# الفصل الرابع:
# أجهزة القياس الطيفي ومكوناتها
# Instrumentation for Spectrophotometry and its Components

*Dr. Nahla Al-Assaf*

**القياس الطيفي Spectrophotometry هو فرع من القياس الامتصاصي ويختص بدراسة وقياس امتصاص أو انبعاث الاشعاع الكهرومغناطيسي كدالة للطول الموجي باستخدام المطياف (Spectrophotometer) وعليه فهو يصلح لقياس محاليل المواد الملونة وغير الملونة.**

**قبل التعرف على اجزة القياس الطيفي (Spectrophotometer) ومكوناتها من المناسب ان نلقي نظرة على التطور الزمني لطرق واجهزة قياس الامتصاص.**

- **اجهزة المقارنة المرئية: يتم فيها استخدام العين المجردة للمقارنة بين امتصاص محلولين.**

**لا تزال مستخدمة في وقتنا الحاضر لرخص ثمنها وسهولة العمل بها. من امثلتها:**

**انابيب نسلر**

**ومقارن ديوبسك**

*Dr. Nahla Al-Assaf*

❖ **اجهزة القياس اللوني أو اجهزة القياس الضوئي: حيث تتميز عن اجهزة المقارنة المرئية بانها تحتوي على المرشحات كمسيطرات الطول الموجي بالإضافة الى الخلايا الضوئية للكشف عن الامتصاص بدل من العين المجردة.**

❖ **اجهزة القياس الطيفي Spectrophotometers التي تستخدم لدراسة امتصاص أوانبعاث الإشعاع الكهرومغناطيسي كدالة للطول الموجي والتي من الممكن إستخدامها في المناطق مافوق البنفسجية والمرئية ومانحت الحمراء من الطيف الكهرومغناطيسي . هذه الاجهزة مشابهة لاجهزة القياس اللوني من حيث المكونات الاساسية الا أنها اكثر كفاءة من سابقتها في التحكم والسيطرة على الطول الموجي .**



## اجهزة القياس الطيفي:

❖ **تستند طرائق القياس الطيفي على ظواهر الإمتصاص أوالإنبعاث أو التألق أو الإستطارة.**

❖ **بالرغم من وجود بعض الفروق في الأجهزة الخاصة بدراسة كل من هذه الظواهر من حيث التركيب أوالترتيب، إلا إنها تتشابه من حيث المكونات الأساسية.**

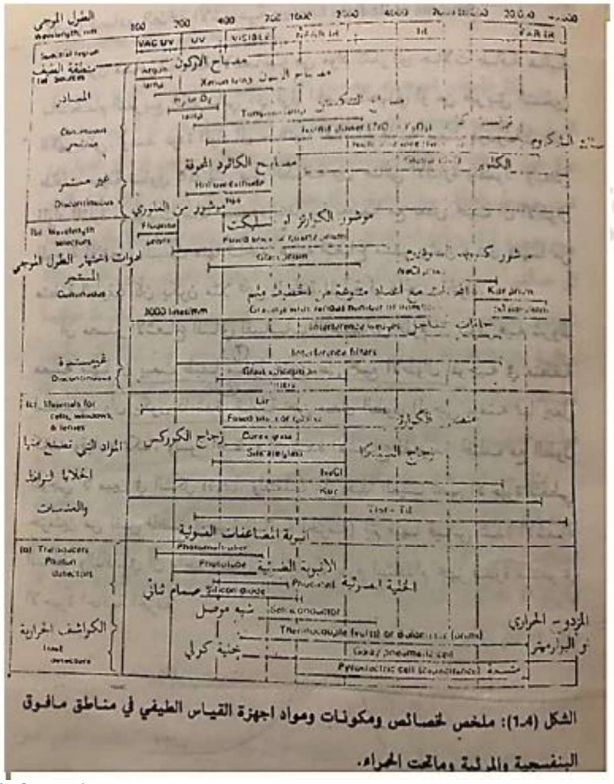
❖ **ان الخصائص العامة للمكونات وعملها متشابهة بغض النظر فيما إذا أستخدمت في منطقة مافوق البنفسجية أو المرئية أو ماتحت الحمراء.**

