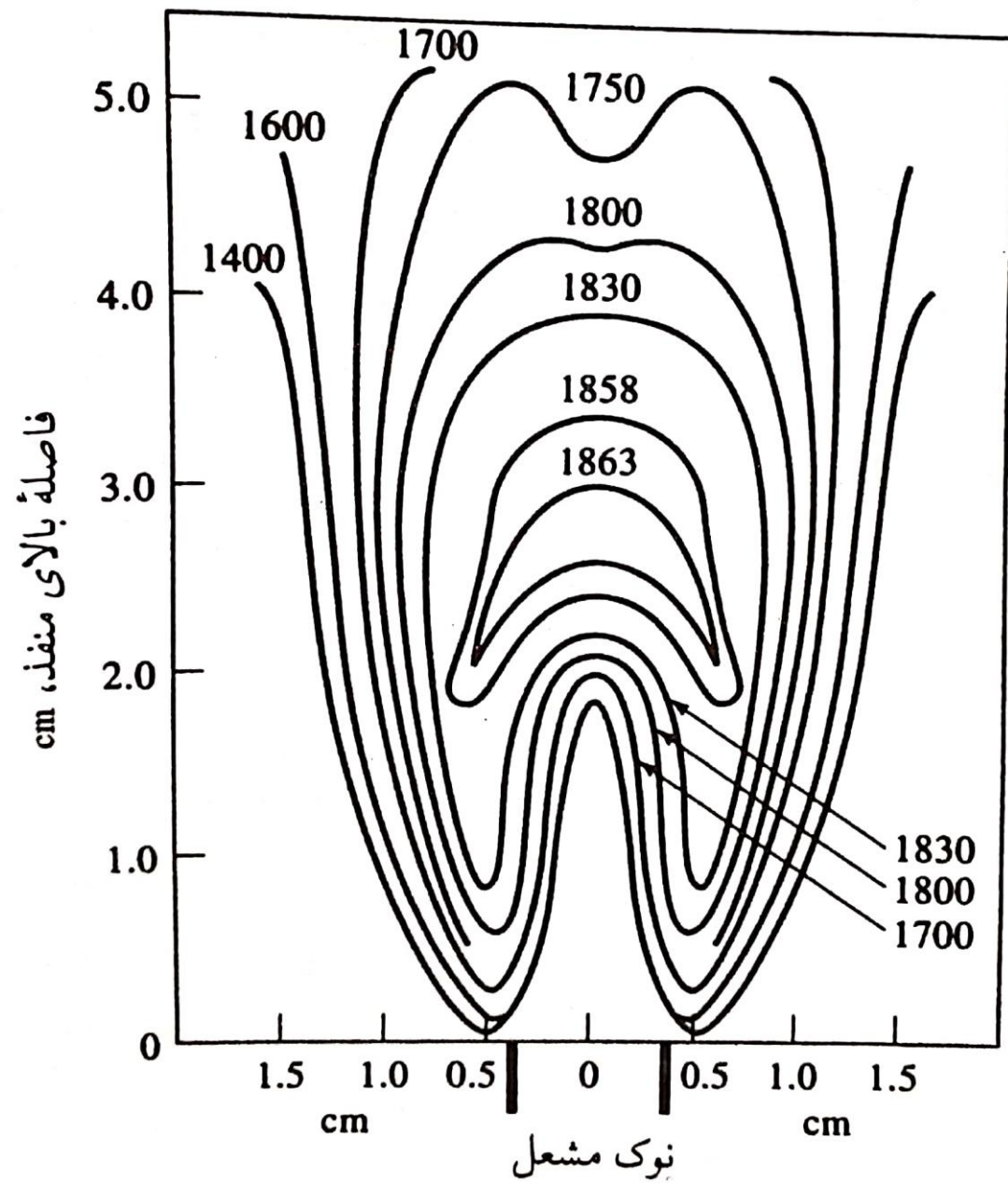


شکل ۹-۲ نواحی در یک شعله.

نیمرخ های شعله: نیمرخ های دما و حذب

▶ نیمرخ دما:

▶ با توجه به این نیمرخ، ماکسیموم دما حدود یک سانتیمتر بالاتر از منطقه احتراق اولیه قرار دارد. همچنین مهم است که بخش یکسانی از شعله برای همه درجه بندی ها و اندازه گیری های تجزیه استفاده شود بویژه برای روشهای نشری.

