

# 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 الملئ للمادة الملئمة.
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 بشري 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 الأمتصاص 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 mg أي أن هنالك خطأ كبير أما إذا كانت (7,8,9)mg فهذا خطأ بسيط لا يؤثر.
4. وفرة عينة التحليل وندرة مصدرها.
5. مثلاً نموذج لدينا منه قطرتين ولمعرفة العناصر المتكون منها هنالك أجهزة تكتفي بقطرة أو قطرتين من المادة لمعرفة عناصرها. بينما هنالك أجهزة أخرى تحتاج إلى 3 ml من المادة مثل جهاز الأشعة فوق البنفسجية والأشعة المرئية.
5. عدد العينات والوقت المتاح للتحليل.
- مثلاً لتحليل 20 نموذج في ساعة هنالك أجهزة تستعمل ولكن لا يمكن استخدام المطياف لأنه يحتاج إلى وقت طويل ويمكن أن يحلل بواسطة جهاز مطياف الكتلة.

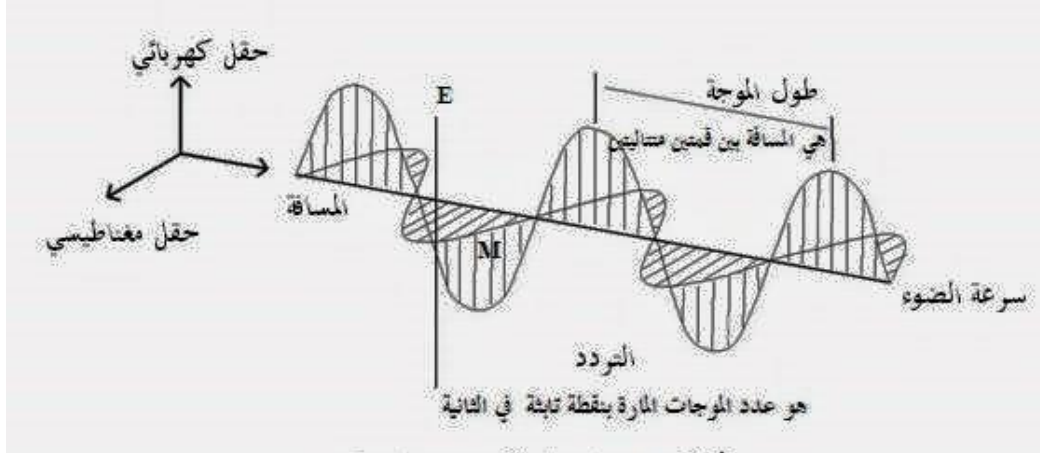
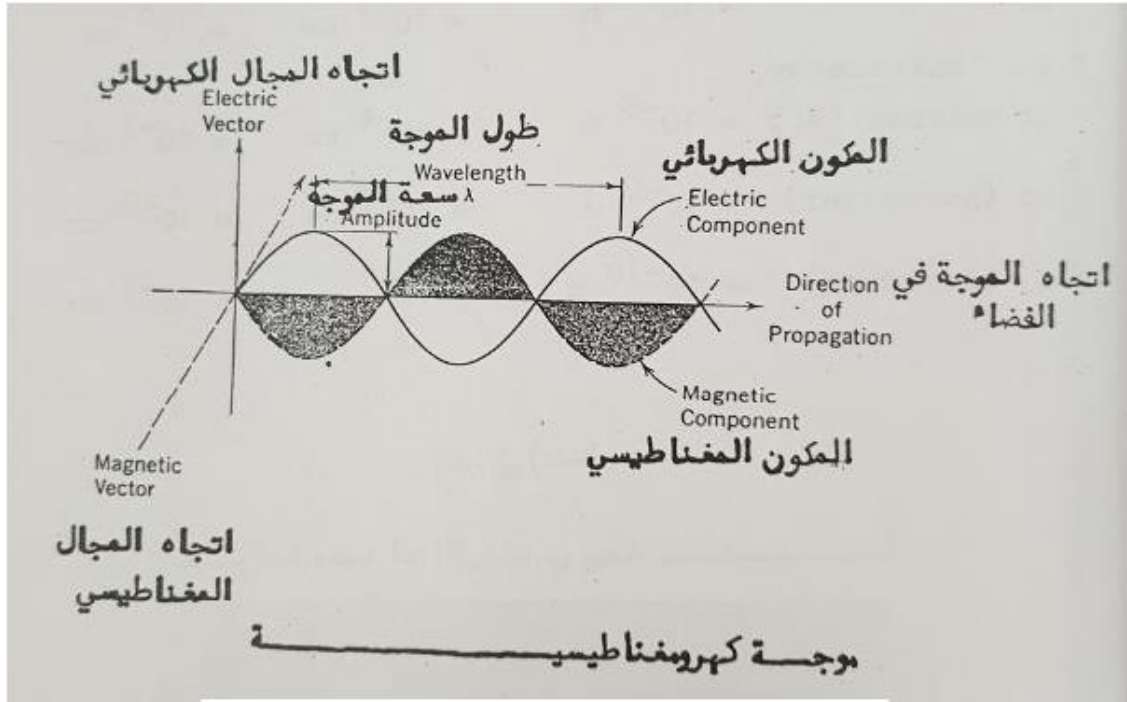
## الفصل الثاني

### الإشعاع الكهرومغناطيسي وتأثيره مع المادة

الإشعاع الكهرومغناطيسي: هو نوع من أنواع الطاقة التي تنتقل في الفراغ بسرعة فائقة ويتخذ اشكالاً متعددة مثل الحرارة والضوء والأشعة فوق البنفسجية والإشعاع الكهرومغناطيسي أحيانا له خواص موجية وأحيانا خواص دقاتية.

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

\* افترض كل من هايجين (Hygen) وماكسويل (Maxwell) على انفراد ان الإشعاع ينتشر على هيئة موجات مركزها مصدر الإشعاع، وانها تسير في جميع الاتجاهات بسرعة تبلغ  $(10 \times 2.9979 \times 10^{10}$  سم/ثانية) خلال الفراغ وتختلف هذه السرعة اختلافا بسيطا خلال الهواء. وان لموجة الإشعاع مركبة كهربائية وأخرى مغناطيسية والمركبتان تتذبذبان في مستويين متعامدين وعموديتان على اتجاه تولد الإشعاع كما موضح في الشكل أدناه. وعليه فان انتقال الإشعاع على هيئة موجات يتضمن كلا من القوى الكهربائية والمغناطيسية مما أدى الى تسمية الإشعاع - بالإشعاع الكهرومغناطيسي. ان المركبة الكهربائية هي وحدها القادرة على التفاعل مع المادة وتبادل الطاقة معها في الأحوال الاعتيادية، لذلك فان المجال الكهربائي وحده هو المعنى بالسبوك، الموجي. ويمكن وصف موجة الإشعاع الكهرومغناطيسي بالحدى دلالاتها الاتية:



**الطول الموجي: ( $\lambda$ )** Wave length  
هو المسافة بين قمتين متتاليتين ووحدات الطول الموجي هي نفسها وحدات قياس الطول  
Angstrom  $A^0$ , Micrometer ( $\mu$ )

**التردد: ( $\nu$ )** Frequency  
هو عدد الموجات التي تمر بنقطة ثابتة في مدى ثانية واحدة وحداتها الهيرتز (Hz) معناه عدد الدورات في الثانية (cycles/sec)



### وحدات قياس الطول الموجي وعلاقتها ببعضها

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

### وحدات قياس التردد

Cycle per Sec	cps	
Hertz	Hz	1 Hz = 1 cps
Megahertz	MHz	1 MHz = $10^6$ 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 الهيرتز Hertz (Hz)، والهيرتز يساوي دورات في الثانية (Cycles per seconds)، كما يقاس بالفرينل، حيث إن Fresnel (1  $10^{12}$  Hz). ان الطول الموجي والتردد يرتبطان مع سرعة الشعاع بالعلاقة الآتية:

$$v = \frac{c}{\lambda n}$$

\* حيث ان (c) يمثل سرعة الاشعاع في الفراغ و (n) يمثل معامل انكسار الوسط الذي يمر خلاله الاشعاع. ان التردد لاشعاع معين هو قيمة ثابتة، لا تتغير بالوسط، وان المتغير هو سرعة موجة الاشعاع وطولها من وسط الى وسط آخر.

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

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

وبذلك فان وحدة قياس ( $\bar{\nu}$ ) هي (سم<sup>-1</sup>) أو cm<sup>-1</sup> 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.

**قوة الاشعة Power (P):** تعبر عن طاقة الاشعاع الذي يصل الى مساحة

معينة خلال ثانية واحدة. ويستعمل احيانا مرادف لهذا المصطلح هو شدة

الاشعة (Intensity) (I)، وتنسب هاتان الكميتان الى مربع سعة الموجة

.Amplitude

\* وفي ضوء الخصائص الموجية للاشعاع امكن تفسير كثير من الظواهر

كالتداخل 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 متميزة تدعى الفوتونات (Photons) او الكمات (Quanta) لها طاقات محددة مكنمة وتنتقل في الفراغ بسرعة الضوء، ان هذا التصور هو ما اعتمدته اينشتاين لتفسير الظاهرة الكهروضوئية.

ان هذه الخصائص المزدوجة للاشعاع كموجات وكجسيمات هي ليست متبادلة في الحقيقة وبالرغم من التباعد الملحوظ بين الفكرة الموجية والجسيمية عن الاشعاع الكهرومغناطيسي فان هناك ضرورة ملوسة لادخال فكرة الجسم - الموجة المبهمة 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 الكهروضوئي او انبعاث خطوط الطيف، وعبر بلانك (Planck) عن طاقة الفوتون بمعادلته المعروفة:

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

حيث ان E طاقة الفوتون بوحدة الطاقة و  $\nu$  هو تردد الاشعاع الكهرومغناطيسي بالهيرتز (Hz) و h هو ثابت بلانك Planck's constant ويساوي  $6.6256 \times 10^{-27} \text{ erg.sec}$  او  $6.6256 \times 10^{-34} \text{ J.sec}$ . ان للفوتون ذي التردد العالي (طول موجي قصير) طاقة 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 المنبعثة من سلك التنيكستن الساخن ( $\lambda = 10^{-4} \text{ cm}$ ) بحوالي 10 و 1000 مرة. ان شدة الحزمة تتناسب مع عدد الفوتونات وتكون غير معتمدة على طاقة كل فوتون.

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

### التأثير الكهروضوئي The Photoelectric Effect

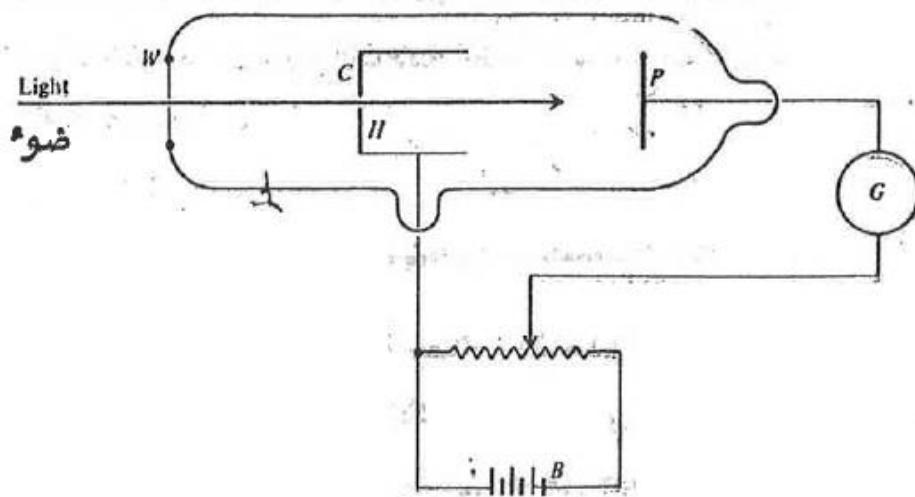
لقد ذكرنا في معرض مناقشة خصائص الاشعاع الكهرومغناطيسي ان التأثير الكهروضوئي هو احدى ظواهر الاشعاع (الضوء) التي تطلب تفسيرها وضع تصور لوصف سلوك الاشعاع الكهرومغناطيسي. فما هي هذه الظاهرة؟  
يقصد بظاهرة التأثير الكهروضوئي انبعاث الالكترونات من سطوح بعض المعادن الحساسة عند ملامسة اشعاع له الطاقة الكافية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

الإلكترونات من سطوح بعض الفلزات القلوية عند سقوط اشعاع من المنطقة المرئية او ما تحت البنفسجية عليها. ولقد وجد ان طاقة الالكترونات المنبعثة (E) ترتبط بتردد الاشعاع الساقط بموجب المعادلة:

$$E = h\nu - \phi_0$$

حيث ان  $\phi_0$  هي دالة الشغل (Work function)، وهي الشغل (الطاقة) اللازم لتحرير الالكترون من المعدن الى الفراغ، وهذا مقدار مميز ومحدد بالمعدن ذاته. فللفلزات القلوية مثلاً دالة شغل واطنة ولذلك تكفي الاشعة المرئية لتحرير الالكترونات من سطوحها. اما الفلزات الثقيلة كالسيوم فلها دالة شغل عالية وتتطلب سقوط اشعاع ذي طاقة عالية كالاشعة مافوق البنفسجية لتظهر التأثير الكهروضوئي.

يبين الشكل ادناه مخططاً لجهاز يمكن بواسطته دراسة ظاهرة التأثير الكهروضوئي:



جهاز دراسة ظاهرة التأثير الكهروضوئي



### تجربة العالم ثومسن

انوب 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 اختياره) وتخرج الالكترونات من  $P$  الى  $C$  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  $P$  الى  $C$  قليلة .

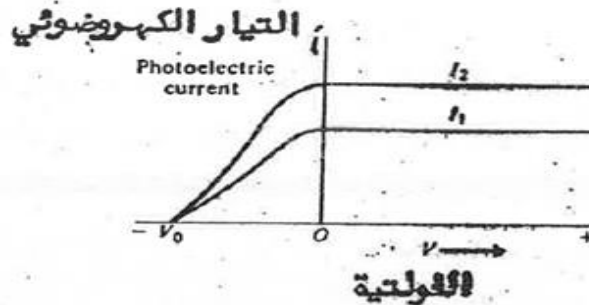
■ الاشعاع الكهرومغناطيسي الناتج من العملية يتوقف على:

اولا: شدة الاشعاع الساقط

ثانيا: تردد الاشعاع الساقط

### (1) شدة الاشعاع الساقط :

عندما يسقط اشعاع احادي اللون طول موجته  $(\lambda)$  وشدته  $(I)$  على السطح  $(P)$  فان الالكترونات تنبعث من السطح لتقع تحت تأثير المجال الكهربائي الموجود بين الصفيحة  $(P)$  والاسطوانة الجامعة  $(C)$  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 التيار الكهروضوئي وفرق الجهد الكهربائي بين  $(C)$  و  $(P)$  المبين في الشكل (2-3) يوضح ان قيمة التيار  $(i)$  تبقى ثابتة بجميع قيم فرق الجهد  $(V)$  الموجب. اما اذا اصبحت  $(C)$  سالبة نسبة الى  $(P)$  فان التيار يتناقص بسرعة حتى يصبح صفرا 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 (  $\lambda$  ) من  $\lambda_1$  الى  $\lambda_2$  يزداد التيار الكهروضوئي بنفس النسبة لجميع قيم (V) الموجبة. وعندما تصبح قيم (V) سالبة يتناقص التيار حتى يبلغ الصفر عندما يبلغ فرق الجهد القيمة (V<sub>0</sub>) نفسها. ويسمى فرق الجهد هذا بجهد الايقاف (Stopping potential) لذلك الاشعاع ذي الطول الموجي (  $\lambda$  ) وتتغير قيمة (V<sub>0</sub>) لنفس المعدن عندما يتغير الطول الموجي للاشعاع الساقط عليه. ونحصل من هذه التجربة على نتيجتين مهمتين:

1. قيمة التيار الأعظم يتناسب تناسب طردي مع شدة الاشعاع الساقط (I).
2. جهد الايقاف (V<sub>0</sub>) لا يتوقف على شدة الاشعاع الساقط بل يعتمد على الفولتية السالبة.

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

#### التأثير الكهروضوئي:

فسر كل من انشتاين وبلانك انبعاث الالكترونات من سطوح المعادن بعد سقوط الاشعاع على سطح المعدن. يحدث انبعاث الالكترونات من سطح المعدن عندما تكون طاقة الاشعاع اكبر من طاقة المعدن (تتغلب على طاقة المعدن).

ولكل معدن دالة شغل work function يرمز لها بالرمز (W<sub>0</sub>) وهي مقدار الشغل اللازم أو الطاقة

اللازمة لتحرير الالكترونات من المعدن إلى الفراغ  $E = h\nu - W_0$

سطوح المعادن مختلفة منها لها دالة شغل عالية أو واطئة (الفلزات لها دالة شغل واطئة وطاقة صغيرة من الاشعاع تؤدي إلى خروج عدد من )

$$E = h\nu, E = V_0 e,$$

$$V_0 = \frac{1}{2} m V_{\max}^2$$

V<sub>0</sub>: جهد الايقاف

e: شحنة الالكترون

m: كتلة الالكترون

v: السرعة القصوى للالكترون



## (2) تردد الاشعاع الساقط :

أ- طاقة الالكترونات الضوئية المنبعثة من سطح المعدن تتناسب تناسب طردي مع تردد الاشعاع الساقط. الالكترونات لا تنبعث من سطح المعدن إذا كان التردد واطئ جداً، أي كلما كان التردد عالي ينبعث عدد اكبر من الالكترونات من سطح المعدن وهذا يتوقف على دالة الشغل ( $W^0$ ).

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

■ لكي تكون هنالك طاقة حركية تنطلق بها الالكترونات يجب أن تكون  $E > W^0$

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

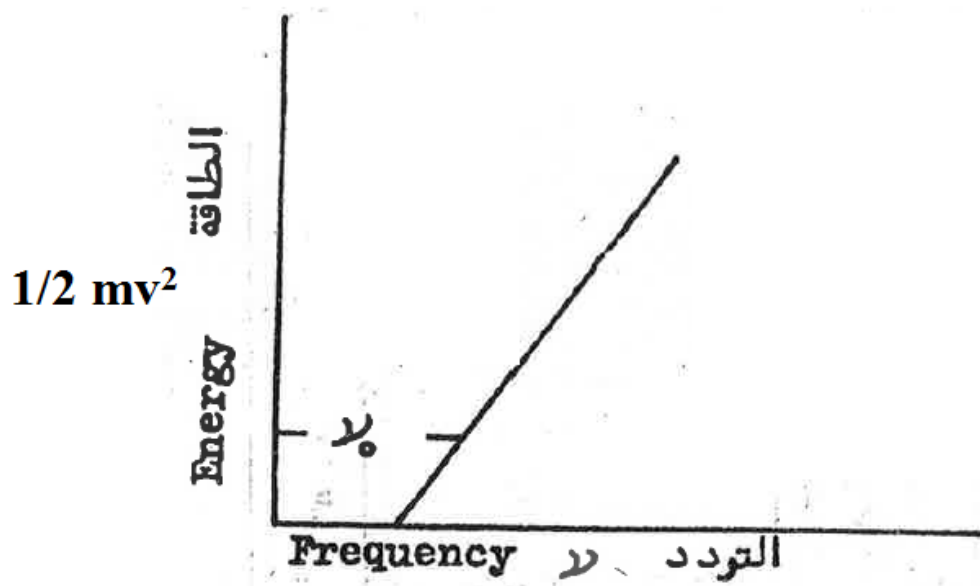
ولان  $W^0$  تمثل طاقة الالكترون عند التردد الحرج

$$W^0 = h\nu_0$$

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

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

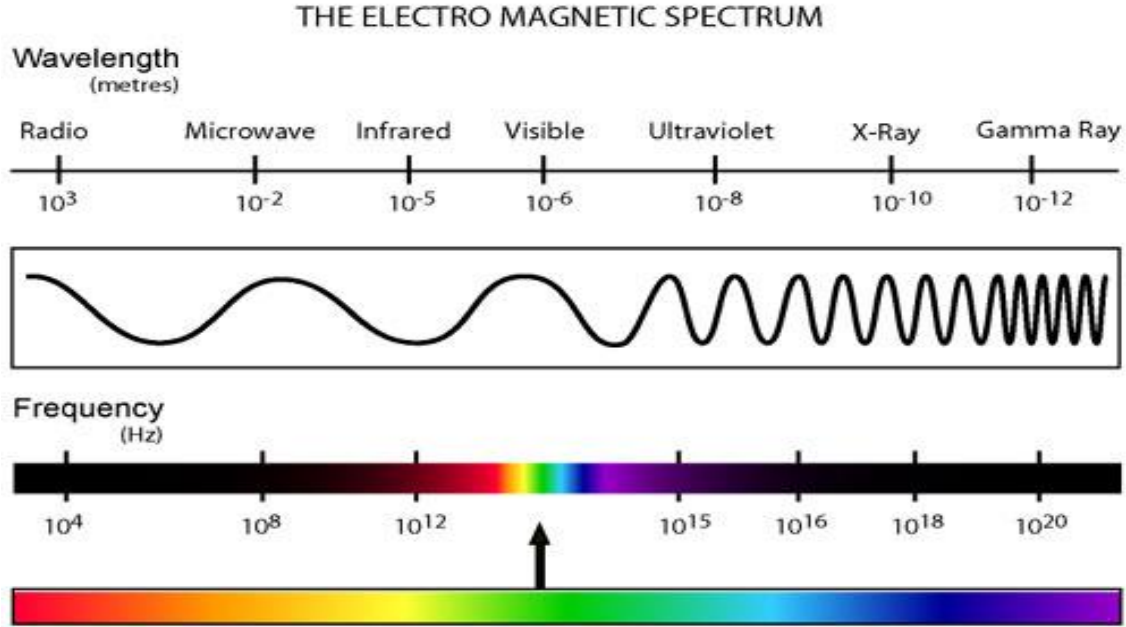
وقد استطاع ميليكان وبتجارب دقيقة من رسم العلاقة بين الطاقة الحركية او  $(V_0e)$  مع التردد (  $\nu$  ) لاشعاع احادي اللون ساقط على سطح حساس معين وحصل على خط مستقيم كما في الشكل ادناه قيمة الميل له تمثل الثابت  $(h)$  الذي هو ثابت بلانك ووجد انه يساوي  $6.55 \times 10^{-27} \text{ erg.s}$ ، وقد اظهرت هذه القيمة تطابقا مع القيمة التي حصل عليها من قياسات اخرى في حينه علما ان أحدث قيمة لثابت بلانك تساوي  $(6.6256 \times 10^{-27} \text{ erg.s})$ .



