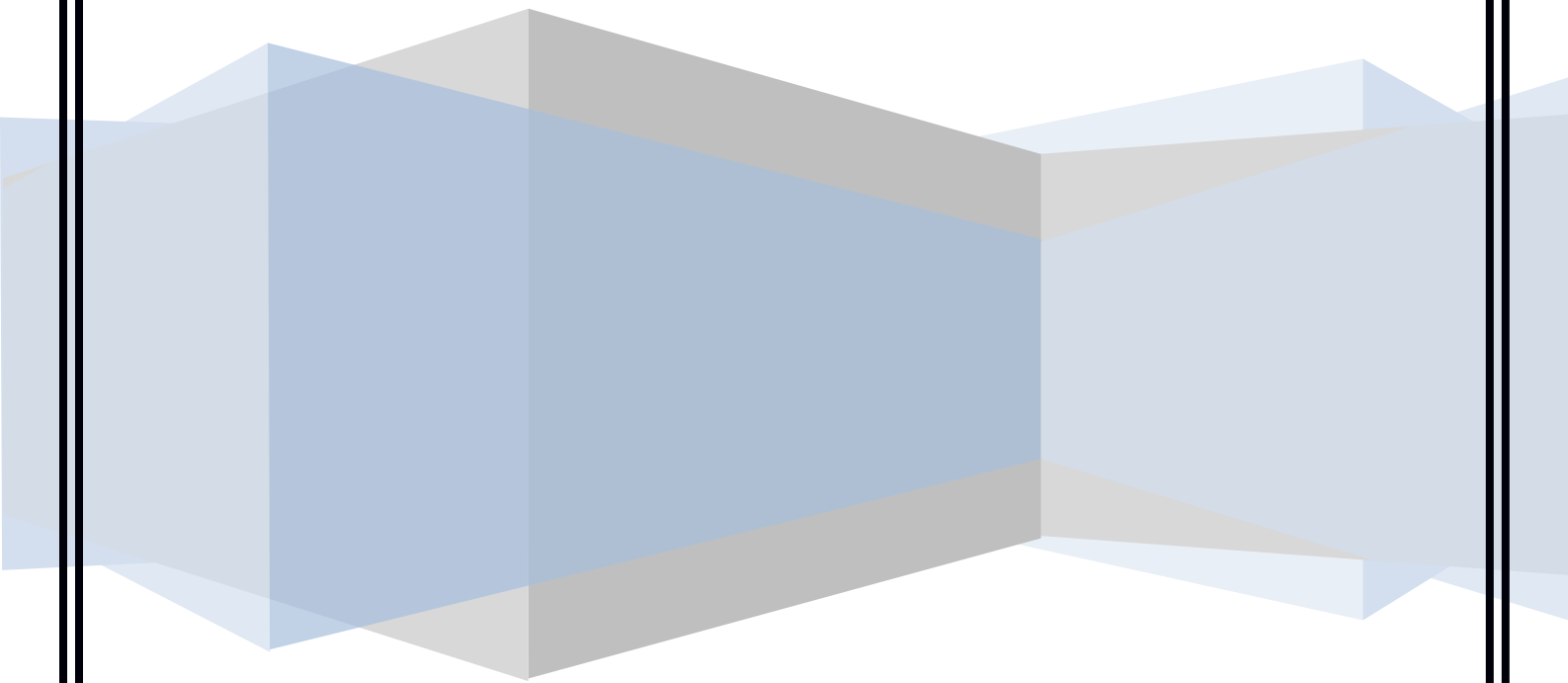


الجامعة المستنصرية/ كلية العلوم
قسم الكيمياء/ المرحلة الرابعة

أعداد:



الفصل الأول: مقدمة طرائق التحليل الطيفي Spectroscopic Analysis Methods

وتدعى أيضا الطرائق الضوئية أو البصرية , وهي مجموعة من الطرائق التحليلية التي تستخدم لأغلب التحاليل الكيميائية والتي تعتمد على تأثير الإشعاع الكهرومغناطيسي على المادة والذي يعتمد على طاقة الإشعاع , حيث يأخذ ميكانيكيات أو مسارات مختلفة ويعطي نتائج مختلفة.

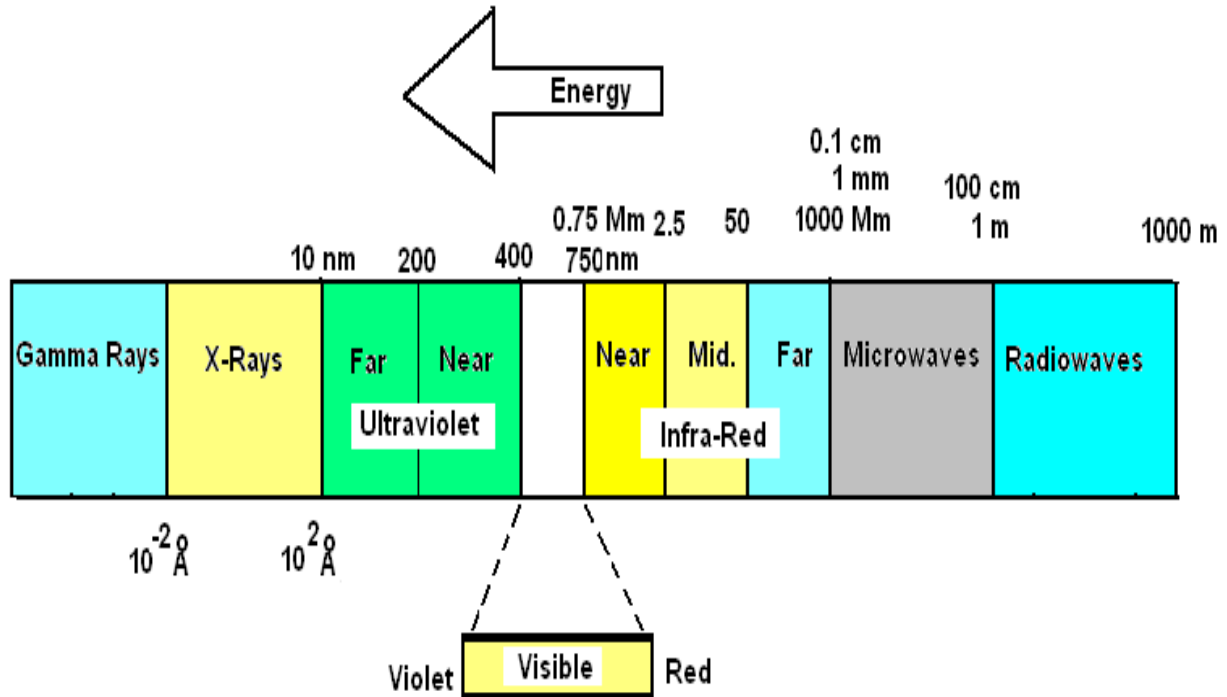
الإلكترونات الموجودة في الذرات أو الجزيئات تتواجد في أوربتالات (أو مدارات) لها مستويات طاقة مختلفة وتسمى أوربتالات ذرية أو جزيئية وعند امتصاص الذرة للإشعاع الكهرومغناطيسي تنتقل بعض الإلكترونات من المستويات الأساسية الواطئة الطاقة إلى مستويات أخرى لها طاقات عالية وهذه تدعى الحالة المثارة أو المثيجة **Excited state** . عادة تكون الإلكترونات في هذه المستويات لها طاقة أعلى من الحالة المستقرة أو الأساسية **Ground state** . إن انتقال الإلكترون من الحالة الاعتيادية المستقرة إلى الحالة المثارة أو المثيجة يتطلب كمية محددة تماما من الطاقة , فإذا كانت الفوتونات لها طاقة أعلى قليلا جدا أو أعلى كثيرا فلا يحصل الانتقال وتسمى كمية الطاقة كممة بسبب أن الذرات تتطلب كمية نوعية **Specific amount** لانتقال الإلكترون من الحالة المستقرة إلى الحالة المثارة. ويكون الفرق في الطاقة بين الحالة المستقرة E_0 والحالة المثارة E_1 هو :

