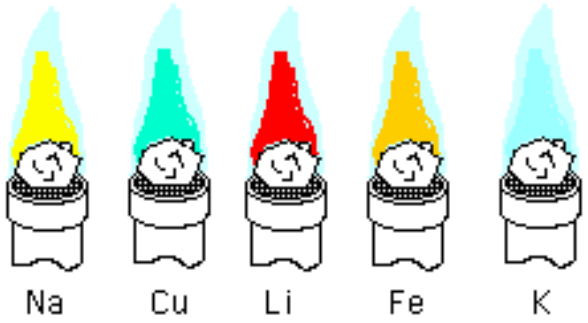
الفصل الرابع: الانبعاث الطيفي في اللهب
Flame Emission Spectroscopy

- أول استخدام للهب في التحليل الكيفي كان عام ١٨٥٠ م عندما لاحظ العلماء ان الصوديوم و البوتاسيوم يعطيان في اللهب لون أصفر و بنفسجي.
- أول استخدام للهب في التحليل الكمي كان عام ١٨٧٠ م عن طريق قياس الانبعاث الذري في اللهب لكل من الصوديوم و البوتاسيوم.
- طورت طريقة الانبعاث الذري في اللهب عن طريق ابتكار وسيلة البخ (Nebulization) لتحويل محلول العينة لقطيرات رذاذ صغيرة تدخل إلى اللهب.
- في عام ١٨٨٠ م تم الحصول على الانبعاث الذري للعناصر باستخدام الشرارة الكهربائية (Spark) بدلا من اللهب للتقدير الكيفي و استخدم في التقدير الكمي عام ١٩٠٠ م.



وسائل الاثارة

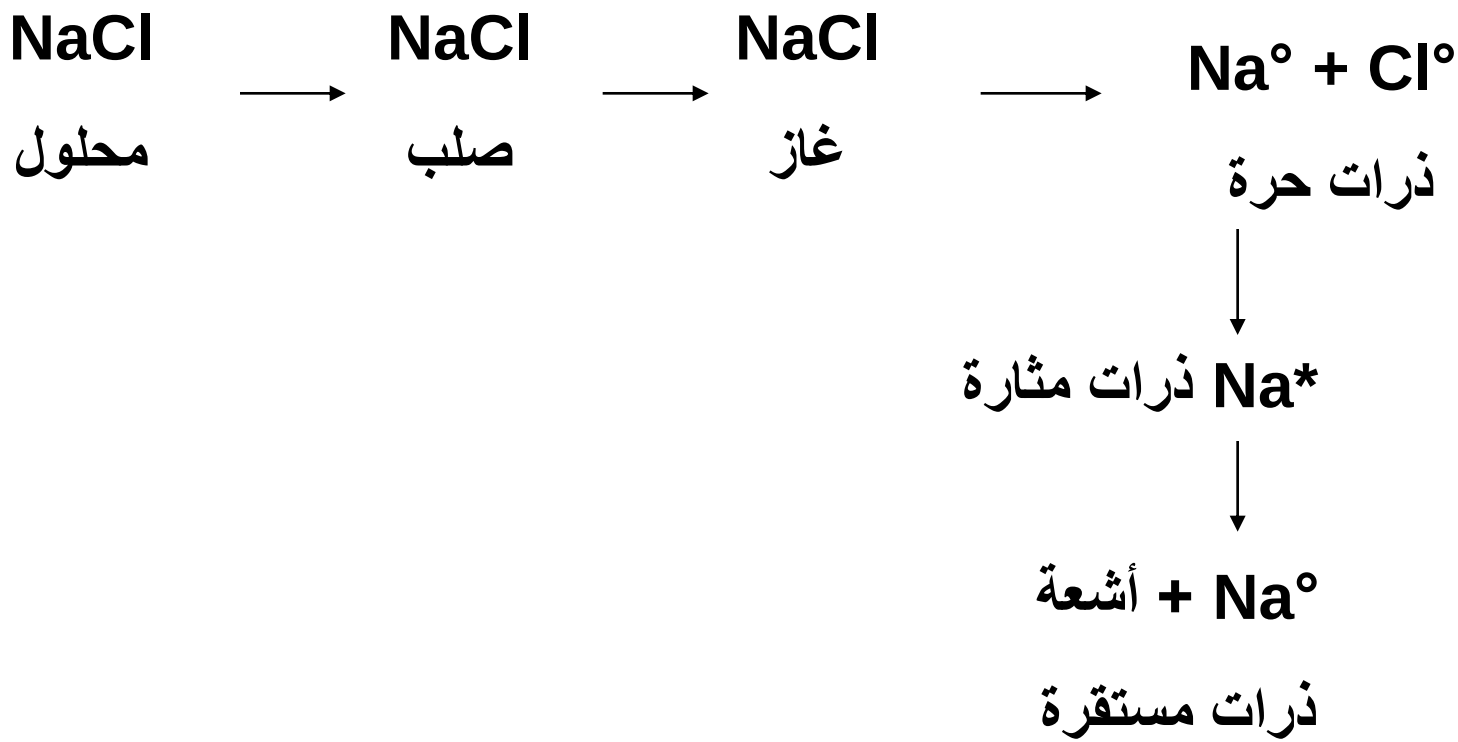
- أهم خطوة في طرق الإمتصاص والإنبعاث الذري هي تحويل المادة المراد تقديرها إلي ذرات حرة (عملية التذرر Atomization) وذلك بواسطة اللهب أو التسخين الكهربائي ثم يتم بعد ذلك إثارة لهذه الذرات الحرة وذلك عن طريق احدى الوسائل التالية:

الاثارة الحرارية : تتم بفعل حرارة اللهب (الانبعاث الذري اللهبي)