تغير الطاقة القصوى للالكترونات مع تغير تردد الاشعاع الساقط.

### الطيف الكهرومغناطيسي:

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



### تفاعل الإشعاع مع المادة:

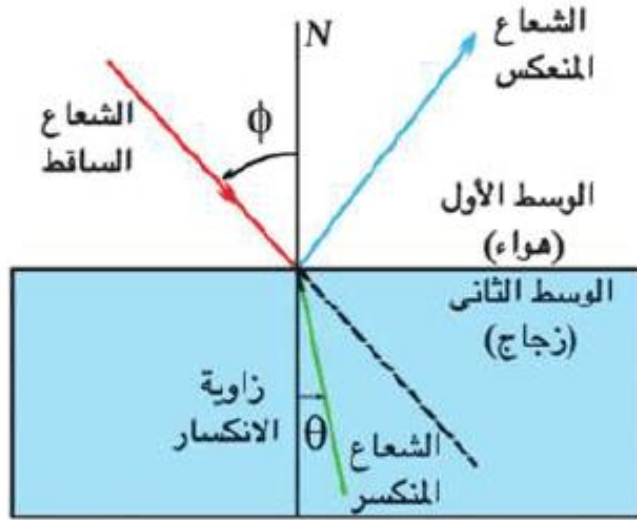
عند سقوط أشعة كهرومغناطيسية على مادة فإن المركبة الكهربائية هي المسؤولة عن تفاعل الإشعاع مع سطح المادة يحصل امتصاص للإشعاع أو انبعاث للإشعاع أو تشتت والانكسار أو الانعكاس أو ان يعاني الإشعاع من تبدلات في اتجاهه أو استقطابيته وسيتم في الفقرات التالية مناقشة أهم أنواع تفاعلات الإشعاع مع المادة. أجهزة ما فوق البنفسجية وتحت الحمراء وجهاز الامتصاص الذري كلها تعمل على امتصاص الأشعة. أن المجال الكهربائي هو المسؤول عن تفاعل الأشعة مع السطح.

### ظاهرة الانكسار - معامل الانكسار والتشتت

#### (Refraction of Radiation-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 الإلكترونات في ذلك الوسط مما ينتج عنه نقص في سرعة الموجة ولا يسبب النقص في سرعة الموجة أي تغيير في طاقة الإشعاع لبقاء قيمة التردد ثابتة. لاحظ الشكل في الأسفل:



### انعكاس وانكسار الضوء

■ أن معامل انكسار الوسط هو قياس للتأثير المتبادل بين الأشعة والوسط ويعبر عنه بالعلاقة التالية:

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

حيث أن:

$\eta$ : معامل الانكسار

$V_{vac}$ : سرعة الإشعاع في الفراغ

$V_{med}$ : سرعة الإشعاع في الوسط

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

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

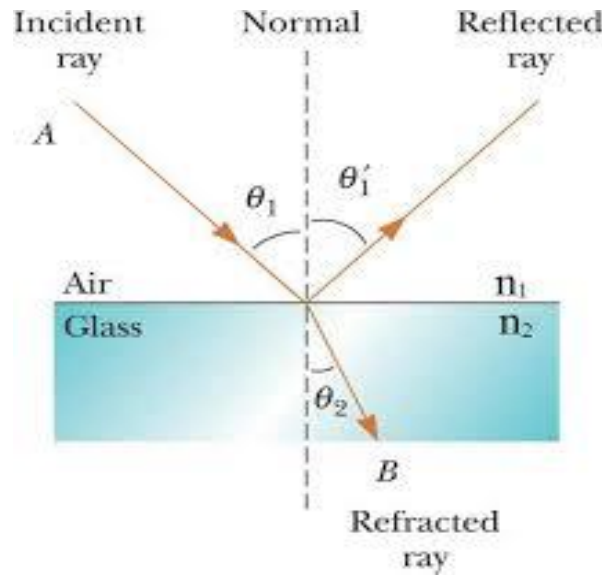
بعض قيم معامل الانكسار في مختلف الأوساط:

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.

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

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



يبين الشكل اعلاه عملية انكسار الضوء عند مروره من وسط اقل كثافة (كالمواء) الى وسط اكثر كثافة (كالزجاج). تسمى الزاوية المحصورة بين مسار القطعاع في الوسط الاول والعمود النازل على السطح الفاصل بزاوية السقوط ( $\theta_1$ ). اما الزاوية التي تناظرها في الوسط الثاني فتسمى بزاوية الانحراف ( $\theta_2$ )، وبحسابات هندسية فان سرعة الاشعاع سوف تتناسب طرديا مع ( $\sin \theta_1$ ) و( $\sin \theta_2$ ) في كل من الوسطين على التوالي، وعليه فان معامل الانكسار يساوي النسبة بين الجيبين ايضا:

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

حيث ان:

$\theta_1$ : زاوية السقوط

$\theta_2$ : زاوية الانحراف

يرمز لمعامل الانكسار بالرمز ( $\eta$ )

▪ تعطى المعادلة الاتية المعروفة بقانون سينل (Snell's Law) العلاقة بين معاملي 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 مما هو للوسط المراد قياس معامل انكساره، اذ ان الاشعاع في الوسط الاكثر كثافة سوف ينحرف اقرب الى العمود النازل على السطح الذي يفصل بين الوسطين. واذا صح العكس فسوف تكون قيمة معامل الانكسار اقل من الواحد الصحيح. وعلى اي حال فالتائع دائما ان القيمة هي اكبر من الواحد الصحيح لان الحزمة الاشعاعية تسير من الهواء الى وسط اكثر كثافة. وتتراوح قيم معامل الانكسار للمواد العضوية السائلة بين (1.02-1.08) وللعضوية الصلبة (1.03-2.05) تقريبا. والجندول (2-2) يبين قيم معاملات الانكسار لبعض المواد الكيميائية المهمة:

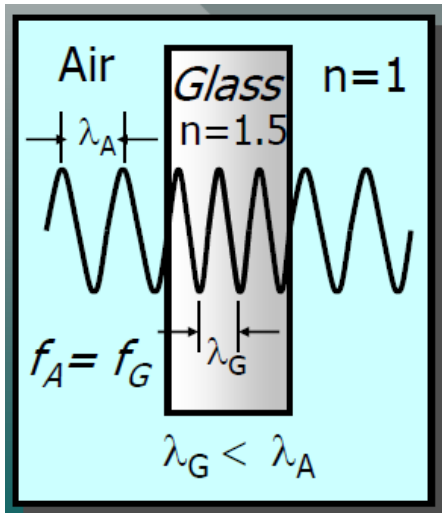
المجدول (2-2): معاملات الانكسار لبعض المواد الشائعة المهمة

المادة	$n_D^{20}$	المادة	$n_D^{20}$
ميثانول	1.3288	هكسان اعتيادي	1.3749
ماء	1.3328	هكسان حلقي	1.4266
اصيتون	1.3588	تولين	1.4929
ايتانول	1.3590	بنزين	1.4979
خامض الخلبيك	1.3698	بردين	1.5095
اسيتات الاثيل	1.3701	انلين	1.5863

لقد جرت العادة عند قياس معامل الانكسار على ذكر درجة الحرارة والتردد. وتم القياسات عادة عند درجة (20م) وباستعمال شعاع خط الصوديوم D-(D-Sodium line) ولذلك اصبح  $\lambda_D^{20}$  هو رمز معامل الانكسار المتفق عليه ويقصد منه ان قيمة  $\lambda$  قياست في 20م وباستخدام خط مصباح الصوديوم D- 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:



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

ويمكن 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 الاشعاع

تتغير قيمة معامل الانكسار بتغير الضغط ودرجات الحرارة، ويفسر هذا بسبب من التغير في عدد الجزيئات التي تعترض طريق الأشعة، وهذا ما يتطلب إيجاد قيمة لمعامل الانكسار لا تتغير بتغير هذين المتغيرين عرفت بالانكسار النوعي (Specific refraction). لقد أوضح لورنتز ولورنسز (Lorentz and Lorenz) استنادا للطبيعة الكهرومغناطيسية للأشعة 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 أن  $\rho$  هي الكثافة و  $r_D$  هو الانكسار النوعي. أما نتاج حاصل ضرب الانكسار النوعي لمادة في وزنها الجزيئي فيعرف بالانكسار المولي (Molar refraction ( $Mr_D$ ) ويمثل قيمته تقريبا حاصل جمع الانكسار للذرات (Atomic refractions) والمجاميع المكونة للجزيئة. ومن الضروري التأكيد على أن الانكسار المولي خاصية جزيئية فيزيائية مستقلة عن التغير في درجة الحرارة والضغط في حالتي السائل والغاز وهو خاصية تكوين وإضافة للجزيئة.

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

الانكسار المولي (الجزيئي)  $Mr_D$  = الانكسار النوعي  $\times$  الوزن الجزيئي (M.wt)

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

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

استخدامات معامل الانكسار:

- 1- تشخيص المواد 2- معرفة نقاوة 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 وكثافته 0.791 غم/سم<sup>3</sup> عند هذه الدرجة. فما الانكسار المولي للايتون اذا كان وزنه الجزيئي 58.08 ؟ وهل ان هذه القيمة هي خاصية تكوينية و اضافية ؟.

الحل //

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

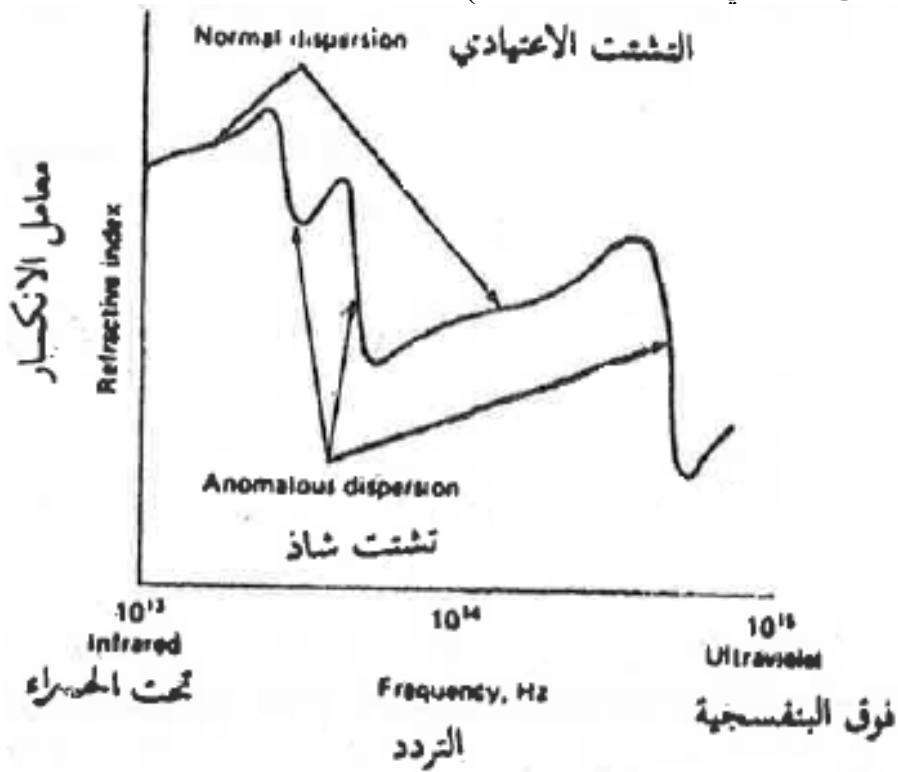
$$= \frac{[(1.3591)^2 - 1]}{[(1.3591)^2 + 2]} \times \frac{58.08}{0.791}$$

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

## التشتت Dispersion:

لقد ذكرنا ان معامل الانكسار وسرعة الاشعة في اي وسط (عدا الفراغ) يتغيران بتغير درجة الحرارة وتردد 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 وحيثا بالتشتت الانكساري Refractive dispersion الذي يمكن وصفه بالمنحنى المبين في الشكل ادناه

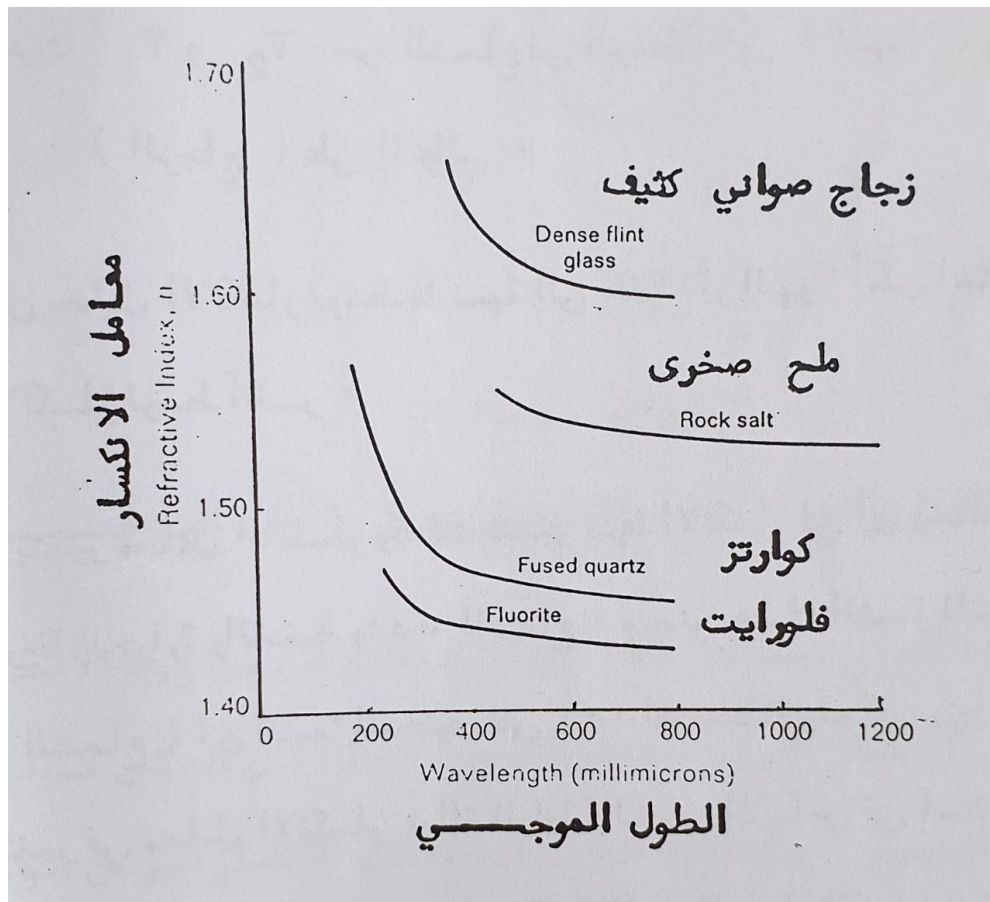
ويعرف التشتت النوعي على انه هو الفصل الزاوي للأطوال الموجية المكونة لحزمة الاشعاع. وتعتبر هذه الظاهرة اساس عمل الاجزاء البصرية المستخدمة لصناعة النظارات (اساس عمل زجاج العيونات يعتمد على ظاهرتي التشتت و الانعكاس).



الشكل يوضح المنحنى النموذجي للتشتت

يتضح من الشكل اعلاه ان العلاقة بين معامل الانكسار والتردد ليست بسيطة، ومع 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 للترددات التي يحصل عندها تغير حاد في معامل الانكسار، وفي ترددات هذا النوع من التشتت سوف يحدث انتقال دائم للطاقة من الاشعة الى المادة ويلاحظ امتصاص الاشعاع.

- أن منحنيات التشتت الخاصة بالمواد والمبين بعضها في الشكل ادناه مهم في اختيار المواد المكونة للأجزاء البصرية في الاجهزة.



يتبين من الشكل ان 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. وعموما من الممكن القول بأن التغير في معامل الانكسار للمواد الصلبة مع الطول الموجي يكون على اصفه في مناطق النفاذ العالية وعلى اعظمه قرب مناطق الامتصاص. وتكمن اهمية هذه الحقيقة في اختيار الاجزاء البصرية للاجهزة كالعصسات والمواشير. مثلاً، يفضل استخدام الزجاج في المنطقة المرئية لكنه يمتص بقوة عند الطول الموجي (350nm) او 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 ولأن الزجاج يمتص بالمنطقة ما فوق البنفسجية لذلك نستعيز عنه بمادة الكوارتز.

يستفاد احيانا من التشتت كصفة فيزيائية في تشخيص المواد عن طريق حساب قيمة عدد آبي (Abbe Number,  $V$ ) بموجب المعادلة الآتية:

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

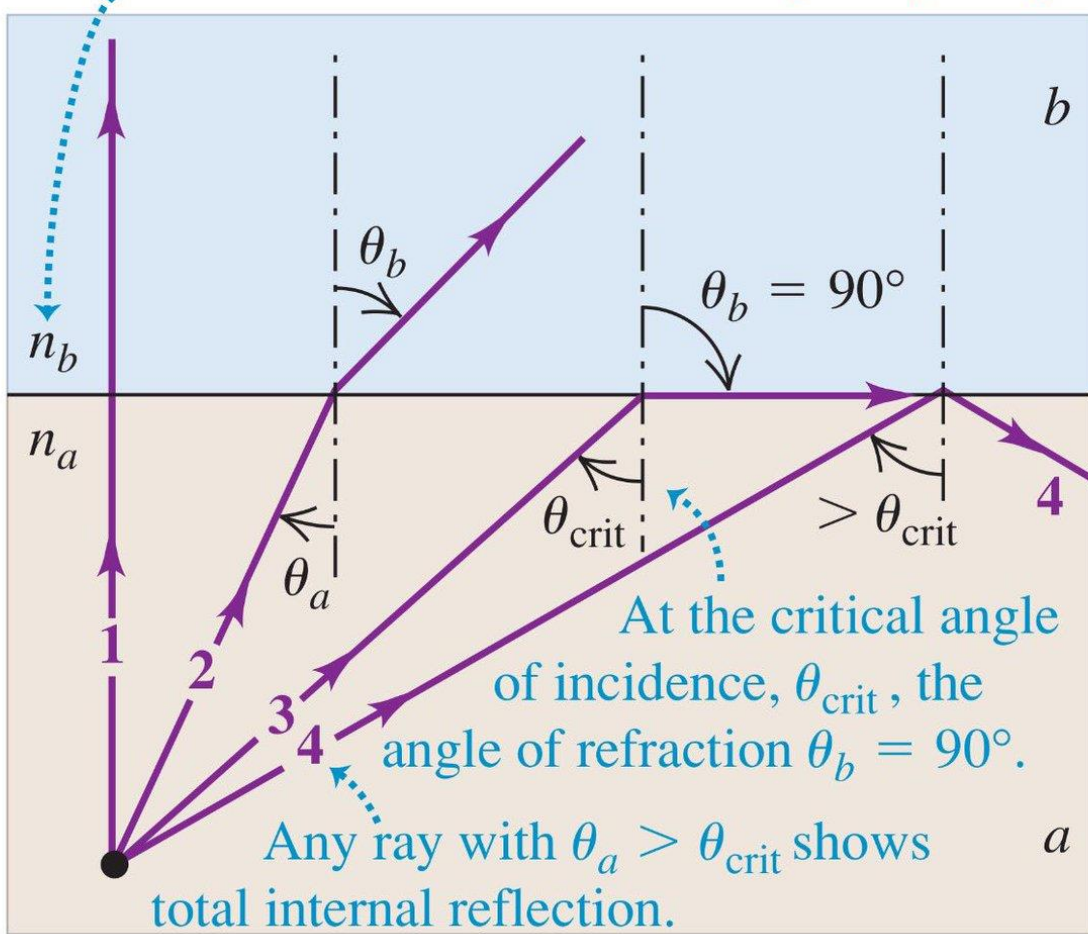
حيث تمثل  $n_F$  و  $n_C$  معاملات انكسار المادة عند خطي الهيدروجين F و C ( $\lambda = 4861 \text{ \AA}$  و  $\lambda = 6563 \text{ \AA}$  على التوالي).