## مكونات وتركيب اجهزة القياس الطيفي:

**يتألف جهاز القياس الطيفي من خمسة مكونات اساسية وهي:**

- **مصدر ثابت للطاقة الإشعاعية.**
- **مسيطر على الطول الموجي (موحد اللون).**
- **وعاء شفاف لوضع النموذج.**
- **مجس (مكشاف) للإشعاع الذي يحول الطاقة الإشعاعية الى اشارة.**
- **منظومة قراءة على شكل مقياس أو آلة تسجيل.**

*Dr. Nahla Al-Assaf*



**الشكل (1.4): ملخص خصائص ومكونات ومواد اجهزة القياس الطيفي في مناطق مافوق البنفسجية والمرئية وماتحت الحمراء.**

**يلخص الشكل ( 4 - 1 ) خصائص المكونات الاربعة الاولى لجهاز القياس الطيفي في مناطق ما فوق البنفسجية والمرئية وما تحت الحمراء.**

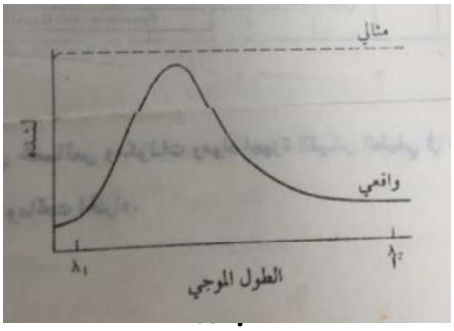
*Dr. Nahla Al-Assaf*

## مصادر الطاقة الإشعاعية Sources of Radiant Energy

تتكون مصادر الطاقة الإشعاعية من مواد تثار الى حالات طاقية عالية باستخدام التفريغ الكهربائي ذي فرق الجهد العالي أو عن طريق التسخين الكهربائي. عند عودة هذه المواد الى حالتها الساكنة (الهامدة) فأنها تبعث فوتونات ذات طاقة معينة تساوي ($\Delta E$) تمثل الفرق بين حالتي الاثارة والسكون (الهمود).

**مصدر الطاقة الإشعاعية المثالي لقياسات الامتصاص يجب ان تتوفر فيه الشروط التالية :-**

1. ان يبعث طيفا مستمرا يحتوي على جميع الاطوال الموجية في منطقة استخدامه.




2. ان يكون ذا شدة ثابتة ضمن مدى الطول الموجي برمته مما يجعل كشفه وقياسه ممكنا. ولتلافي اختلاف شدة الاشعاع للمصدر مع اختلاف الطول الموجي، صممت اجهزة تعطي حزمتين من نفس المصدر تسمى (اجهزة ثنائية الحزمة) يتم فيها قياس شدة الإشعاع الساقط والنافذ في آن واحد ومقارنتهما آنيا. أما أجهزة أحادية الحزمة فيلزم إستخدام مجهز قدرة مستقر.

## المصادر المولدة لإشعاع ما فوق البنفسجية

- ❑ مصباح الهيدروجين
- ❑ مصباح الديتريوم
- ❑ مصباح تفريغ الزينون

1. مصباح الهيدروجين والديتيريوم هما من اكثر المصادر شيوعا.
2. يصنعان من قطبين موضوعين في انبوب زجاجي محكم مجهز بشباك من الكوارتز ومملوء بغاز الهيدروجين أو غاز الديتريوم تحت ضغوط واطئة.
3. تبعث إشعاعا مستمرا في المنطقة المحصورة بين (160-375) nm تقريبا.
4. يمتاز مصباح الديتريوم ببعثه اشعاع مستمر ذا شدة أعلى من نظيره مصباح الهيدروجين وتحت نفس الظروف.
5. مصباح تفريغ الزينون يستعمال احيانا كمصدر لاشعاع مافوق البنفسجية، فبالرغم من انه ينتج اشعاعا ذو شدة عالية، الا انه ليس مستقرا مثل مصباح الهيدروجين كما انه يبعث اشعاعا مرئيا قد يؤثر في تطبيقات ما فوق البنفسجية .