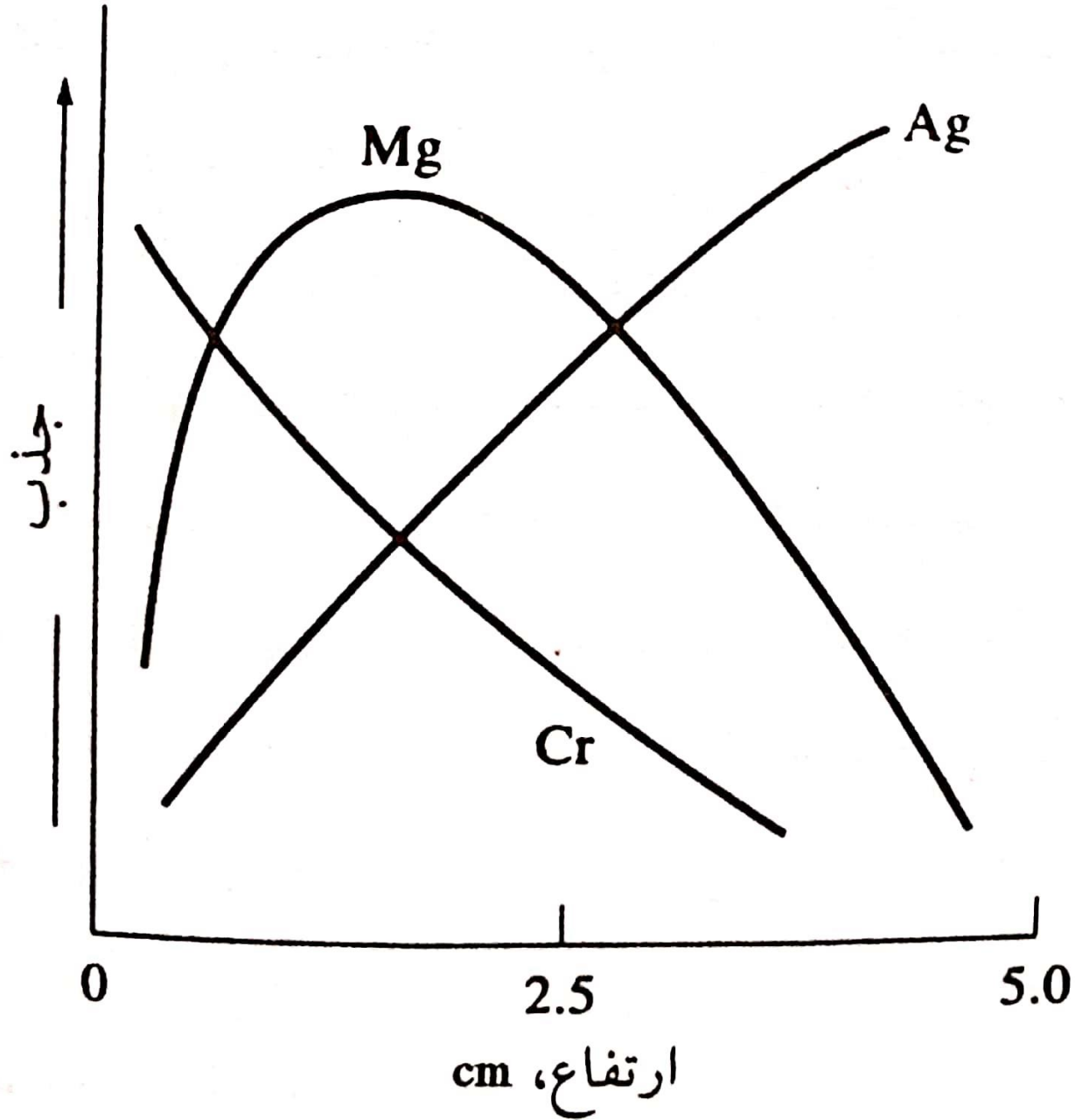


شکل ۹-۳ نیمرخهای دما برحسب °C برای شعله گاز طبیعی / هوا.

نیمرخ جذب

▶ برای سه عنصر در شکل نشان داده شده است. برای منیزیم به علت دو اثر متضاد، ماکسیموم جذب در حدود وسط شعله مشخص است. افزایش اولیه در جذب از افزایش تعداد اتمهای منیزیم تولیدی با قرار گرفتن طولانی تر در گرمای شعله ناشی می شود. با نزدیک شدن به منطقه خارجی، اکسایش قابل توجه منیزیم رخ می دهد که محصول تولیدی در طول موج به کار رفته جذب نمی کند. کاهش جذب مشاهده می شود. پس برای دست یابی به ماکسیموم حساسیت برای این عنصر شعله باید نسبت به باریکه تابش طوری تنظیم شود که این ماکسیموم بدست آید. رفتار نقره متفاوت است چون بسادگی اکسید نمی شود. بنابراین یک افزایش پیوسته در تعداد اتمها و بنابراین جذب تا اطراف شعله مشاهده می شود.

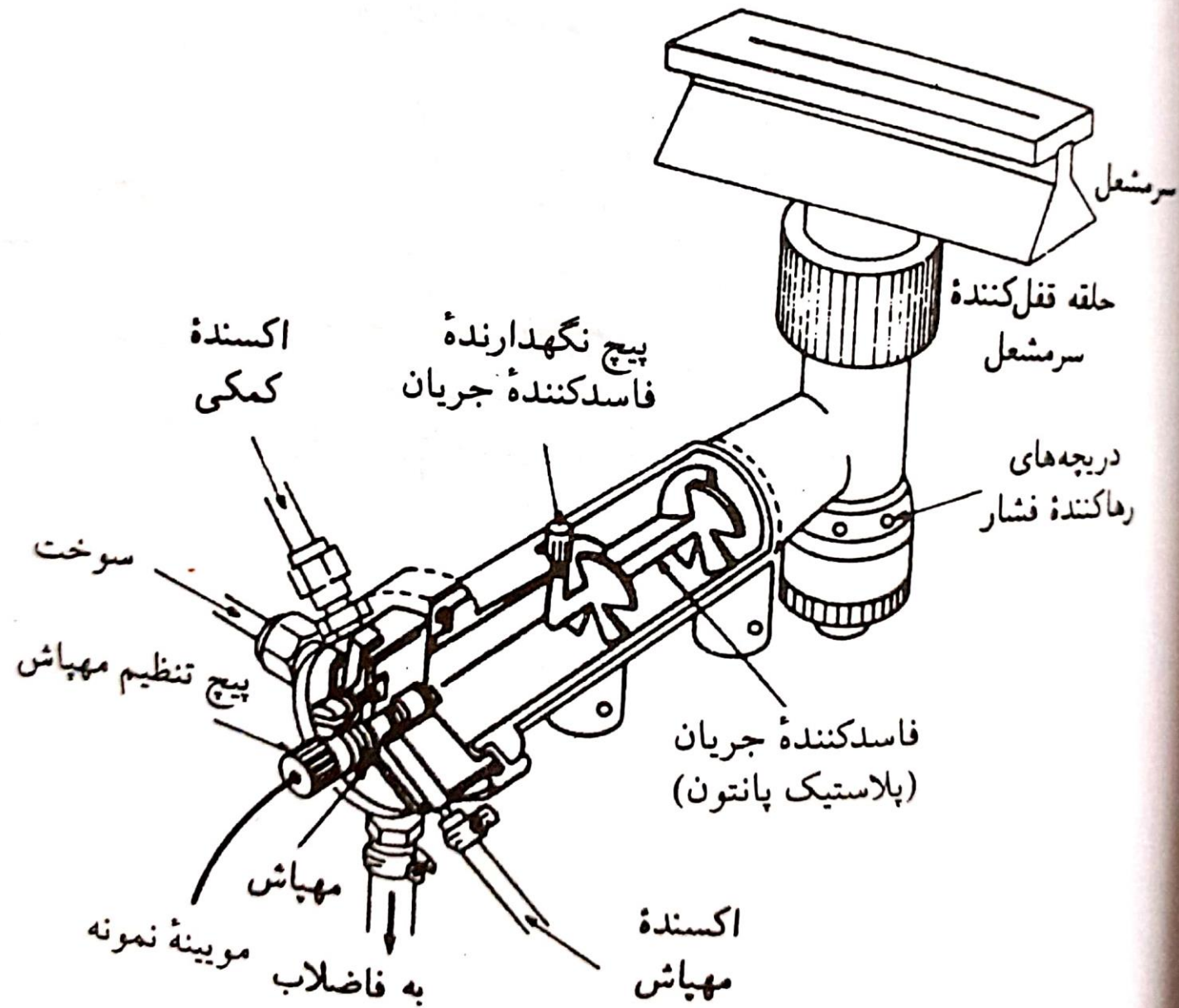
▶ برای کروم که اکسیدهای بسیار پایدار تشکیل می دهد، کاهشی پیوسته در جذب تا نوک شعله مشاهده می شود. دستگاه های پیشرفته به تکفامسازها مجهزند که تابش را از ناحیه کوچکی از شعله نمونه برداری می کنند. بنابراین تنظیم موقعیت شعله نسبت به شکاف ورودی تکفامساز بحرانی است.