## انعكاس الأشعة :Reflection of Radiation

عند سقوط حزمة اشعاعية من وسط أعلى كثافة إلى وسط آخر اقل كثافة وحينما تبلغ قيمة زاوية الانكسار  $90^\circ$  فإن الحزمة الاشعاعية لن تمر من الوسط الاول الأكثر كثافة إلى الوسط الثاني الاقل كثافة , وانما سوف تسير في الوسط الاول الى ان تبلغ السطح الفاصل بين الوسطين فتتكسر سائرة على طول هذا السطح مابين الوسطين وتسمى هذه الحزمة من الاشعة بالأشعة الحرجة (Critical Ray) و زاوية السقوط تعرف بالزاوية الحرجة (Critical angle), ولا ينعكس الشعاع الا إذا كانت زاوية السقوط اكبر من الزاوية الحرجة وكما مبين في الشكل ادناه:

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





- يتوقف جزء الاشعة المنعكس على الفرق بين معاملي الانكسار الوسطين. ويعبر عن جزء الاشعة المنعكس بالعادلة التالية:

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

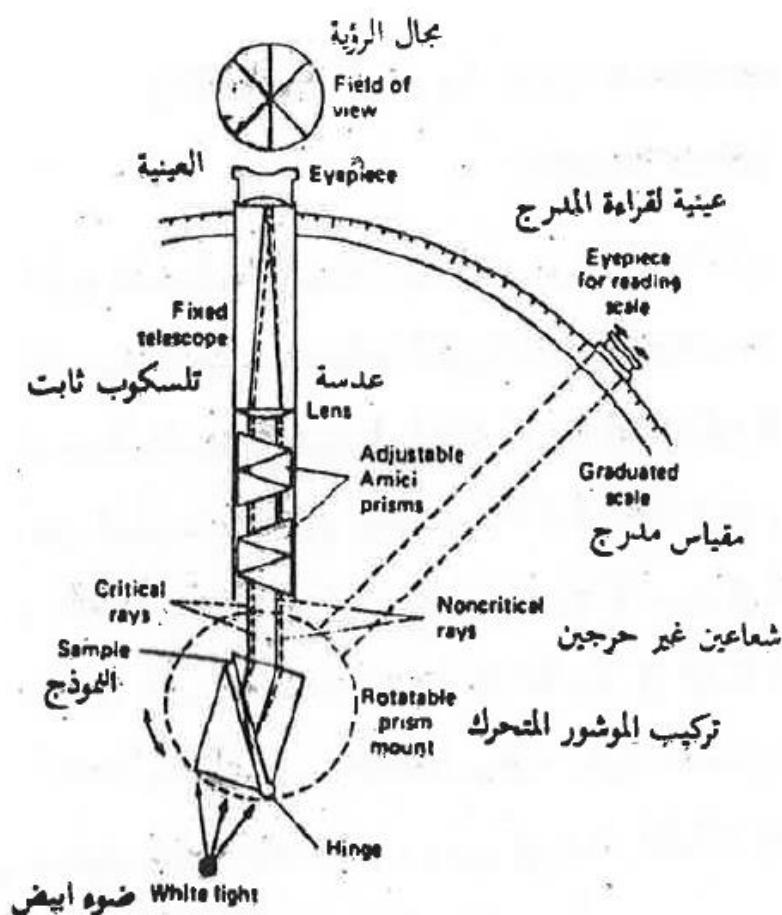
حيث إن:

$I_r$ : شدة الاشعاع المنعكس

$I_o$ : شدة الاشعاع الساقط

$\eta_1, \eta_2$ : معاملي الانكسار للوسطين

جهاز آبي لقياس معامل الانكسار:



### فكرة بسيطة لعمل جهاز آبي:

نضع عدة قطرات من النموذج بين الموشورين العلوي والسفلي حيث يركز الموشور العلوي على مسند يرتبط بذراع يسمح بدورانه بواسطة هذا الذراع الخاص ويجب تنظيف الموشور باستمرار قبل وبعد وضع النموذج حيث ينعكس الضوء على الموشور السفلي ويصبح هذا السطح (سطح الموشور السفلي) مصدراً لعدد من الأشعاعات التي تمر خلال النموذج.

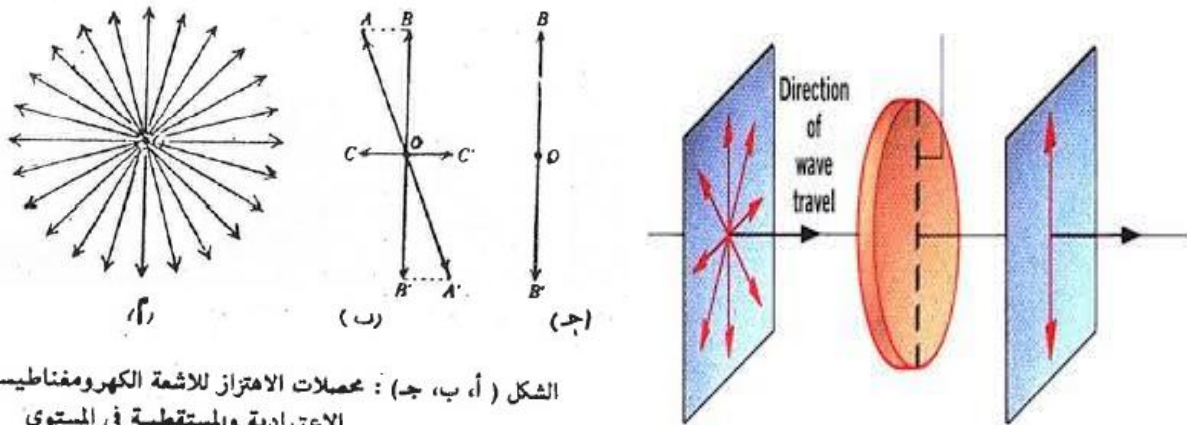
### أستقطاب الضوء والفعالية البصرية Polarization of light and Optical Activity:

تعرف الأشعة التي تحدث تذبذباتها في مستوى واحد من هذه المستويات بإسم الأشعة المستقطبة ويطلق على المستوي الذي تحدث فيه هذه التذبذبات بإسم مستوى التذبذب.

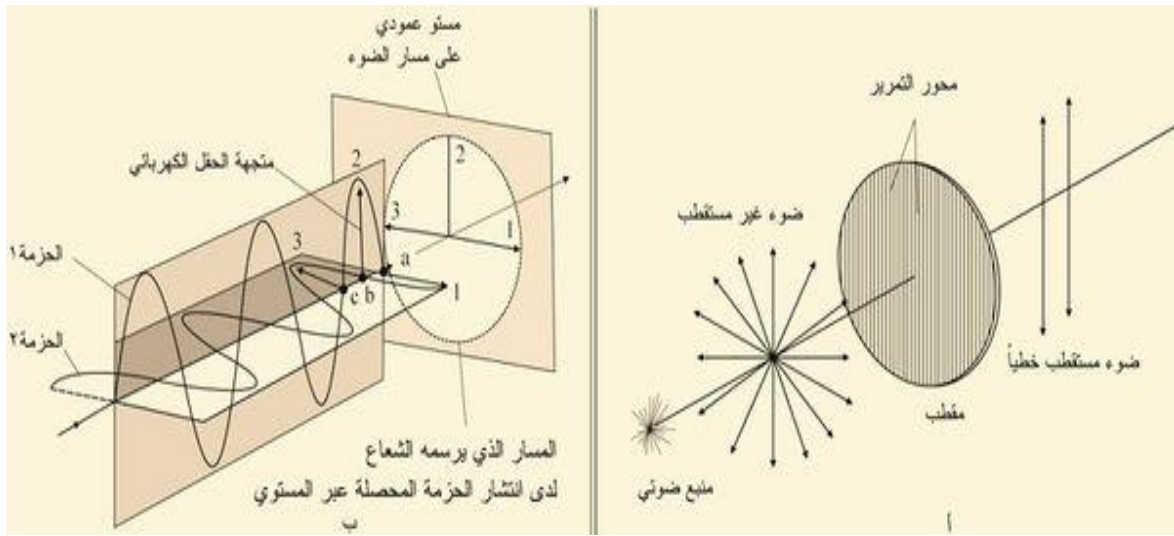
اما المستوي العمودي على مستوي التذبذب يسمى مستوى الاستقطاب.

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

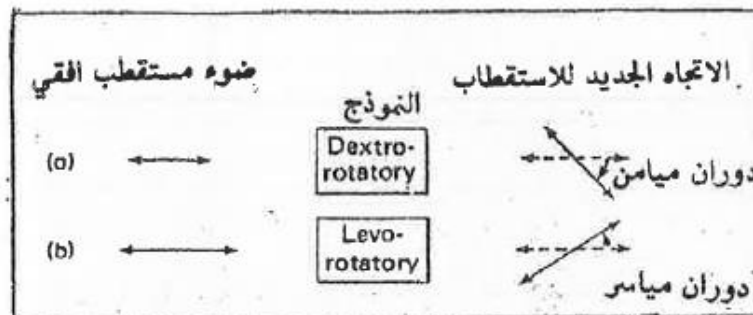
يمكن تصور حزمة الضوء الاعتيادية المنبعثة من اتجاه مقابل لنا مكونة من حزمة موجات كهرومغناطيسية تتذبذب متجهاتها الكهربائية باتجاهات عشوائية جميعها عمودية على اتجاه مسار الضوء كما مبين في الشكل (أ) . ويمكن للمتجه الكهربائي في أي واحد من المستويات كالذي يتذبذب بالاتجاه (AOA) ان يتحلل الى مركبتيه المتعامدتين (BOB) و (COC) في اتجاه محاور X و Y كما مبين في الشكل (ب) . ان المادة المستقطبة (المستقطب Polarizer) لها الخاصية في ازالة احدى مركبات التذبذب مثلاً (COC) والسماح بمرور (BOB)، وعليه يكون الاشعاع النافذ ذا تذبذب (اهتزاز) في مستوى واحد الشكل (ج) ويسمى في هذه الحالة اشعاعاً مستقطباً في المستوى المستقطب (Plane-Polarized).



الشكل (أ، ب، ج) : محصلات الاهتزاز للأشعة الكهرومغناطيسية الاعتيادية والمستقطبة في المستوى



ان للاستقطاب اهمية كبيرة في الكيمياء، وذلك لان بعض البلورات والسوائل التي ليس لها مركز تماثل او مستوى تماثل (Asymmetric) بإمكانها تدوير مستوى الضوء المستقطب الذي يمر فيها، حيث يعاني دورانا اما الى اليمين (باتجاه حركة عقارب الساعة) ويدعى ميامن + (Dextrorotatory,+) واما الى اليسار ويدعى ميسر - (Levorotatory,-) كما يوضحه الشكل ادناه . تعرف هذه الظاهرة بالفعالية البصرية (Optical Activity) للمادة.



مخطط يوضح تأثير غللول فعال بصريا على اتجاه ضوء مستقطب مار خلاله

وتصنف المواد إلى صنفين:

اولاً: المواد القادرة على تدوير أو تغيير مستوى الاستقطاب وتسمى المواد الفعالة بصرياً

Optically active substances

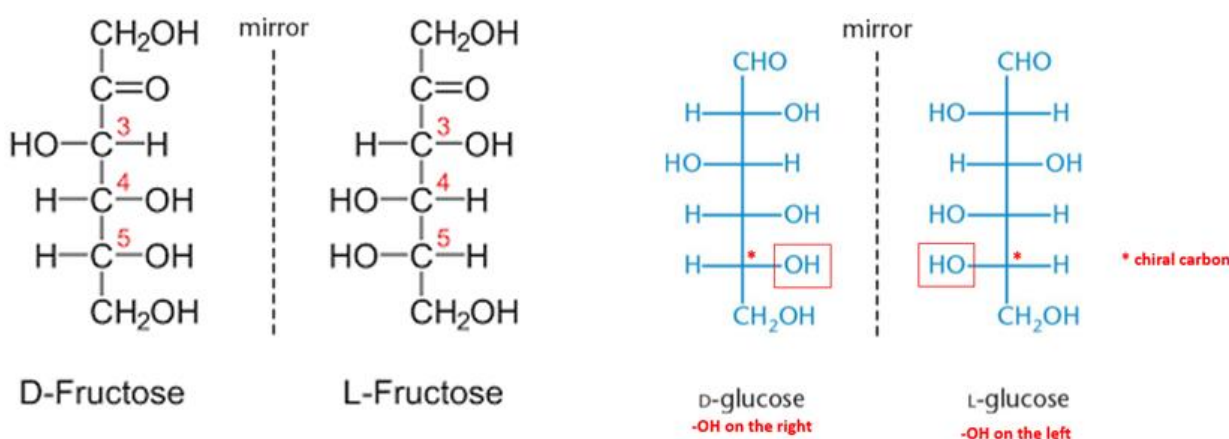
ثانياً: المواد التي ليس لها القابلية على تدوير مستوى الضوء المستقطب وتسمى المواد الغير فعالة بصرياً

Optically inactive substances

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

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

(2) المركبات التي تعزى فعاليتها البصرية الى عدم التماثل 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 التماثل سببه وجود ذرة كاربون تتصل بأربع مجاميع مختلفة يمكنها ان تنتظم بترتيبين احدهما صورة في المرآة للآخر أو كما لو انها زوجان من القفازات اليدوية. والواقع فان 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 بصريا ويعرف بأنه عدد الدرجات الملحوظة إذا كان طول الانبوب 1dm (1 دسم) وتركيز المادة 1g/cm<sup>3</sup> 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:

$[\alpha]_{\lambda}^{t_0}$ : 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 المحلول بالغرامات لكل 100 cm<sup>3</sup>

■ وعندما يراد حساب قيمة الدوران النوعي لمادة نقية فقط نستبدل  $c$  بـ  $d$

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

حيث أن:

$d$ : الكثافة مقاسة بوحدات g/cm<sup>3</sup>

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

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

حيث ان  $M.wt$  الوزن الجزيئي للمادة الفعالة بصريا

■ أن الدوران النوعي يعتمد على:

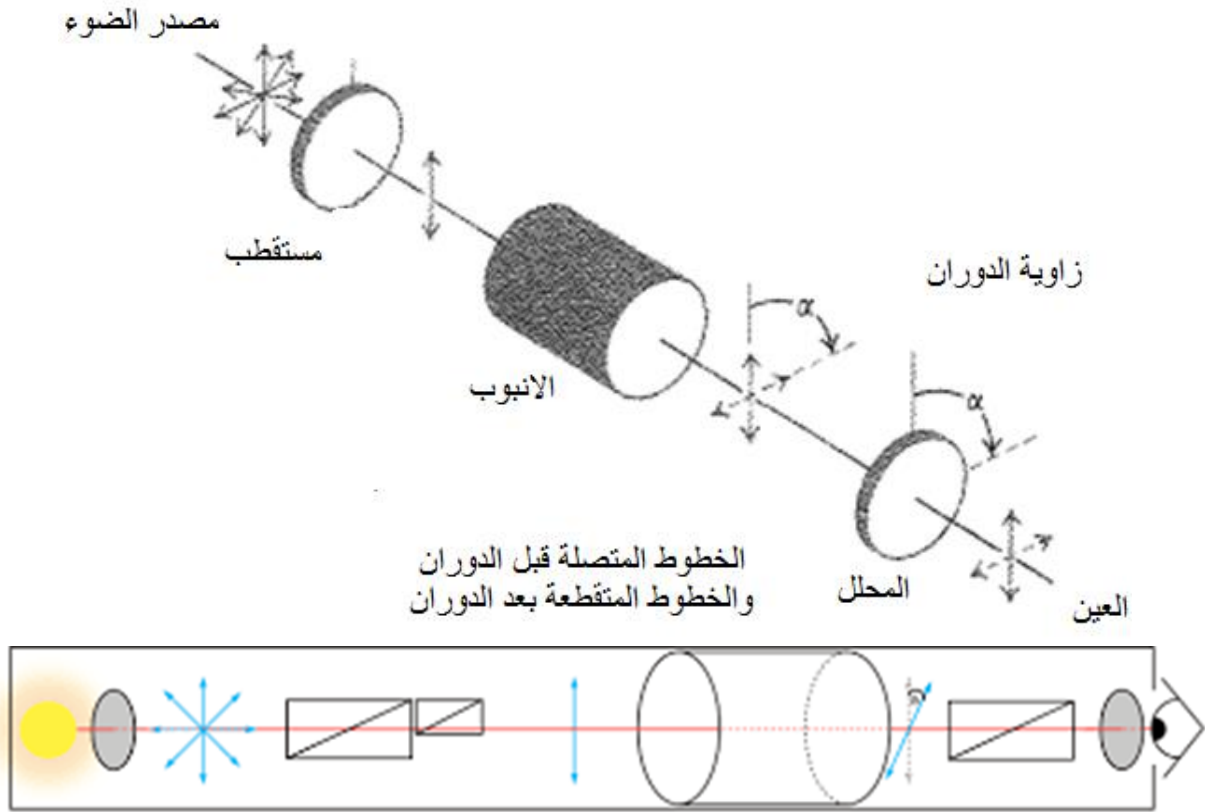
درجة الحرارة والطول الموجي وطبيعة المادة المراد دراستها.

■ 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 لامية 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. محلل فائدته: متابعة الضوء المستقطب.
7. عدسات عينية وتدرج لقياس زاوية الدوران وقد يربط مع الجهاز مسجل آلياً وحاسبة لغرض القراءة بشكل ديجيتال.

### تطبيقات قياس الاستقطاب:

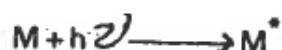
1. التحليل النوعي: يمثل الدوران النوعي لمركب نقي تحت ظروف معينة ثابت مفيد لأغراض التشخيص النوعي شأنه شأن معامل الإنكسار أو درجة الغليان أو الانصهار وهذا مفيد لعدد كبير من المواد الموجودة في الطبيعة مثل الكربوهيدرات والحوامض الامينية
2. التحليل الكمي: يمكن استخدام مقياس الاستقطاب للتحليل الكمي للمركبات الفعالة بصريا حيث يمكن تعيين تركيز المواد الفعالة بصريا من خلال منحنيات المعايرة وذلك بربط قيمة الدوران النوعي  $[\alpha]_{\lambda}^{t_0}$  مع التركيز C وتستخدم غالبا في صناعة السكر.
3. في تعيين التركيب الجزيئي عن طريق متابعة التغير الدوران النوعي المصاحب للتحويلات الكيميائية.