## المصادر المولدة لإشعاع المنطقة المرئية

- **مصباح خويط التنكستن :**

**مصباح رخيص الثمن وهو شائع الاستخدام في المنطقة المرئية وتحت الحمراء القريبة. تعتمد الطاقة الاشعاعية المنبعثة من هذا المصدر على درجة حرارة خويط التنكستن لذا تتطلب غالبا استخدام مجهز قدرة يعمل بتيار مستمر ومستقر لغرض تسخين الخويط . تبعث أشعة متصلة في المنطقة المحصورة بين (320-2500nm).**

- **مصباح الزينون:**

**يعطي إشعاع ذا شدة عالية يشغل طيفا مستمرا ضمن المنطقة (250-600) nm نتيجة مرور تيار كهربائي خلال جو من غاز الزينون.**

- **مصدر قوس الكاربون:**

**يولد إشعاع مرئي أكثر شدة من مصباح التنكستن.**

**ان استعمالات هذين المصدرين محدودة مقارنة باستعمال مصباح التنكستن الشائع.**



## المصادر المولدة لإشعاع ما تحت الحمراء

**هي المصادر الشائعة الإستخدام في منطقة ما تحت الحمراء الوسطية المحصورة بين ( 2.5-50 µm)**
**عبارة عن اجسام صلبة خاملة تسخن كهربائيا تقريبا الى درجات حرارة بين (1100-1800) °م**
**الخاصية المميزة: توهجها في الهواء نتيجة تسخينها كهربائيا من دون الحاجة الى تغطيتها بغلاف خارجي قد يمتص اشعاع ماتحت الحمراء .**
**يعاب عليها: تظهر أعظم شدة للإشعاع عند الأطوال الموجية القصيرة من هذه المنطقة ثم تتضاءل الشدة لتصبح حوالي (1%) من قيمتها العظمى بالقرب من الطول الموجي 15 µm، من أهم هذه المصادر:**

- **متوهج نيرنست: يبعث اشعاعا متصلا (0.4-20 µm) يمتاز بشدة عالية ولكن عيوبه هي سرعة سخونته وتلفه.**
- **مصدر كلوبر: يبعث اشعاعا متصلا (1-40 µm) ويسخن الى حوالي 1200 °م. يمتاز بثباته نسبة الى متوهج نيرنست الا انه يحتاج الى تبريد.**
- **المصادر السلكية المتوهجة: تمتاز هذه المصابيح بان شدتها اوطأ من مصادر نيرنست وكلوبر الا أن عمرها أطول وغالبا ماتستخدم لأجهزة القياس الطيفية الرخيصة المعتمدة لأغراض التحليل الإعتيادية.**

## مسيطرات الطول الموجي Wavelength Control:

بما أن النموذج يمتص أطوالاً موجية محددة فيصبح من الضروري عزل هذه الأطوال الموجية دون غيرها، ويتم ذلك عمليا بإستخدام مسيطرات الطول الموجي فهي تقوم بالتحكم في عرض حزمة الإشعاع المنبعثة من المصدر. يفضل ان تكون حزمة الاشعاع المنبعثة ضيقة أو يكون اشعاع احادي اللون وذلك لأنها تعطي الفوائد التالية: -

1- ازدياد مطاوعة القياسات الطيفية لقانون بيير وذلك لأن الاشعاع الممكن امتصاصه في هذه الحالة هو الذي سيتم قياسه فقط.

2- إستبعاد تأثير مداخلات العناصر الأخرى التي تمتص بعض الأطوال الموجية في حالة إستعمال حزمة عريضة.

3- باستخدام حزمة ضيقة من الاشعاع يمكن قياس ذروة الامتصاص وبهذا تزداد حساسية القياس.