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h \nu$$

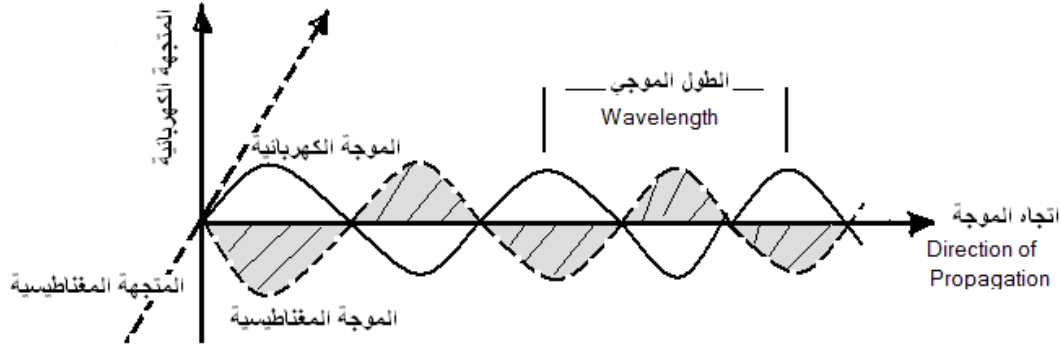
أي أن الذرة تمتص الطاقة فقط عندما تكون طاقة الفوتون في الإشعاع الكهرومغناطيسي $h\nu$ وتساوي ΔE ولهذا السبب الجزيئات التي لها مستويات طاقة مختلفة تمتص الطاقة في مناطق مختلفة من الطيف الكهرومغناطيسي ويتضمن انتقال الإلكترونات اللاتاصرية **Non-bonding** والإلكترونات باي π في الجزيئات التي تمتص الأشعة في منطقة **UV-Vis** من الطيف الكهرومغناطيسي بينما تحصل التغيرات في الطاقة الاهتزازية في منطقة الأشعة تحت الحمراء **IR** من الطيف وتحصل التغيرات في الطاقة الدورانية في منطقة الموجات الدقيقة **microwaves** .

الإشعاع الكهرومغناطيسي: Electromagnetic Radiation:

هو نوع من أنواع الطاقة والتي تنتقل في الفراغ بسرعة فائقة بأشكال متعددة كالضوء والحرارة ويكون له طبيعتان , الأولى طبيعة موجية **Wave nature** أي يتصرف بشكل موجة والثانية طبيعة جسيمية **Particle nature** تسمى الفوتونات **photons** ويمثل الطيف الكهرومغناطيسي كما يلي:



لوصف وتمثيل الشعاع الكهرومغناطيسي بشكل موجات , افترض هايجن Hygen و ماكسويل Maxwell أن الإشعاع يسير بشكل موجات مركزها مصدر الإشعاع وتنتقل في الفراغ بسرعة 3×10^8 م / ثانية ويعرف بسرعة الضوء. ويمكن تمثيل الطبيعة الموجية للشعاع الكهرومغناطيسي كما يلي :



يكون للإشعاع الكهرومغناطيسي مركبتان , مركبة كهربائية وأخرى مغناطيسية تتذبذبان في مستوى متعامد وكذلك تكونان عموديتان على اتجاه مصدر الإشعاع , وسمي الإشعاع الكهرومغناطيسي لأن الانتقال يكون على شكل موجات تتضمن القوى الكهربائية والمغناطيسية وتكون المركبة الكهربائية هي القادرة على التفاعل مع المادة وتبادل الطاقة معها ولهذا يكون المجال الكهربائي هو المعنى بالسلوك الموجي , وتوصف أو تتميز الأشعة الكهرومغناطيسية بإحدى دلالاتها أو سماتها الآتية :

λ

الطول الموجي : Wavelength

وهو المسافة بين قمتين متجاورتين أو قعرين في حزمة شعاعه ، ويقاس بوحدات الانكساروم , Å Angstrom ($1 \times 10^{-10} \text{ m}$) أو نانومتر 1 nanometer $1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$, أو مايكرو متر $1 \mu\text{m} = 1 \times 10^{-6} \text{ m}$

التردد : Frequency V

وهو عدد الموجات أو الذبذبات التي تمر في نقطة ثابتة في الثانية الواحدة، ويقاس بوحدات هرتز Hz, Hertz ، وهو دورة واحدة في الثانية. وان التردد قيمة ثابتة لا تتغير بتغير الوسط وان المتغير هو سرعة (C) والطول الموجي (λ) للإشعاع من وسط إلى آخر .

$$1 \text{ Hz} = 1 \text{ cycle. Sec.}^{-1}$$

C

سرعة الشعاع : Radiation Velocity

(أو سرعة الضوء) وهي حاصل ضرب الطول الموجي (λ) مع التردد (V) . وتساوي 3×10^8 متر / ثانية للأشعة النافذة في الفراغ :

$$C = V \lambda$$

أما في المواد الشفافة , تكون سرعة الشعاع كما يلي :

$$C = 3 \times 10^8 \times \eta$$

وتمثل آيتا (η) معامل انكسار refractive index المادة أو الوسط الذي يمر من خلاله الشعاع .

\dot{u}

العدد الموجي : Wave number

وهو عدد الموجات في السنتيمتر الواحد من الشعاع الكهرومغناطيسي ، ويقاس بوحدات cm^{-1} ، وهو مقلوب الطول الموجي.

$$\dot{u} = \frac{1}{\lambda}$$

ولوصف وتمثيل الشعاع الكهرومغناطيسي بشكل جسيمات تدعى الفوتونات يكون لها طاقة محددة ومكممة تنتقل في الفراغ بسرعة الضوء. أوضح بلانك Planck أن طاقة الفوتونات E تتناسب طرديا مع التردد (أو العدد الموجي) وأن طاقة الإشعاع الكهرومغناطيسي تساوي :

$$E \propto \nu$$

$$E = h \nu$$

حيث: h = ثابت بلانك Planck's constant ويساوي 6.62×10^{-34} Jol. sec.⁻¹ أو 6.63×10^{-27} erg.sec⁻¹.

