

# INSTRUMENTAL ANALYSIS

FOR THE 4TH STAGE STUDENTS



م. ضياء حسين ابراهيم

*E-mail: dheyaa.ibrahim@uodiyala.edu.iq*

أ.م.د. أقبال سلمان محمد

*E-mail: iqbal.mohammed@uodiyala.edu.iq*

2021-2022

COLLEGE OF EDUCATION FOR PURE SCIENCE-CHEMISTRY DEPARTMENT

Diyala-Baqubah

## الفصل الأول

### التحليل الكيميائي الآلي

الكيمياء التحليلية: هو التشخيص الكمي والنوعي للمادة.

مميزات طرق التحليل الكيميائي الآلي عن الطرق التقليدية (القديمة):

1. أكثر حساسية من الطرق التقليدية حيث بواسطة الطرق الآلية ممكن أن نصل إلى تراكيز قيمتها ppb.
2. أكثر انتقائية وأكثر نوعية حيث ممكن أن نعرف الجهاز الملائم للمادة الملائمة.
3. أن الطرق الآلية غالبيتها غير تحطيمية بحيث لا يتم اتلاف النموذج كما هو الحال في فحص الآثار والأعمال الفنية.
4. الحصول على أكبر عدد من النتائج بوقت قصير وبجهد بشرى أقل.

العوامل التي تحدد اختيار طريقة التحليل الآلي:

1. طبيعة مكونات العينة أو النموذج قيد التحليل، يجب معرفة نوعية النموذج هل هو عضوي، لا عضوي، سائل أو صلب... الخ (أي معرفة طبيعة النموذج).
  2. حدود ودقة النتائج المطلوبة، مثلاً لمعرفة دقة نموذج ما (part per million ppm OR part per billion ppb) وذلك حسب دقة النتيجة الجهاز المستعمل مثل جهاز الأتمتاس الذري الذي يمكن القياس به إلى حدود 2 ppm وجهاز المطياف الذري يقيس إلى حدود أخرى.
  3. التركيز المتوقع للمادة إذا كان الهدف هو إيجاد التركيز مثلاً لقياس تركيز مادة ما يجب توقع تركيز المادة نفسها قبل قياسها (كأن تكون ppb) لكي لا تحصل أخطاء في قياسها بالجهاز وإذا كانت عند قياسها تصل إلى 200 أي أن هناك خطأ كبير أما إذا كانت (7,8,9) mg فهذا خطأ بسيط لا يؤثر.
  4. وفرة عينة التحليل وندرة مصدرها.
  5. عدد العينات والوقت المتاح للتحليل.
- مثلاً نموذج لدينا منه قطرتين ولمعرفة العناصر المكون منها هناك اجهزة تكتفي ب قطرة أو قطرتين من المادة لمعرفة عناصرها بينما هناك اجهزة أخرى تحتاج إلى 3 ml من المادة مثل جهاز الاشعة ما فوق البنفسجية والأشعة المرئية.
- مثلاً لتحليل 20 نموذج في ساعة هناك اجهزة تستعمل ولكن لا يمكن استخدام المطياف لأنه يحتاج إلى وقت طويل ويمكن أن يحل بواسطة جهاز مطياف الكتل.

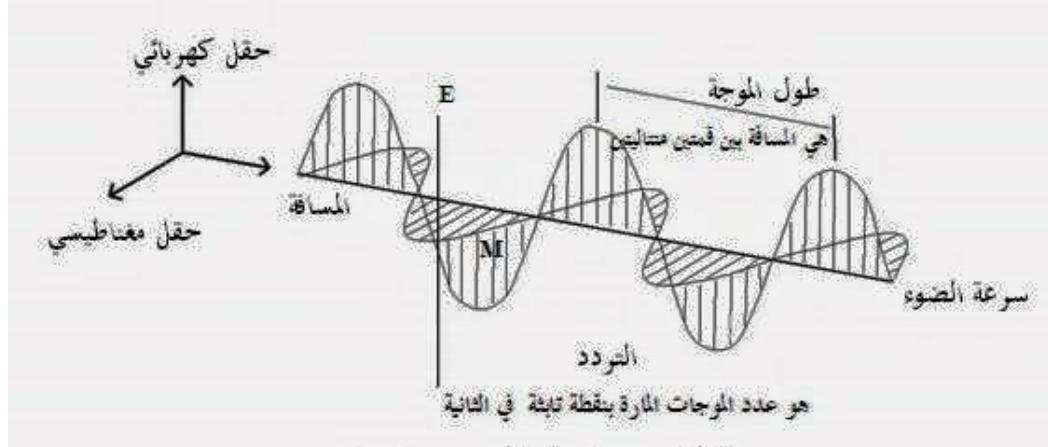
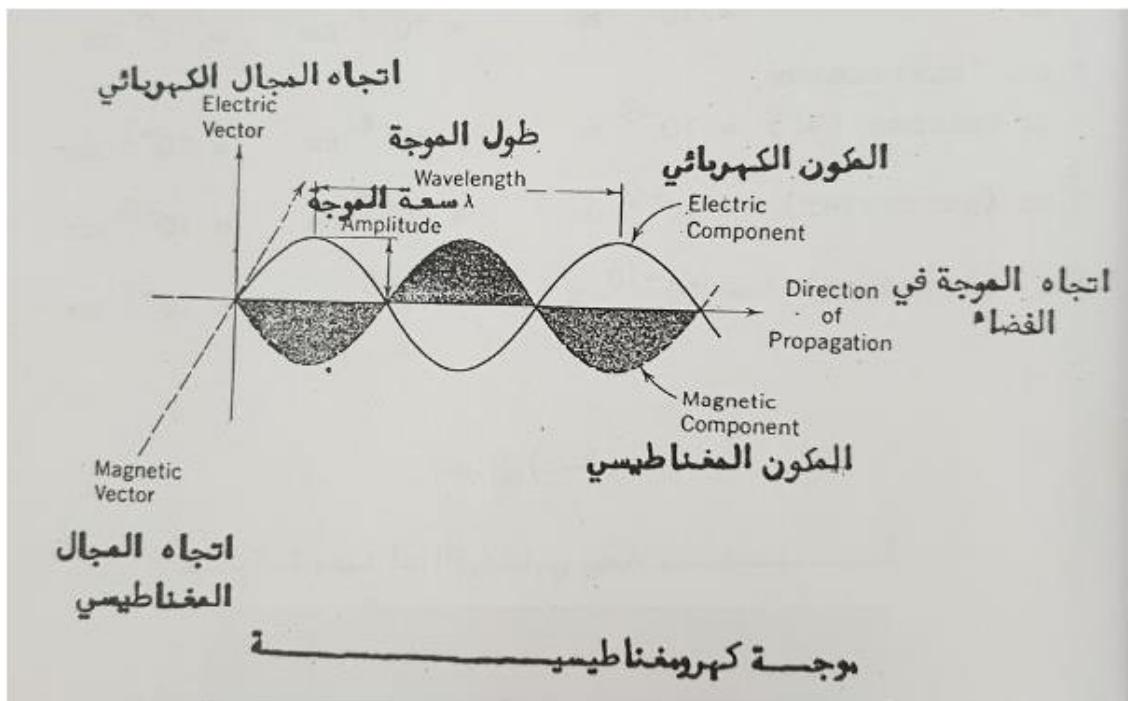
## الفصل الثاني

### الإشعاع الكهرومغناطيسي وتأثيره مع المادة

الإشعاع الكهرومغناطيسي: هو نوع من أنواع الطاقة التي تنتقل في الفراغ بسرعة فائقة ويتخذ أشكالاً متعددة مثل الحرارة والضوء والأشعة فوق البنفسجية والأشعة الكهرومغناطيسي أحياناً له خواص موجية وأحياناً خواص دقائقية.

#### (أ) الخصائص الموجية (Wave Properties)

\* افترض كل من هايجين (Huygen) وماكسويل (Maxwell) على انفراد ان الإشعاع ينتشر على هيئة موجات مركزها مصدر الاشاعه، وانها تسير في جميع الاتجاهات بسرعة تبلغ  $(2.9979 \times 10^8)$  م/ثانية) خلال الفراغ وتحتفل هذه السرعة اختلافاً بسيطاً خلال الماء، وان موجة الإشعاع مركبة كهربائية و أخرى مغناطيسية والمركيتان تتنبdeان في مستويين متsequدين وعموديتان على اتجاه تولد الإشعاع كاً موضع في الشكل أدناه . وعليه فان انتقال الإشعاع على هيئة موجات يتضمن كلً من القوى الكهربائية والمغناطيسية ما ادى الى تسمية الإشعاع - بالأشعاع الكهرومغناطيسي. ان الركيبة الكهربائية هي وحدتها القادره على التفاعل مع المادة . وتباعدها الطaque وبها في الاحوال الاعتيادية، لذلك فان المجال الكهربائي يوحده، هو المعنى بالسلكون الموجي، فايكون وصف موجة الإشعاع الكهرومغناطيسي بالحدى دلالاتها الآتية :



الطول الموجي: Wave length( $\lambda$ )

هو المسافة بين قمتين متتاليتين ووحدات الطول الموجي هي نفسها وحدات قياس الطول

Angstrom A<sup>0</sup>, Micrometer ( $\mu$ )

التردد: Frequency (v)

هو عدد الموجات التي تمر بنقطة ثابتة في مدى ثانية واحدة وحداتها الهرتز (Hz) معناه عدد الدورات

في الثانية (cycles/sec)

## وحدات قياس الطول الموجي وعلاقتها ببعضها

1 cm	$= 10^{-2} \text{ m}$	$= 10^0 \text{ cm}$	$= 10 \text{ mm}$
1 mm	$= 10^{-3} \text{ m}$	$= 10^{-1} \text{ cm}$	$= 10^0 \text{ mm}$
1 $\mu$ m (micrometer) or (micron ( $\mu$ ))	$= 10^{-6} \text{ m}$	$= 10^{-4} \text{ cm}$	$= 10^{-3} \text{ mm}$
1 nm (nanometer)	$= 10^{-9} \text{ m}$	$= 10^{-7} \text{ cm}$	$= 10^{-6} \text{ mm}$
1 $\text{\AA}^{\circ}$ (Angstrom)	$= 10^{-10} \text{ m}$	$= 10^{-8} \text{ cm}$	$= 10^{-7} \text{ mm}$

## وحدات قياس التردد

Cycle per Sec	cps	
Hertz	Hz	$1 \text{ Hz} = 1 \text{ cps}$
Megahertz	MHz	$1 \text{ MHz} = 10^6 \text{ cps}$

يعبر عن الطاقة ايضا بوحدات

$$1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ joules. J}$$

$$1 \text{ electron-volt} = 1.6021773310^{-19} \text{ joule}$$

وحدات التردد هي الميرتز Hertz (Hz)، والميرتز يساوي دورات في الثانية (Cycles per seconds)، كما يقاس بالفرنيل، حيث ان (1 Fresnel)  $10^{12} \text{ Hz}$ . ان الطول الموجي والتردد يرتبطان مع سرعة الشعاع بالعلاقة الآتية:

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

\* حيث ان ( $\nu$ ) يمثل سرعة الاشعاع في الفراغ و ( $\lambda$ ) يمثل معامل انكسار الوسط الذي يمر خلاله الاشعاع. ان التردد لأشعاع معين هو قيمة ثابتة، لا تتغير بالوسط، وان التغير هو سرعة موجة الاشعاع وطولها من وسط الى وسط آخر.

العدد الموجي Wave number ( $\bar{n}$ ): وهو عدد الموجات في الستنتر الواحد ويعبر عنه بالعلاقة:

$$\bar{n} = \frac{1}{\lambda} = \frac{c}{\nu}$$

وبذلك فان وحدة قياس ( $\bar{n}$ ) هي ( $\text{م}^{-1}$ ) أو  $\text{cm}^{-1}$  والتي تسمى في بعض الاحيان كايزر (Kaiser). في كثير من الاحوال يكون اكثر ملائمة استخدام هذه الوحدة لأنها تتناسب مباشرة مع الطاقة.  
س/ اشتق العلاقة العدد مع الطول الموجي.

قوية الاشعة Power (P): تعبير عن طاقة الاشعاع الذي يصل الى مساحة معينة خلال ثانية واحدة. ويستعمل احياناً مراوف هذا المصطلح هو شدة الاشعة (I)، وتنسب هاتان الكيتان الى مربع سعة الموجة Amplitude.

\* وفي ضوء الخصائص الموجية للاشعاع امكن تفسير كثير من الظواهر كالتدخل والحيود والانكسار والانعكاس التي يظهرها الضوء.

(ب) **الخصائص الجسيمية (الدقائقية) (Particle Properties)** :

لا يتطلب فهم تفاعل الاشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة تصور الاشعاع وكأنه من جسيمات او حزم متقدمة تدعى الفوتونات (Photons) او الكمات (Quanta) لها طاقات محددة مكتنمة وتنقل في الفراغ بسرعة الضوء، ان هذا التصور هو ما اعتمدته أينشتاين لتفسير الظاهرة الكهرومغناطيسية.

ان هذه الخصائص المزدوجة للأشعاع كجودات وكجسيمات هي ليست متبادلة في الحقيقة وبالرغم من التباعد الملحوظ بين الفكرة الموجية والجسيمية عن الاشعاع الكهرومغناطيسي فان هناك ضرورة ملموسة لادخال فكرة الجسيم - الموجة البهمة لشرح تصرف كل من الالكترون وطبيعة الاشعاع الكهرومغناطيسي.

**طاقة الاشعاع الكهرومغناطيسي :**

لقد عالجت النظرية الكوانتومية (Quantum Theory) موضوع التفاعل بين طاقة الاشعاع والمادة في تفسير ظاهرة التأثير الكهرومغناطيسي او انبعاث خطوط الطيف، وعبر بلانك (Planck) عن طاقة الفوتون بمعادله المعروفة:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

حيث ان  $E$  طاقة الفوتون بوحدات الطاقة و  $(\nu)$  هو تردد الاشعاع الكهرومغناطيسي بالميرتز (Hz) و  $h$  هو ثابت بلانك Planck's constant ويساوي  $6.6256 \times 10^{-34} \text{ J.sec}$  او  $6.6256 \times 10^{-27} \text{ erg.sec}$  (طول موجي قصير) طاقت اعلى من الفوتون الذي له تردد واطئ (طول موجي طويل)، وكثال فان فوتونات الاشعة السينية ( $\lambda = 10^{-8} \text{ cm}$ ) لها طاقة تفوق طاقة الفوتونات النابعة من سلك التنكستن الساخن ( $\lambda = 10^{-4} \text{ cm}$ ) بحوالي 10,000 مرة. ان شدة الحزمة تتناسب مع عدد الفوتونات وتكون غير معددة على طاقة كل فوتون.

غالباً ما يعبر عن الطاقة بوحدات أخرى غير وحدة الأرک، مثل وحدة الجول (Joule)، والالكترون فولت (eV) وهي وحدة تستخدم عادةً للتعبير عن طاقة الاشعة السينية وما فوق البنفسجية ويعتبر الالكترون - فولت الواحد الطاقة المكتسبة من قبل الالكترون عندما يكون خلال جهد مقداره فولت واحد. وان كل  $1.6020 \times 10^{-19}$  جول = الكترون فولت واحد. اما التعبير عن الطاقة لكل مول يتطلب ضرب القيمة العددية للطاقة بعده فوكادرو من الفوتونات  $6.023 \times 10^{23}$ .

### التأثير الكهروضوئي The Photoelectric Effect

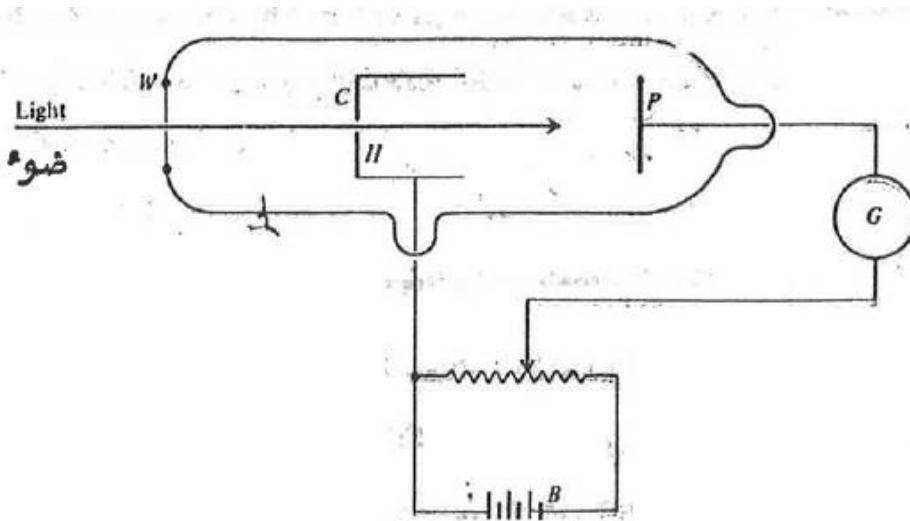
لقد ذكرنا في معرض مناقشة خصائص الاشعاع الكهرومغناطيسي ان التأثير الكهروضوئي هو احدى ظواهر الاشعاع (الضوء) التي تطلب تفسيرها وضع تصور لوصف سلوك الاشعاع الكهرومغناطيسي. فما هي هذه الظاهرة؟ يقصد بظاهرة التأثير الكهروضوئي انبعاث الالكترونات من سطوح بعض المعادن الحساسة عند ملامسة اشعاع له الطاقة الكافية لتحريرها، كانبعاث

الإلكترونات من سطوح بعض الفلزات القلوية عند سقوط أشعاع من المنطقة المرئية أو ما تحت البنفسجية عليها. ولقد وجد أن طاقة الإلكترونات المنبعثة ( $E$ ) ترتبط بتردد الأشعة الساقطة بحسب المعادلة:

$$E = h\nu - W$$

حيث أن  $W$  هي دالة الشغل (Work function)، وهي الشغل (الطاقة) اللازم لتحرير الإلكترون من المعدن إلى الفراغ، وهذا مقدار ثمين ومحظوظ بالمعدن ذاته. فل الفلزات القلوية مثلاً دالة شغل واطئة ولذلك تكفي الأشعة المرئية لتحرير الإلكترونات من سطحها. أما الفلزات الثقيلة كالكادميوم فلها دالة شغل عالية وتطلب سقوط أشعاع ذي طاقة عالية كالأشعة فوق البنفسجية لظهور التأثير الكهروضوئي.

يبين الشكل أدناه مخطط جهاز يمكن بواسطته دراسة ظاهرة التأثير الكهروضوئي:



جهاز دراسة ظاهرة التأثير الكهروضوئي

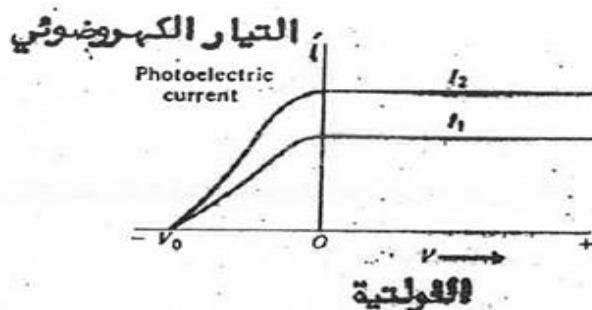
## تجربة العالم ثومسن

أنوب زجاجي فيه نافذة من الكوارتز  $W$  ، كما ويحتوي في داخله على اسطوانة جوفاء  $C$  فإن الضوء الداخل من النافذة يسقط على الصفيحة  $P$  (سطح المعدن المراد اختباره) وترجع الالكترونات من  $P$  إلى  $C$  حيث تعمل الاسطوانة  $C$  على جمع الالكترونات المنبعثة من الصفيحة  $P$  وأن الالكترونات المنبعثة (التيار) يمكن قياسها بواسطة جهاز  $(G)$  كلفانومتر وجهاز الفولط متر لقياس الفولتية.

- إذا كانت دالة الشغل  $(W^0)$  للصفيحة  $(P)$  واطئة تكون كمية الالكترونات الخارجة كثيرة وإذا كانت دالة الشغل  $(W^0)$  للصفيحة عالية تكون كمية الالكترونات الخارجة من  $P$  إلى  $C$  قليلة .
- الانشاع الكهرومغناطيسي الناتج من العملية يتوقف على:  
اولا: شدة الاشاعه الساقط  
ثانيا: تردد الاشاعه الساقط

### (١) شدة الاشاعه الساقط :

عندما يسقط اشاعه احادي اللون طول موجته  $(\lambda)$  وشدته  $(I)$  على السطح  $(P)$  فان الالكترونات تبعثر من السطح لتعت تأثير المجال الكهربائي الموجود بين الصفيحة  $(P)$  والاسطوانة الجامدة  $(C)$  المبينة في الشكل السابق ، والذي يبين بأن التحكم في هذا المجال وتغييره يتم بايصال الدائرة الكهربائية الى مقاومة متغيرة ، وبذلك يتغير فرق الجهد بين  $(C)$  و  $(P)$  . ان رسم العلاقة بين الشيار الكهروضوئي وفرق الجهد الكهربائي بين  $(C)$  و  $(P)$  المبين في الشكل (٣-٢) يوضح ان قيمة التيار  $(I)$  تبقى ثابته بجميع قيم فرق الجهد  $(V)$  الموجب . اما اذا اصبحت  $(C)$  سالبة نسبه الى  $(P)$  فان التيار يتناقص بسرعة حتى يصبح صفراء حينما تكون قيمة فرق الجهد الكهربائي مثل  $(V_0)$  .



الشكل يوضح التأثير الكهروضوئي الناتج من حزمة شعاعية احادية اللون بشدتين مختلفتين هما

$I_1$  ،  $I_2$

ومع ازدياد شدة حزمة الاشعاع ذي الطول الموجي (λ) من 1 إلى 2، يزداد التيار الكهروضوئي بنفس النسبة لمجموع قيم (V) الموجية. وعندما تصبح قيم (V) سالبة يتناقص التيار حتى يبلغ الصفر عندما يبلغ فرق الجهد قيمة (V₀). ويسمى فرق الجهد هذا بجهد الإيقاف (Stopping potential) لذلـك الاشعاع ذي الطول الموجي (λ) وتتغير قيمة (V₀) لنفس المعدن عندما يتغير الطول الموجي للأشعاع النابع عليه. ونحصل من هذه التجربة على نتائجتين مهمتين:

1. قيمة التيار الأعظم يتاسب طردياً مع شدة الاشعاع الساقط (I).
2. جهد الإيقاف ( $V_0$ ) لا يتوقف على شدة الاشعاع الساقط بل يعتمد على الفولتية السالبة.

**جهد الإيقاف:** وهو الجهد الذي تصل فيه أعلى الإلكترونات طاقة إلى الصفيحة (C) حيث عندما تصبح قيمة الفولتية السالبة (V) يتناقص قيمة التيار حتى تبلغ قيمة (Zero) وعندما تصل إلى جهد الإيقاف.

#### التأثير الكهروضوئي:

فسـر كل من اشتـابـين وبـلـانـك اـبـنـاعـ الـإـلـكـتـرـوـنـاتـ منـ سـطـوحـ المـعـدـنـ بـعـدـ سـقـوـطـ الـأـشـعـاعـ عـلـىـ سـطـحـ المـعـدـنـ. يـحـدـثـ اـبـنـاعـ الـإـلـكـتـرـوـنـاتـ مـنـ سـطـحـ المـعـدـنـ عـنـدـمـاـ تـكـوـنـ طـاقـةـ الـأـشـعـاعـ أـكـبـرـ مـنـ طـاقـةـ الـمـعـدـنـ (تـتـغـلـبـ عـلـىـ طـاقـةـ الـمـعـدـنـ). ولـكـ مـعـدـنـ دـالـةـ شـغـلـ work function يـرـمـزـ لـهـ بـالـرـمـزـ (W₀) وـهـيـ مـقـدـارـ الشـغـلـ الـلـازـمـ أوـ طـاقـةـ الـلـازـمـ لـتـحـرـيرـ الـإـلـكـتـرـوـنـاتـ مـنـ الـمـعـدـنـ إـلـىـ الـفـرـاغـ  $E = hV - W₀$  - سـطـوحـ الـمـعـدـنـ مـخـتـلـفـ مـنـهـاـ لـهـ دـالـةـ شـغـلـ عـالـيـةـ أـوـ وـاطـئـةـ (الـفـلـازـاتـ) لـهـ دـالـةـ شـغـلـ وـاطـئـةـ وـطـاقـةـ صـغـيرـةـ مـنـ الـأـشـعـاعـ تـؤـدـيـ إـلـىـ خـرـوجـ عـدـدـ مـنـ ( )

$$E = hV, \quad E = V₀e,$$

$$V₀ = \frac{1}{2} m V_{max}^2$$

$V₀$ : جهد الإيقاف

e: شحنة الإلكترون

m: كتلة الإلكترون

v: السرعة القصوى للإلكترون

## (2) تردد الإشعاع الساقط :

أ- طاقة الالكترونات الضوئية المنبعثة من سطح المعدن تتناسب طردياً مع تردد الإشعاع الساقط. الالكترونات لا تتبع من سطح المعدن إذا كان التردد واطئ جداً، أي كلما كان التردد عالي ينبعث عدد أكبر من الالكترونات من سطح المعدن وهذا يتوقف على دالة التشغيل ( $W^0$ ).

ب- أن الالكترونات لا يمكن أن تنطلق من سطوح المعادن مالم يكون للإشعاع الساقط تردد لا يقل عن حد ثابت يسمى التردد الحراري  $\nu_0$  : وهو التردد اللازم لقلع الالكترونات من سطح المعدن ويحرره دون اكسابه طاقة حرارية.

• لكي تكون هنالك طاقة حرارية تنطلق بها الالكترونات يجب أن تكون  $E > W^0$

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - W^0$$

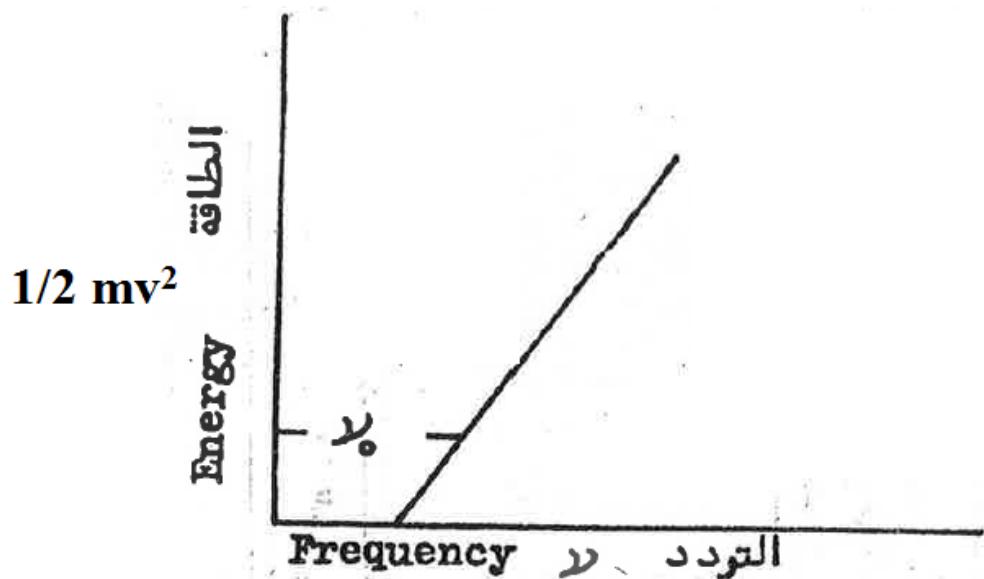
ولأن  $W^0$  تمثل طاقة الالكترون عند التردد الحراري

$$W^0 = h\nu_0$$

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - h\nu_0$$

$$\frac{1}{2}mv^2 = \text{constant} (\nu - \nu_0)$$

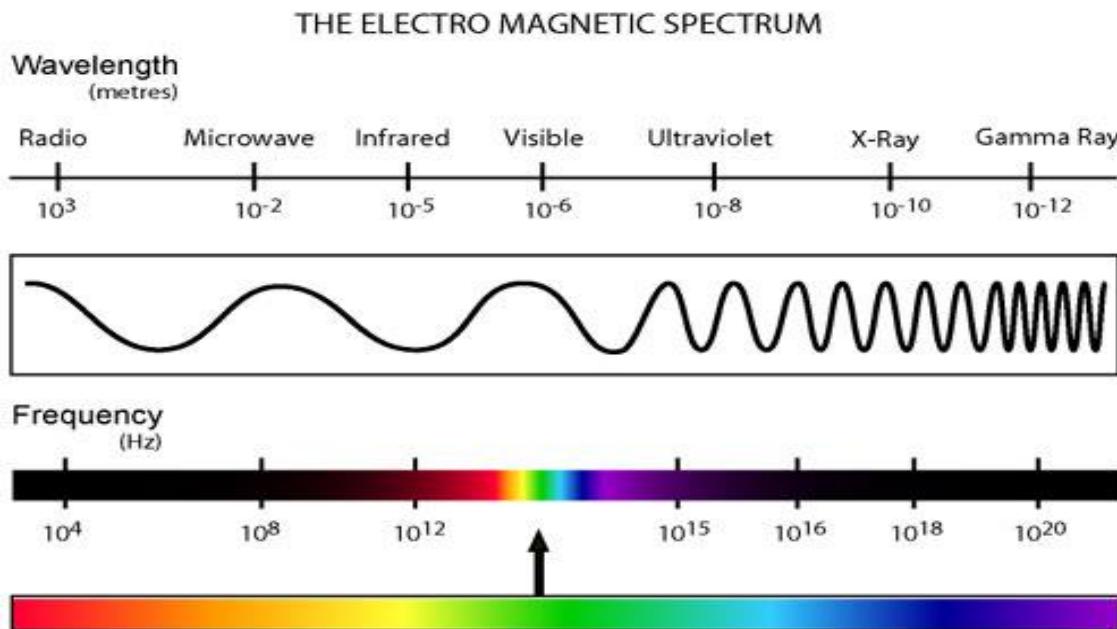
وقد استطاع ميلينكان وبتجارب دقيقة من رسم العلاقة بين الطاقة المركبة او  $V_0$  مع التردد ( لا ) لأشعاع احتجادي اللون ساقط على سطح حساس معين وحصل على خط مستقيم كما في الشكل أدناه قيمة الميل له تمثل الثابت ( h ) الذي هو ثابت بلانك ووُجِدَ أَنَّه يساوي  $6.55 \times 10^{-27}$  erg.s، وقد أظهرت هذه القيمة تطابقاً مع القيمة التي حصل عليها من قياسات أخرى في حينه علماً أن أحدث قيمة ثابت بلانك تساوي  $(6.6256 \times 10^{-27}$  erg.s).



تغير الطاقة التصوّي لالكترونات مع تغير تردد الاشعاع الساقط.

### الطيف الكهرومغناطيسي:

يشمل جميع أنواع الإشعاع ابتداءً من الأشعة الكونية (تمتلك طاقة عالية) إلى أشعة التيار المتناوب وهي الأشعة الراديوية (تمتلك طاقة واطئة) وكما في الشكل أدناه حيث يوضح مناطق الطيف الكهرومغناطيسي:



### تفاعل الإشعاع مع المادة:

عند سقوط أشعة كهرومغناطيسية على مادة فإن المركبة الكهربائية هي المسؤولة عن تفاعل الإشعاع مع سطح المادة يحصل امتصاص للإشعاع أو انبعاث للإشعاع أو تشتت والانكسار أو الانعكاس او ان يعني الإشعاع من تبدلات في اتجاهه او استقطابيته وسيتم في الفقرات التالية مناقشة اهم انواع تفاعلات الإشعاع مع المادة.

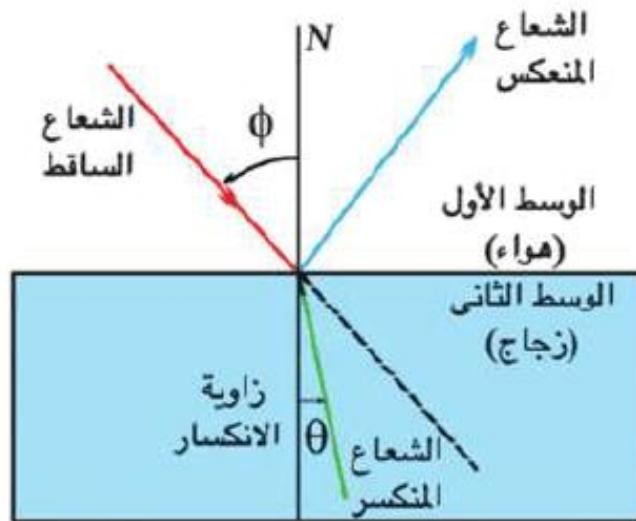
اجهزه ما فوق البنفسجية وتحت الحمراء وجهاز الامتصاص الذري كلها تعمل على امتصاص الاشعة. أن المجال الكهربائي هو المسؤول عن تفاعل الإشعاع مع السطح.

### ظاهرة الانكسار- معامل الانكسار والتشتت

#### (Refractive index and Dispersion)

عند مرور حزمة ضوئية من وسط مادي إلى وسط آخر ذي كثافة مختلفة فإنها تعاني تغير في اتجاهها عند السطح الفاصل بين الوسطين وتدعى هذه الظاهرة بالانكسار.

وإن هذا التغير في اتجاه الحزمة سببه تداخل المجال الكهربائي للإشعاع مع الالكترونات في ذلك الوسط مما ينتج عنه نقص في سرعة الموجة ولا يسبب النقص في سرعة الموجة اي تغير في طاقة الإشعاع لبقاء قيمة التردد ثابتة. لاحظ الشكل في الأسفل:



## انعكاس وانكسار الضوء

- أن معامل انكسار الوسط هو قياس للتأثير المتبادل بين الاشعة والوسط ويعبر عنه بالعلاقة التالية:

$$\eta = \frac{V_{vac}}{V_{med}}$$

حيث أن:

$\eta$ : معامل الانكسار

$V_{vac}$ : سرعة الاشعة في الفراغ

$V_{med}$ : سرعة الاشعة في الوسط

وبما أن معامل انكسار الهواء قريب جداً من الواحد ( $\eta = 1.0027$ ) فيمكن كتابة المعادلة السابقة كما يلي:

$$\eta = \frac{V_{air}}{V_{med}}$$

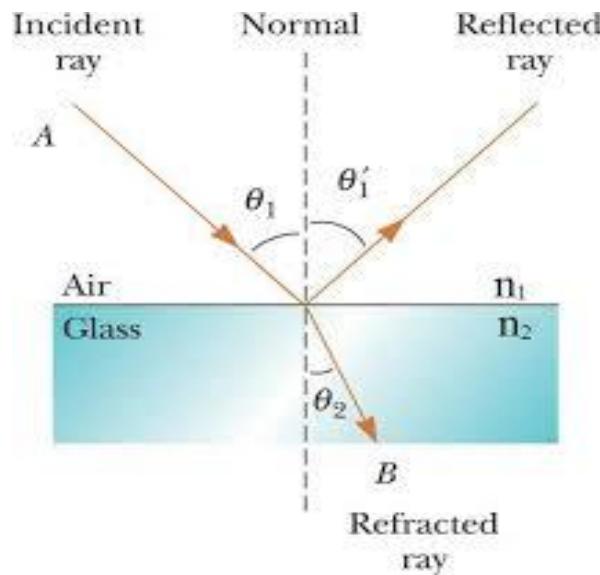
بعض قيم معامل الانكسار في مختلف الاوساط:

Vacuum  $n=1$ , Air  $n=1.0003$ , Water  $n=1.33$ , Glass  $n=1.46, 1.52, 1.58$ , Diamond  $n=2.42$

**Example:** Calculate the speed of light in diamond.

$$\eta = \frac{V_{\text{air}}}{V_{\text{diamond}}} ; \quad V_{\text{diamond}} = \frac{V_{\text{air}}}{\eta} ;$$

$$V_{\text{diamond}} = \frac{3 \times 10^8 \text{ m/s}}{2.42} = 1.24 \times 10^8 \text{ m/s}$$



يُبيّن الشكل أعلاه عملية انكسار الضوء عند مروره من وسط أقل كثافة (الهواء) إلى وسط أكثر كثافة (الزجاج). تُسمى الزاوية المحسورة بين مسار القطاع في الوسط الأول والعمود النازل على السطح الفاصل بزاوية السقوط ( $\theta_2$ ). أما الزاوية التي تناهُرها في الوسط الثاني فتُسمى بزاوية الانحراف ( $\theta_1$ ). وبحسابات هندسية فإن سرعة الأشعاع سوف تتناسب طردياً مع ( $\sin \theta_1$ ) و( $\sin \theta_2$ ) في كل من الوسطين على التوالي، وعليه فإن معامل الانكسار يساوي نسبة بين الجيدين أيضاً:

$$\eta = \frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2}$$

حيث ان:

$\theta_1$ : زاوية السقوط

$\theta_2$ : زاوية الانحراف

يرمز لمعامل الانكسار بالرمز ( $\eta$ )

- تعطى المعادلة الآتية المعروفة بقانون سينل (Snell's Law) العلاقة بين معامل الانكسار في اي وسطين لايشترط ان يكون احدهما الهواء او الفراغ

$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{n_2}{n_1}$$

$\eta_1$  : معامل انكسار الوسط الاول

$\eta_2$  : معامل انكسار الوسط الثاني

$v_1$  : سرعة الشعاع في الوسط الاول

$v_2$  : سرعة الشعاع في الوسط الثاني

تكون قيمة معامل الانكسار اكبر من الواحد الصحيح اذا كانت زاوية سقوطه تقع في وسط اقل كثافة ما هو للغوسط المراد قياس معامل انكساره، اذ ان الاشعاع في الوسط الاكثر كثافة سوف ينحرف اقرب الى العمود النازل على السطح الذي يفصل بين الوسطين. واذا صع العكس فسوف تكون قيمة معامل الانكسار اقل من الواحد الصحيح. وعلى اي حال فالشائع دائما ان القيمة هي اكبر من الواحد الصحيح لأن الحزمة الاشعاعية تسير من الهواء الى وسط اكثر كثافة. وتتراوح قيم معامل الانكسار للمواد العضوية السائلة بين (1.08-1.2) وللعضوية الصلبة (1.3-2.05) تقريرا. والجدول (2.2) يبين قيم معاملات الانكسار لبعض

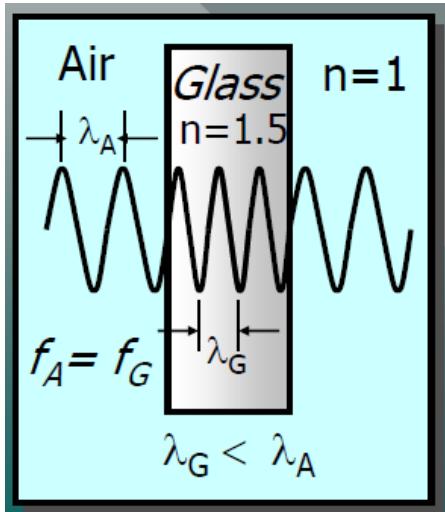
#### المواد الكيميائية المهمة:

الجدول (2.2): معاملات الانكسار لبعض المواد الشائعة المهمة

المادة	$n_D^{20}$	المادة	$n_D^{20}$
ميثانول	1.3288	هكسان اعتيادي	1.3749
ماء	1.3328	هكسان حلقي	1.4266
اميتون	1.3588	تولين	1.4929
ايتانول	1.3590	بنزين	1.4979
حامض الخل	1.3698	بردين	1.5095
اسيتات الايثيل	1.3701	انيلين	1.5863

لقد جرت العادة عند قياس معامل الانكسار على ذكر درجة الحرارة والتردد. وتم القياسات عادة عند درجة (20°C) وباستعمال شعاع خط الصوديوم D-(D-Sodium line) ولذلك اصبح  $20^{\circ}\text{C}$  هو رمز معامل الانكسار المتفق عليه ويقصد منه ان قيمة  $20^{\circ}\text{C}$  قيست في 20°C وباستخدام خط مصباح الصوديوم - ذي الطول الموجي (589.3nm).

Wavelength and Refraction: The energy of light is determined by the frequency of the EM waves, which **remains constant** as light passes into and out of a medium:



$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$$

ويكون كتابة قانون سنيل بالصيغة التالية

*Snell's Law:*

$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$$

Refraction is affected by the index of refraction, the velocity, and the wavelength. In general:

All the ratios are equal. It is helpful to recognize that only the index *n* differs in the ratio order.

▪ يعتمد معامل الانكسار على درجة الحرارة والضغط وتردد الاشعة

تتغير قيمة معامل الانكسار بتغير الضغط ودرجات الحرارة، ويفسر هذا بسبب من التغير في عدد الجزيئات التي تتعرض طريق الأشعة، وهذا ما تطلب ايجاد قيمة لمعامل الانكسار لاتتغير بتغير هذين المتغيرين عرفت بالانكسار النوعي (Specific refraction). لقد اوضح لورنتز ولوتنز (Lorentz and Lorenz) استنادا للطبيعة الكهرومغناطيسية للأشعاع بأن الانكسار النوعي لمادة يرتبط مع معامل انكسارها بالعلاقة الرياضية الآتية (معادلة 12.2) والتي سميت بأسميهما:

$$r_D = \frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}$$

حيث ان  $\rho$  هي الكثافة و  $\eta$  هو الانكسار النوعي. اما نتاج حاصل ضرب الانكسار النوعي لمادة في وزنها الجزيئي فيعرف بالانكسار المولي (Molar refraction)  $Mr_D$  وتمثل قيمته تقريرا حاصل جمع الانكسار للذرات (Atomic refractions) والمجاميع المكونة للجزيئه. ومن الضروري التأكيد على ان الانكسار المولي خاصية جزيئية فيزيائية مستقلة عن التغير في درجة الحرارة والضغط في حالتي السائل والغاز وهو خاصية تكوين واضافة للجزيئه.

▪ وحدات الانكسار النوعي :  $\text{cm}^3/\text{g}$

الانكسار المولي (الجزيئي)  $Mr_D = \text{انكسار النوعي} \times \text{الوزن الجزيئي} (M.wt)$

$$Mr_D = \frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} \cdot \frac{M.wt}{\rho}$$

▪ وحدات الانكسار المولي :  $\text{cm}^3/\text{Mol}$

استخدامات معامل الانكسار:

- 1- تشخيص المواد
- 2- معرفة مقاومة المواد
- 3- تقدير الوزن الجزيئي
- 4- معرفة نسب مكونات مزيج متجانس من مادة معلومة.

مثال/ اذا كان معامل انكسار الاسيتون ( $\eta_D^{20}$ ) يساوي 1.3591 وكتافته  $0.791 \text{ غ/سم}^3$  عند هذه الدرجة. فما الانكسار المولي للاسيتون اذا كان وزنه الجزيئي 58.08 وهل ان هذه القيمة هي خاصية تكوينية وأضافية؟.

// الحل

$$M_{RD} = \frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} \cdot \frac{M \cdot \text{wt}}{\rho}$$

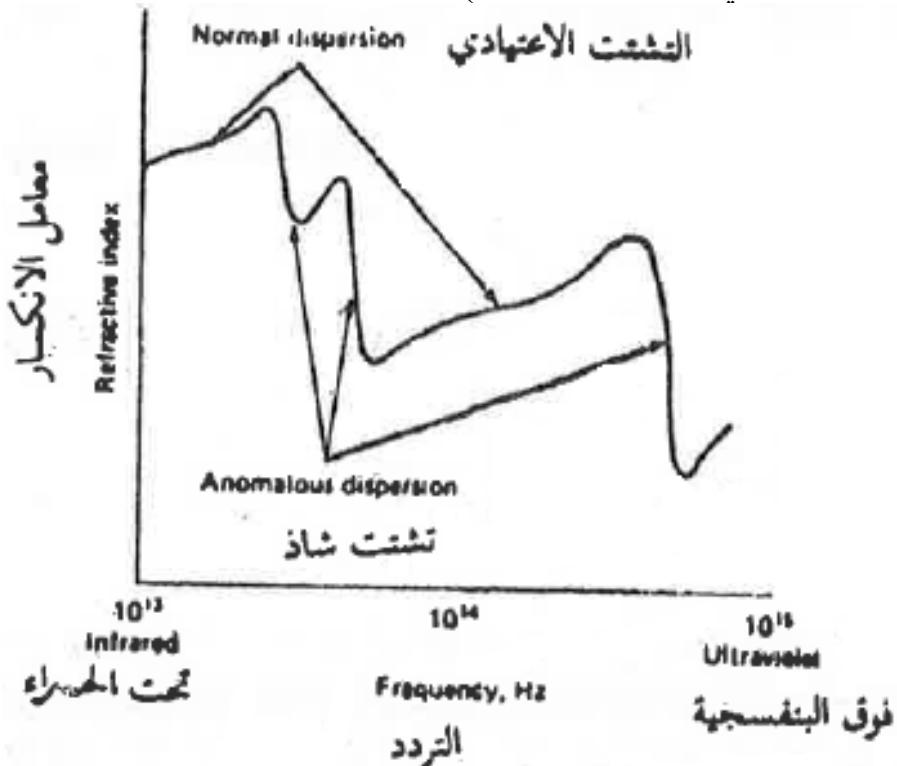
$$= \frac{[(1.3591)^2 - 1]}{[(1.3591)^2 + 2]} \times \frac{58.08}{0.791}$$

$$= 16.17 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

## التشتت :Dispersion

لقد ذكرنا ان معامل الانكسار وسرعة الاشعة في اي وسط (اعدا الفراغ) يتغيران بتغير درجة الحرارة وتتردد الاشعة، وهذا يعني ان الضوء ذي الترددات المختلفة ينكسر بزوايا مختلفة. ويطلق على تغير معامل الانكسار بتغير الطول الموجي (او التردد) بالتشتت (أو التقزح) Dispersion واحيانا بالتشتت الانكساري Refractive dispersion الذي يمكن وصفه بالمنحنى المبين في الشكل ادناه

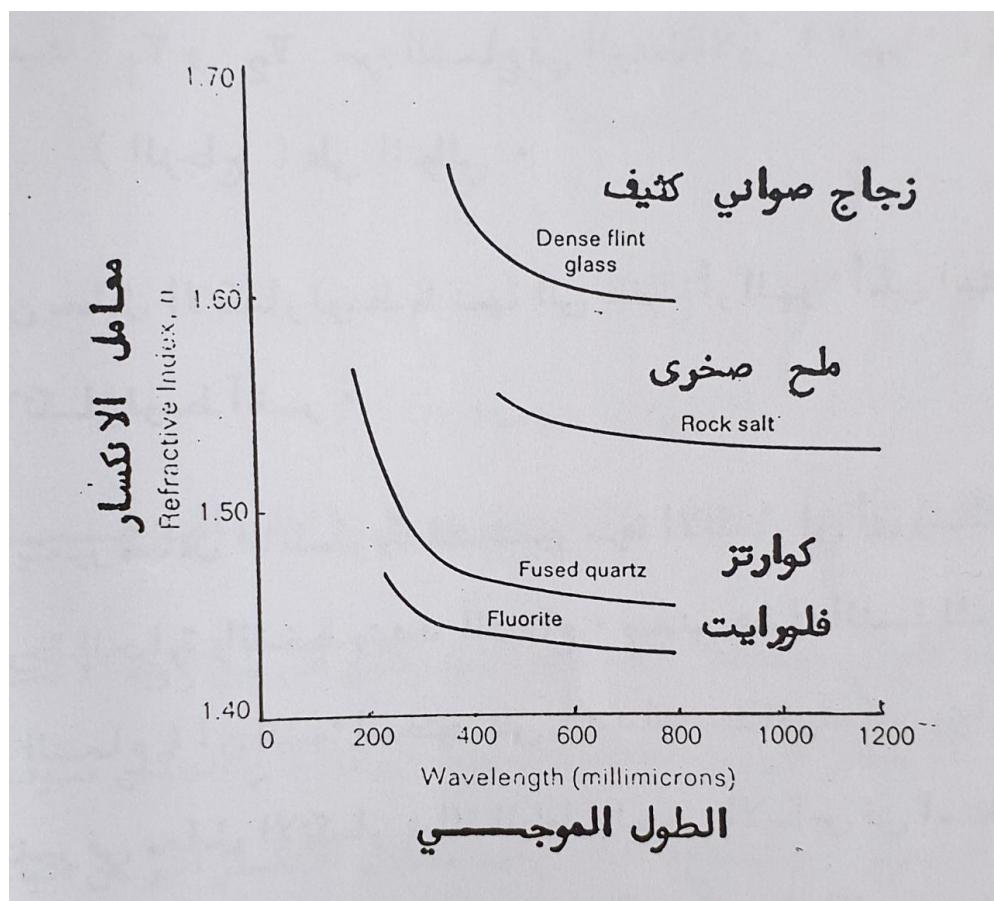
ويعرف التشتت النوعي على انه هو الفصل الزاوي للأطوال الموجية المكونة لحزمة الاشعة. وتعتبر هذه الظاهرة اساس عمل الاجزاء البصرية المستخدمة لصناعة النظارات (اساس عمل زجاج العوينات يعتمد على ظاهري التشتت و الانعكاس).