### امتصاص الاشعاع Absorption of Radiation:

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

$$E = h\nu$$

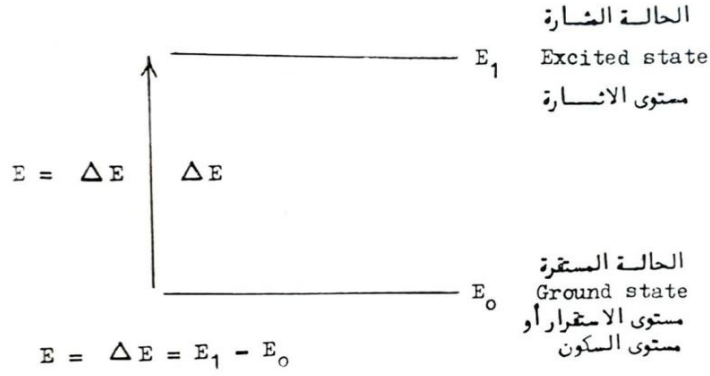
وعليه تقترح النظرية الكانتومية انه اذا حصل اصطدام الفوتون بالمادة (ذرة او ايون او جزيئة) فهناك احتمالية عديدة في انتقال الطاقة الى المادة بعملية غير متواصلة. وبتعبير بسيط ان المادة المستقبلية للاشعاع اما ان تمتص طاقة الفوتون كاملة او لا تمتصها. وفي حالة امتصاص المادة للطاقة فانها سوف تنتقل من مستوى طاقة اوطأ الى حالة اعلى (حالة مثارة):



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



الشكل في ادناه يوضح حالة الاثارة:



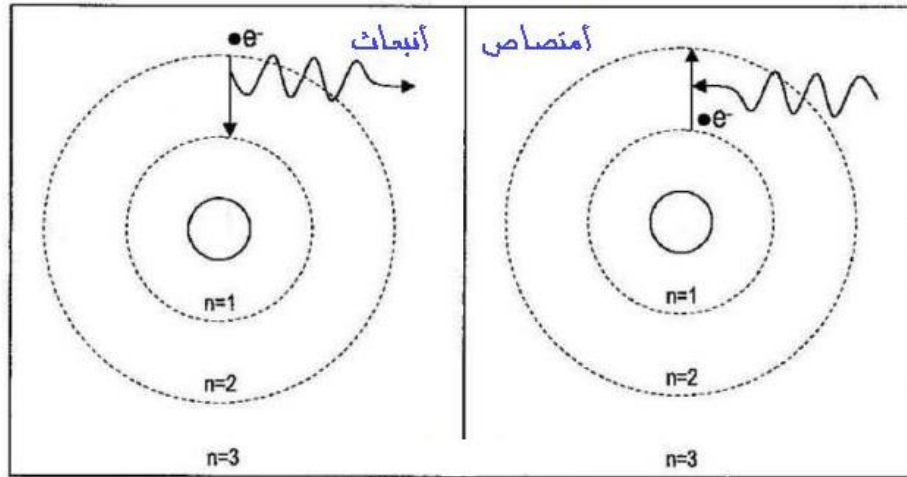
■ هنالك نوعين متميزين من الامتصاص:

(1) الامتصاص الذري.

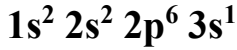
(2) الامتصاص الجزيئي.

اولا: الامتصاص الذري Atomic Absorption:

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

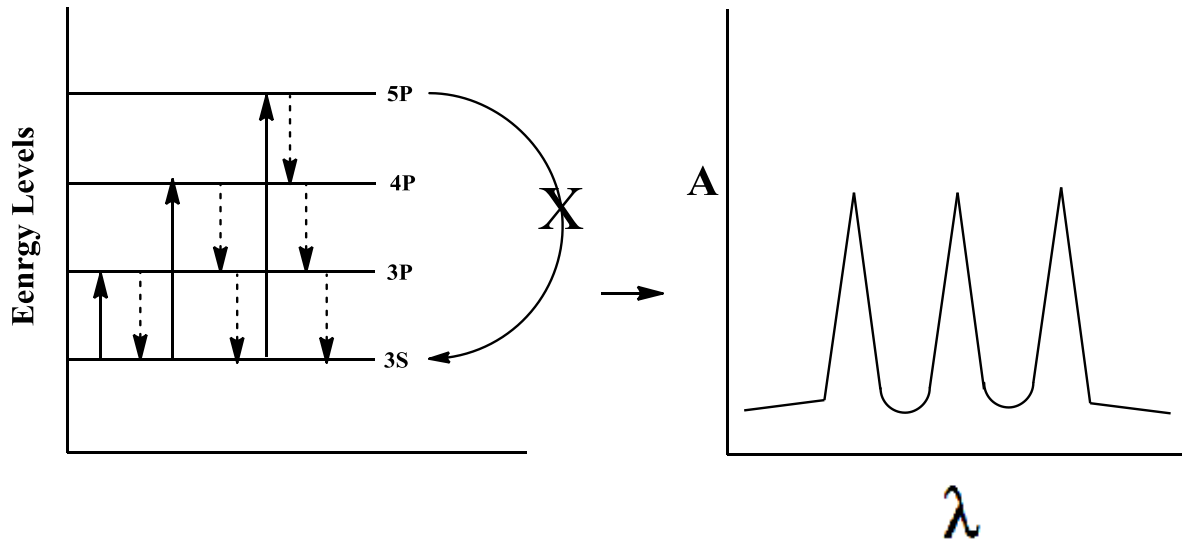


❖ الشكل ادناه يوضح مستويات الطاقة التي يمكن ان يرتفع فيها الكترون المدار الخارجي (الالكترون التكافؤ) لذرة الصوديوم عندما يثار الالكترون من  $3s$  الى  $3p$

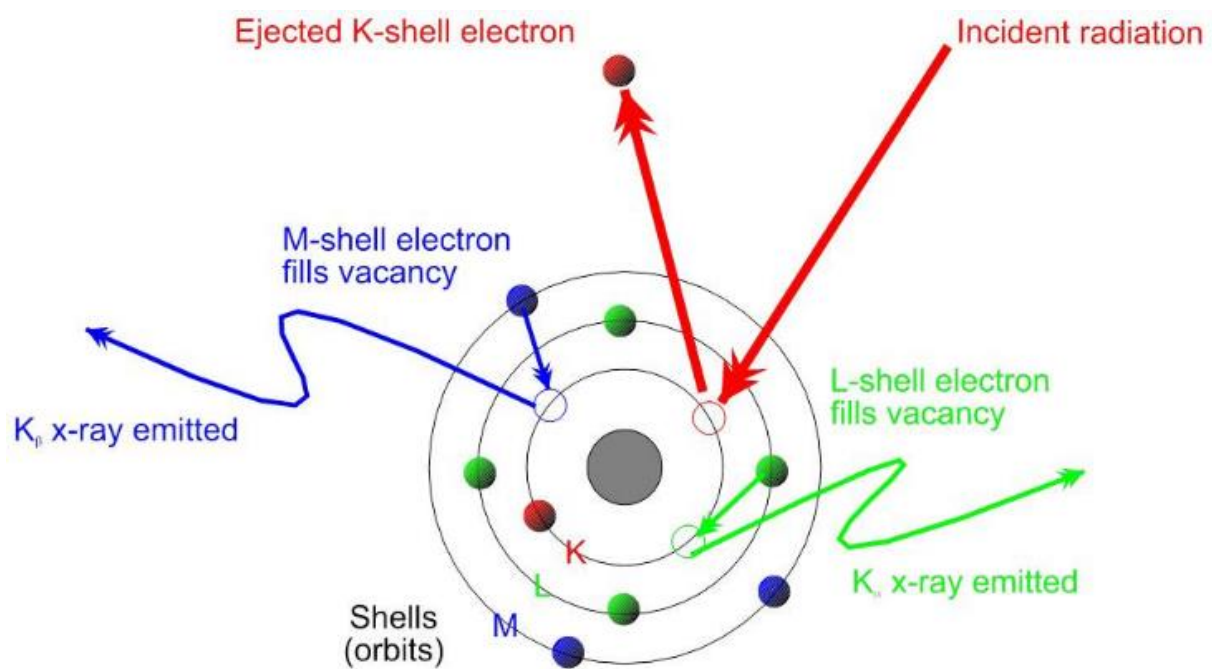


حيث عند رجوعه فإنه يبعث طاقة وفي حالة الصوديوم يكون الاشعاع هو اللون الاصفر الخاص بذرة الصوديوم أي يرتفع الالكترون إلى مستوى طاقة أعلى واحد ثم يعود إلى المستوي الطاقوي الاستقراري (المستوى الاصلي) وتعرف الحالة التي يرتفع فيها الالكترون الخارجي إلى مستوى الطاقة الذي يليه مباشرة ثم يعود إلى مستواه الاصلي بالامتصاص الرنيني والانبعث وهذه تمثل اساس التقنية التي تستخدم في الامتصاص الذري.

- وقد يرتفع الكترون التكافؤ إلى  $4p$  أو  $5p$ . إذا اعطي طاقة اكثر من طاقة الرنين وفي مثل هذه الحالة سوف لن يعود الالكترون إلى مكانه السابق بخطوة واحدة وإنما يقضي بعض الوقت في مستويات وسطية كما هي الحال في كرة تتدحرج 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 ادناه:



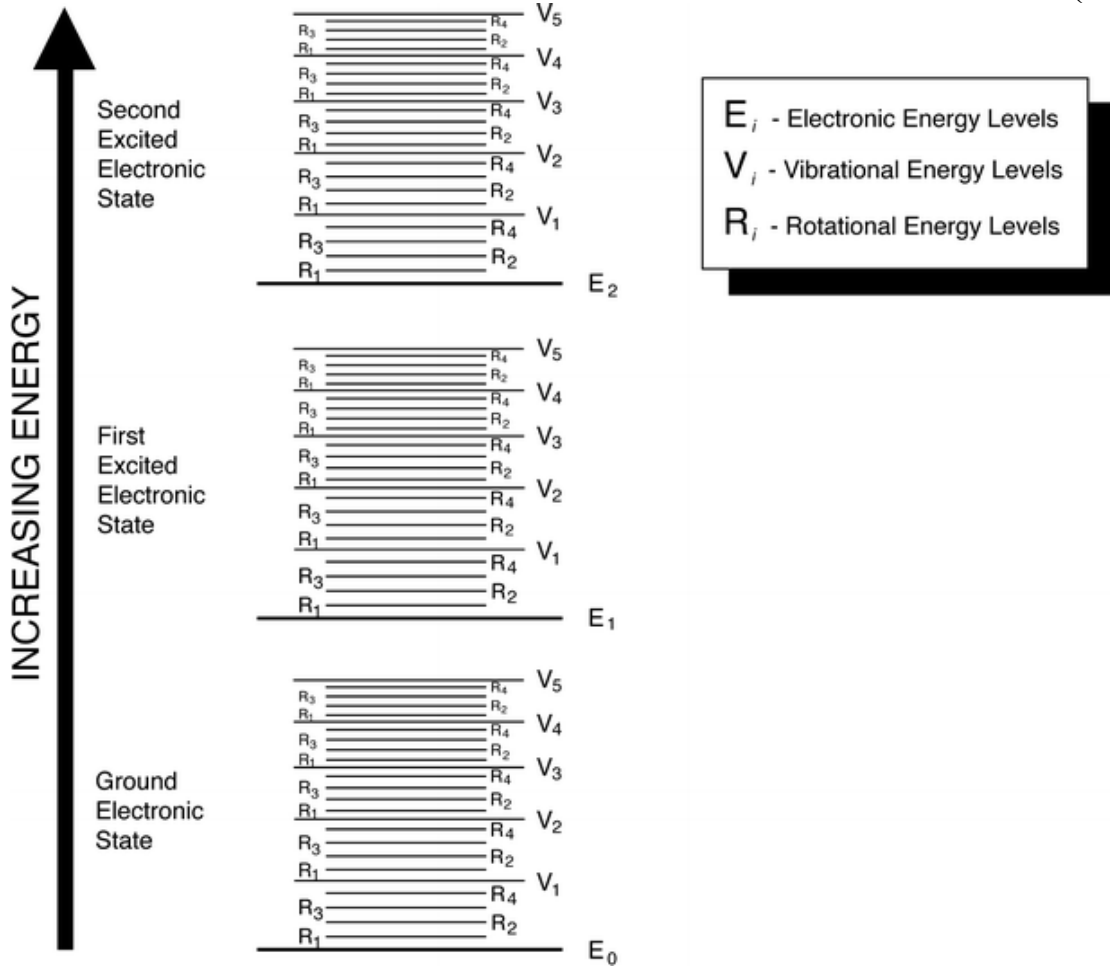
❖ اما اذا اعطي مصدر الاثارة طاقة قصوى فإنه من الممكن ان ينفصل الكترون داخلي من الذرة وفي هذه الحالة يهبط أحد الالكترونات من المدارات العليا ليأخذ مكان الالكترون المفصول لملأ الفراغ. وان الفوتونات المنبعثة تكون ذات تردد عالي (طول موجي قصير... لماذا؟) وهذا ما يحدث عند انبعث الاشعة السينية لدى تعريض الذرات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



## ثانيا: الامتصاص الجزيئي Molecular Absorption:

اولا: يحدث بالعناصر متعددة الذرات.

ثانيا: مستويات الطاقة للجزيئات اكثر تعقيدا الى حد كبير مما هو عليه في حالة الامتصاص الذري وذلك لان عدد حالات الطاقة تزداد زيادة كبيرة جدا وكما مبين في الشكل ادناه (مستويات الطاقة لجزيئة 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 اللازمة لهذا الانتقال الالكتروني تكون عالية يوفرها اشعاع مناطق ما فوق البنفسجية (UV) والمرئية (Vis). وان الطاقة الكلية للجزيئة تعطى بالعلاقة التالية:

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

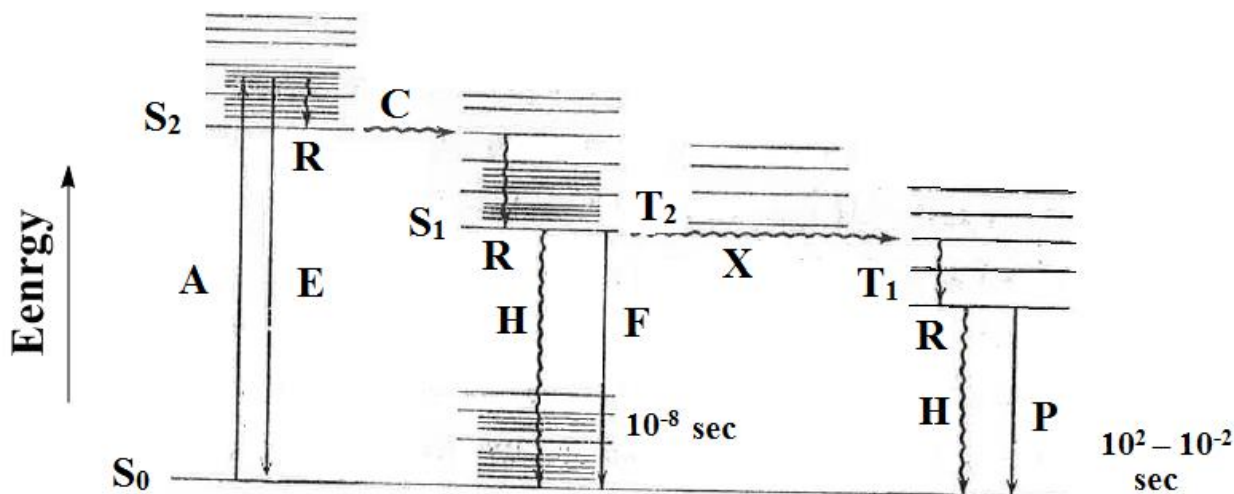
**انبعاث الاشعاع Emission of Radiation:** عند مفاعلة الاشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة فإن الطاقة تنتقل من الاشعاع إلى المادة بعملية الامتصاص، اما العملية المعاكسة لها (العملية المعاكسة للامتصاص) والتي يتحول فيها جزء من الطاقة الداخلية للمادة المثارة إلى طاقة مشعة تسمى بـ الانبعاث. اي ان المفاعلة بين الاشعاع الكهرومغناطيسي والمادة هو ظاهرة انعكاسية. وتتألف اطيف الانبعاث الذرية من خطوط حادة وقليلة نسبيا عند أطوال 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 اقل من تردد الاشعة الممتصة ويكون انبعاث الاشعاع في زمن قدره  $10^{-8}$  ثانية وتسمى هذه الظاهرة بالتفلور 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 الاتية:



الشكل عبارة عن رسم مستوى الطاقة التخطيطي للحالتين المنفردة والثلاثية لجزيئة تبين ظاهرتي الفلورة 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 **التفلور الرنيني** **Resonance Fluorescence** وهي اساس التقنية المستخدمة في التفلور الذري **Atomic Fluorescence** ، أن احتمال حصول هذه العملية كبير عندما تكون الدقائق في الحالات الغازية أو تحت ضغط واطئ.

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 المفردة  $S_1$  بعملية تسمى التحول الداخلي **Internal conversion** السهم (C).

3. بعدئذ 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 بأنبعاث أشعة كما في السهم (F) وتدعى الظاهرة بالتفلور الاعتيادي. والذي يكون تردده اقل من تردد الاشعاع الممتص أو تردد التفلور الرنيني.

5. قد تتحول الجزيئة المثارة من حالة المفردة  $S_1$  الى الحالة الثلاثية المناظرة  $T_1$  بعملية تسمى العبور داخل المنظومة **Intersystem crossing** السهم (X)، وتتضمن هذه الظاهرة فك ازدواج الالكترونين 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  $10^{-2} - 10^2$  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 الاخضر 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 بامتصاص الاشعاع الكهرومغناطيسي

#### Quantitative Analysis by Absorption of Electromagnetic Radiation

##### ■ ينص قانون لامبرت بير:

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

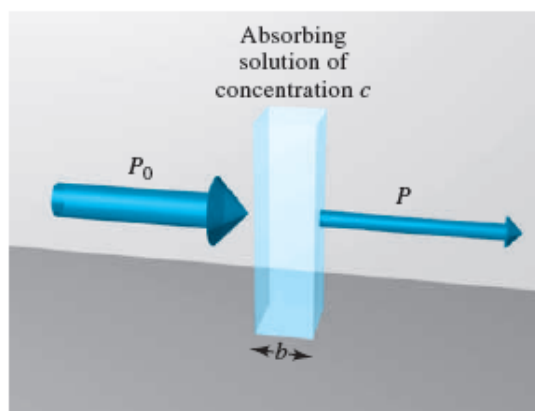
- **Beer-Lambert law (Beer's law):** The absorption law, also known as the Beer-Lambert law or just Beer's law, tells us quantitatively how the amount of attenuation depends on the concentration of the absorbing molecules and the path length over which absorption occurs. As light traverses a medium containing 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  **$P_0$**  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**.

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

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

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

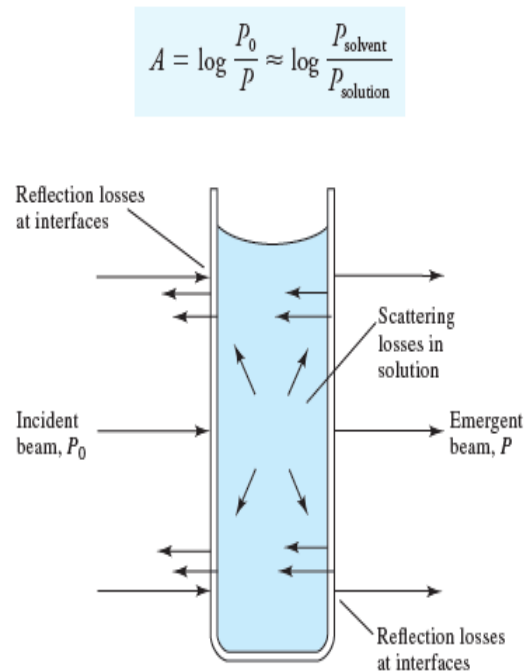
*A simple bit of math is then done in the computer to convert this into something called the absorbance of the sample - given the symbol,  $A$ .*

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

#### ▪ **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.



- 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-c):

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

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

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

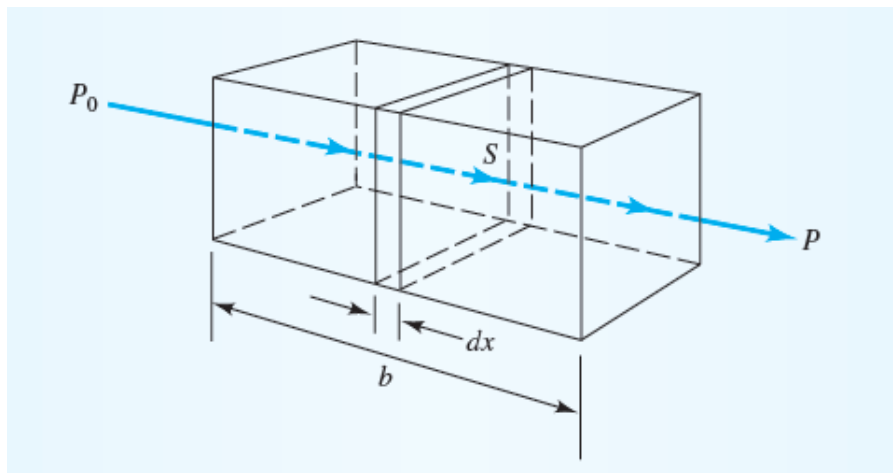
In Equation (4),  $a$  is a proportionality constant called the **specific absorptivity**. Because absorbance is a unitless quantity, the absorptivity must have units that cancel the units of  $b$  and  $c$ . If, for example,  $c$  has the units of  $\text{g L}^{-1}$  and  $b$  has the units of  $\text{cm}$ , absorptivity has the units of  $\text{L g}^{-1} \text{cm}^{-1}$ . When we express the concentration in moles per liter and  $b$  in  $\text{cm}$  **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  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

### 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,

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

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

$$dS = a \times dn \quad \text{..... (2)}$$

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

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

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

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

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  $\epsilon$  to give

$$A = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc$$

which is Beer's law.

