الانبعاث الذري Atomic Emission:

تبين لبنزن Bunsen وكيرشوف Kirshhoff عام 1860 ان كثيرا من الفلزات عند اثارتها في وسط حراري معين ستعطي او ترسل اشعاعات ذات اطوال موجيه متعدده اعتمادا على نوع الفلز. استخدمت هذه الحقيقة في الكشف عن العناصر القلوية و القلوية الترابية عند اثارتها باللهب او غير اللهب لذلك تسمى العملية التي تعنى بدراسة الشعاع المنبعث من عينه بعد تعريضها الى مصدر اثاره بالتحليل الطيفي للانبعاث Emission Spectroscopy.

يقسم التحليل الطيفي للانبعاث الى مجموعتين :

١- باستخدام اللهب كمصدر اثاره.

٢- بدون استخدام اللهب.

١- اللهب:

يعتبر اللهب من اقدم وابسط مصادر الحصول على طيف الانبعاث الذري. حيث ان درجة حرارة اللهب تصل الى حوالي 3000 K – 2000 لمعظم انواع اللهوب المستخدمة ولكن مع ذلك هنالك تحديدات لهذه اللهوب وهي :

١- لا يمكن رفع درجة حرارته اكثر من 3000 K هذا يعني ان العناصر التي تحتاج الى درجة حراره اكثر من هذا المقدار لا يمكن تذريتها باللهب .

٢- محيط اللهب فعال جدا بحيث ان هنالك بعض العناصر الفعالة ان تواجدت في اللهب فإنها تتحول الى اكاسيد لا تتفكك بسهوله في هذا اللهب لذلك يجعل تقدير هذا العنصر غير ممكن.

٣- احتواء اللهب على شرائط طيفيه متداخله مع طيف الانبعاث للعنصر المراد تقديره مثل شريط الهيدروكسيل و CN,CH_2,CH, هذه الشرائط غالبيتها تنبعث عند استخدام وقود هيدروكربوني والتي تسبب ازعاجا في طيف الانبعاث .

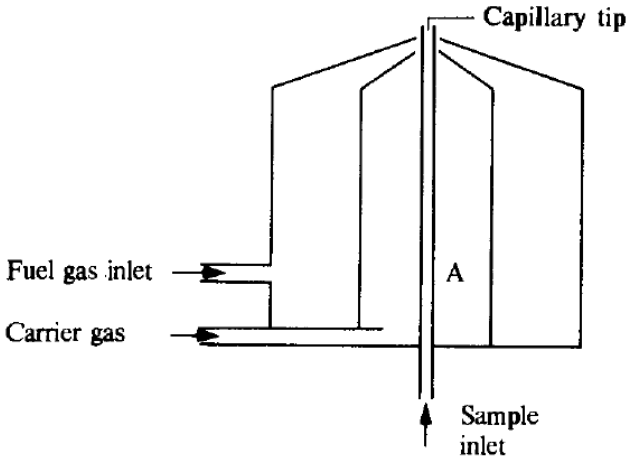
على الرغم مما ذكر اعلاه يبقى اللهب ابسط وسيله لغرض اثارة الذرات والحصول على طيف انبعاثها.

المشاعل المستخدمة في اللهب نوعين هما:

١- **المشعل ذو الخلط المسبق Premixed Burner:** تم شرحه في الامتصاص الذري.

٢- **المشعل ذو الاستهلاك الكلي Total Consumption Burner:**

حيث يتم في هذا النوع مزج كل من محلول العينة والمؤكسد والوقود بفعل خاصية الانتشار في رأس المشعل كما موضح ادناه :



- **يجب الاخذ بنظر الاعتبار عند تصميم أي مشعل ما يلي :**

١- الحصول على لهب ذي اضاءه وشكل ثابت.

٢- ان يوصل اكبر كميه من محلول العينة.

٣- يمنع حدوث احتراق داخل المشعل.

٤- وصول القطيرات الكبيرة الى رأس المشعل.

٥- يصمم بحيث يسهل تفكيكه وتنظيفه.

٦- ينتج لهب قادرا على تكوين عدد كبير من الذرات المثارة.

