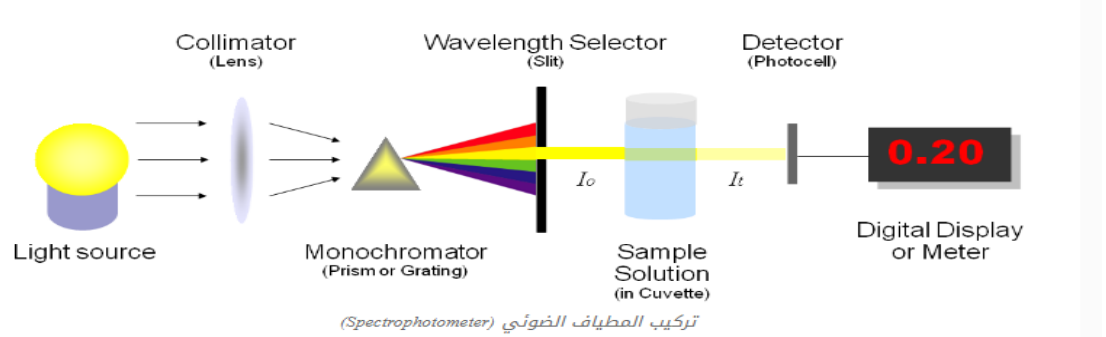
ميكانيكية عمل اجهزة قياس الطيف

بغض النظر عن نوعها يمكن إيجازها كما يأتي:

1. وجود مصدر ضوئي وتستعمل أنواع مختلفة لهذا الغرض:

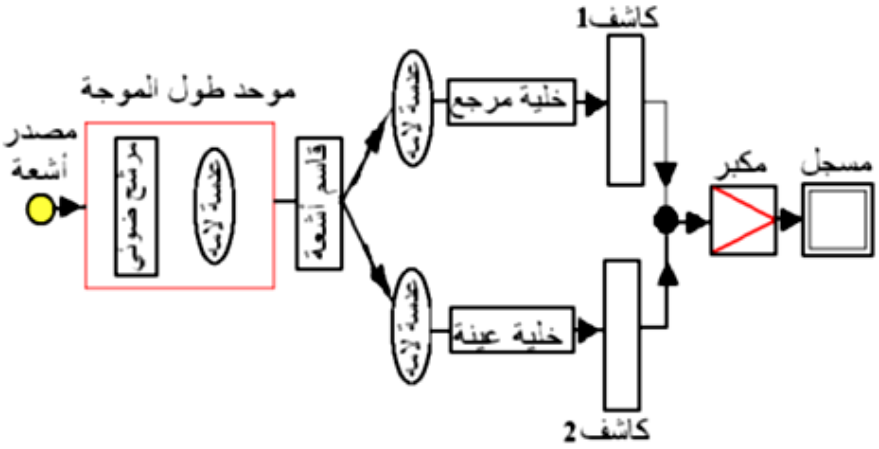
- ففي حالة القياس ضمن الجزء المرئي **Visible region (V)** يستعمل مصباح ساطع من التنگستن **Tungeston filament incandescent lamp**
- اما للعمل ضمن مديات فوق البنفسجية **Ultraviolet region (UV)** فيستعمل مصباح هيدروجيني تحت ضغط منخفض **Low pressure hydrogen lamp** أو من الديتريوم **Deuterium** أو من الزنون **Xenon**
- القياسات التي تُستعمل فيها الأشعة تحت الحمراء **Infrared region (IR)** ، عادةً ما يكون القياس عند الطول الموجي 2 - 15 مايكروميتراً والمصدر الضوئي المستعمل في الغالب هو أنبوب نيرنست المتوهج **Nernst glower tube**.

