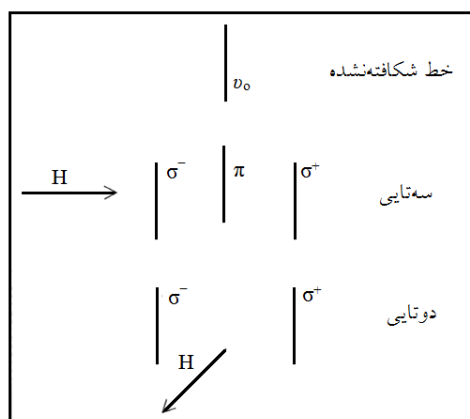




اثر زیمان^۱ در طیف‌سنجی اتمی

فیزیکدان آلمانی پیتر زیمان در سال ۱۸۹۶ شکافتگی خطوط طیفی را در میدان مغناطیسی قوی (با قدرت چند کیلوگوس) کشف کرد. شکافتگی خط مشاهده شده، به علت شکافتگی ترازهای (جمله‌های) انرژی در اتم است. دو نوع اثر زیمان، (الف) اثر زیمان طبیعی و (ب) اثر زیمان غیرطبیعی وجود دارد. از این اثر برای تصحیح جذب زمینه یا بافت نمونه در طیف‌سنجی اتمی استفاده می‌شود.

در حالت اثر زیمان طبیعی، خط طیفی نشر شده یا جذب شده یک اتم، تحت تأثیر میدان مغناطیسی به سه جزء شکافته می‌شود (شکل ۱). انرژی و طول‌موج جزء مرکزی (π) نسبت به مقادیر اصلی بدون تغییر باقی مانده و موازی میدان مغناطیسی، قطبیده است. دو جزء دیگر، یعنی σ^+ ها، با فاصله‌های برابر نسبت به طول‌موج اصلی، به طول‌موج‌های بیشتر (σ^+) و کمتر (σ^-) جابه‌جا شده و عمود بر میدان مغناطیسی، قطبیده هستند.



شکل ۱. شکافتگی اثر زیمان طبیعی یک خط طیفی در میدان مغناطیسی.

مقدار جابه‌جایی اجزای σ به دانسیته شار میدان مغناطیسی اعمال شده (قدرت میدان مغناطیسی) بستگی دارد. مجموع شدت این سه جزء، همیشه با شدت خط طیفی اصلی (خطی که تحت تأثیر میدان مغناطیسی نیست) معادل است. توزیع انرژی یا شدت بین این سه جزء به صورت $\sigma^+ : \pi : \sigma^- = 25 : 50 : 25$ است. شکافتگی خطوط طیفی به سه جزء مطابق اثر زیمان طبیعی فقط برای اتم‌هایی با خطوط یکتایی (جمله‌های طیفی با $S = 0$) اتفاق می‌افتد. خطوط یکتایی، خطوط رزونانس اصلی فلزات قلیایی و قلیایی خاکی (Ba, Sr, Ca, Mg, Be) و فلزات گروه روی (Hg, Cd, Zn) است. برای اثر زیمان طبیعی ترازهای انرژی به صورت معادله زیر، نوشته می‌شود.

$$E_{mj} = \mu_B g B_{mj}$$

که در آن، μ_B بُرمگنتون^۲، g عامل لاندن^۳، m_j طرح J موازی میدان مغناطیسی و B دانسیته شار میدان مغناطیسی (قدرت میدان مغناطیسی) است. عامل لاندن (g) با اعداد کوانتومی J ، L و S به صورت معادله زیر، نوشته می‌شود.

