

الفصل الرابع

أجهزة القياس الطيفي ومكوناتها Components of Spectrophotometry Instrumentation

استخدمت أجهزة المقارنة الضوئية visual comparators للمقارنة بالعين المجردة بين امتصاص محلولين. ثم ظهرت أجهزة القياس الطيفي Spectrophotometers ومنها جهاز القياس اللوني Colorimeter والذي يقيس الامتصاص في المنطقة المرئية.

تتميز أجهزة القياس الطيفي عن أجهزة المقارنة الضوئية باستخدام مرشحات Filters لاختيار طول موجي محدد وباستعمالها لخلايا ضوئية تتحسس مقدار الامتصاص بدلاً عن العين المجردة.

مكونات أجهزة القياس الطيفي: Components of Spectrophotometers

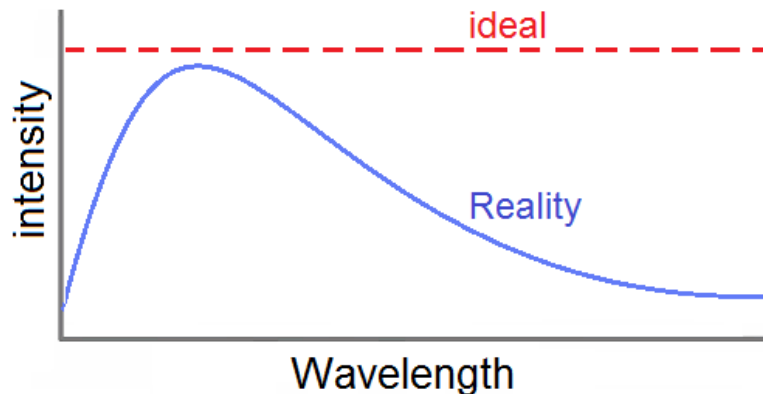
تعتمد ظواهر (الامتصاص، الانبعاث، التألق، الاستطارة) وتتكون من:

- مصدر ثابت للاشعاع.
- مسيطر للطول الموجي (موحد اللون).
- خلية نموذج.
- مكشاف لقياس كمية الامتصاص.
- منظومة معالجة وعرض البيانات والنتائج.

مصادر الطاقة الإشعاعية: p100

وتتكون من مواد تثار إلى طاقات أعلى (بالتفريغ أو التسخين الكهربائي) وعند عودتها للحالة الهامدة تبعث فوتونات (طيف) بطاقة معينة ΔE .

يستلزم في المصدر المثالي أن يبعث طيفاً مستمراً وشدته ثابتة ويحتوي على جميع الأطوال الموجية ضمن منطقتيه. ولكن عملياً فإن شدة المصدر تختلف باختلاف الطول الموجي وبالتالي تعتمد الأجهزة قياس الأشعاع الساقط والنافذ ومقارنتهما أنياً.



مصدر إشعاع UV:

يستخدم عادةً مصباح الهيدروجين Hydrogen lamp والديوتيريوم Deuterium lamp. ويتكونان من قطبين داخل أنبوب زجاجي محكم بنافذة من الكوارتز مملوءة بغاز الهيدروجين أو الديوتيريوم تحت ضغط واطئ. حيث عند تسليط جهد بين القطبين سيهيج الكترونات الغاز لتبعث طيفاً مستمراً في المنطقة 375-160nm.

يتميز مصباح الديوتيريوم عن الهيدروجين بشدة أعلى تحت نفس الظروف. كما يمكن استخدام مصباح الزينون ذو الشدة العالية ولكنه غير مستقر وقد يبعث اشعة مرئية كذلك تؤثر على القياس.

مصادر الاشعة المرئية:

(a) **مصباح خويط التنكستن:** هو الأكثر شيوعاً في المنطقة المرئية وتحت الحمراء القريبة. رخيص الثمن. حرارة الخويط تصل الى 2870 K. يبعث اشعة مستمرة في المنطقة 2500-320nm.

(b) **مصباح الزينون وقوس الكربون:**

مصادر الاشعة تحت الحمراء:

اجسام صلبة تسخن كهربائياً الى 1100-1800 °م وتغطي المنطقة 2,5 – 50 مايكرون. تفقد معظم شدتها عند الاطوال الموجية القصيرة بالقرب من 15 مايكرون. واهمها:

١. متوهج نيرنست Nernst glower.
٢. مصدر كلوبر Glober ource.
٣. المصادر السلكية المتوهجة Incandescent Wire Sources.