2. يوضع أمام المصدر الضوئي حاجز يوجد فيه شق **(Slit)** يسمح فقط لحزمة ضيقة من الضوء للمرور والسقوط على الموشور او محزز الحيود أو المرشح.
3. في حالة المرشحات يتم عزل الموجة المطلوبة طيف أحادي اللون من خلال قدرة هذه المرشحات على امتصاص حزمة معينة من الضوء الساقط عليها (حزمة واسعة والسماح فقط لحزمة ضوئية بطول موجي محدد بالمرور من خلال المرشح. إما في حالة موحدات اللون وهي إما أن تكون بشكل موشور أو محزز حيود فيتم عزل الموجات بحسب أطوالها الموجيه ويتم بعد ذلك عزل الطيف الأحادي اللون المطلوب من خلال مفتاح السيطرة اليدوية أو البرمجة الالكترونية حيث تمرر الحزمة المطلوبة (شعاع أحادي اللون يحدد طوله من خلال المفتاح أو برمجة الطول الموجي المطلوب) من خلال الـ **Slit** قبل إسقاطها على المحلول الملون . في حالة الأجهزة التي تتصف بكونها تعتمد أسلوب ثنائي الحزمة فأنه يتم تقسيم حزمة الطيف أحادي اللون إلى نصفين متساويين بواسطة نصف مرآة **Half mirror** قبل إسقاطها على الخلايا التي تحتوي المحلول الملون ومحلول نموذج المقارنة بالوقت نفسه (شكل 1-18)
4. الخلايا أو الكيوفات **(cells or Cuvettes)** التي توضع فيها العينات المراد قياسها بأنواع وإشكال وأحجام مختلفة الشكل تصنع تلك الخلايا من مواد مختلفة ولكل منها استعماله المحدد، **ففي حالة القياس ضمن الجزء المرئي** يمكن استخدام الخلايا المصنعة من اللدائن الصناعية أو الزجاج (تكون رخيصة الثمن) ويكون عملها ضمن الطيف المرئي هو المفضل على الأطياف فوق البنفسجية نتيجة تداخل أكثر من عامل في امتصاص الطيف من اللدائن الصناعية أو الزجاج المستخدم في تصنيع هذه الخلايا ولذا فإن استخدام الخلايا من الكوارتز أو السليكا هو المفضل والمطلوب. **وفي حالة القياس ضمن IR** فانه يتطلب استخدام خلايا بمواصفات خاصة أو تحضر العينة بطريقة خاصة سوف يتم التطرق لها بالتفصيل عند توضيح تقنية **IR** في مجال التقدير الكمي للعناصر.
5. الشعاع الخارج من الشعاع يمثل الجزء المكمل للجزء الممتص من قبل المحلول الموضوع في الخلية وعند سقوط **الشعاع الخارج** من الخلية على الكشاف **Detector** يقوم الكشاف بتحويل الطاقة الضوئية الى طاقة كهربائية.
6. الإشارة الكهربائية الناتجة من سقوط الشعاع على الكشافات المستخدمة يتم تكبيرها بواسطة مكبر الإشارة **Amplifier** ثم يتم بعد ذلك عرض القيم كإمتصاصية أو نسبة نفاذية كما تظهر بعض الأجهزة قيم تركيز العنصر المقاس وبشكل مباشر.



تركيب المطياف الضوئي (Spectrophotometer)