هناك نوعان من مسيطرات الطول الموجي:-

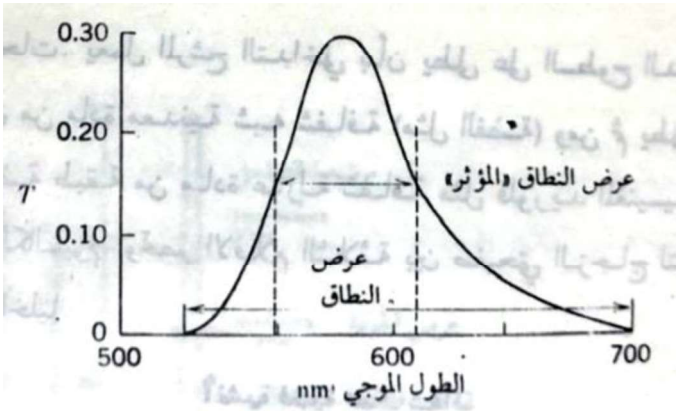
1) المرشحات Filters
2) موحدات اللون Monochromators



### (1) المرشحات (Filters):

وهي التي تسمح بنفاذ اطوال موجية معينة في حين تمتص الاطوال الموجية الاخرى، وتوصف المرشحات بعرض الحزمة المؤثر (Effective band width) ويعرف بأنه:

((مدى الطول الموجي الذي ضمنه تكون النفاذية نصف قيمتها القصوى على الاقل))، وكلما قل عرض الحزمة المؤثر كلما ازدادت كفاءة المرشح.




والمرشحات نوعين اساسيين هما:-

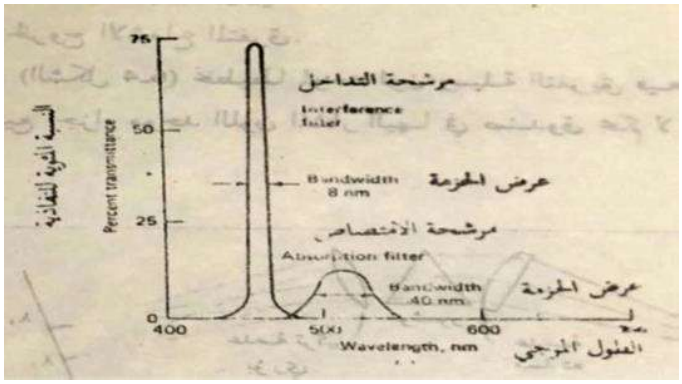
A. مرشحات الامتصاص
B. مرشحات التداخل

## A. مرشحات الامتصاص:

- تصنع من قطع زجاجية ملونة أو من صبغة عالقة في الجيلاتين المحصور بين صفائح زجاجية.
- تستخدم على نطاق واسع في المنطقة المرئية من الطيف.
- عرض الحزمة المؤثر (250-20)nm.
- أداؤها أقل من مرشحات التداخل.
- تمتص جزءاً من الأشعة المطلوبة ولها نفاذية مقدارها 0.1 أو أقل عند قمة الحزمة.

## B. مرشحات التداخل:

- أكثر تطورا من مرشحات الإمتصاص.
- تستند في عملها على مبدأ التداخلات البصرية
- بإمكانها عزل حزم أشعاعية ضيقة نسبيا قد تصل في عرضها المؤثر الى 10nm.
- تستخدم في المناطق الثلاثة: المرئية، ما فوق البنفسجية وما تحت الحمراء (بعد استخدام مواد التصنيع الملائمة لكل منطقة).
- شفافيتها اكبر من مرشحات الامتصاص .




شكل يوضح مقارنة لعرض الحزمة المؤثرة لمرشح إمتصاصي وآخر تداخلي.

Dr. Nahla Al-Assaf

## مساوئ المرشحات :

1. عدم حساسيتها لكثيرمن الإمتصاصات نظراً لأنها تعزل حزمة إشعاعية عريضة نسبيا. لذا لايمكن إيجاد منحني حقيقي للإمتصاص بما يقود إلى عدم انطباق قانون بيير.
2. الإمتصاص الظاهري لا يتغير مع التركيز فقط وإنما يتغير من جهاز إلى آخر.