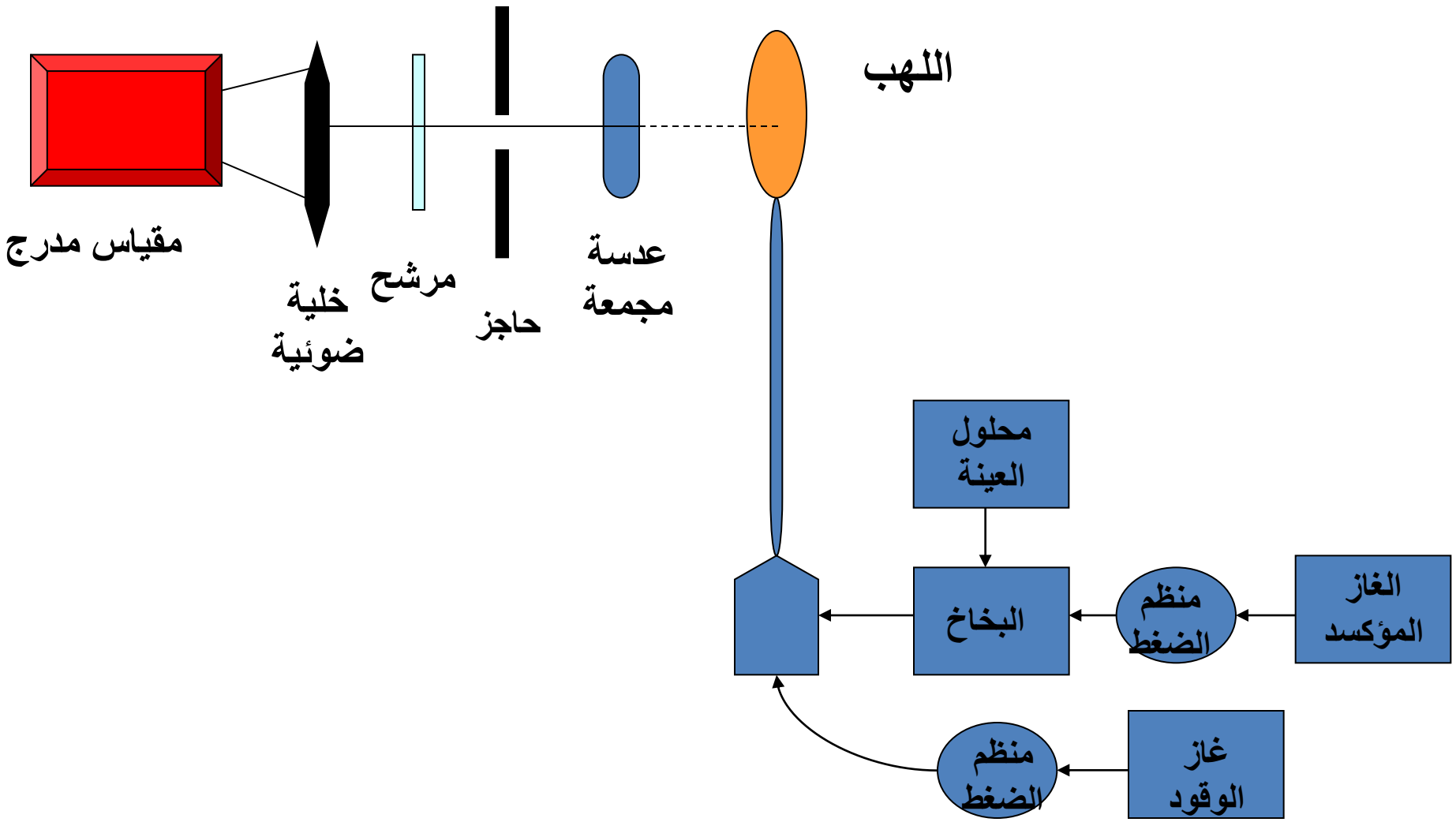
الاثارة الاشعاعية : تتم عن طريق تسليط حزمة من الاشعة على الذرات (الامتصاص الذري و التألق الذري)

الاثارة الكهربائية : تتم اثارة الذرات بفعل التسخين الكهربائي (الانبعاث الكهربائي)

الانبعاث الذري اللهبي
Flame Atomic Emission



جهاز الانبعاث الذري اللهبي



- الاشعة المنبعثة من الذرات تتكون من عدة خطوط حسب نوع العنصر(البصمة).
- لقياس الاشعة المنبعثة ذات الشدة الاعلى يمرر جزء من الاشعة المنبعثة عبر موحد طول الموجة لفصل هذا الخط (خط الرنين)عن بقية الخطوط.
- توجه الاشعة المفصولة الى المقدر لقياس شدتها و تكبر استجابة المقدر ثم تعرض على الة العرض.
- تتناسب شدة الاشعة المنبعثة مع عدد ذرات العنصر المثارة و التي تتناسب مع تركيز العنصر في المحلول.
- لايجاد التراكيز المجهولة يحضر منحنى التعيير القياسي أو طريقة الاضافة القياسية.

اللهب Flame

- يعمل اللهب على تبخير المذيب و تحويل المادة الى ذرات حرة في الحالة الغازية ثم يقوم باثارة هذه الذرات لذا **تعتمد شدة الاشعة المنبعثة من عنصر ما في اللهب على تركيب و درجة حرارة اللهب**
- يمكن تمييز نوع اللهب على نوع الغازات المستخدمة لاشعال اللهب حيث يتكون اللهب من خلط غازين

(١) غاز الوقود (مثل الهيدروجين ، الاستلين ، البروبان)

(٢) الغاز المؤكسد (مثل الهواء ، اكسجين أو اكسيد النيتروجين (N_2O))

أنواع اللهب الشائعة

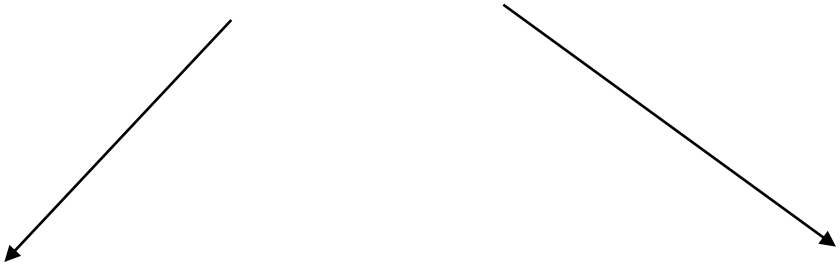
غاز الوقود	الغاز المؤكسد	درجة الحرارة (°C)
بروبان	هواء	١٧٢٥
أستلين	هواء	٢٤٠٠
أستلين	أوكسجين	٣١٠٠
أستلين	أكسيد النيتروجين	٣٠٠٠
هيدروجين	هواء	٢٠٠٠
هيدروجين	أوكسجين	٢٧٠٠
هيدروجين	هواء	١٥٧٧

- يمتاز لهب الاستلين بدرجة حرارته العالية و كفاءة التذرر عالية و يقلل من التداخلات الكيميائية و زيادة الحساسية
- من عيوب لهب الاستلين أن شدة الانبعاث الخلفي الناتجة منه عالية
- ينتج الانبعاث الخلفي من جزيئات المخلوط الغازي المثارة CH,CN,OH,O2
- يمتاز لهب الهيدروجين بأن انبعاثه الخلفي ضعيف
- من عيوب لهب الهيدروجين ان حرارته أقل و خواصة الاختزالية أقل مقارنة بلهب الاستلين نظرا لغياب الكربون لذا فان كفاءة التذرر أقل و بالتالي فان احتمال حدوث تداخل كيميائي كبير

- يفضل لهب الاستلين و أكسيد النيتروجين عند قياس الانبعاث الذري لأغلب الفلزات باستثناء الفلزات القلوية و الحديد ذات جهد التأين المنخفض(لهب الاستلين و الهواء أو البروبان و الهواء)
- يستخدم اللهب ذو الحرارة العالية لتقدير العناصر الصعبة الاثارة أو التي تكون اكاسيد ثابتة في اللهب و يستخدم اللهب البارد لتقدير الفلزات سهلة الاثارة ذات جهود التأين المنخفضة.