يفضل عند التعبير عن الأطياف استعمال التردد ν أو العدد الموجي $\bar{\nu}$ بدلا من الطول الموجي λ ، لان العلاقة بين طاقة الفوتون والطول الموجي تكون علاقة عكسية.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = c \bar{\nu}$$

$$E = h \bar{\nu}$$

λ

$$E = h c \bar{\nu}$$

Electromagnetic Spectrum

الطيف الكهرومغناطيسي :

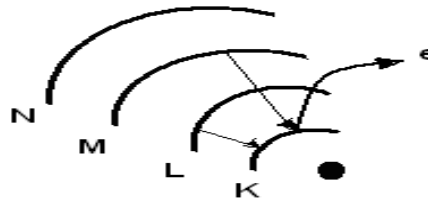
يمتلك الشعاع الكهرومغناطيسي مدى واسع من الأطوال الموجية مكونا مناطق طيفية تختلف في التردد ، أي تختلف في الطاقات المقابلة لها ، وهذا الاختلاف له فائدة كبيرة ، حيث يأخذ تأثير الإشعاع مع المواد ميكانيكيات أو مسارات مختلفة ويعطي نتائج مختلفة يمكن استخدامها لأغراض التحليلات الكيميائية.

Designations	Wavelength limits	Wave number Limits, cm ⁻¹
Cosmic Rays	$> 10^{-2} \text{ \AA}$	
Gamma Rays	10^{-2} \AA	
X- Rays	$10^{-2} - 10^2 \text{ \AA}$	
Far UV	10 200 nm	
Near UV	200-400 nm	
Visible	400-750 nm	25000- 13000
Near IR	0.75- 2.5 μm	13000 - 4000
Mid IR	2.5- 50 μm	4000 - 200
Far IR	50 - 1000 μm (1 mm, 0.1 cm)	200 - 10
Microwaves	0.1 - 100 cm (1 m)	10 - 10 ⁻²
Radio waves	1 - 1000 m	

عند سقوط هذه الأشعة على جزيئات المادة تسبب تغيرات أو انتقالات الكترونية مختلفة:

- منطقة الأشعة السينية: X - Rays

تكون الطاقة كبيرة جدا و التردد عالي أي الطول الموجي قصير ولهذا تسبب في حدوث انتقالات الكترونية في مدارات الذرة القريبة من النواة (مدارات K, L) .



الأشعة فوق البنفسجية البعيدة (الفراغ) : Far UV (Vacuum)
وتسبب انتقالات الكترونية للإلكترونات المدارات الوسطية *middle shell electron transition* .

الأشعة فوق البنفسجية القريبة والأشعة المرئية: Near UV + Vis

وتسبب انتقالات الكترونية للإلكترونات في المدارات التكافؤية *Valance electron transition* .
الأشعة تحت الحمراء القريبة و الوسطى: Near & Mid IR

وتسبب انتقالات اهتزازية و دورانية جزيئية *Molecular Vibration-Rotation* . لان الامتصاص يحدث من قبل الجزيء أو المجموعة الفعالة ولهذا تحصل حركة اهتزازية أو دورانية.

الأشعة تحت الحمراء البعيدة : Far IR

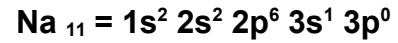
وتسبب انتقالات دورانية جزيئية *Molecular Rotation* .

الموجات الدقيقة: Microwaves

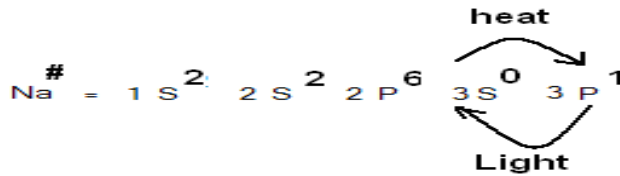
وتسبب انتقالات دورانية جزيئية *Molecular Rotation* .

الأطياف الذرية: Atomic Spectra

وتتضمن الانتقالات الإلكترونية فقط حيث تنتقل الإلكترونات من مستوى طاقة الكتروني إلى مستوى طاقة الكتروني آخر ، وتكون هذه الأطياف غير معقدة لان عدد حالات الانتقالات المحتملة محدود ويمكن أن تحصل بارتفاع وانتقال إلكترون واحد أو أكثر من الكترونات الذرة إلى مستوى طاقة أعلى ولا وجود لإثارة اهتزازية أو دورانية . مثلا ... ذرة الصوديوم المتعادلة ، في حالتها المستقرة في الظروف الاعتيادية يكون إلكترون التكافؤ في أوربتال 3S .



وعند سقوط أشعة على هذه الذرات ، تمتص الإلكترونات الخارجية الفوتونات وتكتسب طاقة وتنتقل إلى أوربتال 3p ، أي أن إلكترون الأوربتال 3S اكتسب طاقة وتهيج وانتقل إلى أوربتال 3p

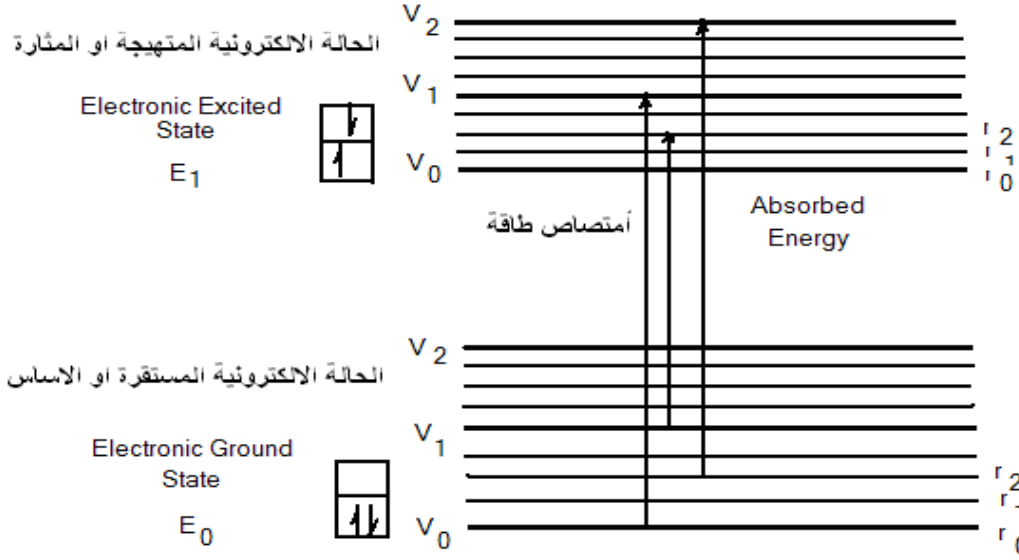


وعند عودة هذا الإلكترون إلى الأوربتال المستقر يفقد الطاقة التي اكتسبها ولكنه لا يفقد بها بشكل حرارة بل بشكل فوتونات أي طيف خاص لكل عنصر يدعى شعاع رنين العنصر *Resonance Radiation* ويكون لونه اصفر في حال الصوديوم ، ويكون لكل عنصر شعاع رنين خاص واحد أو أكثر ، وان طريقة الامتصاص الذري *Atomic Absorption* استندت على هذه الفكرة.