شکل ۴-۹ نیمرخ جذب شعله‌ای برای سه عنصر.

اتمسازهای شعله ای

▶ فلورسانس و نشر اتمی به کار می روند. در شکل، یک مشعل با جریان آرام مجهز به مهپاش هم مرکز نشان داده شده است آئرسل حاصل از مهپاش با سوخت مخلوط شده و با عبور از یکسری تیغه قطعات بزرگتر حذف می شوند. مخلوط آئرسل اکسنده و سوخت در یک مشعل شکافدار می سوزد و شعله به طول ۵ تا ۱۰ سانتیمتر می دهد. این مشعلها بیصدا بوده و طول مسیر بلندی می دهند که حساسیت و تکرارپذیری را بهبود می بخشند. ولی محفظه مخلوط کن حاوی مخلوطی با قابلیت انفجار است که ممکن است در سرعت های جریان کم شعله پس زده شده و منفجر شود به همین دلیل به دریچه های رها کننده فشار مجهز است .



شکل ۵-۹ مشعل با جریان آرام.

تنظیم کننده های اکسنده و سوخت

▶ با این تنظیمات، شرایط ایده آل اتمسازی را به طور تجربی بدست می آورند. برای تجزیه فلزاتی که اکسید پایدار می دهند، شعله حاوی سوخت اضافی مطلوب است. بنابراین سرعت سوخت و اکسنده بسیار مهم است.

مشخصات عملکرد اتمسازهای شعله ای

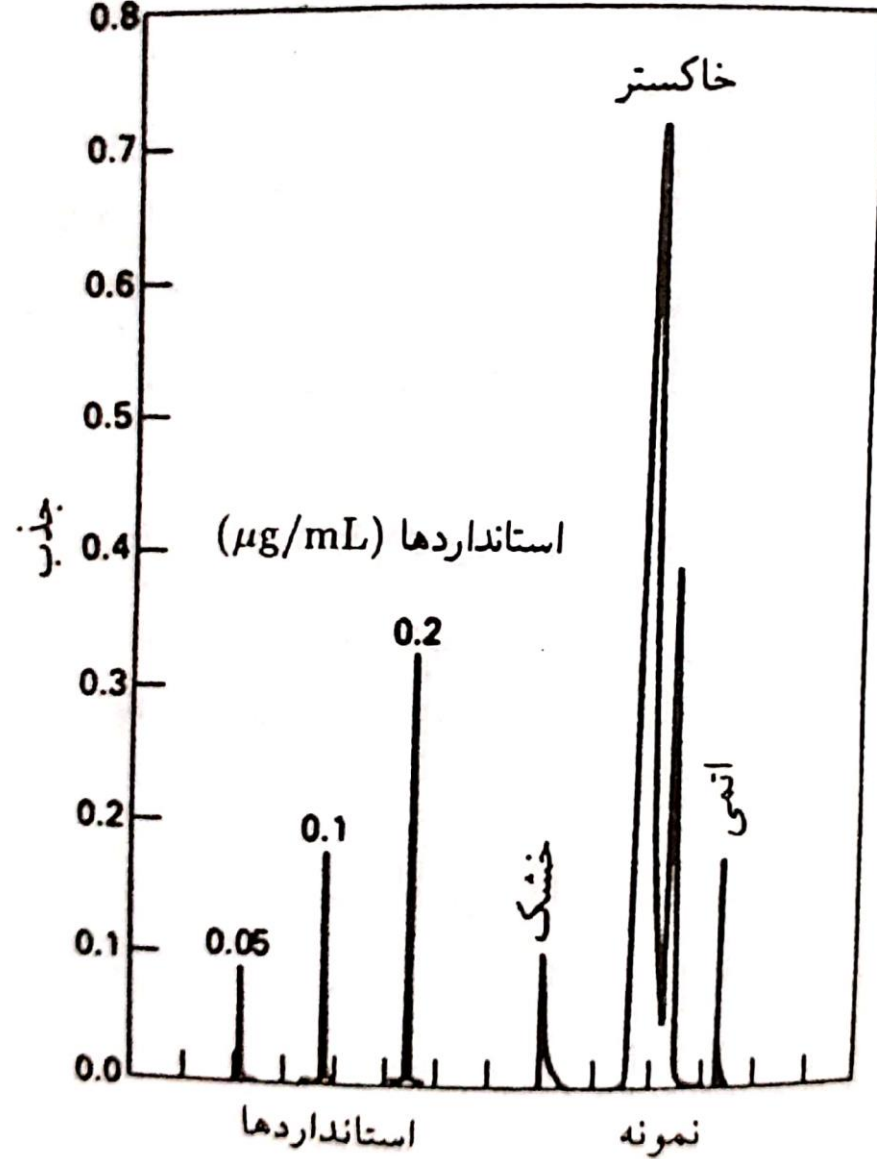
- ▶ اتمساز شعله ای از نظر تکرارپذیری بر سایر روشهای اتمسازي به جزء پلاسمای جفت شده القایی برتری دارد. از نظر بازدهی نمونه برداری که حساسیت را تعیین می کند، سایر روش های اتمسازي بهترند به دو دلیل.
- ▶ اول اینکه بخش زیادی از نمونه به فاضلاب تبدیل می شود و دوم اینکه زمان توقف اتمهای منفرد در مسیر نور در داخل شعله کوتاه است 10^{-4} ثانیه.

اتمساز الکترو گرمایی

▶ حساسیت بهتر دارند چون نمونه در زمانی کوتاه اتمی شده و متوسط زمان توقف اتمهای در مسیر نور یک ثانیه یا بیشتر است. این اتمسازها در جذب و فلورسانس اتمی استفاده می شوند. در این اتمساز چند میکرو لیتر از نمونه ابتدا که در یک لوله یا فنجان قرار دارد در دمای پایینتر ابتدا تبخیر می شود و سپس در دمای کمی بیشتر خاکستر می شود. بعد از خاکستر شدن جریان برق به شدت افزایش می یابد و دما به حدود دو تا ۳۰۰۰ درجه سلسیوس می رسد. اتمسازی در زمانی بین چند میلی ثانیه تا ثانیه رخ می دهد و جذب یا فلورسانس اتمی درست در بالای سطح گرم شده اندازه گیری می شود.

علامت خروجی

- ▶ در طول موجی که در آن جذب یا فلورسانس رخ می دهد، خروجی آشکار ساز چند ثانیه پس از افروزش نمونه به ماکسیموم می رسد و سپس با فرار اتمها به اطراف، علامت سریعاً به صفر می رسد. تجزیه کمی براساس ارتفاع پیک و همچنین سطح پیک انجام می شود.
- ▶ در شکل، پیکهای سمت راست پیک های جذب در طول موج مناسب سرب برحسب زمان نشان می دهد. پیکهای تولید شده در زمانهای خشک کردن و خاکستر کردن مربوط به محصولات ذره ای افروزش است.