الشكل يوضح المنحنى النموذجي للتشتت

يتضح من الشكل اعلاه ان العلاقة بين معامل الانكسار والتردد ليست بسيطة، وقع ذلك فان الرسم البياني للتشتت يظهر نوعين من المناطق. ففي منطقة التشتت الاعتيادي يزداد معامل الانكسار تدريجيا مع الزيادة في التردد (او النقصان في الطول الموجي). اما مناطق التشتت الشاذ فهي العائدة للتترددات التي يحصل عندها تغير حاد في معامل الانكسار، وفي ترددات هذا النوع من التشتت سوق يحدث انتقال دائم للطاقة من الاشعة الى المادة ويلاحظ امتصاص الاشعاع.

- أن منحنيات التشتت الخاصة بالمواد والمبين بعضها في الشكل أدناه مهم في اختيار المواد المكونة لاجزاء البصرية في الاجهزه.



يتبيّن من الشكل أن هناك قيمة للطول الموجي لكل مادة يظهر فيها ارتفاع حاد في معامل الانكسار ترتفع عند قابلية المادة لامتصاص الاشعاع، كما يلاحظ انخفاض قيم معامل الانكسار عند الاطوال الموجية العالية، وبتعبير آخر تكبير زوايا الانكسار عند الاطوال الموجية القصيرة. وعموماً من الممكن القول بأن التغير في معامل الانكسار للمواد الصلبة مع الطول الموجي يكون على اصغره في مناطق النفاد العالية وعلى اعظمه قرب مناطق الامتصاص. وتكون اهمية هذه الحقيقة في اختيار الاجزاء البصرية للاجهزة كالعدسات والمواشير. مثلاً، يفضل استخدام الزجاج في المنطقة المرئية لكنه يمتص بقعة عند الطول الموجي (350nm) أو دونه مما يجعله غير صالح للاستخدام في منطقة فوق البنفسجية ولذلك يفضل عليه استخدام الكوارتز عند هذه المنطقة او دونها.

س/ لماذا لا يستخدم الزجاج بالمنطقة ما فوق البنفسجية؟

ج/ أن الزجاج صالح للاستعمال في المنطقة المرئية فقط وأن الزجاج يمتص بالمنطقة ما فوق البنفسجية لذلك نستعيض عنه بمادة الكوارتز.

يستفاد أحياناً من التشتت كصفة فيزيائية في تشخيص المواد عن طريق حساب قيمة عدد أبي (Abbe Number,  $N$ ) بوجوب المعادلة الآتية:

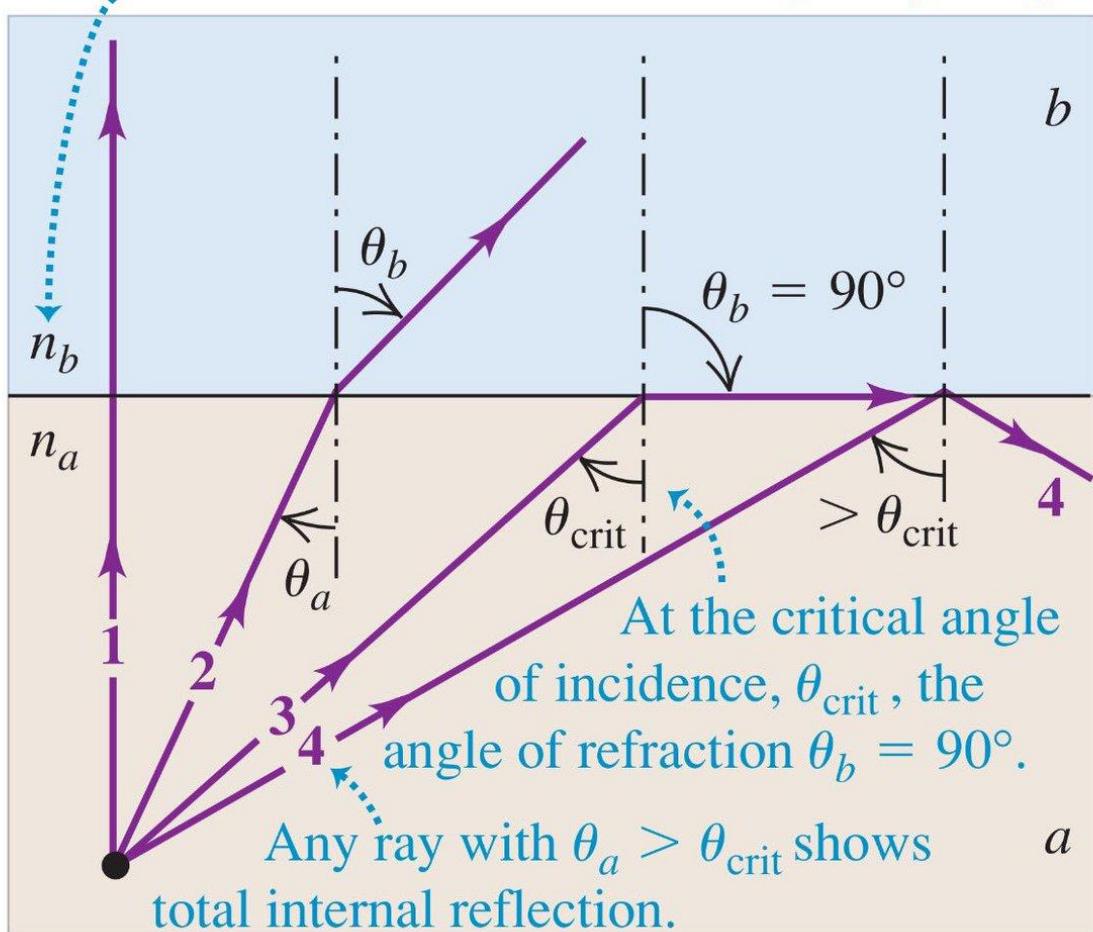
$$N = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$$

حيث تمثل  $n_F$  و  $n_C$  معاملات انكسار المادة عند خطي الميدروجين  $F$  و  $C$  ( $\lambda = 4861\text{A}^\circ$  و  $\lambda = 6563\text{A}^\circ$  على التوالي).

### انعكاس الأشعة :Reflection of Radiation

عند سقوط حزمة اشعاعية من وسط أعلى كثافة إلى وسط آخر أقل كثافة وحينما تبلغ قيمة زاوية الانكسار  $90^\circ$  فإن الحزمة الاشعاعية لن تمر من الوسط الأول الأكثر كثافة إلى الوسط الثاني الأقل كثافة ، وإنما سوف تسير في الوسط الأول إلى أن تبلغ السطح الفاصل بين الوسطين فتنكسر سائرة على طول هذا السطح مابين الوسطين وتسمى هذه الحزمة من الأشعة بالأشعة الحرجية (Critical Ray) و زاوية السقوط تعرف بالزاوية الحرجية (Critical angle)، ولا ينعكس الشعاع إلا إذا كانت زاوية السقوط أكبر من الزاوية الحرجية وكما مبين في الشكل أدناه:

Total internal reflection occurs only if  $n_b < n_a$ .

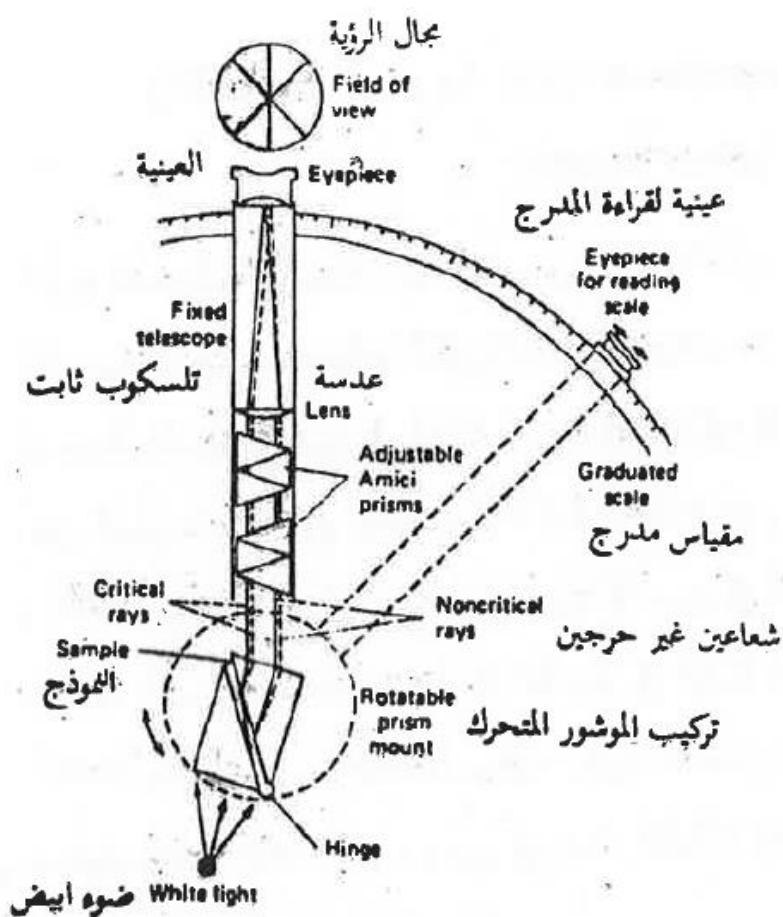


- يتوقف جزء الاشعة المنعكسة على الفرق بين معاملي الانكسار الوسطين. ويعبّر عن جزء الاشعة المنعكسة بالعلاقة التالية:

$$\frac{I_r}{I_0} = \frac{(\eta_2 - \eta_1)^2}{(\eta_2 + \eta_1)^2}$$

حيث إن:  
 $I_r$ : شدة الاشعة المنعكسة  
 $I_0$ : شدة الاشعة الساقطة  
 $\eta_1, \eta_2$ : معاملي الانكسار للوسطين

جهاز أبي لقياس معامل الانكسار:



### فكرة بسيطة لعمل جهاز آبي:

نضع عدة قطرات من النموذج بين المنشورين العلوي والسفلي حيث يرتكز المنشور العلوي على مسند يرتبط بذراع يسمح بدورانه بواسطة هذا الذراع الخاص ويجب تنظيف المنشور قبل وبعد وضع النموذج حيث ينعكس الضوء على المنشور السفلي ويصبح هذا السطح (سطح المنشور السفلي) مصدراً للعدد من الاشعاعات التي تمر خلال النموذج.

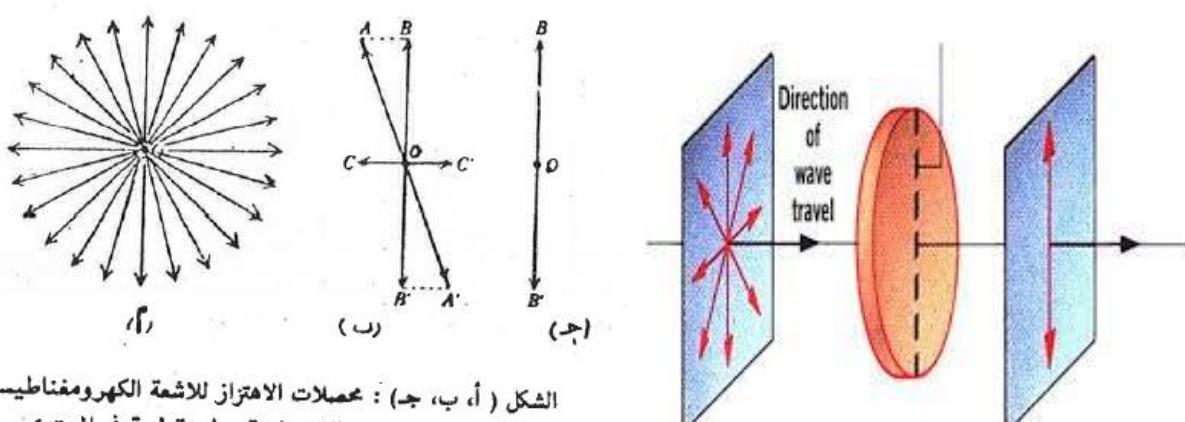
### استقطاب الضوء والفعالية البصرية

تعرف الاشعة التي تحدث تذبذباتها في مستوى واحد من هذه المستويات باسم الاشعة المستقطبة. ويطلق على المستوى الذي تحدث فيه هذه التذبذبات باسم مستوى التذبذب.

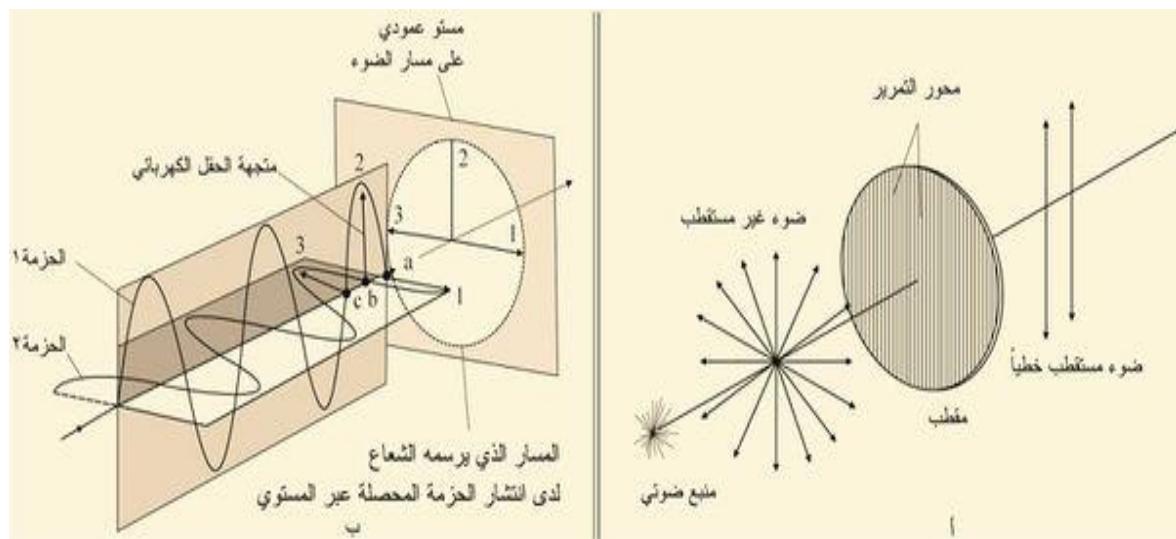
اما المستوى العمودي على مستوى التذبذب يسمى مستوى الاستقطاب.

المادة الفعالة بصرياً: هي تلك المادة التي تدور مستوى الضوء المستقطب الذي عندما يمر خلالها يخرج متذبذباً في مستوى مختلف. الشكل ادناه يوضح عملية استقطاب الاشعة.

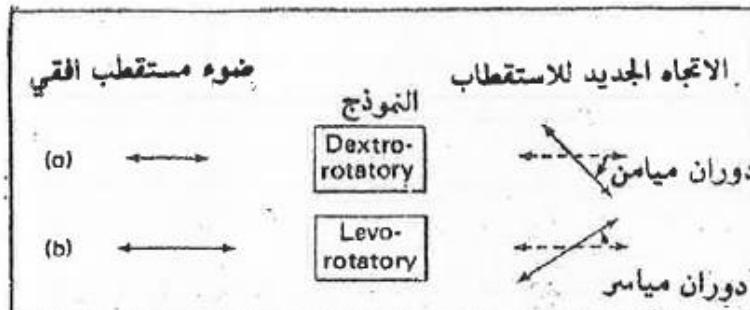
يمكن تصور حزمة الضوء الاعتيادية المبعثة من اتجاه مقابل لنا مكونة من حزمة موجات كهرومغناطيسية تتذبذب متوجهاتها الكهربائية باتجاهات عشوائية جميعها عمودية على اتجاه مسار الضوء كما مبين في الشكل (أ). ويمكن للتجهيز الكهربائي في اي واحد من المستويات كالذي يتذبذب بالاتجاه (AOA) ان يتحلل الى مركبتيه المتعامدين (COCl و BOB) في اتجاه حاور X و Z كما مبين في الشكل (ب). ان المادة المستقطبة (المستقطب Polarizer) لها الخاصية في ازالة احدى مركبات التذبذب مثلاً (COCl) والسماح بمرور (BOB)، وعليه يكون الاشاعر النافذ ذا تذبذب (اهتزاز) في مستوى واحد الشكل (ج) ويسمي في هذه الحالة اشعاعاً مستقطباً في المستوى المستقطب (Plane-Polarized).



الشكل (أ، ب، ج) : عمليات الاهتزاز للاشعة الكهرومغناطيسية الاعتيادية والمستقطبة في المستوى



ان للاستقطاب اهمية كبيرة في الكيمياء، وذلك لأن بعض البلورات والسوائل التي ليس لها مركز تمايز او مستوى تمايز (Asymmetric) بامكانها تدوير مستوى الضوء المستقطب الذي يمر فيها، حيث يعني دورانا اما الى اليمين (باتجاه حركة عقارب الساعة) ويدعى ميمان + (Dextrorotatory, +) واما الى اليسار ويدعى ميسار - (Levorotatory, -) كما يوضحه الشكل ادناه . تعرف هذه الظاهرة بالفعالية البصرية (Optical Activity) لل المادة.



مختلط يوضح تأثير علول فعال بصريا على اتجاه ضوء مستقطب مار خلاه

وتصنف المواد إلى صنفين:

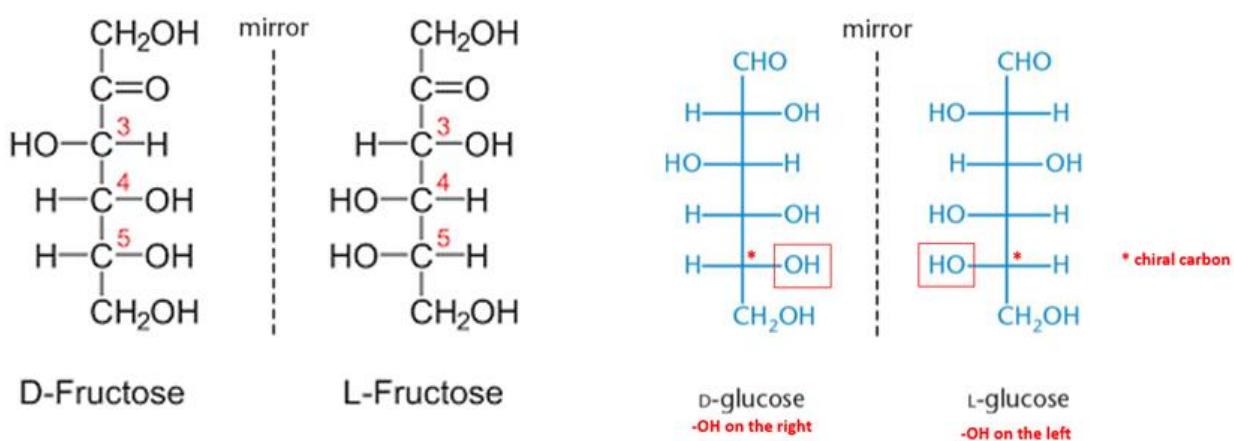
اولاً: المواد القادرة على تدوير أو تغير مستوى الاستقطاب وتسمى المواد الفعالة بصرياً  
Optically active substances

ثانياً: المواد التي ليس لها القابلية على تدوير مستوى الضوء المستقطب وتسمى المواد الغير فعالة بصرياً  
Optically inactive substances

▪ وتعتمد الفعالية البصرية على عاملين هما: 1. الشبكة البلورية 2. التركيب الجزيئي

(1) مركبات بلورية تفقد فعاليتها البصرية عندما تتحطم شبكتها بلورتها (Crystal lattice) بالاذابة او الانصهار او التحول الى غاز، ومن الامثلة التقليدية لهذا النوع من المركبات هو الكوارتز، ومن الامثلة الاخرى هي كلورات الصوديوم  $\text{NaClO}_3$  وبعض الرواسب التبلورة مثل  $\text{PbCl}_2$ .

(2) المركبات التي تعزى فعاليتها البصرية الى عدم التاثير في تركيبها الجزيئي (Molecular structure) والتي تحافظ على هذه الفعالية بغض النظر عن الحالة الفيزيائية للمركب، كأن تكون في محلول أو في الحالة الغازية. ان معظم هذه المركبات عضوية كتلك المذكورة في الشكل ادناه ان عدم التاثير سببه وجود ذرة كاربون تتصل باربع جماعي مختلفة يمكنها ان تنتظم بترتيبين احدهما صورة في المرآة للآخر أو كما لو أنها زوجان من القفازات اليدوية. والواقع قان موضوع التحليل بقياس الاستقطاب (Polarimetry) يختص بدراسة هذا النوع من المواد وهي كثيرة تصل الى الالاف في تعدادها.



**الدوران النوعي Specific Rotation:** وهو صفة خاصة للمادة الفعالة بصربيا ويعرف بأنه عدد الدرجات الملحوظة إذا كان طول الانبوب 1dm (1 دسم) وتركيز المادة  $1\text{g/cm}^3$  حيث يحسب عند درجة عند درجة حرارة وطول موجي معينين. ويمكن حساب الدوران النوعي من المعادلة التالية:

$$[\alpha]_{\lambda}^{t_0} = \frac{100\alpha}{LC}$$

حيث أن:

$\alpha$ : الدوران النوعي عند درجة حرارة  $t_0$  باستخدام اشعاع مستقطب بطول موجي مقداره  $\lambda$   
 $\alpha$ : زاوية الدوران  
 $L$ : طول المسافة التي يقطعها الاشعاع بالنموذج (دسم) نقسم على 10  
 $C$ : تركيز العينة في محلول بالغرامات لكل  $100\text{ cm}^3$

- وعندما يراد حساب قيمة الدوران النوعي لمادة ندية فقط نستبدل  $C$  بـ  $d$

$$[\alpha]_{\lambda}^{t_0} = \frac{100\alpha}{Ld}$$

حيث أن:

$d$ : الكثافة مقاسة بوحدات  $\text{g/cm}^3$

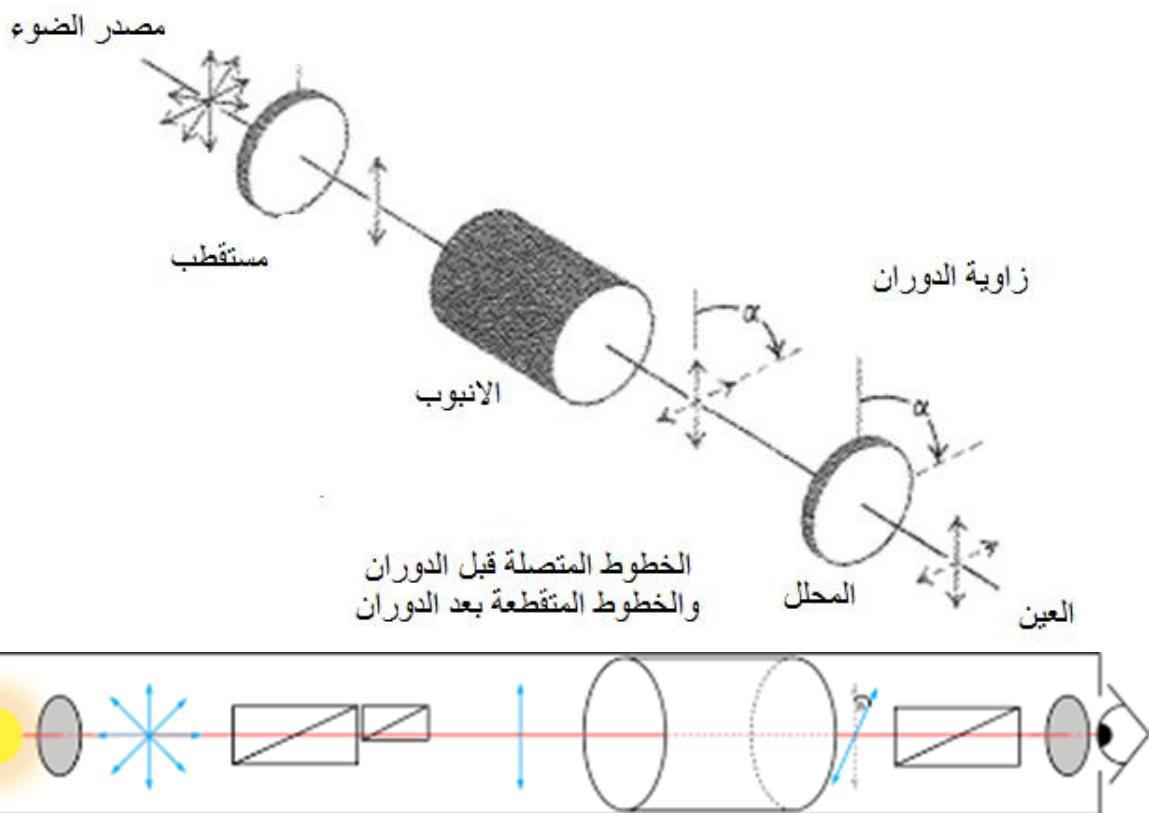
وهناك تعبيراً آخر يستخدم في هذا المجال وهو الدوران الجزيئي Molecular Rotation ويرمز له بالرمز  $[\alpha]_{\lambda}^{t_0} [M]$  ويعبر عنه بالعلاقة التالية:

$$[M]_{\lambda}^{t_0} = \frac{[\alpha]_{\lambda}^{t_0} \times M.\text{wt}}{100}$$

حيث أن  $M.\text{wt}$  الوزن الجزيئي للمادة الفعالة بصربيا

- أن الدوران النوعي يعتمد على:  
 درجة الحرارة والطول الموجي وطبيعة المادة المراد دراستها.
- اما زاوية الدوران تعتمد على:
  1. نوعية وتركيز الجزيئات التي يحتويها الوسط.
  2. المسافة التي يقطعها الاشعاع المار خلال النموذج.
  3. الطول الموجي.
  4. طبيعة المذيب.
  5. درجة الحرارة.

## المقطاب :Polarimeter



- تتم دراسة قياس الاستقطاب بواسطة جهاز المقطاب حيث يتكون من:
  1. مصدر اشعة احادي اللون: مثل مصباح بخار الصوديوم مع مرشح لإزالة الخطوط غير المرغوب فيها.
  2. عدسة لامعة لجعل الاشعة متوازية.
  3. مستقطب يعمل على انتاج ضوء مستقطب المستوي مثل موشور نيكول.
  4. موشور نيكول صغير فائدته: لتمكين الفاحص من الوصول إلى قراءة النموذج عن طريق مقارنة شدة الاشعاع قبل وبعد مروره على النموذج.
  5. أنبوب زجاجي لوضع النموذج بطول 2 دسم، 1 دسم، 0,5 دسم.
  6. محل فائدته: متابعة الضوء المستقطب.
  7. عدسات عينية وتدرج لقياس زاوية الدوران وقد يربط مع الجهاز مسجل آبيأو حاسبة لغرض القراءة بشكل ديجيتال.

### تطبيقات قياس الاستقطاب:

1. التحليل النوعي: يمثل الدوران النوعي لمركب نقي تحت ظروف معينة ثابت مفيد لأغراض التسخين النوعي شأنه شأن معامل الإنكسار أو درجة الغليان أو الانصهار وهذا مفيد لعدد كبير من المواد الموجودة في الطبيعة مثل الكاربوهيدرات والحوامض الامينية
2. التحليل الكمي: يمكن استخدام مقياس الاستقطاب للتحليل الكمي للمركبات الفعالة بصربيا حيث يمكن تعين تركيز المواد الفعالة بصربيا من خلال منحنيات المعايرة وذلك بربط قيمة الدوران النوعي  $a^{\text{to}}$  مع التركيز  $C$  وتنستخدم غالبا في صناعة السكر.
3. في تعين التركيب الجزيئي عن طريق متابعة التغير الدوران النوعي المصاحب للتحولات الكيميائية.

### امتصاص الاشعاع :Absorption of Radiation

يقصد بالامتصاص ازالة ترددات معينة من الاشعاع الكهرومغناطيسي عند تقائه من خلال طبقة شفافة من مادة صلبة او سائلة او غازية، وشرح فكرة امتصاص الاشعاع من الافضل الاستعانة بالطبيعة الجسيمية للأشعاع التي تفترض ان طاقة الفوتونات تكون بشكل كواント (Quanta) يعبر عنها وفقا لمعادلة بلانك المعروفة:

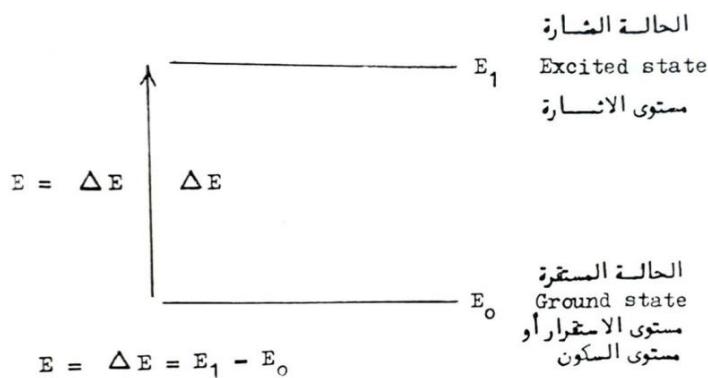
$$E = h\nu$$

وعليه تقترح النظرية الكاتومية انه اذا حصل اصطدام الفوتون بال المادة (ذرة او ايون او جزيئه) فهناك احتكاك محددة في انتقال الطاقة الى المادة بعملية غير متواصلة. وبتعبير بسيط ان المادة المستقبلة للأشعاع اما ان تتصط طاقة الفوتون كاملة او لا تتصطها. وفي حالة امتصاص المادة للطاقة فانها سوف تنتقل من مستوى طاقة او اعلى الى حالة اعلى (حالة مثارة):



حيث ان  $M^*$  تمثل المادة في حالة الاثارة، ان معظم المواد هي في حالة الطاقة الواطئة - حالة الممود (Ground state)، وعليه فان الامتصاص يتضمن الانتقال من الحالة الهاوية الى حالة الاثارة (Excited state).

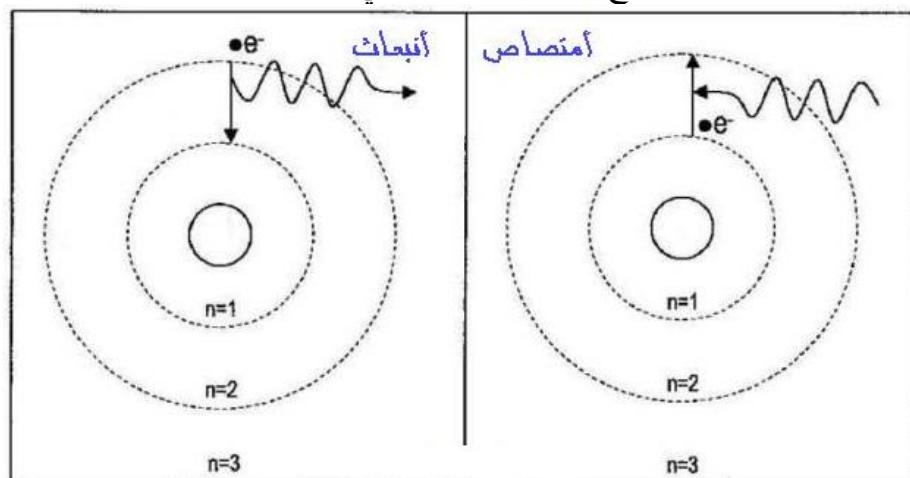
الشكل في أدناه يوضح حالة الاتارة:



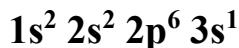
- هناك نوعين متميزين من الامتصاص:
  - الامتصاص الذري.
  - الامتصاص الجزيئي.

#### اولا: الامتصاص الذري :Atomic Absorption

يحدث هذا النوع من الامتصاص للدقائق الاحادية الذرية مثل ابخرة الزئبق وعنصر الصوديوم. ان اطيف الامتصاص الذري بسيطة بسبب محدودية عدد حالات الطاقة المحتملة للدقائق اذ يمكن ان تحدث الاتارة فقط عن طريق ارتفاع الكترون واحد او اكثرب الى مستوى طاقة اعلى، ولا وجود لاثارة اهتزازية او دورانية لهذا النوع من الدقائق وكما في الشكل أدناه:



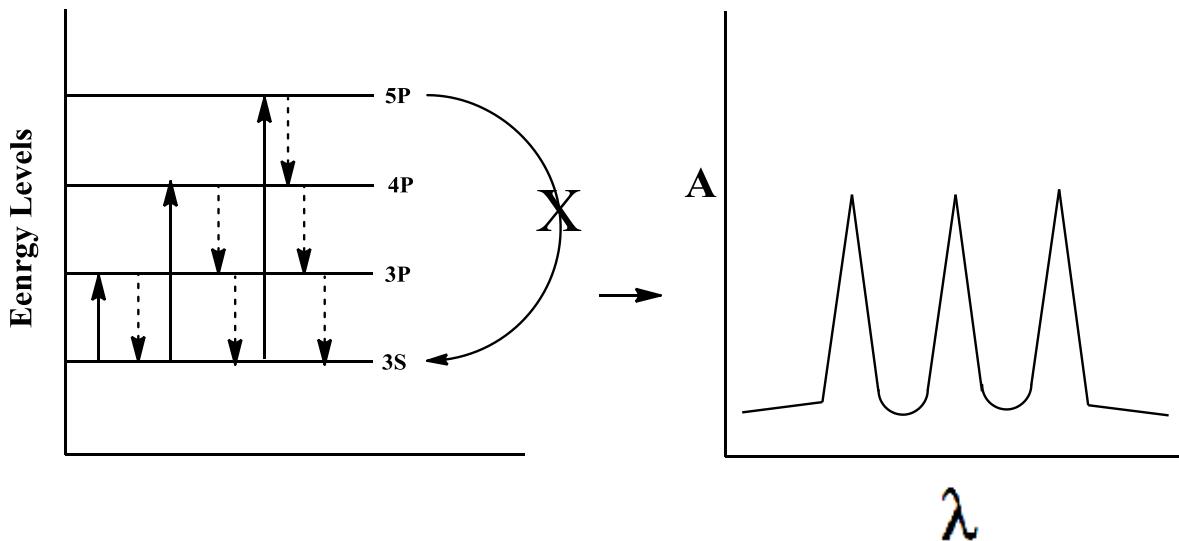
❖ الشكل أدناه يوضح مستويات الطاقة التي يمكن ان يرتفع فيها الكترون المدار الخارجي (الكترون التكافؤ) لذرة الصوديوم عندما يثار الالكترون من  $3s$  الى  $3p$



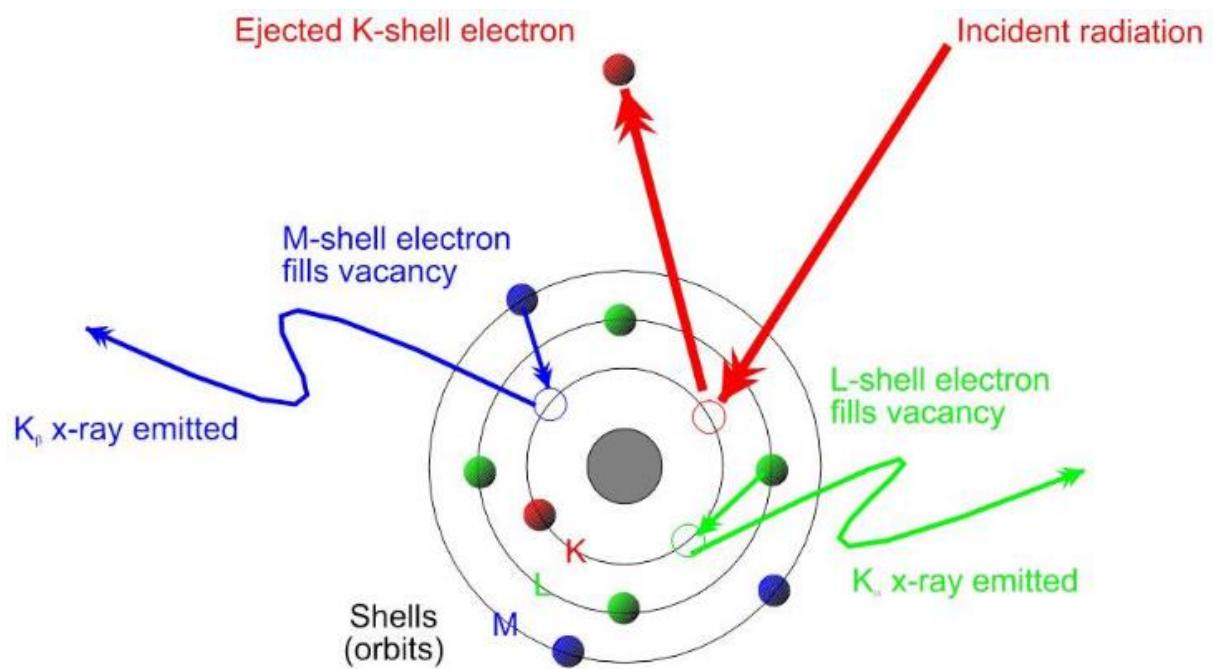
حيث عند رجوعه فإنه يبعث طاقة وفي حالة الصوديوم يكون الاشعاع هو اللون الاصفر الخاص بذرة الصوديوم أي يرتفع الالكترون إلى مستوى طاقة أعلى واحد ثم يعود إلى المستوى الطيفي الاستقرارى (المستوى الاصلى) وتعرف الحالة التي يرتفع فيها الالكترون الخارجي إلى مستوى الطاقة الذي يليه مباشرة ثم يعود إلى مستوى الاصلى بالامتصاص الرئيسي والانبعاث وهذه تمثل اساس التقنية التي تستخدم في الامتصاص الذري.

- وقد يرتفع الكترون التكافؤ إلى  $4p$  أو  $5p$ . إذا اعطي طاقة اكثرا من طاقة الرنين وفي مثل هذه الحالة سوف لن يعود الالكترون إلى مكانه السابق بخطوة واحدة وإنما يقضى بعض الوقت في مستويات وسطية كما هي الحال في كرة تندحر على السلم.

- ويعود الكترون بعدة خطوات في كل مرة يبعث طاقة على شكل فوتونات وبأطوال موجية محددة تظهر بشكل سلاسل من الخطوط المعروفة. لاحظ الشكل أدناه:



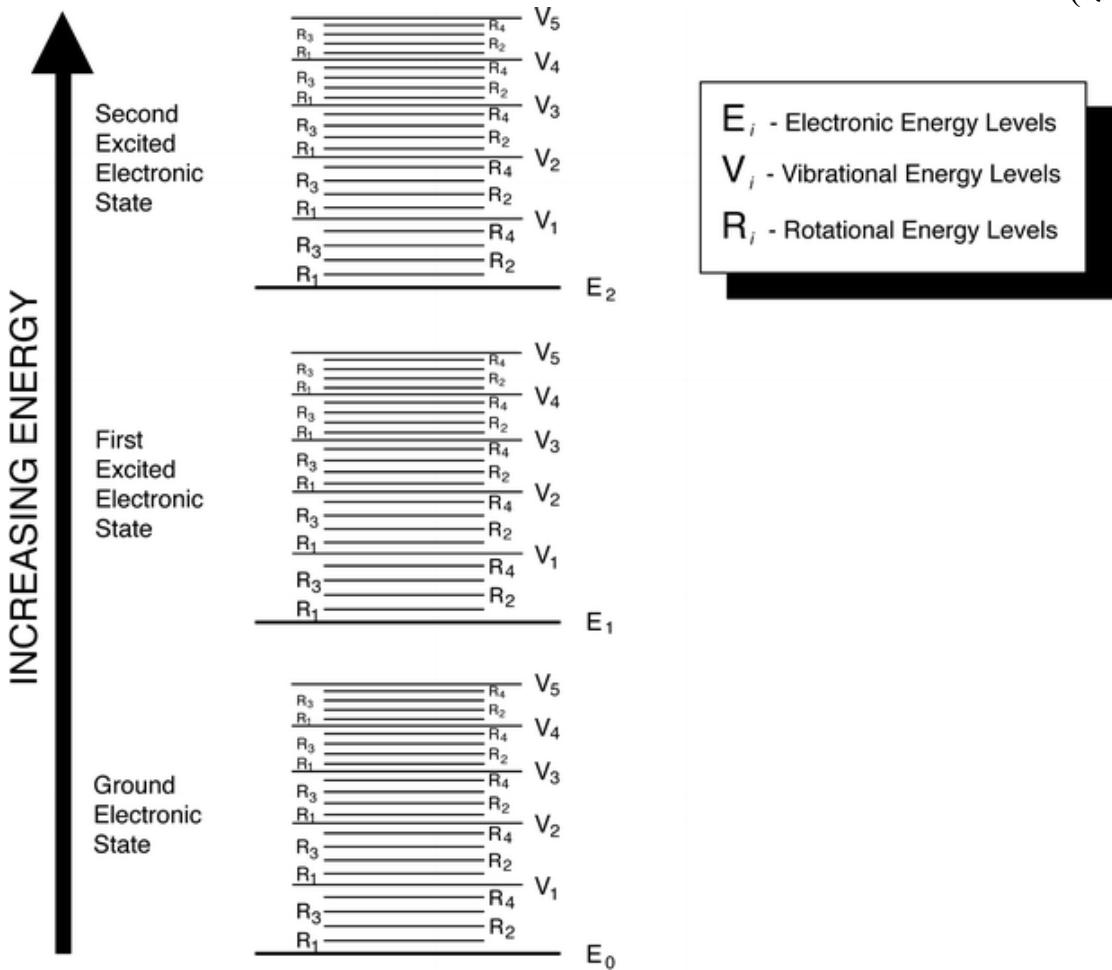
❖ اما اذا اعطي مصدر الاثارة طاقة قصوى فإنه من الممكن ان ينفصل الكترون داخلي من الذرة وفي هذه الحالة يهبط أحد الالكترونات من المدارات العليا ليأخذ مكان الالكترون المفصول لملا الفراغ. وان الفوتونات المنبعثة تكون ذات تردد عالى (طول موجي قصير...لماذا؟) وهذا ما يحدث عند انبعاث الاشعة السينية لدى تعریض الذرات الى تصادمات مع الكترونات سريعة الحركة (معجلة). لاحظ الشكل أدناه:



## ثانياً: الامتصاص الجزيئي Molecular Absorption

او لا: يحدث بالعناصر متعددة الذرات.

ثانياً: مستويات الطاقة للجزيئات اكثراً تعقيداً الى حد كبير مما هو عليه في حالة الامتصاص الذري وذلك لأن عدد حالات الطاقة تزداد زيادة كبيرة جداً وكما مبين في الشكل أدناه (مستويات الطاقة لجزيئه نموذجية).



حيث هنالك مستويات الطاقة الالكترونية الرئيسية **Electronic levels** مثل ( $E_0, E_1, E_2, \dots$ ) ومستويات تذبذبة أو اهتزازية **Vibrational levels** مثل ( $V_0, V_1, V_2, \dots$ ) ناتجة من تذبذب الذرات في الجزيئة من خلال الاواصر كما في الاشعة تحت الحمراء IR وكذلك هنالك مستويات دورانية **Rotational levels** مثل ( $r_0, r_1, r_2, \dots$ ).