الأطياف الجزيئية: Molecular Spectra

تكون الأطياف الجزيئية أكثر تعقيدا من الأطياف الذرية لان عدد حالات الانتقالات يكون كبيرا لأنها تتضمن الانتقالات الإلكترونية والاهتزازية والدورانية.
في الجزيئة النموذجية، تكون مستويات الطاقة في الحالة المستقرة الأحادية S_0 وعند امتصاص الطاقة ترتفع الذرة من الحالة المستقرة S_0 إلى مدارات أو مستويات أعلى ، أي إن الامتصاص الجزيئي للفوتونات يؤدي إلى انتقالها إلى احد المستويات الإلكترونية أو الاهتزازية أو الدورانية.

الحالة الإلكترونية المستقرة G. St تتضمن مستويات الكترونية فيها مستويات اهتزازية وهذه تتضمن مستويات دورانية ,
الإلكترونات يمكن أن تكون في أي موقع من هذه المستويات مثلا V_0r_0 .



عند ما تمتص الجزيئة الأشعة (الطاقة) تحصل ثلاث انتقالات تتضمن ارتفاع الجزيئة إلى مستوى طاقة أعلى والانتقالات هي :

- 1- انتقالات دورانية :
يحصل دوران للجزيئة حول محاور مختلفة بعد أن تمتص طاقة الأشعة لترتفع إلى مستوى دوراني أعلى .
- 2- انتقالات اهتزازية (تذبذبية) :
يحصل اهتزاز الذرات أو مجاميع الذرات ضمن الجزيئة عند امتصاص طاقة تكفي أن ترتفع إلى مستوى اهتزازي أعلى .
- 3- انتقالات الكترونية :
يحصل انتقال الكترونات الجزيئة من مستوى طاقة الكتروني إلى مستوى الكتروني أعلى.

ويكون ترتيب مستويات الطاقة لعمليات الانتقال إلى المستويات الإلكترونية أو الاهتزازية أو الدورانية كما يلي :

$$E_{\text{electronic}} > E_{\text{vibration}} > E_{\text{rotation}}$$

الانتقال الإلكتروني يتطلب أعلى مقارنة مع الانتقال في المستويات الاهتزازية أو الدورانية وهذه الطاقة الكبيرة توفرها منطقة الأشعة فوق البنفسجية-المرئية $UV - Vis$.

طاقة الانتقال الاهتزازي ضمن المستوى الإلكتروني الواحد أعلى مقارنة مع الانتقال في المستويات الدورانية وهذه الطاقة توفرها منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة والوسطى $Mid \& Near IR$.

الانتقالات الدورانية ضمن المستوى الاهتزازي الواحد تتطلب طاقة قليلة (واطنة) جدا وهذه الطاقة توفرها منطقة الأشعة تحت الحمراء البعيدة $Far IR$ و منطقة الموجات الدقيقة $Microwaves$.

وتكون طاقة الجزيء الكلية هي مجموع هذه الطاقات :

$$E_{\text{Total}} = E_{\text{electronic}} + E_{\text{vibration}} + E_{\text{rotation}}$$

Instrumentation

أجهزة القياس الطيفي :

يمكن تصنيفها إلى الآتي :

Absorptiometry

أجهزة قياس الامتصاصية :

أ- أجهزة قياس امتصاص الإشعاع في جميع مناطق الطيف الكهرومغناطيسي .

ب- أجهزة القياس اللوني : **Colorimetry**

يتم قياس امتصاص الإشعاع في المنطقة المرئية من الطيف وهو جزء من قياس الامتصاصية .

ج - أجهزة القياس الطيفي : **Spectrophotometry**

يتم قياس امتصاص أو انبعاث الإشعاع الكهرومغناطيسي كدالة للطول الموجي بأجهزة القياس الطيفية (المطياف) وتصلح لقياس المحاليل الملونة وغير الملونة .

تتضمن أجهزة القياس الطيفي (المطياف Spectrophotometer) ثلاثة مكونات أساسية هي :

1- مصادر الإشعاع : **Radiation Sources**

2- مرشح أو مفرق : لعزل حزم معينة من الإشعاع **Monochromator or Filter**

3- المكشاف أو المجس : لقياس الطاقة الممتصة أو الطاقة النافذة خلال العينة **Detector**

Radiation Sources

1- مصادر الإشعاع :

من ميزات مصدر الإشعاع الكهرومغناطيسي النموذجي ما يلي :

أ- يعطي شعاع مستمر (الأشعة المستمرة: هي الأشعة التي تمتلك أو تغطي مدى طيفي واسع من الأطوال الموجية) .
ب- شدة الشعاع قوية لا تتغير مع الطول الموجي .

وتقسم المصادر العملية للشعاع الكهرومغناطيسي إلى نوعين :

Thermal Sources

أولا : المصادر الحرارية :

ثانيا : مصادر التفريغ الكهربائي للغازات : **Electrical Discharge Sources**

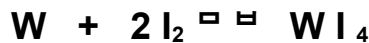
Thermal Sources

أولا : المصادر الحرارية :

وهي سبائك أو فلزات تتوهج أو تعطي طيف عند تسخينها إلى درجات حرارة عالية ومثالها :

Tungsten Filament Lamp : مصباح التنكستن

وهو أكثر المصادر شيوعا وذو شدة قوية ومستقر , يبعث سلك التنكستن الأشعة عند تسخينه إلى درجة حرارة $2500-2900^{\circ} K$ ويعطي طيف ضمن $320 - 2500 nm$ وتشمل المنطقة المرئية ومنطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة . ويمكن تضمين بخار اليود إلى المصباح والذي يزيد من كفاءة المصباح ومن عمر التشغيل حيث تصنع مصابيح تنكستن- هالوجين **Tungsten - Halogen** مثل تنكستن - يود والذي يعمل على إعادة ترسيب ذرات التنكستن على سلك التنكستن بدلا من غلاف المصباح الزجاجي .