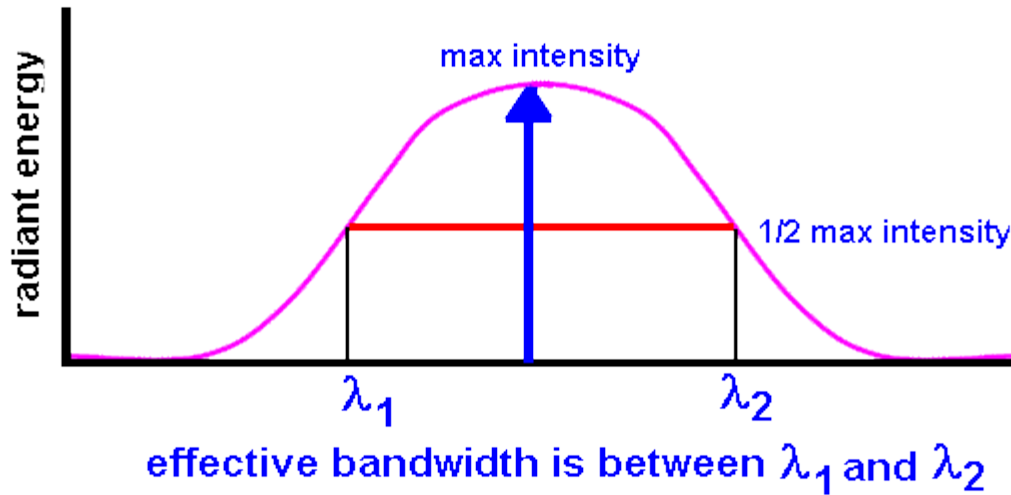
مسيطرات الطول الموجي: Wavelength Control

مصادر الاشعاع تبعث طيفاً مستمراً بمدى واسع من الاطوال الموجية. وتعمل المسيطرات على تحديد حزمة ضيقة منه أو اشعاع احادي اللون، وذلك لما يلي:

١. ازدياد مطاوعة القياسات لقانون بير.
٢. استبعاد تداخل العناصر الأخرى التي قد تمتص عند اطوال موجية مختلفة، عند استخدام حزمة عريضة.
٣. ازدياد حساسية القياس، فباستخدام حزمة ضيقة من الاشعاع يسهل تحديد ذروة الامتصاص.

وهذه المسيطرات على نوعين:

(١) **المرشحات Filters:** تسمح بنفاذ مدى اطوال موجية محددة وتمتص الأخرى وتزداد كفاءتها بنقصان عرض الحزمة المؤثر Effective band width (وهو مدى الطول الموجي الذي ضمنه تكون النفاذية نصف قيمتها القصوى على الأقل).

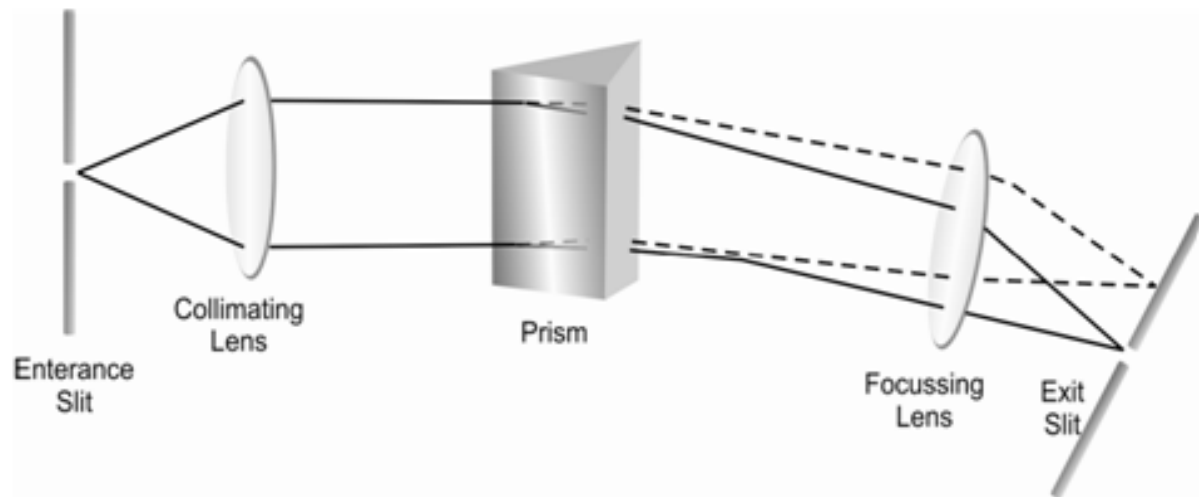


وهي على نوعين:

- مرشحات الامتصاص:** تصنع من زجاج ملون، تعمل في المنطقة المرئية، نفاذيتها اقل من ١، ٠ عند قمة الحزمة، عرض الحزمة 20-250nm. اقل كفاءة من مرشحات التداخل.
- مرشحات التداخل Interference filters:** نوع اكثر تطوراً، شفافيتها اعلى، تستند على مبدأ التداخلات البصرية. بإمكانها عزل حزم اشعاعية ضيقة قد تصل الى 10nm. كما يمكن استخدامها في مناطق visible، UV، IR (حسب المواد المصنعة منها).

(٢) **موحدات اللون Monochromators:** وهو أداة يمكنها عزل حزم ذات اطوال موجية محددة. لها عرض حزمة مؤثر بين 0.1-35nm. وتتكون من:

- شق لدخول الاشعاع من المصدر.
- عدسة أو مرآة لتوجيه الاشعة.
- موشور أو محرز لتفريق الاشعاع الى اطوال موجية مختلفة.
- عدسة أو مرآة تركيز بؤري.
- شق لخروج الاشعاع المتفرق.

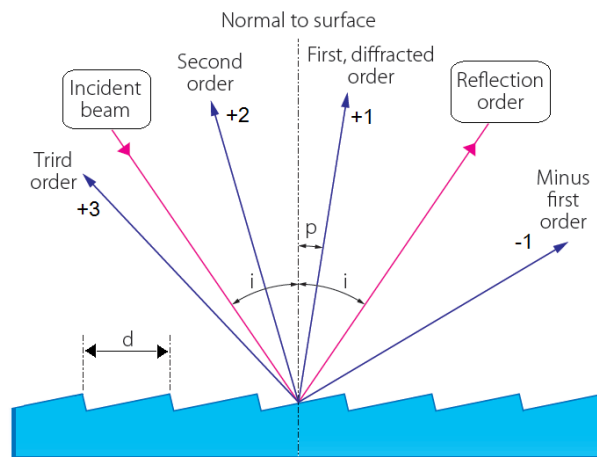


أداتي التفريق الاساسيتين هما (الموشور Prism والمحرز Grating):

- **الموشور:** يدور فتركز الحزمة على شق الخروج Exit slit باتجاه خلية النموذج. تزداد تفريقيته للحزم الموجية بازدياد تشتيته الزاوي (التفزع Dispersion) والتي تمثل التغير في قيمة زاوية الانحراف نسبة الى التغير في الطول الموجي $\frac{d\theta}{d\lambda}$. ((المواشير المصنوعة من SiO₂ تعمل في UV، من الكوارتز (سيليكيا متبلورة) تصل لغاية 200nm، CaF₂ تبقى شفافة لغاية 125nm فتستخدم في vacuum UV، زجاج الصوان Vis و IR، KBr، NaCl، CsBr ملائمة IR))

مساوئ المواشير:

- تختلف درجة التشتت بتغير الطول الموجي (تفريقية عالية عند طول موجي وواطنة عند آخر).
- مادة الموشور قد تمتص بعض الاطوال الموجية.
- تأثر مادة الموشور بالعوامل الجوية كالرطوبة (تستخدم أجهزة تجفيف في IR).
- **المحرز Grating:** شائعة الاستخدام حالياً. ويتألف من عدد كبير من الاخاديد المستقيمة المتوازية المحفورة على سطح صقيل. يحتوي المستخدم في UV على ٢٠٠٠ الى ٦٠٠٠ اخدود لكل ملم في حين تكفي ٢٠ الى ٣٠ اخدود في IR. اما ان يكون نفاذ (شفاف) او انعكاسي (يعكس الاشعاع)



يمكن التعبير عن قدرة المحرز على الفصل Resolution بالمعادلة: $R = \frac{\lambda'}{\Delta\lambda} = nN$

R: تفريقية المحرز، λ' : معدل الطولين الموجيين المفصولين، n: رتبة الاشعاع، N: عدد الاخاديد الكلي.