### قانون بير:

أن الزيادة المتتابة في عدد الجزيئات الممتازلة والماصة للاشعاع والواقعة في طريق حزمة من اشعاع احادي اللون تمتص 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 الدقائق الماصة للاشعاع متصرف في امتصاص بصورة مستقلة الواحدة عن الأخرى.
  3. أن الامتصاص يحدق في حجم ذي مقطع عرضي منتظم.
  4. الانحلال الطاقة سريع بحيث لا يحدث تغلور.
  5. معامل انكسار المحلول لا يتوقف على التركيز (وهذا امر غير صحيح في التراكيز العالية).

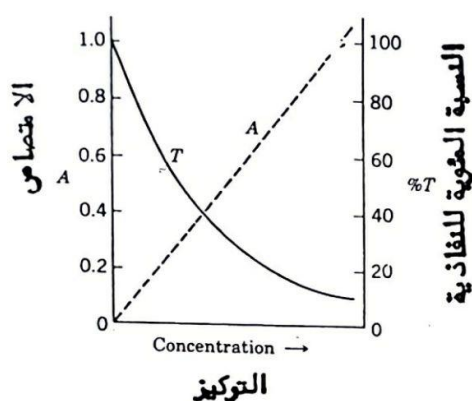
■ كما ذكرنا سابقا النفاذية: هي نسبة قدرة الشعاع النافذ الى نسبة قدرة الشعاع الساقط.

The **transmittance T** of the solution is the fraction of incident radiation transmitted by the solution. Transmittance is often expressed as a percentage and called the **percent transmittance**.

$$T = P/P_0$$

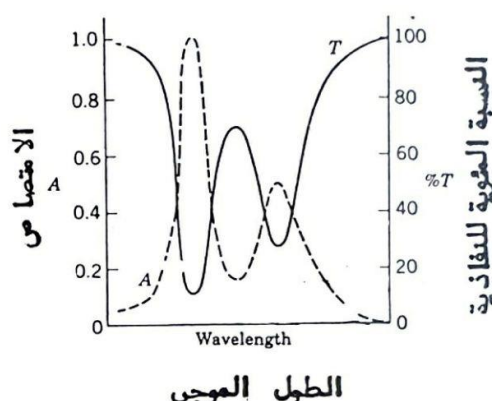
$$\text{Percent transmittance} = \%T = P/P_0 \times 100$$

- الاشكال ادناه 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 خلية محددة



الشكل ( 3-5 )

نموذج بياني لطيف الامتصاص: الامتصاص بدلالة النسبة المئوية للنفاذية

تمارين :

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

الحل :

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

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

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

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

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

او

مثال: تظهر كرومات البوتاسيوم في المحيط القاعدي اعلى 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 لكرومات 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  $T = 0.716$  وبتطبيق قانون

$$A = \log \frac{1}{T} \text{ بير-لمبرت}$$

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

$$A = \epsilon bc$$

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.

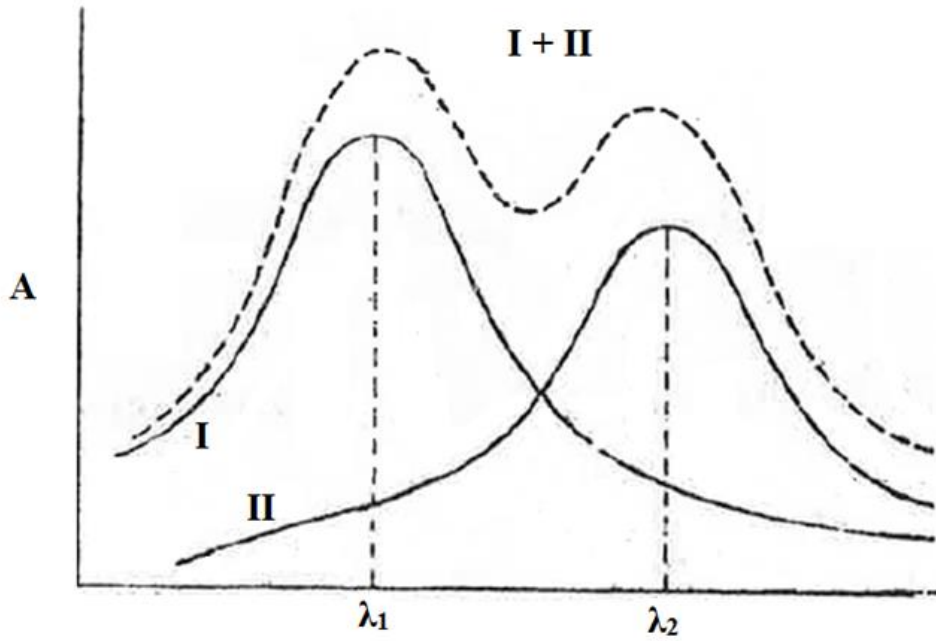
Calculate:

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

(b) the molar absorptivity  $\epsilon$  of  $\text{KMnO}_4$ .

■ تطبيق قانون لامبرت بير على الانظمة ذات المكونات المتعددة:

من الممكن تطبيق قانون لامبرت - بير على المحلول الذي يحتوي على أكثر من مادة ماصة للإشعاع شرط ان لا يوجد تأثير متبادل بينهما وذلك استناداً الى حقيقة ان الدقائق الماصة للإشعاع تتصرف بصورة مستقلة فيما بينها وان مايمتصه المزيج هو مجموع امتصاص المواد كل على حدة عند طول موجي محدد وهو مايتفق وبيانات الشكل ادناه. والذي يبين أطياف الامتصاص للمكونين (I) وكذلك المزيج منها (I+II) الممثل بالمنحني المتقطع.



الشكل يبين طيفان متراكبان 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 ان طيف امتصاص مزيجهما هو ببساطة مجموع المنحنيين المنفردين وبذلك يمكن وضع معادلات الامتصاص الكلي عند كل من الطولين الموجيين وكما يأتي:

$$A_{\text{Mix}}^{\lambda_1} = A_I^{\lambda_1} + A_{II}^{\lambda_1}$$

$$A_{\text{Mix}}^{\lambda_1} = \epsilon_I^{\lambda_1} bc_I + \epsilon_{II}^{\lambda_1} bc_{II} \dots\dots\dots(1)$$

$$A_{\text{Mix}}^{\lambda_2} = A_I^{\lambda_2} + A_{II}^{\lambda_2}$$

$$A_{\text{Mix}}^{\lambda_2} = \epsilon_I^{\lambda_2} bc_I + \epsilon_{II}^{\lambda_2} bc_{II} \dots\dots\dots(2)$$

حيث أن:

$A_{\text{Mix}}^{\lambda_1}$ : الامتصاص للمزيج بالطول الموجي الاول.

$A_I^{\lambda_1}$ : الامتصاص للمكون الاول بالطول الموجي الاول

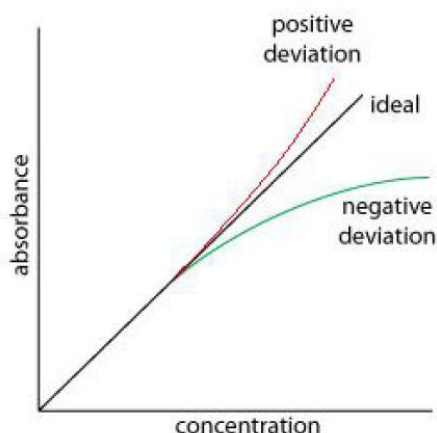
$A_{II}^{\lambda_1}$ : الامتصاص للمكون الثاني بالطول الموجي الاول

$A_{\text{Mix}}^{\lambda_2}$ : الامتصاص للمزيج بالطول الموجي الثاني

$A_I^{\lambda_2}$ : الامتصاص للمكون الاول بالطول الموجي الثاني

$A_{II}^{\lambda_2}$ : الامتصاص للمكون الثاني بالطول الموجي الثاني

■ التحديدات في تطبيق قانون لامبرت- بيير والانحراف عنه (Limitation to the applicability and the deviation from Beer's Law)



أسباب الحيود في قانون Beer

هناك عدة أسباب للحيود عن العلاقة الخطية بين التركيز والامتصاص ، التي يقترحها 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 للجزيئات الأخرى (وحتى مكونات المحلول) ، وبالتالي تحدث تشوهات في تلك السحب ، مما يغير في طبيعة امتصاصها. وبالطبع ، كلما كان تركيز المحلول أكبر ، كلما اقترب تلك الجزيئات بعضها من بعض ، وبالتالي يزداد تأثير السحب الالكترونية بغيرها ، ويتغير امتصاصها. وقد تم اختبار مدى حقيقة ذلك باستخدام محاليل كتروليتية 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 اشتقاق 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 الـ methylene blue) لا تطيع قانون Beer (في مدى معين من التركيزات المخففة أصلاً) ، وهو خلل لا يمكن إصلاحه. لكن لحسن الحظ ، فكما تقدم أن تلك المركبات نادرة جداً.

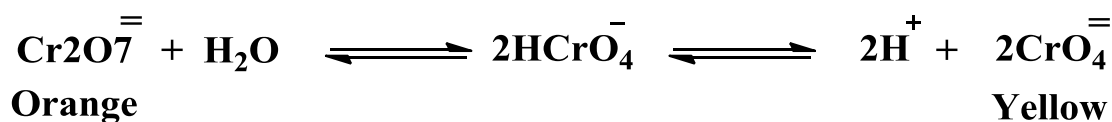
#### b. العوامل الكيميائية:

1. تداخل الجزيئات 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 بزيادة التخفيف. فإن الجزيئات غير المتأينة تمتص في طول موجي يختلف عن الطول الموجي الذي تمتص فيه الأيونات الناتجة.

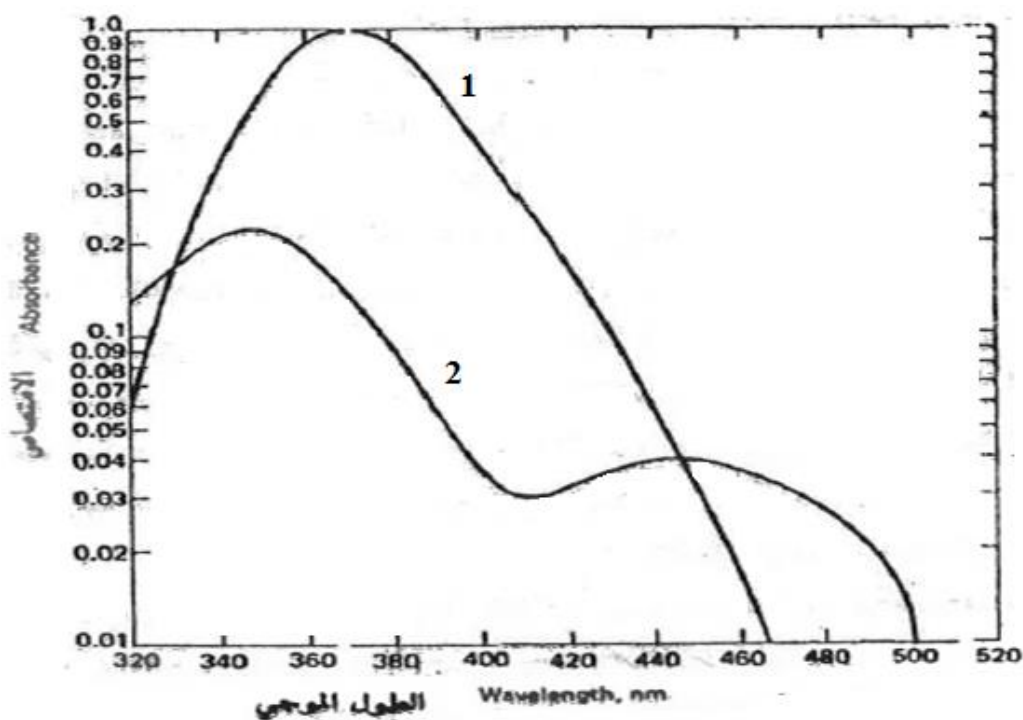
مثال: فحامض النتريك المركز يظهر امتصاص جزيئات الحامض  $\text{HNO}_3$  الغير متأينة أما الحامض المخفف فيظهر امتصاص أيونات النترات  $\text{NO}_3^-$  في طول موجي غير الطول الموجي الذي يمتص فيه الحامض الأصلي (تداخل أيونات النترات مع الحامض الأصلي) وهذا يسبب الانحراف.

4. تتسبب تعددية جزيئات المركب (البوليمر Polymer) و(أحاديته Monmer) أن كانت في حالة توازن في المحلول 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 الاتية:



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

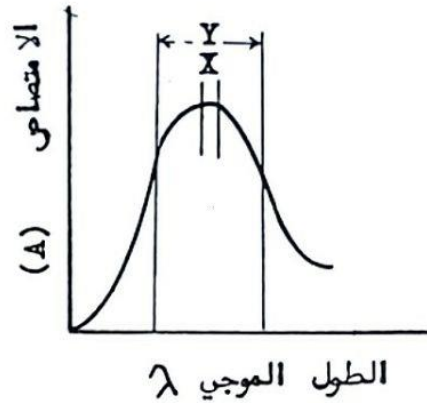


اطياف الامتصاص  
 0.05N KOH في  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (1)  
 3.5N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  في  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (2)

### c. العوامل الآلية:

1. انعكاس بعض الأشعة المبعثرة داخل الجهاز ووصولها إلى الكشف.
2. حساسية الجهاز.
3. التذبذب في قوة مصدر الأشعة.
4. العامل المهم الذي يفوق بقية العوامل هو ان الأجهزة تمرر حزمة شعاع عريضة من ناحية الطول الموجي أي حزمة متعددة الألوان وليست نقية وهذه تسبب انحراف سالب عن قانون لامبرت بير ويزداد هذا الانحراف بزيادة عرض الحزمة ويعزى هذا الانحراف إلى ان الامتصاص المقاس لا يمكن ان يكون هو المعدل الحقيقي للامتصاص ضمن مدى الأطوال الموجية المارة فالم تكن قيم الامتصاصية المولية  $\epsilon$  ثابتة ضمن هذا المدى المستعمل. من ناحية أخرى ان أجهزة القياس التي تمرر حزمة متعددة الطول الموجي تقيس الأشعة النافذة لجميع الأطوال الموجية مجتمعة وهذا كثيرا ما يؤثر في قيمة القياس.

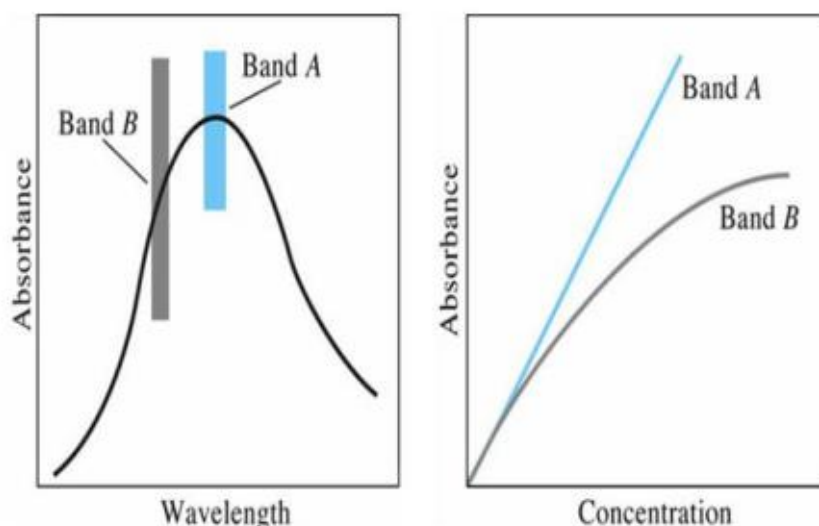
يوضح تأثير عرض حزمة شعاع متعددة الألوان على قانون بير .



تأثير عرض الحزمة الشعاعية على قياس  $A$  .  
عندما تكون الحزمة المعلقة بـ  $(X)$  هي المارة خلال المحلول فسيكون هناك انحراف قليل جدا عن قانون بير طالما ان قيم  $\epsilon$  ستكون ثابتة عموما ولن تتغير تغيرا كبيرا . في حين أن امرار الحزمة العريضة المعلقة بـ  $Y$  سيصاحبه تغير كبير في قيم  $\epsilon$  وبذلك يظهر انحرافا سلبا عن قانون بير .  
يتضح من الملاحظات السابقة انه لغرض رسم علاقة الامتصاص لمادة مع تركيزها فيجب أن يستعمل جهاز قادر على فصل حزمة شعاعية ضيقة جدا من ناحية الطول الموجي ومثل هذا الجهاز يتوفر في أنواع الأجهزة المسماة بالمطياف

. Spectrophotometer

- ولتجنب الانحراف في قانون بير، الشكل ادناه بين ان من الافضل اختيار حزمة الاطوال 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 الاطوال الموجية (Band B) البعيدة من الطول الموجي لاعظم امتصاص وذلك لان 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 تصفير 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 انابيب نسلر **Nessler Tubes** ومقارن ديوسك **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 تصنيف الاجهزة الخاصة بقياس امتصاص الاشعة او انبعائها 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 أجهزة الصنف الأول . ومن ثم نتطرق وفي شيء من التفصيل الى اجهزة الصنفين الثاني والثالث سوية لكون اسسهما البصرية والالكترونية واحدة ، اضافة لتشابه اجزاء اجهزتهما وان اختلفتا في درجة تطورها ودقتها .

#### Visual Comparators

#### 1-4 اجهزة المقارنة المرئية

تستعمل في هذه الاجهزة العين المجردة للمقارنة بين امتصاص محلولين . وهي اجهزة استخدمت في الفترة التي سبقت اكتشاف اجهزة الصنفين الاخرين ولا تزال تستخدم انواع منها في الوقت الحاضر ، لرخس ثمنها وسهولة استعمالها . واذا كانت النتائج التقريبية غني بالغرض المطلوب باعتبار أن احتمال الخطأ في مثل هذه الاجهزة أو ما يعرف بالدقة يقرب من  $(\pm 5\%)$  . ومن الممكن رفع الكفاءة عند ما يولى العمل بها عناية أكثر .

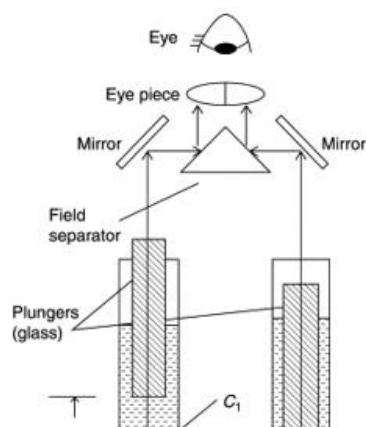
من أمثلة اجهزة المقارنة المرئية الشائعة ما يعرف بأنابيب نessler tubes . وهي أنابيب مصنعة من الزجاج بطول يقرب من 30 سم ذات نهاية مغلقة بقعر مسطح . وفي أعلى كل واحدة منها علامة على الجدار . المسافة بينها وبين القعر متساوية في جميع الانابيب المستعملة في التجربة.

يتطلب اجراء التحليل مل \* انابيب نessler حتى العلامة بسلسلة من المحاليل معلومة التركيز . ومن ثم ترتب على حامل مجهز بمصدر ضوئي في وضع بحيث يمر الضوء من قعر الانابيب الى الاعلى ، ثم يوضع المحلول المجهول التركيز في انبئة نessler اخرى الى نفس ارتفاع المحاليل المعلومة التراكيز وتقارن شدة لونه مع اللون انابيب هذه السلسلة من المحاليل المختلفة التراكيز ، وذلك بالنظر اليها من اعلى الانابيب بواسطة ناظور متحرك . ومن مقارنة للالوان يمكن ايجاد محلول من سلسلة المحاليل هذه يشابه المحلول المجهول باللون . ويعتبر تركيز المحلول مساويا تقريبا لتركيز المحلول الذي يشبهه من حيث شدة اللون .



Nessler Tubes

والجهاز الاكثر شيوعا من بقية اجهزة مقارنة الالوان هو جهاز ديسك Dubesq Comparator الذي يمكن بواسطته التحكم في عمق المحلول الذي يمر خلاله الضوء الواصل لمعين الشخص . والجهاز مجهز بغطاسين مصنوعين من الزجاج الصلب ينزل احدهما في المحلول القياسي ، والاخر في المحلول المجهول التركيز . ومن التحكم في عمق الغطاسين في المحلول الذي تمر فيه الاشعة وصولا الى شدة لون متساوية في الاضاح ( أى شدة امتصاص متساوية ) بين المحلول المجهول التركيز ومحلول المادة القياس الموضوعة .



**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.

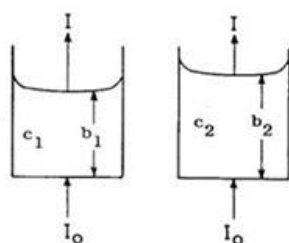


Fig. I-1. Transmission of Light Through Solutions

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

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

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

This is the fundamental relationship used in color comparators.