^۱. Zeeman Effect

^۲. Bohr magneton

^۳. Landen factor

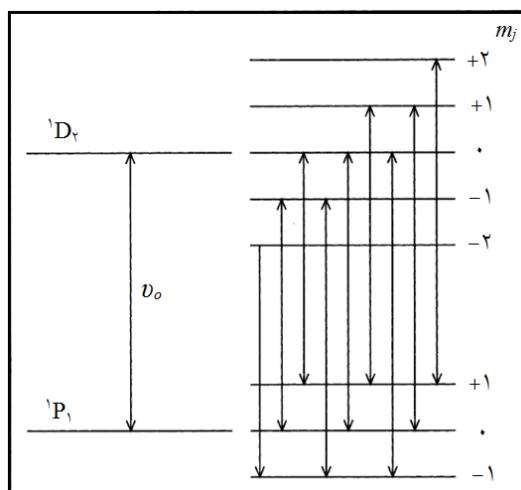


$$g = 1 + [J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)] / 2J(J+1) \quad 1-27$$

به علت برابری J و L ، برای جمله طیفی یکتایی، $g = 1$ است. لذا، اختلاف بین ترازهای انرژی $\mu_B B$ بوده و مستقل از علامت است، که در شکل (۲)، روشن شده است. مطابق قواعد گزینش، Δm_J می توان -1 ، 0 ، $+1$ باشد، لذا سه خط طیفی عمود بر میدان مشاهده شده و مقدار جابه جایی این خطوط، با معادله زیر، بیان می شود.

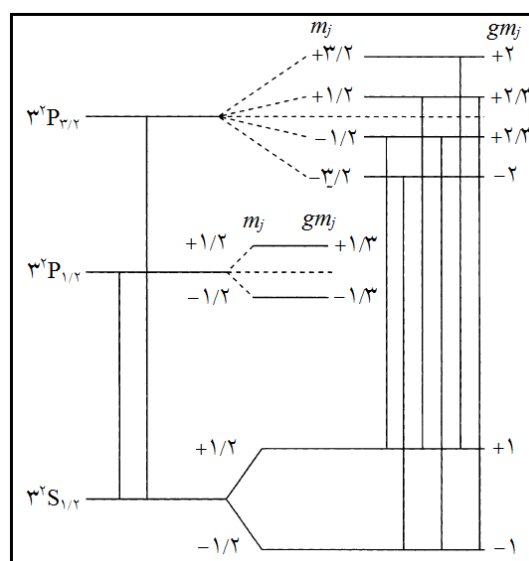
$$\pm \Delta v = eB / 4\pi m_e$$

که e بار الکترون و m_e جرم الکترون است. مکانیسم اثر زیمن غیرطبیعی دقیقاً مشابه اثر زیمن طبیعی است، ولی بیشتر از سه جزء ارائه می دهد. برای اثر زیمن غیرطبیعی، جزء π نیز به چندین خط شکافته شده و انطباق های دقیقی با خط رزونانسی اصلی ندارد. در این حالت، عامل لاندن (g) برای جمله های طیفی مختلف تغییر می کند، که دلیلی بر شکافتگی خطوط به چندین جزء است (شکل ۳). در میدان های قوی انرژی یک اتم نسبت به شکافتگی خطوط بیشتر خواهد بود. بنابراین، برهمکنش L-S جزئی و قابل اغماض بوده و اثر زیمن غیرطبیعی مشابه اثر زیمن سه تایی خواهد شد (اثر پاشن - بک^۴).



شکل ۲. شکافتگی جمله طیفی یکتایی در میدان مغناطیسی و انتقالات مجاز.

⁴. Paschen - Back effect



شکل ۳. شکافتگی اثر زیمان غیرطبیعی و انتقالات مجاز.

تصحیح زمینه زیمان می تواند به چند طریق عمل شود و روش به کار رفته اثر مستقیم بر کارایی طیف سنج دارد. میزان جذب کل (ویژه و ناویژه) و میزان جزی زمینه، توسط یک تابش خطی اندازه گیری می شود. استفاده از اثر زیمان اندازه گیری جذب اتمی و میزان جذب های زمینه را در طول موج یکسان، یا اندازه گیری علامت زمینه را بسیار نزدیک به علامت جذب اتمی، میسر می کند. آهنربا (۱) در اطراف منبع تابش (طیف سنجی جذب اتمی زیمان مستقیم، DZAAS)^۵ یا (۲) در اطراف اتمساز (طیف سنجی جذب اتمی زیمان معکوس، IZAAS)^۶ قرار داده می شود.