وعليه فإن الطاقة الالزامية لهذا الانتقال الالكتروني تكون عالية يوفرها اشعاع مناطق ما فوق البنفسجية (UV) والمرئية (Vis). وان الطاقة الكلية لجزيئه تعطى بالعلاقة التالية:

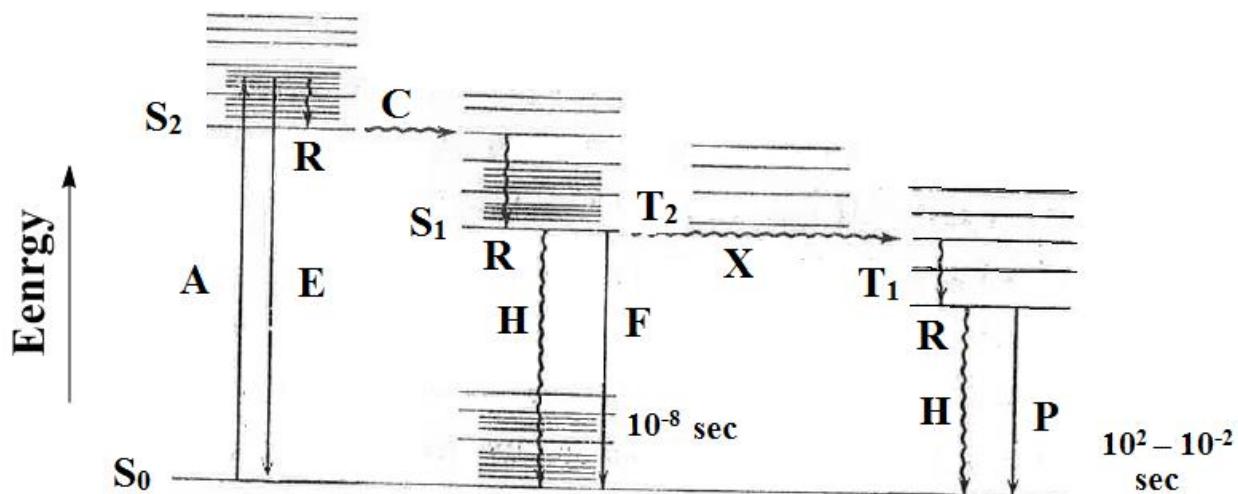
$$E_{\text{Total}} = E_{\text{Elec.}} + E_{\text{Vib.}} + E_{\text{rot.}}$$

انبعاث الاشعاع **Emission of Radiation**: عند مفاعلية الاشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة فإن الطاقة تنتقل من الاشعاع إلى المادة بعملية الامتصاص، أما العملية المعاكسة لها (العملية المعاكسة لامتصاص) والتي يتحول فيها جزء من الطاقة الداخلية للمادة المثار إلى طاقة مشعة تسمى بـ الانبعاث. اي ان المفاعلية بين الاشعاع الكهرومغناطيسي والمادة هو ظاهرة انعكاسية. وتنتألف اطيف الانبعاث الذري من خطوط حادة وقليلة نسبيا عند اطوال موجية مميزة للعنصر تسمى **الاطيف الخطية Line Spectra**.

### التفلور والتفسفر :Fluorescence and Phosphorescence

في بعض الحالات تثار الجزيئات لمستويات تذبذبية عالية ضمن المستويات الالكترونية المثارة وعندما تفقد قسما من طاقتها التذبذبية نتيجة التصادم وعندما تكون هذه الجزيئات بطيئة في فقدان طاقتها الالكترونية المتبقية عن طريق الاصطدام فإنها ربما تعود إلى حالتها المستقرة عن طريق بعثها لطاقة اشعاعية لها تردد أقل من تردد الاشعة الممتصة ويكون انبعاث الاشعاع في زمن قدره  $10^{-8}$  ثانية وتسمى هذه الظاهرة **التفلور الاعتيادي** ونلاحظ هذه الظاهرة في المركبات العضوية وبعض المركبات اللاعضوية. اما **ظاهرة التفسفر (الفسفرة)** كأنها مرادفة أو مشابهة لظاهرة التفلور الاعتيادي حيث تكون عملية امتصاص الاشعة وانبعاثها بنفس أسس ظاهرة التفلور الاعتيادي ولكنها تختلف عنها بزمن انبعاث الاشعة حيث يكون زمن قدره  $10^2 - 10^2$  ثانية.

- من الممكن للدقائق المثارة ان تفقد طاقتها المكتسبة من خلال احد المسالك الآتية:



الشكل عبارة عن رسم مستوى الطاقة التخطيطي للحالتين المنفردة والثلاثية لجزيئه تبين ظاهرتى الفلوره والفسفرة

1. ربما تعود الذرة المثارة إلى حالة السكون كما في السهم (E) مع انبعاث فوتون له نفس طاقة فوتون الامتصاص الذي سبب إثارة الذرات وتدعى هذه العملية بـ **التقلور الرنيني Resonance Fluorescence** وهي أساس التقنية المستخدمة في التقلور الذري **Atomic Fluorescence** ، أن احتمال حصول هذه العملية كبير عندما تكون الدقائق في الحالات الغازية أو تحت ضغط واطي.
2. يمكن للجزيئة أن تفقد طاقة الإثارة التذبذبية ضمن المستوى الإلكتروني للحالة  $S_2$  بسبب التصادمات وتعود إلى اوطأ حالة للمستوى  $S_2$  بعملية الاسترخاء التذبذبي كما في السهم (R) . ويمكن للجزيئة ان تعود للحالة المنفردة  $S_1$  بعملية تسمى التحول الداخلي (.C) **Internal conversion**
3. بعده تفقد الجزيئة طاقتها وترجع إلى اوطأ حالة للمستوى  $S_1$  نتيجة تصادمات اخرى السهم (R)
4. أو قد تعود الجزيئة إلى حالة الاستقرار أو السكون السهم (H) مع انبعاث طاقة اشعاعية على شكل حرارة، أو قد تعود الذرات المثارة إلى حالة السكون بانبعاث أشعة كما في السهم (F) وتدعى الظاهرة بالتقلور الاعتيادي. والذي يكون تردد اقل من تردد الاشعاع الممتص او تردد التقلور الرنيني.
5. قد تتحول الجزيئة المثارة من حالة المنفردة  $S_1$  إلى الحالة الثلاثية المناظرة  $T_1$  بعملية تسمى العبور داخل المنظومة **Intersystem crossing** السهم (X)، وتتضمن هذه الظاهرة فك ازدواج الالكترونيين وترك الجزيئة في مستوى تذبذبي مثار ( $T_2$ ) وعند ذلك تعود الجزيئة المثارة ايضا إلى اوطأ حالة  $T_1$  بعملية الاسترخاء التذبذبي السهم (R).
6. ومن الممكن ان تعود بعض الدقائق من الحالة الثلاثية المثارة  $T_1$  إلى حالة الاستقرار  $S_0$  السهم (P) حيث يتم انبعاث طاقة اشعاعية على شكل فوتونات وتدعى هذه العملية بالتفسفر **Phosphorescence** وبزمن قدره  $10^2 - 10^3$  ثانية.
7. ومن الجدير بالذكر ان بعض الدقائق من الحالة الثلاثية المثارة  $T_1$  تعود إلى حالة الاستقرار  $S_0$  السهم (H) حيث يتم انبعاث طاقة اشعاعية على شكل حرارة س/للضوء الأخضر طول موجي يقترب من 530nm في الفراغ أحسب الطول الموجي وعدد الموجة لهذا الضوء في الماء علما أن معامل الانكسار في الفراغ = 1 وللماء = 1.332 ؟

الفصل الثالث  
التحليل الكمي بأمتصاص الاشعاع الكهرومغناطيسي

### Quantitative Analysis by Absorption of Electromagnetic Radiation

- **ينص قانون لامبرت بير:**

ان الزيادة المتتابعة في عدد الجزيئات المتماثلة الماصة للأشعاع والواقعة في طريق حزمة من شعاع احادي اللون تمتض أجزاء متساوية من الطاقة الأشعاعية التي تمر بها.

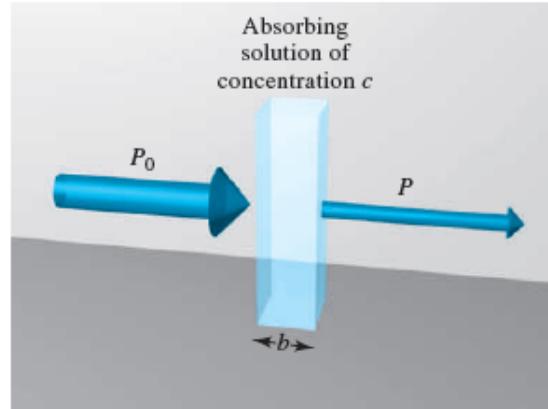
- **Beer-Lambert law (Beer's law):** The absorption law, also known as the Beer-Lambert law or just Beer's law, tells us quantitatively how the amount of attenuation depends on the concentration of the absorbing molecules and the path length over which absorption occurs. As light traverses a medium containing an absorbing analyte, the intensity decreases as the analyte becomes excited. For an analyte solution of a given concentration, the longer the length of the medium through which the light passes (path length of light), the more absorbers are in the path, and the greater the attenuation. Similarly, for a given path length of light, the higher the concentration of absorbers, the stronger the attenuation, See Fig1.



**Fig1:** A demonstration of the Beer-Lambert law: green laser light in a solution of Rhodamine 6B. The beam radiant power becomes weaker as it passes through the solution.

The Beer-Lambert law relates the attenuation of light to the properties of the material through which the light is traveling. We will take a brief look at the Beer-Lambert Law and explains the use of the terms absorbance and molar absorptivity relating to UV-visible absorption spectrometry.

**Fig2: Attenuation of a beam of radiation by an absorbing solution. The larger arrow on the incident beam signifies a higher radiant power  $P_0$  than that transmitted by the solution  $P$ . The path length of the absorbing solution is  $b$  and the concentration is  $c$ .**



**Figure (2)** depicts the attenuation of a parallel beam of **monochromatic radiation** as it passes through an absorbing solution of thickness **b** cm and concentration **c** moles per liter. Because of interactions between the photons and absorbing particles, the radiant power of the beam decreases from **P<sub>0</sub>** to **P**.

▪ **النفاذية:** هي نسبة قدرة الشعاع النافذ الى نسبة قدرة الشعاع الساقط.

The **transmittance T** of the solution is the fraction of incident radiation transmitted by the solution, as shown in **Equation (1)**. Transmittance is often expressed as a percentage and called the **percent transmittance**.

$$T = P/P_0 \quad (1)$$

Percent transmittance =  $\%T = P/P_0 \times 100$

- **الأمتصاص (Absorbance):** هو الجزء الممتص من الأشعة نتيجة مروره خلال الوسط سواء كان صلب او سائل او غاز .

*The absorbance,  $A$ , of a solution is related to the transmittance in a logarithmic manner as shown in Equation (2). Notice that as the absorbance of a solution increases, the transmittance decreases.*

*For each wavelength of light passing through the spectrometer, the intensity of the light passing through the reference cell is measured.*

*The intensity of the light passing through the sample cell is also measured for that wavelength - given the symbol,  $P$ . If  $P$  is less than  $P_0$ , then the sample has absorbed some of the light (neglecting reflection of light off the cuvette surface).*

*A simple bit of math is then done in the computer to convert this into something called the absorbance of the sample - given the symbol,  $A$ .*

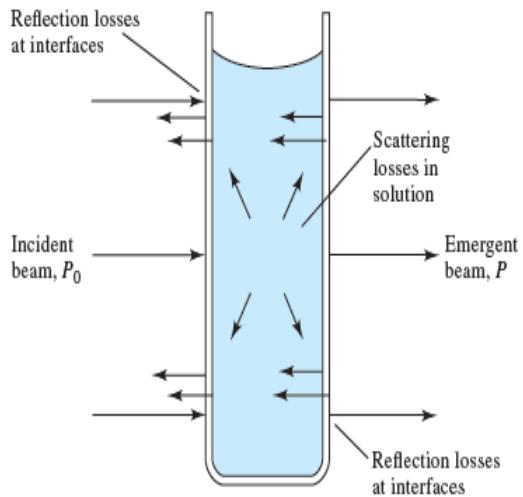
$$A = -\log T = -\log P/P_0 = \log P_0/P \quad (2)$$

- **Measuring Transmittance and Absorbance:**

Transmittance and absorbance, as defined by **Equations (1) and 2** usually cannot be measured as shown because the solution to be studied must be held in a container (cell or cuvette). Reflection and scattering losses can occur at the cell walls, as shown in **Fig 3**. These losses can be substantial. For example, about **8.5%** of a beam of **yellow** light is lost by reflection when it passes through a glass cell. Light can also be scattered in all directions from the surface of large molecules or particles, such as dust, in the solvent, and this scattering can cause further attenuation of the beam as it passes through the solution. **To compensate for these effects, the power of the beam transmitted through a cell containing the analyte solution is compared with one that traverses an identical cell containing only the solvent, or a reagent blank. An experimental absorbance that closely approximates the true absorbance for the solution is thus obtained.**

**Fig 3: Reflection and scattering losses with a solution contained in a typical glass cell. Losses by reflection can occur at all the boundaries that separate the different materials. In this example, the light passes through the following boundaries, called interfaces: air-glass, glass-solution, solution-glass, and glass-air.**

$$A = \log \frac{P_0}{P} \approx \log \frac{P_{\text{solvent}}}{P_{\text{solution}}}$$



- **The absorbance of a transition depends on two external assumptions:**

**Beer's Law:** According to Beer's law, absorbance is directly proportional to the concentration of the absorbing species, **c**, and to the path length, **b**, of the absorbing medium.

1. The absorbance is directly proportional to the concentration (**c**) of the solution of the sample used in the experiment.
2. The absorbance is directly proportional to the length of the light path (**b**), which is equal to the width of the cuvette.

**Assumption one:** relates the absorbance to concentration and can be expressed as

$$A \propto c \quad (3-a)$$

From equation (2) The absorbance (**A**) is defined via the incident intensity and transmitted intensity

$$A = \log_{10} (P_0/P) \quad (2)$$

**Assumption two:** can be expressed as

$$A \propto b \quad (3-b)$$

Combining Equations (3-a) and (3-b):

$$A \propto cb \quad (3-c)$$

This proportionality can be converted into an equality by including a proportionality constant ( $a$ ).

$$A = \log_{10} (P_0/P) = abc \quad (4)$$

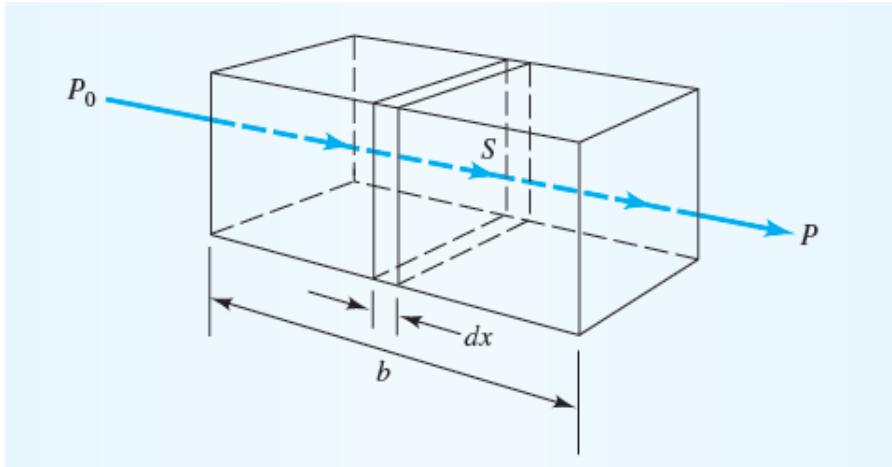
In Equation (4),  $a$  is a proportionality constant called the **specific absorptivity**. Because absorbance is a unitless quantity, the absorptivity must have units that cancel the units of  $b$  and  $c$ . If, for example,  $c$  has the units of g L<sup>-1</sup> and  $b$  has the units of cm, absorptivity has the units of L g<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. When we express the concentration in moles per liter and  $b$  in cm **Equation (5)**, the proportionality constant is called the **molar absorptivity** and is given the symbol  $\epsilon$ . The constant  $\epsilon$  is the molar absorptivity or molar extinction coefficient and is a measure of the probability of the electronic transition. Thus,

$$A = \epsilon bc \quad (5)$$

where  $\epsilon$  has the units of L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>.

## Deriving Beer's Law

To derive Beer's law, we consider the block of absorbing matter (solid, liquid, or gas) shown in *Figure 3F-4*. A beam of parallel monochromatic radiation with power  $P_0$  strikes the block perpendicular to a surface; after passing through a length  $b$  of the material, which contains **n absorbing particles (atoms, ions, or molecules)**, its power is decreased to  $P$  as a result of absorption. Consider now a cross section of the block having an area  $S$  and an infinitesimal thickness  $dx$ . Within this section, there are  $dn$  absorbing particles. Associated with each particle, we can imagine a surface at which photon capture will occur, that is, if a photon reaches one of these *areas by chance, absorption will follow immediately. The total projected area of these capture surfaces within the section is designated as  $dS$ ; the ratio of the capture area to the total area then is  $dS/S$ . On a statistical average, this ratio represents the probability for the capture of photons within the section. The power of the beam entering the section,  $P_x$ , is proportional to the number of photons per square centimeter per second, and  $dP_x$  represents the quantity removed per second within the section. The fraction absorbed is then  $-dP_x/P_x$ , and this ratio also equals the average probability for capture. The term is given a minus sign to indicate that the radiant power undergoes a decrease.*



*Figure 3F-4* Attenuation of a beam of electromagnetic radiation with initial power  $P_0$  by a solution containing **c mol/L** of absorbing solute and a path length of **b cm**. The transmitted beam has a radiant power  $P$  ( $P < P_0$ ).

Thus,

$$-\frac{dP_x}{P_x} = \frac{dS}{S} \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

Recall now that  $dS$  is the sum of the capture areas for particles within the section. It must, therefore, be proportional to the number of particles, or

$$dS = a \times dn \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

where  $dn$  is the number of particles and  $a$  is a proportionality constant, which is called the capture cross section. By combining Equations (1) and (2) and integrating over the interval between 0 and  $n$ , we obtain

$$-\int_{P_x}^P \frac{dP_x}{P_x} = \int_0^n \frac{a \times dn}{S}$$

which, when integrated, gives

$$-\ln \frac{P}{P_0} = \frac{an}{S}$$

We then convert to base 10 logarithms, invert the fraction to change the sign, and obtain

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{an}{2.303 S} \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

where  $n$  is the total number of particles within the block shown in Figure 3F-3. The cross-sectional area  $S$  can be expressed in terms of the **volume of the block**  $V$  in  $\text{cm}^3$  and its length  $b$  in  $\text{cm}$ . Thus,

$$S = \frac{V}{b} \text{ cm}^2$$

By substituting this quantity into Equation (3), we find

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{anb}{2.303 V} \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

Notice that  $n/V$  has the units of concentration (that is, number of particles per cubic centimeter). To convert  $n/V$  to moles per liter, we find the number of moles by

$$\text{number mol} = \frac{n \text{ particles}}{6.022 \times 10^{23} \text{ particles/mol}}$$

The concentration  $c$  in mol/L is then

$$\begin{aligned} c &= \frac{n}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}} \times \frac{1000 \text{ cm}^3/\text{L}}{V \text{ cm}^3} \\ &= \frac{1000 n}{6.022 \times 10^{23}} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

By combining this relationship with Equation (4), we have

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{6.022 \times 10^{23} abc}{2.303 \times 1000}$$

Finally, the constants in this equation can be collected into a single term  $e$  to give

$$A = \log \frac{P_0}{P} = ebc$$

which is Beer's law.

**قانون بير:**  
أن الزيادة المتتابعة في عدد الجزيئات المتماثلة والماصة للاشعاع والواقعة في طريق حزمة من اشعاع احادي اللون تمتض اجزاء متساوية من الطاقة الاشعاعية التي يمر بها.  
تستخدم الامتصاصية المولية في قانون بير عندما تكون المواد معروفة الوزن الجزيئي وعندما تكون المواد غير معروفة الوزن الجزيئي حيث تحول الامتصاصية المولية إلى عامل آخر هو الامتصاصية النوعية أو الامتصاصية  $a$

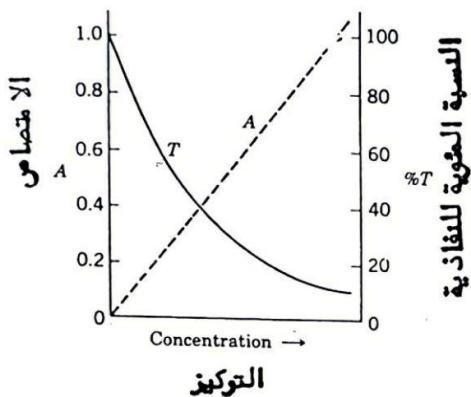
- عند اشتقاق قانون لمبرت بير أو معرفته يجب الاخذ بنظر الاعتبار الأمور الآتية:
  1. أن الاشعاع الساقط هو اشعاع احادي اللون.
  2. أن الدلائل الماصة للاشعاع متصرف في امتصاص بصورة مستقلة الواحدة عن الأخرى.
  3. أن الامتصاص يتحقق في حجم ذي مقطع عرضي منتظم.
  4. الانحلال الطاقة سريع بحيث لا يحدث تقليل.
  5. معامل انكسار المحلول لا يتوقف على التركيز (وهذا امر غير صحيح في التراكيز العالية).

▪ **كما ذكرنا سابقاً النفاذية:** هي نسبة قدرة الشعاع النافذ إلى نسبة قدرة الشعاع الساقط.  
The **transmittance T** of the solution is the fraction of incident radiation transmitted by the solution. Transmittance is often expressed as a percentage and called the **percent transmittance**.

$$T = P/P_0$$

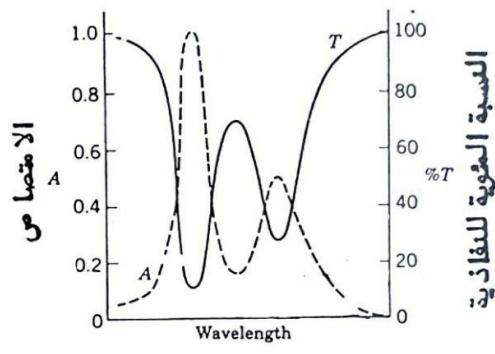
$$\text{Percent transmittance} = \%T = P/P_0 \times 100$$

▪ الاشكال أدناه توضح العلاقة بين الامتصاص و النسبة المئوية للنفاذية والتركيز عند طول موجي معين.



الشكل ( 3-6 )

علاقة الامتصاص والنسبة المئوية  
للنفاذية مع التركيز عند طول موجي  
معين وطول خليبة محددة



الشكل ( 3-5 )

نمذج بياني لطيف الامتصاص:  
الامتصاص بدلالة النسبة  
المئوية للنفاذ

### تمرين :

يظهر المركب X امتصاصية مولية مقدارها  $2.45 \times 10^3 \text{ liter/mole.cm}$  عند  $\lambda = 450\text{nm}$ . ماتركيز المركب X في المحلول الذي يسبب تقاضاً قدره 25% من قيمة الاشعاع عند هذا الطول الموجي عندما يوضع محلول المركب في خلية امتصاص بطول 1.00cm

### الحل :

عندما يكون النقص 25% ستكون قيمة  $T\% = 75\%$

$$\log \frac{1}{T} = E_{bc}$$

$$\log \frac{1}{T} = \log 1.33 = (2.45 \times 10^3 \text{ liter/mole.cm}) (1.00\text{cm}) C$$

$$0.124 = (2.45 \times 10^3 \text{ liter/mole}) C$$

$$C = 5.06 \times 10^{-5} \text{ mole/liter.}$$

او

مثال: تظهر كرومات البوتاسيوم في المحيط القاعدي أعلى امتصاص عند طول موجي  $\lambda$ . فإن سمح محلول قاعدي تركيزه  $(3 \times 10^{-3} \text{ M})$  من  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  بنفاذ 71.6% من شدة الاشعاع الساقط عند طول موجي (372 nm) وعن وضعه في خلية امتصاص Cuvette سمكها (1 cm)

أ. ما امتصاص المحلول؟

ب. ما الامتصاصية المولية لکرومات البوتاسيوم عند طول موجي (372 nm)؟

ت. ما النسبة المئوية للنفاذية عندما يصبح سمك خلية الامتصاص (3 cm)

الحل //

أ - بما ان النسبة المئوية للنفاذية  $T=71.6\%$  فان  $T=0.716$  وبنطبيق قانون

$$A = \log \frac{1}{T}$$
$$A = \log \frac{1}{0.716} = \log 1.396 = 0.145$$

$$A = \epsilon bc$$

ب - بتطبيق قانون بير - لمبرت

$$0.145 = \epsilon (1.00 \text{ cm}) (3.00 \times 10^{-5} \text{ mole/liter})$$

$$\epsilon = 4.83 \times 10^3 \text{ liter/mole.cm}$$

لذلك تكون

ج - تستخرج قيمة  $T$  من تطبيق قانون بير - لمبرت:

$$\log \frac{1}{T} = \epsilon bc$$

$$\log \frac{1}{T} = (4.83 \times 10^3 \text{ liter/mole.cm}) (3.00 \text{ cm}) (3.00 \times 10^{-5} \text{ mole/liter})$$

$$\log \frac{1}{T} = 0.435$$

$$T = 10^{-0.435} = 10^{0.565} \times 10^{-1} = 0.367$$

Q\ A  $7.25 \times 10^{-5} \text{ M}$  solution of potassium permanganate has a transmittance of  $T= 44.1\%$  when measured in a 2.10-cm cell at a wavelength of 525 nm.

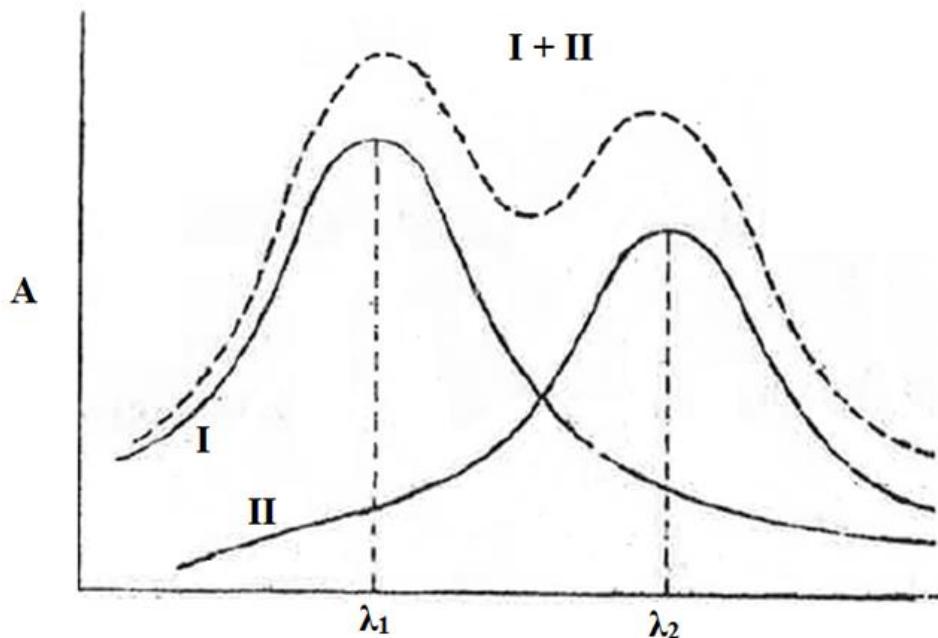
Calculate:

(a) the absorbance  $A$  of this solution and

(b) the molar absorptivity  $\epsilon$  of KMnO<sub>4</sub>.

▪ تطبيق قانون لامبرت بير على الانظمة ذات المكونات المتعددة:

من الممكن تطبيق قانون لامبرت - بير على محلول الذي يحتوي على أكثر من مادة ماصة للاشعاع شرط ان لا يوجد تأثير متبادل بينهما و ذلك استنادا الى حقيقة ان الدائئق الماصة للاشعاع تتصرف بصورة مستقلة فيما بينها و ان ميئصه المزيج هو مجموع امتصاص المواد كل على حدة عند طول موجي محدد وهو مايتفق وبيانات الشكل ادناه. والذي يبين أطيف الامتصاص للمكونين (I) وكذلك المزيج منها (I+II) الممثل بالمنحنى المقطع.



الشكل يبين طيف مترافق لمكونين (I+II) وطيف مزيجهما

عندما يكون أقصى امتصاص للمكون (I) في الطول الموجي ( $\lambda_1$ ) فإن المكون (II) سيكون له أيضاً مقدار من الامتصاص في هذا الطول الموجي. وسيكون نفس القول صحيحاً بالنسبة للمكون (II) الذي يكون أقصى امتصاص له عند طول موجي ( $\lambda_2$ ) لذلك أن طيف امتصاص مزيجهما هو ببساطة مجموع المنحنيين المنفردين وبذلك يمكن وضع معادلات الامتصاص الكلي عند كل من الطولين الموجيين وكما يأتي:

$$A_{Mix}^{\lambda 1} = A_I^{\lambda 1} + A_{II}^{\lambda 1}$$

$$A_{Mix}^{\lambda 1} = \epsilon_I^{\lambda 1} b c_I + \epsilon_{II}^{\lambda 1} b c_{II} \dots \dots \dots (1)$$

$$A_{\text{Mix}} \lambda^2 = A_I \lambda^2 + A_{II} \lambda^2$$

$$A_{Mix} \lambda^2 = \epsilon_I \lambda^2 bc_I + \epsilon_{II} \lambda^2 bc_{II} \dots \dots \dots (2)$$

حيث أن:

**AMix<sup>21</sup>**: الامتصاص للمزيج بالطول الموجي الاول.

**٢١ Al:** الامتصاص للمكون الاول بالطول الموجي الاول

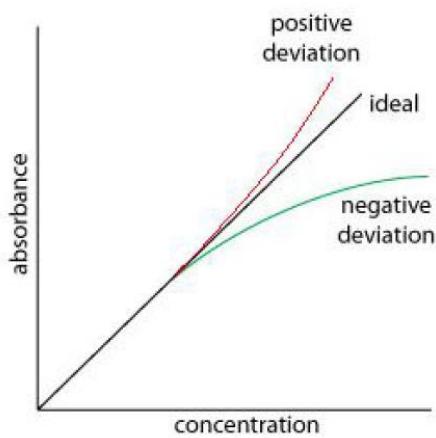
**A<sub>II</sub>**: الامتصاص للمكون الثاني بالطول الموجي الاول

**A<sub>Mix</sub>**: الامتصاص للمزيج بالطول الموجي الثاني<sup>12</sup>

١٢ Al: الامتصاص للمكون الاول بالطول الموجي الثاني

٢٢ AII: الامتصاص للمكون الثاني بالطول الموجي الثاني

## • التحديات في تطبيق قانون لامبرت- بير والانحراف عنه ( applicability and the deviation from Beer's Law )



### أسباب الحيود في قانون Beer

هناك عدة أسباب للحيود عن العلاقة الخطية بين التركيز والامتصاص ، التي يفترجها قانون Beer ، ومن الممكن تصنيف تلك الأسباب إلى ثلاث مجموعات:

#### (a) أسباب ذاتية في اصل القانون (real limitations)

1. قانون Beer لا يصلح إلا للمحاليل المخففة (التي يكون تركيزها أقل من  $0.01 M$ ) ، وذلك لأن الجزيئات تحتوي على سحب الكترونية تؤثر وتتأثر بالسحب الالكترونية لجزيئات الأخرى (وحتى مكونات المحلول) ، وبالتالي تحدث شوهات في تلك السحب ، مما يغير في طبيعة امتصاصها. وبالتالي ، كلما كان تركيز المحلول أكبر ، كلما اقترب تلك الجزيئات بعضها من بعض ، وبالتالي يزداد تأثير السحب الالكترونية بغيرها ، ويغير امتصاصها. وقد تم اختبار مدى حقيقة ذلك باستخدام محليل الكتروليتية مركزة ، بينما تم استخدام تركيزات قليلة من المركب الذي يمتص ، فتبين أن تأثير السحب الالكترونية الموجودة في الأيونات يؤثر على امتصاص الجزيئات المعنية ، مما يجعل العلاقة بين التركيز والامتصاص غير خطية.

2. عند اشتقاء القانون ، تم استخدام  $\epsilon$  على أنه ثابت ، لكن للأسف تبين أن  $\epsilon$  يتوقف على معامل الانكسار ، وكما هو معلوم فإن معامل الانكسار يتوقف على التركيز ، أي أن  $\epsilon$  يتوقف على التركيز ويتغير بتغيره ، أي أنه ليس ثابتاً!!!. لكن لحسن الحظ ، فإن معامل الانكسار لا يكاد يتغير عند التركيزات المنخفضة ، وبالتالي يمكن اعتبار  $\epsilon$  ثابتاً عند التركيزات المنخفضة التي عادة ما يتم استخدامها. وأيضاً من المعلوم أن معامل الانكسار يتوقف على الطول الموجي ، وعليه فلا بد أن يعتمد  $\epsilon$  على الطول الموجي أيضاً. من أجل ذلك فإن قانون Beer صحيح فقط عند طول موجي معين ، لأن  $\epsilon$  يكون ثابتاً فقط عند طول موجي محدد ، وهو ما سنراه لاحقاً.

3. بعض المركبات النادرة (مثل ال *methylene blue* (في مدى معين من التركيزات المخففة أصلاً) ، وهو خلل لا يمكن إصلاحه. لكن لحسن الحظ ، فكما تقدم أن تلك المركبات نادرة جداً.

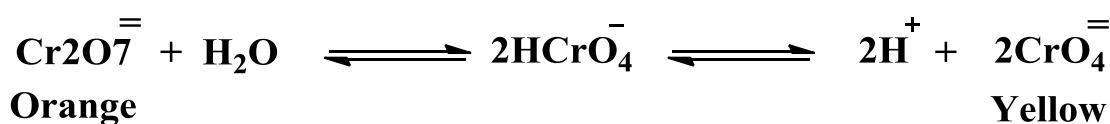
#### b. العوامل الكيميائية:

1. تداخل جزيئات المذاب مع بعضها.
2. تداخل جزيئات المذاب مع جزيئات المذيب.
3. أن محاليل بعض الحوامض والقواعد والأملاح لا تخضع إلى قانون لامبرت-بيير عند تخفيفها. وذلك لأنه تأين هذه المواد يزداد بأزيداد التخفيف. فإن الجزيئات غير المتأينة تمتص في طول موجي يختلف عن الطول الموجي الذي تمتص فيه الأيونات الناتجة.

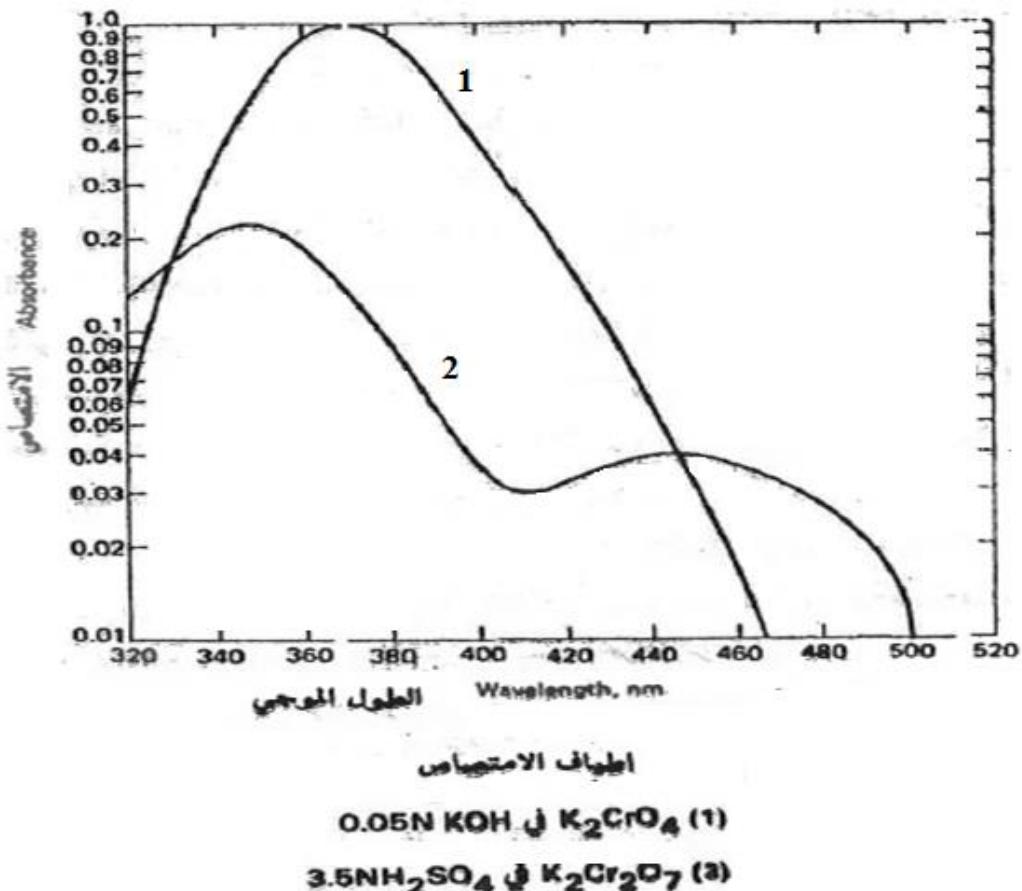
مثال: فحامض النتريك المركز يظهر امتصاص جزيئات الحامض  $\text{HNO}_3$  غير متأينة أما الحامض المخفف فيظهر امتصاص أيونات النترات  $\text{NO}_3^-$  في طول موجي غير الطول الموجي الذي يمتص فيه الحامض الأصلي (تداخل أيونات النترات مع الحامض الأصلي) وهذا يسبب الانحراف.

4. تسبب تعددية جزيئات المركب (البوليمر Polymer) وأحاديته (Monomer) أن كانت في حالة توازن في محلول وكان لها منحنيات امتصاصية مختلفة في مثل هذا الانحراف.

5. ما يحدث من انحراف كرومات البوتاسيوم  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  التي لا تحتوي على محلول منظم والتي توجد في حالة التوازن الآتية:



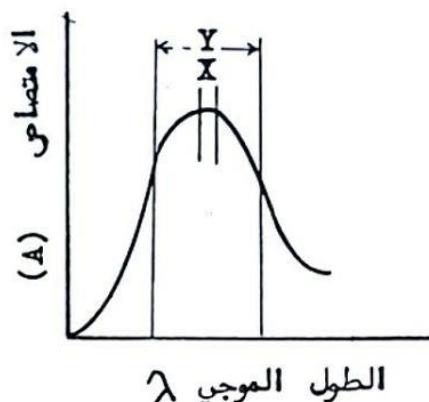
تختلف الامتصاصية المولية وكذلك طيف الامتصاص للفصائل الثلاثة والتي هي  $\text{HCrO}_4^-$  و  $\text{CrO}_4^{2-}$  و  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . كما في الشكل أدناه. وعليه يعتمد الامتصاص الكلي لاي محلول على النسبة بين تركيزي الكروم بصيغة الديايكرومات والكرومات والتي تعتمد بدورها بشكل واضح على درجة التخفيف التدريجي للديايكرومات سيغير الامتصاص تدريجيا من المنحني (1) الى المنحني (2) مسببا انحرافا واضحا عن العلاقة بين الامتصاص والتركيز. من ناحية اخرى اذا كان محلول حامضيا قويا فسيكون اساسا جميع الكروم على هيئة دايكرومات (برتالي اللون) وسيسري قانون بير. اما اذا كان محلول قاعديا قويا فان الكروم يوكل على هيئة الكرومات (الاصفر اللون) وكذلك يسري قانون بير.



### ٥. العوامل الآلية:

١. انعكاس بعض الاشعة المبعثرة داخل الجهاز ووصولها إلى الكشاف.
٢. حساسية الجهاز.
٣. التذبذب في قوة مصدر الأشعة.
٤. العامل المهم الذي يفوق بقية العوامل هو ان الاجهزه تمرر حزمة شعاع عريضة من ناحية الطول الموجي أي حزمة متعددة الألوان وليس نقية وهذه تسبب انحراف سالب عن قانون لامبرت بير ويزداد هذا الانحراف بزدياد عرض الحزمة ويعزى هذا الانحراف الى ان الامتصاص المقاس لا يمكن ان يكون هو المعدل الحقيقي للامتصاص ضمن مدى الاطوال الموجية المارة مالم تكن قيم الامتصاصية المولية  $\epsilon$  ثابتة ضمن هذا المدى المستعمل. من ناحية اخرى ان اجهزة القياس التي تمرر حزمة متعددة الطول الموجي تقيس الاشعة النافذة لجميع الاطوال الموجية مجتمعة وهذا كثيرا ما يؤثر في قيمة القياس.

يوضح تأثير عرض حزمة شعاع متعددة الألوان على قانون بير .



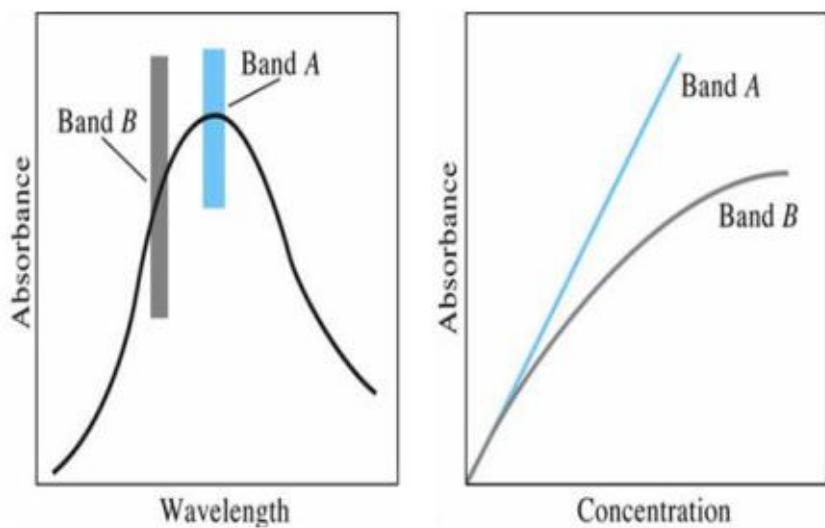
تأثير عرض الحزمة الشعاعية على قانون بير .

عندما تكون الحزمة المعلمة بـ (X) هي المارة خلال محلول فسيكون هناك انحراف قليل جدا عن قانون بير طالما ان قيم  $\epsilon$  ستكون ثابتة عموما ولن تغير تغيرا كبيرا . في حين أن امارات الحزمة العريضة المعلمة بـ Y سصاحبه تغير كبير في قيم  $\epsilon$  وبذلك يظهر انحرافا سالبا عن قانون بير .

يتضح من الملاحظات السابقة انه لفرض رسم علاقة الامتصاص ل المادة مع تركيزها فيجب أن يستعمل جهاز قادر على فصل حزمة شعاعية ضيقة جدا من ناحية الطول الموجي و مثل هذا الجهاز يتوفّر في أنواع الاجهزه المسماة بالمطیاف .

Spectrophotometer

- ولتجنب الانحراف في قانون بير، الشكل أدناه يبين ان من الأفضل اختيار حزمة الأطوال الموجية (Band A) القريبة من الطول الموجي لاعظم امتصاص حينها يكون التغير في قيم الامتصاصية المولية  $\epsilon$  قليل مع الطول الموجي. من جانب اخر لا يمكن اختيار حزمة الأطوال الموجية (Band B) البعيدة من الطول الموجي لاعظم امتصاص وذلك لأن التغير في قيم الامتصاصية المولية  $\epsilon$  كبير مع الطول الموجي ويؤدي الى انحراف سالب عن قانون بير.



5. تصميم الجهاز.
6. اللادقة في تنظيم موقع الخلية.
7. عرض الشق الخاص بدخول الاشعاع.
8. حساسية المكشاف أو الكاشف.
9. النقص في شدة الاشعاع الناتج عن خلية النموذج أو المذيب، ويمكن تلافي هذا النقص بأجراء عملية تصفيير باستخدام محلول (Blank) قبل اجراء عملية القياس للمادة المراد فحصها.

الفصل الرابع  
اجهزة القياس الطيفي ومكوناته

Instrumentation for Spectrophotometry And Its components

تم اكتشاف الجيل الأول من الأجهزة وهي اجهزة المقارنة المرئية وذلك للمقارنة بين امتصاص محلولي عن طريق العين المجردة قبل انبيب نسلر Nessler Tubes ومقارن ديبوسك Duboscq Comparator وأن هذه الأجهزة تسبب خطأ قدره اكثر من 5% ثم بعد ذلك تم اكتشاف اجهزة القياس اللوني أو اجهزة القياس الضوئي حيث تحتوي هذه الاجهزة على مسيطرات الطول الموجي بالإضافة إلى خلايا ضوئية بدل من العين المجردة اما الجيل الحديث من الأجهزة فهي اجهزة القياس الطيفي حيث نتمكن بواسطتها من دراسة الامتصاص والانبعاث للإشعاع الكهرومغناطيسي.

■ يمكن تصنیف الاجهزة الخاصة بقياس امتصاص الاشعة او انبعاثها الى ثلاثة اصناف:

Visual Comparators

(1) اجهزة المقارنة المرئية

Colorimeters or Filter photometers

(2) اجهزة القياس اللونية  
( المرئية )

Spectrophotometers

(3) اجهزة القياس الطيفية

وفيما يلي من هذا الفصل سنقدم فكرة مبسطة عن اجهزة الصنف الأول . ومن ثم  
ننطرق وفي شيء من التفصيل الى اجهزة الصنفين الثاني والثالث سوية لكون اسهامها  
البصرية والالكترونية واحدة ، اضافة لتشابه اجزاها اجهزتها وان اختلفتا في درجة  
تطورها ودقتها .