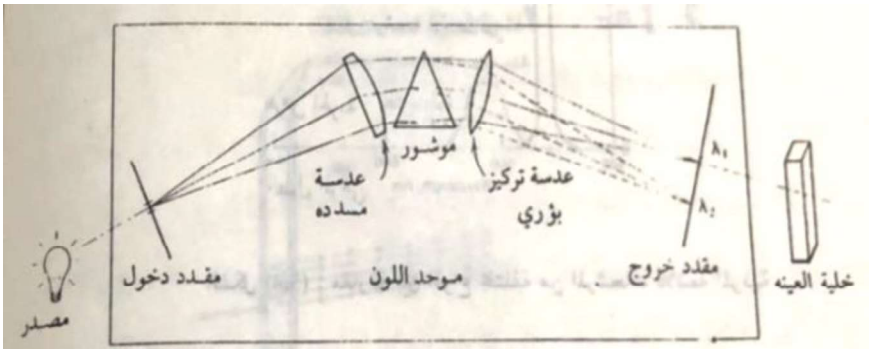
Dr. Nahla Al-Assaf

## (2) موحدات اللون

هي أداوات تعمل على عزل حزم مختارة ذات اطوال موجية محددة ويتم التحكم بها يدويا أو اوتوماتيكيا.

مكونات موحد اللون تشمل :-

1 ) شق دخول الإشعاع من المصدر.
2 ) وسيلة لتسديد الاشعة وتكون أما عدسة أو مرآة.
3 ) وسيلة لتفريق الاشعاع الى الاطوال الموجية الاساسية وهي اما موشور أو محزز.
4 ) عدسة أو مرآة تركيز بؤري.
5 ) شق لخروج الاشعاع المتفرق.






**ملاحظات:**

- ❖ يتم تثبت اجزاء او مكونات موحد اللون داخل صندوق محكم لا ينفذ منه أو اليه اشعاع .
- ❖ ان موحدات اللون المستخدمة في اجهزة مافوق البنفسجية والمرئية وماتحت الحمراء تتشابه في التركيب الميكانيكي (اي لها نفس الاجزاء)، الا ان المواد التي تصنع منها هذه المكونات سوف تعتمد على منطقة الطول الموجي المراد استخدامها فيها .
- ❖ إن اختيار مواد مكونات موحد اللون يجب ان تتصف بمقاومتها للتأثيرات الميكانيكية والجوية والأبخرة المختبرية .
- ❖ تتمكن موحدات اللون عموما من عزل حزم لها عرض مؤثر يتراوح بين 35 -0.1)nm ) ويعتمد ذلك على عدة عوامل من اهمها :

نوع وشكل اداة التفريق

عرض شقي دخول وخروج الاشعة.

Dr. Nahla Al-Assaf

موحدات اللون نوعان: 1- الموشور 2- المحزز

1. الموشور

- هو اداة في موحدات اللون تقوم بفصل الاشعاع الى حزم ضيقة جدا ذات اطوال موجية محددة تكون خارجة منه بزوايا مختلفة.
- يتم توجيه الحزمة وتركيزها على شق الخروج لتنفذ منه وتسقط على وعاء الإمتصاص.
- يصنع الموشور من أي مادة شفافة، وإمكانية استخدامه عمليا تتوقف على قابلية تشتيته (تفريقه) للإشعاع.
- يوصف الموشور بأنه ذو تفريق عالي للحزم الموجية حينما تكون قيمة تشتيته الزاوي(dΘ/ dλ) ( التقزح أو التشتت) على اعظمها (التفريق يعتمد على معدل التغير لمعامل الإنكسار لمادة صنع الموشور مع التردد) . يمكن كتابة التشتت الزاوي على النحو الآتي:-

$$( d\Theta/ d\lambda ) = d\Theta/ d\eta \ .d\eta / d\lambda$$

حيث تمثل:

$d\Theta/ d\eta$ : التغير في زاوية الانحراف بالنسبة لمعامل الانكسار.

$d\eta/ d\lambda$ : التغير في معامل الإنكسار مع الطول الموجي ويعتمد على مادة صنع الموشور.