$W I_4$ تتحلل عندما تلامس السلك المتوهج فتترسب ذرات W على السلك ولا تدعها تتجمع على جدران المصباح الأكثر برودة . من مثالب أمساوي هذا المصباح :

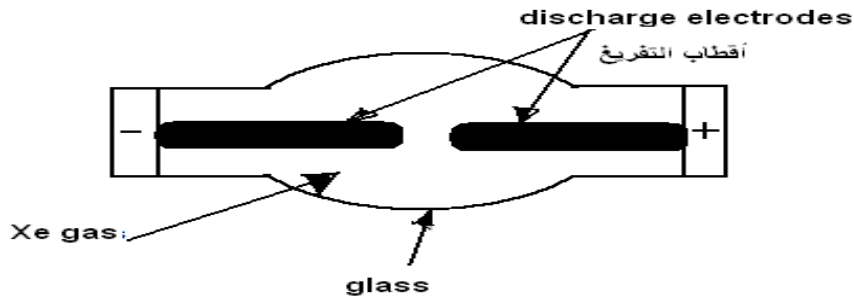
- 1- يبعث الجزء الأكبر من طاقته في منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة **Near IR** .
- 2- يجب السيطرة على التيار الكهربائي المغذي للمصباح للإبقاء على شدة ثابتة للشعاع .
- 3- إذا زادت درجة الحرارة عن $3000 K$ ، فإن طاقته تزداد وتحصل إزاحة زرقاء نحو طول موجي أقصر .

Globar Lamp : مصباح كلوبير

وهو أنبوب اسطواني مصنوع من مادة كاربيد السليكون SiC طوله 5 سم وقطره 6 – 8 ملم ويعطي طيف مستمر بين 1 – 40 μm عند تسخينه إلى درجة حرارة 1500 – 2000 °K ويستعمل في منطقة الأشعة تحت الحمراء الوسطى Mid. IR .

ثانيا : مصادر التفريغ الكهربائي للغازات : Electrical Discharge Sources :

وهي تتكون من غلاف زجاجي يحتوي أقطاب التفريغ وكذلك يحتوي غاز المصباح. في هذه المصابيح تتم عملية الإثارة بمرور واصطدام الالكترونات مع جزيئات الغاز تحت جهد عالي (فولتية عالية) حيث تحصل انتقالات الكترونية واهتزازية و دورانية في جزيئات الغاز وتبعث الطيف عند رجوعها إلى حالتها المستقرة مثلا غازات الزينون Xe , الهيدروجين , الديتريوم والتي تبعث الإشعاع عند تسليط فولتية عالية بين الأقطاب يحصل التفريغ الكهربائي . ومن هذه المصابيح :



1- مصباح الهيدروجين : Hydrogen Discharge Lamp

وهو من مصابيح التفريغ الكهربائي للغازات عند جهد عالي ويتكون من غلاف زجاجي من الكوارتز وهو مصباح قوي الشدة يعطي شعاع (طيف) مستمر في منطقة UV ضمن مدى طول موجي 165 – 375 nm ويكون ضغط الغاز بين 0.2 – 5 mm ملم . ز (7.5 تور) .

2- مصباح الديتريوم : Deuterium Lamp

وهو من مصابيح التفريغ الكهربائي للغازات عند جهد عالي وهو مشابه لمصباح الهيدروجين ويعطي شعاع مستمر ذو شدة أقوى 3 – 5 أضعاف من مصباح الهيدروجين ويكون أعلى ثمنا وله عمر تشغيل أطول ولهذا فهو الأكثر استعمالا في منطقة الأشعة فوق البنفسجية UV ويعطي طيف ضمن منطقة UV بين 165 – 375 nm .

3- مصباح الزينون : Xenon Discharge Lamp

وهو من مصابيح التفريغ الكهربائي للغازات عند جهد عالي هو مصباح يشابه مصباح الهيدروجين أو الديتريوم , يعطي شعاع يغطي منطقة الأشعة فوق البنفسجية UV ويكون له شدة شعاع عالية ويكون ضغط الغاز بين 10 – 30 ضغط جوي , ويستخدم في أجهزة التفلور و التفسر .

الأشعة الخطية : Monochromatic Radiation :

وهي الأشعة التي تمتاز بطول موجي محدد وأحيانا لون محدد وتعمل في أجهزة الامتصاص الذري وفي دراسات الانكسار والاستقطاب . ومن مصادر الأشعة الخطية :

Hollow Cathode Lamp

1- مصباح الكاثود المجوف HCL

كل فلز يعطي طيف خطي بطول موجي معين , وتصنع مصابيح الكاثود المجوفة هذه من الفلزات المطلوب الحصول على شعاع رنينها , مثلا الصوديوم Na يعطي طيف خطي ذو طول موجي 589 nm والزنك Zn يعطي 309 nm والكالسيوم Ca يعطي 422 nm .

2- مصابيح أبخرة الفلزات : Metal Vapors Lamps

عند الضغوط الاعتيادية أو الواطنة تعطي أبخرة الغازات مثل بخار الصوديوم وبخار الزئبق تعطي أطيف خطية (في الضغوط العالية تعطي طيف مستمر بسبب تداخل الخطوط الطيفية) يتكون المصباح من غلاف شفاف في داخله بخار العنصر تحت ضغط واطى مع وجود أقطاب التفريغ , وتتم عملية الإثارة بتسليط جهد بين القطبين وحصول عملية التفريغ وتتطلب هذه المصابيح عملية تسخين ابتدائي لتكوين البخار ومثاله مصباح قوس الزئبق الذي يعمل في المنطقة فوق البنفسجية UV ويكون غير ملائم للدراسات الطيفية المستمرة بسبب تداخل حزم حادة مع الخلفية BG .

Laser Radiation

3- شعاع الليزر :

وهي من مصادر الأشعة الخطية الجيدة وتستخدم في مناطق الأشعة UV و Vis و IR , ويكون له لون أحادي الطول الموجي أو يكون الشعاع متشاكه coherent أي جميع ذرات و جزيئات المادة الباعثة في طور واحد ولهذا يكون لها قابلية قليلة على الانتشار وتتركز كمية كبيرة من الطاقة في هدف صغير حتى لو كان بعيد . ومن أهم مصادر الليزر :

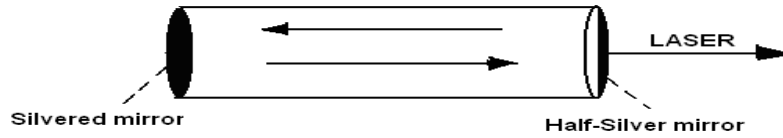
ا- ليزر الغاز : Gas Laser

بعض الغازات مثل الهليوم He ، الأركون Ar ، النيون Ne و ثاني أكسيد الكربون CO₂ تعطي شعاع ليزر نتيجة التفريغ الكهربائي عالي الطاقة .