Visual Comparators

4-1 اجهزة المقارنة المرئية

تستعمل في هذه الاجهزة العين الع裸ة للمقارنة بين امتصاص محلولين . وهي  
اجهزه استخدمت في الفترة التي سبقت اكتشاف اجهزة الصنفين الاخرين ولا تزال تستخدمن  
انواع منها في الوقت الحاضر ، لرخص ثمنها وسهولة استعمالها . و اذا كانت النتائج  
التربيبيه غني بالفرض المطلوب باعتبار أن احتمال الخطأ في مثل هذه الاجهزه  
أو ما يعرف بالدقة يقرب من  $(\pm 5\%)$  . ومن الممكن رفع الكفاءة عند ما يطلب العمل  
بها عنایة أكثر .

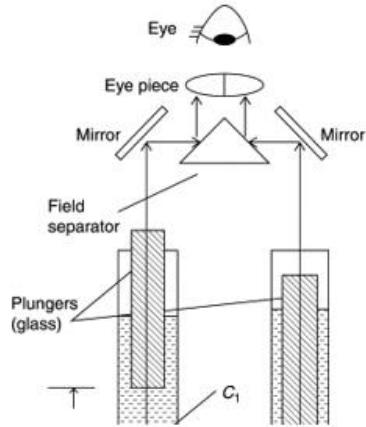
من أمثلة اجهزة المقارنة المرئية الشائعة ما يعرف بأنابيب نسلر  
Nessler tubes . وهي أنابيب مصنوعة من الزجاج بطول يقرب من 30 سم  
ذات نهاية مفلقة بقعر مسطح . وفي أعلى كل واحدة منها علامة على الجدار . المسافة  
بينها وبين القعر متساوية في جميع الأنابيب المستعملة في التجربة .

يتطلب اجراء التحليل ملء أنابيب نسلر حتى العلامة بسلسلة من المحاليل مملوقة التركيز . ومن ثم ترتب على حامل مجهز بمصدر ضوئي في وضع بحيث يمر الضوء من قعر الانابيب الى الاعلى ، ثم يوضع محلول المجهول التركيز في أنهمة نسلر اخرى الى نفس ارتفاع المحاليل المملوقة التراكيز وتحارن شدة لونه مع الوان انابيب هذه السلسلة من المحاليل المختلفة التراكيز ، وذلك بالنظر اليها من أعلى الانابيب بواسطة ناظر متحرك . ومن مقارنة للالوان يمكن ايجاد محلول من سلسلة المحاليل هذه يشابه محلول المجهول باللون . ويعتبر تركيز محلول مساواة نسباً لتركيز محلول الذي يشبه من حيث شدة اللون .



Nessler Tubes

والجهاز الاكثر شيوعاً من بقية اجهزة قارنة الالوان هو جهاز ديهوسك دوبسق Duboscq Comparator الذي يمكن بواسطته التحكم في عق محلول الذي يمر خلاله الضوء الواصل لعين الشخص . والجهاز مجهز بقطاسين مصنوعين من الزجاج الصلد ينزل احدهما في محلول القياس ، والآخر في محلول المجهول التركيز . وتم التحكم في عق القطاسين في محلول الذي تعرفيه الاشعة وصولاً الى شدة لون متساوية في الاضاءة (أى شدة امتصاص متساوية ) بين محلول المجهول التركيز و محلول المادة القياس الموضوقة .



**Intensity:** When the product of the concentration and the pathlength of any two solutions of a colored compound are the same, the same intensity or darkness of color is observed.

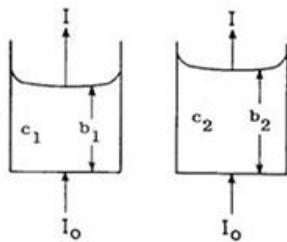


Fig. I-1. Transmission of Light Through Solutions

$$\log \frac{I_0}{I} = a_s c_1 b_1 = a_s c_2 b_2 \quad (5)$$

$$c_1 b_1 = c_2 b_2 \quad (6)$$

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{b_2}{b_1} \quad (7)$$

This is the fundamental relationship used in color comparators.

**Duboscq visual colorimeter**

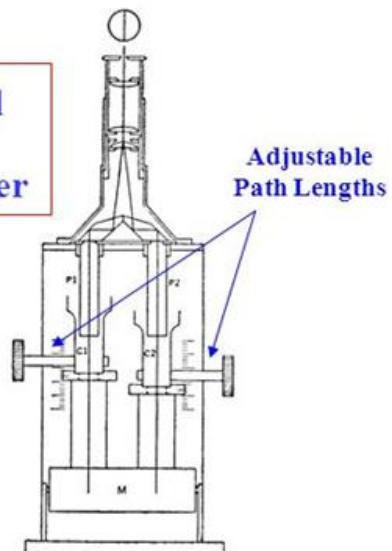


Fig. I-6. Optical Path in a Colorimeter of the Duboscq Type.  $P_1, P_2$ , plungers;  $C_1, C_2$ , cups to hold the solutions;  $M$ , mirror. The two halves of the field viewed through the ocular appear equally bright when a match has been obtained.

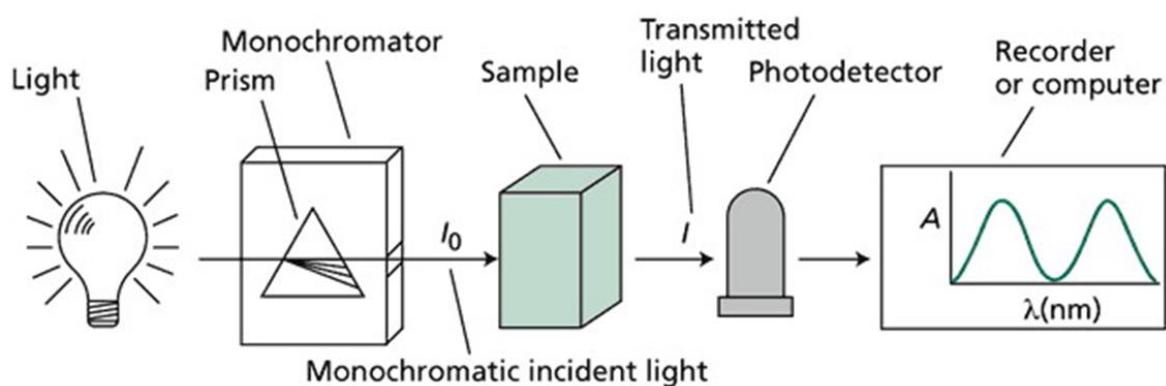
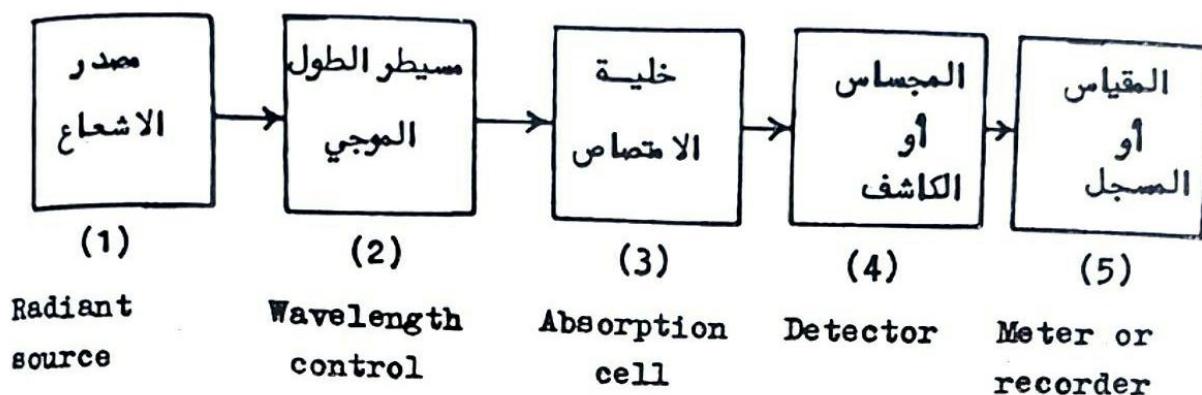
- هناك الكثير من احتمالات الخطأ في استعمال الاجهزة المقارنة اللونية ذكر منها:
  - الخطأ المتبسب عن الجهاز نفسه نتيجة عدم تنظيم الاضاءة عن المعايرة وخطأ الصفر ودخول الضوء الاعتيادي من الجوانب والانكسارات الضوئية وعدم نظافة الجهاز.
  - الخطأ الناتج عن عين الفاحص نتيجة التعب او وضع الجهاز في مكان قليل الاضاءة مما لا يسهل عملية مقارنة الالوان.
  - الخطأ المتبسب عن محلول وطريقة تحضيره. يجب تحضير محلول المجهول ومحلول القياس في وقت واحد لتفادي تغير اللون.
  - عدم انتطاب قانون بير غالبا لعدم قدرة الاجهزة على عزل حزمة ضيقة جدا من حيث الطول الموجي.

#### 2-4 اجهزة القياس اللونية والطيفية

يقصد باجهزه القياس اللونية ( او الفوتوميترات ذات المرشح ) *Filter photometers* او *المقياس اللوني Colorimeters* هي تلك الاجهزه التي يتم فيها قياس الامتصاص في المنطقة المرئية . و تستعمل هذه الاجهزه الخلايا الضوئية بدلا من العين المجردة . كما تستعمل فيها المرشحات *Filters* كمسيدرات على الطول الموجي . أما اجهزة القياس الطيفية *Spectrophotometers* فهي التي يتم فيها دراسة الامتصاص أو الانبعاث للشاعع الكهرومغناطيسي كدالة للطول الموجي للأشعة المارة خلال الوسط المدروس . و تستعمل في اجهزة القياس الطيفية الخلايا الضوئية ايضا كبديل للعين المجردة كما تستعمل فيها المونوكروميتر ( موحدات اللون *Monchromator* ) كمسيدرات على الطول الموجي والتي يكون الاماس فيها المواشير *Prisms* أو محرزات *Gratings* كما سبقتني شرحه .

يتضمن الشكل أدناه مخططًا للأجزاء الأساسية العامة التي تتألف منها

أجهزة القياس اللونية والطيفية الواقع فان اجهزة الصنف الاول تتألف من فئتين اجزاء



الجزء الاول الاساسية لجهاز قياس امتصاص الشعاع

الاساسية المذكورة في الشكل اعلاه ولكنها تختلف عنها بعدم احتواها على مسيطر

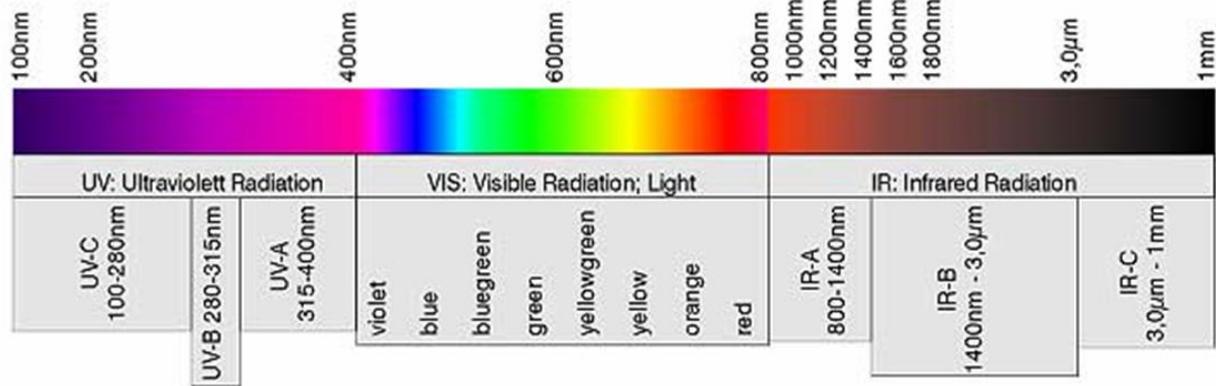
للطول الموجي وعلى سجل \*

## أولاً: مصادر الاشعاع Radiant Sources

ت تكون مصادر الطاقة الاشعاعية من مواد تثار إلى حالات طاقية عالية باستعمال التفريغ الكهربائي و عند عودة هذه المواد إلى حالتها الساكنة فإنها تبعث طاقة اشعاعية تمثل الفرق بين حالتها الإثارة والسكون.

أن مصدر الاشعاع المثالي يجب أن تتوفر فيه ما يلي:

1. يبعث طيف مستمر يحوي جميع الأطوال الموجية.
2. ذاتدة ثابتة ضمن مدى الطول الموجي المستخدم.



*Wavelength ranges of electromagnetic radiation.*

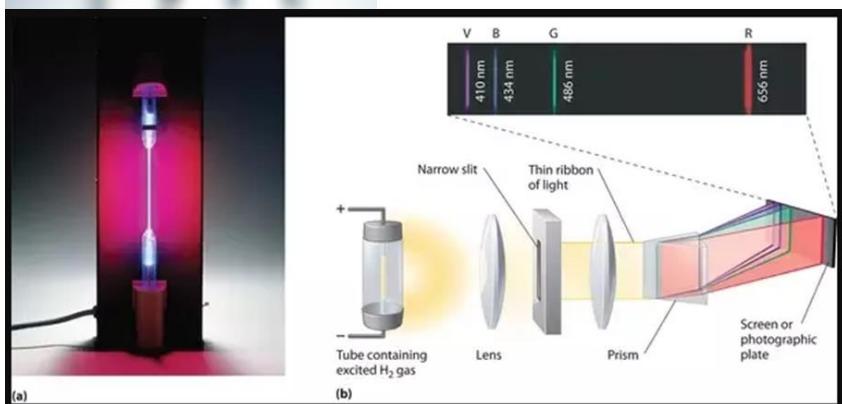
## Source of U.V radiation: (A) المصادر المولدة لإشعاع ما فوق البنفسجية

1. مصباح الهيدروجين
2. مصباح الديوتريوم

يصنعن من قطبين موضوعين في أنبوب زجاجي مفرغ من الهواء وفيه شباك من الكوارتز يسمح بدخول الاشعة ما فوق البنفسجية ومملؤ بغاز الهيدروجين او الديوتريوم تحت ضغوط واطئة وعند تسلیط فرق جهد يحدث تفريغ كهربائي يهيج بدوره الكترونات اخرى في جزيئات الغاز إلى مستويات طاقة عالية وعند عودتها تبعث اشعاعاً متصلاً في المنطقة التي حدودها 180-350 nm. لاحظ الاشكال أدناه:



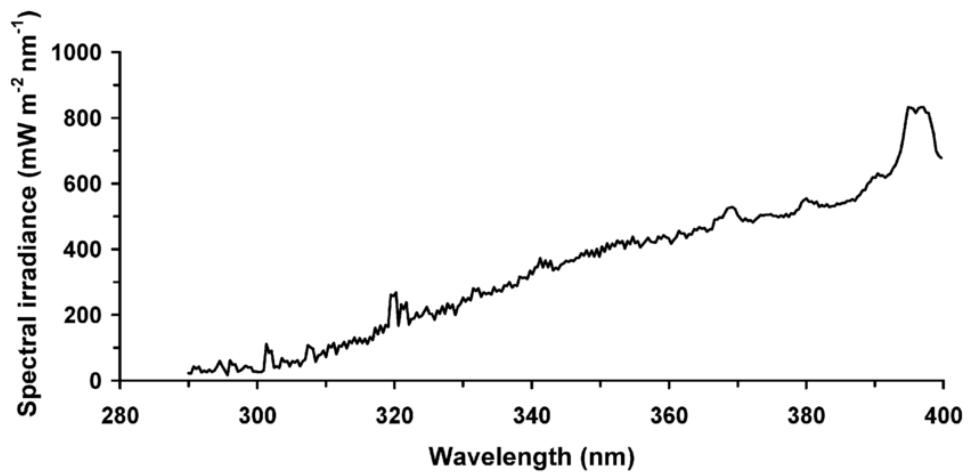
**Hydrogen lamp**  
180-350 nm



**Deuterium lamp**  
180-350 nm

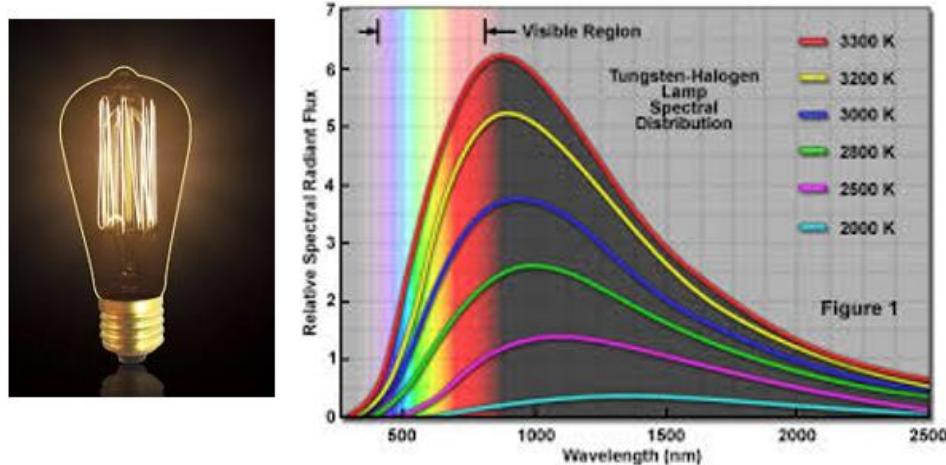
3. المصايد الزئبقية Mercury-vapor lamp: عبارة عن أنبوب زجاجي مفرغ من الهواء ومملؤ ببخار الزئبق، وتكون على انواع حسب ضغط بخار الزئبق منها التي يكون فيها ضغط بخار الزئبق 8 جو والاخري 110 جو. وتسخدم الاولى الى حوالي الطول الموجي 380 nm . اما الثانية فتعطي شعاعاً ذا شدة عالي في المنطقة فوق البنفسجية منحدراً للطول الموجي 200 nm . ويعاب على هذه المصادر توليدها لحرارة عالية عاليه عن الاستعمال مما يتطلب تبريدها بالماء او استخدام مروحة كهربائية.

4. مصباح الزيون Xenon Lamp: بالرغم من ان شدته عالية الان ان ما يعييه يتمثل بعدم ثباته اضافة لبعضه أشعة مرئية تؤثر في القياسات كما الطيف ادناء.



#### (B) المصادر المولدة لإشعاع المنطقة المرئية

1. مصباح خوبي التنكستن Tungsten lamp: يعتبر هذا المصباح الاكثر رخصا وملائمة وشيوعا في المنطقة المرئية، ويمكن ايضا استخدامه لمنطقة تحت الحمراء القريبة. في هذا المصباح تصل درجة الحرارة إلى 2870K ويستخدم في المنطقة المرئية ويبعث اشعة متصلة ذي الطول موجي 320-2500 nm عند تسخينه نتيجة مرور تيار كهربائي ذو (DC) او بواسطة احد النضائين. لاحظ الشكل ادناء.



Tungsten lamp 350 - 2500 nm 2870K.

2. مصدر قوس الكاربون: وهو قليل الاستخدام

## C) المصادر المولدة لإشعاع ما تحت الحمراء IR :Source of Infrared Radiation

1. متوجه نيرنست Nernst Glower: عبارة عن مزيج من اكسيد العناصر الزركونيوم Zr و الالتريوم Y و الاربيوم Er وبالنسبة المبينة في الشكل أدناه. وتكون هذا المصباح على شكل قضبان صغيرة مجوفة تسخن إلى درجة حرارة  $1500^{\circ}\text{C}$  مئوي باستخدام تيار كهربائي فتبعد شعاعاً يتراوح طوله الموجي بين  $0.4 - 20 \mu\text{m}$ . ويتميز هذا المصباح بشدة عالية إلا إنه سريع التلف.

### Nernst lamp

**Parts of the Nernst Lamp**

The elements of the Nernst Lamp are the glower, heater (made up of two or four heater tubes), ballast and exit-out. These are assembled in the lamp body and the holder.



FIG. 3. NAMES OF PARTS OF THE NERNST LAMP HOLDER

**Glower** The glower, or light giving element, is a white porcelain-like rod about  $\frac{1}{8}$  inch in diameter by 1 inch long. It is fastened to the holder mechanically and electrically by means of terminal wires and small abutments.

- composition
  - Zirconium oxide  $\text{ZrO}_2$  90% wt/wt
  - Yttrium oxide  $\text{Y}_2\text{O}_3$  7% wt/wt
  - Erbium oxide  $\text{Er}_2\text{O}_3$  3% wt/wt
- preheating necessary
- applications
  - general lighting purposes
  - first functional long distance fax
  - ophthalmology
  - projection
  - microscopy

2. متوجه كلوبار Globar Glower: ويكون بشكل قضبان مصنوعة من كارييد الكالسيوم ويصنع هذا المصباح من قضيب مصنوع من كارييد السليكون طول الواحد منها حوالي 5 cm وقطره 0.5 cm يبعث أشعاعاً متصلًا في المنطقة  $(0.5 - 40 \mu\text{m})$  عند تسخينه إلى درجة حرارته  $1200^{\circ}\text{C}$  ويتصف ثباته العالي نسبة إلى متوجه نيرنست. لاحظ الشكل أدناه.

### Globar



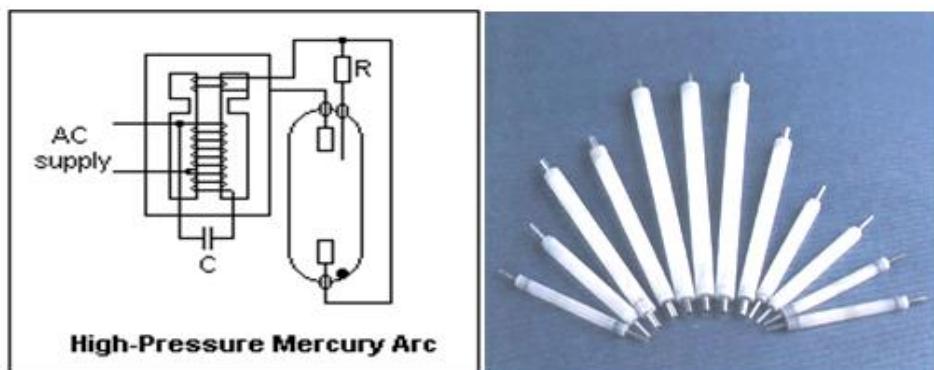
- Glow + bar = Globar
- composition
  - Silicon carbide
- no preheating necessary

- ان الخاصية المميزة لهذه المصادر الشعاعية هي توجهها في الهواء نتيجة تسخينها كهربائياً من دون الحاجة الى تغطيتها بغلاف خارجي.

3. السلك المتوجه Incandescent wire: ويشبه السلك المتوجه الى حد كبير القصيب المتوجه لاحظ الشكل ادناه ، وينتج أيضاً أشعة مستمرة في منطقة الأشعة تحت الحمراء المتوسطة Mid IR وهو عبارة عن سلك ملفوف بشكل حلزوني يسخن إلى درجة حرارة  $1100^{\circ}\text{C}$  مئوي مثل مصدر النكروم Nichrome . وتمتاز هذه المصادر السلكية بأن شدتها اوطأ الا أن عمرها اطول.



4. لمبة الزئبق القوسية عالية الضغط High pressure mercury arc lamp : وتستخدم هذه اللمة لانتاج الأشعة تحت الحمراء في المنطقة البعيدة منها والتي يطلق عليها Far IR كما في شكل ادناه.



لمبة الزئبق القوسية ذات الضغط العالي

## ثانياً: مسيطرات الطول الموجي Wavelength Control

أن مسيطراً الطول الموجي يقوم بتحكم في عرض حزمة الإشعاع المنبعثة من المصدر ويفضل أن تكون الحزمة ضعيفة من الإشعاع أو إشعاع أحادي اللون ولا يغوص الهبوط بكفاءة مسيطرات الطول الموجي أي تحسين في الأجزاء الأخرى من الجهاز، هنالك فوائد عديدة:

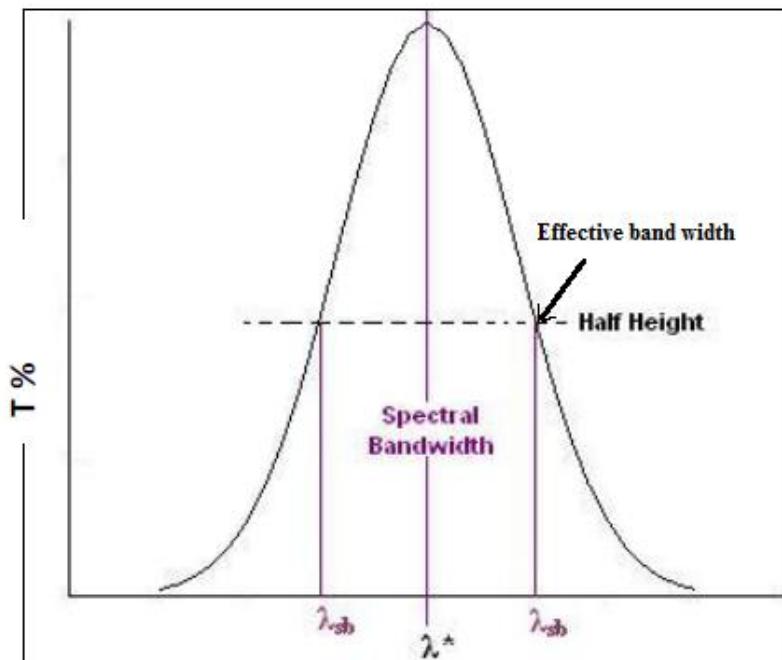
1. ازدياد مطابقة القياسات الطيفية إلى قانون لامبرت-بير لقياس الامتصاص.
2. عدم تداخل العناصر مع بعضها البعض عند استخدام حزمة ضيقة من الإشعاع.
3. باستخدام حزمة ضيقة من الإشعاع نصل إلى قياس ذروة الامتصاص وبذلك تزداد الحساسية.

- يوجد نوعان من مسيطرات الطول الموجي هما:

### Filter (A) موحد اللون Monochromator (B)

#### المرشحات Filter (A)

وهي التي تسمح بنفذ اطوال موجية معينة في حين تمنع اطوال موجية اخرى المرشحات عموماً تسمح بنفذ حزمة ذات عرض فعال **Effective band width** يتراوح بين 20-50 nm ويقصد بعرض الحزمة الفعال معدل الطول الموجي الذي تكون عنده قيمة التفاذية **Transmittance** نصف قيمتها العظمى على الاقل كما موضح في الشكل ادناه



الشكل يوضح عرض الحزمة المؤثر

وتصنع المرشحات المستعملة في المنطقة المرئية "وتكون ملونة عادة" من قطع زجاجية ملونة او من محاليل لاعضوية او اصياغ عضوية او افلام جيلاتينية وبصورة عامة فان مثل هذه المرشحات تمرر 35% او اقل من الطاقة الساقطة عليها في الطول الموجي الذي تكون فيه هذه المرشحات في اعلى شفافيتها.

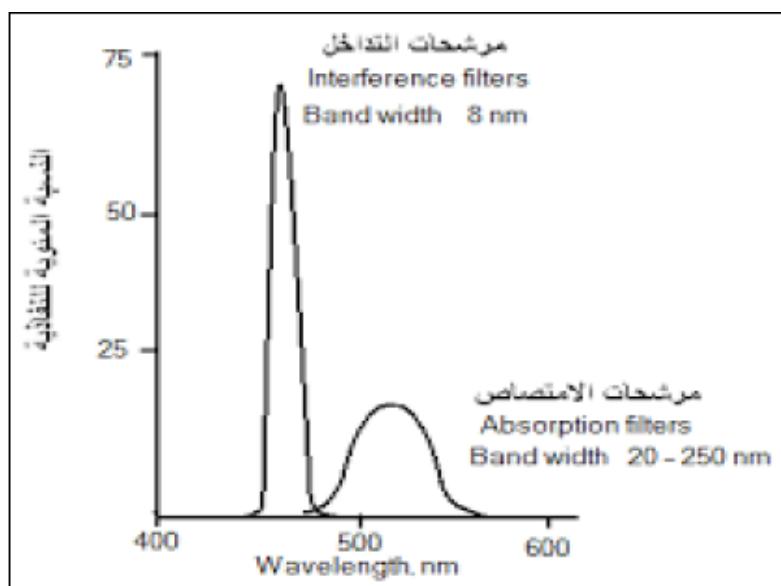
- **هناك نوعين من المرشحات:**

1. **مرشحات الامتصاص** **Absorption Filters**

- (a) تستخدم في المنطقة المرئية.
- (b) تكون ملونة بالعادة وتصنع من مادة الزجاج او من صبغة من الجلاتين محصورة بين صفائح زجاجية.
- (c) كفاءتها اقل من مرشحات التداخل.
- (d) بإمكانها قياس عرض حزمة تتراوح من (20-250 nm).

2. **مرشحات تداخل** **Interference Filters**

- (a) اكثرا تطور من مرشحات الامتصاص وتعتمد في عملها على مبدأ التداخلات البصرية.
- (b) تستخدم في المناطق الثلاثة (المرئية وما فوق البنفسجية وتحت الحمراء).
- (c) بإمكانها قياس عرض حزمة تصل إلى 10 nm.
- (d) تصنع من فلمين معدنيين رقيقين لمادة نصف سامحة لمرور الشعاع مثل فلوريد الكالسيوم  $\text{CaF}_2$  او فلوريد المغنيسيوم  $\text{MgF}_2$  بينما فلم ثالث لمادة شفافة للضوء مثل الفضة  $\text{Ag}$  وتحصر هذه الافلام الثلاثة بين صفيحتين من الزجاج وتتميز هذا المرشحات بأمكانيتها على امرار حزمة ضيقة من الاشعة.

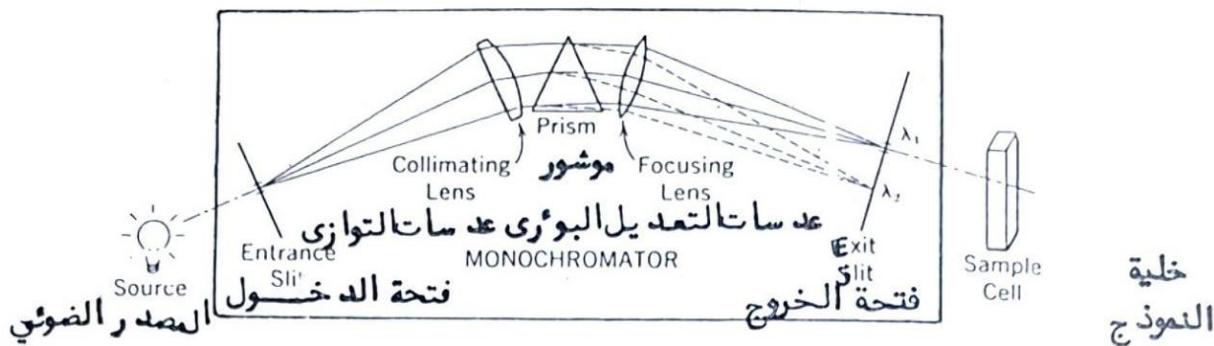


الشكل يوضح الفرق في عرض الحزمة المؤثر بين مرشحات الامتصاص والتداخل

- ومن مساوى استخدام المرشحات بشكل عام هو عدم حساسيتها للكثير من الامتصاصات لأنها تعزل حزمة عريضة نسبياً. ولذا لا يمكن ايجاد منحنى حقيقي للامتصاص بما يقود انطباق قانون بيراضافة الى ان الامتصاص الظاهري لا يتغير مع التركيز فقط وانما من جهاز لآخر.

### مود الحلون (B) Monochromator

وهو الجزء الذي يتم عن طريقه عزل حزم مختارة ذات اطوال موجية محددة ويتم التحكم في عمله بصورة يدوية أو اوتوماتيكية. ويتكون المونوكروميتر من عزل حزم لها عرض فعال يتراوح بين (0.1 - 35 nm) ويتكون المونوكروميتر من الاجزاء التالية المبينة في الشكل ادناه:



### مخطط المونوكروميتر الذي أساسه الموضور

1. منفذ لدخول الاشعاع Entrance slit
2. وسيلة جامعة للاشعة Collimating device وتكون اما بشكل عدسة او مرآة.
3. أداة تشتت Dispersing instrument وهي الجزء المهم الذي يقوم بتقريص الشعاع ويكون على نوعين , اما بشكل موضور Prism او بشكل محرز حيود Grating
4. مرآة موجهة او عدسة موجهة Focusing lens or mirror
5. منفذ لخروج الشعاع Exit slit

- وتصنع جميع الاجزاء المكونة لاي مونوكروميتر المذكورة اعلاه من مواد تسمح بنفاذ الاشعة للمنطقة المستعمل من اجلها الجهاز كما يجب ان تكون هذه الاجزاء موضوعة ضمن صندوق محكم لامجال فيه لتسرب الاشعة او دخول الاشعة من مصدر اخر. ادناه سيتم التطرق الى فكرة عمل كل من الموضور ومحرز التفريق.

### أ. المنشور :Prism

وهو آلة تقوم بفصل الأشعة إلى حزم ضيقة جداً وأن أطوال موجية محددة تكون خارجة بزوايا مختلفة. ويصنع المنشور من مواد شفافة ويوصف المنشور بأنه ذو تفريق عالي للحزم الموجية حينما تكون

$$\text{قيمة التفريق الزاوي } \frac{d\theta}{d\lambda}$$

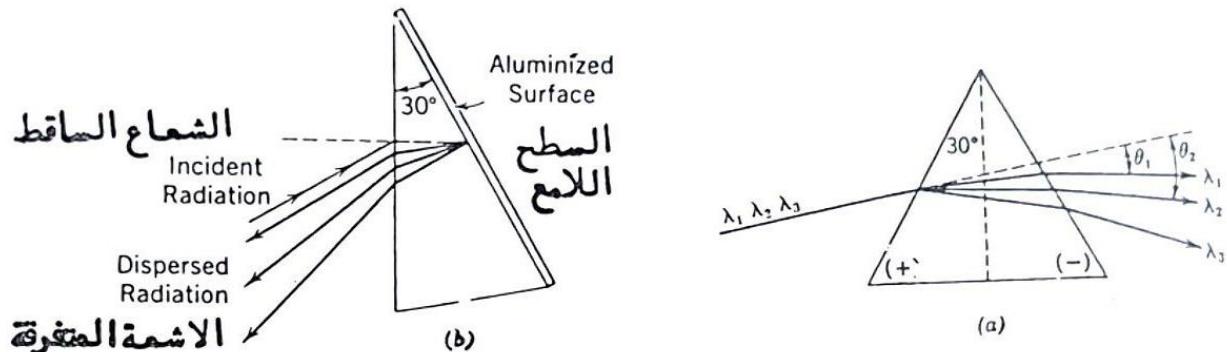
$\frac{d\theta}{d\lambda}$ : التغير في قيمة زاوية الانحراف بالنسبة إلى الطول الموجي وكما موضح بالشكل أدناه

وتصنع المنشير في المنطقة ما فوق البنفسجية من مادة السليكا المنصهرة  $\text{SiO}_2$  Fused Silica والكوراتز حيث تسمح بمرور بنفذ الشعاع إلى حدود  $200 \text{ nm}$  كم أن هناك صنفاً ممتازاً يسمح بنفذ الشعاع إلى حدود  $185 \text{ nm}$ . أما المنشير المصنوعة من مادة الفلورايت  $\text{CaF}_2$  فتسمح لغاية  $125 \text{ nm}$  وبما تستعمل في صناعة المونوكروميت المستخدم في المنطقة فوق البنفسجية المفرغة U.V Vacuum أما المنشير المصنوعة من مادة الزجاج (المحتوي في تركيبه لعى الرصاص) فتظهر نفاذية ودرجة تفريق جيدة في المنطقة المرئية وكذلك في منطقة تحت الحمراء.

#### • يوجد نوعان من المنشير:

أولاً: منشور كورنيو: وهو منشور مصنوع من مادة الكوارتز ذي الزاوية  $60^\circ$  أحد نصفي المنشور مصنوع من مادة ذات فعالية بصرية يمينية الاستدارة (+) في حين النصف الآخر من المنشور مصنوع من مادة ذات فعالية بصرية يسارية الاستدارة (-) ويتم لصق جزئي المنشور (مكون المنشور) ببعضهما ولذلك لاستبعاد استقطاب الأشعة. لاحظ الشكل أدناه.

ثانياً: منشور ليتروو: وهو منشور ذي زاوية  $90^\circ$  ذو سطح مطلي بالألمنيوم وتوجد مرآة في الخلف تعمل على امرار الأشعة وذلك باتجاهين. لاحظ الشكل أدناه.



تشتت الشعاع المتعدد الألوان ( a ) منشور كورنيو

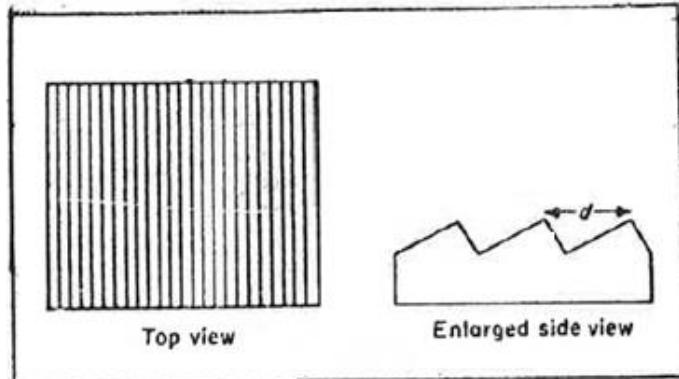
( b ) منشور ليتروو

- مساوى استخدام المواشير

1. تأثر درجة التشتت Dispersion Degree بغير الاطوال الموجية فعند اطوال موجية معينة تكون درجة التفريق عالية وفي اطوال موجية اخرى تكون واطئة.
2. تأثير مادة صنع المنشور بالإشعاع المار اذ يتبيّن ان مادة المنشور نفسها قد تمتّص بعض من الاطوال الموجية.
3. تأثير مادة المنشور بالعوامل الجوية (درجة الحرارة و بخار الماء) مما يضعف كفاءة عملها.

**بـ. المحرز :Grating**

يتَّألف المحرز من عدد كبير من الاَحاديد المستقيمة والمتوازية والمحفورَة على سطح صقيل ويَتَطَلَّب المحرز في صنعته مهارة ودقة عالية وهو غالٍ الثمن ويَحتوي 1mm من المحرز المستخدم في المنطقة المرئية وما فوق البنفسجية على 6000-6000 اخدود. في حين يَحتوي 1mm من المحرز المستخدم في المنطقة ما تحت الحمراء على 30-30 اخدود

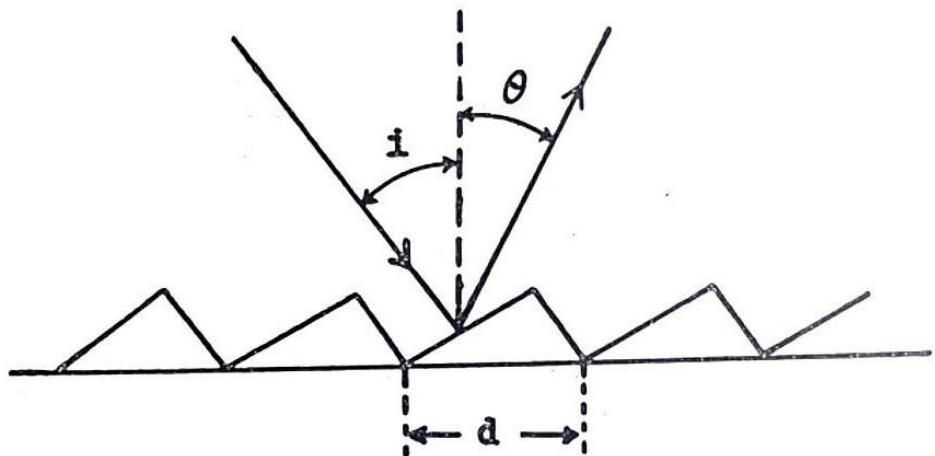


منظر علوي وجانبي لمكِّر للمحرز

- يوجد نوعان من المحرزات:

- 1) محرز النفاذ Transmission Grating: حيث يكون اساس عمله هو نفاذ الاشعة الساقطة عليه وتكون الاَحاديد فيه محفورة على ابعاد نظامية متساوية تمتد لمسافة بضع انجات على سطح زجاجي او مادة اخري تسمح بنفاذ الشعاع وانكساره.
- 2) محرز الانعكاس Reflection Grating: وهو اكثُر شيوعا في الاستخدام من المحرز النفاذ حيث يكون اساس عمله هو نفاذ الاشعة الساقطة عليه ويمكن الحصول عليه من طلاء المحرز النفاذ بطبقة رقيقة من المعدن "فلم" او بتخمير فلم من معدن الالمنيوم.

- يتفرق الشعاع الساقط على أي من الأخدود في المحرز وينشر بزوايا واتجاهات مختلفة يعبر عنها رياضياً بالمعادلة الآتية وكما في الشكل أدناه.



### ثريـق المـعـادـلة لـلـأشـعـاء

$$n\lambda = d(\sin i + \sin \theta)$$

- حيث  $d$  المسافة بين أخدودين متتالين .
- و  $i$  زاوية سقوط الشعاع .
- و  $\theta$  الزاوية التي ينبع الشعاع .
- و  $n$  عدد صحيح يسمى رتبة الشعاع  $(n = 1, 2, 3 \dots)$  .
- و تستعمل الإشارة السالبة (-) حينما يكون زاوية السقوط لأشعاع زاوية الانكسار على جانب واحد من العمود .
- عندما تكون زاوية السقوط  $= \text{zero}$  فعندها تكون المعادلة كالتالي:

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

فثلا محزز التفريقي الذي له 2000 أخدود في السنتمتر الواحد سيفرق الاشعة الساقطة عموديا على المحرز خلال زاوية تفريقي مقدارها (6) باطول موجية تعطى بالعلاقة :

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

$$\text{حيث أن } a = \frac{1}{5 \times 10^{-4}} \text{ سم} = \frac{1}{2000}$$

وبذا فان  $\lambda$  للرتبة الاولى (1=n) ستكون مساوية الى:

$$\lambda = \frac{(5 \times 10^{-4}) (0.1045)}{1} = 522.5 \text{ nm}$$

• فوائد المحرز عن المنشور

- التشتت يكون ثابت مع الطول الموجي.
- يمكن الحصول على أعلى درجة تفريقي في المحرز باختيار قيمة (d).
- لا يعتمد التفريقي بواسطة المحرز على مادة صنعه كما في المنشور وإنما يعتمد على شكله الهندسي.
- باستخدام المحرزات العاكسة ليس هنالك فقدان في الاشعاع بسبب الامتصاص من قبل المادة البصرية.
- تكون المحرزات أقل تأثراً بدرجة الحرارة والرطوبة.

$$R = \lambda / \Delta \lambda = nN$$

حيث أن:

R : قدرة المحرز على الفصل

$\lambda$  : معدل الطول الموجي للطولي الموجيين المفصولين

$\Delta \lambda$  : الفرق بين الطولي الموجيين

n : رتبة الاشعاع وهي عدد صحيح

N : العدد الكلي للأحاديد

س/ ما طول المحرز الذي يحتوي 1cm منه على 500 أخدود الذي يمكن عن طريقه عزل خطى الصوديوم 589.5nm و 589.5Dnm للرتبة الأولى من الاشعاع.

$$R = \lambda / \Delta \lambda = nN$$

$$\lambda = (589.5 + 589) / 2 = 589.25$$

$$\Delta \lambda = 589.5 - 589 = 0.5$$

$$R = \frac{589.25}{0.5} = 1 * N$$

$$N = \frac{589.25}{0.5} = 1178.5 \quad \text{العدد الكلي للاخاديد}$$

عدد الاخاديد طول المحرز

1cm 500

X 1178.5

$$X = 1178.5 / 500 = 2.357 \text{ cm}$$

### ثالثاً: خلايا النموذج Sample Cells او خلايا الامتصاص :Absorption Cells

أن خلية النموذج هي الحاوية التي يوضع فيه النموذج او المذيب Solvent ويفضل أن تكون بشكل متوازي مستطيلات على الخلايا الاسطوانية وذلك لتقليل الخسارة في الاشعة، وتصنع خلايا النماذج في **المنطقة المرئية** من الزجاج أو البلاستيك ويمكن استخدامها في مدى الاطوال الموجية 350-2000 nm اما **المنطقة فوق البنفسجية** فتصنع خلايا النماذج من الكوارتز ويمكن استخدامها في مدى الاطوال الموجية 350 nm-200 nm. اما **المنطقة تحت الحمراء** فتصنع من كلوريد الصوديوم NaCl أو بروميد البوتاسيوم KBr أو فلوريد الكالسيوم CaF<sub>2</sub> ويجب تنظيف الخلايا قبل أو بعد استعمالها. لماذا؟

#### رابعاً: المكشاف :Detector

هو ذلك الجزء من الجهاز الذي يقيس الاشعاع الساقط عليه بعد نفاده من النموذج ويتم ذلك من خلال امتصاص الفوتونات الساقطة عليه وتحويلها إلى كمية قابلة للاقياس.