الموقد Burner

- هو الجزء الذي يتم فيه اختلاط غاز الوقود بالغاز المؤكسد للحصول على اللهب



الموقد ذو الاختلاط المبكر

يختلط الغاز المؤكسد بغاز الوقود في البداية بعيدا عن قاعدة اللهب

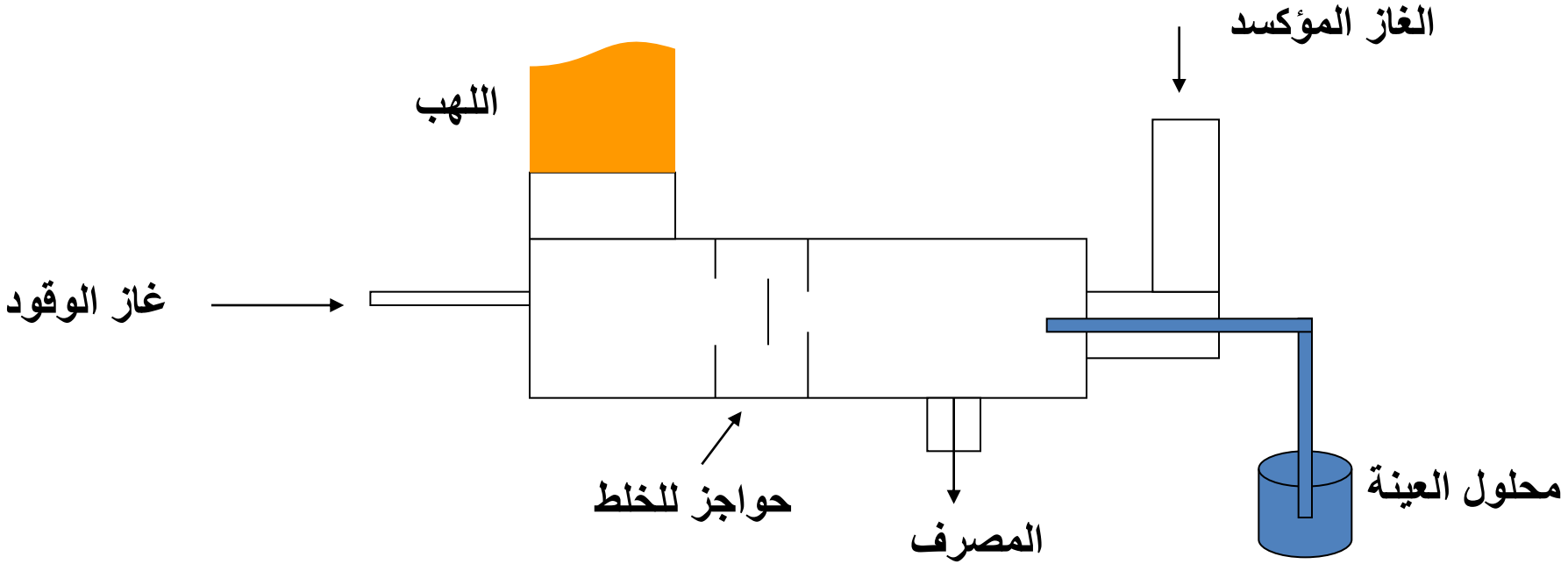
يستعمل في طريقة الامتصاص الذري

الموقد ذو الاختلاط المتأخر

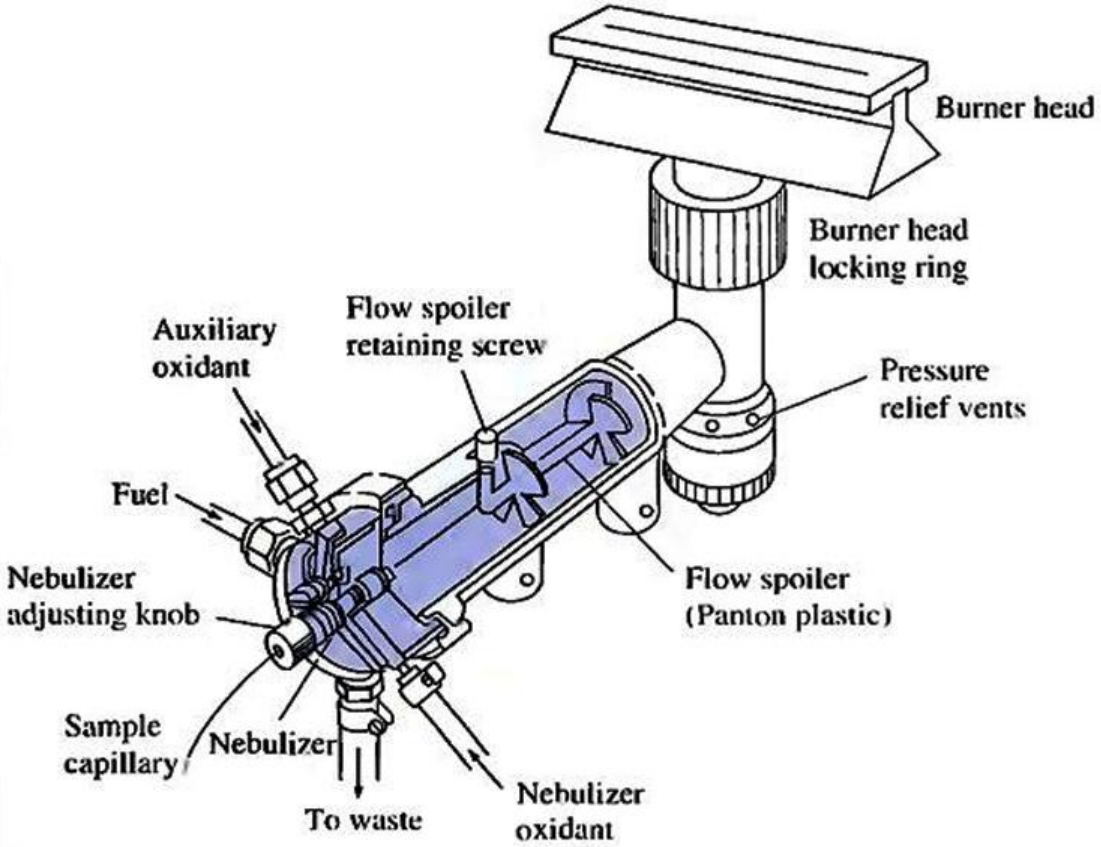
يختلط الغاز المؤكسد بغاز الوقود عند قاعدة (بداية) اللهب