شکل ۹-۷ خروجی نوعی از یک طیف نورسنج مجهز به یک اتمساز الکتروگرمایی. نمونه $2\mu\text{L}$ از آب میوه در قوطی بود. زمان برای خشک کردن و خاکسترسازی به ترتیب ۲۰ و ۶۰ ثانیه بود.

اتمسازی با بخار سرد

این فن اتمسازی فقط برای جیوه بکار میرود زیرا تنها عنصری است که در دمای معمول فشار بخار قابل توجهی دارد. تعیین جیوه از نظر محیط زیستی با توجه به سمیت آن مهم است.

در این روش، نمونه با دستکاری نمونه با مخلوط اکسندۀ نیتریک و سولفوریک اسید به Hg^{2+} تبدیل شده و سپس با احیاء بوسیله SnCl_2 به جیوه عنصری تبدیل میشود. در این زمان، جیوه عنصری با دمیدن گازی بی اثر از درون نمونه بدرون یک لوله جاذب با طول مسیر بلند جاروب میشود. کار تجزیه با اندازه گیری جذب اتمی در طول موج 253.7 نانومتر تکمیل میگردد. حد آشکارسازی در سطح قسمت در بلیون (ppb) است.

دستگاههای جذب اتمی

دستگاهها دارای یک منبع تابش، یک نگهدارنده نمونه، یک طول موج گزین، یک آشکارساز و یک پردازشگر علامت و قرائت میباشند. سلول اتمساز در اینجا نقش نگهدارنده نمونه را دارد که نمونه اتمی شده گازی را در بردارد.

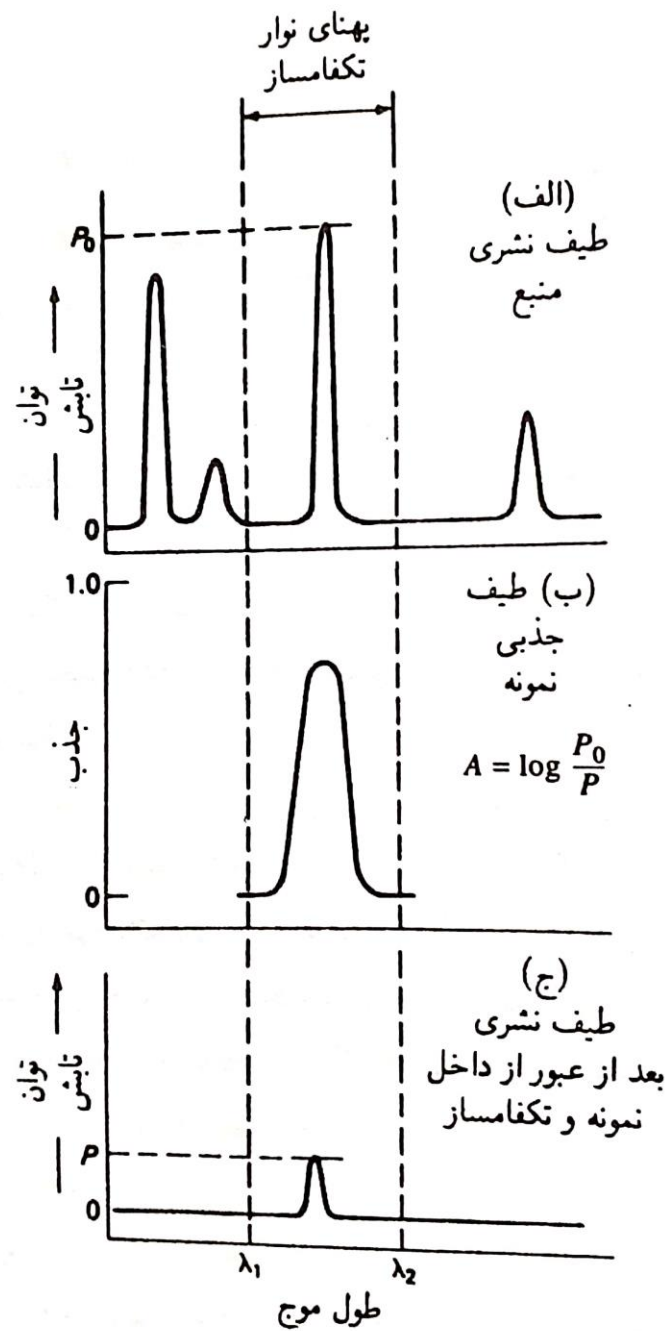
منابع تابش

روشهای جذب اتمی با توجه به اینکه خطهای جذبی بسیار باریک هستند و نیز انرژی گذارهای برای هر عنصر منحصر بفرد است، بسیار ویژه میباشند.

از طرف دیگر، باید پهنای نوار منبع نسبت به خط جذبی کمتر باشد تا از قانون بیر (Beer) پیروی شود که با تکفامسازهای با کیفیت نیز رفع نمیشود. بنابراین اگر از دستگاههای اندازه گیری جذب مولکولی برای اندازه گیری جذب اتمی استفاده شود، غیرخطی شدن منحنی درجه بندی حتمی است. همچنین با توجه به اینکه کسری کوچک از تابش خروجی تکفامساز بوسیله نمونه جذب میشود، حساسیت کم شده و شیب منحنی کالیبراسیون کم میشود.

برای رفع این مشکل از منابع خطی با پهنای نوار کمتر از پیکهای جذبی استفاده میشود. مثلاً برای اندازه گیری جذب اتم سدیم در $589/6$ نانومتر، خط نشری سدیم در همین طول موج در لامپ بخاری آن تولید و استفاده میشود. خطهای دیگر سدیم که از منبع نشر میشوند با صافی یا تکفامسازهای ارزان قابل حذف هستند. دمای منبع هم کمتر از دمای شعله تنظیم میشود تا تعریض داپلری در منبع کمتر شود.

البته با این روش، باید برای هر عنصر لامپی جداگانه داشت.



شکل ۱۰-۹ جذب بک خط رزونانسی به وسیله اتمها.