Ruby Laser

ب- ليزر الياقوت :

وهو أنبوب ذو نهايتان متوازيتان ويصنع من خليط من أكسيد الألمنيوم Al₂O₃ وقليل من أكسيد الكروم Cr₂O₃ ، تنتهي الأولى بمرآة تعكس الإشعاع كلياً والثانية مرآة نصف فضة تسمح بنفاذ 20 % وتعكس 80 - 90 % وعند سقوط شعاع من مصباح الزينون مثلاً، تثار جزء من ذرات الكروم إلى حالة شبه مستقرة وعند عودتها إلى مستوى الطاقة المستقر تعطي شعاع أو طيف من الفوتونات لها بطول موجي 694 nm . كيف يتم الليزر ؟ الإشعاع المتولد له طاقة ذات تردد يكفي لتحفيز الذرات الأخرى من الكروم وهي في الحالة شبه المستقرة المثارة وعلى هذا الأساس يتراكم فيض من الإشعاع بصورة سريعة حيث ينفذ من المرآة نصف الفضية وتصل قوته إلى درجة ميكرواوط .



ج- ليزر الصبغة أو السائل : Dye or Liquid Laser

ونحصل عليه من محاليل بعض الأصباغ العضوية المتفلورة مثل الفلورسين Fluorescein (اصفر مخضر) و الرودامين ب Rhodamine- B (احمر غامق)

Filters and Monochromators

2- المرشحات و موحدات اللون (المفرقات) :

هي أدوات تستخدم لعزل حزم ضيقة أو طول موجي معين من الأطوال الموجية أو الطيف المستمر لان مصادر الإشعاع المستعملة تعطي شعاع مستمر يغطي مدى واسع من الأطوال الموجية , وان العينة تمتص أطوال موجية محددة لهذا يجب عزل هذه الأطوال دون غيرها عن طريق التحكم في عرض حزمة الشعاع المنبعث من المصدر باستخدام هذه الأدوات والتي تؤدي إلى زيادة دقة وحساسية وانتقائية القياسات وتتضمن :

Filters

ا- المرشحات :

وهي أدوات تسمح بمرور الأشعة لأطوال موجية معينة ويمتص كلياً أو جزئياً الأطوال الموجية المتبقية الأخرى وتكون زجاجية أو بلاستيكية ومنها :

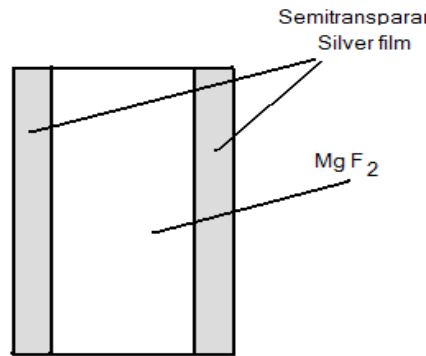
1- مرشحات الزجاج الملون (مرشحات الامتصاص) : **Colored Glass (Absorption) Filters**
وتصنع من الزجاج الملون وتعمل على امتصاص الأطوال الموجية غير المرغوبة لأن كل لون يمتص مناطق معينة
ويسمح لأطوال ذوات أطوال موجية بالمرور ويمكن أن تصنع من السوائل أو الجلاتين (الهلام) وتعطي عرض حزمة بين
20-250 nm وتقسم إلى :

- مرشحات الحزمة المارة **Band pass filters**
- مرشحات القطع **Cut – off filters**

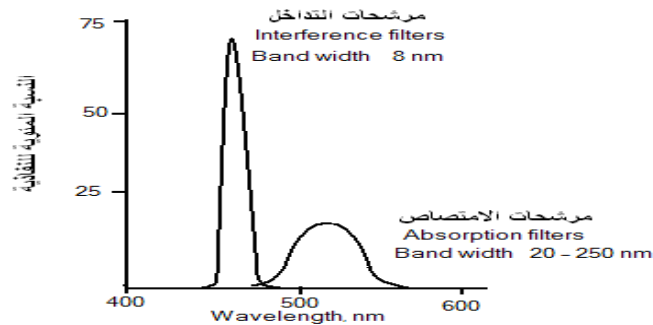
Interference Filters

2- مرشحات التداخل:

وهي لوح زجاجي مستطيل مغطى بطبقة نصف شفافة من الفضة لعزل الطيف، وفي الوسط طبقة من فلوريد
المغنيسيوم MgF_2 أو فلوريد الكالسيوم CaF ، وتغطي الزجاج بلوحيين زجاجيين رقيقين للحفاظ عليها ويعطي عرض
حزمة 8-10 nm.



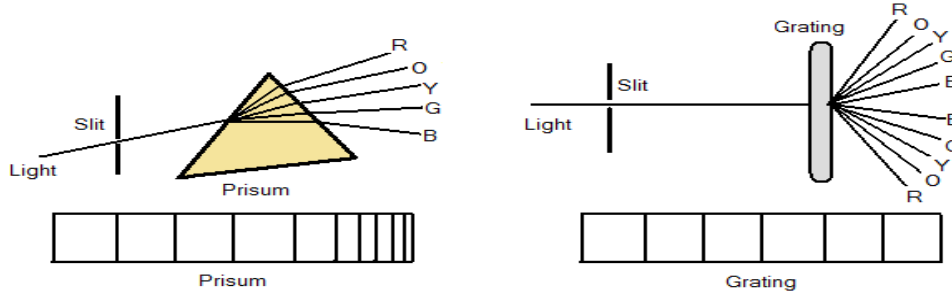
وتكون حزم الأطوال الموجية المعزولة باستعمال مرشحات التداخل أفضل و أنقى وأعلى شدة من حزم الزجاج الملون
غير النقية .



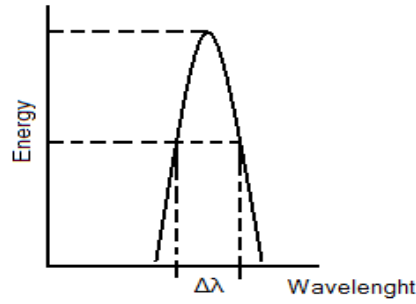
ب- موحّدات اللون (المفرقات) : Monochromaters :

وهي وسائل لعزل واختيار حزم ضيقة من الأطوال الموجية من مدى الطيف وتحتوي أداة مشتتة مثل الموشور
prism أو المحزوز grating مع وجود شقين slits يتم من خلالهما مرور الأشعة الداخلة والخارجة .
المحزوز : يعد من أكفأ المفرقات وهو قطعة من الزجاج أو مادة شفافة تحتوي أخاديد متوازية محفورة وتكون المسافة بين
الخطوط متساوية على طول المحزوز وكلما زادت عدد الأخاديد على سطح المحزوز تزداد قدرته على تفريق الأشعة .
الموشور : يستعمل للحصول على شعاع أحادي الطول الموجي حيث يقوم الموشور بتفريق الأشعة عن طريق الانكسارات
التي تحصل على سطحه , ويصنع الموشور من الزجاج لاستعماله في المنطقة المرئية Vis أو من الكوارتز لاستعماله في
منطقة الأشعة فوق البنفسجية UV أو استخدام مواد أخرى مثل بروميد البوتاسيوم KBr , يوديد السيزيوم CsI , فلوريد
الليثيوم LiF لاستعماله في منطقة الأشعة تحت الحمراء IR .