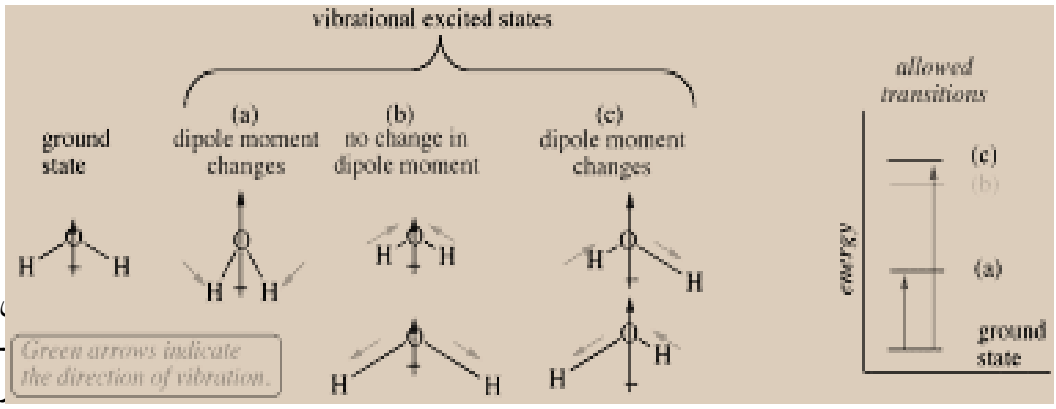
شكل -:17:1 مطياف فوتومتري أحادي الحزمة



امتصاص الأشعة تحت الحمراء

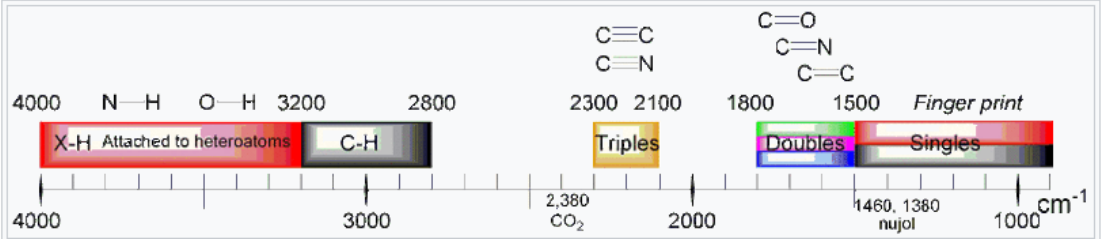
امتصاص الأشعة تحت الحمراء يدرس عادة بشكل منفصل عن المرئي وفوق البنفسجي للأشعة وللأسباب الآتية :

1. أن التقنيات المتوافرة حالياً لا تسمح بتصنيع جهاز قياس الطيف الموحد يغطي في المناطق الثلاث فوق البنفسجية والمرئية وتحت الحمراء.
2. أن امتصاص الأشعة تحت الحمراء يخضع إلى ميكانيكية فيزيائية تختلف التي تعود إلى امتصاص الأشعة في المنطقتين الأخيرتين.
3. ان امتصاص الجزيئات للأشعة تحت الحمراء يجب أن يؤدي إلى زيادة الطاقة الاهتزازية **virational energy** الدورانية **Rotational energy** المرتبطة بالإلكترونات المناولة للأواصر التساهمية للجزيئات، بشرط أن تغير هذه الزيادة العزم الازدواجي للجزيء (شكل 1- 19)



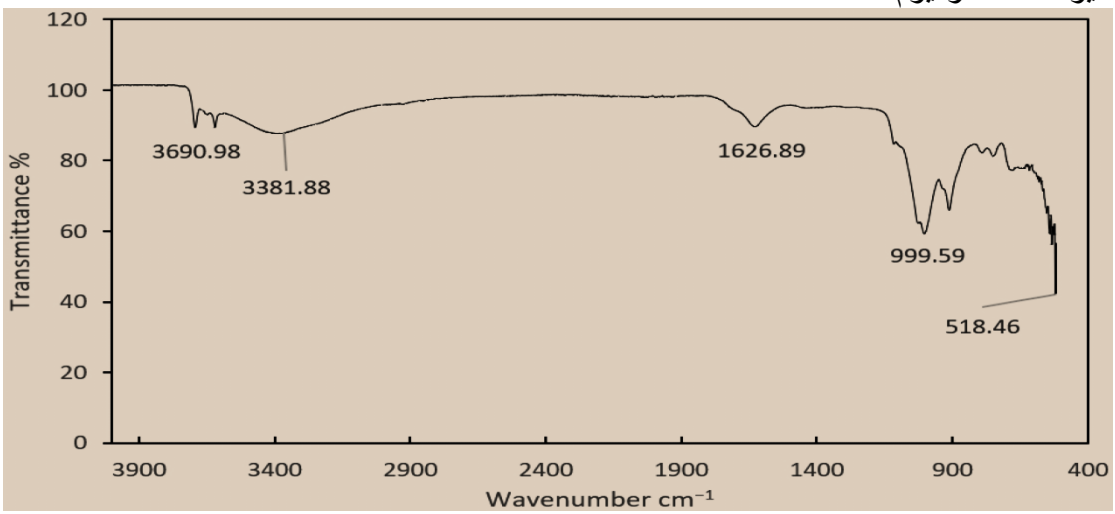
قمم
ؤولة
كب

تساهمي يمتلك تلك المجاميع وهو ما يسمى التحليل النوعي لطيف تحت الحمراء (شكل 1- 20).