طیف سنجی جذب اتمی زیمان مستقیم

در روش DZAAS، آهنربا اطراف لامپ قرار داده می شود، لذا، نیم رخ نشر ساطع شده از منبع خطی، مطابق شکل (۴)، به اجزای π و σ شکافته می شود. برای تمایز و تفکیک اجزای موازی (جزء π) و عمود (جزء σ) بر میدان مغناطیسی، یک قطبندۀ چرخان لازم است. علامت نشری π برای اندازه گیری میزان جذب کل (ویژه و ناویژه) در خط طیفی آنالیت استفاده می شود. علامت های σ ، در طول موج های کمی جدا شده از هم هستند و میزان جذب اندازه گیری شده توسط آنها، فقط میزان جذب زمینه را نشان می دهد. قدرت میدان مغناطیسی اعمال شده باید به قدری زیاد باشد تا اجزای σ بتوانند از خط جذبی آنالیت تفکیک شوند. عموماً، قدرت میدان مغناطیسی حدود ۱۰ kG مناسب است و هر دو جزء σ حدود ۰/۰۱ nm از یکدیگر جدا می شوند.

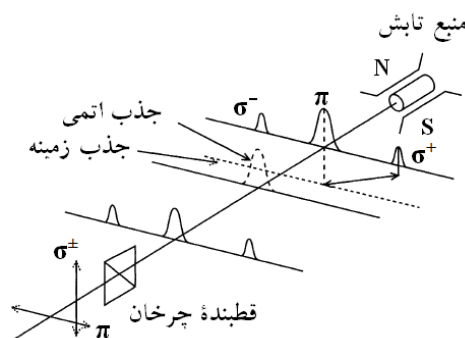
در حالت اثر زیمان طبیعی، موقعیت جزء π تغییر نکرده و مستقل از قدرت میدان مغناطیسی است. برعکس، در حالت اثر زیمان غیرطبیعی، قدرت میدان مغناطیسی بر جزء π نیز اثر داشته و میزان جذب، با قدرت میدان

^۵. DZAAS: Direct Zeeman AAS

^۶. IZAAS: Inverse Zeeman AAS



مغناطیسی افزایشده، کاهش خواهد یافت. علامت‌های جذبی برای کادمیم و نقره به ترتیب در طول‌موج‌های $228/8 \text{ nm}$ و $328/1 \text{ nm}$ ، برحسب قدرت میدان مغناطیسی در شکل (۴-۱۷)، نشان داده شده است. برای کادمیم (اثر زیمنان طبیعی) علامت جزء π در سراسر گستره قدرت میدان مغناطیسی ثابت است، درحالی‌که برای نقره، علامت جزء π با میدان مغناطیسی افزایشده، کاهش می‌یابد. در هردو حالت، علامت‌های اجزای σ با میدان مغناطیسی افزایشده کاهش می‌یابد. مزایای این روش عبارتند از: (۱) فقط یک منبع تابش استفاده می‌شود. (۲) فقط به منابع تابش عمل‌کننده در ناحیه فرابنفش محدود نمی‌شود. معایب آن عبارتند از: (۱) مانند طیف‌سنجی جذب اتمی معمولی، خطوط غیرجذبی از منبع تابش، نباید موجود باشد. (۲) جذب زمینه مستقیماً در طول‌موج رزونانسی اندازه‌گیری نمی‌شود، لذا، تصحیح ضعیف اتفاق خواهد افتاد، به‌ویژه اگر زمینه ساختاری باشد. (۳) تخلیه خیلی زیاد HCL در میدان مغناطیسی قوی مشکل است، لذا، منابع تابشی ویژه لازم است. (۴) پایداری و شدت تابش تحت تأثیر میدان مغناطیسی و قطبیده استفاده شده، قرار دارد.