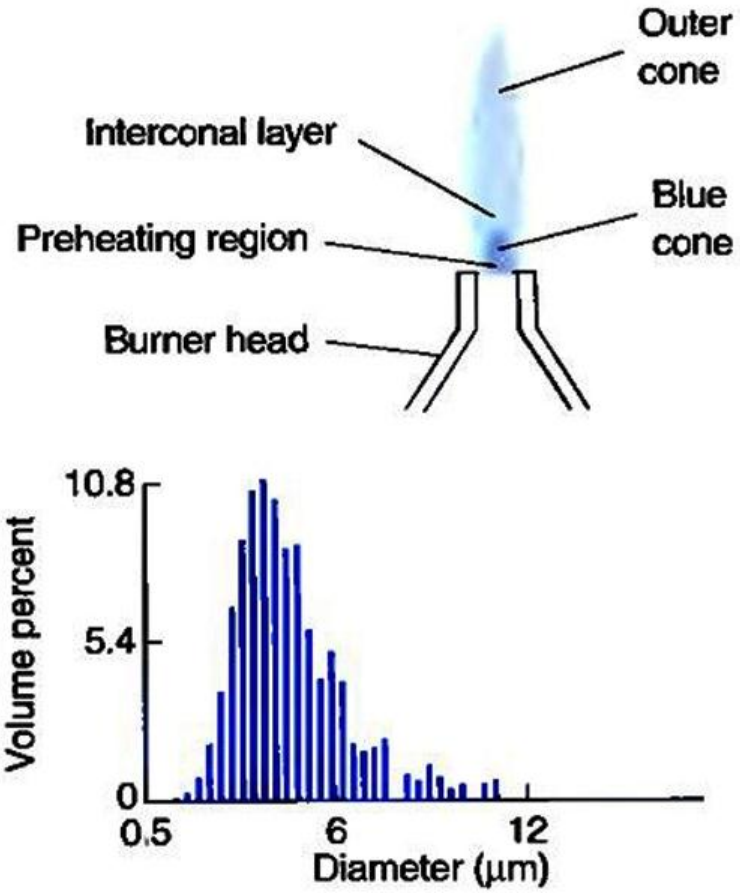
يستعمل في طريقة الانبعاث الذري

الموقد ذو الاختلاط المبكر

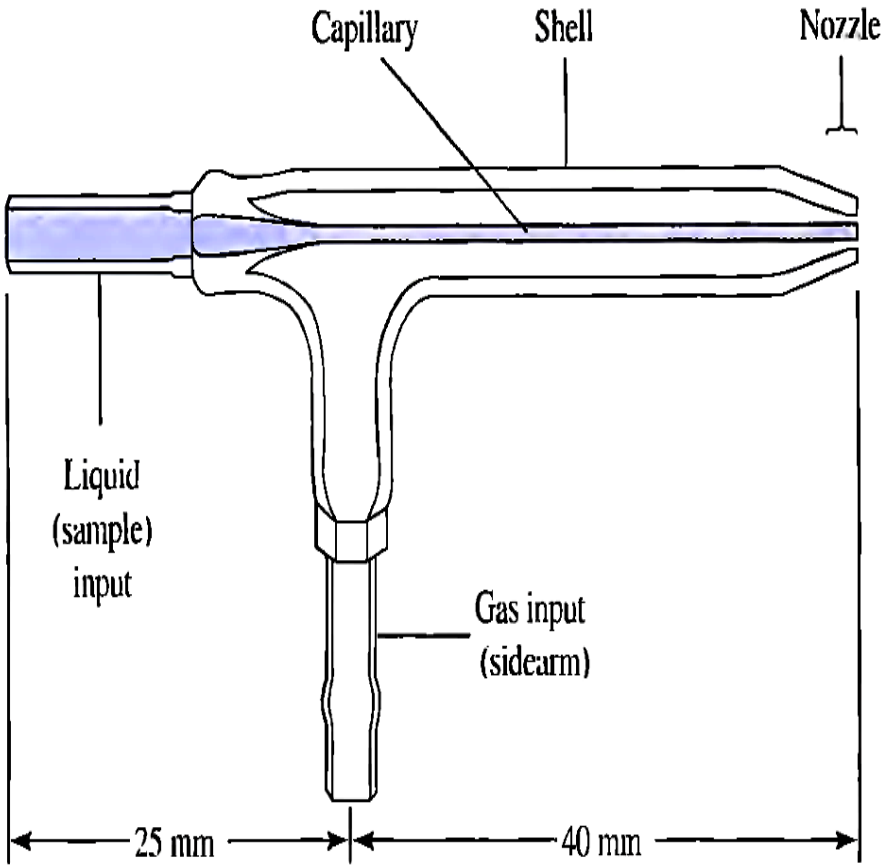


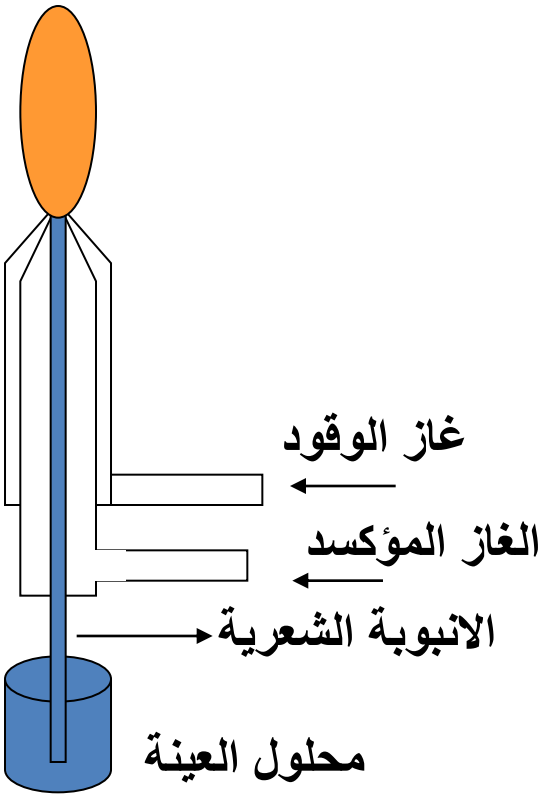
- من عيوبه عند استخدام مخلوط الغازات ذات سرعة احتراق عالية يمكن أن يدخل اللهب داخل الانبوب مسببا انفجار الموقد
- لتلافي ذلك ١- يفتح الغاز المؤكسد أولا عند اشعال اللهب و يقفل غاز الوقود أولا عند اطفاء اللهب٢- ضبط نسبة غاز الوقود الى المؤكسد بحيث لا تؤدي للانفجار٣- يفضل عدم استخدام الاكسجين كغاز مؤكسد.
- يستخدم هذا الموقد في طريقة الامتصاص الذري وهو أكثر هدوء و تجانس من اللهب ذو الاختلاط المتأخر.


Burner head
Burner head locking ring
Auxiliary oxidant
Flow spoiler retaining screw
Pressure relief vents
Fuel
Nebulizer adjusting knob
Flow spoiler (Panton plastic)
Sample capillary
Nebulizer
To waste
Nebulizer oxidant


Outer cone
Interconal layer
Blue cone
Preheating region
Burner head
Volume percent
10.8
5.4
0
0.5
6
12
Diameter (μm)

الموقد ذو الاختلاط المتأخر

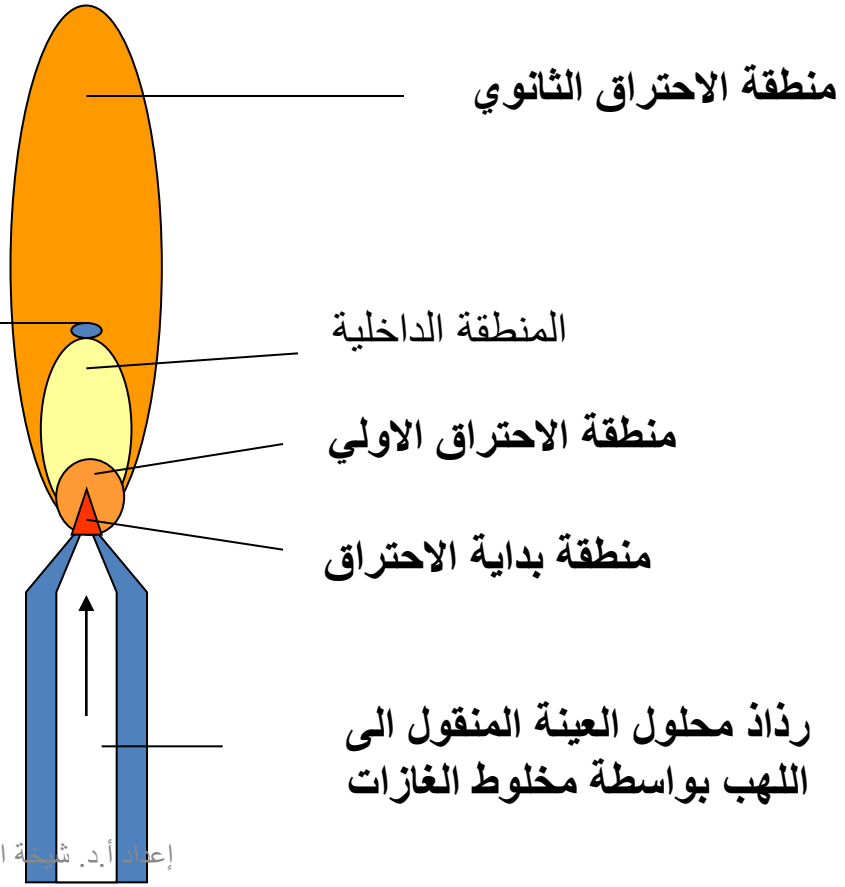




- لا يختلط الغاز المؤكسد بغاز الوقود الا عند قاعدة اللهب
- يستعمل في طريقة الانبعاث الذري فقط لانه دائري

تركيب اللهب

- ان يكون تركيبه و درجة حرارته ثابتين
- أن يكون الانبعاث الخلفي له أقل ما يمكن



- يمكن عزل منطقة الاحتراق الثانوي عن المنطقة الداخلية بتمرير غاز خامل بين هاتين الطبقتين و يسمى اللهب في هذه الحالة باللهب المعزول separated flame
- عزل اللهب يؤدي الى:

✓تمديد المنطقة الداخلية و جعلها اكثر ثباتا وبالتالي تزداد حساسية الانبعاث أو الامتصاص لزيادة وقت بقاء الذرات في المنطقة.