شكل 1 20 تذبذب مجاميع الأواصر المختلفة عند مديات الطيف المختلفة للأشعة تحت الحمراء ممثلة بالعدد الموجي وطول الموجة

أن الأطياف تحت الحمراء ترسم بدلالة النفاذية (**T**) على الاحداثي الصادي وليس الامتصاصية (**A**) أن ذلك يقلب قمم الامتصاص المألوفة في المديات فوق البنفسجي الى قمم متجهة نحو الاسفل. الوحدات المستعملة في حالة طيف امتصاص الـ **IR** تمثل بالمحور السيني بطول الموجة بوحدة المايكرومتر أو عدد الموجه مقاساً بمقلوب السنتمتر ($\mathbf{Cm^{-1}}$) يمثل طيف امتصاص هيومات الصوديوم.



والشكل 1- 21 طيف الاشعة لأقراص **KBr** تحتوي مادة هيومات الصوديوم بتركيز 3%

مصادر الاشعة تحت الحمراء: Sources IR

يعد مصدر متوهج نرنست **Nerest glower** من احسن مصادر الاشعة تحت الحمراء (هذا المصدر ذات الأهمية التحليلية يتكون هذا المصدر من قضيب أو انبوب مجوف بطول 2 سم وقطر 1مم - من اكاسيد **Ce** و **Zr** و **Th(Thorium)** و **Y(Yttrium)** . ولاجل أن يبعث اشعة تحت الحمراء ترفع درجة حرارته عالياً بالتسخين الكهربائي، ويمكن تشغيله في الهواء إذ أنه غير قابل للاكسدة. كما توجد انواع أخرى وبمواصفات و امكانيات مختلفة من هذا المصدر مثل الـ **Globar** وهو قضيب من كربيد السيليكون له القدرة على بث طيف الـ **IR** بدرجة أوطأ نسبياً من متوهج نرنست وهو يتطلب توفير تهوية مستمرة عند تشغيله وذلك لحماية أقطابه من ارتفاع درجة الحراة يتصف هذا القطب بقوة انبعاث أكبر الاطوال موجية من 30 مايكرومتراً. وعند أطوال موجية و شدة اقل يمكن استخدام، النكروم **Nichrome coil**، ويستعمل مصباح يصنع من سلك التنكستن مصدرا للـ **IR** القريبة .

تحضير العينة Sample preparation

تفحص العينة الغازية بواسطة المطياف الفوتومتري دون تهيئة سابقة عدا إزالة بخار الماء منها ، أما السوائل فيمكن فحصها بصورة نقية دون مذيب بشكل طبقات رقيقة. المذيبات المستعملة قد تشكل صعوبة لعدم وجود مذيب ليس له طيف امتصاص للأشعة تحت الحمراء ومن المذيبات التي يفضل استعمالها رباعي كلوريد الكربون كما يستعمل أحياناً الكلوروفورم المرجع، والسايكلو هكسان $\mathbf{CS_2}$، ويمكن ازالة التداخل من خلال استعمال وضع محلول المرجع في شعاع المرجع **Reference beam**

توجد انواع كثيرة من خلايا الامتصاص **Absorption cells** للعينات السائلة منها الرخيصة الثمن التي يمكن التخلص منها في حالة تلوثها أو تعرضها لأي تلف والانواع التي يمكن تركيبها وبالسمك المطلوب ومن ثم تفكك لتنظيفها وإعادة استعمالها. لتصنيع هذه الخلايا تستعمل مواد

مختلفة تعتمد على طبيعة المواد المراد تحليلها حيث تستبعد المواد التي تتداخل أطياف الامتصاص لها و الجدول 1- يعرض بعض المواد المستخدمة لهذا الغرض.