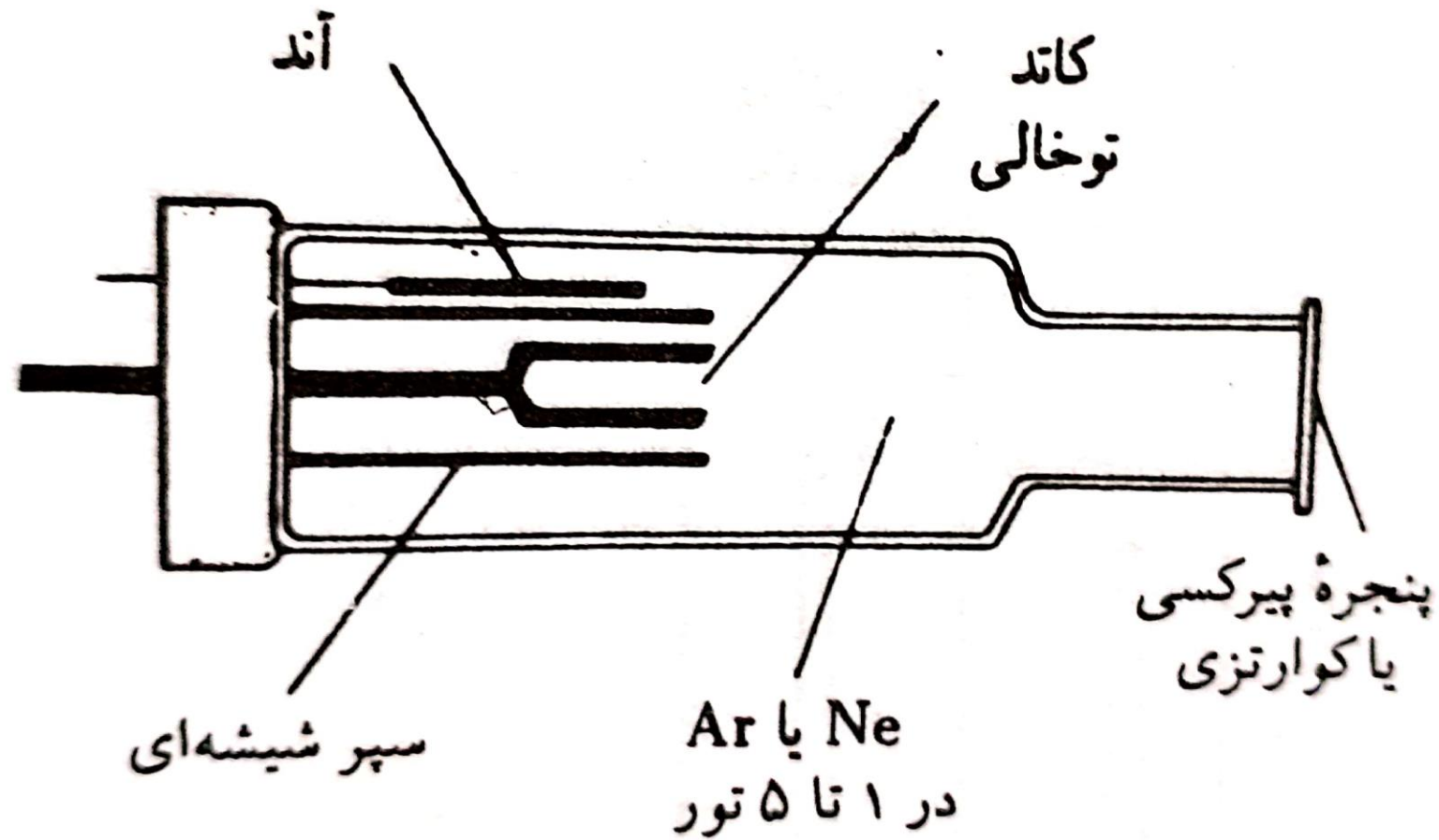
لامپ کاتدی توخالی

متداولترین منبع برای جذب اتمی است. متشکل از یک آند تنگستنی و کاتدی استوانه ای مهر و موم شده در لوله ای شیشه ای است که با گاز نئون یا آرگون پر شده. کاتد از جنس فلزی است که موردنظر می باشد یا لایه ای از آن فلز روی کاتد قرار گرفته.

پتانسیلی در حد ۳۰۰ ولت بین دو الکتروود اعمال شده و با تخلیه الکتریکی یون و الکترون از گاز بی اثر حاصل میشود که بسمت الکتروودها رفته و با انرژی جنبشی خود اتمها را از سطح کاتد می کنند و ابری اتمی حاصل میشود (پراندن یا **sputtering**). بخشی از اتمهای کنده شده در حالت برانگیخته بوده و نشر خاص خود را منتشر می کنند.

ساختار این لوله طوری است که تابش در ناحیه ای کوچک از لوله متمرکز شده و نیز ته نشینی بخار اتمی روی خود کاتد بیشتر میشود.

در پتانسیلها و شدتهای جریان بالا، شدت خروجی لامپ بیشتر است که البته بدنبال آن پهن شدگی داپلری رخ میدهد. همچنین در این شرایط تعداد اتمهای نابرانگیخته نیز زیاد شده که بخشی از نشر اتمها را جذب کرده (خودجذبی) و مرکز نوار خروجی که بیشتر جذب میشود باعث شدت پایین در مرکز میگردد.



شکل ۹-۱۱ سطح مقطع شمایی یک کاتد توخالی.