- الشروط أو العوامل التي تتوفر في المكشاف المستعمل:

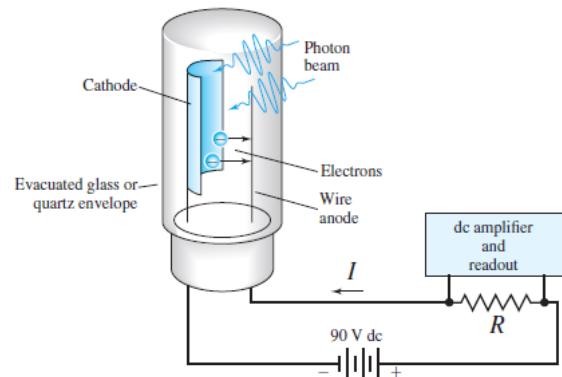
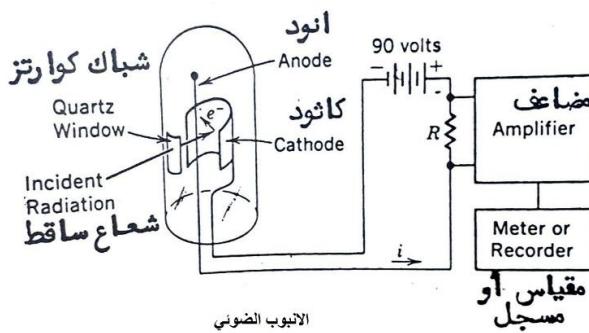
- 1) أن تتناسب الإشارة الناتجة من المكشاف طردياً مع الطاقة الإشعاعية المصطدمه به.
- 2) أن يكون ذو حساسية عالية بغية الكشف عن المستويات الواطئة للقدرة الإشعاعية
- 3) تكون استجابته على مدى واسع من الأطوال الموجية.
- 4) أن يكون له مستوى ضوضاء Noise Level واطئ نسبياً (تحدث الضوضاء بسبب تيار الاظلام او نتيجة التأثيرات الكهربائية المجاورة للمكشاف).
- 5) ذو ثباتية عالية و زمن استجابة سريع.
- 6) أن الإشارة الكهربائية الناتجة من المكشاف يمكن تصحيحها وتضخيمها بسهولة.

- أنواع المكشافات:

(A) مكشافات ما فوق البنفسجية والمرئية Ultraviolet and Visible Radiation Detectors وتسماً ايضاً بالمكشافات الكهروضوئية Photoelectric detectors حيث يستند عمل مكشافات ما فوق البنفسجية والمرئية على التأثير المتبادل بين الإشعاع الساقط والمعدن أو السطح الفعال للمكشاف وعند ذلك تطلق الالكترونات من الكاثود وتتجمع عند الانود . ادناه بعض الانواع الشائعة المستخدمة:

#### 1) الانابيب الضوئية :Phototubes

يتكون الانبوب الضوئي - كما يوضحه الشكل أدناه من غلاف زجاجي مفرغ (مزود بنافدة من الكوارتز للاستعمال في منطقة ما فوق البنفسجية) يحتوي في داخله كاثود (مبهض) وانود (مصبعد). والكاثود بشكل نصفه اسطوانة طولي مطلي سطحها الم incurved باداة ذات ميل كبير لفقدان الالكترونات (ها دالة شغل واطئة) عند تعرضها للطاقة الإشعاعية. اما الانود فعبارة عن سلك فلزي يتمركز داخل الغلاف يعمل على جمع الالكترونات المنبعثة من الكاثود بسبب الاشعاع، كما وانه يكون عليه جهد موجب يمكنه من تسليط جهد يقرب من (90V) عبر القطبين بواسطة جهاز قدرة.



يدخل الاشعاع خلال نافذة الانبوب (قد تكون كوارتز) ويصطدم بسطح الكاثود القادر على بث الالكترونات نتيجة لامتصاص الفوتونات وانتقال طاقتها الى الالكترونات الضعيفة التأثير بطبقة السطح. وتجمع الالكترونات عند الانود مسببة تيارا يجري في الدائرة. وعموما يكون التيار الناتج قليلا جدا (حوالي  $10^{-11}$  أمبير) مما يتطلب تضخيمه بفية تشغيل مسجل او اية وسيلة لقياسه. ويتم بلوغ ذلك بوضع مقاومة (R) في دائرة الانبوب الضوئي وضخ (Input) فرق الجهد الكهربائي عبر هذه المقاومة (iR) الى دائرة التضخيم (Amplifier) ويستعمل مردود (Output) المضخمة لتشغيل المسجل.

يصاحب عمل هذا النوع من المكشافات وجود تيار ضئيل حتى وان لم يكن هناك اشعاع ساقط عليه ويدعى هذا التيار بـ(تيار الظلماء) (dark current) وهو نتيجة للتأثير العشوائي الحراري للالكترونات من سطح الكاثود، ويزداد مقدار هذا التيار مع زيادة مساحة الكاثود وزيادة درجة الحرارة ايضا.

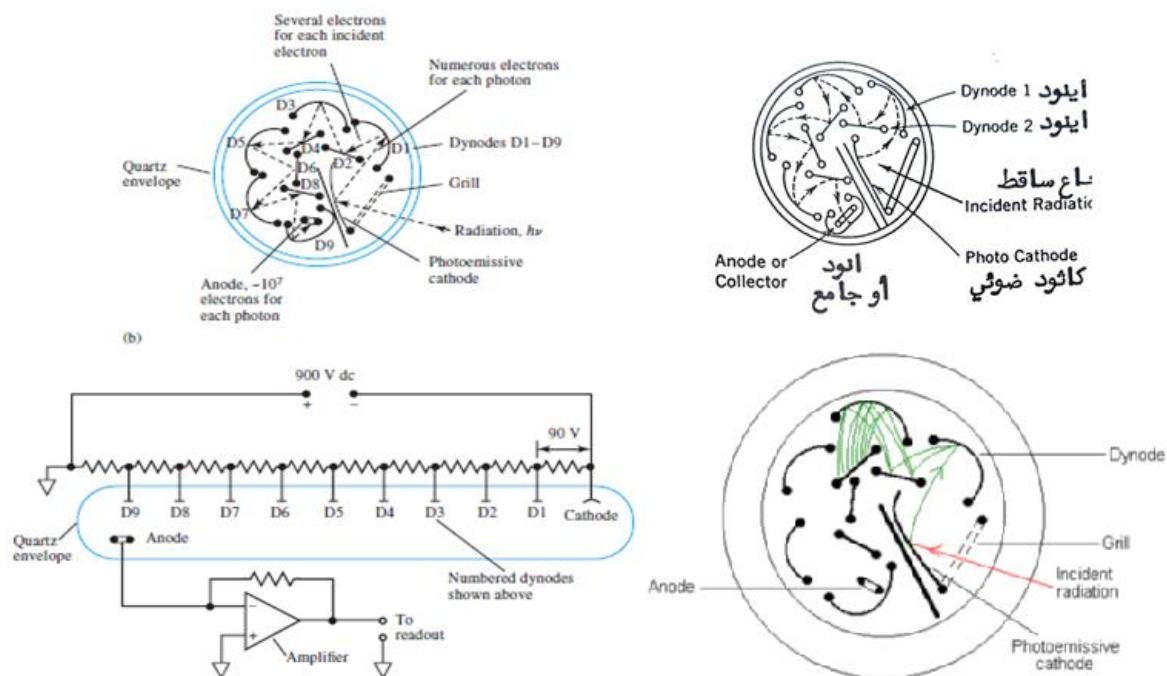
ان ظاهرة التأثير الكهربائي التي سبق شرحها هي اساس عمل هذا النوع من المكشافات، اذ يتناسب عدد الالكترونات المنشعة من الكاثود عند شدة معينة طرديا مع شدة الاشعاع هذه الساقطة عليه. وعندما يزداد فرق الجهد المسلط بين قطبين الانبوب الضوئي سوف يتزايد عدد الالكترونات المنشعة التي تصل الانود

بسرعة، الى ان تصل الى مستوى من الاستقرار النسبي، حيث لا يبقى التيار معتمداً عند هذا المستوى على فرق الجهد. ان فرق الجهد عند هذه النقطة يدعى بفرق جهد الاشباع (Saturation Voltage) وهو يمثل النقطة التي تجتمع فيها جميع السكرونات الانبعاث الضوئي بكفاءة مقدارها 100%. وبناءاً على ذلك اذا ما أريد للانبوب الضوئي ان يصبح تياره معتمداً على شدة الاشعاع يجب ان يشغل فوق فرق جهد الاشباع. ان معظم الانابيب الضوئية تعمل عادة عند فرق جهد حوالي (90V) كا اسلفا.

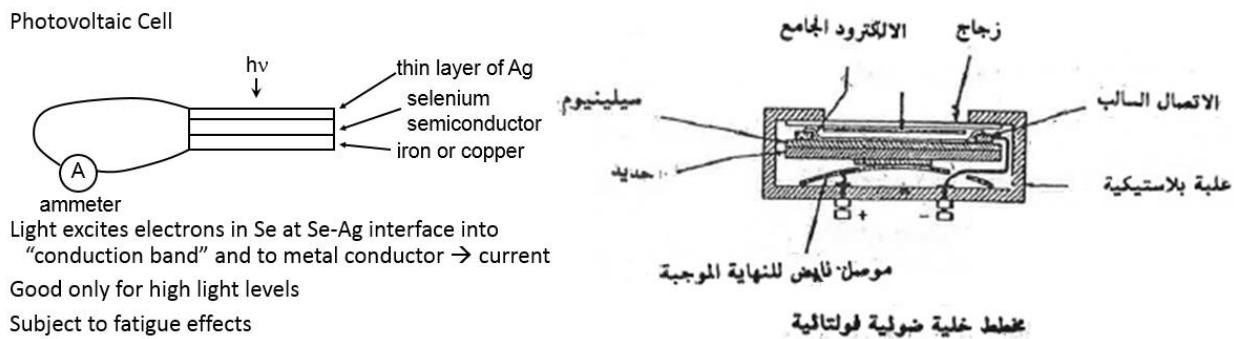
## 2) الانابيب المضاعفة الضوئية :The Photomultiplier Tubes

تنتمب هذه الانابيب إلى الانابيب الضوئية التي تم وصفها سابقاً (نفس العمل) حيث يعتمد على ظاهرة انبعاث الالكترونات تحت تأثير الاشعاع الساقط عليها لكنها تميز بمضاعفتها للتيار الناتج وشدة حساسيتها ويتمن تضخيم التيار فيه بالاستفادة من ظاهرة الانبعاث الالكتروني الثاني Secondary Emission حيث يمكن تعجيل الالكترونات المتحررة من الكاثود بتأثير المجال الكهربائي حيث تكتسب طاقة وبالتالي تتحرر الكترونات جديدة من سطح اخر وتتكرر هذه العملية عدة مرات.

تعرف كل صفيحة من صفيحة بعث الالكترونات في المضاعف الضوئي باسم الداينود Dynode وتكون كل واحدة منها عن جهد كهربائي يزيد عن سابقه بـ 90 V حيث يحدث التضخيم للفوتون الأصلي. وبعد تسع مراحل فإن الفوتون الواحد يضاعف بمقدار  $10^6$  الى  $10^7$  ويستخدم هذا النوع من المكشافات لغرض قياس الاشعاعات الواطئة. وكما في الشكل ادناه.



### 3) الخلية الضوئية الفولتائية (خلية الطبقة الحاجزة) Photovoltaic cell



عندما تسقط الاشعة على الطبقة شبه الموصلة فسوف تعمل على كسر الاوامر التكافؤية للطبقة و يؤدي ذلك الى تكوين الالكترونات و فراغاتها (الثقوب). و تتجه الالكترونات و تتركز عند طبقة الفضة - السيلينوم و تتجه الثقوب نحو القاعدة التي يستند عليها شبه الموصل. تسرى الالكترونات المتحررة خلال الدائرة الخارجية و يكون لها تأثير متبادل مع الثقوب، و بذالا يتم الحصول على تيار كهربائي يتناسب مع عدد الفوتونات التي تصطدم بسطح شبه الموصل. و تتراوح قيمة التيار الناتجة عادة بين 10 و 100 مايكرومبير و يمكن قياسها بواسطة كلفانوميتر او مايكروميتير. ومن الجدير بالذكر ان تسمية هذا النوع من الخلايا بخلايا الطبقة الحاجزة احيانا، لتكون حاجزا على ما يedo بين السيلينيوم والحديد يمنع سريان الالكترونات الى الحديد.

وتحاط هذه الخلية بطبقة من الزجاج تحيطها طبقة من مادة بلاستيكية وذلك للمحافظة عليها. و تتميز هذه الخلية بأنها رخيصة الثمن كما إنها لا تحتاج إلى مصدر خارجي للطاقة الكهربائية و من ناحية أخرى فإن المقاومة الداخلية تكون واطئة مما يجعلها غير مناسبة لعملية تضخيم التيار الخارج منها. ان ما يعاب على الخلية هو انعدام حساسيتها اتجاه المستويات الواطئة من الإشعاع والاعباء الذي يصيبها عند استمرار عملية الاضاءة المتواصلة مما يقلل من التيار الخارج بصورة تدريجية كما ان استعمالها مقيد عموما بالأجهزة التي تسمح بتنفيذ حزمة عريضة من الاشعاع نسبيا، علاوة على تأثيرها بالحرارة.

## (B) مكشافات ما تحت الحمراء :Infrared Detectors

وتكون متنوعة تبعاً إلى طاقة إشعاع منطقة ما تحت الحمراء.

### 1) المكشافات المستخدمة في منطقة ما تحت الحمراء القريبة :Near Infrared Detectors

#### أ) مكشافات المرئية وما فوق البنفسجية :

ويمكن استخدامها في أجهزة ما تحت الحمراء عند الأطوال الموجية القصيرة ( $0.75 - 1.20 \mu\text{m}$ ).

#### ب) خلايا الموصلات الضوئية :Photo-Conductor Cells

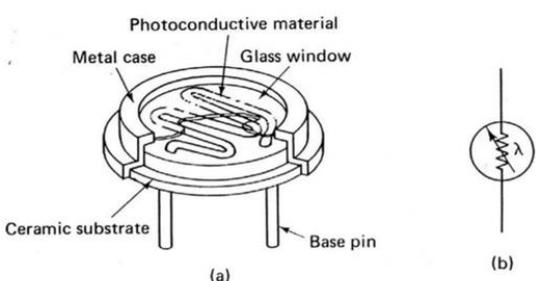
هي أكثر المكشافات حساسية في منطقة ما تحت الحمراء القريبة للأطوال الموجية

( $0.75 - 4.5 \mu\text{m}$ ). أن المادة الحساسة في هذه الخلايا هي بلورات مواد شبه موصلة مثل (كبريتيد أو سلبيانيدي الفلزات مثل الرصاص Pb, الكادميوم Cd, الكالسيوم Ga, الانديوم In أو عنصر جرمانيوم Ge الحاوي على نسبة من الشوائب) فعند امتصاص الفوتونات للأشعة ما تحت الحمراء القريبة يؤدي إلى انتقال الكترونات التكافؤ في شبه الموصى إلى حزم موصلة حيث تتحفظ المقاومة الكهربائية تتبعها زيادة في قيمة التيار الكهربائي عند فرق جهد قليل. ويمكن متابعة التغير في التوصيل بواسطة قطرة وتسينيون مثلاً.

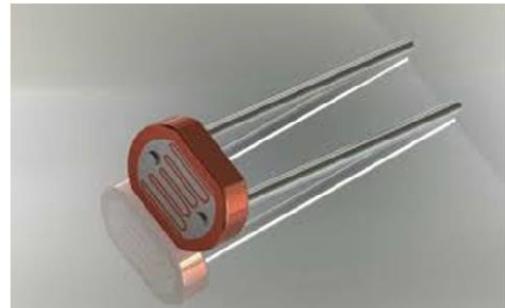
وهنالك مكشافات جديدة لهذه الخلايا ملائمة للعمل لغاية الطول الموجي (120) وذلك باستخدام مواد شبه موصلة محضرة من معالجة (تغميس وعجن) الجرمانيوم بالنحاس أو الزئبق ومبردة بسائل الهليوم.

لاحظ الشكل أدناه

### Photoconductive Light Detectors



A typical photoconductive cell: (a) cutaway view  
(b) symbol.



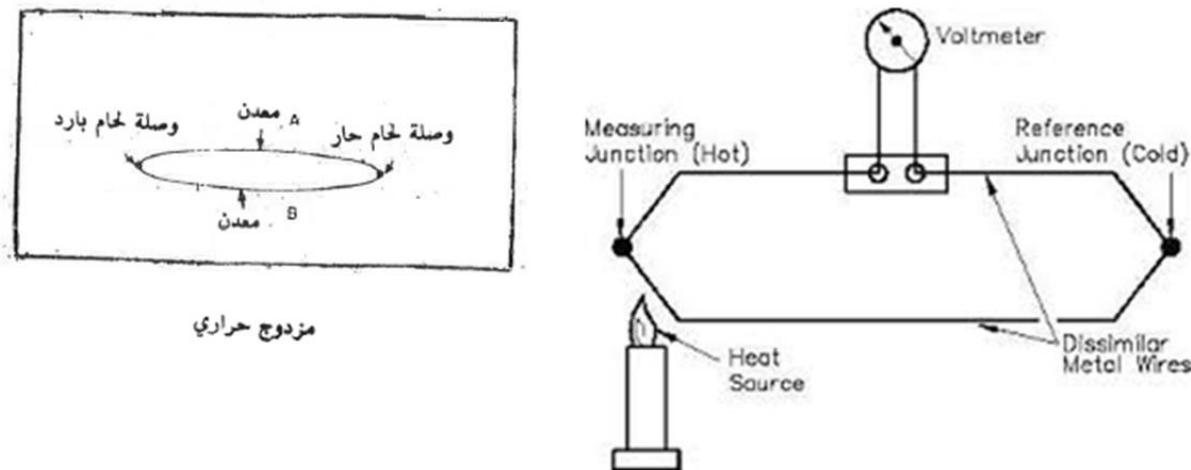
## 2) المكشافات المستخدمة في منطقة ما تحت الحمراء الوسطية والبعيدة

### Mid and Far Infrared Detectors:

أن طاقة الفوتونات في منطقة ما تحت الحمراء الوسطية والبعيدة غير كافية لبعث الإلكترونات من سطوح المواد شبه الموصلة لذلك يتطلب تحويل طاقة الفوتونات الممتصة إلى طاقة حرارية تغير بدورها بعض الخواص الفيزيائية للمكشاف كي يتحسس الأطوال الموجية بين ( $2.5 - 1000 \mu\text{m}$ ).

### أ) مكشاف المزدوج الحراري :Thermocouple detector

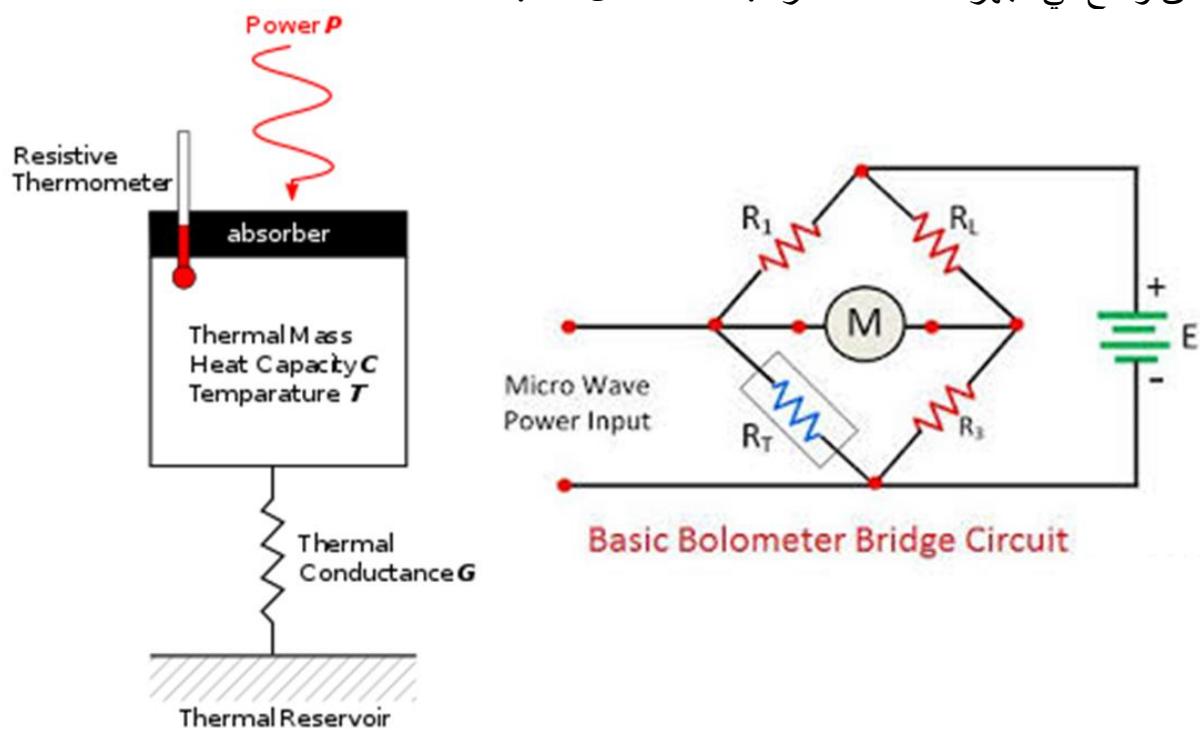
يعتمد هذا المكشاف في عمله على ظاهرة بليتير (Peltier effect) والتي تعني تولد جهد نتيجة اتصال معدنين مختلفين عندما يكونان في درجة حرارة مختلفة. حيث يصنع من لحيم سلكين دقيقين مع بعضهما عند نهايتيهما. والسلكان (A and B) مصنوعين من معدنين مختلفين بدرجة كبيرة في قوتهما الكهروحرارية فإذا أصبحت احدى وصلتي اللحام Welded Junction (تسمى سخونة) فسينشأ فرق اللحام الحارة Hot Junction (تسمى بالوصلة الباردة Cold Junction) يعتمد على الفرق جهد كهربائي صغير بينهما. عند سقوط اشعاع ما تحت الحمراء الوسطية والبعيدة. يعتمد على الفرق في درجة الحرارة لذلك هو مقياس لكمية اشعاعات ماتحت الحمراء الساقطة على الوصلة الحارة. ويحتاج هذا المكشاف إلى مضخم مهد Preamplifier ذي استجابة جيدة للترددات الواطئة. ويستطيع هذا المكشاف ان يستجيب الى الفرق الحراري  $C^0 10^{-6}$ , وكما ان زمن استجابته يقرب من 40 ملي ثانية. لاحظ الشكل ادناه.



### ب) مكشاف البولوميتр (مكشاف الطاقة الحرارية الاشعاعية) :Bolometer Detector

أن هذا المكشاف عبارة عن محوار مقاومة صغير جداً وحساس إلى الاشعاعات الحرارية الضعيفة ويستند في عمله على تغير المقاومة كدالة لدرجة الحرارة حيث يتتألف من محوار مقاومة وسلك صغير من مادة موصلة مثل (البلاتين او النيكل المسودين) يتتسخ الحرارة بواسطته. فعند سقوط الأشعة سوف ترتفع درجة الحرارة (0.4 % لكل درجة مئوية) وتقاس مقاومة البولوميتр بواسطة أحدى الدوائر الكهربائية المعروفة في هذا المجال (مثلا قطرة وتسيتون). ويمكن ان يستبدل سلك البلاتين بالترمستر **Thermistor** وذلك لأن الترمستر يمتلك معاللا حراريا سالبا عاليا حيث تبلغ قيمة التغير في المقاومة 5.0 % لكل درجة مئوية. يصنع الترمستر من منصهر مزيج عدد ، ويتميز مكشاف الترمستر بأنخفاض مقاومته مع ارتفاع درجة الحرارة (على عكس من استخدام البلاتين).

مقياس في هذا المكشاف هو طول زمان الاستجابة Response Time مما يحدد من استخدامها على نطاق واسع في اجهزة ماتحت الحمراء. لاحظ الشكل ادناه.



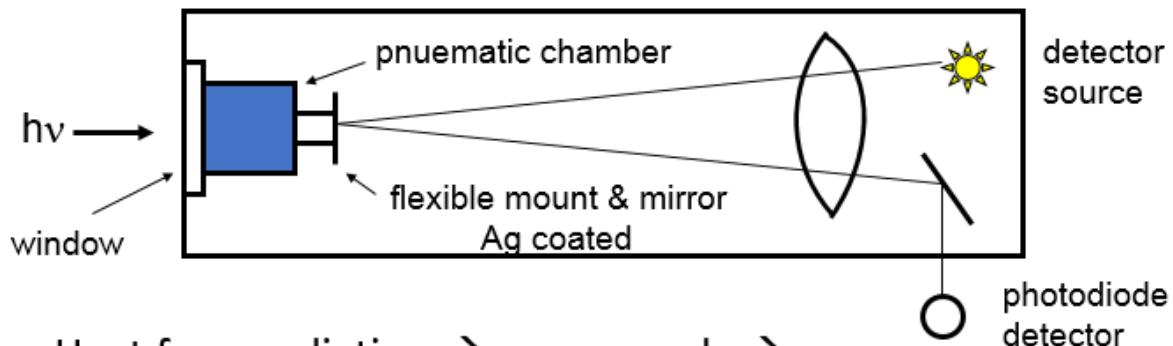
- Bolometer (thermistor) – resistance is a function of temperature.
- Different kinds  $\rightarrow$  Ni or Pt metal or oxides like NiO, CoO or MnO.
- Many have black coating on side toward source and a heat shield around them.
- Typically connected to a bridge circuit.
- Johnson noise is important.
- Requires stable power supply.

### ت) مكشاف كولي Golay Detector (مكشاف الحرارة الغازي):

أن هذا المكشاف عبارة عن محوار غازي يرتكز في عمله على ازدياد ضغط الغاز المحصور داخل المكشاف نتيجة ارتفاع درجة الحرارة بتأثير الاشعاع الساقط عليه حيث تتحول الزيادة في ضغط الغاز إلى إشارة كهربائية يتم تسجيلها. ويتميز هذا المكشاف بأن له زمن استجابة من 3-30 ملي ثانية. يتتألف هذا المكشاف من اسطوانة معدنية صغيرة مملوءة بغاز غير ماص للأشعاع (مثل غاز الزيون) ومحتوة بصفحة معدنية مسودة مساحتها ( $2 \text{ mm}^2$ ) في أحدى نهاياتها ومن النهاية الأخرى بحجاب مرن مطلي بالفضي يعمل عمل مرآة وسلط عليه مصدر ضوئي هو جزء من نظام بصري لأنبوب ضوئي مفرغ. لاحظ الشكل أدناه.

عند مرور أشعة ماتحت الحمراء إلى داخل الخلية خلال شبكة يسمح بمرورها فانها تنتص من قبل الصفيحة المعدنية المسودة مسببة ارتفاع بدرجة حرارتها ينتقل إلى الغاز المحصور فيزيد من ضغطه وبالتالي يغير من وضعية الحجاب الفضي المرن ويشوهه. وتتم متابعة التشوه عن طريق مصدر ضوئي، حيث تتجه الأشعة إلى الأنابيب الضوئي المفرغ. إن حركة الحجاب معتمدة على ضغط الغاز تحرك حزمة الضوء خلال السطح الحساس لأنبوب الضوئي وهذا يقود إلى تغير التيار الناتج.

### Golay Pneumatic Detector (best performance characteristics)



Heat from radiation  $\rightarrow$  gas expands  $\rightarrow$

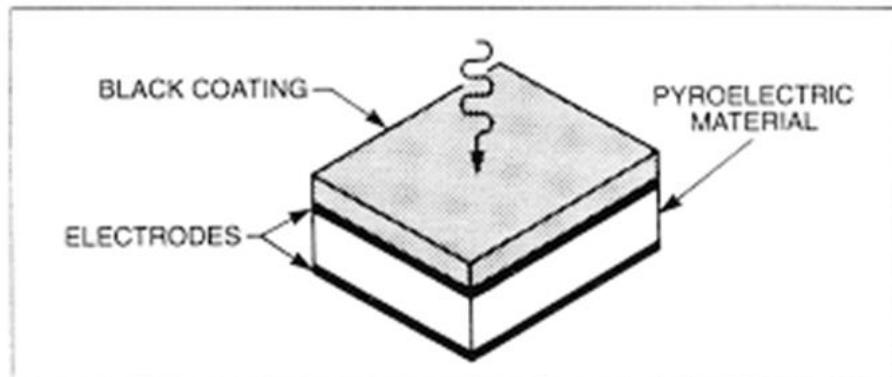
mirror position changes  $\rightarrow$  amount of light reflected to photodiode changes

Best sensitivity

Response time  $\sim 4 \text{ msec}$   $\rightarrow$  heat transfer in gas phase faster than in solid

### ث) المكشاف الكهربائي الحراري :The Pyroelectric Detector

يستند هذا المكشاف في عمله على صفة امتلاك بعض البلورات مثل (كبريتات ثلاثي الكلسيں أو تيتانات الباريوم) عزم ثنائي القطب حساس للحرارة. حيث يتم وضع البلورات بين صفحتين فلزيتين متوازيتين احدهما تسمح بمرور اشعاع ما تحت الحمراء، وتكون ميكانيكية عمل هذا المكشاف في تحويل طاقة الاشعاع الى طاقة حرارية تغير بدورها من المسافات للشبكة البلورية للبلورات يقد الى تغير تلقائي في الاستقطاب الكهربائي للبلور. وبذلك يمكن الحصول على اشارة تعتمد قيمتها على قيمة الاشعاع الواصل الى البلورة. يمتاز هذا المكشاف بقصر زمن الاستجابة مقارنة بباقي المكشافات الا ان كلفة تصنيعه عالية. لاحظ الشكل ادناه.



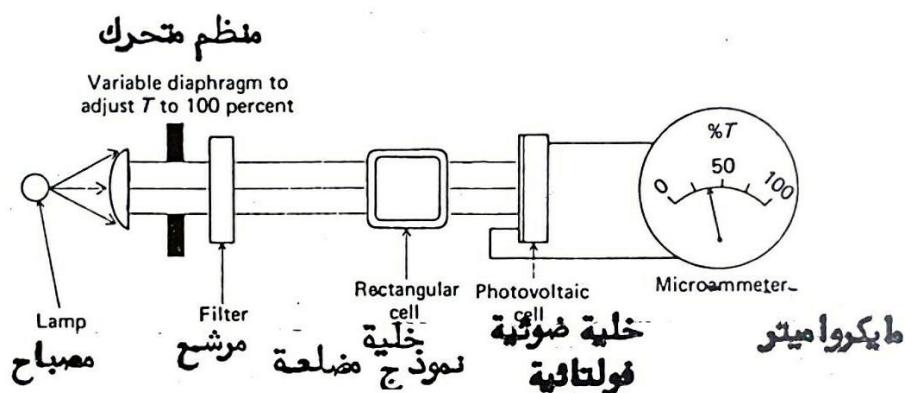
Schematic of a pyroelectric detector.

### خامسا: المسجل Recorder or Indicator

حيث يتم تحويل الإشارة الكهربائية في المكشاف إلى كميات مناسبة يمكن الاستفادة منها في التحليل الكيميائي كأن تقرأ على شكل مثل امتصاص A او نسبة مئوية للنفاذية  $T\%$ . وقد يكون المسجل على شكل مقاييس ضوئية تعطي ارقام بآشارات وميضية Digital Display او على شكل مسجل خطى او توماتيكي Pen Recorder او كميتر وحديثاً يتم ربط الأجهزة بمحاسنات رقمية.

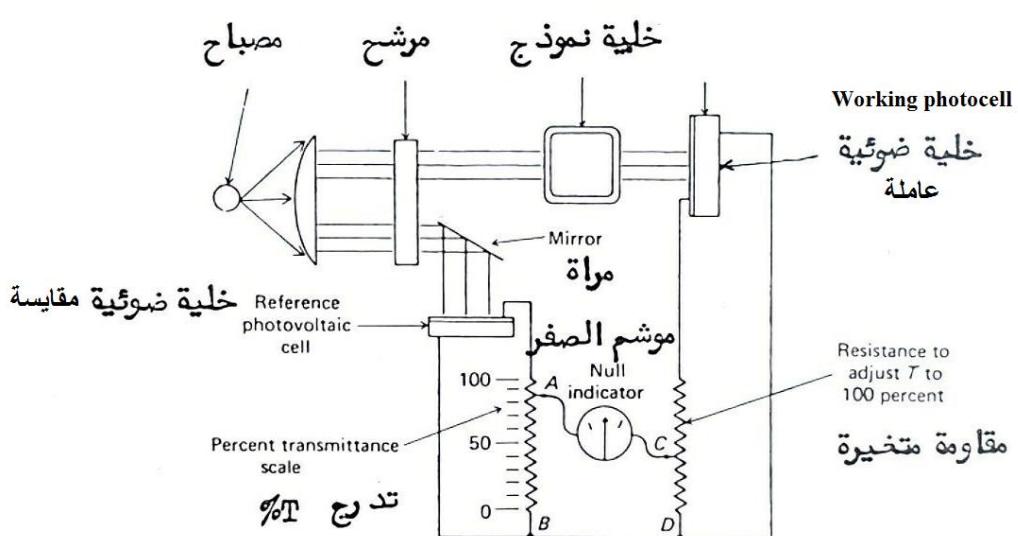
- نماذج عن رسم اجهزة الفصل الرابع:  
اولاً: اجهزة القياس اللونية: هنالك نوعان من من هذه الاجهزه

1. اجهزة القياس اللوني احادية الحزمة (Single-Beam Colorimeter (photometers)): يسمى بالحزمة المنفردة لأن عملية القياس تتم مرة لخلية النموذج ومرة اخرى لخلية المذيب. تعاني هذه الاجهزه تغير في قرائتها بتغير شدة مصدر الاشعاع التي تتغير بتغير درجة حرارة المصباح او تغير فولتيته. ويعاب عليها ايضا بعدم توفر امكانية المقارنة بين امتصاص العينة وامتصاص المذيب المستخدم انيا.



### مخطط جهاز قياس لوني احادي الحزمة

2. اجهزة القياس اللوني ذوات الحزمة المزدوجة (Double-Beam Colorimeter (photometers)): لا يولد أي خطأ لأن الاشعاع يمر بالخليتين (خلية النموذج وخلية المذيب) بنفس الوقت.



### مخطط جهاز كليت سمرسن ثنائى الحزمة

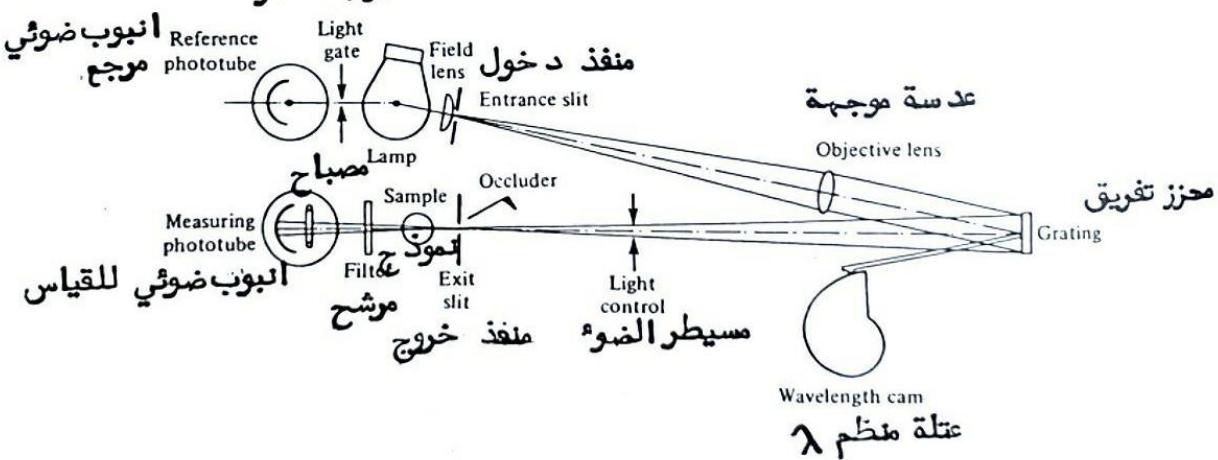
## ثانياً: أجهزة القياس الطيفي :Spectrophotometers

1. أجهزة القياس الطيفي لمنطقة المرئية والمنطقة فوق البنفسجية ذات الحزمة المنفردة

### Single-Beam Visible and Ultraviolet Spectrophotometers:

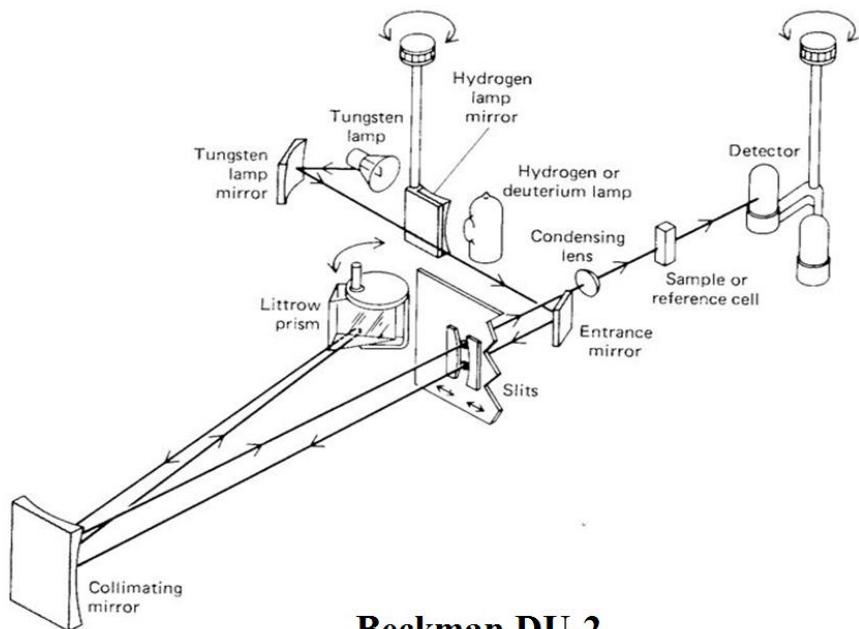
أ) مطياف بوشولمب (Bausch & Lomb-Spectronic 20) الذي يصلح للعمل في المنطقة المرئية ويعمل هذا الجهاز ضمن مدى الاطوال الموجية (340 – 650 nm) عندما يكون المكشاف هو الازرق الحساس (Blue sensitive phototube). وعند استبدال المكشاف بأخر اكثر ملائمة لهذه المنطقة كلانبوب الضوئي الاحمر الامر الحساس (Red sensitive phototube) يمكن استخدامه لغاية 900 nm. اما وجود الانبوب الضوئي المرجع خلف مصدر الاشعاع (مصابح تنكستن Tungsten Lamp) كما في الشكل ادناه فعمله كمرجع لمتابعة وتصحيح التقلبات الحاصلة في شدة مصدر الاشعاع.

بوابة الضوء

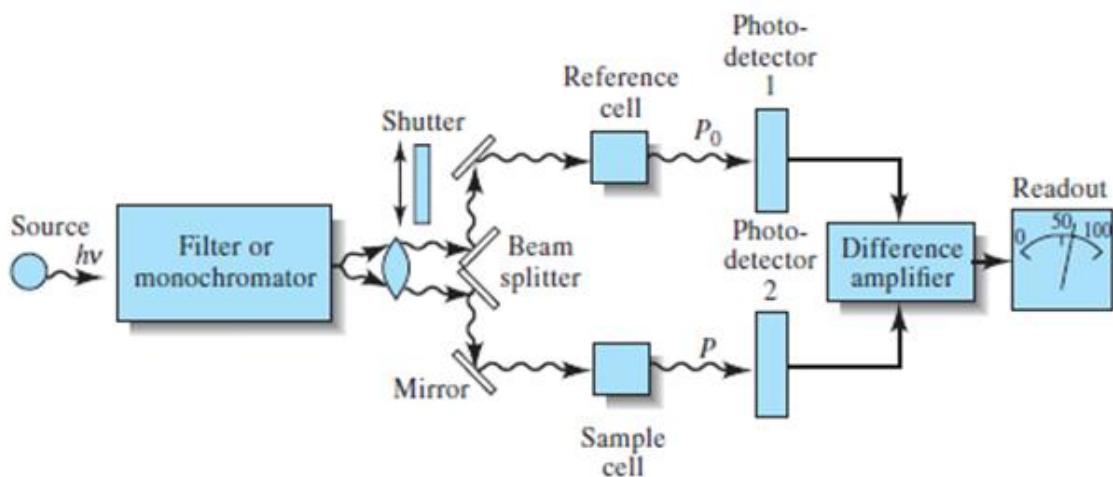


مخطط جهاز بوش ولوب - 20

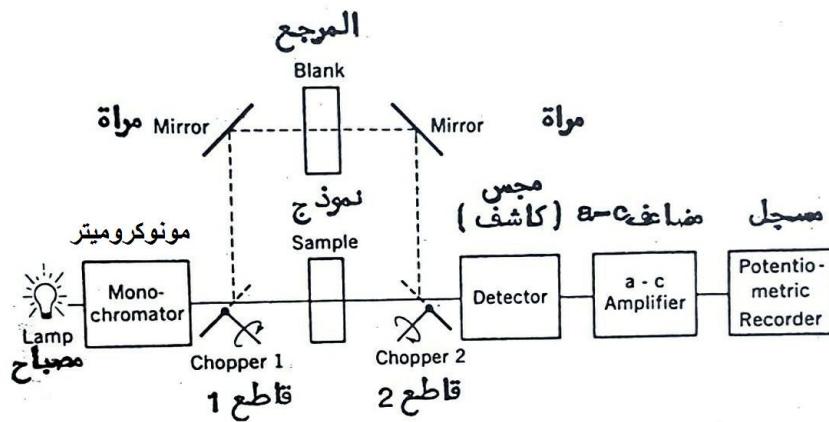
ب) مطياف بكمان دي يو-2 (Beckman DU-2): ويستخدم في المنطقة المرئية وما فوق البنفسجية ضمن مدى الاطوال الموجية (190-1000 nm). حيث يحتوي على مصدري اشعاع احدهما مصباح الديتريوم (او الهيدروجين) ملائم للمنطقة ما فوق البنفسجية وثانيهما مصباح التنكسن للمنطقة المرئية مما يتبعه وجود مكشافين يمكن التحكم في استخدام الصالح للعمل منهما في المنطقة المعنية .



## 2. أجهزة القياس الطيفي ذات الحزمة المزدوجة لمنطقة المرئية - وما فوق البنفسجية Double-Beam Visible - Ultraviolet Spectrophotometers:



او يكون مخطط هذه الاجهزه في بعض المصادر كما في ادناه.



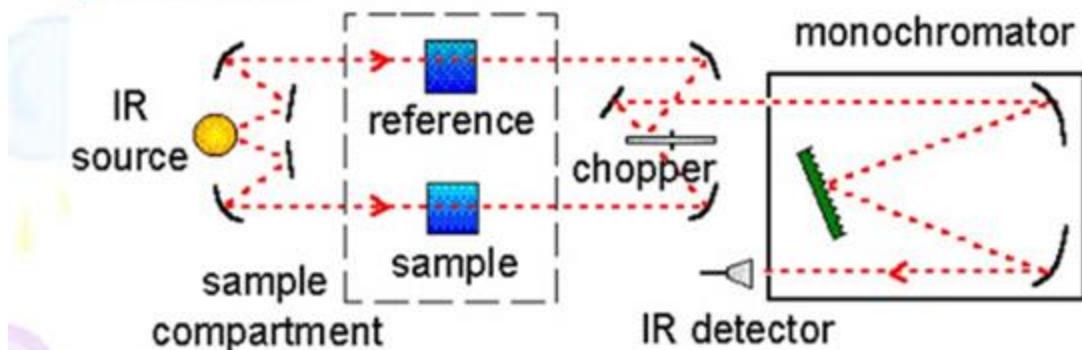
مطیاف ثانی الحزمة يستخدم فيه القاطع

3. أجهزة القياس الطيفي ذات الحزمة المزدوجة لمنطقة ماتحت الحمراء

### Double-Beam Infrared Spectrophotometers

#### Infrared Instruments

*Schematic of a dispersive (double beam) IR spectrometer*

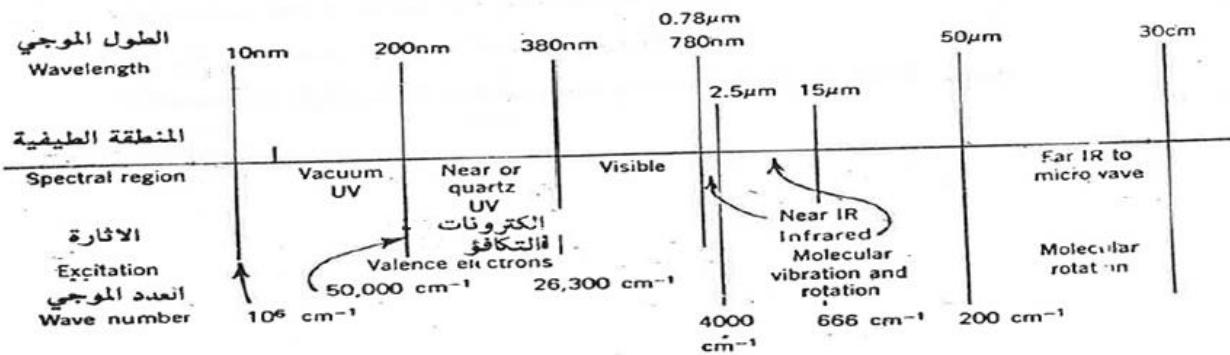


- Sample compartments **before** the monochromator (opposite for UV-vis) to diminish stray/scattered light problems. Possible because IR radiation does not tend to photodecompose compounds, unlike the UV/Vis

• من الجدير بالذكر ان جميع اجهزة ماتحت الحمراء هي من نوع الحزمة المزدوجة ، اذا انه بهذا التصميم يمكن التغلب على الاخطاء الناتجة عن التغير في شدة مصدر الاشعاع مع مرور الزمن بسبب طاقته الواطئة وما يتبعه من خطأ في قياس قيمة النافذية  $T$ .

س/ لماذا توضع خلايا الامتصاص او النموذج في منطقة ما تحت الحمراء قبل موحد اللون؟  
ج/ وذلك لأن موحد اللون في مطیاف ما تحت الحمراء يقوم بإزالة معظم الأشعة الشاردة التي تتولد في خلية النموذج أو المرجع. وهذا على عكس ما موجود في اجهزة الاشعة المرئية وما فوق البنفسجية إذ توضع خلايا الامتصاص عادة بعد موحد اللون وذلك لتقليل احتمال التفكك الفوتوكيميائي والتآلق اللذان قد تسببهما الأطوال الموجية لأشعة ما فوق البنفسجية العالية.