يعطي المحزوز عرض حزمة متساوية ومنتظم أفضل من الموشور فضلا عن عدم وجود تداخل في الأطياف ويمكن للمحزوز أن يفرق إلى حد 10^{-3} nm , أما في الموشور يحصل تداخل في الحزم كلما زاد الطول الموجي وتكون غير نقية وغير متساوية .



يعبر عن الحزم الطيفية بعرض الحزمة **Band width** أو مجاز الحزمة **Band pass** أو الشق **Slit** وكلما كان عرض الحزمة صغير يكون لدينا شعاع نقي أحادي الطول الموجي وخالي من التداخلات الطيفية الأخرى , أحيانا عندما يكون عرض الحزمة صغير جدا تقل شدة الشعاع وتقل كفاءة ودقة التحليل ولهذا يتم اختيار عرض حزمة أو شق **slit** يعطي أعلى شدة وفي نفس الوقت خالي من التداخلات الطيفية أي يعطي أعلى نقاوة للشعاع وهذا يحسب من منتصف شدة الشعاع .



يمكن تمييز أفضلية موحد لون على آخر من حساب قدرة التفريق أو العزل **R** . إن عرض الشق الأمثل الذي يعطي الجهاز أكبر قدرة على التفريق **R** (أي القابلية لفصل الأطوال الموجية المتقاربة) أعطي له تفسير من قبل لورد رايلي:

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = nN$$

و **R** هو المعدل الحسابي لطولين موجيين متجاورين مقسوما على الفرق بين الطولين الموجيين , و **n** = رتبة الشعاع , **N** = العدد الكلي للأخاديد في المحزوز .

مثال: ما طول المحزوز الذي يحتوي السنتمتر الواحد منه على 500 أخدود الذي يمكن باستعماله عزل خطي الصوديوم-د Sodium - D , 589.5nm عن 589 nm للرتبة الأولى من الشعاع ؟

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{589.25}{0.5} = 1178.5$$

بما أن الرتبة الأولى , **n** = 1 , إذن العدد الكلي للأخاديد يساوي 1178.5 , ويكون طول المحزوز :

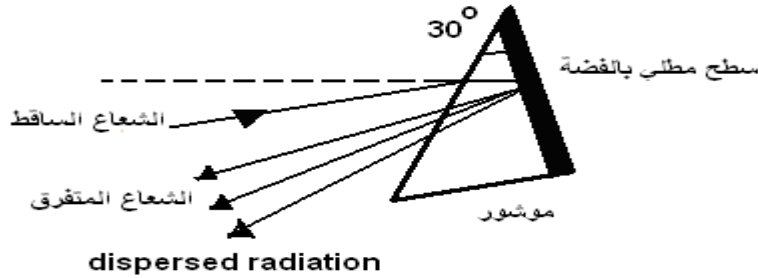
$$\frac{1178.5}{500} = 2.356 \text{ cm}$$

أنواع وتصاميم موحدات اللون :

تصنع موحدات اللون بأنواع متعددة منها :

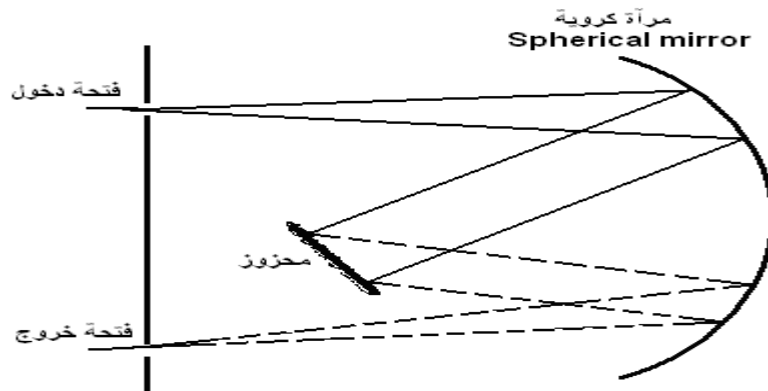
1- وضع أو تصميم ليترو Littrow

يتميز باستخدام موشور يوضع بزأوية 30° ويكون الوجه الخلفي له سطح مطلي بالفضة أو الألمنيوم (مرآة فضية) وتوضع أمام الموشور عدسة لامة وتكون فتحات دخول و خروج الشعاع في جانب واحد .



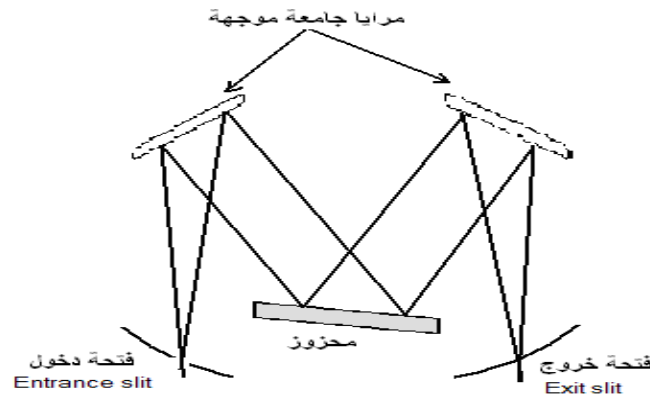
2- وضع أو تصميم أيبيرت Ebert

يستعمل هنا محزوز مع وجود مرآة كروية كبيرة ينعكس الشعاع الداخل عليها ويعود إلى المحزوز ليفرق الأشعة وتنعكس إلى المرآة مرة أخرى لتخرج حزمة الشعاع المطلوبة من فتحة الخروج. ونحصل على الطول الموجي بإدارة المحزوز على محوره .



3- وضع أو تصميم جيرني - تيرنر Gzerny - Turner

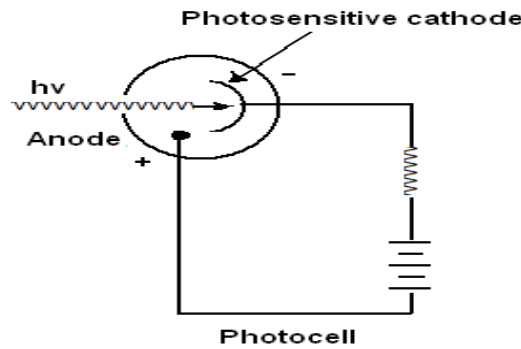
يختلف عن تصميم أيبيرت أنه يستخدم محزوز مع مرآتين جامعتين صغيرتين Collimating mirrors موجهة بدلا من المرآة الكبيرة الغالية الثمن , والتي لا تستعمل مساحتها كلها .