✓منع اكسجين الهواء من الاختلاط بغازات اللهب يزيد القوة الاختزالية للهب (أكاسيد ثابتة حراريا).

تركيب اللهب

- تركيب اللهب السابق ينطبق على الموقد ذو الاختلاط المبكر.
- يصعب وصف تركيب الموقد ذو الاختلاط المتأخر نظرا لقوة هيجانه العالية كما أن عدم اكتمال اختلاط الغازات فوق فوهة الموقد يجعل تركيبه غير متجانس ضمن المنطقة الواحدة.

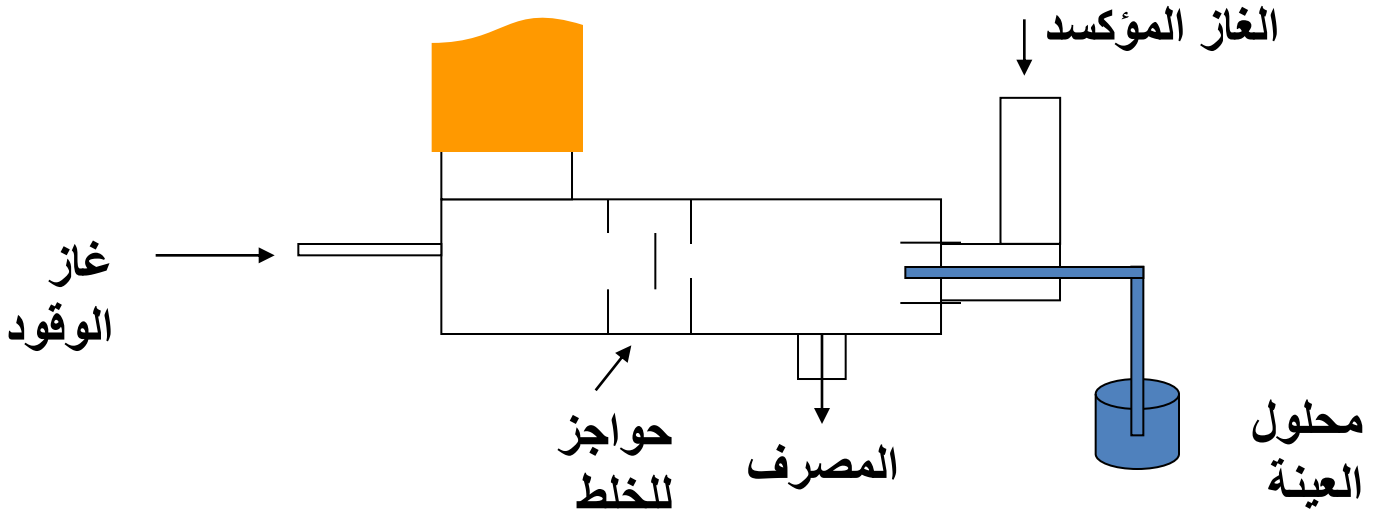
تمرير محلول العينة الى اللهب

- يمرر محلول العينة على شكل رذاذ بواسطة البخاخ.
- هناك نوعين من البخاخات :

١- البخاخ ذو الاستهلاك الجزئي للمحلول

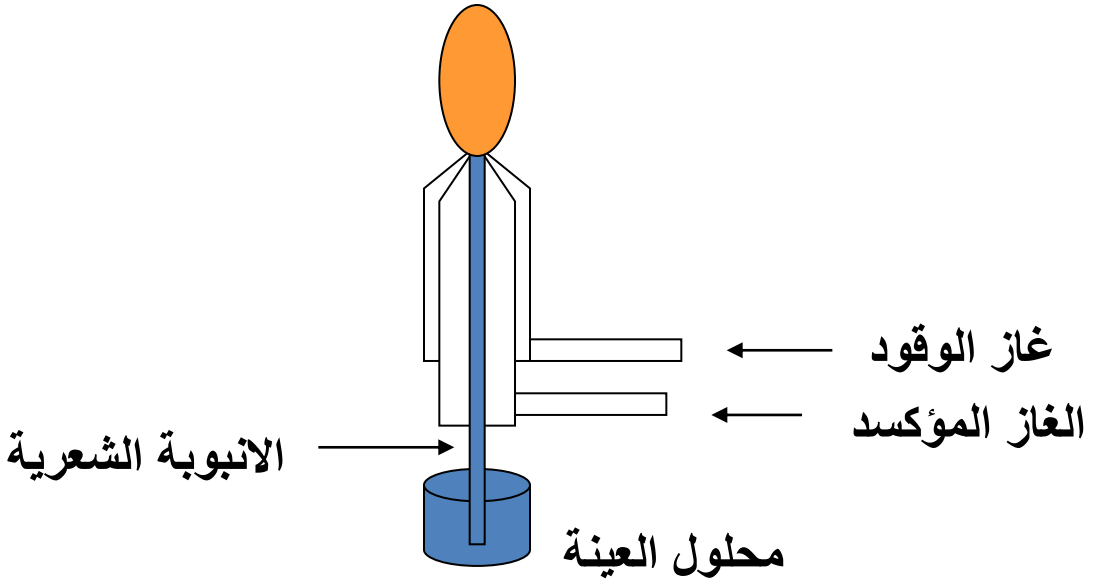
٢- البخاخ ذو الاستهلاك الكلي للمحلول

البخاخ ذو الاستهلاك الجزئي



- يستخدم مع الموقد ذو الاختلاط المبكر(طريقة الامتصاص الذري)
- يسحب محلول العينة داخل البخاخ بفعل تأثير فينتوري (Venturi effect).
- القطرات الكبيرة غير مرغوبه لانها تبرد اللهب و تشتت الاشعة في اللهب وهذا البخاخ يسمح فقط للقطرات الصغيرة بالوصول الى اللهب.
- حجم المحلول الذي يصل للهب حوالي ١٠% من الحجم المسحوب لذا لا يتأثر اللهب كثيرا من بخ المحلول و يوصف بأنه هادئ و متجانس.
- من عيوبه أنه يستهلك كمية كبيرة من المحلول و من غازات اللهب كما يصعب تنظيفه.

البخاخ ذو الاستهلاك الكلي



- يستخدم مع الموقد ذو الاختلاط المتأخر(طريقة الانبعاث الذري).
- يدخل كل المحلول الى اللهب ولا تستبعد القطرات الكبيرة.
- من عيوبه وجود قطرات كبيرة في اللهب تؤدي الى تبعثر الاشعة و يضعف كفاءة التذرر و زيادة التداخلات الكيميائية.
- من مزاياه ان اللهب يتركز في مساحة دائرية صغيرة و يسهل تنظيفه.