شکل ۴. روش طیف‌سنجی جذب اتمی زیمنان مستقیم، که میدان مغناطیسی در اطراف لامپ قرار داده می‌شود.

طیف‌سنجی جذب اتمی زیمنان معکوس

در IZAAS، آهنربا در اطراف اتمساز (مشعل یا کوره گرافیت) قرار داده می‌شود. در این حالت، نیم‌رخ جذب اتم‌های آنالیت به دو جزء π و σ شکافته می‌شود. بستگی به جهت قرار گرفتن میدان مغناطیسی نسبت به باریکه تابش، IZAAS به دو گروه طیف‌سنجی جذب اتمی زیمنان متقاطع (TZAAS)^۷ و طیف‌سنجی جذب اتمی زیمنان طولی (LZAAS)^۸، دسته‌بندی می‌شود. در حالت اثر زیمنان متقاطع، برای تقسیم باریکه تابش ساطع شده از HCL به دو جزء (یکی قطبیده موازی میدان مغناطیسی و دیگری قطبیده عمود بر میدان مغناطیسی)، یک قطبیده ثابت یا چرخان لازم است. در حالت اثر زیمنان طولی، هیچ قطبیده‌ای لازم نیست.

در زیمنان AC متقاطع، قطبیده یا بین منبع تابش و اتمساز و یا بین اتمساز و تکفامساز قرار داده می‌شود. جزء π نیم‌رخ جذبی، با تابش قطبیده موازی برهمکنش کرده و میزان جذب کل (ویژه و ناویژه) را ایجاد می‌کند. تابش قطبیده عمود بر میدان مغناطیسی فقط با جذب ناویژه برهمکنش کرده و لذا، برای اندازه‌گیری جذب زمینه استفاده

^۷. TZAAS: Transverse Zeeman AAS

^۸. LZAAS: Longitudinal Zeeman AAS



می‌شود. مهم‌ترین مزیت IZAAS این است، که همیشه جذب زمینه مستقیماً در همان طول‌موج جذب اتمی آنالیت، اندازه‌گیری می‌شود. این موضوع تصحیح جذب زمینه را با صحت خوبی میسر می‌کند (حتی وقتی که به شدت ساختاری باشد، اما خطوط غیرجذبی حضور نداشته باشد). در IZAAS، به منظور ایجاد میدان مغناطیسی قوی و نیاز به منبع انرژی برق کمتر، باید قسمت قطب‌های آهنربا تا جایی که ممکن است به یکدیگر نزدیک باشند. بنابراین، در اتمسازهای شعله‌ای، برای جلوگیری از گرم شدن بیش از حد قطب‌های آهنربا، سیستم سرد کننده آبی لازم است. میدان مغناطیسی توسط آهنربای دائمی یا متغیر و یا توسط یک آهنربای AC ایجاد می‌شود. میدان مغناطیسی می‌تواند موازی باریکه تابش یا عمود بر آن باشد. طراحی دستگاهی که در آن میدان مغناطیسی موازی باریکه تابش باشد، از نظر فنی، مشکل است و لذا، در اکثر دستگاه‌های تجاری، میدان مغناطیسی عمود بر باریکه تابش است. طیف‌سنجی جذب اتمی زیمان متقاطع (TZAAS)، براساس نوع میدان مغناطیسی، به دو نوع (۱) طیف‌سنجی جذب اتمی زیمان متقاطع جریان مستقیم (TDCZAAS)^۹ و (۲) طیف‌سنجی جذب اتمی زیمان متقاطع جریان متناوب (TACZAAS)^{۱۰} دسته‌بندی می‌شود.

^۹. TDCZAAS: Transverse direct current Zeeman AAS

^{۱۰}. TACZAAS: Transverse alternating current Zeeman AAS