## الفصل الخامس: قياسات الامتصاص في مطيافية المنطقتين مافوق البنفسجية والمرئية The Application of Absorption Measurements in Ultraviolet and Visible Spectroscopy



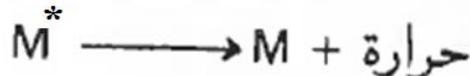
الشكل (1.5) : الطيف الكهرومغناطيسي ومن ضمنه حدود منطقتى مافوق البنفسجية والمرئية.

يبين الشكل (1.5) وجود منطقتين متميزتين لفوق البنفسجية (أ) مافوق البنفسجية القريبة او ماتسمى بمنطقة الكوارتز (200nm الى 380nm) (ب) مافوق البنفسجية البعيدة (200 الى 100nm) وتسمى احياناً بمنطقة فراغ مافوق البنفسجية.

البنفسجية. (Vacuum UV)، وقد سميت بهذا الاسم لأن العمل بها يتطلب تفريغ مسالك الاشعاع من الهواء الجوي (الاوكسجين بالذات) الذي يتتص عند الطول الموجي 200nm ودون هذا الرقم، وبسبب ذلك ولان هذه المنطقة تتطلب - ايضاً - استخدام نوع خاص من السليكا لصنع اوعية الامتصاص وبصريات الجهاز فان الاجهزه التجارية الشائعة تصم للعمل في منطقتى مافوق البنفسجية القريبة والمرئية فقط.

يعتقد امتصاص الطاقة الاشعاعية في منطقي مأ فوق البنفسجية والمرئية من قبل فصائل المواد العضوية واللاعضوية على عدد وترتيب الالكترونات الموجودة فيها (جزئيات او ايونات)، حيث يحصل ما يمكن تسميته بالامتصاص الانتخابي (Selective Absorption) ينتج عنه انتقال الكتروني من مستويات الهمود الى مستويات الاثارة. وبالرغم من ان امتصاص الفصائل العضوية واللاعضوية لشعاع هاتين المنطقتين يستند على نفس الاسس، غير انه يكون اكثر فائدة لو تطرفنا الى انواع الانتقالات الالكترونية التي يمكن ان تحدث في هذه المركبات، اذا ماتذكينا وجود مركبات تتكون جزيئاتها من فصائل عضوية ولاعضوية.

يلاحظ ثلاثة انواع من الانتقالات الالكترونية:



(1) انتقالات الالكترونات  $s$  و  $p$  و  $u$

(2) انتقالات الالكترونات  $d$  و  $f$

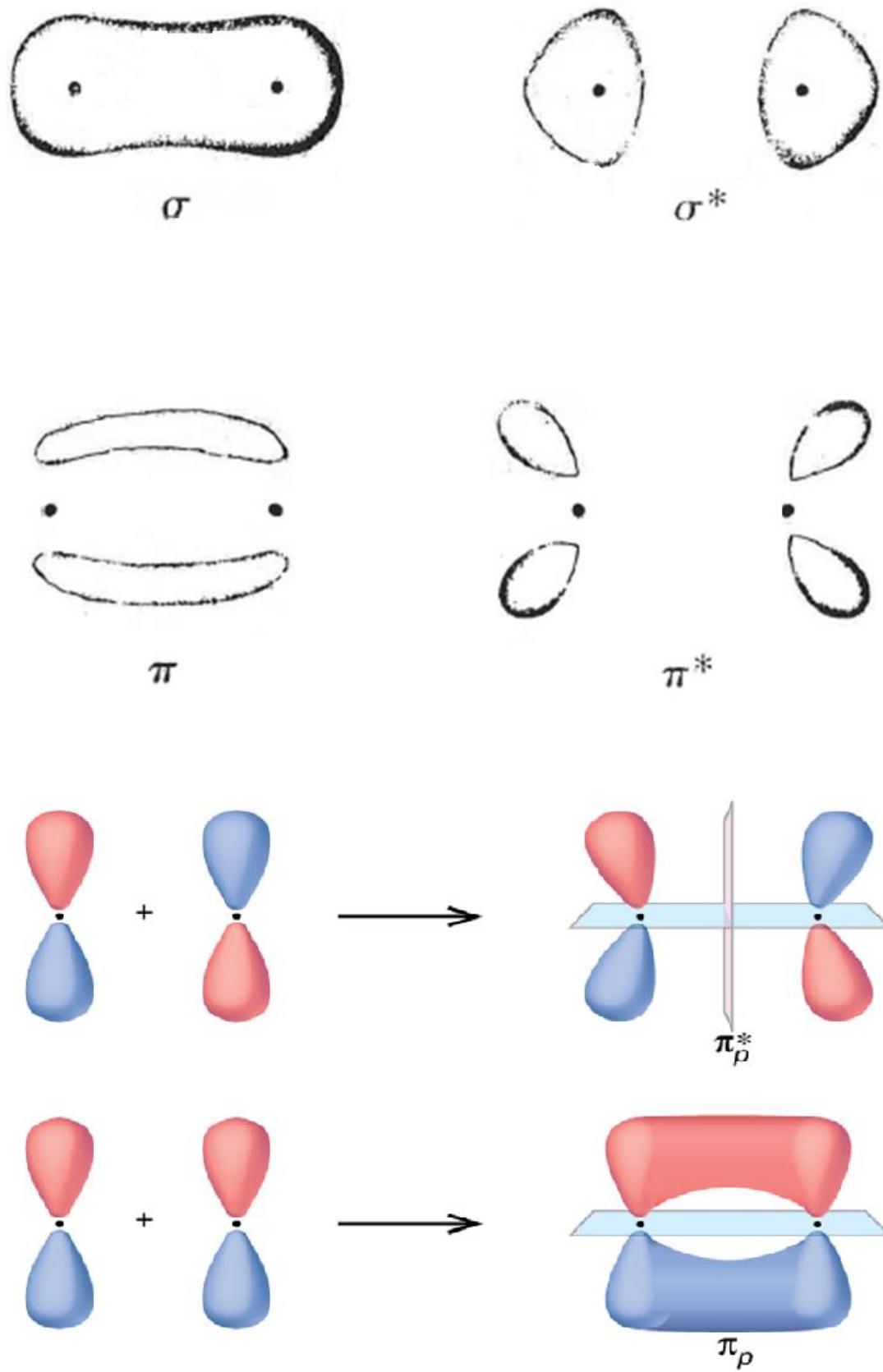
(3) انتقال الشحنة في المقدادات.

## ١٠.٢.٥) الفصائل الحاوية على الكترونات س و ٣٣ و

يمثل هذا النوع كل الجزيئات والآيونات العضوية، وكذلك العديد من الآيونات السالبة اللاعضوية. إن الالكترونات المعنية بالامتصاص هي:

(أ) الالكترونات التي تكون اوامر من نوع سكما،  $\sigma$  ، (Sigma) والتي تكون اوامر من نوع پاي،  $\pi$  ، (Pi). وتكون آصرة،  $\sigma$  ، التساهيمية بين ذرتين نتيجة لتلامح اوربتالاتها «رأسا برأس» بشكل يقلل من شدة التناحر بين نواتيهم. ويتيز اوربتال التأصر (Bonding) الجزيئي  $\sigma$  الناتج بتناظره حول المخور الذي يربط بين الذرتين، كما انه يمثل حالة الهمود الجزيئية، الا ان اشارة الجزيئية تشنل الاوربتال الجزيئي،  $\sigma$  ، الى اوربتال ذي طاقة عالية يعرف بالاوربتال تقىض (مضاد) التأصر (Antibonding) ويرمز له بـ  $\sigma^*$  ، (Sigma star).

اما آصرة،  $\pi$  ، فت تكون من تلامح متوازي لاوربتالين من نوع (Pi) من كل ذرة اعلى واسفل احداثي تأصرها، وبذلك تكشف الشحنة الالكترونية على هيئة مستويين متوازيين اعلى واسفل الاحداثي. وفي حالة اشارة هذه الاصرة الى الاوربتال تقىض التأصر ( $\pi^*$ ) ذي الطاقة الاعلى تتوزع الشحنة حول نواتي الذرتين اللتين تكونان الآصرة بشكل عقد (Nodals)، لذلك وتبعا لنظرية الاوربتال الجزيئي فان كل اوربتال  $\sigma$  يجب ان يزامله مقدار تقىض للتأصر هو،  $\sigma^*$  ، وكل اوربتال،  $\pi$  ، يجب ان يزامله اوربتال تقىض للتأصر هو،  $\pi^*$  ، ويوضح الشكل (3.5) تصورا لما يمكن ان تكون عليه اوربتالات جوينية تأصرية وآخرى تقىضة للتأصر، علما ان النقاط في المراكز تشير الى المراكز النووية للذرات.

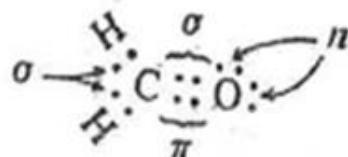


### الشكل (3-5) يوضح الابورباتات الجزيئية التأصيرية ونقيضة التأصر

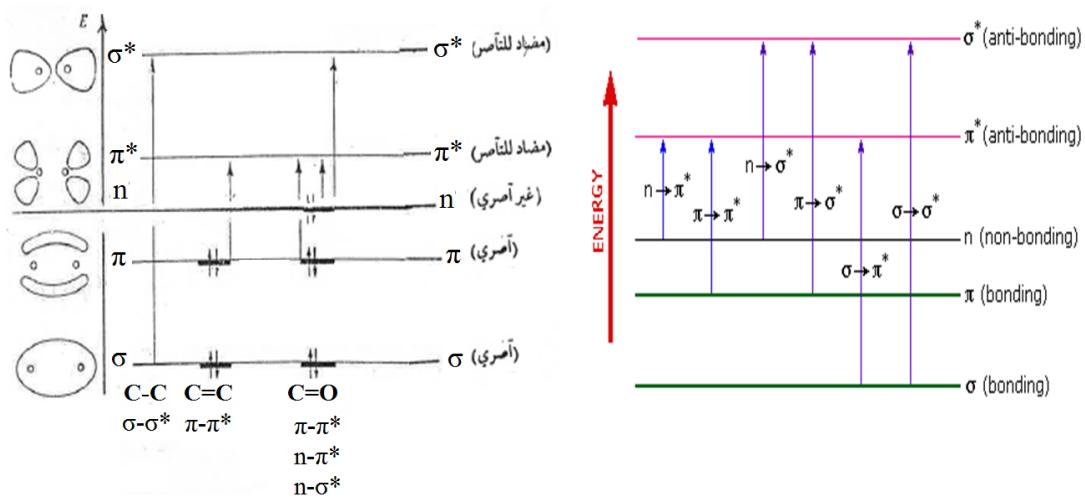
## (ب) الالكترونات اللاتأصرية (Non bonding)

المقصود بها الكترونات التكافؤ التي لا تشارك في التأثر الكيميائي في الجزيئه ويرمز لها  $\pi(n)$ . ففي الجزيئات العضوية توجد الكترونات  $\pi$  في اوربيتالات الذريه الخارجيه للذرات مثل النتروجين، الاوكسجين، الكبريت، المالوجينات، الفسفور..الخ.

ان جزيئه الفورمالدهايد  $\text{HCHO}$  التي يمكن تمثيلها على النحو ادناه مثال واضح للمركبات العضوية البسيطة التي تحتوي على الكترونات  $\sigma$  و  $\pi$  و  $\pi(n)$ . وتحتختلف طاقة اوربيتالات التأثر الجزيئي المذكورة فيما بينها اختلافا واضح، ولهذا



فانها تختلف في الطاقة المتصه الازمة لنقلها (اثارتها) الى اوربيتالات تقىض التأثر. و يمكن تمثيل هذا الاختلاف بالاستعانة بالشكل (4.5) الذي يتضمن مخطططا لمستويات الطاقة النسبية للاوربيتالات في المركبات العضوية و احتمالات انتقالها التي هي  $\pi^* - \sigma$  و  $\pi^* - \pi$  و  $\pi^* - \pi(n)$ .



الشكل (4.5) : مخطط لمستويات الطاقة النسبية للأوربيتالات الجزيئية الالكترونية

### (1) انتقالات $\sigma \rightarrow \sigma^*$

وتتضمن إثارة الكترون  $\sigma$  المتأثر في الجزيئه الى الاوربيتال مضاد التأثير  $\sigma^*$  عند امتصاص الاشعاع المطلوب، وعندئذ توصف الجزيئه بانها في حالة اثارة من نوع  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ . من ملاحظة الشكل (4.5) يتضح ان الطاقة اللازمه لهذا الانتقال كبيرة جداً نسبه الى الانتقالات الاخرى، ولا تتوفرها اشعة مافوق البنفسجية الاعتيادية (القريبة)، بل تحتاج الى طاقة اشعاع منطقة مافوق البنفسجية المفرغة. ومثال على المركبات التي تعاني انتقال  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  هي الهيدروكربونات المشبعة التي

ليس لها الكترونات  $n$  وها اواصر  $\sigma$  فقط، فالميثان ( $\text{CH}_4$ ) مثلا، الذي يحتوي على اواصر C-H يعني هذا الانتقال ويظهر اعظم امتصاص عند الطول الموجي  $125\text{nm}$ . اما الايثان ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) فيتطلب طاقة اقل و تكون قة امتصاصه عند الطول الموجي  $135\text{nm}$ ، ويفسر اختلافه عن الميثان لمشاركة الكترونات الاصره C-C في الاثارة ولأن قوة هذه الاصره اقل من قوة الاصره C-H في الميثان، لذلك فانها تحتاج الى طاقة اقل ( $\lambda$  اكبر).

ما تقدم يتضح ان الامتصاصات الناتجه عن انتقالات  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  لن تلاحظ مطلقاً في منطقة مافوق البنفسجية الاعتيادية، ويمكن دراستها فقط في منطقة مافوق البنفسجية المفرغة (البعيدة) تحت ظروف استثنائيه.

(2) الانتقال (  $\text{h} \rightarrow \text{h}^*$  ) :

يحدث هذا النوع للمركبات العضوية المتبعة التي تحتوى على ذرة أو ذرات ، لها أزواج حرة من الالكترونات اللاتاصرية . يحتاج هذا النوع من الانتقال الى طاقة أقل من الطاقة اللازمة لانتقال  $\text{h} \rightarrow \text{h}^*$  . ولهذا يمكن أن يتم بامتصاص الأشعة التي تردد أطوالها الموجية بين  $150-250 \text{ nm}$  . إن الاختلاف في الطول الموجي اللازم لحصول هذا الانتقال ( الاتنار ) ناتج عن الاختلاف في نوع الأصارة التي ترتبط بها الذرة التي تحتوى على زوج الالكترونات الحر (  $\text{h}$  ) ، ودرجة أقل على شكل الجزيئة . وظاهر الجدول ( 1-5 ) الطول الموجي (  $\text{nm}$  ) الذي يحدث عند الانتقال  $\text{h} \rightarrow \text{h}^*$  لبعض المركبات العضوية مع مركبات الماء للمقارنة .

المركب	nm	المركب	nm
$\text{H}_2\text{O}$	167	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	215
$\text{CH}_3\text{Cl}$	173	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	227
$\text{CH}_3\text{OH}$	185	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	229
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	184	$\text{CH}_3\text{I}$	258
$\text{CCl}_4$	173	-	-

جدول ( 1-5 )

طاقة الانتقال  $\text{h} \rightarrow \text{h}^*$  لبعض المركبات العضوية

يعود بعض الامتصاص الى الانتقال  $\text{h} \rightarrow \text{h}^*$  قرب الطول الموجي  $200 \text{ nm}$  اذا ما تحتوت الجزيئة على ذرات الاوكسجين أو النيتروجين أو الكبريت أو الهايدروجين . ويدعى هذا الامتصاص بصورة عامة باسم امتصاص النهاية .

(3) الانتقال  $\pi - \pi^*$  و  $\pi - \pi^*$  :

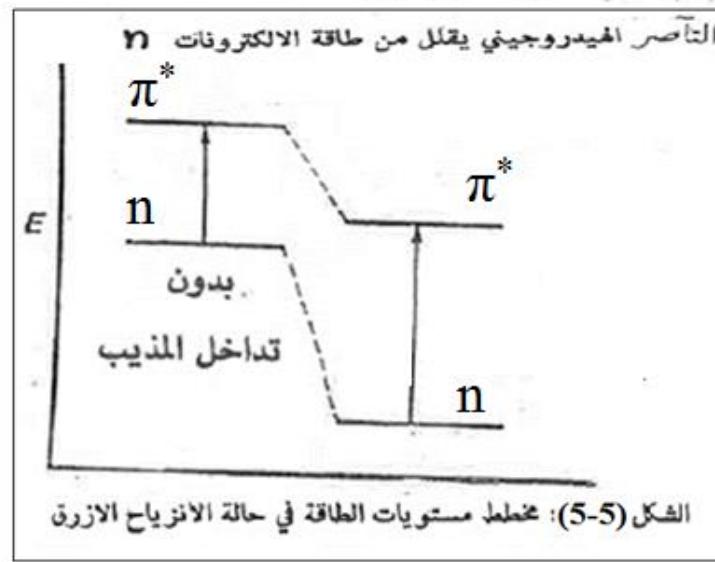
تعتمد معظم تطبيقات الامتصاص في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية على هذه الانواع من الانارة بسبب احتياجها لطاقة قليلة مقارنة بما تحتاجه الحالات السابقة .  
وتشمل هذه الطاقة تتوفر في المنطقة التي تتراوح اطوالها الموجية بين  $\sim 300-700$  nm . ومن الواضح بأن كل الانتقالات يتطلبان وجود آصرة من نوع  $\pi$  وتسع مثل هذه المجموعة المهيئه لمثل هذه الانارة بالクロموفور Chromophore . وتعتبر أية مجموعة مهيئه غير مشبعة ليست في تبادل مع أية مجموعة اخرى يتأثرا كروموفور اذا ما أظهرت امتصاصا ذا طبيعة مميزة فسيكون أثراً . ومن أمثلة الكروموفورات ما مدرج في الجدول (2-5) مع الاطوال الموجية وحالته مع المذيب المستخدم .

نوع الانتقال	الطول الموجي	المذيب	مثال الكروموفور	مثال	Chromophore	Example	Solvent	$\lambda_{max}(nm)$	$\epsilon_{max}$	Type of transition
$\pi \rightarrow \pi^*$	177	n-Heptane	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	Alkene					13,000	
$\pi \rightarrow \pi^*$	178	n-Heptane	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	Alkyne					10,000	
—	196								2000	—
—	225								460	—
$\pi \rightarrow \sigma^*$	186	n-Hexane	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	Carbonyl					1000	
$\pi \rightarrow \pi^*$	280								16	
$\pi \rightarrow \sigma^*$	180	n-Hexane	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{H}$	Carboxyl					large	
$\pi \rightarrow \pi^*$	293								12	
$n \rightarrow \pi^*$	204	Ethanol	$\text{CH}_3\text{CNH}_2$	Amido					41	
$n \rightarrow \pi^*$	214	Water	$\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$	Azo					60	
$n \rightarrow \pi^*$	339	Ethanol	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	Nitro					5	
$n \rightarrow \pi^*$	280	Isooctane	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$	Nitroso					22	
—	300	Ethyl ether	$\text{C}_6\text{H}_5\text{ONO}_2$	Nitrate					100	—
$n \rightarrow \pi^*$	665								20	
$n \rightarrow \pi^*$	270	Dioxane							12	

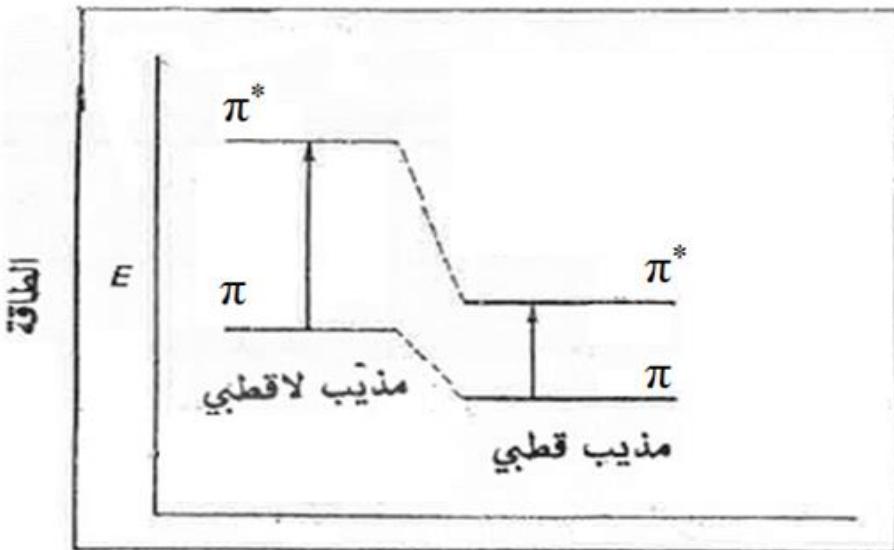
ان الطول الموجي للشعاع اللازم لحصول الانارة بالنسبة للكروموفور الواحد يختلف من مركب الى آخر نتيجة عوامل وموئلات عديدة من أهمها :

### (أ) تأثير المذيب Solvent Effect

يُعمل المذيبقطبي على خفض مستويات طاقة الجزيئ المذابة. وتنسب الزيادة في قطبية المذيب المستخدم في ازاحة الطول الموجي الذي يحدث عنده الامتصاص المُسبب  $\pi^* \rightarrow \pi$  الى طول موجي اقصر. وهذا ما يطلق عليه بالانزياح الازرق (Hypsochromic or Blue Shift)، في حين يحدث العكس عادة، وليس دائماً، بالنسبة للانتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$ ، حيث تسبب الزيادة في قطبية المذيب انزياح قة الامتصاص الى طول موجي اطول وهذا ما يُعرف بالانزياح الاحمر (Bathochromic or Red Shift) ويمكن تفسير سبب الانزياحين على النحو الآتي: بالنسبة للانزياح الازرق، فإنه من المعروف ان الكترونات  $\pi$  اللاتأصرية لها ميل كبير للتآثر الهيدروجيني يفوق تآثر الكترونات اوربيتالات  $\pi^*$ . مع المذيبات القطبية البروتونية، وعليه فان طاقة مستوى  $n$  تنخفض بقدر اكبر مما تنخفض طاقة المستوى  $\pi^*$  عند وجود مذيب في هذا النوع وكما يوضحه الشكل (5-5). من هذا الشكل يتضح ان الطاقة التي يتضمنها الانتقال  $\pi^* \rightarrow \pi$  بغياب المذيبقطبي هي اقل مما في حالة وجود المذيبقطبي (اي ينحرف الطول الموجي الى الاقصر). يلاحظ هنا الانزياح غالباً عند اذابة المادة في الماء او الكحول ويكون محدوداً بحدود 30 nm او اقل بقليل:

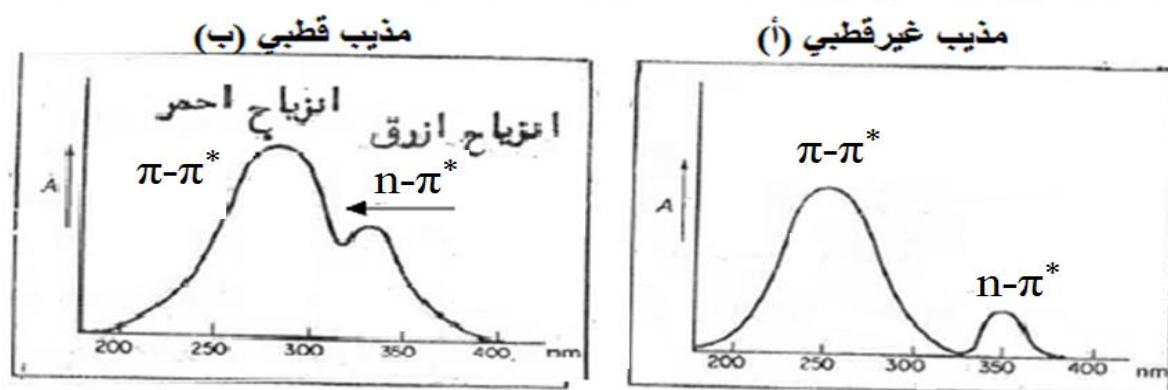


اما في حالة الانزياح الاحمر، تكون الكترونات الاوربيتال  $\pi^*$  عادة اكثر عطبية من الكترونات الاوربيتال  $\pi$  ، ولذلك فان اذابة جزيئه تحتوي اوربيتالات  $\pi^*$  في مذيبقطبي (الكحول مثلا) سينتج عنه خفض طاقة مستوى اوربيتال  $\pi^*$  بقدار اكبر من خفض طاقة  $\pi$  كما هو موضح في الشكل (5-6) وعليه يصبح الفرق الطيفي اقل بوجود المذيبقطبي بالمقارنة في حالة غياب (اي يزاح الطول الموجي الى قيمة اكبر).



الشكل (5-6) : مخطط مستويات الطاقة في حالة الانزياح الاحمر

يمكن للجزيئات التي تحتوي على اوربيتالات  $\pi$  والكترونات  $\pi^*$  من ان تظاهر الانزياحين الازرق والاحمر في نفس الوقت عند اذابتها في مذيبقطبي. فالشكل (7-5) يمثل طيف الامتصاص المتوقع مثل هذه الجزيئه في مذيب لاقطبي (أ) وعند اذابتها في مذيبقطبي (ب).

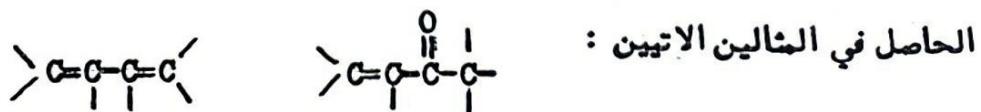


الشكل (7-5) : طيف الامتصاص لجزيئه تحصل فيها انتقالات  $\pi-\pi^*$  و  $n-\pi^*$  (أ) مذابة في مذيب غيرقطبي (ب) مذابة في مذيبقطبي

## ( ب ) تأثير وجود مجاميع كروموفورية متبادلة

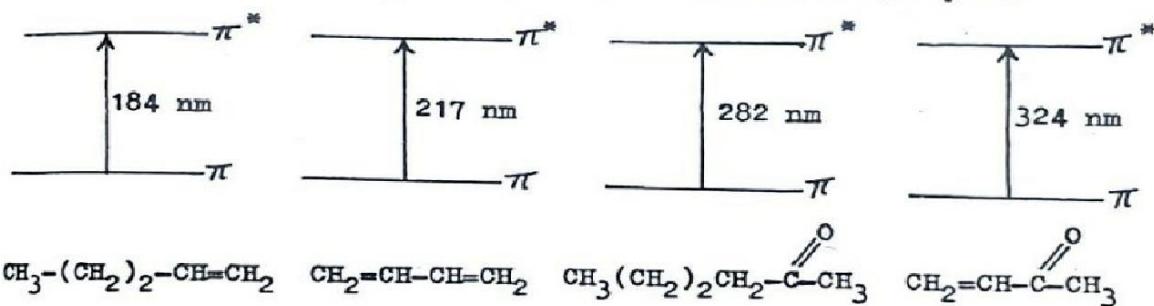
### Effect of Conjugation of Chromophores

يقصد بالتبادل هنا وجود اواصر مزدوجة متباينة مع اخرى منفردة ، مثلا التبادل



ويتبين وجود التبادل بانتشار شحنة  $\pi$  الالكترونية على طول الجزيئه وذلك تنخفض طاقة الاوربيتال نقىض التأثر  $\pi^*$  فيحتاج الامتصاص المسبب لـ  $\pi^* - \pi$  الى طاقة أقل ( طول موجي أطول ) ، والواقع فان وجده مجموعتان كروموفوريتان ( او أكثر ) في جزيئه وكانتا متصلتين باصرين بسيطتين ( او أكثر ) فنعملها على الطيف فنعلم جمعي عادةً أما المجاميع الكروموفورية المزدوجة فيحصل بينها فعل الكتروني متبادل صغير نسبياً ، وبعذذلك فازاً انفصل زمرة كروموفوريتان بآخرة بسيطة فقط فان تأثير ذلك كبير على الطيف لأن الشحنة الالكترونية  $\pi$  تتوزع على أربعة مراكز ذرية على الأقل .

ويعطي مقارنة امتصاص المركبات الآتية مثلاً واصفاً لهذه الحقيقة :



وعدد ما تكون المجموعان الكروموفوريتان متبادلتين ، فان حزمة الامتصاص العالية الشدة ( انتقالات  $\pi^* - \pi$  ) تتزاح بصورة عامة بقدار 14 - 45 nm نحو الطول الموجي الاكبر بالنسبة للكروموفور البسيط غير المتبادل . ويعطي الجدول ( 5-3 ) أمثلة لمجاميع كروموفورية متبادلة مختلفة .

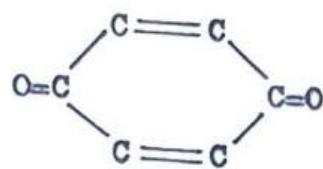
تتزاوج كذلك الحزمة المنخفضة الشدة ( انتقال  $\pi^* - \pi - n$  ) لبعض المجاميع الكروموفورية بقدار 30 nm نحو الطول الموجي الاكبر ، واحياناً لا يمكن ملاحظة هذه الحزمة لانها قد تختفي بقمة ذات اطوال كبيرة .

الكروموفور	المثالي	$\lambda_{max}^{nm}$	$\epsilon_{max}$	المذيب
البيوتادين	217	20900	الهكسان	$C=C-C=C$
فنيل الا سيطين	219	7600	الهكسان	$C=C-C=C$
الكروتون الديهيد	318	18000	الايثانول	$C=C-C=C$
	320	30	الايثانول	
ثرون حامض الكروتونيك	206	13500	الايثانول	$C=C-CO_2H$
	242	250	الايثانول	
	235	9800	الايثانول	
الفليوكوساك	195	35	الهكسان	$O=C-C=O$
	280	3	الهكسان	
	463	4	الهكسان	
حامض الاوكساليك	185	4000	الماء	$HO_2C-COOH$
	250	63	الماء	

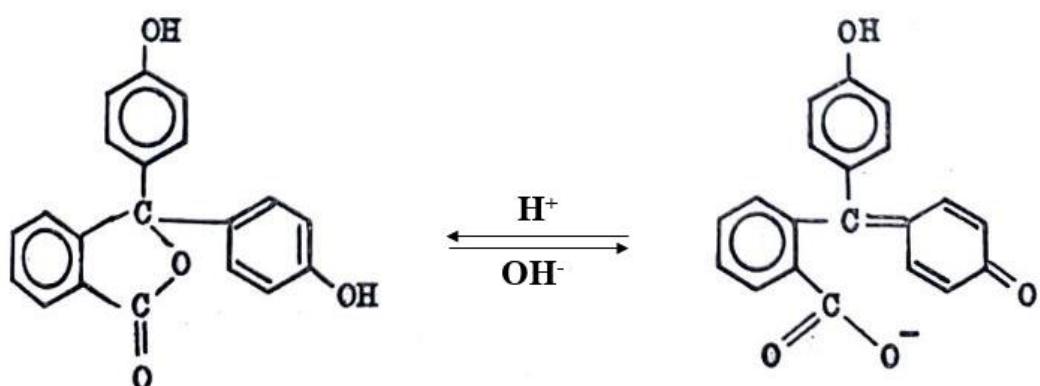
جدول (3-5)

ميزات المجاميع الكروموفورية المتباينة والبسيطة

ولا تؤثر حلقة البنزين كمجموعة حاملة للون بالقدر الذي يظهره تركيب آخر كمجموعة حاملة للون له نفس العدد من ذرات الكاربون ، غير أن أواصره مرتبة بشكل آخر كما هو الحال في البنزوكوبينون :



### Benzooquinone



جزء

### ( هيئة اللون في الوسط الحمضي )

ایون سالیب

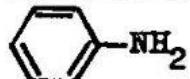
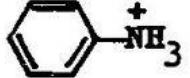
### ( وردی فی الوسط القاعدی )

### (ج) تأثير وجود مجاميع الأكسوクロم

#### Effect of an Auxochrome

الأكسوクロم هو مجموعة مشبعة لا تبدى من تلقاً نفسها امتصاصاً انتقائياً نسباً من منطقة فوق البنفسجية (فوق 200 nm) إلا أن وجودها في الجزيئة الى جانب الكروموفور (مرتبطة أو متصلة) يسبب انزياح قمة امتصاص الكروموفور الى الطول الموجي الاطول ، كما يزيد في شدة الامتصاص (Hyperchromic Effect) . وأكثر المجاميع الاوكسوクロمية شيوعاً هي الهيدروكسيل ، والامين وبعض الهايوجينات وجميعها تحتوى على الكترونات لاتأصرية يتسبب انتقالها للحالة المثارة في فعلها :

فوجود  $-\text{OH}$  ،  $-\text{NH}_2$  ،  $-\text{CH}_3$  ،  $-\text{Cl}$  - في حلقة البنزين يزدح الطول الموجي المسبب لانتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  الى اطوال موجية اطول كما يبين من الامثلة التالية :

المركب	$\lambda_{\text{max}} \text{ nm}$	المركب	$\lambda_{\text{max}} \text{ nm}$
	204		230
	211		203

يشترط في عمل الاوكسوクロم احتواؤه على زوج حرج من الالكترونات في الاقل . ففي جزيئه الانيلين يسبب وجود مجموعة  $-\text{NH}_2$  زيادة في الطول الموجي (26 nm) عما هي عليه في البنزين ، غير ان الامتصاص في حالة ايون الانيلينيوم يكون مشابهاً لامتصاص البنزين بسبب انشغال زوج الالكترونات الموجودة على  $-\text{NH}_2$  - بالبروتون في  $-\text{NH}_3^+$  .

من الضروري الاشارة الى أن التأثير الذى يسبب نقصا في شدة الامتصاص والذى يعرف بـ Hypochromic Effect هو على نفس زиادة شدة الامتصاص الذى تمت الاشارة اليه سابقا . ويتضمن الجدول (5-5) أمثلة لفعل الاوكسوكرومات .

$C_6H_5X$ حيث	الحرزمه الرئيسيه $\lambda_{max} nm$	$\epsilon_{max}$	الحرزمه الثانويه $\lambda_{max} nm$	$\epsilon_{max}$
-H	203.5	7 400	254	204
$-NH_3^+$	203	7 500	254	169
$-CH_3$	206.5	7 000	261	225
-I	207	7 000	261	225
-Cl	209.5	7 400	263.5	190
-Br	210	7 900	261	192
-OH	210.5	6 200	270	1450
$-OCH_3$	217	6 400	269	1480
$-SO_2NH_3$	217.5	9 700	264.5	740
-CN	224	13 000	271	1000
$-CO_2$	224	8 700	268	560
$-CO_2H$	230	11 600	273	970
$-NH_2$	230	8 600	280	1430
$-O^-$	235	9 400	287	2600
$-NHCOCH_3$	238	10 500	-	-
$-COCH_3$	245.5	9 800	-	-
-CHO	249.5	11 400	-	-
$-NO_2$	268.5	7 800	-	-

جدول (3-5)  
امتصاص فوق البنفسجية لبعض مركبات البنزين احادية التبادل ( في المائة )

## 2.2-5) الفصائل الحاوية على الكترونات (f, d) :

- الامتصاص بواسطة الايونات الفلزات لسلسلة العناصر الانتقالية الاولى والثانية:

تميل جميع ايونات ومعقدات الفلزات الانتقالية في هاتين السلسلتين لامتصاص الاشعاع المرئي في احدى حالاتها التأكسدية ان لم يكن في جميع حالاتها التأكسدية. وتنميز هذه العناصر بأن لها خمسة اروباتلات من نوع d مشغولة جزئياً بالاكترونات (3d لسلسلة الاولى و 4d لسلسلة الثانية).

يحدث الامتصاص الانتخابي في المواد اللاعضوية عندما يوجد في الجزيئ

مستوى طاقة الكتروني غير مشبع يخلفه ويحجبه مستوى الكتروني اخر ثابت يتكون اعتيادياً

عن طريق التماضد مع ذرات أو جزيئات اخرى . لذا في النحاس مثلاً ، لا يوجد ايون

النحاسي بالشكل الحرفي محلوله المائي ويرمز له بالرمز (  $\text{Cu}^{++}$  ) لأن له ميلاً كبيراً

لتكون أواصر تماضدية ( Coordinated bonds ) مع أي من الجزيئات أو الايونات

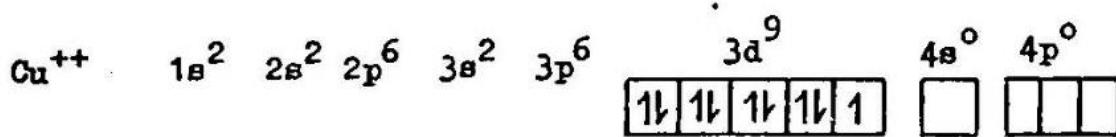
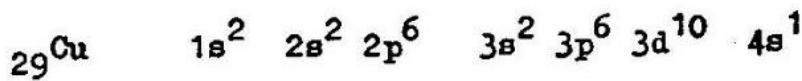
المتواجدة في المحلول ولها أزواج كترونية غير مشتركة أو وحيدة

Ione pair electrons

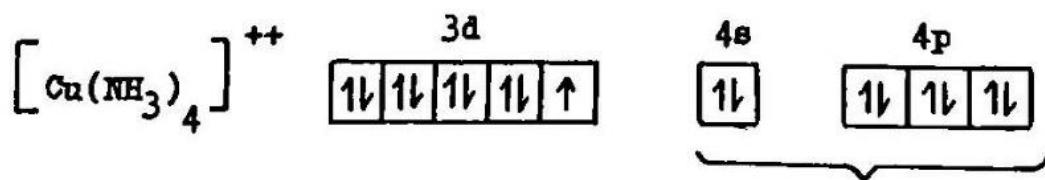
الازواج الالكترونية في كثير من الجزيئات والايونات كالمايونيا ، الامونيا ، السيانيد ،

الهاليدات ، ايون النترو ، الهيدروكسيل ، الهاليدات ، داى أثيل أمين ، وغيرها .

وكمال على تكون المركبات التعااضدية يمكن أن يدرس تكون مركب النحاس الامونياكي ، فالتوزيع الالكتروني لذرة النحاس وأيونها هو التالي :



أما عند تكون أواصر تعااضدية مع أربع من جزيئات الامونيا ، فأن ترتيب الالكترونات في المركب الجدي يكون كالتالي :



(donated by ligands)

- حيث يتبيّن أن ايون النحاسيك (II) له أربعة اوربitalات ثانوية شاغرة احدهما (4S) وثلاثة من نوع (4P) لها استعداد لتقبيل أربع جزيئات تعااضدية من الامونيا وهذه لها استعداد أيضاً لتنحّي ايون النحاسيك زوج من الالكترونات من كل جزيئه امونيا ينتج عنه مستوى طافي خارجي ثابت يحمي في داخله اوربital (3d) غير مشبع. وما ينطبق على على النحاس ينطبق على معظم مركبات الالثانيات والاكتينات والعناصر الانتقالية التي تظهر ملونة لاحتوائها على اوربitalات d و f غير المشبعة.

### 3.2-5) امتصاص فصائل انتقال الشحنة:

تظهر العديد من المعقّدات العضوية واللاعضوية امتصاصاً متميّزاً سببه انتقال الشحنة Charge-Transfer في المعقّد، ولّكي يظهر المعقّد طيف انتقال الشحنة من الضوري أن يكون لأحد مكونات المعقّد خاصيّة هبة الالكترونات، وللمكونات الأخرى خاصيّة تقبلها. وتتضمن عملية امتصاص الاشعة من قبل المعقّد انتقال الالكترونات من المكون الواهب إلى اوربّتال المكون المتقبل وعليه فان عملية الاثارة هي بمثابة عملية اكسدة واختزال داخلي وفي هذا تختلف عن الاثارة في الكروموفور العضوي التي تكون فيه اثارة الالكترون ضمن الاوربّتال الجزيئي المتكون من ذرتين او أكثر. ومن الامثلة الشائعة على معقّدات انتقال الشحنة هي معقّدات الحديد مع الثايوسيانيت او الفينولك ومعدّد اليوديد لجزيئه اليود.

3-5) أهم النواحي التقنية: للحصول على طيف امتصاص واضح ومفيد في منطقة ما فوق البنفسجية والمرئية يجب مراعاة النواحي التقنية الخاصة كتحضير المحلول او اختبار المذيب الملائم والمطيف قادر على تجهيز الاطوال الموجية المطلوبة وخلايا الامتصاص الملائمة.

س/ ما هي الاعتبارات التي نأخذ بها عند اختيار المذيب؟

- 1- أن يذيب العينة (النموذج).
- 2- يسمح بنفاذ الاشعة من منطقة الطول الموجي المعينة بالدراسة.
- 3- تأثيراته المحتملة على الفصائل الماصة للإشعاع معروفة (بسبب قطبيته أو فعاليته).

عموماً أن إذابة عينة في مذيب لا قطبي مثل الهيدروكاربونات المشبعة يمكن من الحصول على تراكيب دقيقة في طيف الامتصاص ويقترب الطيف في شكله من طيف المادّة في حالتها الغازية.

أما إذابة عينة في مذيب قطبي مثل الكحول أو الماء تعمل على إزالة التراكيب الدقيقة في طيف الامتصاص والناتجة من التأثيرات الاهتزازية.

### 4.5) الاستخدامات التحليلية لقياسات الامتصاص في المنطقة ما فوق البنفسجية والمرئية:

لقياسات الطيفية ضمن هاتين المقطتين استخدامات تحليلية في العديد من المجالات، منها الصناعية والزراعية والطبية والصيدلانية على سبيل المثال لا الحصر. يمكن وضع هذه الاستخدامات تحت صفين اساسيين من صنوف التحليل هما:

#### 1.4.5) التشخيص الوصفي للمجاميع الفعالة في المركبات العضوية :

لقد بينا ان المواد التي تتصدّر اشعاعاً فوق البنفسجية والمرئية عادة هي التي لها اوربّتالات  $\text{C=C}$  (كصنف المركبات الاروماتية او الاوليفينات) او اوربّتالات  $\text{C=C}$  والكترونات  $\text{O}$  (كالمركبات الكاربونيّة).

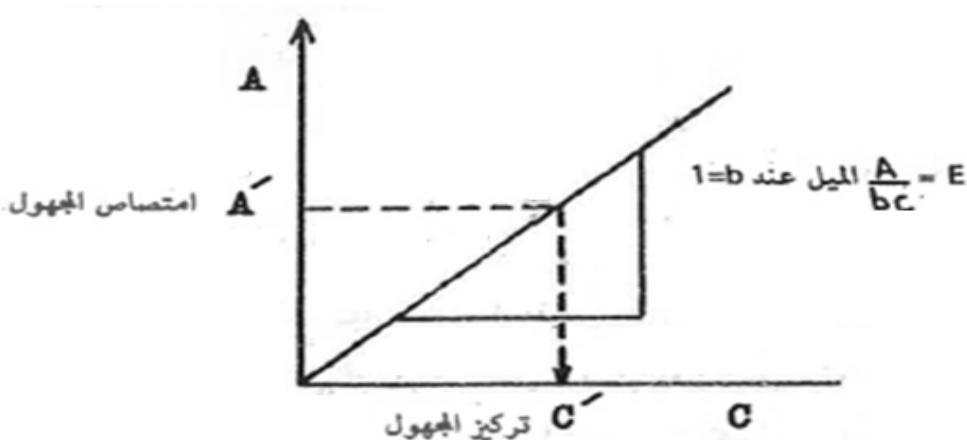
التحليل الكمي: على الرغم من محدودية استخدام الامتصاص في مناطق المرئية وما فوق البنفسجية لأغراض التحليل النوعي إلا أنها أحدى أهم الوسائل لأغراض التحليل الكمي وهذا يعود لعدة أسباب:

- الحساسية العالية إذ يمكن قياس تراكيز تصل إلى  $M^{5-10^{-4}}$  في الاحوال الاعتيادية. وكما يمكن الوصول الى مديات  $M^{7-10^{-6}}$  عند ادخال تطويرات عملية خاصة.
- امكانية الاستجابة للكثير من الفصائل العضوية واللاعضوية للامتصاص ضمن هاتين المنطقتين. بالإضافة إلى امكانية تحول العديد من الفصائل التي ليس لها قابلية امتصاص إلى فصائل ماصة للإشعاع وذلك من خلال المعاملة الكيميائية. القدرة على التحكم في انتقائية الامتصاص عند وجود اكبر من فصيل ماص للإشعاع في محلول. وذلك من معرفة الطول الموجي للمركب المعني بالتحليل.
- الدقة الجيدة لهذه الطريقة. حيث أن نسبة الخطأ فيها من (1-3 %) ويمكن تقليل هذه النسبة بالعناية في التحليل.
- السهولة والسرعة في الإداء التحليلي لهذه الأجهزة.

#### • أهم التطبيقات لأغراض التحليل الكمي

- قياس تركيز مادة واحدة أو مادتين في آن واحد باستخدام قانون الامتصاص العام (قانون لامبرت بير).  $A = \epsilon bc$

ويتطلب ذلك معرفة بالطول الموجي الذي يحصل عنده أعلى امتصاص للمادة (أي  $\lambda_{max}$ ) ومن ثم دراسة تغير الامتصاص مع التركيز عند ذلك الطول الموجي لرسم منحنى تدريجي (Calibration curve) يستفاد منه في معرفة تركيز مادة عجمولة بقياس امتصاصها عند نفس الطول الموجي كا موضع في الشكل أدناه. ويمكن الرجوع الى تطبيق قانون بير على النظام الواحد وعلى الانظمة متعددة المكونات في هذا المجال كما اوضحتنا ذلك سابقا في «الفصل الثالث».