النماذج الصلبة يتم فحصها بطريقتين:

1- طريقة تكوين القرص او الكبسولة **Disk or pellet method** في هذه الطريقة يمزج وزن معلوم (عدة مليغرامات) من النموذج المسحوق جيداً بطاحونة خاصة (**Ball mill**) مع نصف غرام من مسحوق بروميد البوتاسيوم النقي جداً والجاف(يستعمل أحياناً يوديد البوتاسيوم أو بروميد السيزيوم). يعرض هذا المسحوق المخلوط جيدا والموضوع في كبسولة مفرغة الى ضغط هيدروليكي قدره عدة أطنان ينتج عنه قرص أو صفيحة شفافة جداً، تحشر هذه في حاملة المطياف الفوتومتري حيث يمكن قياس مخطط الـ **IR** لها الابعاد الخاصة بالقرص هي 1 سم قطراً و 0.5مم سمكاً وللقياسات الكمية فأنه يتطلب معرفة السمك المضبوط للقرص.

2- طريقة السحن **Mill Method**

يسحن مسحوق النموذج مع عشرة أمثاله من زيت معدني مثل النوجول النقي (**Nujal**) في هاون من العقيق ليكون عجينة متجانسة. توضع بضع قطرات منها على سطح احدى صفيحتي الخلية السطحية ثم تغطى بالأخرى حتى تكون طبقة رقيقة بينهما أن زيت النوجول له مناطق امتصاص في 3.5 و 6.9 و 7.2 مايكرومتر. احدى فوائد طريقتي القرص والسحن هي التخلص أو خفض بعثرة أشعة **IR** الى أدنى حد إلا أن كلتا الطريقتين تعاني من تداخل الرطوبة ممثلة بالأصرة **OH** عند العدد الموجي 3300سم$^{-1}$.

3- طريقة الفيلم أو الطبقة الرقيقة **Film Method**

يفحص النموذج الصلب بشكل طبقة رقيقة ترسب بالتسامي أو بواسطة تبخير المذيب على سطح صفيحة الملح.

جدول يوضح صفات بعض المواد المستخدمة في تحليل طيف IR

المادة	المدى المناسب (سم$^{-1}$)	الصفات العامة
NaCl	40000 - 625	ماص للرطوبة ، ذائب بالماء ، قليل الكلفة ، المادة الأكثر استخداماً
KCl	40000 -500	ماص للرطوبة ، ذائب بالماء
KBr	40000 -400	ماص للرطوبة ، ذائب بالماء ،كلفته أكثر قليلا من كلفة NaCl وأكثر Hygroscopic
CsBr	40000- 250	ماص للرطوبة ، ذائب بالماء
CsI	40000- 200	قابلية عالية لمص الرطوبة ، ذائب بالماء جيد للدراسات التي تتطلي أطوال موجية منخفضة.
LiF	83333 - 1425	ذائب قليل في الماء جيد للأستخدامات UV
CaF_2	77000 - 1110	غير ذائب بالماء مقاوم لمعظم الحوامض والقواعد
BaF_2	67000 - 870	غير ذائب بالماء ، سريع الأنكسار ، ذائب في الحوامض والقواعد
AgCl	10000 - 400	غير ذائب بالماء ، متآكل للمعادن ، يُسود عند التعرض للموجات القصيرة والضوء المرئي، يخزن في الظلام.
AgBr	22000 - 333	غير ذائب بالماء ، متآكل للمعادن ، يُسود عند التعرض للموجات القصيرة والضوء المرئي، يخزن في الظلام.
KRS-5	16600 - 285	غير ذائب بالماء، عالي السمية ، ذائب في القواعد ، لين.
ZnS	50000 - 760	غير ذائب بالماء القواعد ، الحوامض الأعتيادية ،سهل الكسر
ZnSe	20000 - 500	غير ذائب بالماء القواعد ، الحوامض الأعتيادية ،سهل الكسر
Ge	5000 - 560	سهل الكسر ، معامل الأنكسار عالي

Si	**83333- 1430** **400 - 30**	**لا يذوب في معظم الحوامض والقواعد**
UV quartz	**56800 - 3700**	**لا يتأثر بالماء ومعظم المذيبات**
IR quartz	**40000 - 3000**	**لا يتأثر بالماء ومعظم المذيبات**
Polyethelen	**625 – 10**	**مادة رخيصة الكلفة للقياسات الخاصة بالـ** Far- IR