**Duboscq  
visual  
colorimeter**

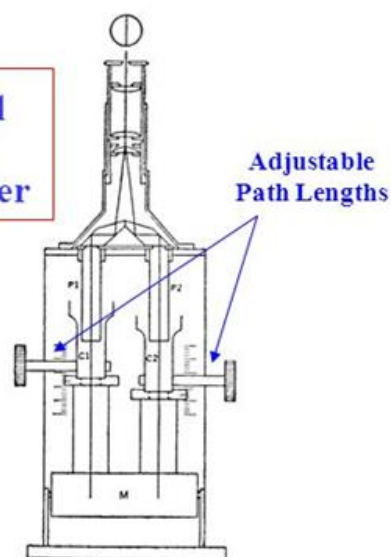


Fig. I-6. Optical Path in a Colorimeter of the Duboscq Type. P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, plungers; C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, cups to hold the solutions; M, mirror. The two halves of the field viewed through the ocular appear equally bright when a match has been obtained.



■ هنالك الكثير من احتمالات الخطأ في استعمال الاجهزة المقارنة اللونية نذكر منها:

1. الخطأ المتسبب عن الجهاز نفسه نتيجة عدم تنظيم الاضاءة عن المعايرة وخطأ الصفر ودخول الضوء الاعتيادي من الجوانب والانكسارات الضوئية وعدم نظافة الجهاز.
2. الخطأ الناتج عن عين الفاحص نتيجة التعب او وضع الجهاز في مكان قليل الاضاءة مما لا يسهل عملية مقارنة الالوان.
3. الخطأ المتسبب عن المحلول وطريقة تحضيره. يجب تحضير المحلول المجهول ومحلول القياس في وقت واحد لتفادي تغير اللون.
4. عدم انطباق قانون بير غالبا لعدم قدرة الاجهزة على عزل حزمة ضيقة جدا من حيث الطول الموجي.

#### 2-4 اجهزة القياس اللونية والطيفية

يقصد باجهزة القياس اللونية ( أو الفوتوميترات ذات

المرشح ) Filter photometers أو المقياس اللوني

Colorimeters هي تلك الاجهزة التي يتم فيها قياس الامتصاص في المنطقة المرئية .

وتستعمل هذه الاجهزة الخلايا الضوئية بدلا من العين المجردة . كما تستعمل فيها

المرشحات Filters كمساطر على الطول الموجي . أما اجهزة القياس الطيفية

Spectrophotometers فهي التي تتم فيها دراسة الامتصاص أو الانعكاس

للشعاع الكهرومغناطيسي كدالة للطول الموجي للأشعة المرئية خلال الوسط المدروس .

وتستعمل في اجهزة القياس الطيفية الخلايا الضوئية ايضا كبديل للعين المجردة

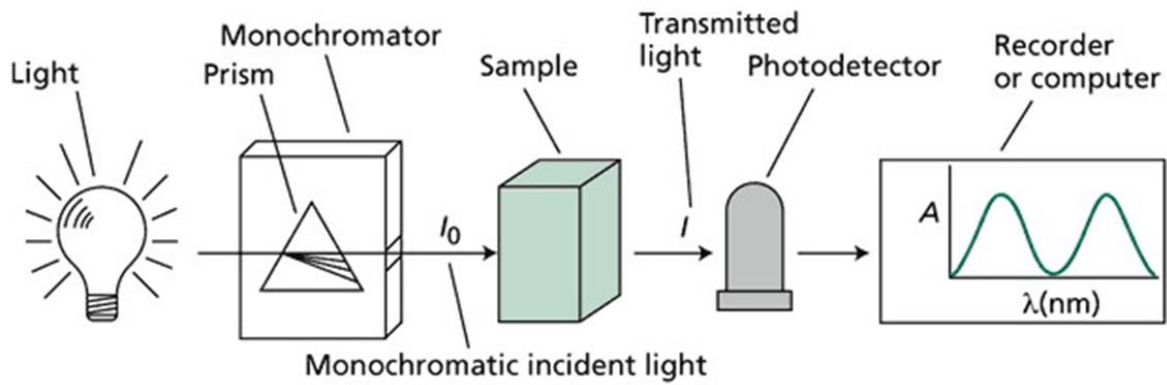
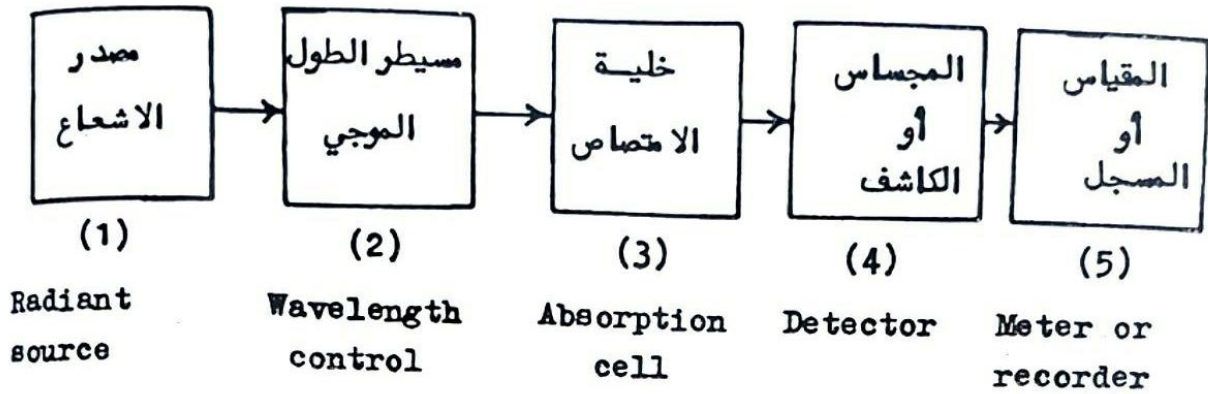
كما تستعمل فيها المونوكروميتر ( موحّدات اللون Monochromator ) كمساطر

على الطول الموجي والتي يكون الاساس فيها المواشير Prisms أو محزّزات

التفريق Gratings كما سيأتي شرحه .

يتمثل الشكل أدناه مخططاً للأجزاء الأساسية العامة التي تتألف منها

أجهزة القياس اللونية والطيفية والواقع فإن أجهزة الصنف الأول تتألف من نوعين للأجزاء



الأجزاء الأساسية لجهاز قياس امتصاص الشعاع

الأساسية المذكورة في الشكل أعلاه ولكنها تختلف عنها بعدم احتوائها على مسيطر

للطول الموجي وعلى مسجل •

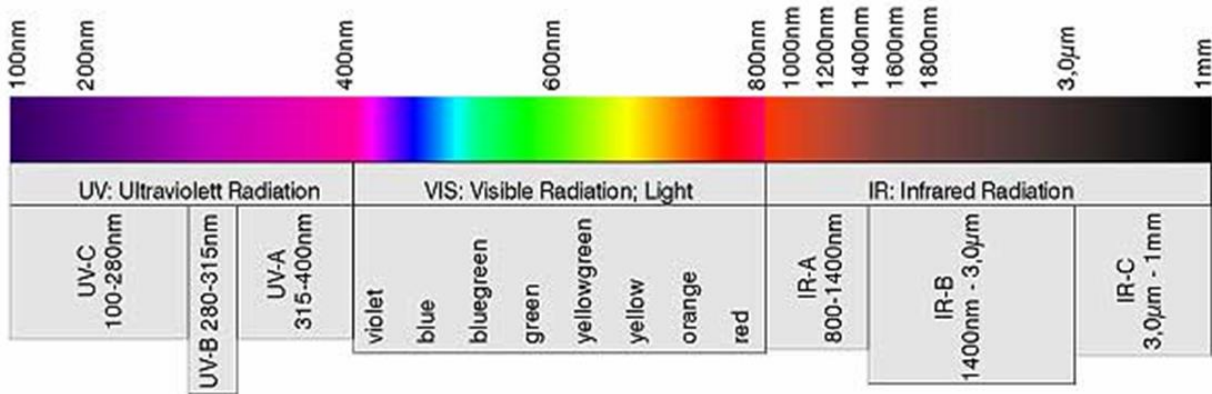


## اولا: مصادر الاشعاع Radiant Sources

تتكون مصادر الطاقة الاشعاعية من مواد تثار إلى حالات طاقة عالية باستعمال التفريغ الكهربائي وعند عودة هذه المواد إلى حالتها الساكنة فإنها تبعث طاقة اشعاعية تمثل الفرق بين حالتها المثارة والسكون.

أن مصدر الاشعاع المثالي يجب أن تتوفر فيه مايلي:

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



Wavelength ranges of electromagnetic radiation.

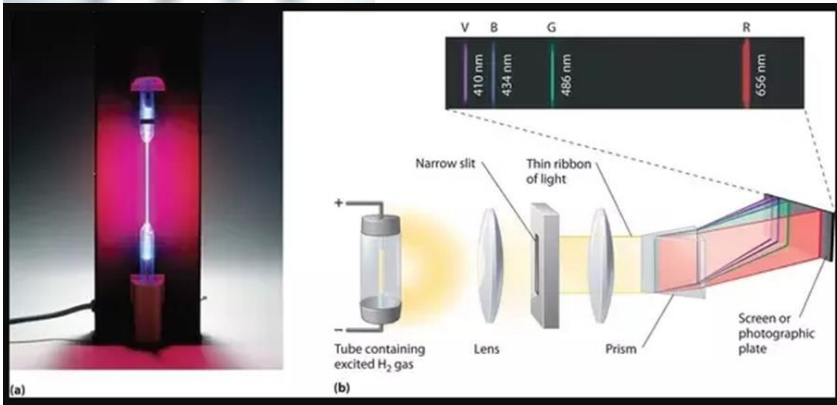
## (A) المصادر المولدة لإشعاع ما فوق البنفسجية: Source of U.V radiation:

1. مصباح الهيدروجين
2. مصباح الديوتريوم

يصنعان من قطبين موضوعين في انبوب زجاجي مفرغ من الهواء وفيه شبك من الكوارتز يسمح بدخول الاشعة ما فوق البنفسجية ومملؤ بغاز الهيدروجين او الديوتريوم تحت ضغوط واطئة وعند تسليط فرق جهد يحدث تفريغ كهربائي يهيج بدوره الالكترونات اخرى في جزيئات الغاز إلى مستويات طاقة عالية وعند عودتها تبعث اشعاعا متصلا في المنطقة التي حدودها 180-350 nm. لاحظ الاشكال ادناه:



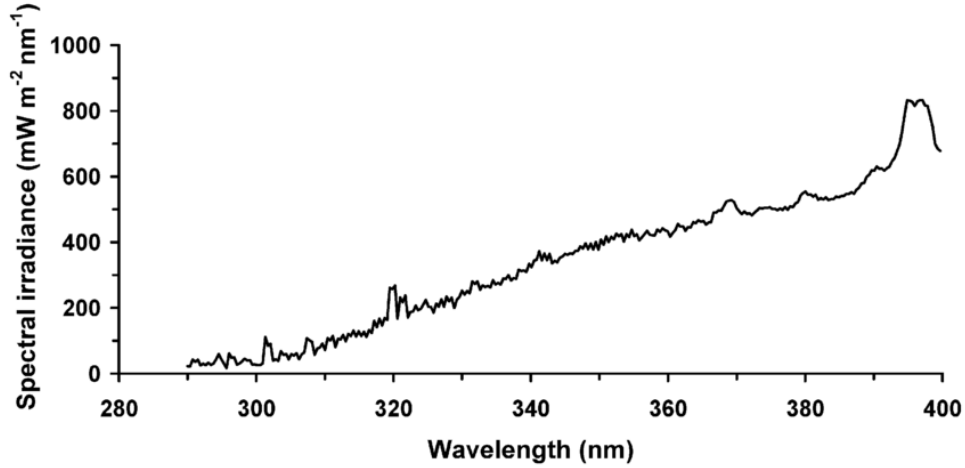
Hydrogen lamp  
180-350 nm



Deuterium lamp  
180-350 nm

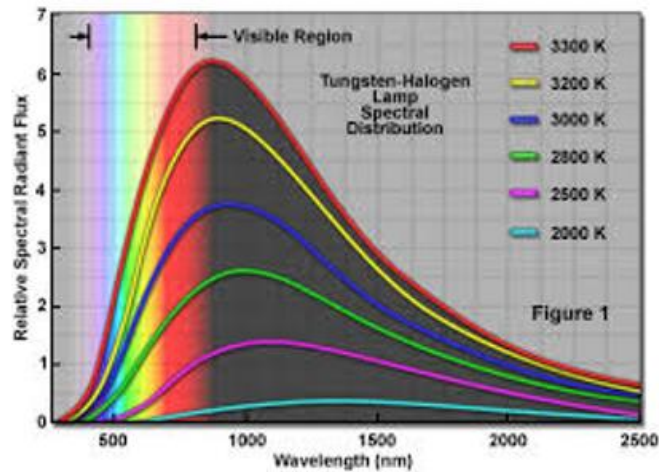
3. المصابيح الزئبقية Mercury-vapor lamp: عبارة عن انبوب زجاجي مفرغ من الهواء ومملؤ ببخار الزئبق، وتكون على انواع حسب ضغط بخار الزئبق منها التي يكون فيها ضغط بخار الزئبق 8 جو والاخرى 110 جو. وتستخدم الاولى الى حوالي الطول الموجي 380 nm. اما الثانية فتعطي شعاعا ذا شدة عالي في المنطقة فوق البنفسجية منحدرًا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

4. مصباح الزينون Xenon Lamp: بالرغم من ان شدته عالية الان ان ما يعيبه يتمثل بعدم ثباته اضافة لبعثه أشعة مرئية تؤثر في القياسات كما الطيف ادناه.



#### (B) المصادر المولدة لإشعاع المنطقة المرئية Source of Visible Radiation

1. مصباح خويط 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 نو (DC) او بواسطة احد النضائد. لاحظ الشكل ادناه.



Tungsten lamp 350 - 2500 nm 2870K.

2. مصدر قوس الكربون: وهو قليل الاستخدام

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

1. متوهج نيرنست Nernst Glower: عبارة عن مزيج من أكاسيد العناصر الزركونيوم Zr و الارييوم Er و Y وبالنسب المبينة في الشكل ادناه. وتكون هذا المصابيح على شكل قضبان صغيرة مجوفة تسخن الى درجة حرارة  $1500\text{ C}^0$  ثموي باستخدام تيار كهربائي فتبعث شعاعا يتراوح طوله الموجي بين  $(0.4 - 20\text{ }\mu\text{m})$ . ويمتاز هذا المصباح بشدة عالية الا إنه سريع التلف.

### Nernst lamp

#### Parts of the Nernst Lamp

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



FIG. 1. PARTS OF THE NERNST LAMP HOLDER

**GLOWER:** The glow, or light giving element, is a white porcelain-like rod about 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 aluminum

#### • 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. متوهج كلوبار Globar Glower: ويتكون بشكل قضبان مصنوعة من كاربيد الكالسيوم ويصنع هذا المصباح من قضيب مصنوع من كاربيد السليكون طول الواحد منها حوالي 5 cm وقطره 0.5 cm يبعث اشعاعا متصلا في المنطقة  $(1 - 40\text{ }\mu\text{m})$  عند تسخينه الى درجة حرارته  $1200\text{ C}^0$  ويتصف بثابته العالي نسبة إلى متوهج نيرنست. لاحظ الشكل ادناه.

### Globar



#### • Glow + bar = Globar

#### • composition

- Silicon carbide

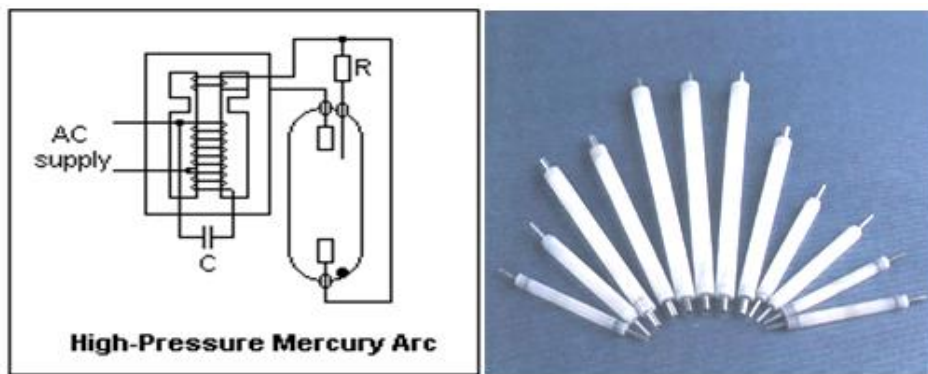
#### • no preheating necessary

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

3. السلك المتوهج Incandescent wire: ويشبه السلك المتوهج الى حد كبير القضيب المتوهج , لاحظ الشكل ادناه ، وينتج أيضا أشعة مستمرة في منطقة الأشعة تحت الحمراء المتوسطة Mid IR وهو عبارة عن سلك ملفوف بشكل حلزوني يسخن إلى درجة حرارة  $1100\text{ C}^0$  مثوي 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 اللمبة 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

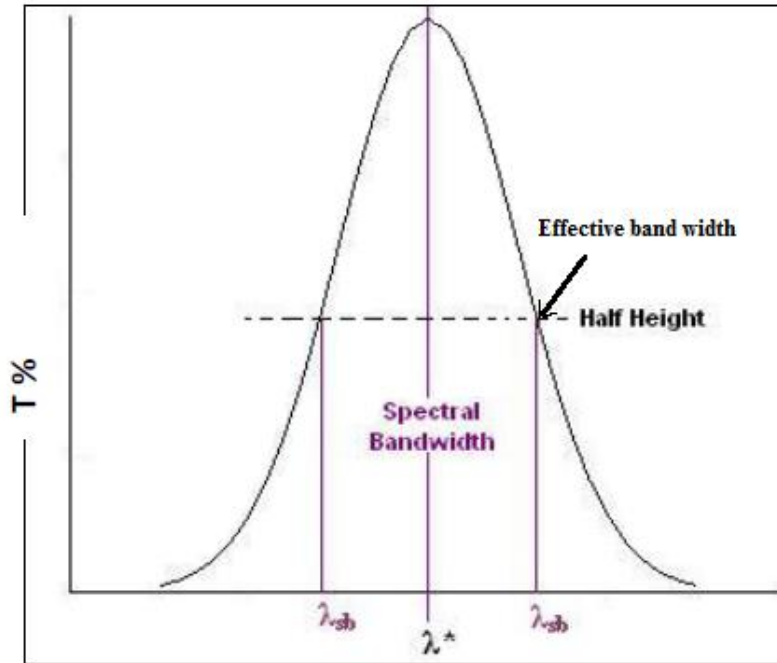
- أن مسيطر الطول الموجي يقوم بتحكم في عرض حزمة الاشعاع المنبعثة من المصدر ويفضل أن تكون الحزمة ضعيفة من الاشعاع أو اشعاع أحادي اللون ولايعوض الهبوط بكفاءة مسيطرات الطول الموجي اي تحسين في الاجزاء الاخرى من الجهاز، هنالك فوائد عديدة:
1. ازدياد مطاوعة القياسات الطيفية إلى قانون لامبرت-بير لقياس الامتصاص.
  2. عدم تداخل العناصر مع بعضها البعض عند استخدام حزمة ضيقة من الاشعاع.
  3. باستخدام حزمة ضيقة من الاشعاع نصل إلى قياس ذروة الامتصاص وبذلك تزداد الحساسية.

• يوجد نوعان من مسيطرات الطول الموجي هما:

(A) المرشحات Filter  
(B) موحد اللون Monochromator

### (A) المرشحات Filter

وهي التي تسمح بنفاذ أطوال موجية معينة في حين تمتص الأطوال الموجية الأخرى المرشحات عموماً تسمح بنفاذ حزمة ذات عرض فعال **Effective band width** يتراوح بين 20-50 nm ويقصد بعرض الحزمة الفعال معدل الطول الموجي الذي تكون عنده قيمة النفاذية **Transmittance** نصف قيمتها العظمى على الأقل كما موضح في الشكل أدناه



الشكل يوضح عرض الحزمة المؤثر



وتصنع المرشحات المستعملة في المنطقة المرئية "وتكون ملونة عادة" من قطع زجاجية ملونة أو من محاليل لاعضوية أو أصباغ عضوية أو أفلام جيلاتينية وبصورة عامة فإن مثل هذه المرشحات تمرر 35% أو أقل من الطاقة الساقطة عليها في الطول الموجي الذي تكون فيه هذه المرشحات في أعلى شفافيتها.