إثارة العنصر في اللهب

- **إثارة فيزيائية:** ١- انتقال الطاقة الحركية لمكونات اللهب الى ذرات العنصر

$$M + H^o \rightarrow M^* \text{ ‘ } M + e \rightarrow M^* \text{ ‘ } M + Ar \rightarrow M^*$$

٢- تحول الطاقة الداخلية للذرات أو الجزيئات المثارة و الموجودة في اللهب نتيجة الاصطدام الى ذرات العنصر المراد تحليله

$$M + Z^* \rightarrow M^* + Z$$

- **إثارة كيميائية:** تحول الطاقة الكيميائية الى طاقة إثارة نتيجة لتفاعل كيميائي

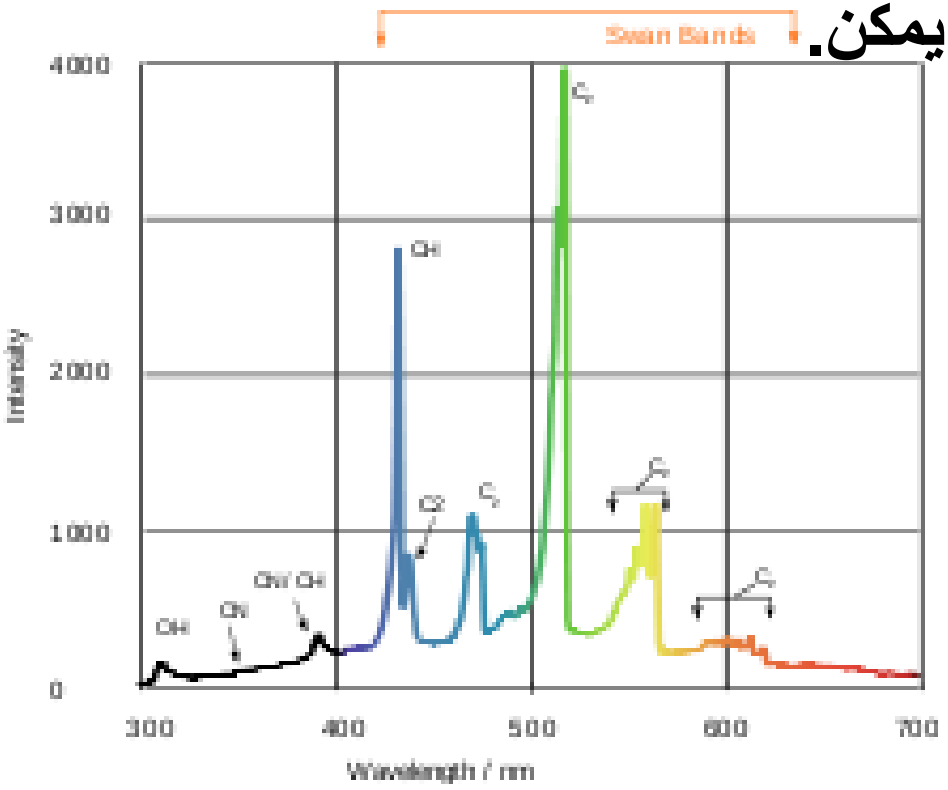
$$H^o + H^o \rightarrow H_2 + (-4.5eV)$$

$$H^o + H^o + M \rightarrow H_2 + M^*$$

- الإثارة الكيميائية شائعة في اللهب البارد أما الإثارة الفيزيائية فهي شائعة في اللهب الحار.

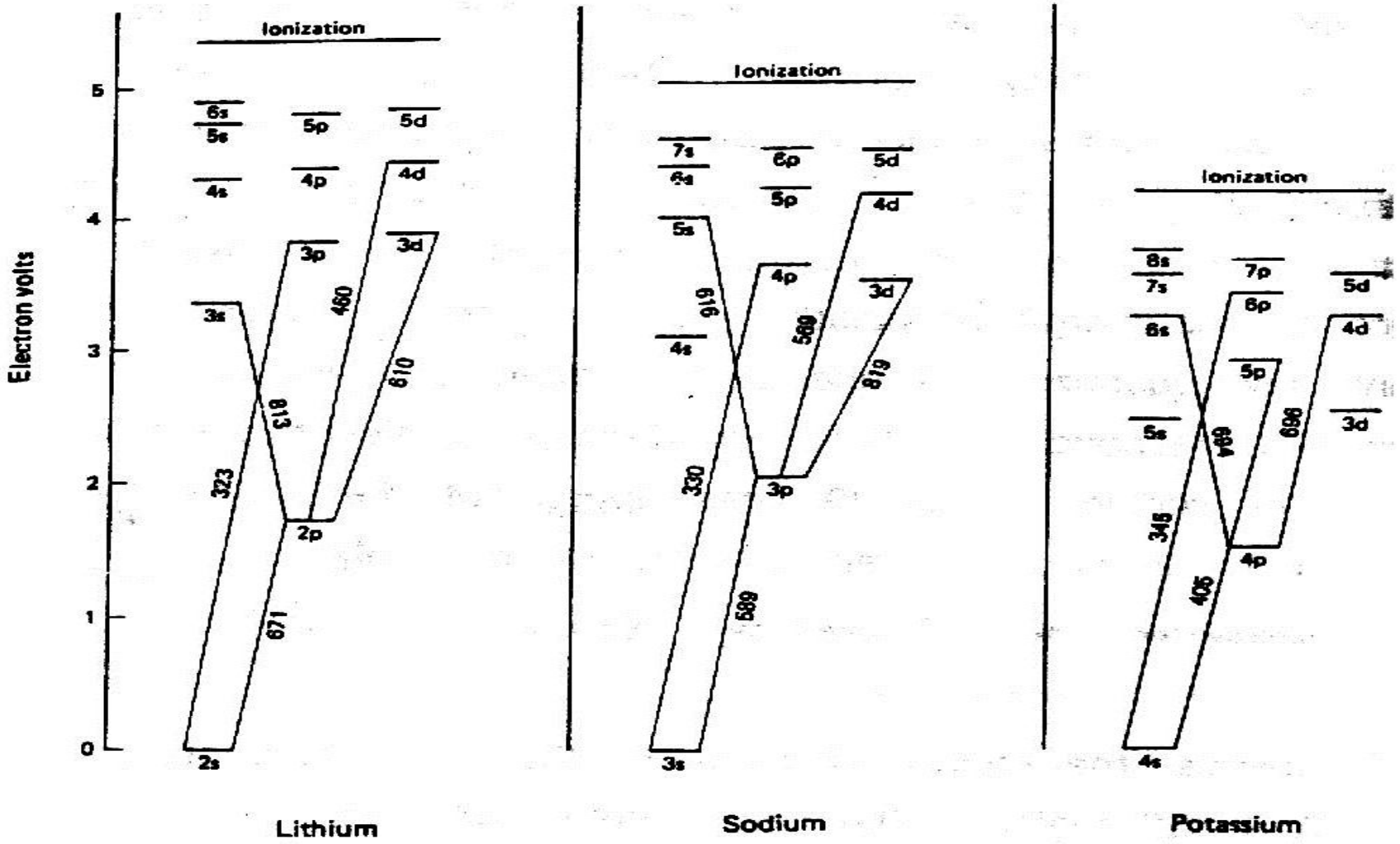
طيف اللهب Flame Spectra

- الاشعة المنبعثة من مكونات اللهب نفسه بدون وجود أي عنصر فيه تسمى الانبعاث الخلفي للهب Flame background emission
- يمكن للاشعة الناتجة من اللهب نفسه أن تتداخل مع الاشعة المنبعثة من العنصر المراد تحليلة، لذا يفضل اللهب الذي يكون انبعاثه الخلفي أقل ما يمكن.



طيف العنصر في اللهب

- طيف العنصر في اللهب بسيط و يتكون من عدد قليل من الخطوط مقارنة بطيف نفس العنصر عند استخدام الاشعة أو التفريغ الكهربائي كوسيلة اثارة.
- يتكون طيف العنصر في اللهب من خطوط ناتجة عن انتقالات الكترونية.
- خط الرنين هو الخط الناتج عن الانتقال من مستوى الاثارة الاول الى المستوى السفلي.