مدوله سازی منبع

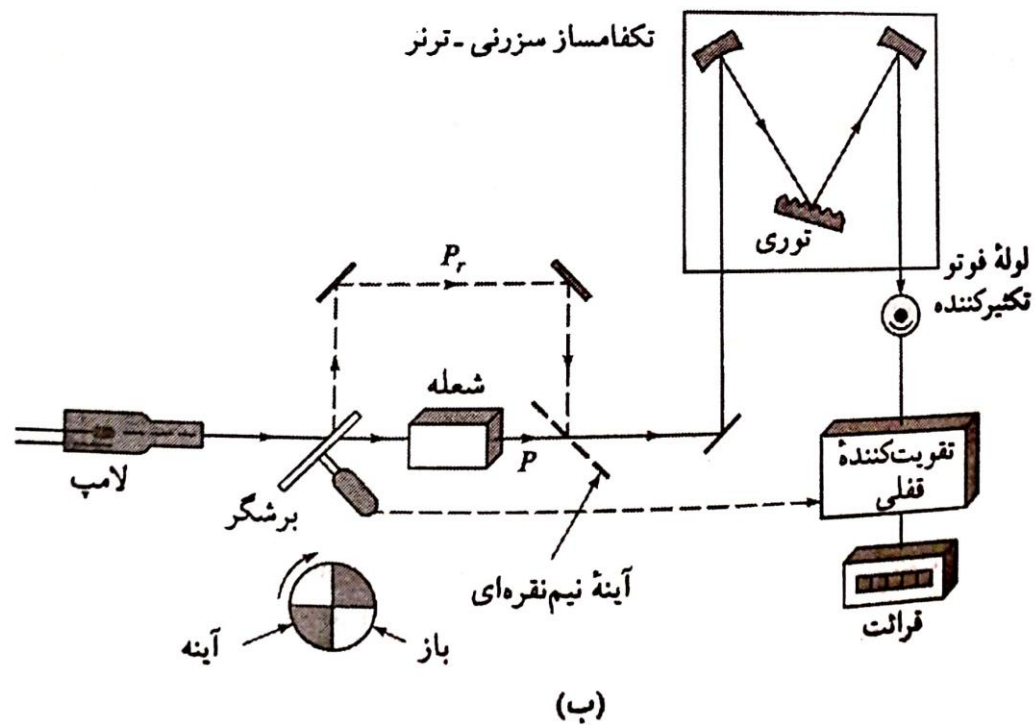
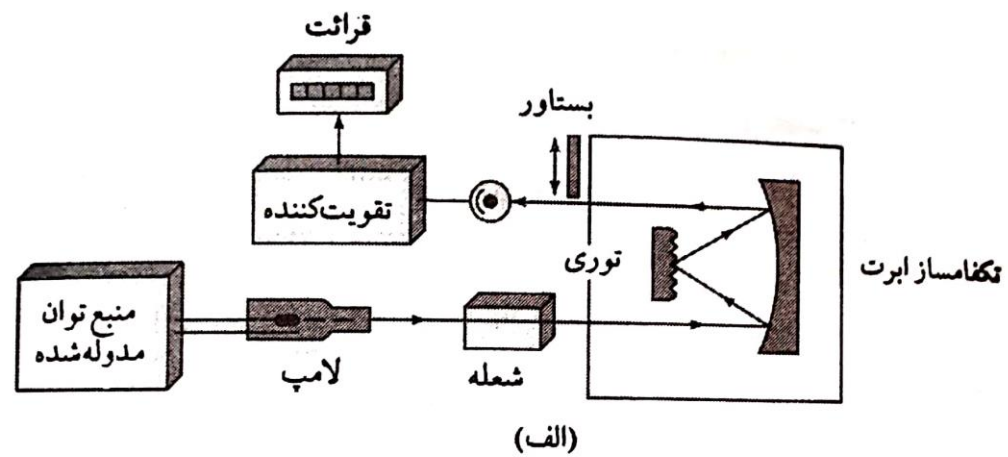
در جذب اتمی لازم است که نشر شعله حذف شود. با استفاده از تکفامساز بخشی زیاد از این نشر قابل حذف است. ولی تابش نشر شده متناظر با طول موج جذبی آنالیت در شعله موجود است که تکفامساز روی آن تنظیم شده.

برای حذف نشر شعله، خروجی منبع را مدوله می کنیم تا شدت آن در فرکانسی مشخص نوسان کند. بنابراین آشکارساز دو علامت دریافت میکند یکی متناوب از منبع و دیگری پیوسته از شعله. بنابراین جریانهای مربوط به قسمت پیوسته (dc) برای تصحیح علامت متناوب (ac) استفاده میگردد.

برای مدوله سازی میتوان صفحه ای فلزی مدور یا برشگر در سر راه باریکه منبع بین منبع و شعله قرار داد. این صفحه قسمتهایی برای انسداد و عبور نور دارد که با چرخش در سرعتی مشخص برش صورت می گیرد.

طیف نور سنجها

▶ صافی و منبع نور جداگانه برای هر عنصر استفاده می شود. آشکارساز فوتوتکثیر کننده بیشتر استفاده می شود.



شکل ۹-۱۳ طیف نورسنج شعله ای نوعی: (الف) طرح تک پرتوی و (ب) طرح دو پرتوی.

دستگاه تک پرتویی

دارای چند منبع کاتدی توخالی است و یک برشگر یا منبع توان پالسی، یک اتمساز و طیف نورسنج ساده توری مجهز به یک ترانسدیوسر فوتوتکثیر کننده است. جریان تاریک با گذاشتن یک بستاور در جلوی ترانسدیوسر صفر می شود. تنظیم عبور ۱۰۰٪ هنگامی انجام میشود که محلول به داخل شعله وارد شود.

دستگاه دو پرتویی

▶ در این دستگاه، باریکه منبع کاتدی توخالی با برشگر آینه ای شکافته شده و نصف آن از داخل شعله و نیمی دیگر خارج از آن عبور می کند. سپس دوباره بوسیله آینه ای که بوسیله نقره نیم اندود شده است با یکدیگر ترکیب شده و به داخل تکفامساز چرنی-ترنر وارد می شود. لوله فوتوتکثیر کننده به عنوان ترانسدیوسر عمل می کند. توجه کنید که پرتوی مرجع از داخل شعله عبور نمی کند، بنابراین اتلاف توان تابشی ناشی از جذب یا پراکندگی بوسیله خود شعله در نظر گرفته نمیشود.

مزاحمت ها در طیف بینی جذب اتمی

▶ دو نوع تداخل در جذب اتمی داریم. تداخلهای طیفی هنگامی بوجود می آیند که جذب یا نشر یک گونه مزاحم با جذب یا نشر آنالیت همپوشانی داشته باشد و یا آنقدر به آن نزدیک باشد که تکفامساز آن را تفکیک نکند. مزاحمهای شیمیایی از فرایندهای شیمیایی مختلف که طی اتمسازی رخ می دهند و ویژگی های جذبی آنالیت را تغییر می دهند، ناشی می شود.

مزاحمت های طیفی

▶ چون خطوط نشری منابع کاتدی توخالی بسیار باریک هستند، مزاحمتهای ناشی از همپوشانی خطوط طیفی نادر است. برای رخداد این نوع تداخل، باید جدایی دو خط کمتر از $0/1$ آنگستروم باشد. مثلاً خط وانادیم در $3083/11$ در تجزیه آلومینیوم براساس خط جذبی $3082/15$ آنگستروم تداخل می کند. البته با استفاده از خط آلومینیوم در $3092/7$ آنگستروم، این تداخل حذف خواهد شد.

▶ محصولات احتراق با جذب با نوار پهن یا محصولات ذره ای که سبب پراکندگی میشوند مزاحمت ایجاد می کند. هردو پدیده توان تابش عبور داده شده را کم می کنند و به خطای تجزیه مثبت منجر می شود. اگر سوخت و اکسنده مسئول این تداخل باشند، با اندازه گیری جذب هنگامی که شاهد وارد شعله می شود، تصحیح قابل انجام است. این تصحیح در دستگاه تک و دوپرتویی باید انجام گیرد.

▶ مشکل پردردسر دیگر ناشی از جذب یا پراکندگی بوسیله ماتریس نمونه است. در این حالت، توان باریکه عبوری (P) بوسیله اجزاء ماتریس نمونه کاهش می یابد ولی توان باریکه ورودی (P0) کاهش نمی یابد. نتیجه آن خطای مثبت در جذب و غلظت است. یک مثال اندازه گیری باریم در مخلوط قلیایی حاکی است. طول موج خط باریم در مرکز نوار جذبی پهن کلسیم هیدروکسید (CaOH) ظاهر می شود. البته با جایگزین کردن نیتروژنواکسید به جای هوا به عنوان اکسنده، دمای بالاتر حاصل شده کلسیم هیدروکسید (CaOH) را تجزیه می کند.