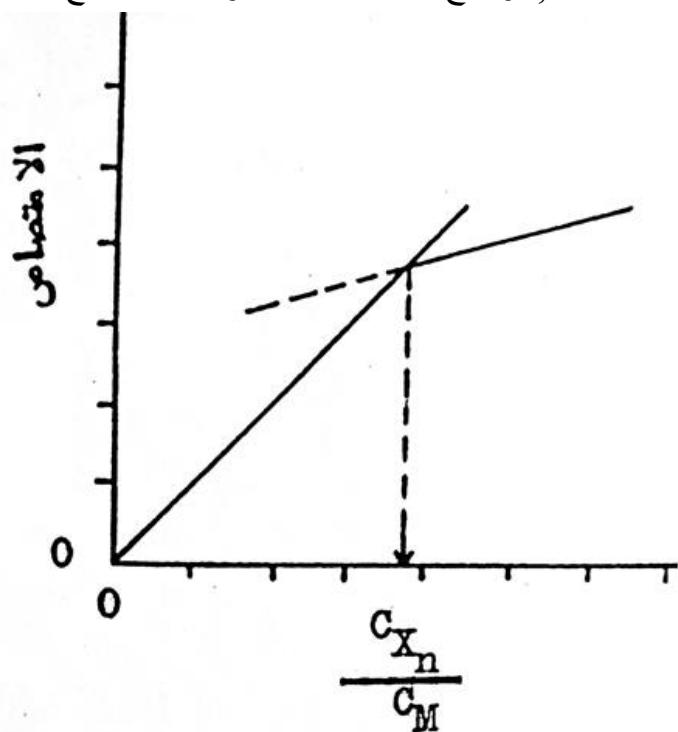


منحنى تدريجي لعلاقة الامتصاص بالتركيز لمكون واحد عند  $\lambda_{max}$

## 2. دراسة الايونات المعقدة طيفياً:

### A. طريقة النسب المولية:

في هذه الطريقة تحضر سلسلة من المحاليل ذات تركيز مولي ثابت بالنسبة لـأيون العنصر ( $C_M$ ) وتراكيز مولية متزايدة بالنسبة لـالايون المخلبـي (ligand) ( $C_{x1}, C_{x2}, C_{x3}....C_{xn}$ ) يتم بعدها قياس الامتصاص (A) في الطول الموجي الذي يحصل عنده أعلى امتصاص للأشعاع من قبل المعقـد الناتج. ولا يحدث عنده امتصاصاً لـالـاـيـونـ المـخـلـبـيـ لـوـحـدـهـ اوـ لـاـيـونـ العـنـرـ لـوـحـدـهـ. وبرسم النسبة المولية لـالـاـيـونـ المـخـلـبـيـ إـلـىـ تـرـكـيزـ اـيـونـ العـنـرـ (C<sub>x1</sub>/C<sub>M</sub>, C<sub>x2</sub>/C<sub>M</sub>, C<sub>x3</sub>/C<sub>M</sub>....C<sub>xn</sub>/C<sub>M</sub>) مقابل الامتصاص شـرـطـ أنـ يـكـونـ ثـابـتـ التـكـوـيـنـ للمـعـقـدـ (constant Formation) مـحـتـمـلـ الحصولـ سـيـتـمـ علىـ خطـيـنـ مـسـتـقـيمـيـنـ بـمـيـلـيـنـ مـخـلـفـيـنـ تمـثـلـ نـقـطـةـ التـقـاطـعـ لـهـماـ النـسـبـةـ المـوـلـيـةـ لـتـكـوـيـنـ المـعـقـدـ المـخـلـبـيـ وكـمـاـ مـوـضـحـ بـالـشـكـلـ اـدـنـاهـ، يـوـضـحـ عـلـاقـةـ النـسـبـةـ المـوـلـيـةـ لـلـمـعـقـدـ مـعـ الـامـتـصـاصـ.



## B. طريقة التغيرات المستمرة:

في هذه الطريقة تحضر محليل متعددة لها نفس الحجم النهائي وذلك بمزج حجوم مختلفة من محلول الايون (العنصر المركزي) مع محلول الايون المخلبي (الليكاند) على ان تكون التراكيز المولية لمحلول الايون و محلول الايون المخلبي متساوية. يتم بعدها قياس الامتصاص لكل من المحاليل المحضره في الطول الموجي الملائم ويصح بالنسبة الى امتصاص المواد غير المتفاعله يرسم الامتصاص المصحح مع الكسر الحجمي (Volume fraction) والمساوي الى الكسر المولى (Mole fraction) في هذه الحالة للأيون المركزي او الايون المخلبي:

$$V_M / (V_M + V_L)$$

حيث ان  $(V_M)$  يمثل حجم محلول الايون الموجب. و  $(V_L)$  حجم محلول الايون المخلبي. وكما موضح في الشكل اعلاه.

ان قمة الامتصاص في الشكل اعلاه تحدث عند الكسر الحجمي  $(V_M/V_L)$  والتي تعزى الى النسبة الاتحادية للأيون المركزي مع الايون المخلبي في المعقد وفي هذا الشكل فأن:

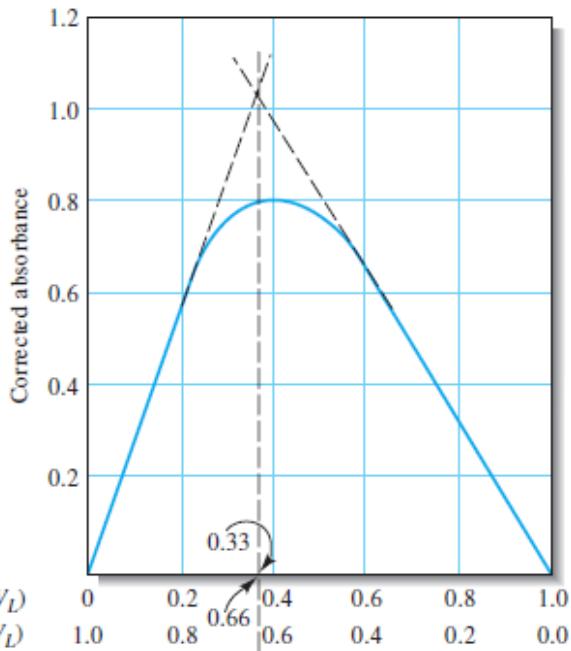
$$V_M / (V_M + V_L) = 0.33$$

$$\text{and } V_L / (V_M + V_L) = 0.66$$

$$\text{thus, } V_M/V_L \text{ is } 0.33/0.66$$

والتي تفترض ان المعقد المخلبي له صيغة وضعية هي  $(ML_2)$ .

الامتصاص المصحح = الامتصاص المقاس - امتصاص المادة الاولى - امتصاص المادة الثانية



### 3. تعين ثابت التفكك للدلائل :Determination of pka of the Indicators

من المعروف أن الدلائل (Indicators) هي حوامض أو قواعد عضوية ويرمز لها  $\text{HIn}$  أو  $\text{HOIn}$  على التوالي. حيث يشير الرمز ( $\text{In}$ ) إلى مختصر كلمة دليل. يتفكك الدليل ولتكن  $\text{HIn}$  حسب المعادلة أدناه الآتية:



س/ اشتق علاقة ثابت التفكك للدليل بالاعتماد على المعادلة اعلاه مع الرسم.

### Photometric Titration

### (4) التسحیج بالقياسات الضوئیة

يمكن استغلال التغير في امتصاص محلول لتبیع التغیر في تركیز أحد مكونات هذا محلول عند ما يكون المكون ماص للشعاع ، وذلك عن طريق التسحیج . ويتااسب الامتصاص طرد يا مع تركیز المكون الماص للشعاع وبالتالي يعني الحصول على خطین مستقیمین يتقاطعان في نقطة تمثل نقطة انتهاء التفاعل (End point) . عند رسم العلاقة بین حجم المادة المضافة (السححة Titrant ) ———— الامتصاص (Absorbance ) اذا كانت المادة المضافة ، أو المادة المضافة (Reactant) ، أو ناتج التفاعل (Product) ماصة للشعاع فأن الاشكال البيانية للتسحیج تكون مشابهة لنتائج التسحیجات التوصیلیة أو الامپیریکیة . أما التفاعلات التسحیجیة غير المکتلة تماماً فأن تقاطع امتداد الخطوط المستقیمة في الشکل البيانی لها سوف يشير الى نقطة انتهاء التفاعل .

يتم اختيار الطول الموجي الذي تجري عنده عملية التسحیج استناداً إلى عاملین : أولهما استبعاد مدخلات امتصاص المكونات (Components) الأخرى التي قد تكون موجودة في محلول ، وثانيهما تغير واضح لقيم ( $\epsilon$ ) ضمن حدود نقطة انتهاء التفاعل . ان ما يميز هذا النوع من التسحیجات هو :

1. قلة وجود مدخلات العناصر الأخرى طالما ان المهم التغیر في قیم الامتصاص
2. استعمال عدد كبير من القياسات في تحديد تركیز العنصر او مكون واحد .
3. لا يشترط في هذا النوع من التسحیج ان يكون للمركب الناتج ثابت تفکك عالي كما هو الحال في الانواع الأخرى من التسحیج .
4. امكانية استخدامها للتسحیجات التي يكون فيها التسحیج اللوني صعباً خاصة عند تسحیج الحوامض والقواعد الضعیفة او يكون التسحیج غير ممکن .
5. نتائجها اکثر دقة وتوافقاً من نتائج التسحیجات الاعتيادیة .

ان منحني التسحیج الفوتومتری عبارة عن رسم بياني للامتصاص کدالة لحجم المادة المضافة. وباختیار الشروط الملائمة للتسحیج فان المنحني سوف يتتألف من جزئین لخطین مستقیمین ذوی میل مختلف یظہر المستقیم الاول عند مطلع التسحیج ويظہر الآخر بعد نقطۃ التکافؤ، اما نقطۃ انتهاء التفاعل فتوخذ عند تقاطع امتداد المستقیمین ولاجل الحصول على نقطۃ انتهاء تفاعل فوتومتریہ صحیحة يجب ان تخضع الانظمة الماصلة للأشعاع لقانون بیر والا سوف یفقد منحني التسحیج صفتہ الخطیة الازمة لمعرفة نقطۃ انتهاء التفاعل وعادة تكون التسحیحات الفوتومتریہ نوعین :

1. تسحیحات فوتومتریہ بوجود دلیل.
2. تسحیحات فوتومتریہ ذاتیة الدلیل.

• الغایة من التسحیج هو ایجاد التراکیز لمادة مجهولة التركیز وحجمها معلوم.

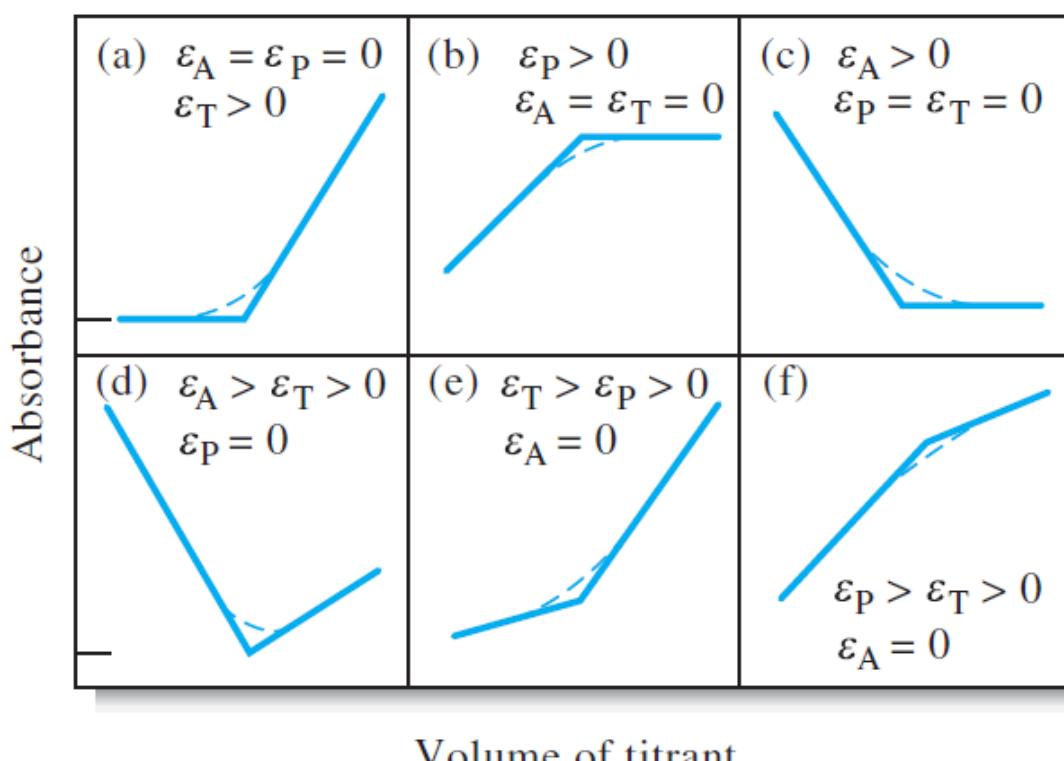


Fig: Typical photometric titration curves. Molar absorptivities of the substance titrated, the product, and the titrant are  $\epsilon_s$ ,  $\epsilon_t$ , and  $\epsilon_p$ , respectively.

**ويبيّن الشكل اعلاه بعض انواع النموذجية لمنحنى التسخّح الفوتوّمترى:**

1. المنحني (A) يتم عند تسخّح نظام تكون المادة المضافة (Titrant) هي المادة الوحيدة الماصة للاشعاع.
2. المنحني (B) يتم عند تسخّح نظام يكون فيه كلاً من المادة المضافة والمادة المتفاعلة (substance titrated) غير ملوتين ولكن تكون المادة الناتجة هي المادة الماصة للاشعاع.
3. المنحني (C) يتم عند تسخّح نظام تكون المادة المتفاعلة هي المادة الوحيدة الماصة للاشعاع.
4. المنحني (D) يتم عند تسخّح نظام تتحول المادة المضافة والمادة المتفاعلة الماصة للاشعاع الى ناتج غير ملون بواسطة المادة المضافة الملونة.
5. المنحني (E) يتم عند تسخّح نظام تكون المادة المتفاعلة (غير ماصة للاشعاع) مع المادة المضافة (ماصة للاشعاع) لتكوين مادة ناتجة ماصة للاشعاع.
6. المنحني (F) يتم عند تسخّح نظام تكون المادة المتفاعلة (غير ماصة للاشعاع) مع المادة المضافة (ماصة للاشعاع) لتكوين مادة ناتجة ماصة للاشعاع. حيث ان المنحني (F) يختلف عن المنحني (E) بنقطة انتهاء التفاعل وكما مبين بالشكل اعلاه.

## الفصل السادس

### مطياف الأشعة تحت الحمراء

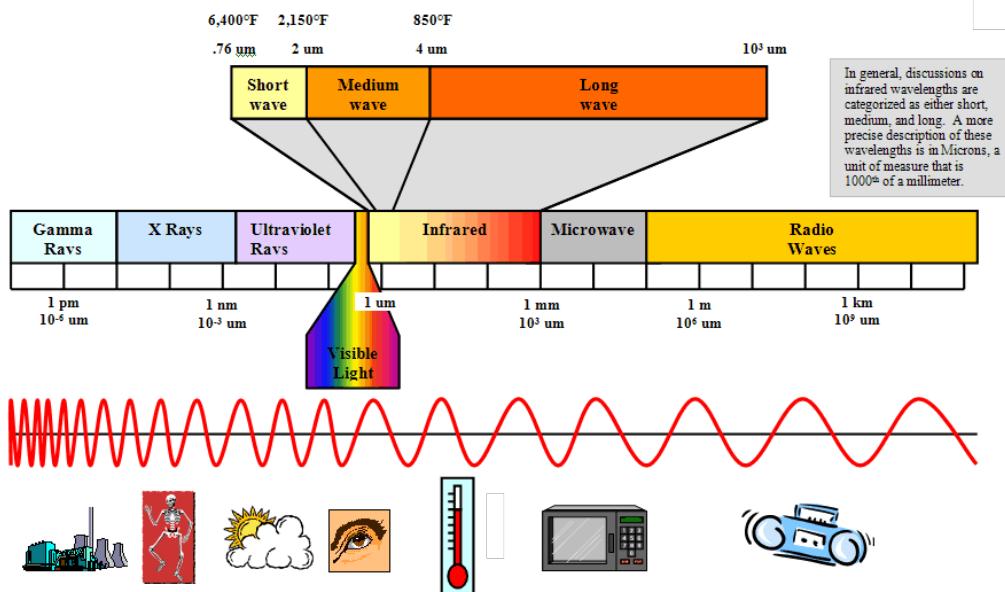
### Infrared Spectrophotometer

#### مقدمة:

الأشعة تحت الحمراء infrared ray هي المنطقة التي تقع بين الأشعة الحمراء في الأشعة المرئية ، وطيف الموجات القصيرة (المايکروویف) في الطيف الكهرومغناطيسي وكما مبين في الشكل (1-6)، وبذلك تكون طاقة الأشعة تحت الحمراء أقل من طاقة الأشعة الحمراء كما يكون ترددتها أقل من الأشعة الحمراء ، ولكن طاقتها وترددتها أعلى من أشعة المايکروویف.

والأشعة تحت الحمراء هي أشعة حرارية ، وتنبعث من المصباح الحراري ، أو من تسخين أي جسم . وكذلك تباعث من الكرة الأرضية ، ومن الشمس ، والأجرام السماوية بالإضافة إلى انبعاثها من جسم الإنسان والحيوان والنبات.

الأشعة تحت الحمراء لا يمكن رؤيتها بالعين المجردة ، ولكن يمكن التصوير بها في الظلام الدامس ، لأنها تعتمد على الإشعاع الحراري المنطلق من الأجسام.



شكل (1-6): الطيف الكهرومغناطيسي ومن ضمنه حدود الأشعة تحت الحمراء

## تطبيقات الأشعة تحت الحمراء:

- يستخدم الأطباء الأشعة تحت الحمراء لمعالجة الأمراض الجلدية ، ولتحفيز الآلام التي قد تصيب العضلات ، حيث يتم تسلیط الأشعة تحت الحمراء على جسم المريض ، فتخترق الجلد وتعمل على تدفته بدرجة معينة لتنشیط الدورة الدموية.
- استخدمت الأشعة تحت الحمراء في بعض الأفران الخاصة للطلاء الجاف للأسطح مثل الجلد ، والمعادن ، والأوراق ، والأقمشة.
- يستخدم بعض المصورين أفلام حساسة للأشعة تحت الحمراء للتصویر في الظلام باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء.

## نطاق الأشعة تحت الحمراء:

يمتد نطاق الأشعة تحت الحمراء إلى مناطق واسعة من الطيف الكهرومغناطيسي ويقسم نطاق هذه الأشعة إلى ثلاثة مناطق هي:

### 1. الأشعة تحت الحمراء القريبة Near infrared

وهذه الأشعة هي الأقرب إلى الأشعة المرئية وبالتحديد الطيف الأحمر في النطاق المرئي وتعمل هذه الأشعة في المدى التالي:

$$0.75 - 2.5 \mu \text{ or } 14,000 - 4,000 \text{ cm}^{-1}$$

### 2. الأشعة تحت الحمراء البعيدة Far infrared

وهذه الأشعة هي الأبعد من الأشعة المرئية ولكنها الأقرب إلى أشعة المايكروويف وتعمل في المدى التالي:

$$15 - 500 \mu \text{ or } 650 - 20 \text{ cm}^{-1}$$

### 3. الأشعة تحت الحمراء الوسطى Mid infrared

وهذه الأشعة تقع بين الأشعة تحت الحمراء القريبة والأشعة تحت الحمراء البعيدة وتعمل في المدى التالي:

$$2.5 - 15 \mu \text{ or } 4,000 - 650 \text{ cm}^{-1}$$

وتعتبر منطقة الأشعة تحت الحمراء الوسطى Mid IR أكثر المناطق استخداماً في أجهزة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء.

#### امتصاص الأشعة تحت الحمراء:

عندما تتصبّج جزيئات المادة الأشعة تحت الحمراء ، فيحدث اثارة لذرات المادة نتيجة لهذه الطاقة المتصبة ، وهذه الاثارة تكون في صورة اهتزاز vibration لذرات هذه المادة أي يحدث انتقال اهتزازي vibrational transition للذرات بالنسبة لبعضها البعض في الجزيء ، مما يؤدي إلى تغير دوري في طول الروابط الكيميائية ، أو تغير في الزوايا بين الروابط الكيميائية في الجزيء ، وقد تنتج كل حركة اهتزازية من حركة ذرتين أو قد تشمل مجموعة من الذرات.

وتتوقف طول الموجة أو التردد الذي يحدث عند هذه الامتصاص على العوامل التالية:

1. كتلة الذرة relative mass
2. قوة الروابط المكونة للجزيء bond strength
3. الشكل الهندسي للذرات في الجزيء atomic geometry

وبذلك يمكن القول أن طاقة الأشعة الممتصة والمسببة لأي من الانتقالات الاهتزازية في الجزيء ، تعتمد على نوع الذرات ، وطبيعة الروابط الكيميائية المشتملة في الحركات الاهتزازية . ويتوقف عدد الانتقالات الاهتزازية في الجزيء ، على عدد الذرات المكونة له . وكذلك على التوزيع الفراغي للجزيء ، بمعنى هل الجزيء خطى linear molecule أو غير خطى nonlinear molecule

- عدد الانتقالات الاهتزازية في حالة الجزيئات الخطية =  $3n - 5$
- عدد الانتقالات الاهتزازية في حالة الجزيئات غير الخطية =  $3n - 6$
- حيث:  $n$  تمثل عدد ذرات الجزيء.

وتمثل الانتقالات الاهتزازية مستويات الطاقة الاهتزازية في الجزيء حيث تمثل كل انتقالة اهتزازية مستوى طاقة اهتزازي .

وينتقل الجزيء من مستوى الطاقة الاهتزازي الأدنى ground vibrational state الى مستويات الطاقة الاهتزازية الأعلى excited vibrational state ، وبذلك نقول: لقد تم حدوث حركة اهتزازية للجزيء نتيجة لامتصاص طاقة الأشعة تحت الحمراء .

وعادة تفاصس هذه المنطقة من الطيف بوحدات العدد الموجي wave numbers وهو مقلوب الطول الموجي - كما ذكرنا سابقا - وعلى ذلك فان طيف الأشعة تحت الحمراء يشغل المنطقة من

$$14,000 - 20 \text{ cm}^{-1}$$

ويعبر عن أماكن امتصاص IR بوحدات reciprocal centimeter,  $\text{cm}^{-1}$  وهذه الوحدات تتناسب طردياً مع طاقة التذبذب ، والأجهزة الحديثة تكون خطية linear بوحدات  $\text{cm}^{-1}$  وللتحويل من وحدات الميكرون أو الميكرومتر  $\mu$  إلى وحدات مقلوب السنتميتر  $\text{cm}^{-1}$

Since,  $1 \mu = 10^{-4} \text{ cm}$ ,

Therefore,

$$\begin{aligned} 0.7 \mu &= 0.7 \times 10^{-4} \text{ cm} \\ &= 1 / 0.7 \times 10^{-4} \\ &= 14,286 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 500 \mu &= 500 \times 10^{-4} \text{ cm} \\ &= 1 / 500 \times 10^{-4} \\ &= 20 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

وقد يُستخدم طول الموجة  $\lambda$  وكانت بوحدات  $(10^{-6} \mu\text{m} \text{ or } 10^{-4} \text{ cm})$

وتسمي (Micrometer OR Microns).

ونتيجة لحركة الذرات ، وتذبذبها في الجزيء ، واختلاف كتلة الذرات المعينة وقوه الروابط بينها فان درجة ترددات الاهتزازية vibrational frequencies تختلف من جزيء إلى آخر معطية ما يُعرف بالبصمة finger print ، والتي تميز كل جزيء عن الآخر بمعنى أن كل جزيء له print vibrations خاص به.

كما أن هناك تذبذبات أخرى تتوقف على نوع المجاميع الفعالة في الجزيء.

## أنواع الاهتزازات الجزيئية

### 1. الاهتزاز بالتمدد وانكمash

ينشأ الاهتزاز بالتمدد والانكمash بين ذرتين مرتبطتين معاً، ويكون هذا التمدد والانكمash على نفس محور الرابطة بين الذرتين along the bond axis أي تغيير المسافة بين الذرتين دون تغيير المحاور أو الزوايا بين الروابط.

ويمكن تشبيه هذا الاهتزاز بين ذرتين في جزيء ما بحركة كرتين متصلتين بباهي مرن (زنبرك) بحيث يمكن للباهي أن يسمح للذرتين أن تبتعدا عند شد السلك و تقتربا عند ترکه.

وينقسم الاهتزاز بالتمدد والانكمash إلى نوعين:

#### 1- تمدد وانكمash اهتزازي بسيطاً أو معزول isolated stretching

هذا النوع يشمل تمدد رابطة واحدة فقط، مثل: الرابطة الفردية في جزيء حمض الهيدروكلوريك أو الرابطة الكربونيلية  $\text{C=O}$ - في الأسيتون.  $\text{H-Cl}$

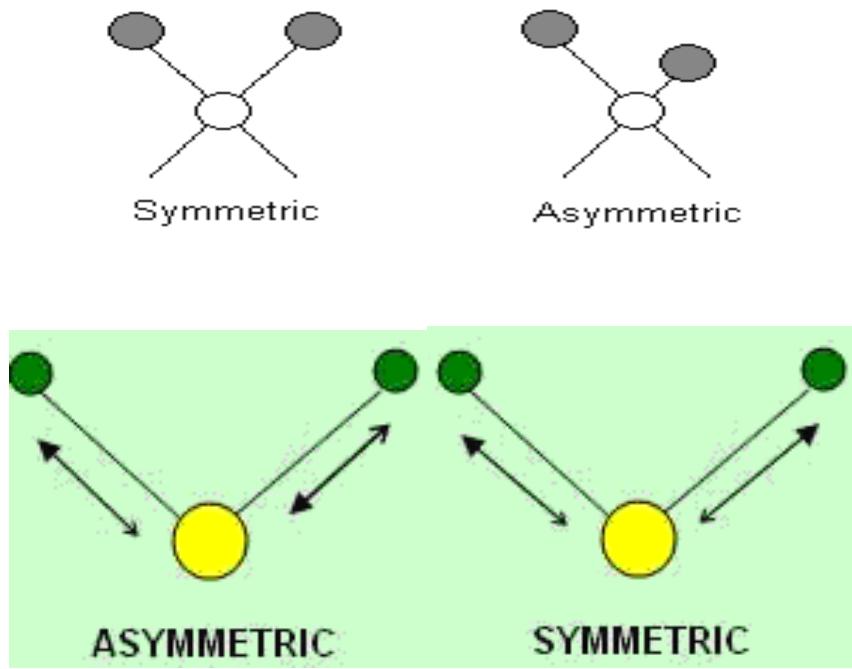
#### 2- تمدد وانكمash اهتزازي مزدوجاً coupled stretching

هذا النوع يشمل تمدد رابطتين أو أكثر في نفس الوقت، مثل: تمدد رابطتين في جزيء الميثيلين  $\text{H-C-H}$  حيث نجد ذرة كربون ترتبط بذرتين هيدروجين أي رابطتين.

وهنا يحدث نوعين من التمدد والانكمash الاهتزازي المزدوج:

- تمدد وانكمash مزدوج متماثل (symmetrical stretching)  $(v_s)$  وفيه يحدث تمدد أو انكمash للرابطتين في نفس الوقت شكل (6-2).

- تمدد وانكمash مزدوج غير متماثل (unsymmetrical stretching)  $(v_{As})$  وفيه تتمدد احدى الروابط بينما تنكمش الأخرى في نفس اللحظة وبطريقة متزامنة كما يتضح من شكل (2-6).



شكل (6-2): التمدد والانكماش المزدوج المتماثل وغير المتماثل.

### Stretching vibrations

### 2. الاهتزاز بالانحناء Bending vibrations

هذه الترددات يتغير فيها زوايا الرابط (الزاوية بين الرابطين) ، مما يؤدي إلى حركة الذرات في اتجاه آخر غير اتجاه محور الرابطة ، وقد تكون حركة الذرات في مستوى الرابطين أو خارج مستوى الرابطين.

وينقسم الاهتزاز بالانحناء الى أربعة أنواع:

**أ - اهتزاز Rocking**

حيث تتأرجح الوحدة التركيبية الى الخلف والى الأمام في نفس مستوى الاتزان in the same plane كما يتضح في شكل (6-3) التالي.

**ب - حركة مقص Scissoring**

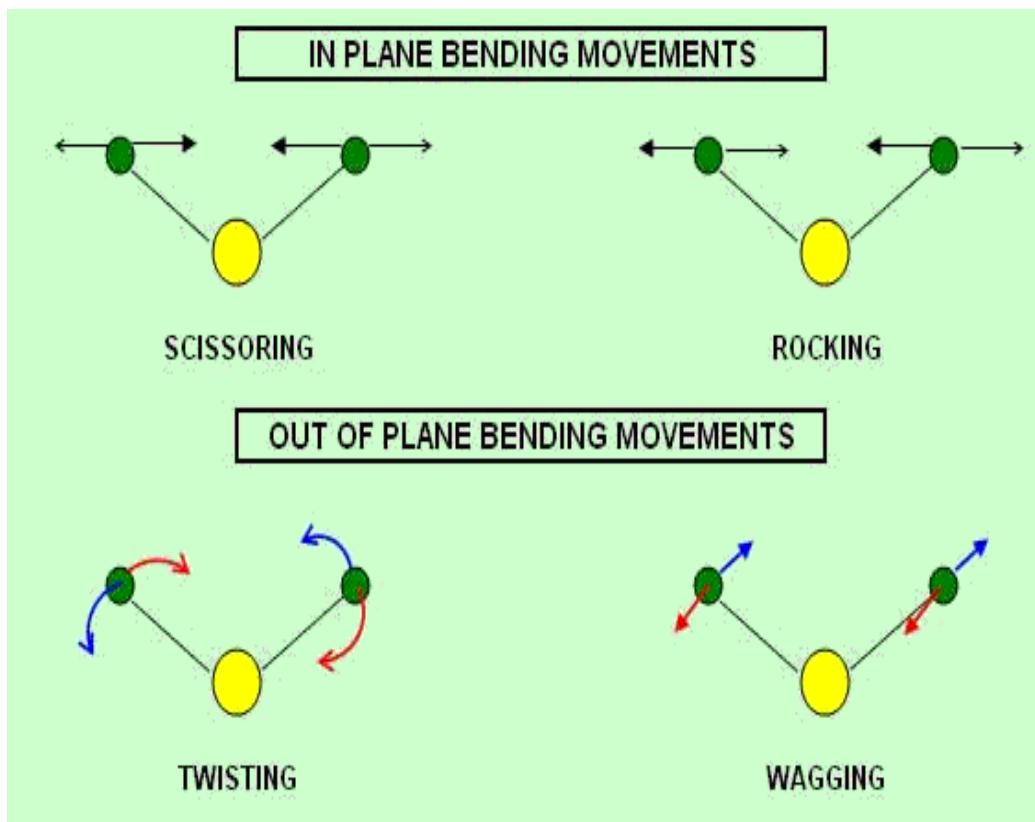
حيث تتقرب وتتباعد الذرتان الغير مرتبطتان سويا بالنسبة لبعضهما بحركة تشبه حركة المقص في نفس مستوى الاتزان in the same plane كما في شكل (6-3).

**ج - تأرجح Wagging**

حيث تتأرجح الوحدة التركيبية (الغير خطية) ثلاثة الذرة الى الخلف والى الأمام خارج مستوى الاتزان المشكك من الذرة وروابطها out of plane bending كما في شكل (6-3).

**د - التواء Twisting**

حيث تلف الذرات حول الرابطة بينها وبين باقي الجزيء خارج مستوى الاتزان out of plane كما في شكل (6-3).



شكل (6-3) أشكال الاهتزاز بالانحناء

### Bending Vibrations

وفي إطار الجزيئات المتعددة الذرات تتردد هذه الذبذبات المختلفة بقيمة محددة ، أي أن ترددات التمدد والانحناء الجزيئي مقتنة quantized . وعند تعرض الجزيء للأشعة الكهرومغناطيسية ذات نفس تردد الذبذبة الجزيئية يحدث الامتصاص ، وتنوافق الموجات وتزداد سعة التردد ، وعندما يعود الجزيء إلى الاستقرار ، فإن الطاقة الفائضة تتسرّب على هيئة حرارة.

## النمط الاهتزازي Modes of vibration

يمكن التكهن بعدد قمم الامتصاص لجزيء معين ، بتقدير عدد الذبذبات الجزيئية المسموح بها في الجزيئات متعددة الذرات.

ففي الجزيء المتعدد الذرات يوجد عدد  $n$  من الذرات ، بذلك يمكن تحديد موضع كل ذرة في الفراغ بتحديد قيم المحاور الثلاثة ، أي أننا نحتاج لتعريف  $3n$  قيمة لتحديد موضع جميع ذرات الجزيء أن الجزيء له  $3n$  درجات حرية: و من القيم الثلاث هذه تحدد الانتقالات الجزيئية كوحدة متكاملة ، وهناك ثلات درجات أخرى لوصف دوران الجزيء عندما لا يكون خطيا وهكذا يؤخذ للجزيء الغير خططي  $3n-6$  نوع من التذبذب العادي والتي تمتض الأشعة الكهرومغناطيسية ، وبما أن الجزيئات الخطية تتطلب محورين فقط لوصف دورانها فان لها  $3n-5$  نوع من التذبذبات.

أنا نلاحظ أن للجزئيات عدد أكبر من الذبذبات عن القيمة المحسوبة سواء  $3n-6$  or  $3n-5$  وأحيانا يكون عدد الذبذبات أقل من القيمة المحسوبة ويمكن تفسير ذلك كالتالي:

في حالة العدد الزائد من ذبذبات الامتصاص يرجع السبب الى:

أ - الایقاعات المترافقمة combination tones

ب - التسميعات over tones

ج - ایقاعات الاختلاف difference tones

في حالة العدد الأقل من ذبذبات الامتصاص يرجع السبب إلى:

- أ - الجزيئات المتماثلة بحيث لا يتأثر قيمة عدم الاستقطاب الكهربائي بامتصاص الاشعاع الكهرومغناطيسي.
- ب - قد تتماثل بعض الترددات المعينة في حالة الجزيئات عالية التماثل وهنا تولد ذبذبة واحدة فقط.
- ج - شدة تضاهي بعض الذبذبات حتى يصعب تفرقها بالأجهزة المتاحة.
- د - شدة ضعف بعض الذبذبات حتى يصعب تسجيلها بالأجهزة المتاحة.
- ه - بعض الذذبات الأصلية تحرف عن نطاق تسجيل الجهاز المستعمل.

### **التغيرات في طاقة الدوران Rotational energy change**

يتولد عن امتصاص الاشعاع في نطاق IR & microwaves تغيرات في طاقة الدوران فقط ولا يحدث ذلك الا عند حدوث تغير في عزم الاستقطاب Dipole moment أثناء الدوران . ولذلك لابد أن يمتلك الجزيء عزم استقطاب مستديم ، ولا تسجل الانتقالات الدورانية الخالصة الا في حالة الغازات حيث يقل تحديد الانتقالات الدورانية للسوائل والجوماد فتتقطّع broaden بدلًا من اعطاء خطوط حادة كمستديمة sharp.

### **الاستضواء fluorescence**

عندما تتصبّل المادة الاشعاع الكهرومغناطيسي فانها تثار وتزداد طاقتها ، ويمكن لهذه المادة المثاررة - بعد ذلك - أن تبث فوتونات مختلفة الطاقة حتى تصل إلى الحالة المستقرة ، أي أنه عند عودة تلك الجسيمات إلى مستويات الطاقة الأقل تشع فوتونات ذات طاقة محددة وطول موجة موحد ، ولكن في بعض الأحيان يتصبّل النظام المشع كم عالي من الطاقة والذي يثير بعض من الأليكترونات إلى مستويات الطاقة الأعلى بكثير من مستوى استقرار الجزيء ، وفي هذه الحالة يمكن للنظام العودة إلى مستوى الاستقرار مباشرة بطلاق فوتونات لها نفس طاقة الفوتونات المتصبة أو يمكن للأليكترونات العودة إلى الحالة المستقرة على مراحل متسلسلة بطلاق فوتونات ذات طاقة مقدارها لفرق الطاقة بين مختلف المراحل أي ذات طاقة أقل وطول موجة أطول من المتصبة أصلًا وهذا ما يُعرف بالاستضواء fluorescence

## مستويات الطاقة الاهتزازية Vibrational energy levels

ان الانتقالات الاهتزازية في الجزيء لا تتم بصورة عشوائية ولكنها تحدث بتردد معين (تردد الحركة الاهتزازية vibrational frequency) والذي يحكم بكتلة الذرات وقوة الرابطة الكيميائية المشتملة في الحركة الاهتزازية كما ذكرنا ، وعلى ذلك فان كل حركة اهتزازية تمثل مستوى طاقة اهتزازية في الجزيء ، وكما سبق أن ذكرنا أيضاً فان عدد هذه المستويات هو  $3N-5$  or  $3N-6$  في الجزيئات الخطية وغير الخطية على التوالي.

وعلى ذلك فانه في الاهتزاز الجزيئي ينتقل الجزيء من مستوى الطاقة الاهتزازي الأدنى الى أحد مستويات الطاقة الاهتزازية الأعلى.

الجزيئات في حالتها العادية على درجة حرارة الغرفة توجد عادة في مستوى الطاقة الاهتزازي الصفرى  $v = 0$  وهو مستوى فردي ، وعندما يمتص الجزيء طاقة في نطاق الأشعة تحت الحمراء فيحدث الانتقال الاهتزازي بحيث يكون التغير في رقم الكوانتم الاهتزازي يساوي الوحدة  $\Delta v = 1$  أي أن الانتقال يتم من  $v=0$  الى  $v=1$  ويطلق على هذا الانتقال الاهتزازي الأساسي fundamental vibration وهو عادة الانتقال الذي يشاهد في طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء.

### مستويات الطاقة الاهتزازية في جزيء الماء:

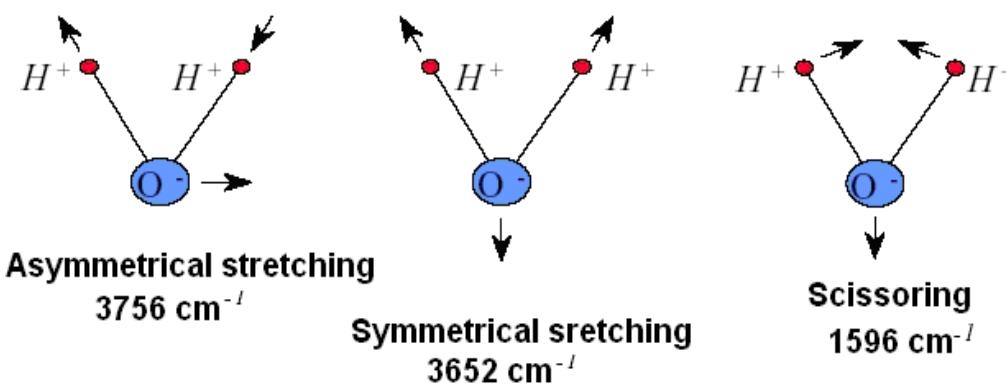
من المعروف أن جزيء الماء غير خطى ويحتوى على ثلاثة ذرات وبذلك يحتوى مستوى الطاقة الاهتزازي الأول  $v=1$  على ثلاثة مستويات وذلك لأن:

عدد مستويات الطاقة الاهتزازية في الجزيء غير الخطى هي  $3N-6$  ، وعلى ذلك يكون عدد مستويات الطاقة الاهتزازية في الماء تكون

$$3N-6 = (3 \times 3) - 6 = 3$$

وبذلك يتضح من رسم الـ IR لجزيء الماء الموضح بشكل (4-6) ثلاثة حركات اهتزازية وهي:

1. تمدد وانكماش متماثل Symmetrical stretching  $\nu_s \text{ OH}$  ( $3652 \text{ cm}^{-1}$ )
2. تمدد وانكماش غير متماثل Asymmetrical stretching  $\nu_{As} \text{ OH}$  ( $3756 \text{ cm}^{-1}$ )
3. انحناه في شكل حركة مقص تؤدي الى التغير في زوايا الروابط Bending scissoring  $\delta_s \text{ HOH}$  ( $1596 \text{ cm}^{-1}$ )



شكل (4-6): مستويات الطاقة الاهتزازية في جزيء الماء.

### التغير في العزم الققطبي Dipole moment change

لكي يحدث امتصاص للأشعة تحت الحمراء في أي حركة اهتزازية يجب أن يحدث تغيير في العزم الققطبي للجزيء كنتيجة للحركة الاهتزازية ، وتحت هذه الظروف فقط يمكن للمجال الكهربائي المترافق للأشعة أن يتفاعل مع الجزيء ويحدث تغييرا في حركة الذرات في الجزيء ، ومثال ذلك فان توزيع الشحنات على جزيء  $\text{CO}$  يكون غير متماثل لأن ذرة الأكسجين تحتوي على كثافة إلكترونية أكبر من ذرة الكربون ، فعند تغير المسافة بين الذرتين مثلاً يحدث في الحركة الاهتزازية فان مجال كهربائي متذبذب oscillating electric field ينشأ في الجزيء وهذا يمكن أن يتفاعل مع المجال الكهربائي المرتبط بالأشعة فإذا كان تردد الأشعة متوافقاً مع التردد الاهتزازي الطبيعي للجزيء فانه يحدث في هذه الحالة انتقال لطاقة الأشعة يؤدي إلى تغير في السعة الاهتزازية للجزيء (أي حدوث انتقال اهتزازي).

ويمكن حساب أو تقدير العزم القطبى  $\mu$  للرابطة القطبية (في جزء HCl ، CO أو غيرهما) من المعادلة التالية

$$\mu = q l$$

❖ حيث:  $q$  هي الشحنة على الذرات المكونة للرابطة ،  $l$  هي طول الرابطة

وعلى ذلك فان التغير الدورى في طول الرابطة (الاهتزاز) سوف يؤدي الى التغير في العزم القطبى بصورة دورية وبذلك ينشأ تيار كهربى متذبذب نتيجة للتغير في العزم القطبى.

اما في الجزيء غير القطبى مثل جزء الهيدروجين ، فإنه لا يحتوى على عزم قطبى وبذلك لا ينشأ مجال كهربى نتيجة لتمدد الرابطة ولا يحدث امتصاص.

وتتوقف كثافة الامتصاص لأى من الحركات الاهتزازية في الجزيء على حجم التغير في العزم القطبى المرتبط بهذه الحركة الاهتزازية ونظرا لأن التغير في العزم القطبى يتوقف في الأساس على قيمة العزم القطبى للمجموعة الكيميائية المشتملة في الحركة الاهتزازية فان الامتصاص يكون كبيرا في حالة المجموعات الكيميائية القطبية بينما يكون الامتصاص ضعيفا في حالة الحركة الاهتزازية للمجموعات غير القطبية في الجزيء.

قد لا يحدث امتصاص لبعض الحركات الاهتزازية ، اما لعدم قطبية الجزيء ، أو الى التماثل الذى يؤدي الى عدم حدوث تغير في قطبية الجزيء القطبى ، وهناك بعض الحركات الاهتزازية في الجزيئات تكون مصحوبة بتغير صغير في قطبية الجزيء مما يؤدي الى امتصاص ضعيف يصعب تمييزه في طيف الامتصاص.

ويمكن توضيح بعض هذه الظواهر بالنظر الى جزيء ثاني أكسيد الكربون  $\text{CO}_2$  فهو جزيء خطي يحتوي على ثلاثة ذرات  $\text{O} = \text{C} = \text{O}$  وعلى ذلك فان لهذا الجزيء أربع حركات اهتزازية.

بالتبعيض في قانون عدد الحركات الاهتزازية للجزيئات الخطية

$$3N - 5 = 3 \times 3 - 5 = 4$$

▪ ويمكن تلخيص تلك الحركات الأربع فيما يلي:

### 1. تمدد متماثل $\nu_s \text{ CO} (1340 \text{ cm}^{-1})$

وهو لا يؤدي الى تغير في قطبية الجزيء ، ولذلك لا يحدث له امتصاص في طيف الأشعة تحت الحمراء ولكنه يشاهد في طيف رaman  $1340 \text{ cm}^{-1}$  Raman spectra وهي طريقة أخرى للنظر الى الحركات الاهتزازية في الجزيء عن طريق تبعثر الأشعة.

### 2. تمدد غير متماثل $\nu_{As} \text{ CO} (2350 \text{ cm}^{-1})$

ويحدث فيه تمدد لأحد الروابط ، بينما يحدث انكماش للرابطة الأخرى وبطريقة متزامنة ويحدث له امتصاص عند  $2350 \text{ cm}^{-1}$  في طيف الأشعة تحت الحمراء.

### 3 & 4. التغير في زوايا الروابط بطريقة مقصية

$\delta_s \text{ CO}_2 (666 \text{ cm}^{-1})$  Bending scissoring  $\delta_s \text{ CO}_2 (666 \text{ cm}^{-1})$

وهنا يحدث حركتين متماثلتين نتيجة لدرجة التماثل المرتفعة في الجزيء ، ولذلك يحدث لها امتصاص واحد عند  $666 \text{ cm}^{-1}$

## المطياف

### IR spectrometer

يفيد مطياف الأشعة تحت الحمراء في التعرف على المجاميع الفعالة function groups في المركبات الكيميائية ، كما يمكن بواسطته التعرف على المركبات المختلفة ، نظرا لأن كل مركب له بصمة خاصة به finger print ، كذلك يمكنه التمييز بين المركبات العطرية وغير العطرية ومجاميع الألكيل المختلفة بالاشتراك مع جهاز الرنين النووي المغناطيسي.

ويتكون مطياف الأشعة تحت الحمراء - (شكل 6-5) من نفس الوحدات الأساسية التي يتكون منها مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ، ولكن هناك بعض الاختلافات في تركيب بعض الوحدات بحيث تتلاعما مع طاقة الأشعة تحت الحمراء الضعيفة نسبيا.