Atomic energy-level diagrams.

العلاقة بين حرارة اللهب و عدد الذرات المثارة

معادلة ماكسويل - بولتزمان

$$\frac{N_i}{N_o} = \frac{g_i}{g_o} * e^{(-\Delta E / KT)}$$

(N_i): عدد الذرات المثارة (N_o): عدد الذرات المستقرة

(g_i, g_o): ثوابت ترتبط بأعداد الكم للمستويين الذين حدث بينهما الإنتقال

(ΔE): فرق الطاقة بين هذين المستويين

(K): ثابت بولتزمان (1.38×10^{-16} erg/deg)

- تزداد عدد الذرات المثارة بزيادة حرارة اللهب
- نسبة عددالذرات المثارة الى الذرات المستقرة صغير جداً حتى مع العناصر القلوية سهلة الاثارة ومع استخدام درجات الحرارة العالية (لتكون أكاسيد وهيدروكسيدات مع غازات اللهب) لذا لا يمكن تقدير بعض العناصر بحساسية عالية.
- من عيوب الطريقة أن أي تغيرات في حرارة اللهب تؤدي الى تغيرات في الانبعاث

Values of N_e/N_0 for Different Resonance Lines

	N_e/N_0		
Line (nm)	2000 K	3000 K	10,000 K
Na 589.0	9.9×10^{-6}	5.9×10^{-4}	2.6×10^{-1}
Ca 422.7	1.2×10^{-7}	3.7×10^{-5}	1.0×10^{-1}
Zn 213.8	7.3×10^{-15}	5.4×10^{-10}	3.6×10^{-3}

تطبيقات الانبعاث الذري اللهبي

- تذاب المواد غير العضوية في حمض مناسب و المواد العضوية في مذيب عضوي مناسب و يمكن تحسين الحساسية بجعل المحلول المائي يحتوي على ٨٠% من مذيب عضوي لانها تزيد من شدة الانبعاث الذري بينما الماء يبرد اللهب كما انها تزيد من سرعة سريان المحلول الى اللهب بسبب لزوجتها المنخفضه و تكون قطرات صغيرة في البخاخ لانها تخفض التوتر السطحي.

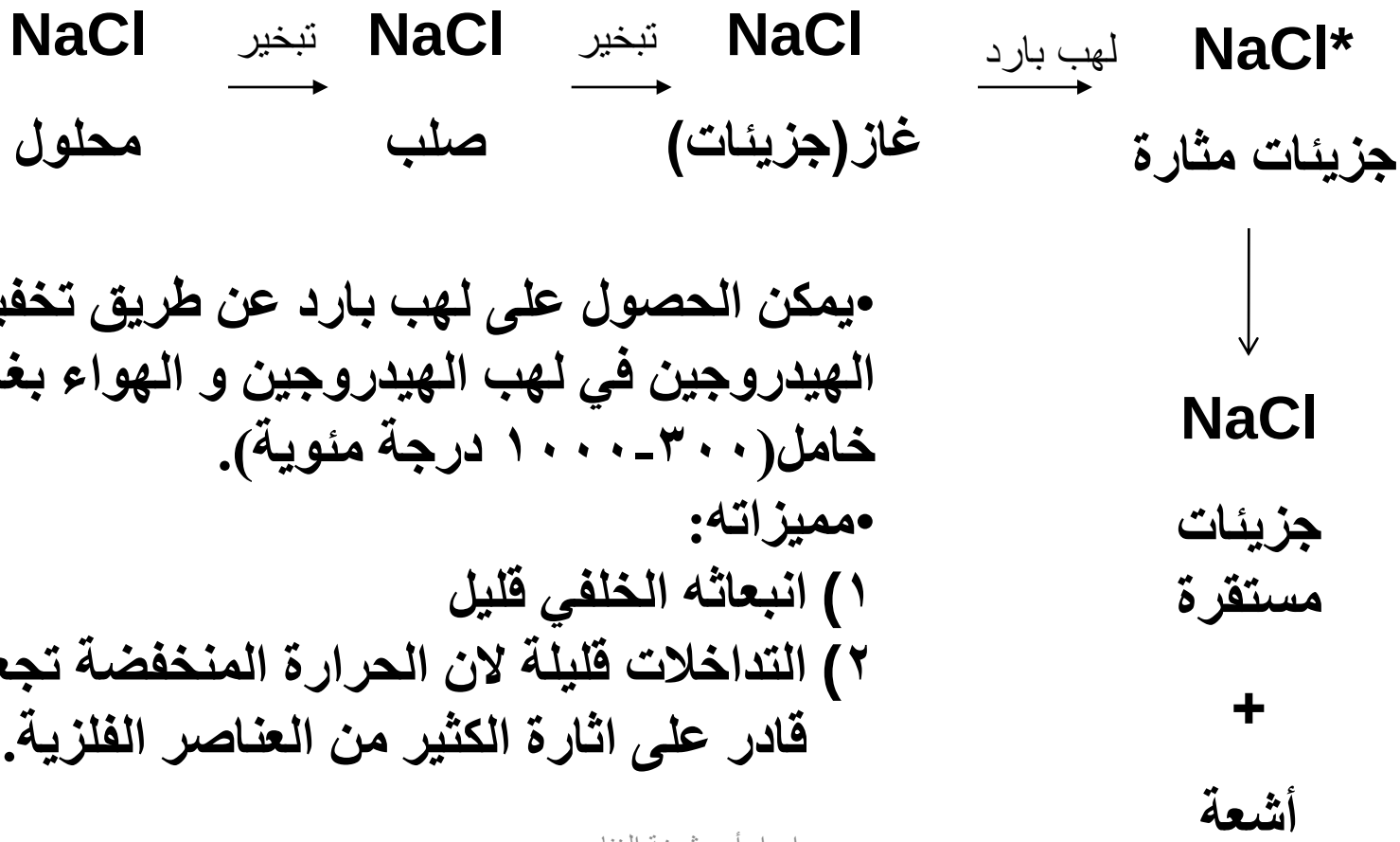
تطبيقات الانبعاث الذري اللهبي

- تتناسب شدة الاشعة المنبعثة من عنصر ما طردياً مع تركيز العنصر في المحلول لذا يمكن استخدام منحنى التعيير القياسي أو طريقة الاضافة القياسية لتعيين تركيز عينة مجهولة.
- الظروف الملائمة لتحليل العنصر مثل معدل سريان غازات اللهب و طول الموجة التي يقاس عندها الانبعاث و ارتفاع الموقد تكون متوفرة مع كل الاجهزة الحديثة على شكل كتيبات.

تطبيقات الانبعاث الذري اللهبي

- عندما يؤثر التركيب الكيميائي للعينة على الانبعاث الصادر من الفلز المراد تقديره فلابد من إزالة ذلك التأثير عن طريق (١) فصل الفلز المراد تقديره بالاستخلاص قبل عملية القياس (٢) اضافة عامل حجب مناسب (masking agent) أو (٣) إضافة منظم طيفي مناسب (Leveling agent) يقوم بتوحيد مستوي تأثير المتداخلات في العينة وفي كل المحاليل القياسية.
- اما بالنسبة للعينات البيولوجية لابد من تفكيكها قبل التحليل بواسطة حرقها أو معاملتها بالحموض المؤكسدة.
- من الممكن تحليل أغلب الفلزات باستخدام طريقة الانبعاث الذري في اللهب الا ان الحساسية تختلف من عنصر الى اخر.
- أفضل تطبيقات الطريقة تحليل الفلزات السهلة الاثارة و السهلة التأين مثل تقدير الصوديوم و البوتاسيوم في الدم. وكذلك تقدير الكالسيوم والمغنيسيوم في عينات المياة والتربة والصخور والخامات.