٢- الطريقة غير اللهبية: وتشمل الطرق التالية:

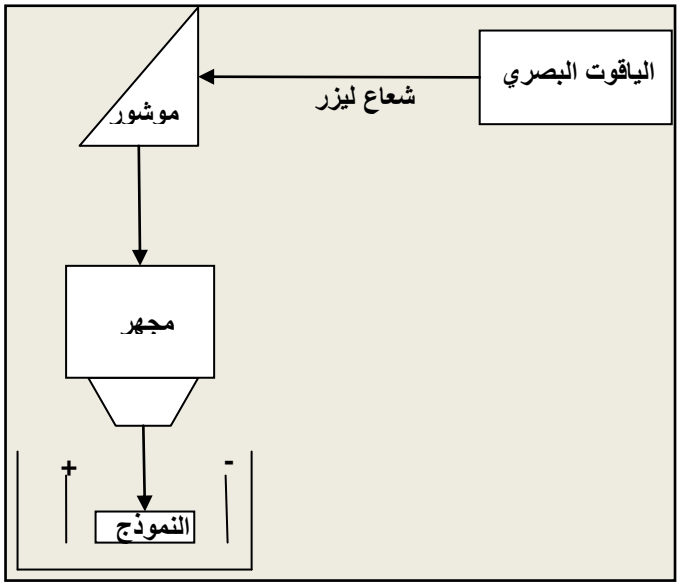
١- القوس الكهربائي للتيار المستمر DC –Arc .

٢- القوس الكهربائي للتيار المتناوب AC –Arc.

٣- الاثارة بالشرارة للتيار المتناوب AC –Spark.

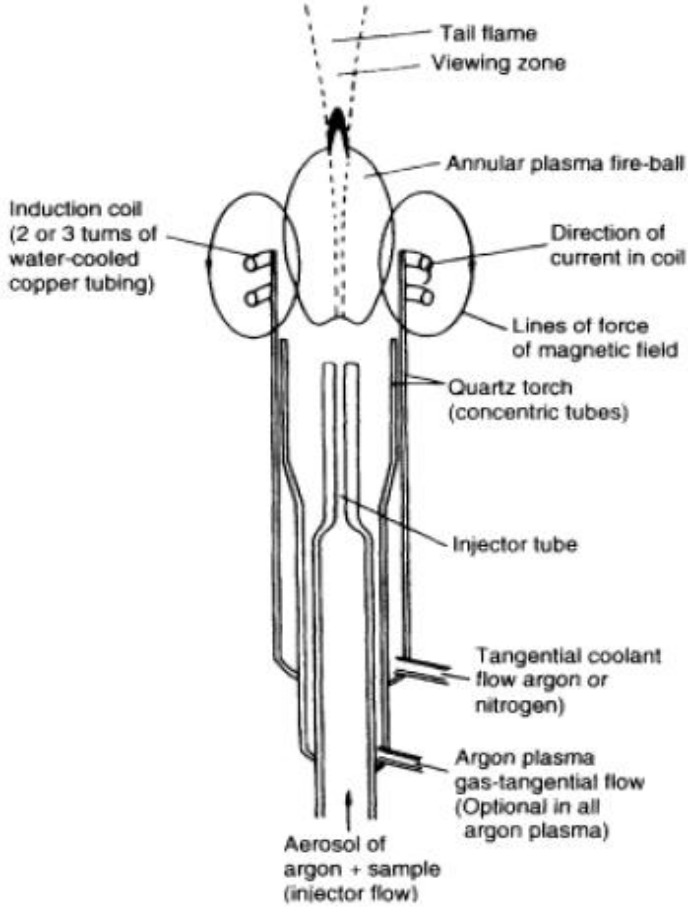
٤- الاثارة بواسطة الليزر Excitations by Leaser Source:

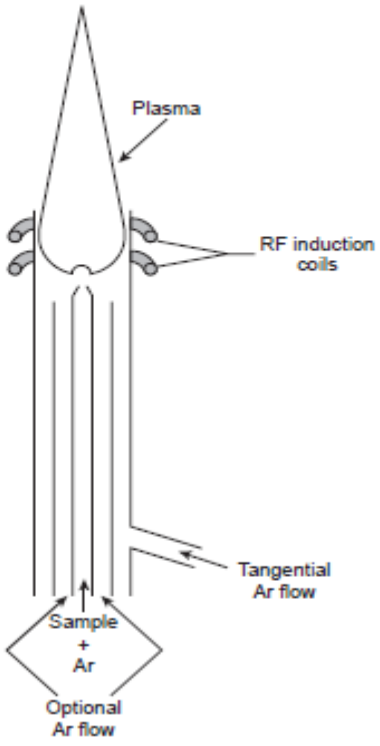
يمكن استخدام الليزر الصادر من الياقوت لغرض تذرية العناصر واثارتها ومن ثم الحصول على طيف انبعاثها. تتم العملية عن طريق تسليط حزمه مركزه من اشعة الليزر على عدسه شيئيه لمجهر هذه الاشعة تسقط على محلول العينة فتؤدي الى تبخير المادة المعرضة لها ومن ثم تزود بخارها الذري بالطاقة الاضافية بحيث ان هذا البخار عند ارتفاعه يعمل توصيل كهربائي ما بين القطبين داخل هذه العينة وبالتالي نحصل على الانبعاث الطيفي لها. ان من مميزات هذا النوع من الاثارة انه يمكن فحص عينه صغيره لا يتجاوز قطرها 50 مايكرون كما انه يستعمل لأثارة المواد غير الموصلة كهربائيا والتي يصعب اثارتها بالطرق الاخرى وفيما يلي شكل يوضح فاحص ليزر الدقيق Laser Microprobe المستخدم لهذا الغرض.

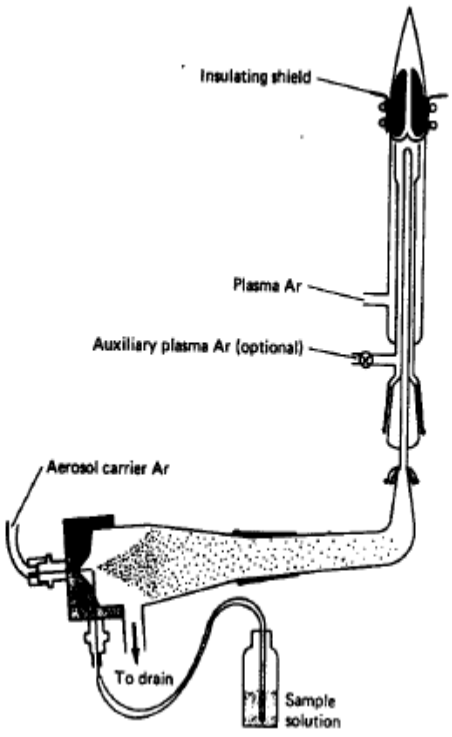


٥- مشعل البلازما المقترن بحث التردد الراديوي – Inductivity Coupled Plasma Torch Atomic Emission Spectroscopy (ICP/AES):

عندما يسلط حث التردد الراديوي فولتيه عالية على غاز خامل مثل الأركون سيؤدي هذا الحث الى تأينه ومن ثم احتراقه مكون لهبه ذات درجة حرارة عالية تصل الى 10000 K وتكون هذه اللهبة خاليه من تداخلات التي ترافق عادة اللهب الاعتيادي كما ذكر سابقا لان وفرة الالكترونات تمنع حدوث تداخلات تأين وقلة الاوكسجين تمنع تكوين الاكاسيد. ولذلك تستخدم هذه الطريقة لتقدير العناصر الصعبة الانصهار (العناصر المنيعة) .