شكل (6-5): مطياف الأشعة تحت الحمراء

IR spectrometer

## مصدر الأشعة تحت الحمراء Source of IR radiation

تنتج أشعة IR من التسخين الكهربائي لبعض المواد الصلبة إلى درجة 1500 – 2000 درجة مئوية.

هناك مصادر عديدة لانتاج هذه الأشعة منها:

### 1. لمبة نرنست المتوجهة Nernest glower

وتكون من أكاسيد بعض العناصر الأرضية النادرة المصنعة على شكل قضيب يبلغ قطره حوالي 1 – 2 مم ، أما طوله يكون حوالي 20 مم ، وعادة يستخدم أكسيد الزركونيوم zirconium oxide ويتصل القضيب من أحد طرفيه ببلاتين الرصاص platinum lead ليسمح بمرور التيار الكهربائي ، ونظرا لأن مرور التيار الكهربائي يكون صغير جدا على درجة حرارة الغرفة فإنه يتم مبدئيا تسخين القضيب بواسطة مصدر خارجي إلى درجة حرارة تسمح بمرور التيار الكهربائي (1500 °C) وعند مرور التيار ترتفع حرارة اللمة إلى الدرجة المناسبة والالزمه لانتاج الأشعة كما في شكل (6-6) التالي .

وتثبت هذه لمبة نرنست المتوجهة طيفا في المدى  $7100 - 1000 \text{ cm}^{-1}$

### 3. القضيب المتوجه Globar

ويتكون هذا المصدر من قضيب من كربيد السليكون silicon carbide يبلغ طوله حوالي 50 مم ، أما قطره فيبلغ حوالي 0.4 مم كما في شكل (6-6) التالي.

ويتم تسخين قضيب كربيد السليكون كهربيا حتى درجة 1200 °C لتعطي طيف مستمر بين

$5000 - 600 \text{ cm}^{-1}$

ويتميز القضيب المتوجه بأنه يعطي طيفا أكثر انتظاما من الطيف الذي نحصل عليه من لمبة نرنست المتوجهة كما في شكل (6-6) التالي.

### 3. السلك المتوهج Incandescent wire

ويشبه السلك المتوهج إلى حد كبير القضيب المتوهج كما في شكل (6-6) ، وينتج أيضاً أشعة مستمرة في منطقة الأشعة تحت الحمراء المتوسطة Mid IR

4. لampa الزئبق القوسية عالية الضغط High pressure mercury arc lamp وتسخدم هذه اللampa لانتاج الأشعة تحت الحمراء في المنطقة البعيدة منها والتي يطلق عليها Far IR كما في شكل (6-6).



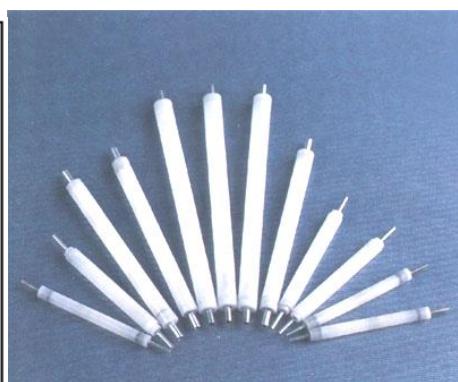
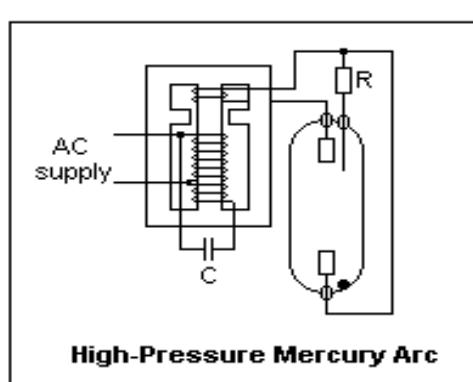
السلك المتواهج



لمبة نرنسن المتواهجة



القضيب المتواهج



لمبة الزئبق القوسية ذات الضغط العالي

شكل (6-6) المصادر المختلفة للأشعة تحت الحمراء

## موحدات أطوال الموجات Monochromators

تستخدم معظم الأجهزة الحديثة المحرز Grating في فصل الأطوال الموجية المختلفة للأشعة تحت الحمراء بعد مرورها على العينة.

ومن عيوب المحرز زيادة كمية الأشعة المبعثرة والتغلب على ذلك يستخدم موشور أو مرشح مع المحرز في نفس الوقت.

ونلاحظ هنا أن مكان وضع العينة يكون قبل موحد الموجات حتى لا تتعوق ضبط الأشعة على الكشاف بينما في حالة أجهزة UV-VIS Spectrometer توضع العينة بعد موحد الموجات لتقادي أي تدهور في الاستضوء بواسطة أي من الموجات العالية الطاقة في الضوء المختلط.

ويجب أن تكون جميع مكونات موحد الموجات شفافة IR transparent أي منفذة لكل الأشعة تحت الحمراء التي تمر عليها أي لا تمتض هي نفسها أي جزء من الضوء في مدى أطوال الموجات تحت الدراسة.

تستخدم مواسير مصنوعة من مادة الزجاج الفلنت العادي Flint glass (المحتوي على الرصاص) أو يستخدم الزجاج الصواني بنجاح في نطاق الأشعة تحت الحمراء القريبة near IR

## وحدة وضع العينات Sample cell

يمكن استخدام عينات سائلة أو صلبة أو غازية ، ويختلف شكل الخلايا المستخدمة لوضع العينة عن تلك المستخدمة في مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية.

في مطياف الأشعة تحت الحمراء يجب أن يكون سمك العينة صغير جدا ولذلك تستخدم خلايا دقيقة غالبا ما تكون معدنية لها نافذتان لمرور الأشعة خلال العينة.

وتحتار المادة التي تصنع منها النوافذ بحيث لا تمتض الأشعة تحت الحمراء في منطقة القياس (جدول 1-6) وعادة تستخدم هاليدات العناصر القلوية alkali halides في صناعة هذه النوافذ.

## جدول (6-1): المواد المستخدمة في صناعة نوافذ الخلايا المستخدمة في أجهزة امتصاص IR

المادة المصنوع منها نوافذ الخلايا	الطول الموجي للأشعة التي تمر بدون امتصاص
NaCl	40,000 - 625 cm <sup>-1</sup>
KBr	40,000 - 400 cm <sup>-1</sup>
AgCl	25,000 - 435 cm <sup>-1</sup>
Cesium bromide	10,000 - 270 cm <sup>-1</sup>
Cesium iodide	10,000 - 200 cm <sup>-1</sup>
Germanium	20,000 - 600 cm <sup>-1</sup>
Polyethylene	625 - 33 cm <sup>-1</sup>

ويلاحظ أن تعرض هذه المواد للرطوبة يؤدي إلى حدوث تغير في سطحها وتصبح غير قادرة على الامرار الضوئي لكل الأشعة ويكون من الضروري في هذه الحالة اعادة صقل وتلميع سطح هذه المواد لأن كلوريد الصوديوم على سبيل المثال يذوب في الماء وبالتالي أي آثار للرطوبة في العينات تسبب تآكل في بلورات كلوريد الصوديوم .

أما بالنسبة للعينات المائية والتي لا يمكن معها استخدام بلورات كلوريد الصوديوم أو البلورات الأخرى التي تتأثر بالماء فيمكن أن تستخدم النوافذ المصنوعة من كلوريد الفضة حيث أنه لا يتأثر بالماء.

وبذلك يجب الحفاظ على خلايا IR نظيفة من الماء أو العرق أثناء تداولها بالأيدي ، ويجب تنظيفها بواسطة المذيبات العضوية فقط ولا تغسل بالماء لأنها تذوب فيه.

**تجهيز العينات الغازية:** توضع العينة الغازية داخل خلية خاصة سبق تفريغها من الهواء ويختلف طول الخلية من بضعة سنتيمترات الى عدة أمتار (بواسطة تعدد الانعكاسات في الخلية) حيث توجد خلايا اسطوانية مصنوعة من زجاج البيركس طولها 10 سم أما نوافذها تكون مصنوعة من كلوريد الصوديوم أو فلوريد الكالسيوم أو بروميد البوتاسيوم.

اما في حالة التركيزات الضئيلة من الغاز يمكن استخدام خلية ذات امارات ضوئي كبير long path cell قد يصل الى 40 سم بواسطة تعدد الانعكاسات في الخلية أيضا ، وذلك باستخدام خلية قصيرة تحتوي على عدة مرايا عاكسة تعكس الأشعة الساقطة بطريقة تزيد من الامارات الضوئي الى الحد المطلوب.

#### **تجهيز العينات السائلة:**

يوضع غشاء رقيق من العينة للمركب النقي neat بسمك حوالي 0.01 mm وفي هذه الحالة تكون العينات في حدود 1-10 mg

وقد يوضع محلول المادة بين قرصين من أملاح كلوريد الصوديوم ، أو فلوريد الكالسيوم ، أو بروميد البوتاسيوم. وتفصل الأفراص بواسطة 0.005 - 0.1 mm من السائل النقي أو 0.1 - 1 mm من محلول.

ويلاحظ أنه في حالة تقدير المواد السائلة الندية (بدون مذيب) تستخدم خلية مقارنة لا تحتوي على أي مادة ، أما في حالة المحاليل فيوضع في خلية المقارنة نفس المذيب المستخدم في اذابة العينة . ويراعي في المذيب أن يسمح بمرور الأشعة دون امتصاص في منطقة القياس ، وألا يتفاعل مع المادة المذابة ، أو يكون معها روابط هيدروجينية .

وعندما تكون العينة صغيرة جدا تستخدم خلايا دقيقة تسمى ultra micro cavity cells مع مكثف للشعاع beam condenser

## تجهيز العينات الصلبة:

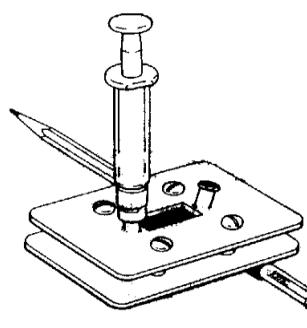
بالنسبة للمواد الصلبة عند عمل IR لها فانها تسحق في هون ، وتعلق في سائل عالي الوزن الجزيئي ، ثم يوضع منها فيلم رقيق يسمى mulls ، فتحضر العينة في صورة فيلم وذلك بطحن 2 - 5 ملي جرام من العينة في هون من الكربوراندم ثم يضاف اليها بعض النقط من زيت هيدروكرابوني petroleum oil يتميز بأن نقطة غليانه مرتفعة ويسمى هذا الزيت mulling oil مثل زيت النيوجول Nujol ، كما يمكن استخدام بوليمر يسمى fluorolube وهو يختلف عن النيوجول في أنه مهليجن تماما

completely halogenated polymer ويحتوي على فلور وكلور ويستخدم عندما يحدث تداخل في امتصاص hydrocarbon bands مع الطيف.

و عموما يتميز كل من بوليمر Fluorolube و زيت Nujol بأنهما ليس لهما امتصاص في منطقة الأشعة تحت الحمراء المتوسطة أي في المدى  $250 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  وهو الذي يتم فيه معظم عمليات القياس.

و يمكن تحضير العينة الصلبة أيضا في صورة قرص مضغوط pressed disc من مادة بروميد البوتاسيوم KBr أو هاليدات العناصر القلوية الأخرى عن طريق كبسها تحت ضغط مرتفع فتكون قرصا منفذة للأشعة ، ويتم تحضير العينة عن طريق خلط 1 mg من العينة الصلبة خلطا متنائيا ball mill متجانسا مع حوالي 100 mg من بروميد البوتاسيوم الجاف بواسطة طاحونة كروية ، ثم يكبس المخلوط تحت ضغط يصل إلى  $20,000 - 50,000 \text{ lb/in}^2$  ،

ويوضح شكل (6-7) الأدوات المستخدمة في تجهيز العينات لعمل تحليل طيفي بالأشعة تحت الحمراء.

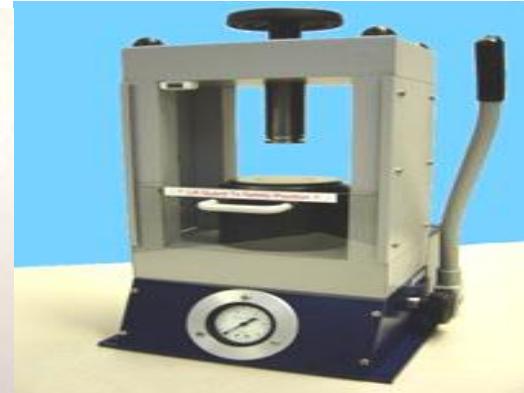


Metal blocks

KBr Die sets for KBr Discs



IR gas sampling supplies cells



Laboratory hydrolytic press product

شكل (6-7): وحدة وضع العينات وتجهيزها.

## وحدة قياس طاقة الأشعة Detector

يحتاج تقدير طاقة الأشعة تحت الحمراء ، الى أجهزة قياس خاصة . نظرا لانخفاض طاقة فوتونات هذه الأشعة ، وانخفاض كثافة الأشعة المنتجة من المصادر الموجدة في تلك الأشعة ، وهنا لا يمكن استخدام الخلايا الضوئية في قياس طاقة هذه الأشعة، بينما تستخدم كشافات القياس الحراري Thermal detectors في قياس طاقتها.

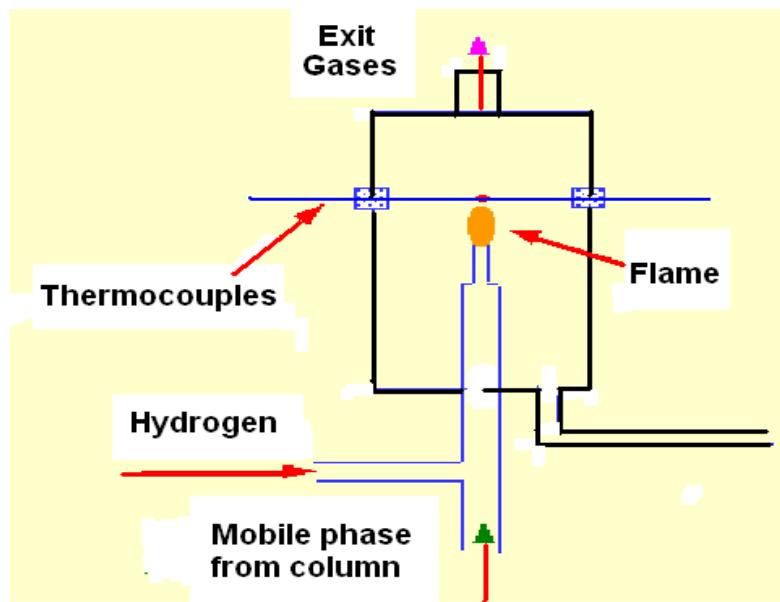
و عند امتصاص هذه الأشعة بواسطة كشافات القياس الحراري ترتفع درجة الحرارة بقدر يتناسب مع طاقة الأشعة ، وعلى ذلك يمكن تقدير الانخفاض في طاقة الأشعة الناتج عن الامتصاص نتيجة مرورها على العينة .

ويجب أن تكون المادة المكونة لكتشاف القياس الحراري ذات سعة حرارية صغيرة جدا . حتى يمكن الكشف عن التغيرات الصغيرة في طاقة الأشعة المنخفضة ، كما يجب أن تكون وحدة القياس الحراري معزولة تماما عن المحيط الخارجي ، حتى لا تحدث تأثيرات حرارية (انقال حراري) من الوسط المحيط .

❖ و توجد ثلاثة أنواع من كشافات القياس الحراري هي:

### 1- كشاف المزدوجة الحرارية Thermocouple detector

هذا الكشاف هو الأكثر استخداما ، ويعتمد على تكوين فرق جهد بين نقطة اتصال معدنين مختلفين نتيجة لاختلاف درجة الحرارة بينهما ، فالوصلة الأولى تتكون من شريحة معدنية من الذهب أو البلاتين تستقبل الأشعة تحت الحمراء أما الوصلة الثانية فتتكون من عنصر سعة الحرارية مرتفعة ومعزولة عن هذه الأشعة ، وعلى ذلك فان ارتفاع درجة الحرارة في الوصلة الأولى (الذهب) نتيجة لاستقبالها الأشعة يؤدي الى تكوين فرق جهد بينها وبين الوصلة الثانية وهذا الفرق في الجهد يمكن تقديره بواسطة دائرة كهربية خاصة electric circuit ، أي انه يتم تقدير فرق الجهد كدالة للتغير في درجة الحرارة (شكل 8-6).



شكل (8-8): كشاف المزدوجة الحرارية

### Thermocouple detector

## 2- كشاف الطاقة الحرارية الاشعاعية

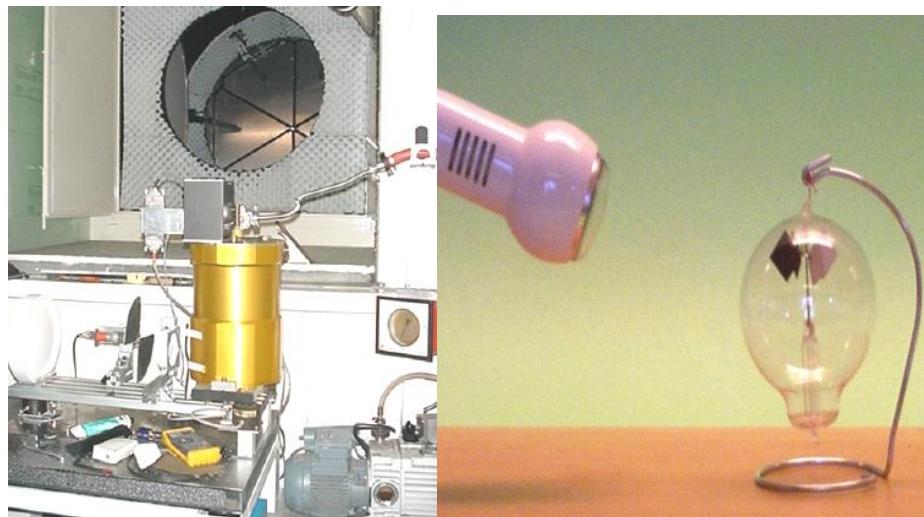
يتكون هذا الكشاف من معدن أو مادة شبه موصلة semiconductor والتي تبدي تغير كبير في المقاومة الكهربائية electric resistance كدالة للتغير في درجة الحرارة ، أي أنه يتم تقدير التغير في المقاومة كدالة للتغير في درجة الحرارة شكل (6-9).

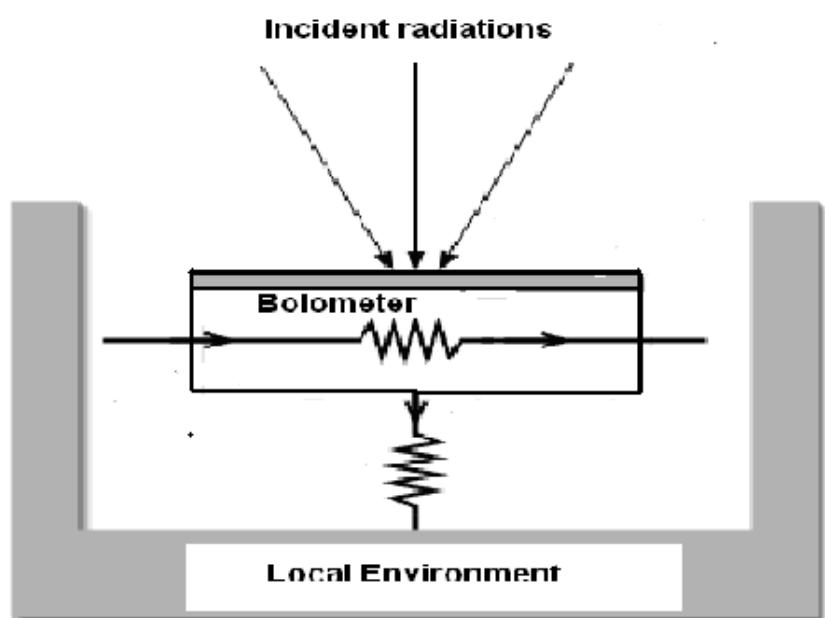
### 3- كشاف خلية جولي

وهذا الكشاف يعتبر ترمومتر غازي حراري وهو عبارة عن خلية مملوئة بغاز ، وعند سقوط الأشعة تحت الحمراء على خلية جولي ترتفع درجة حرارة الغاز نتيجة امتصاص هذه الأشعة وينتج عن ذلك ارتفاع في الضغط الذي يمكن تحويله إلى اشارات كهربائية ، أي أنه يتم تقدير الارتفاع في ضغط الغاز كدالة للتغير في درجة الحرارة (شكل 6-10).

وهذه الكشافات الثلاثة تستخدم لقياس Mid IR بالإضافة إلى أن خلية جولاي يمكنها أيضا قياس .Far IR

أما بالنسبة للكشف عن أشعة near IR فإنه يمكن قياسها بواسطة الخلية الضوئية المكبرة PMT السابق ذكرها مع أجهزة UV-VL لأن طاقتها أعلى من طاقة Far & Mid IR





شكل (6-9) : مقياس الطاقة الحرارية الاشعاعية **Bolometer**



شكل (6-10): خلية جولي **Golay Cell**

## وحدة التسجيل Recorder

تستخدم وحدة التسجيل في مطياف الأشعة تحت الحمراء لتسجيل الامتصاص اما عند الأطوال الموجية المختلفة wavelength (nm) أو عند الأعداد الموجية المختلفة wave numbers (cm<sup>-1</sup>) ، وبذلك يمكن تسجيل طيف الامتصاص في المدى المرغوب (شكل 11-6).

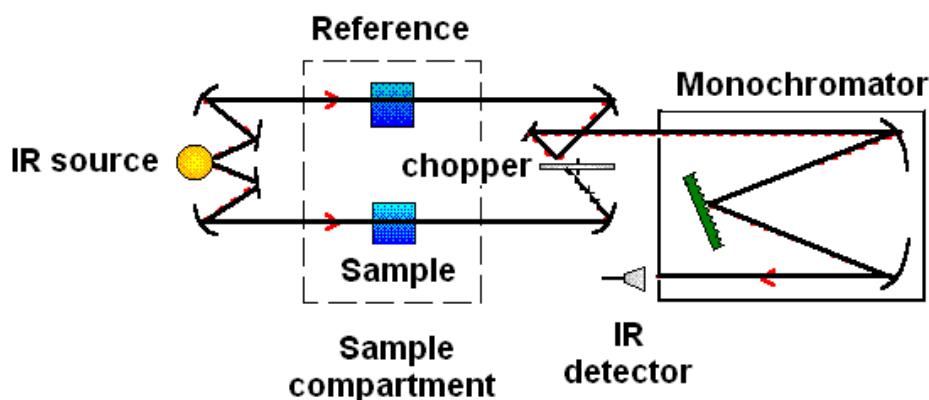


شكل (11-6): وحدة تسجيل النتائج في مطياف الأشعة تحت الحمراء

## مطياف الأشعة تحت الحمراء مزدوج الحزمة

### Double beam IR spectrometer

معظم أجهزة مطياف الأشعة تحت الحمراء المستخدمة مزدوجة الحزمة أي أنها Double beam spectrometers لأن انخفاض طاقة الأشعة تحت الحمراء وعدم ثبات المصدر الضوئي ووحدة القياس وضرورة تكبير الاشارات الكهربائية الضعيفة الناتجة يجعل من التصميم ذي الحزمتين أمرا ضروريا لهذه الأجهزة ، ويتم فيها فصل أشعة المصدر إلى حزمتين متساويتين بواسطة مرآة متحركة rotating mirror وقاطع للضوء light interrupter حيث تتأرجح أشعة المصدر بالتناوب بين خلية العينة sample cell والخلية المرجعية أو البلانك reference cell وفي النهاية يمر شعاع العينة بالتناوب إلى وحدة تحليل الأشعة كما هو موضح في شكل (12-6).



شكل (12-6): مسار الشعاع المزدوج في مطياف IR

## مطياف الأشعة تحت الحمراء المزود بمحول فورييه

### Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectrometry

يختلف مطياف الأشعة تحت الحمراء المزود بمحول فورييه FT-IR (شكل 6-13) عن مطياف الأشعة تحت الحمراء العادي Regular IR فيما يلي:

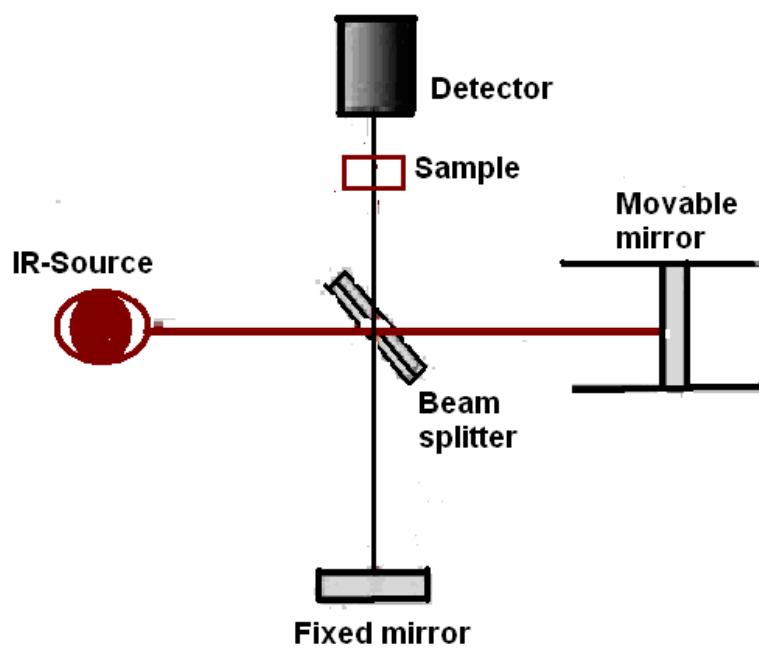
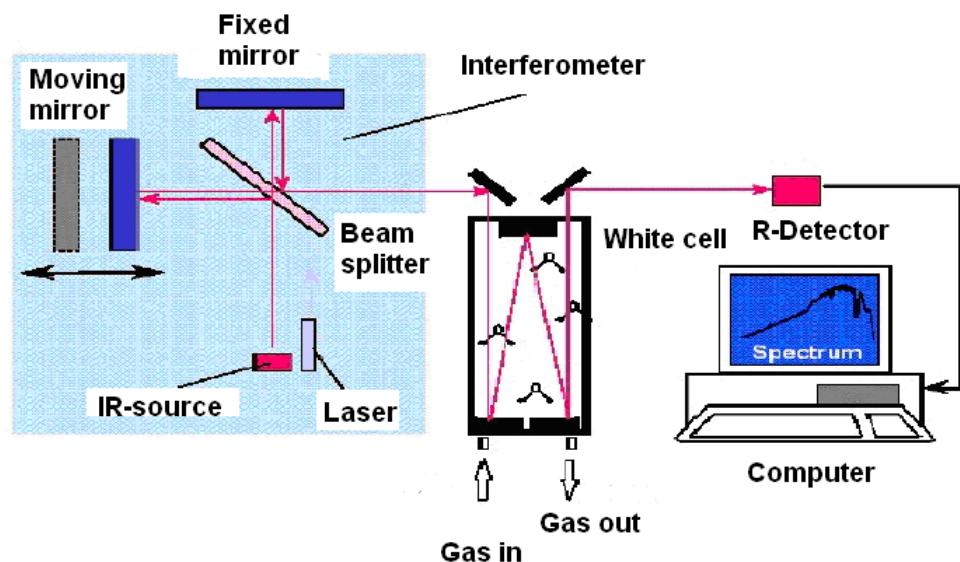
- مصدر الطاقة في مطياف FT-IR يكون LASER Monochromatic source
- لا يحتوي مطياف FT-IR على موحد للموجات monochromator وعلى ذلك فإن الشعاع الساقط يحتوي على كل أطوال موجات الأشعة تحت الحمراء المتوسطة المدى  $5000 - 400 \text{ cm}^{-1}$
- الجهاز مزود بمحول Analog to digital converter لكي يسهل دمجه مع أجهزة التحليل الكروماتوجرافي GC- FTIR or HPLC-FTIR
- يتميز جهاز FT-IR spectrometer بأنه يقوم بتحليل العينات الصغيرة الحجم وبدرجة أسرع وأدق من الجهاز العادي.
- يعطي درجة تمييز عالية جدا very high resolution



شكل (6-13): مطياف FT-IR

وينقسم الشعاع الساقط الى حزمتين بواسطة Beam splitter كما هو موضح في شكل (6-14)،  
الحزمة الأولى لها طول موجة ثابت fixed wavelength وتوجه الى المرآة الثابتة ، أما الحزمة  
الثانية لها طول موجة متغير variable wavelength وتوجه الى المرآة المتحركة

.movable mirror



شكل (6-14): مسار الأشعة في مطياف FT-IR

## مطياف رaman Raman Spectrometer

وهي طريقة أخرى للنظر إلى الحركات الاهتزازية في الجزيء عن طريق تبعثر الأشعة Raman scattering وليس امتصاص الأشعة كما هو الحال في Regular IR أو FTIR ويهم بدراسة التغيرات الاهتزازية وكذلك الدورانية في النظم المختلفة (شكل 6-15).

ويستخدم في مطياف رامان شعاع ضوئي موحد monochromatic light من أشعة الليزر LASER من خلال الضوء المرئي أو الأشعة تحت الحمراء القريبة أو الأشعة فوق البنفسجية القريبة ، ويتدخل شعاع الليزر مع الفوتونات أو الأنظمة المثارة الأخرى.

وفي مطياف رامان يتم إثارة العينة بحزمة من أشعة الليزر ثم يتم تجميع الضوء من النقاط المثارة في المادة بواسطة عدسات ثم توجه إلى موحد الموجات حيث تمر الأطوال الموجية القريبة من خط الليزر أما باقي الأطوال الموجية يتم بعثرتها خلال الكشاف.

و في مطياف رامان يستخدم موحد الموجات holographic diffraction gratings كما يستخدم كشاف الخلية الضوئية PMTs



شكل (6-15): مطياف Raman-IR

## تطبيقات التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء

يعتبر التحليل الطيفي لامتصاص أشعة IR من الطرق الأساسية المستخدمة في التعرف على تركيب الجزيئات في حالتها العادية ، كما يمكن استخدامه في الكشف عن التغيرات التي تحدث للجزيئات نتيجة لتفاعلها وتكوين جزيئات جديدة.

ومن ناحية أخرى فإنه يمكن استخدام IR في التقدير الكمي للمركبات ولو أن الطرق الأخرى (امتصاص في منطقة VIS, UV) تعتبر أفضل في التقدير الكمي ، ويعتبر طيف الامتصاص لأشعة IR بصمة مميزة لتركيب الجزيء ككل.

ويلاحظ أن بعض الحركات الاهتزازية تكون متمركزة فقط في رابطة أو مجموعة كيميائية ولا يحدث ازدوج يذكر بين هذه المجموعات وبقية الجزيء ، وعلى ذلك فان موضع امتصاص هذه المجموعات لا يتغير من مركب إلى آخر.

ومن أمثلة المجاميع التي لا يتغير امتصاصها من مركب لأخر مایلي:

- مجموعة الكربونيل  $\text{C=O}$
- مجموعة السلفاهيدريل  $-\text{SH}$
- مجموعة  $-\text{NH}$
- مجموعة الهيروكسيل  $-\text{OH}$
- مجموعة الميثيلين  $-\text{CH}_2$
- مجموعة الميثيل  $-\text{CH}_3$

ونظرا للثبات امتصاص هذه المجموعات فانها تعتبر مفيدة بدرجة كبيرة للتعرف على الجزيئات.

▪ وبصفة عامة يمكن تقسيم طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للمركبات العضوية إلى قسمين:

### الأول: منطقة امتصاص عالية التردد **High frequency portion**

وهي المنطقة التي يحدث فيها امتصاص للمجاميع الفعالة **function groups** ويمتد نطاق العدد الموجي في هذه المنطقة من  $3600\text{ cm}^{-1}$  -  $1300\text{ cm}^{-1}$ .

### الثاني: منطقة امتصاص منخفضة التردد **Low frequency portion**

وهي المنطقة التي يحدث فيها امتصاص قوي للمجموعات الأروماتية **aromatic** ويمتد نطاق العدد الموجي في هذه المنطقة من  $909\text{ cm}^{-1}$  -  $650\text{ cm}^{-1}$ .

ويمكن عمل تقسيماً أكثر تمييزاً إلى أربعة مناطق وهي:

#### أولاً: المنطقة $3600 - 2700\text{ cm}^{-1}$

وهي المنطقة الخاصة بتمدد الروابط بين ذرة الهيدروجين وذرة أخرى ذات وزن ذري كبير مثل الأكسجين أو النتروجين أو الكربون ولذلك هذه المنطقة خاصة بتمدد الروابط  $\text{O-H}$ ,  $\text{N-H}$ ,  $\text{C-H}$

#### ثانياً: المنطقة $2700 - 1850\text{ cm}^{-1}$

وهي المنطقة الخاصة بتمدد الروابط الثلاثية  $\text{C}\equiv\text{C}$  ,  $\text{C}\equiv\text{N}$

#### ثالثاً: المنطقة $1850 - 1555\text{ cm}^{-1}$

وهي المنطقة الخاصة بتمدد الروابط الزوجية  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{C}$

#### رابعاً: المنطقة $1500 - 700\text{ cm}^{-1}$

وهي منطقة البصمة **fingerprint** ويحدث فيها تمدد الروابط الأخرى والانحناء في الروابط وتحتوي هذه المنطقة على الامتصاصات الخاصة بالرابطة الفردية بين ذرات الكربون والذرات الأخرى غير ذرات الهيدروجين مثل  $\text{C-C}$  ,  $\text{C-O}$ ,  $\text{C-Cl}$  وغيرها ، أي الروابط التي تكون الهيكل الأساسي للجزيء ، وفي هذه المنطقة فإن أي تغير بسيط في تركيب الجزيء يؤدي إلى تغيير واضح في عدد ومواضع الامتصاصات ولذلك تسمى هذه المنطقة بمنطقة البصمة.

## امتصاص الجزيئات العضوية الحيوية

### Absorption of Bioorganic molecules

من المعروف أن معظم الجزيئات الحيوية تحتوي على مجموعة أو أكثر من المجموعات المشبعة أو الحلقات العطرية أو المجاميع الفعالة القطبية والتي لها القدرة على امتصاص الأشعة تحت الحمراء (جدول 6-2). ويرجع امتصاص الجزيئات الكبيرة للأشعة إلى واحد أو أكثر من الوحدات البنيوية التي تمتض الأشعة مثل الأحماض الأمينية والدهنية والقواعد النيتروجينية.

ويعتبر التحليل الطيفي لامتصاص الأشعة تحت الحمراء من الطرق الأساسية في التعرف على المركبات العضوية والحيوية (جدول 6-3) ، كما يمكن استخدامه في الكشف عن التغيرات التي تحدث للجزيئات نتيجة لتفاعلها وتكوين جزيئات جديدة.

جدول (6-2): مواضع امتصاص بعض المجاميع الفعالة للأشعة تحت الحمراء:

Compound	Group	IR Absorption $\nu_{\text{max}} \text{ cm}^{-1}$
$\text{C}=\text{C}$	Alkene	1690 – 1600
$\text{C}\equiv\text{C}$	Alkyne	3300
$\text{C}=\text{O}$	Ketone	1700 – 1750
$-\text{COH}$	Aldehyde	1700 – 1750
$-\text{COOH}$	Carboxyl	3520
$-\text{NH}_2$	Amido	3400 – 3180
$-\text{NO}_2$	Nitro	1850 – 1555
$-\text{C}\equiv\text{N}$	Nitrile	2250 – 2225

-S=O	Sulfoxide	2600 – 2550
O=S=O	Sulfone	2600 – 2550
R-OH	Alcohol -OH	3650 – 3584
Ar-OH	Phenol -OH	3650 – 3584
Phenyl	Aromatic structure	909 – 650

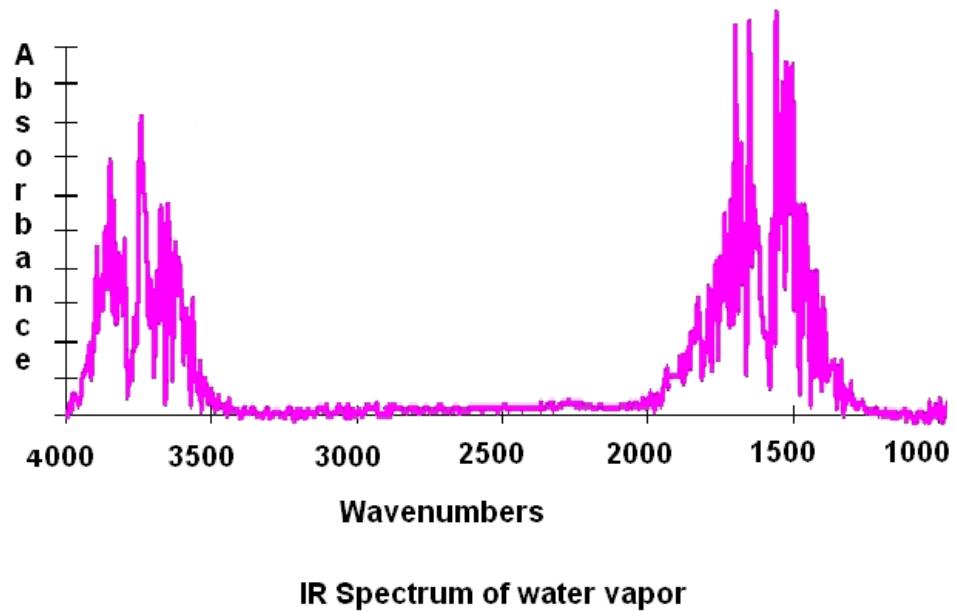
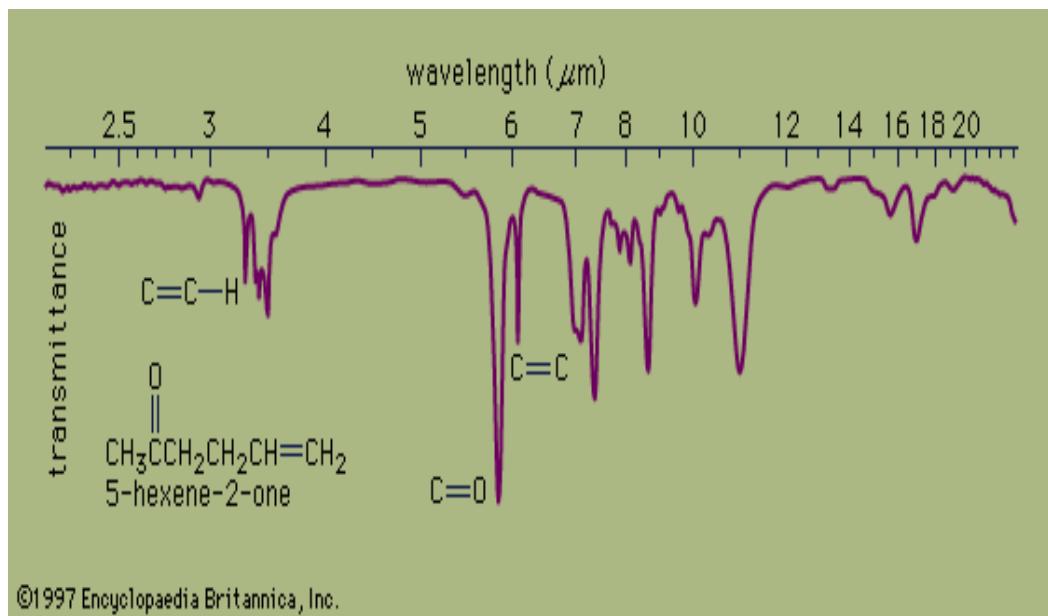
جدول (6-3): طيف الامتصاص لبعض المجاميع الكيماوية تحت ظروف مختلفة:

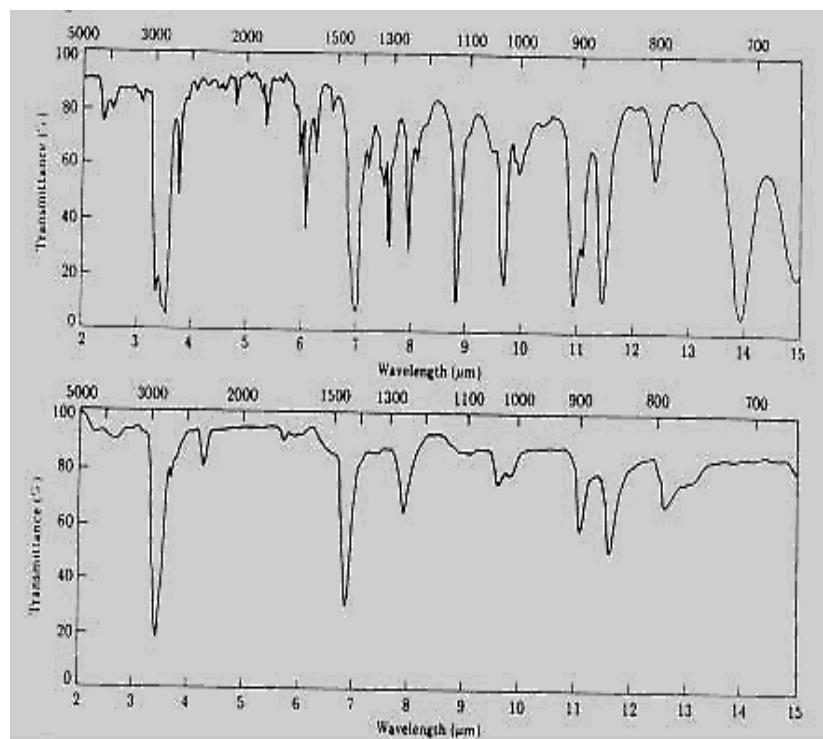
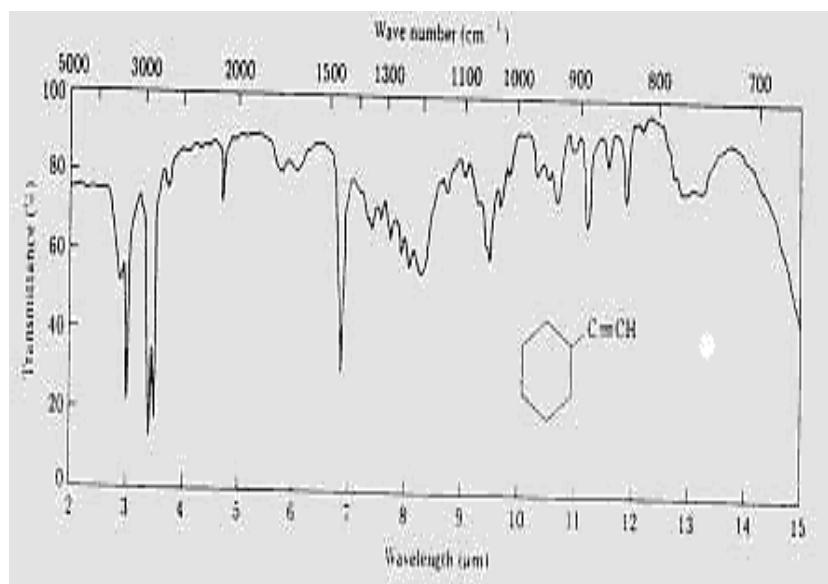
Spectral Region (cm <sup>-1</sup> )	Vibrational Classification	Group & Environment	Absorption Band (cm <sup>-1</sup> )
3704 - 3333	O-H stretching	Alcohols & Phenols	
	a) Free O-H		3650 – 3590
	b) Intermolecularly hydrogen bonded OH (changes on dilution)		
	(1) Single bridge compounds		3550 – 3450
	(2) Polymeric association		3400 – 3200

3333 - 2857	N-H stretching	Amines:	
	a) Primary , free	~ 3500	
	b) Secondary, free	3500 – 3310	
	C - H streching	Alkyne (CH≡CH)	~ 3300
		Alkene ( CH <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> )	3095 – 3010
		Alkane ( -CH <sub>3</sub> , -CH <sub>2</sub> )	2962 – 2853
3333 - 2857	N - H stretching	Amine salts	3130 -3030
2857 - 2500	C - H streching	Aldehydes	2900 - 2820
			2775 – 2700
	O - H streching	Carboxylic acids bonded.	2700 – 2500
	S - H streching	Sulfur compounds	2600 – 2550
2500 - 2222	C≡C streching	Alkyne-disubstituted	2260 – 2190
	C≡N streching	Isocyanates	2275 – 2215
2222 - 2000	C≡N streching	Isocyanides	2220 – 2070
2222 - 2000	N=C=N- stretch	Diimides	2155 – 2130
2000 - 1818	C=O streching	Anhydrides:	
	a) saturated 5-membered ring	1870 - 1820	

			1800 - 1750
	b) $\alpha, \beta$ -Unsaturated 5 mem.ring	1850 - 1800	
		1830 - 1780	
	c) saturated acyclic	1850 - 1800	
		1790 - 1740	
	d) $\alpha, \beta$ -Unsat. & aryl, acyclic	1830 - 1780	
		1770 - 1720	
1818 - 1667	C=O stretching	Acyl halides:	$\sim 1810$
		a) acyl bromides	$\sim 1795$
		b) acyl chlorides	$\sim 1850$
		c) acyl fluorides	1780 - 1750
		d) $\alpha, \beta$ -Unsaturated and aryl	1750 - 1720
	C=O stretching	Esters:	
		a) Saturated, cyclic:	
		(1): $\beta$ - lactones	$\sim 1820$
		(2): $\gamma$ - lactones	1780 - 1760
		(3): $\delta$ - lactones	1750 - 1735
		b) Saturated, acyclic	1750 - 1735
		c) Unsaturated:	
		(1): vinyl ester type	1800 - 1770
		(2): $\alpha, \beta$ -unsaturated & aryl	1730 - 1717
		d) Carbonates	1780 - 1740

ويوضح الشكل (6-16): امتصاص بعض المركبات للأشعة تحت الحمراء.





Cyclohexane and cyclohexene