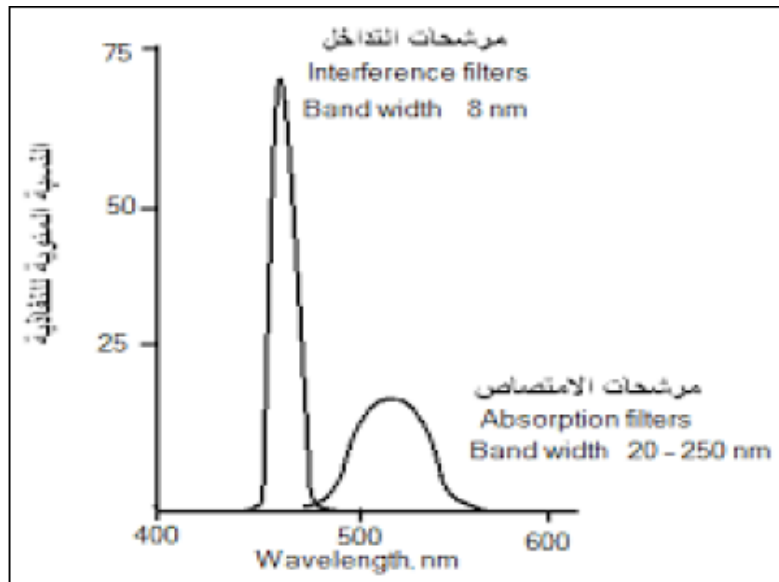
• هنالك نوعين من المرشحات:

**1. مرشحات الامتصاص Absorption Filters**

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

**1. مرشحات تداخل Interference Filters**

- أكثر تطور من مرشحات الامتصاص وتعتمد في عملها على مبدأ التداخلات البصرية.
- تستخدم في المناطق الثلاثة (المرئية وما فوق البنفسجية وتحت الحمراء).
- بإمكانها قياس عرض حزمة تصل إلى 10 nm.
- تصنع من فلمين معدنيين رقيقين لمادة نصف ساحة لمرور الشعاع مثل فلوريد الكالسيوم  $\text{CaF}_2$  أو فلوريد المغنيسيوم  $\text{MgF}_2$  بينهما فلم ثالث لمادة شفافة للضوء مثل الفضة Ag وتحصر هذه الأفلام الثلاثة بين صفيحتين من الزجاج وتتميز هذا المرشحات بإمكانيتها على إمرار حزمة ضيقة من الأشعة.



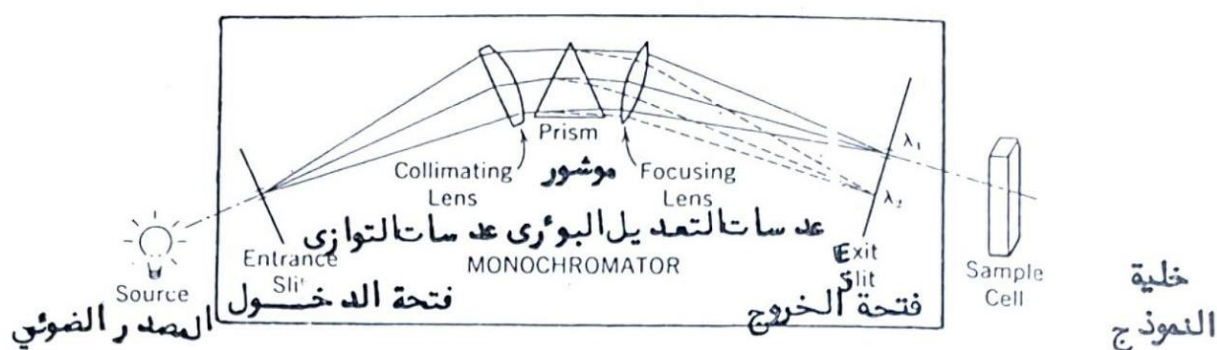
الشكل يوضح الفرق في عرض الحزمة المؤثر بين مرشحات الامتصاص والتداخل



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

## (B) موحد اللون Monochromator

وهو الجزء الذي يتم عن طريقه عزل حزم مختارة ذات اطوال موجية محددة ويتم التحكم في عمله بصورة يدوية أو اتوماتيكية. ويتمكن 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 الموشور

1. منفذ لدخول الاشعاع Entrance slit
2. وسيلة جامعة للاشعة Collimating device وتكون اما بشكل عدسة او مرآة.
3. أداة تشتيت Dispersing instrument وهي الجزء المهم الذي يقوم بتفريق الشعاع ويكون على نوعين , اما بشكل موشور 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 لاجال فيه لتسرب الاشعة او دخول الاشعة من مصدر اخر. ادناه سيتم التطرق الى فكرة عمل كل من الموشور ومحزر التفريق.

### أ. الموشور Prism:

وهو اداة تقوم بفصل الاشعاع إلى حزم ضيقة جدا وأن اطوال موجية محددة تكون خارجة بزوايا مختلفة. ويصنع الموشور من مواد شفافة ويوصف الموشور بأنه ذو تفريق عالي للحزم الموجية حينما تكون قيمة التفريق الزواي  $\frac{d\theta}{d\lambda}$

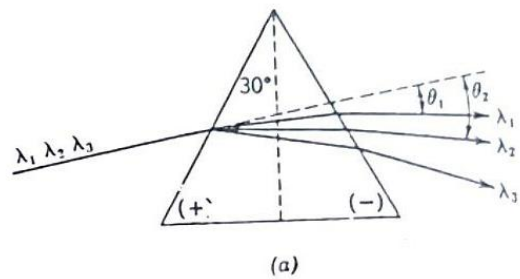
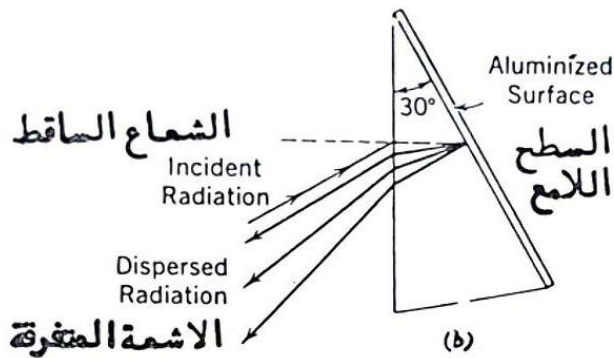
$\frac{d\theta}{d\lambda}$ : التغير في قيمة زاوية الانحراف بالنسبة الى الطول الموجي وكما موضح بالشكل ادناه

وتصنع الموشير في المنطقة ما فوق البنفسجية من مادة السليكا المنصهرة  $\text{SiO}_2$  Fused Silica والكوارتز حيث تسمح بمرور بنفاذ الشعاع الى حدود 200 nm كم ان هنالك صنفا ممتازا يسمح بنفاذ الشعاع الى حدود 185 nm. اما الموشير المصنوعة من مادة الفلورايت  $\text{CaF}_2$  فتسمح لغاية 125 nm وربما تستعمل في صناعة المونوكروميتر المستخدم في المنطقة فوق البنفسجية المفرغة Vacuum U.V اما الموشير المصنوعة من مادة الزجاج (المحتوي في تركيبه لعي الرصاص) فتظهر نفاذية ودرجة تفريق جيدة في المنطقة المرئية وكذلك في منطقة تحت الحمراء.

### • يوجد نوعان من الموشير:

**اولا: موشور كورنيو:** وهو موشور مصنوع من مادة الكوارتز ذي الزاوية  $60^\circ$  احد نصفي الموشور مصنوع من مادة ذات فعالية بصرية يمينية الاستدارة (+) في حين النصف الاخر من الموشور مصنوع من مادة ذات فعالية بصرية يسارية الاستدارة (-) ويتم لصق جزئي الموشور (مكوني الموشور) ببعضهما ولذلك لاستبعاد استقطاب الاشعة. لاحظ الشكل ادناه.

**ثانيا: موشور ليتروو:** وهو موشور ذي زاوية  $90^\circ$  وذو سطح مطلي بالالمنيوم وتوجد مرآة في الخلف تعمل على امرار الاشعاع وذلك باتجاهين. لاحظ الشكل ادناه.



تشت الشعاع المتعدد الالوان ( a ) موشور كورنيو

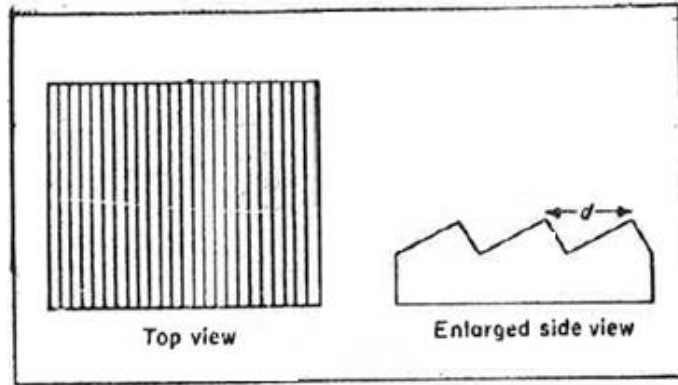
( b ) موشور ليتروو

• مساوي استخدام المواشير

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

ب. المحرز Grating:

يتألف المحرز من عدد كبير من الاخاديد المستقيمة والمتوازية والمحفورة على سطح صقيل ويتطلب المحرز في صنعه مهارة ودقة عالية وهو غالي الثمن ويحتوي 1mm من المحرز المستخدم في المنطقة المرئية وما فوق البنفسجية على 2000-6000 اخدود. في حين يحتوي 1mm من المحرز المستخدم في المنطقة ما تحت الحمراء على 20-30 اخدود

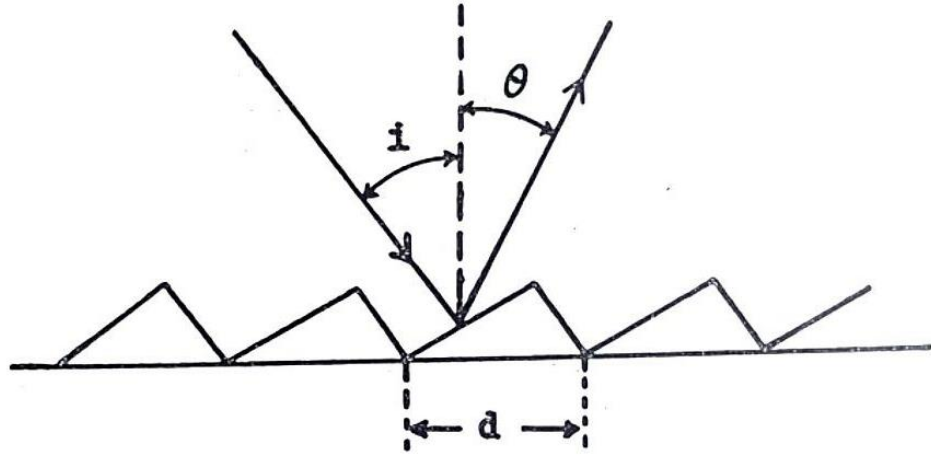


منظر علوي وجانبي مكبر للمحزر

• يوجد نوعان من المحزرات:

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

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



### تفريق المحرز للأشعة

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

- حيث  $d$  المسافة بين الأخاديد متتاليين
- $i$  زاوية سقوط الشعاع
- $\theta$  الزاوية التي يتفرق بها الشعاع
- $n$  عدد صحيح يسمى رتبة الشعاع ( $n = 1, 2, 3, \dots$ )

- وتستعمل الإشارة السالبة (-) حينما يكون زاوية السقوط للشعاع وزاوية الانكسار على جانب واحد من العمود.
- عندما تكون زاوية السقوط = zero فعندها تكون المعادلة كالتالي:

$$n\lambda = d \sin \theta$$

فمثلا محرز التفريق الذي له 2000 اخدود في السنتمتر الواحد سيفرق الاشعة الساقطة عموديا على المحرز خلال زاوية تفريق مقدارها (6) باطول موجية تعطى بالعلاقة:

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

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

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

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

#### • فوائد المحرز عن الموشور

1. التشتت يكون ثابت مع الطول الموجي.
2. يمكن الحصول على أعلى درجة تفريق في المحرز باختيار قيمة (d).
3. لا يعتمد التفريق بواسطة المحرز على مادة صنعه كما في الموشور وإنما يعتمد على شكله الهندسي.
4. باستخدام المحزرات العاكسة ليس هنالك فقدان في الاشعاع بسبب الامتصاص من قبل المادة البصرية.
5. تكون المحزرات اقل تأثراً بدرجة الحرارة والرطوبة.

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

حيث أن:

R : قدرة المحرز على الفصل

$\lambda$  : معدل الطول الموجي للطولين الموجيين المفصولين

$\Delta \lambda$  : الفرق بين الطولين الموجيين

n : رتبة الاشعاع وهي عدد صحيح

N : العدد الكلي للاخاديد

س/ ما طول المحرز الذي يحتوي 1cm منه على 500 أخدود الذي يمكن عن طريقه عزل خطي الصوديوم 589.5nm و 589nm 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

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

### ثالثا: 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 200-350 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 نفاذه من النموذج ويتم ذلك من خلال امتصاص الفوتونات الساقطة عليه وتحويلها إلى كمية قابلة للقياس.

- الشروط أو العوامل التي تتوفر في المكشاف المستعمل:
  - (1) أن تتناسب الإشارة الناتجة من المكشاف طردياً مع الطاقة الاشعاعية المصطدمة به.
  - (2) أن يكون ذو حساسية عالية بغية الكشف عن المستويات الواطنة للقدرة الاشعاعية
  - (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 وزمن استجابة سريع.
  - (6) أن الإشارة الكهربائية الناتجة من المكشاف يمكن تصحيحها وتضخيمها بسهولة.

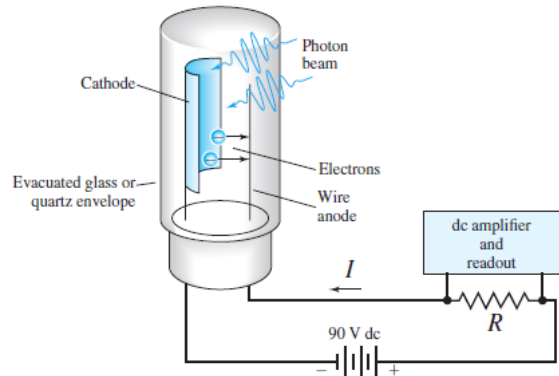
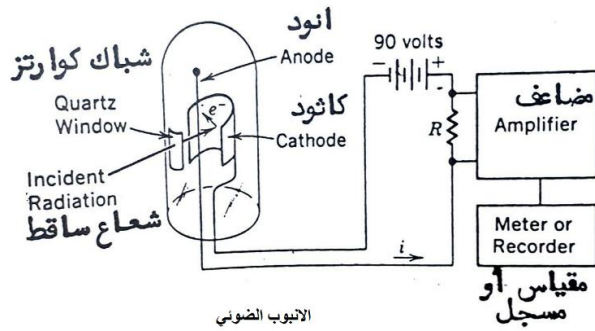
#### • أنواع المكشافات:

**(A) مكشافات ما فوق البنفسجية والمرئية Ultraviolet and Visible Radiation Detectors** وتسمى أيضاً 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 تنطلق الالكترونات من الكاثود وتتجمع عند الانود . ادناه بعض الانواع الشائعة المستخدمة:

#### (I) الانابيب الضوئية Phototubes:

يتكون الانبوب الضوئي - كما يوضحه الشكل أدناه - من غلاف زجاجي مفرغ (مزود بنافذة من الكوارتز للاستعمال في منطقة ما فوق البنفسجية يحتوي في داخله كاثود (مهبط) وانود (مصعد). والكاثود بشكل نصف اسطوانة طولي مطلي سطحها المقعر بمادة ذات ميل كبير لفقدان الالكترونات (لها ذالة شغل واطئة) عند تعرضها للطاقة الاشعاعية. اما الانود فعبارة عن سلك فلزي يتركز داخل الغلاف يعمل على جمع الالكترونات المنبعثة من الكاثود بسبب الاشعاع، كما وانه يكون عند 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 بعث الالكترونات نتيجة لامتصاص الفوتونات وانتقال طاقتها الى الالكترونات الضعيفة التأصر بطبقة السطح. وتتجمع الالكترونات عند الانود مسببة تيارا يجري في الدائرة. وعموما يكون التيار الناتج قليلا جدا (حوالي  $10^{-11}$  أمبير) مما يتطلب تضخيمه بغية 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.

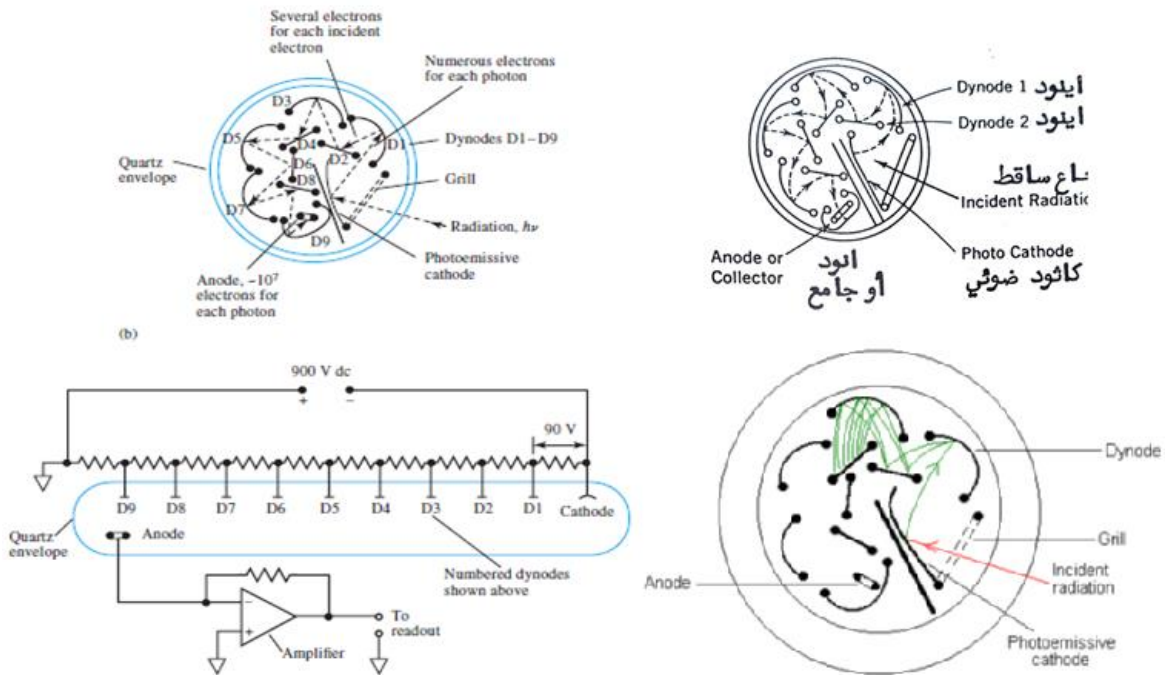
يصاحب عمل هذا النوع من المكشافات وجود تيار ضئيل حتى وان لم يكن هنالك اشعاع ساقط عليه ويدعى هذا التيار بـ (تيار الاظلام dark current) وهو نتيجة للانبعاث العشوائي الحراري للالكترونات من سطح الكاثود، ويزداد مقدار هذا التيار مع زيادة مساحة الكاثود وزيادة درجة الحرارة ايضا. ان ظاهرة التأثير الكهربائي التي سبق شرحها هي اساس عمل هذا النوع من المكشافات، اذ يتناسب عدد الالكترونات المنبعثة من الكاثود عند شدة معينة طرديا مع شدة الاشعاع هذه الساقطة عليه. وعندما يزداد فرق الجهد المسلط بين قطبي الانبوب الضوئي سوف يتزايد عدد الالكترونات المنبعثة 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 تتجمع فيها جميع الالكترونات الانبعاث الضوئي بكفاءة مقدارها 100%. وبناءاً على ذلك اذا ما أريد للانبوب الضوئي ان يصبح تياره معتمداً على شدة الاشباع يجب ان يشغل فوق فرق جهد الاشباع. ان معظم الانابيب الضوئية تعمل عادة عند فرق جهود حوالي (90V) كما اسلفنا.

## (2) الانابيب المضاعفة الضوئية The Photomultiplier Tubes:

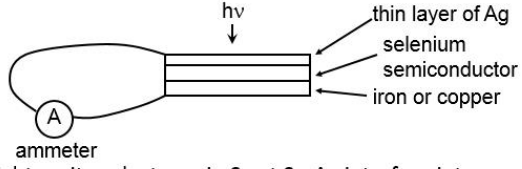
تتنسب هذه الأنابيب إلى الانابيب الضوئية التي تم وصفها سابقاً (نفس العمل) حيث يعتمد على ظاهرة انبعاث الالكترونات تحت تأثير الاشباع الساقط عليها لكنها تتميز بمضاعفتها للتيار الناتج وشدة حساسيتها ويتم تضخيم التيار فيه بالاستفادة من ظاهرة الانبعاث الالكتروني الثانوي Secondary Emission حيث يمكن تعجيل الالكترونات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

تعرف كل صفيحة من صفائح بعث الالكترونات في المضاعف الضوئي بأسم الدينود 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 الـ واطئة. وكما في الشكل ادناه.