*Dr. Nahla Al-Assaf*

## تصنع المواشير من مواد مختلفة وحسب منطقة استخدامها:

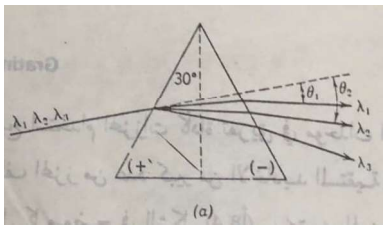
❖ المنطقة ما فوق البنفسجية: تستخدم مادة السليكا $SiO_2$ بانواعها المختلفة، فالكوارتز (الصيغة المتبلورة للسليكا) وكذلك السليكا المنصهرة التي تسمح بنفاذ الإشعاع الى حدود 200nm، كما إن هناك صنف ممتاز من السيليكا يسمح بنفاذ الإشعاع لغاية nm 185

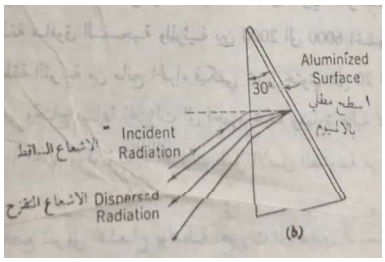
❖ مافوق البنفسجية المفرغة: يستخدم الفلورايت ($CaF_2$) فيكون شفافا لغاية 125 nm

❖ المنطقة المرئية وما تحت الحمراء القريبة: تصنع المواشير من مادة الزجاج الصوان المحتوي في تركيبه على الرصاص.

❖ منطقة ماتحت الحمراء التي يزيد طولها الموجي عن 3 µm: تعتبر كل من KBr و NaCl و CsBr من المواد الملائمة لصناعة المواشير في هذه المنطقة.

*Dr. Nahla Al-Assaf*




**انواع المواشير:-**

1 - موشور كورنو: يصنع من مادة الكوارتز ذي الزاوية 60°، احد نصفيه مصنوع من مادة الكوارتز ميامن (ذات فعالية بصرية +) ونصفه الاخر من الكوارتز مياسر(ذات فعالية بصرية -) ويتم لصق جزيئي الموشور ببعضهما وذلك لاستبعاد استقطاب الاشعة المنبعثة.

2 - موشور ليترو: وهو موشور ذي زاوية 30° مع مرآة في الخلف تعمل على امرار الاشعاع في باتجاهين وذلك بعكسه من وجه المرآة (هي عاكس مطلي بالالمنيوم).

**مساوئ استخدام المواشير :-**

1- تأثر درجة التشتت بتغير الاطوال الموجية، فعند أطوال موجية معينة تكون درجة التفريق عالية وفي اطوال موجية اخرى تكون واطئة.

2- تأثر مادة صنع الموشور بالاشعاع المار عليه، فقد تمتص مادة الموشور بعض من الاطوال الموجية.

3- تتأثر مادة الموشور أحيانا بالعوامل الجوية (درجة الحرارة وبخار الماء) مما يضعف من كفاءتها ويعرضها للتلف .

*Dr. Nahla Al-Assaf*

النوع الثاني من موحدات اللون:

2. المحزز

يستخدم المحزز بصورة شائعة كأداة تفريق، حيث يتألف المحزز من عدد من الاخاديد المستقيمة والمتوازية والمحفورة على سطح صقيل. ويتطلب المحزز في صنعه مهارة ودقة عالية وهو غالي الثمن ويحتوي كل 1mm منه على (2000-6000) اخدود في المنطقة المرئية ومافوق البنفسجية، في حين يحتوي كل 1mm منه على (20-30) اخدود في المنطقة ماتحت الحمراء.

يخضع تفريق الأشعاع بواسطة المحززات الى قوانين التشتت المتعلقة بتقوية الإشعاع (التداخل البناء) وتحطيمه وإعتماد زاوية التفريق على الطول الموجي للإشعاع.