▶ تداخل طیفی ناشی از پراکندگی بوسیله محصولات اتمسازی هنگامی پیش می آید که محلولهای غلیظ حاوی Ti، Zr و W که اکسیدهای دیرگداز تولید می کنند، به داخل شعله وارد شوند.

▶ اگر نمونه حاوی گونه های آلی باشد یا هنگامی که حلال های آلی برای انحلال نمونه بکار برده شوند، سوختن ناقص آنها ذرات کربنداری ایجاد می کنند که نور را پراکنده خواهند کرد.

▶ با اتمسازی شعله ای، کمتر مزاحمت طیفی ماتریسی دیده میشود و با تغییر پارامترهای تجزیه ای مثل دما و نسبت سوخت و اکسنده از آن جلوگیری میشود. یا با شناخته شدن آن، میتوان آنرا به میزان زیادی به نمونه ها و استانداردها اضافه کرد که باعث تاثیر ناچیز آن می گردد (بافر تابشی).

▶ تداخلات ماتریسی در اتمسازی الکتروگرمایی جدی بود که با اصلاحات از قبیل استفاده از سکو یا مواد گرافیتی جدید کمتر شد. همچنین از روشهای تصحیح زمینه استفاده میشود.

روش دو خطی

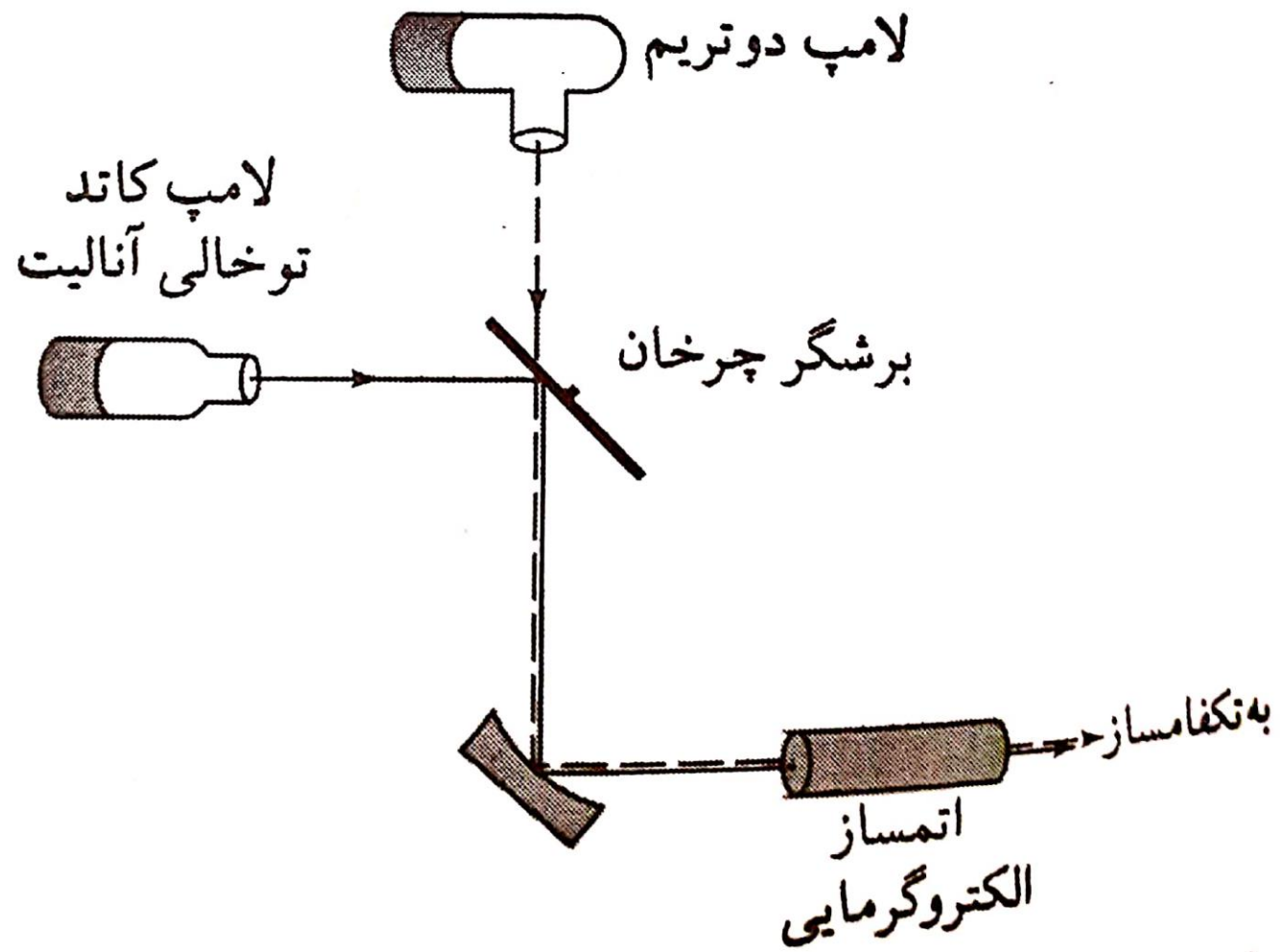
این روش به خط نشری دوم و مرجع از منبع نیاز دارد. این خط باید تا حد ممکن به خط آنالیت نزدیک بوده ولی جذب نشود. در این شرایط، کاهش در توان خط مرجع از جذب یا پراکندگی محصولات ماتریسی ناشی میشود. بنابراین میتوان از این کاهش برای تصحیح جذب خط آنالیت استفاده کرد.

خط مرجع میتواند ناشی از یک ناخالصی در کاتد لامپ یا خط نشری گاز موجود در لامپ (آرگون یا نئون) و یا خطی نشری غیررزونانسی از آنالیت باشد.

استفاده از منبع پیوسته

یک لامپ دوتریوم (D2) بعنوان منبعی پیوسته در ناحیه فرابنفش استفاده میشود. با استفاده از برشگر، تابش منبع پیوسته و خطی به تناوب از درون لوله گرافیتی اتمساز عبور می کنند. در این شرایط، جذب لامپ دوتریم از جذب تابش مربوط به آنالیت که مربوط به لامپ کاتدی است کم میشود. پهنای شکاف عریض در نظر گرفته میشود تا سهم جذب آنالیت در تابش پیوسته ناچیز باشد. در این شرایط، تضعیف تابش پیوسته بعد از عبور از نمونه به جذب یا پراکندگی تابش بوسیله اجزاء ماتریس نمونه نسبت داده میشود.