الانبعاث الجزيئي في اللهب



- يمكن الحصول على لهب بارد عن طريق تخفيف الهيدروجين في لهب الهيدروجين و الهواء بغاز خامل(٣٠٠-١٠٠٠ درجة مئوية).
- مميزاته:

١) انبعاثه الخلفي قليل

٢) التداخلات قليلة لان الحرارة المنخفضة تجعله غير قادر على اثارة الكثير من العناصر الفلزية.

الانبعاث الجزيئي في اللهب

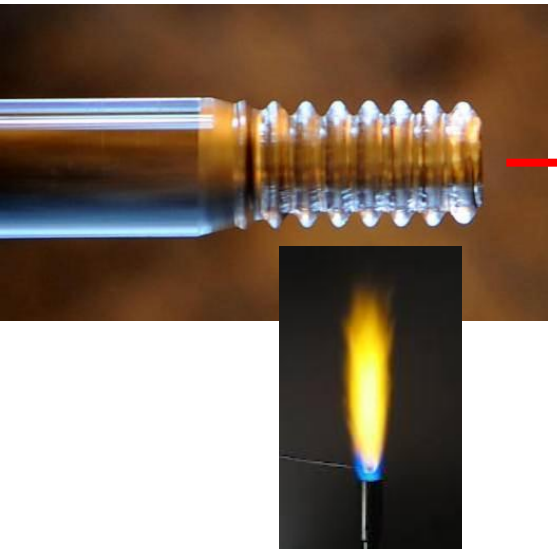
- العناصر اللافلزية مثل الكبريت والفسفور والنيتروجين والهالوجينات يصعب تقديرها بطرق الإنبعاث والإمتصاص الذري التقليدية لأن خطوط الرنين لتلك العناصر تقع في المجال فوق البنفسجي البعيد (الأقصر من ٢٠٠ نانوميتر) حيث يقوم أكسجين الهواء الجوي بالإمتصاص في هذه المنطقة مما يستلزم اجراء القياسات في معزل عن الهواء وفي وجود أجهزة تفريغ خاصة ومكلفة للغاية. ولهذا يفضل تقدير هذه العناصر بقياس الإنبعاث الجزيئي (وليس الذري) الصادر من جزيئاتها المثارة في اللهب البارد مثل (S2*, HPO*,) حيث تبعث هذه الجزئيات أشعة في المجال المرئي وفوق البنفسجي القريب بدون تداخل من أكسجين الهواء و تعرف هذه الطريقة بالانبعاث الجزيئي اللهبي.

الانبعاث الجزيئي في اللهب

- بدأ استخدام هذه الطريقة في عام ١٩٦٢ م.
- يمرر محلول العينة الى اللهب بطريقة البخ ثم يقاس الانبعاث الجزيئي.
- لان اللهب بارد فان اغلب الجزيئات تثار كيميائيا.

الانبعاث الجزيئي في الكافيتي
Molecular Emission Cavity Analysis

- ابتكر في عام ١٩٧٣ م.
- يتم حقن كمية صغيرة من محلول العينة في تجويف صغير موجود في نهاية قضيب من الحديد أو الكربون(Cavity).
- يوضع الكافيتي في اللهب ثم يقاس الانبعاث الجزيئي.



المقدر

- مميزات هذه الطريقة:

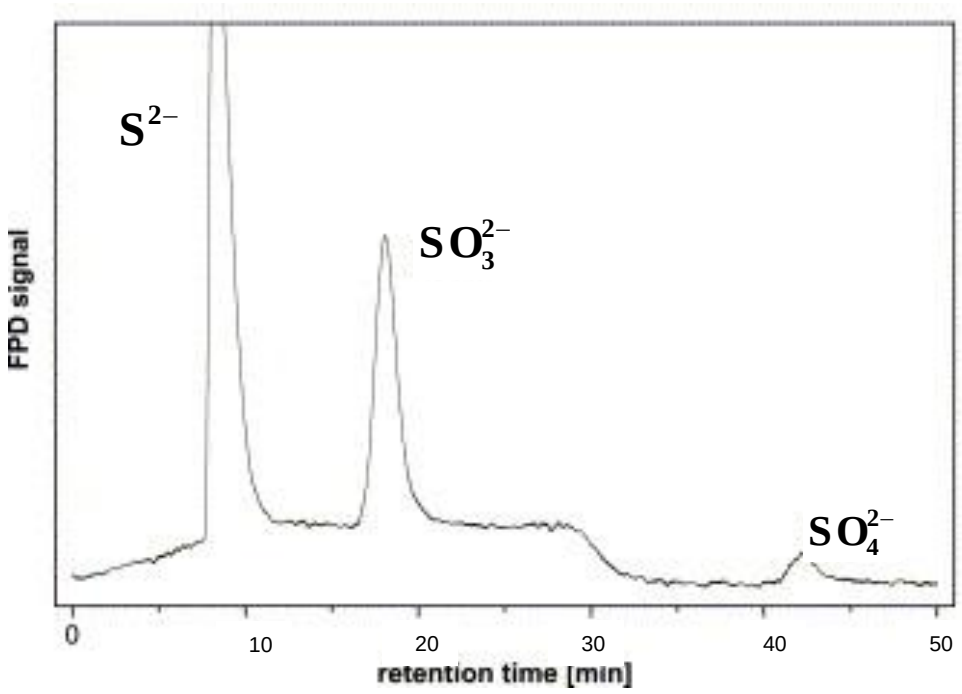
١) كمية محلول العينة صغيرة.

٢) لا توجد تداخلات فيزيائية.

٣) من الممكن تبخير المذيب قبل عملية الاثارة.

٤) تساعد على زيادة شدة الانبعاث الجزيئي لبقاء الجزيئات مدة أطول أمام المقدر.

٥) تفصل الاشعة المنبعثة من المركبات المختلفة حسب الزمن.


S^{2-}
SO_3^{2-}
SO_4^{2-}
FPD signal
0
10
20
30
40
50
retention time [min]

تطبيقات الانبعاث الجزيئي في الكافيتي

- يعطي S_2, HPO انبعاثا عند حقن محاليلها في الكافيتي مباشرة.
- أما $Se_2/SeO, Te_2, AsO, SbO, SnO$ يتم تحويلها اولا الى هيدريدات متطايرة بمفاعلتها مع هيدريد البورون.
- يتم تحويل مركبات النيتروجين الى أكاسيد النيتروجين أو الامونيا و مركبات السليكون الى فلوريد السليكون.
- تقدر الهاليدات بعد اضافة عنصر الانديوم الى محاليلها لتحويلها الى **InX** .

تطبيقات الانبعاث الجزيئي في الكافيتي

- يمكن تقدير الفلزات و المركبات العضوية التي لا تعطي انبعاثا في الكافيتي بطرق غير مباشرة فمثلا تقدير بعض الفلزات عن طريق تكوين معقد مع عامل تعقيد يحتوي على الكبريت و بعد الاستخلاص يتم قياس انبعاث S_2^* في المعقد و الذي يتناسب مع تركيز الفلز طرديا.
- يمكن تقدير مركبات الكربونيل بتفاعلها مع الكبريتيت و تقدير الامينات بتفاعلها مع ثاني كبريتد الكربون و قياس انبعاث S_2^* الصادر من المركب المعقد و الذي يتناسب طرديا مع تركيز المركب العضوي.
- يمكن تقدير المواد الصلبة مباشرة دون الحاجة لاذابتها.