يوجد نوعين من المحززات هما :-

1- محزز نفاذ : -

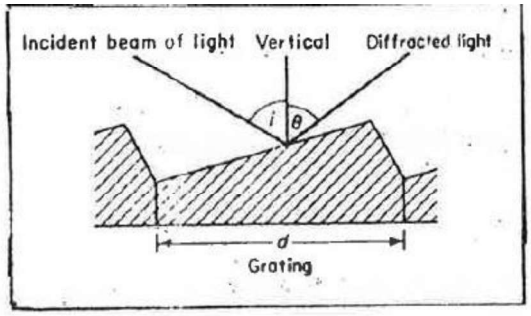
يستخدم لتفريق اشعاعات ما فوق البنفسجية او المرئية او ما تحت الحمراء حيث يكون نفاذا للأشعة الساقطة عليه وفيه تكون الاخاديد محفورة على سطح زجاجي أو اية مادة اخرى تسمح بنفاذ الاشعاع وانكساره.

2- المحزز الانعكاسي : -

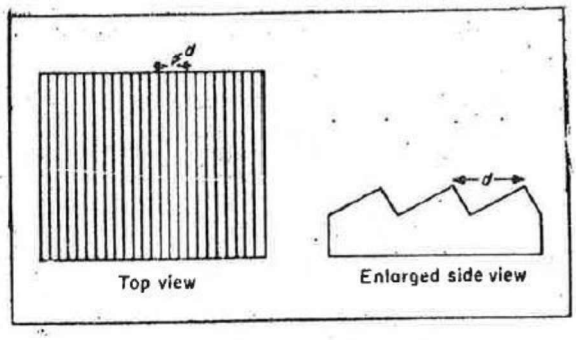
وهو اكثر شيوعا في الاستخدام من محزز النفاذ ويتم تفريق اشعاعات ما فوق البنفسجية او المرئية او ما تحت الحمراء من خلال انعكاس الاشعاع الساقط من على احد سطوح الاخدود. ويصنع هذا المحزز بتحزيز سطح معدن لماع أوبواسطة تبخير فلم رقيق من الالمنيوم على سطح صورة طبق الأصل لمحزز.

*Dr. Nahla Al-Assaf*

يتشتت الاشعاع الساقط على اي من الاخاديد في المحزز وينتشر بزوايا واتجاهات مختلفة الشكل (4 - 8 ب).




(ب) تفريق الاشعاع بالمحزز



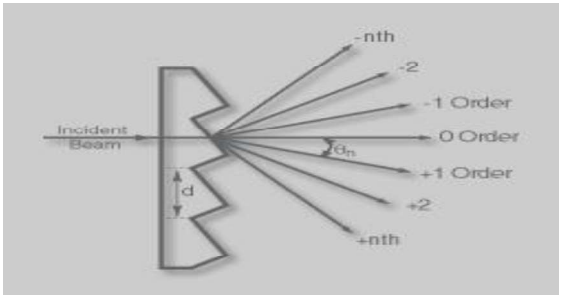

(أ) منظر علوي وجانبي مكبر للمحزز



يعبر عن يتشتت الاشعاع الساقط بالمعادلة الاتية:-

$$n\lambda = d(\sin i \pm \sin \Theta)$$

حيث ان : -




d المسافة بين اخدودين متتاليين.
n رتبة الاشعاع (Order) وهو عدد صحيح.
λ الطول الموجي .
i زاوية سقوط الاشعاع .
Θ الزاوية التي يتفرق بها الاشعاع

يتضح من المعادلة ان زاوية التفريق تزداد بازدياد عدد الاخاديد في المليمتر الواحد عند طول موجي معين ورتبة معينة .

**ملاحظة مهمة جدا :**

ستعمل الاشارة السالبة ( - ) حينما تكون زاوية السقوط للإشعاع وزاوية الانكسار على جانب واحد من العمود النازل على المحزز .