Tail flame
Viewing zone
Annular plasma fire-ball
Induction coil
(2 or 3 turns of
water-cooled
copper tubing)
Direction of
current in coil
Lines of force
of magnetic field
Quartz torch
(concentric tubes)
Injector tube
Tangential coolant
flow argon or
nitrogen)
Argon plasma
gas-tangential flow
(Optional in all
argon plasma)
Aerosol of
argon + sample
(iniector flow)

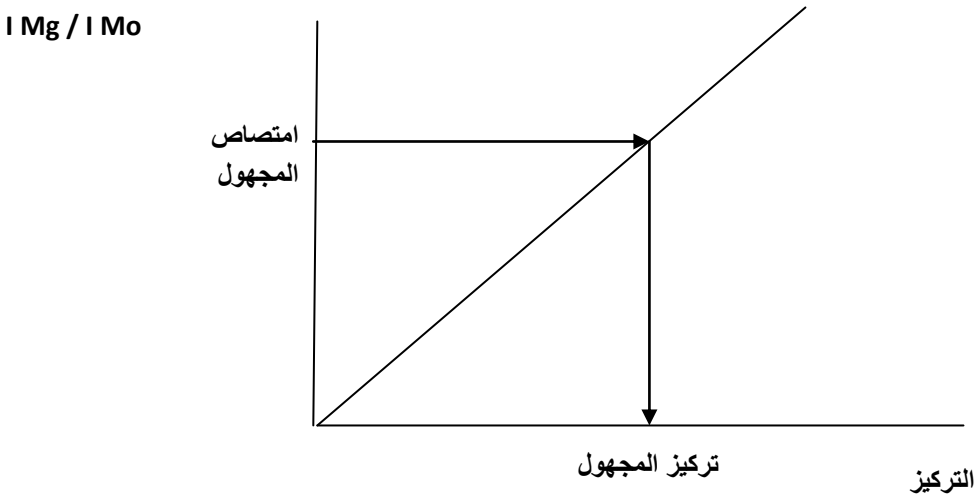

Plasma
RF induction
coils
Tangential
Ar flow
Sample
+
Ar
Optional
Ar flow


Insulating shield
Plasma Ar
Auxiliary plasma Ar (optional)
Aerosol carrier Ar
To drain
Sample
solution

المعايرة والتقييس في تقنية الانبعاث الذري:

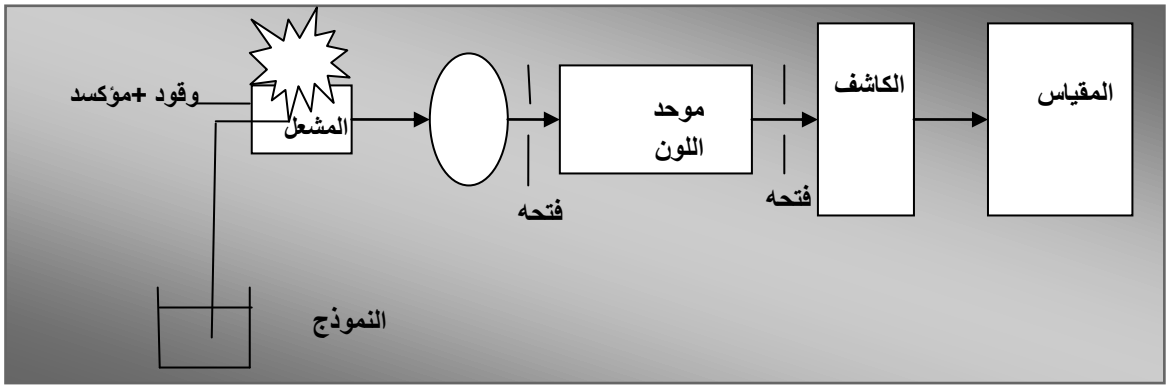
تستخدم الطريقة المباشرة والغير المباشرة التي تم شرحها في الامتصاص الذري لتقدير عنصر موجود في عينه من خلال رسم العلاقة ما بين الشده والتركيز.