مثال ص ١١٦: ما طول المحرز الذي يحتوي السنتيمتر الواحد منه على ٥٠٠ اخدود، الذي يمكنه عزل خطي الصوديوم D-589.5 عن ٥٨٩,٠ نانومتر للرتبة الأولى من الاشعاع؟

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

وبما ان الرتبة هي الأولى فسيكون طول الاخاديد الكلي مساوياً الى 1178.5

$$\therefore \text{Grating length} = \frac{1178.5}{500} = 2.356 \text{ cm}$$

تمتاز المحزرات عن المواشير بما يلي:

١. يمكن الحصول على تفريقية أعلى بتغيير قيمة d.
٢. التشتت ثابت مع الطول الموجي.
٣. لا يعتمد التفريق على طبيعة مادة المحرز بل على شكله الهندسي.
٤. ليس هناك فقدان في شدة الاشعاع عند استخدام المحزرات العاكسة (على العكس من الموشور).
٥. أقل تأثراً بالحرارة وبخار الماء.

خلية النموذج (الحاوية) Sample container:

تصنع من مواد تسمح بنفاذ الأشعة في المنطقة الطيفية المطلوبة. فالكوارتز والسيليكا المنصهرة ملائمة للعمل بمنطقة UV (200-350nm)، والزجاج للمنطقة المرئية وما دونها (350-2000nm)، وبلورات NaCl و KBr و CaF₂ ملائمة لمنطقة IR.

وتوضع الخلية بحيث يسقط الشعاع بشكل عمودي عليها لتقليل الخسارة بالأشعة بسبب الانكسار والانعكاس. كما يختلف سمك الخلايا حسب حساسية الجهاز. ويجب ان تكون نظيفة جداً وخالية من بصمات الأصابع عند استخدامها للحصول على نتائج دقيقة.

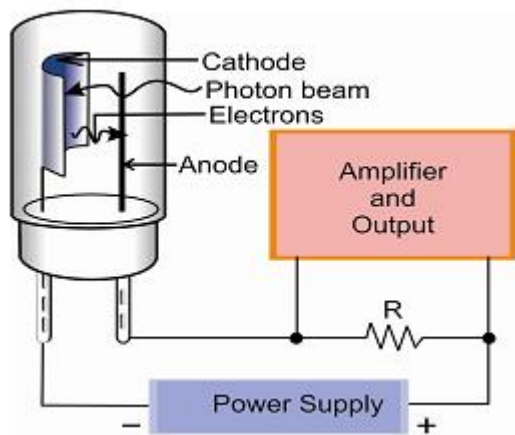
المكشافات Detectors:

المكشاف هو جزء من الجهاز يقيس شدة الإشعاع الساقط بعد نفاذه من وعاء النموذج. ويجب ان تتوفر فيه الشروط التالية:

١. ان تتناسب اشارته طردياً مع الطاقة الاشعاعية المصطدمة به.
٢. ان تكون حساسيته عالية.
٣. ان يستجيب لمدى واسع من الاطوال الموجية.
٤. ثباتية عالية واستجابة سريعة.
٥. يمكن تضخيم اشارته بسهولة.
٦. له مستوى ضوضاء منخفض Low noise level.

مكشافات UV/Vis:

وفيها يُطلى السطح الفعال بمادة حساسة للإشعاع فتتولد طاقة كهربائية تتناسب وشدة الإشعاع الساقط. وهي على أنواع:

A. الأنابيب الضوئية Phototubes:

غلاف زجاجي مفرغ له نافذة من الكوارتز، يحتوي داخله على قطبي كاثود بشكل نصف اسطوانة (مهبط) ومطلي بمادة لها دالة شغل منخفضة (ميل عالي لفقدان الالكترونات) وأنود (مصعد) بشكل سلك فلزي.