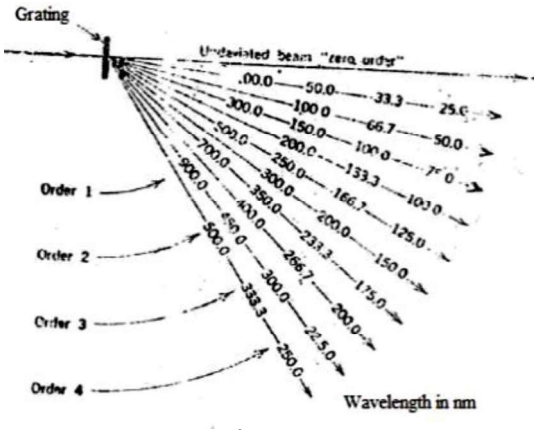
**ملاحظة مهمة جدا :**

عندما تكون زاوية السقوط ( i ) = صفر

فعندها تكون المعادلة:- $n\lambda = d \sin \Theta$

تقترح المعادلة { $n\lambda = d(\sin i \pm \sin \Theta)$ } بانه توجد قيم متعددة من الاطوال الموجية لزاوية تفريق معينة ($\Theta$) ، وعليه اذا كانت مرتبة الخط الاول (n =1) هي 900nm ، فان المرتبة الثانية (n=2) هي 450nm والمرتبة الثالثة الثانية (n=3) هي 300nm وهكذا.....

يعطي الشكل ( 4 – 9) توضيحا للرتب المتداخلة في طيف محزز:




**مثال:** احسب الأطوال الموجية للرتب الثلاث الاولى التي سبفرقها محزز تفريق يحتوي على (2000) أخدود في السنتيمتر الواحد عند سقوط أشعة عليه بشكل عمودي وخلال زاوية تفريق (6°) ؟

$$n\lambda = d \sin \Theta$$

بما ان كل سنتيمتر يحتوي 2000 أخدود فان المسافة بين اخدودين متتاليين (d) ستكون:

$$d = 1 / \text{عددالأخاديد}$$

$$d = 1/2000 = 5\times10^{-4}\ cm$$

$$\lambda = d \sin\theta / n = (5\times 10^{-4})(\sin\theta) / n$$

$$\sin 6° = 0.1045$$

وبذا فإن $\lambda$ للرتبة الأولى (n=1) ستكون مساوية الى :

$$\lambda = d \sin\theta / n = (5\times 10^{-4})(0.1045) / 1 = 522.5nm$$

$\lambda$ للرتبة الثانية (n=2) ستكون مساوية الى:

$$\lambda = d \sin\theta / n = (5\times 10^{-4})(0.1045) / 2 = 261.2nm$$

(n=3) ستكون مساوية الى:

$$\lambda = d \sin\theta n = (5\times 10^{-4})(0.1045) / 3 = 174.2nm$$

يمكن التعبير عن قدرة المحزز على الفصل (Resolution) بالمعادلة:

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

R قدرة المحزز على الفصل

λ` معدل الطول الموجي للطولين الموجيين المفصولين

$\Delta\lambda$ الفرق بين الطولين الموجيين

N العدد الكلي للاخاديد

n رتبة الاشعاع وهو عدد صحيح



مثال: ماطول المحزز الذي يحتوي السنتيمتر منه على 500 اخدود الذي يمكن عن طريقه عزل خطي الصوديوم D – 589.5 عن 589.0 للرتبة الأولى من الإشعاع؟

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

$$R = \frac{(589.0+589.5) / 2}{(589.5-589.0)} = nN$$

$$R = \frac{(589.25)}{(0.5)} = 1178.5 = nN$$

بما ان (n=1):

$$N = \frac{1178.5}{1} = 1178.5$$

طول المحزز= العدد الكلي للأخاديد / عدد الأخاديد في السنتيمتر الواحد

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

## مميزات المحززات مقابل المواشير كوسائل تشتيت:

1- يمكن الحصول على اعلى او افضل درجة تفريق للأطوال الموجية بإختيار قيمة ل (d).

2- التشتت يكون ثابت تقريبا مع الطول الموجي.

3- لايعتمد التفريق بواسطة المحززعلى طبيعة مادة المحزز بقدر مايعتمد على شكله الهندسي، وبذا فأنه يفضل على الموشور الذي يعتمد على مادة صنعة الى درجة ما.

4- باستخدام المحززات العاكسة ليس هنالك فقدان في شدة الاشعاع بسبب الامتصاص من قبل المادة البصرية كما هو الحال في المواشير.

5- تكون المحززات اقل تأثرا بدرجة الحرارة والرطوبة .

*Dr. Nahla Al-Assaf*