ولكن هناك طريقه اخرى هي طريقة القياس الداخلي Internal Standard تستخدم هذه الطريقة للتخلص من مجموعه من المتغيرات التي يحتويها كل من محلول العينة والمحاليل القياسية مثل اللزوجة، الشد السطحي، مكونات المنشأ للعينه، فمثلا لو كان لدينا محلول يحتوي على عنصر المغنيسيوم ويراد تقديره في هذا المحلول فنختار عنصر آخر يكون له خط طيف انبعاث قريب علما ان طيف انبعاث المغنيسيوم يكون عند الطول الموجي 279.81 nm فالعنصر المضاف والقريب جدا من هذا العنصر هو عنصر الموليبيديوم طوله الموجي 281.62 nm. تتضمن الطريقة تحضير سلسلة محاليل قياسيه بتراكيز مختلفة من عنصر المغنيسيوم ويضاف لجميع المحاليل حجم ثابت من موليبيدات الامونيوم حيث ان جميع المحاليل القياسية لها نفس طيف الانبعاث الذري عند الطولين الموجيين، وتقاس شدة الانبعاث للمحاليل والعينة، وتقاس شدة الانبعاث للمغنيسيوم على شدة الانبعاث للموليبيديوم وترسم مقابل التركيز وكما موضح في ادناه:



مقياس ضوئية اللهب Flame Photometry:

هذه الطريقة تتضمن قياس ضوئية اللهب المحترق في ذرات او محلول ذلك الفلز المتواجد في عينة ما، اذ ان الطول الموجي للانبعاث المقاس يدل على نوعية الفلز وكثافة اللون او شدة اللون تدل على تركيز الفلز بالاعتماد على هذه الصفة الطول الموجي والشده او كثافة اللون يمكن الاستفادة من هذه الطريقة في التحليل الكمي لقياس عناصر المجموعة الأولى والثانية من الجدول الدوري (القلوية والقلوية الترابية) هذه العناصر ممكن ان تتواجد في الطب والزراعة والتلوث والصناعة. والشكل التالي يوضح مكونات الجهاز:



التداخلات في طيف الانبعاث الذري:

من التداخلات في طيف الانبعاث الذري التي تؤثر على عملية تقدير بعض العناصر هي كما يلي :

١- تأثير المذيبات العضوية:

تزداد شدة الانبعاث للعنصر عند استبدال المذيب المائي بالمذيب العضوي وهذا يرجع الى الاسباب التالية:

أ- عند وصول الماء كمذيب الى راس المصباح او اللهب فانه يقوم بتبريده وخفض درجة حرارته . اما عند استخدام المذيب العضوي فانه يكون تأثيره قليل او معدوم واحتمال يؤدي الى زيادة حرارة اللهب مالم يحافظ على نفس الدرجة الحرارية للهب.

ب- يزداد معدل دخول النموذج الى اللهب بدرجه اكبر في حالة المذيب العضوي.

ت- تكون قطيرات المذيب العضوي اصغر بكثير من قطيرات المذيب المائي وهذا بدوره سيساعد على سرعة تبخره.

١- تأثير الامتصاص الذاتي:

يحدث نتيجة لامتصاص طيف الانبعاث من قبل ذرات العنصر غير المثار والمتواجد في ذلك الوسط الحراري والتخلص منه يتم باستخدام تراكيز قليله جدا.

٢- تأثير التأين:

عندما تكون درجة حرارة اللهب اعلى من الحرارة اللازمة لتذرية ذرات العنصر فيحدث تأين لبعض ذراته وهذا بدوره يؤدي الى نقصان شدة الانبعاث ويتم التخلص منه بتضبيط درجة الحرارة واستخدام بفر التأين او دارئ التأين.

٣- تأثير الايونات السالبة:

ناتج من اضافة الحوامض او احد املاحها الى العينة المراد اثارتها (يجب ان تكون الحوامض المضافة تراكيزها لا تزيد عن 0.1 M) لان الزيادة العالية ستؤدي الى تبلور ملح العينة (العنصر) مما يسبب في سد فتحة المشعل وهذا بدوره يؤدي الى حدوث اشعال رجعي او حدوث تداخل طيفي من امثلة الحوامض HCl HNO_3, H_2SO_4.

تطبيقات مقياس الضوء اللهبي :

يستخدم في تقدير العناصر القلوية والقلوية الترابية في الطب والزراعة وغيرها. وذلك باستخدام منحني المعايرة المباشر او استخدام الطريقة غير المباشرة (الاضافات القياسية) او استخدام طريقة القياس الداخلي.