وهو الأداة التي تقيس شدة الشعاع الساقط عليه بعد نفاذه من خلية القياس من خلال امتصاص طاقة الفوتونات الساقطة عليه وتحويلها إلى كمية قابلة للتحسس والقياس مثلا على شكل تغير في الطاقة الكهربائية أو درجة الحرارة وغيرها وهذه الاستجابة تتناسب مع شدة أو طاقة الشعاع الساقط .
توجد ثلاث أنواع رئيسية من المكاشف وهي :

أ - الخلية الضوئية : Photocell

تستخدم في منطقتي الأشعة فوق البنفسجية UV والمرئية Vis ويتألف من أنود و كاثود حساس ضوئيا photosensitive Cathode وهو طبقة رقيقة من مادة شبه موصلة تحتوي مادة قلبية وكمية قليلة من السيزيوم Cs وتسلط فولتية عالية بين الانود و الكاثود , وعند دخول الفوتونات من نافذة الخلية الضوئية تصطدم بالكاثود وتنبعث منه الإلكترونات التي تنجذب نحو الانود مسببة مرور تيار كهربائي يتناسب مع شدة الضوء (الفوتونات) .



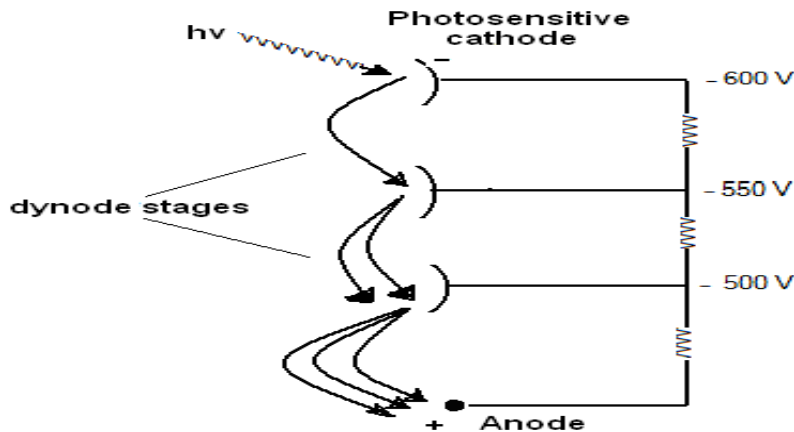
Photomultiplier Tube

ب - أنبوب المضاعف الضوئي : PMT

يتم تضخيم التيار في PMT من خلال الانبعاث الإلكتروني المتلاحق (الثانوي) فالإلكترون المتحرر بتأثير مجال كهربائي يكسب طاقة أكثر ومن ثم يعمل بدوره على تحرير الكترونات جديدة وهذه تقوم بتحرير الكترونات جديدة عند تأثير مجال كهربائي عليها واكتسابها طاقة .

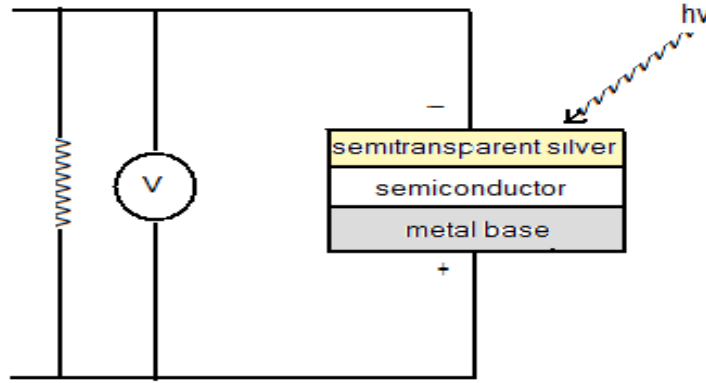
تستخدم في منطقتي الأشعة فوق البنفسجية UV والمرئية Vis ويكون أكثر حساسية من الخلية الضوئية ويتألف من كاثود رئيسي حساس ضوئيا مقترنا مع سلسلة من مراحل دايونودية *dynode stages* مضاعفة للإلكترون *electron-multiplying* وكل دايونود له جهد موجب (50 - 90 فولت) أكبر من الذي يسبقه في السلسلة المتعاقبة التي تعمل على تضخيم الفوتون الأصلي . (الدايونود :هي صفائح حساسة لبعث الإلكترونات في المضاعف الضوئي) .

الإلكترون الأول الذي ينبعث من الكاثود الحساس يتعجل باتجاه الدايونود الأول حيث تتحرر الكترونات ثانوية وهذه تعجل إلى الدايونود اللاحق حيث تحرر الكترونات ثانوية أخرى وهكذا تجمع الإلكترونات على الانود , ويكون عدد المراحل الدايونودية في المضاعف الضوئي النموذجي بين 9- 16 مرحلة وعدد الإلكترونات المنبعثة لكل فوتون بين 10^6 - 10^9 إلكترون .



ج - الخلية الضوئية – الفولتائية : Photovoltaic Cell

تتألف من قطب ساند metal base من الحديد أو النحاس يطلّى بطبقة رقيقة من مادة شبه موصلة semiconductor مثل أكسيد النحاس وتغطي هذه الطبقة بفلم رقيق film من فلز جيد التوصيل الكهربائي مثل الفضة أو الذهب semitransparent silver والتي تمثل القطب الأخر وتعمل على جمع الإلكترونات . يتم قياس شدة الفوتونات نتيجة الجهد عبر الطبقة شبه الموصلة وتجمع الإلكترونات التي تقذف من السطح شبه الموصل نتيجة تأثير الفوتونات عليه بواسطة طبقة الفضة , ويعتمد الجهد على عدد الفوتونات التي تصطدم بالمكشاف .



المكشاف	عنصر التحسس	الحساسية	زمن الاستجابة Msec=10 ⁶ sec	مدى الطول الموجي µm	طبيعة المردود
أنبوب المضاعف الضوئي PMT	أكسيد عنصر قلوي أو فلزات	عالية جدا وتعتمد على الطول الموجي	سريع < Msec 1	0.7 - 0.16	تيار كهربائي
خلية ضوئية-فولتائية	شبه موصل بين فلزين	متوسطة وتعتمد على الطول الموجي	سريع < Msec 1	0.4-0.8	تيار كهربائي
خلية ضوئية	أكسيد العنصر	عالية جدا وتعتمد على الطول الموجي	سريع < Msec 1	1 - 0.2	تيار كهربائي

Sample Cells

4 - خلايا العينات (حاويات) :

وهي الحاويات التي توضع فيها العينات المعرضة للفحص , أو المذيب solvent أو وسط التفاعل blank , وتكون بأشكال و أحجام تختلف باختلاف الأجهزة والغرض من استخدامه , تصنع هذه الخلايا من زجاج الكوارتز (السيليكا المنصهرة) للقياس في منطقة الأشعة فوق البنفسجية UV والزجاج الاعتيادي في المنطقة المرئية Vis , وتصنع من بلورات أملاح كلوريد الصوديوم أو بروميد البوتاسيوم أو فلوريد الكالسيوم للقياس في أجهزة الأشعة تحت الحمراء .