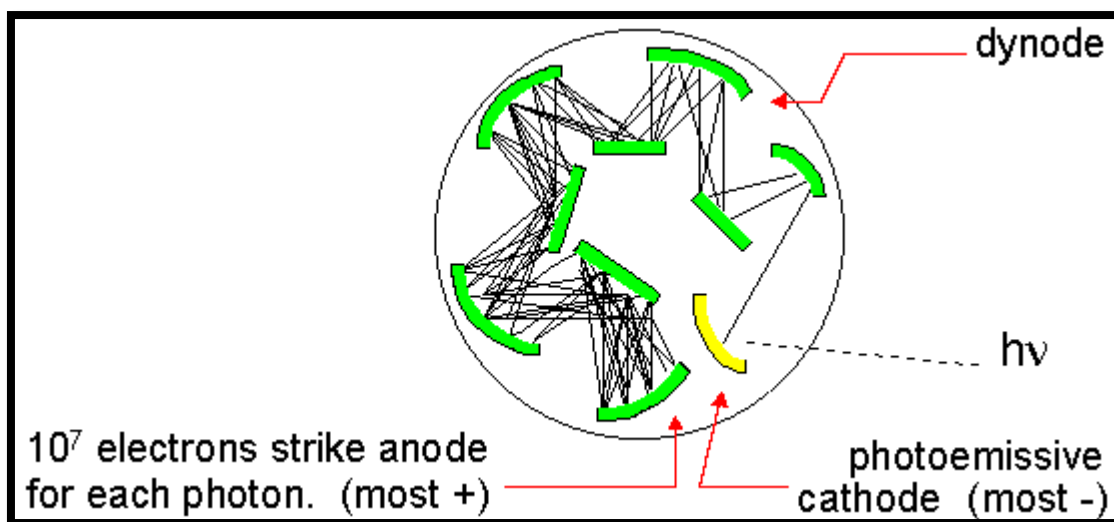
عند دخول الضوء من نافذة الكوارتز وسقوطه على الكاثود سينتج تيار ضئيل جداً 10^{-11} Amp فيتم تضخيمه Amplified وتسجل القراءة.

يصاحب عمل هذا النوع وجود تيار ضئيل حتى بدون وجود اشعاع يسمى تيار الظلام Dark current ناتج عن الانبعاث الحراري العشوائي للالكترونات من سطح الكاثود يزداد بزيادة مساحة القطب والحرارة.

بازدياد فرق الجهد بين القطبين سيزداد عدد الالكترونات المنبعثة التي تصل الانود الى ان يستقر التيار ولا يبقى معتمداً على فرق الجهد وهو ما يدعى بجهد الاشباع Saturation voltage وهي النقطة التي تتجمع فيها جميع الكترونات الانبعاث الضوئي بكفاءة ١٠٠٪. لذا فيجب ان يتم تشغيل الانبوب الضوئي بفرق جهد اكبر من جهد الاشباع أي حوالي 90v.

مواد الطلاء عادةً هي اكاسيد الفلزات القلوية أو القلوية الترابية أو اشباه موصلات مثل Na_2KSb, K_2KSb, Cs_3Sb . ومدى الاطوال الموجية الذي تتحسسه هو 200-1200nm.

B. أنابيب المضاعفة الضوئية The Photomultiplier tubes:



تتميز بمضاعفتها للتيار الناتج (ظاهرة الانبعاث المتلاحق) وحساسيتها العالية. ففيها يتم تعجيل الالكترونات المتحررة من الكاثود بتأثير مجال كهربائي مما يزيد من طاقته ويجعله يحرر الكترونات جديدة من سطح آخر حساس يدعى Dynode وبتكرار العملية (تسع مراحل مثلاً) فان الفوتون الواحد يضاعف بمقدار 10⁶ الى 10⁷.

C. الخلية الضوئية الفولتائية Photovoltaic cell أو خلية الطبقة الحاجزة Barrier-Layer cell:

تستخدم في المنطقة المرئية. أعلى استجابة لها عند 350nm وتصل الى ١٠٪ عند 750nm. كما مبين ادناه تتكون من قطب ساند في الأسفل من الحديد أو النحاس تُرسب عليها طبقة رقيقة من مادة شبه موصلة كالسيلينيوم ثم طبقة رقيقة شفافة من موصل جيد (كالذهب، الفضة، الرصاص) ليعمل كقطب جامع للالكترونات. تتراوح قيمة التيار الناتج بين ١٠ الى ١٠٠ مايكروأمبير.