کاهش نسبت علامت به نویز ناشی از اضافه کردن یک لامپ و برشگر از عیوب روش است. همچنین محیط گازی از نظر ترکیب شیمیایی و توزیع ذرات بسیار ناهمگن بوده و تمرکز دو لامپ در یک نقطه خاص ممکن است سخت باشد. و خروجی لامپ دوتریوم در ناحیه مرئی با طول موج بزرگتر از 350 nm کم است.



شکل ۹-۱۴ شمایی از یک سیستم تصحیح زمینه‌ای منبع پیوسته. توجه کنید که با تپی کردن متناوب هر لامپ می‌توان از برشگر صرف‌نظر کرد.

تداخلات شیمیایی

نوع متداولتر مزاحمت است. با انتخاب شرایط عمل مناسب، کم میشوند. اکثر فرایندهای شعله در تعادل هستند. تعادلاتی نظیر تشکیل ترکیبات کم فرار، واکنشهای تفکیک و یونش.

تشکیل ترکیبات کم فرار

در این نوع تداخل، آنیون‌هایی خاص ترکیباتی کم فرار با آنالیت تشکیل می دهند و بنابراین سرعت اتمسازی را کم می کنند. حاصل آن، بدست آمدن نتایج کمتر از مقدار واقعی می باشد. کاهش جذب کلسیم با وجود سولفات و فسفات یک نمونه است.

تداخل کاتیونی نیز مشاهده شده. آلومینیوم با تشکیل یک ترکیب احتمالی اکسیدی دیرگداز سبب میشود در تجزیه منیزیم نتایج کم بدست آید.

تداخل حاصل از تشکیل ترکیبات کم فرار با دماهای بالا در بیشتر موارد قابل حذف هستند. یا با استفاده از عوامل رهاساز که کاتیون بوده و با تداخل کننده واکنش داده و مانع از برهمکنش آن با آنالیت میشوند. بعنوان مثال افزودن یون استرانسیم یا لانتان میتواند تداخل فسفات در اندازه گیری کلسیم را به حداقل برساند. در اندازه گیری منیزیم با مزاحمت آلومینیوم همین کار انجام میشود. در اینجا، استرانسیم یا لانتان جایگزین آنالیت در ترکیب تشکیل شده میشود.

عوامل محافظتی با تشکیل گونه های پایدار ولی فرار با آنالیت مانع از تداخل میشوند. از ترکیباتی مثل EDTA، ۸- هیدروکسی کینولین و نمک آمونیوم ۱- پیرولیدین کربو دی تیویک اسید استفاده میشود.

EDTA باعث حذف تداخل آلومینیوم، سیلیسیوم، فسفات و سولفات در اندازه گیری کلسیم میشود. ۸- هیدروکسی کینولین تداخل آلومینیوم در اندازه گیری کلسیم و منیزیم را کاهش می دهد.

تعادلات تفکیک

در محیط گازی و داغ شعله، واکنشهای تفکیک و تجمع فلزات را میتوان در نظر گرفت و قوانین ترمودینامیک را برای برخی از آنها که برگشتپذیرند بکاربرد:



اکسید فلزات قلیایی خاکی به انرژی تفکیک بیش از ۵ الکترون ولت نیاز دارند، پس نوارهای مولکولی این اکسید و هیدروکسیدها در شعله مشاهده میشود. در دماهای بالا این نوارها شدت بیشتری در مقایسه با خطهای اتمی و یونی دارند.

در مقابل، اکسید و هیدروکسید فلزات قلیایی ساده تر تفکیک شده و بنابراین شدت خطوط برای این عناصر در دمای پایین هم بالا است.

تعادلات تفکیک با آنیونهای غیر از اکسیژن نیز رخ میدهد. مثلاً نشر سدیم در حضور HCl بشدت کم میشود که با قانون اثر جرم قابل توجیه است:



در شعله های با سوخت غنی، غلظت اکسیژن کم بوده و مزاحمت تولید اکسید کم فرار وانادیوم کم میشود. در این شرایط، بیشتر اکسیژن محیط را گونه هایی مثل آلومینیوم و تیتانیوم مصرف کرده و وانادیوم آزاد میشود:



تعادلات یونش

در شعله که هوا اکسنده باشد، یونش اتمها و مولکولها کم رخ میدهد. ولی با دمای بالاتر در شعله ها با اکسیژن و نیتروزوکسید بعنوان اکسنده، یونش قابل توجه میشود:

$$M = M^{+} + e$$

درجه یونش یک فلز شدت تحت تاثیر سایر فلزات قابل یونش در شعله قرار می گیرد.

وجود تعادلات یون/اتم در شعله ها باعث اثراتی در طیف میشود. مثلاً شدت خطوط جذب یا نشر اتمی فلزات قلیایی بویژه K و Rb و Cs بطریقی پیچیده تحت تاثیر دمای شعله قرار می گیرد.

در دمای بالا با توجه به رابطه بولترمن جمعیت اتمهای برانگیخته زیاد میشود و در مقابل کاهش در غلظت اتمها در اثر یونش رخ خواهد داد. پس کاهش در نشر یا جذب ممکن است اتفاق بیفتد. پس برای اتمهای قلیایی، دماهای برانگیختگی کمتر در نظر گرفته میشود.

با افزودن ماده ای بنام یونشکاه که غلظت بالایی از الکترونها در شعله تامین می کند، یونش آنالیت کم میشود. مثلاً در تجزیه استرانسیوم، از یونهاى پتاسیم استفاده میشود.

حلالهای آلی

با استفاده از محلولهای حاوی الکلهای، استرها و کتونها با وزن مولکولی کم میتوان پیکهای جذبی بزرگتری بدست آورد. این اثر حلالهای آلی بیشتر به افزایش کارایی مهپاش مربوط میشود. کشش سطحی پایین تر چنین محلولهایی به تولید قطرات کوچکتر و در نتیجه افزایش مقدار نمونه ای که به شعله میرسد منجر میشود. همچنین تبخیر سریعتر حلال را نیز میتوان به این اثر نسبت داد.

طیف بینی فلورسانس اتمی

بدلیل موفقیت زیاد نشر و بویژه جذب اتمی، کاربرد فلورسانس اتمی محدود است. این روش ضعف ندارد فقط بعلمت اینکه امتیاز خاصی نسبت به روش دیگر ندارد. در این روش ظرف نمونه شعله است ولی آون الکترو گرمایی نیز بکار میرود.

منابع

به منبعی پیوسته برای اندازه گیری های فلورسانس نیاز است. ولی خروجی این منابع در گستره باریک خط جذبی پایین است که حساسیت روش را محدود می کند. در ابتدا از لامپ کاتدی توخالی استفاده میشد. برای افزایش شدت خروجی لامپ، با تپهایی کوتاه از جریان کار می کند. لامپهای تخلیه بدون الکتروود و لیزرها با شدت بالا متداولترند.