### (3) الخلية الضوئية الفولتائية (خلية الطبقة الحازة) :Photovoltaic cell

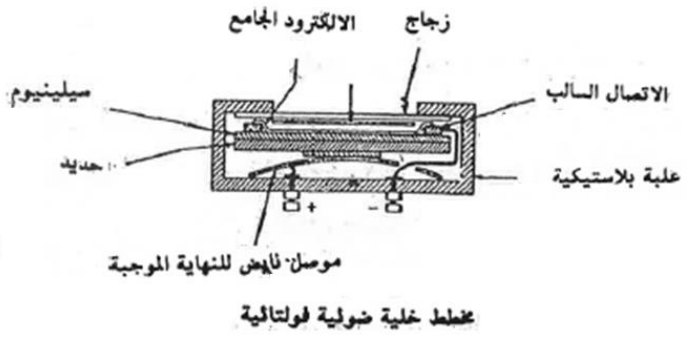
Photovoltaic Cell



Light excites electrons in Se at Se-Ag interface into "conduction band" and to metal conductor → current

Good only for high light levels

Subject to fatigue effects



عندما تسقط الاشعة على الطبقة شبه الموصله فسوف تعمل على كسر الاواصر التكافؤية للطبقة ويؤدي ذلك الى تكوين الالكترونات وفراغاتها (الثقوب). وتتجه الالكترونات وتتركز عند طبقة الفضة - السليينيوم وتتجه الثقوب نحو القاعدة التي يستند عليها شبه الموصل. تسرى الالكترونات المتحررة خلال الدائرة الخارجية ويكون لها تأثير متبادل مع الثقوب، وبذا يتم الحصول على تيار كهربائي يتناسب مع عدد الفوتونات التي تصطدم بسطح شبه الموصل. وتتراوح قيمة التيارات الناتجة عادة بين 10 و 100 مايكروأمبير ويمكن قياسها بواسطة كلفانوميتر او مايكروميتر. ومن الجدير بالذكر ان تسمية هذا النوع من الخلايا بخلايا الطبقة الحازة احيانا، لتكون حاجزا على ما يبدو بين السليينيوم والحديد يمنع سريان الالكترونات الى الحديد.

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

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

وتكون متنوعة تبعا الى طاقة اشعاع منطقة ماتحت الحمراء.

### (1) المكشافات المستخدمة في منطقة ماتحت الحمراء القريبة Near Infrared Detectors:

(أ) مكشافات المرئية وما فوق البنفسجية:

ويمكن استخدامها في أجهزة ماتحت الحمراء عند الأطوال الموجية القصيرة ( $0.75 - 1.20 \mu m$ ).

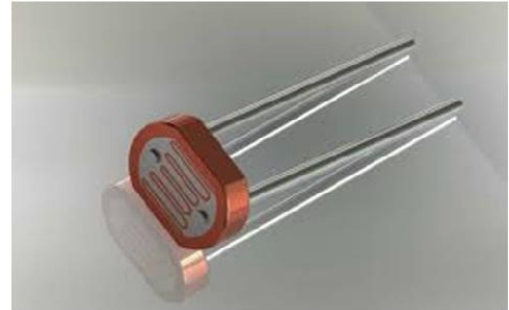
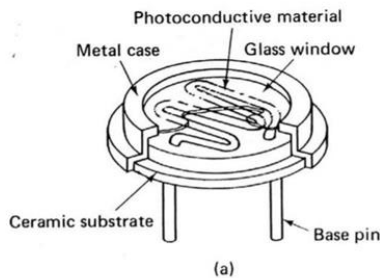
### (ب) خلايا الموصلات الضوئية Photo-Conductor Cells:

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

( $0.75 - 4.5 \mu m$ ). أن المادة الحساسة في هذه الخلايا هي بلورات مواد شبه موصلة مثل (كبريتيد أو سلينايد الفلزات امثال الرصاص Pb , الكاديوم Cd , الكاليوم Ga , الانديوم In او عنصر جرمانيوم Ge الحاوي على نسبة من الشوائب) فعند امتصاص الفوتونات للأشعة ما تحت الحمراء القريبة يؤدي إلى انتقال الالكترونات التكافؤ في شبه الموصل إلى حزم موصلة حيث تنخفض المقاومة الكهربائية تتبعها زيادة في قيمة التيار الكهربائي عند فرق جهد قليل. ويمكن متابعة التغير في التوصيل بواسطة قنطرة وتسيئون مثلا.

وهناك مكشافات جديدة لهذه الخلايا ملائمة للعمل لغاية الطول الموجي (120) وذلك بأستخدام مواد شبه موصلة محضرة من معالجة (تغميس وعجن) الجرمانيوم بالنحاس او الزئبق ومبردة بسائل الهليوم. لاحظ الشكل ادناه

## Photoconductive Light Detectors



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

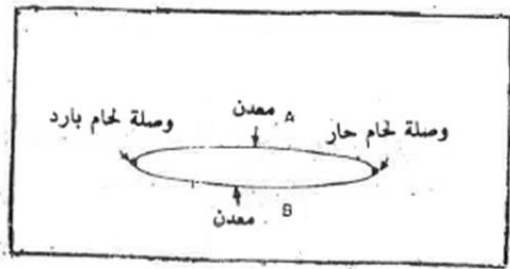
### (2) المكشافات المستخدمة في منطقة ماتحت الحمراء الوسطية والبعيدة

#### Mid and Far Infrared Detectors:

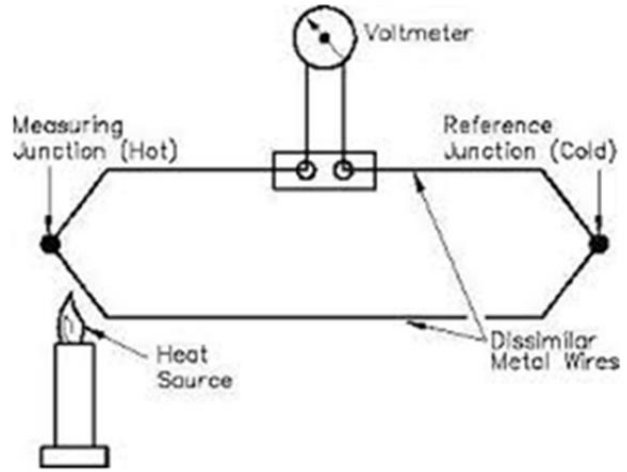
أن طاقة الفوتونات في منطقة ما تحت الحمراء الوسطية والبعيدة غير كافية لبعث الالكترونات من سطوح المواد شبه الموصلة لذلك يتطلب تحويل طاقة الفوتونات الممتصة إلى طاقة حرارية تغير بدورها بعض الخواص الفيزيائية للمكشاف كي يتحسس الأطوال الموجية بين ( $2.5 - 1000 \mu m$ ).

### أ) مكشاف المزدوج الحراري Thermocouple detector:

يعتمد هذا المكشاف في عمله على ظاهرة بلتير (Peltier effect) والتي تعني تولد جهد نتيجة اتصال معدنين مختلفين عندما يكونان في درجتي حرارة مختلفة. حيث يصنع من لحيم سلكين دقيقين مع بعضهما عند نهايتهما. والسلكان (A and B) مصنوعين من معدنيين مختلفين بدرجة كبيرة في قوتهم الكهروحرارية فإذا أصبحت إحدى وصلتي اللحام Welded Junction أكثر سخونة (تسمى بوصلة اللحام الحارة Hot Junction) من الأخرى (تسمى بالوصلة الباردة Cold Junction) فسينشأ فرق 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 مهده Preamplifier ذي استجابة جيدة للترددات الواطئة. ويستطيع هذا المكشاف ان يستجيب الى الفرق الحراري  $10^{-6} C^0$ , وكما ان زمن استجابته يقرب من 40 ملي ثانية. لاحظ الشكل ادناه.



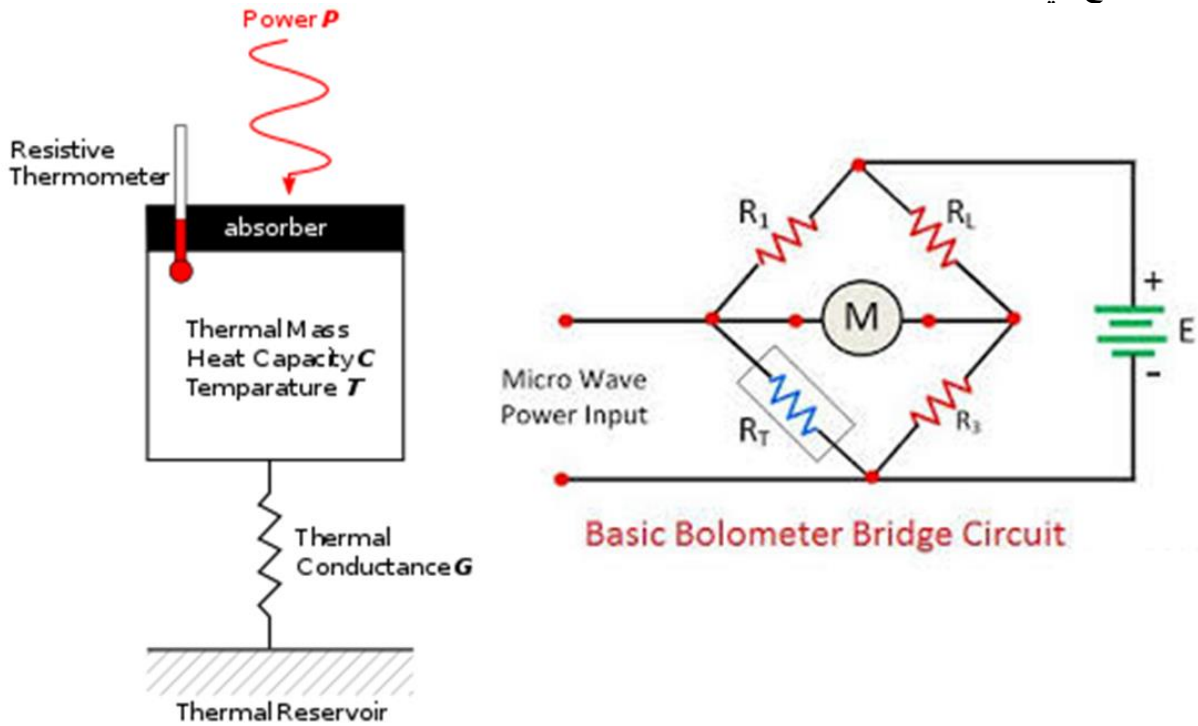
مزدوج حراري





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

أن هذا المكشاف عبارة عن محرار مقاومة صغير جداً وحساس إلى الاشعاعات الحرارية الضعيفة ويستند في عمله على تغير المقاومة كدالة لدرجة الحرارة حيث يتألف من محرار مقاومة وسلك صغير من مادة موصلة مثل (البلاتين او النيكل المسودين) يتحسس الحرارة بواسطته. فعند سقوط الأشعة سوف ترتفع درجة الحرارة (0.4 % لكل درجة مئوية) وتقاس مقاومة البولوميتر بواسطة إحدى الدوائر الكهربائية المعروفة في هذا المجال (مثلا قنطرة وتسيئون). ويمكن ان يستبدل سلك البلاتين بالثرمستور Thermistor وذلك لان الثرمستور يمتلك معامل حراري سالباً عالياً حيث تبلغ قيمة التغير في المقاومة 5.0% لكل درجة مئوية. يصنع الثرمستور من منصهر مزيج عدد , ويتميز مكشاف الثرمستور بأنخفاض مقاومته مع ازدياد درجة الحرارة (على عكس من استخدام البلاتين). مايعاب في هذا المكشاف هو طول زمن الاستجابة Response Time مما يحدد من استخدامها على نطاق واسع في اجهزة ماتحت الحمراء. لاحظ الشكل ادناه.



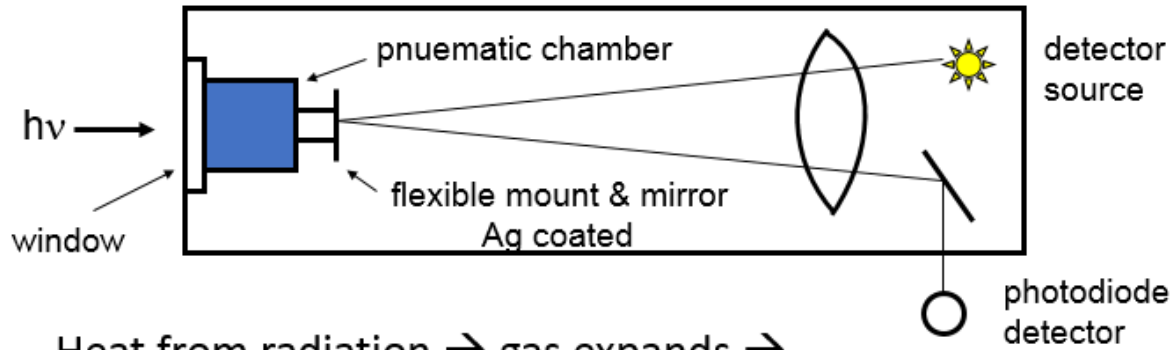
- Bolometer (thermistor) – resistance is a function of temperature.
- Different kinds → Ni or Pt metal or oxides like NiO, CoO or MnO.
- Many have black coating on side toward source and a heat shield around them.
- Typically connected to a bridge circuit.
- Johnson noise is important.
- Requires stable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

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

أن هذا المكشاف عبارة عن محرار غازي يركز في عمله على ازدياد ضغط الغاز المحصور داخل المكشاف نتيجة إرتفاع درجة الحرارة بتأثير الاشعاع الساقط عليه حيث تتحول الزيادة في ضغط الغاز إلى إشارة كهربائية يتم تسجيلها. ويمتاز هذا المكشاف بأن له زمن استجابة من 3-30 ملي ثانية. يتألف هذا المكشاف من اسطوانة معدنية صغيرة مملوءة بغاز غير ماص للاشعاع (مثل غاز الزينون) ومختومة بصفيحة معدنية مسودة مساحتها ( $2 \text{ mm}^2$ ) في احدى نهاياتها ومن النهاية الاخرى بحجاب مرن مطلي بالفضة من الخارج يعمل عمل مرآة ومسلط عليه مصدر ضوئي هو جزء من نظام بصري لانبوب ضوئي مفرغ. لاحظ الشكل ادناه.

عند مرور اشعة ماتحت الحمراء الى داخل الخلية خلال شباك يسمح بمرورها فانها تمتص من قبل الصفيحة المعدنية المسودة مسببة ارتفاع بدرجة حرارتها ينتقل الى الغاز المحصور فيزيد من ضغطه وبالتالي يغير من وضعية الحجاب الفضي المرن ويشوّهه. وتتم متابعة التشوه عن طريق مصدر ضوئي، حيث تنجّه الاشعة الى الانبوب الضوئي المفرغ. ان حركة الحجاب معتمدة على ضغط الغاز تحرك حزمة الضوء خلال السطح الحساس للانبوب الضوئي وهذا يقود الى تغير التيار الناتج.

### Golay Pneumatic Detector (best performance characteristics)



Heat from radiation → gas expands →

mirror position changes → amount of light reflected to photodiode changes

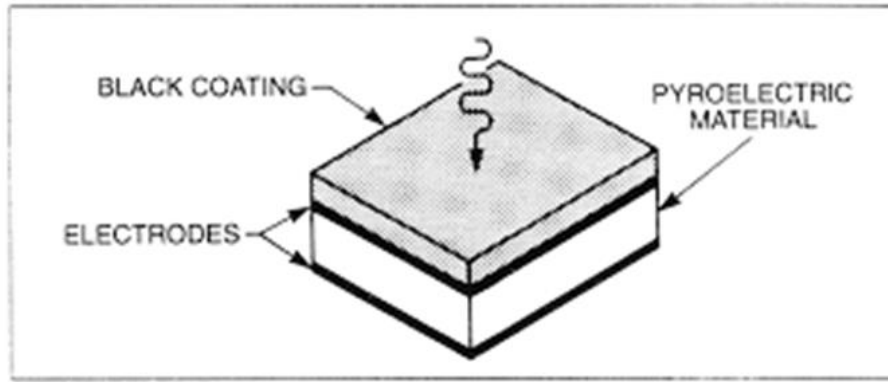
Best sensitivity

Response time ~4 msec → 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 الكالسيوم أو تيتانات الباريوم) عزم ثنائي القطب حساس للحرارة. حيث يتم وضع البلورات بين صفيحتين فلزيتين متوازيتين أحدهما تسمح بمرور اشعاع ما تحت الحمراء، وتكمن ميكانيكية عمل هذا المكشاف في تحويل طاقة الاشعاع الى طاقة حرارية تغير بدورها من المسافات للشبكة البلورية للبلورات يقود الى تغير تلقائي في الاستقطاب الكهربائي للبلورة. 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.



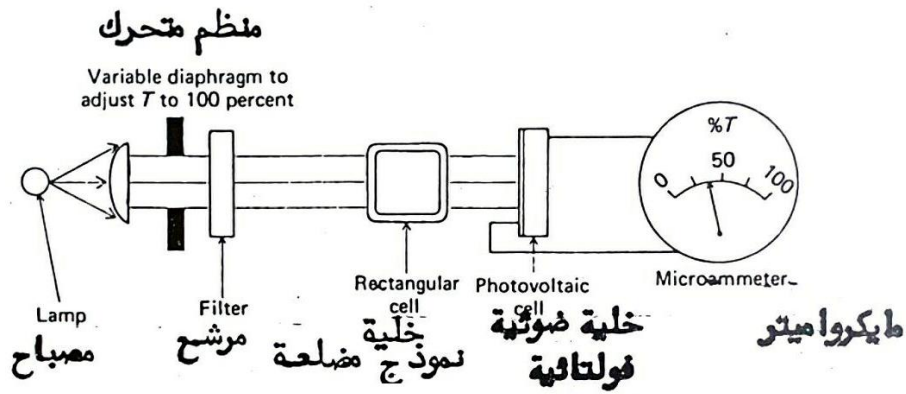
Schematic of a pyroelectric detector.

### خامساً: 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 أو نسبة مئوية للنفاذية %T. وقد يكون المسجل على شكل مقاييس ضوئية تعطي ارقام بأشارات ومبضية Digital Display أو على شكل مسجل خطي اوتوماتيكي Pen Recorder أو كمتر وحديثاً يتم ربط الأجهزة بحاسبات رقمية.

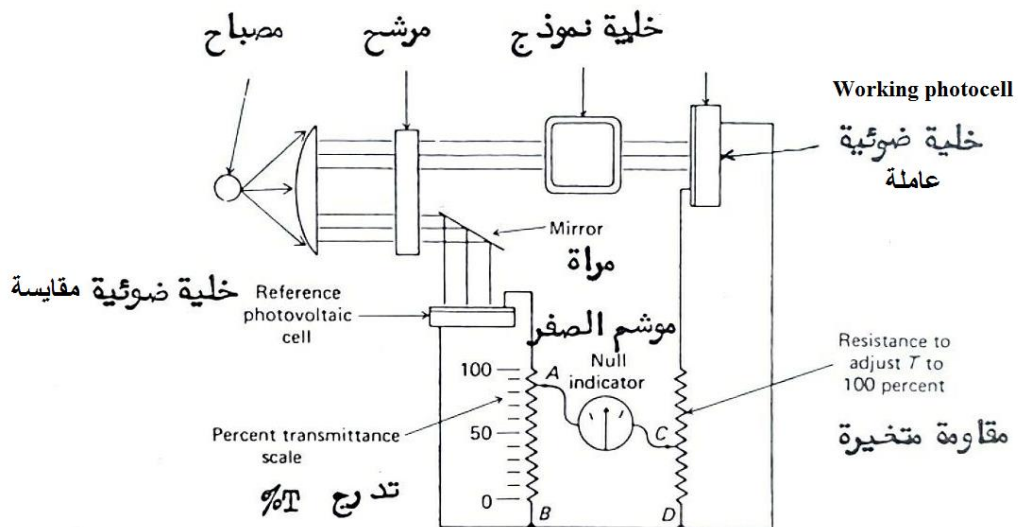
- نماذج عن رسم اجهزة الفصل الرابع:  
اولا: اجهزة القياس اللونية: هنالك نوعان من هذه الاجهزة

1. أجهزة القياس اللوني أحادية الحزمة (Single-Beam Colorimeter (photometers):  
يسمى بالحزمة المنفردة لأن عملية القياس تتم مرة لخلية النموذج ومرة أخرى لخلية المذيب. تعاني هذه الاجهزة تغير في قرائتها بتغير شدة مصدر الاشعاع التي تتغير بتغيير 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. أجهزة القياس اللوني ذوات الحزمة المزدوجة (Double-Beam Colorimeter (photometers):  
لا يولد أي خطأ لأن الاشعاع يمر بالخليتين (خلية النموذج وخلية المذيب) بنفس الوقت.



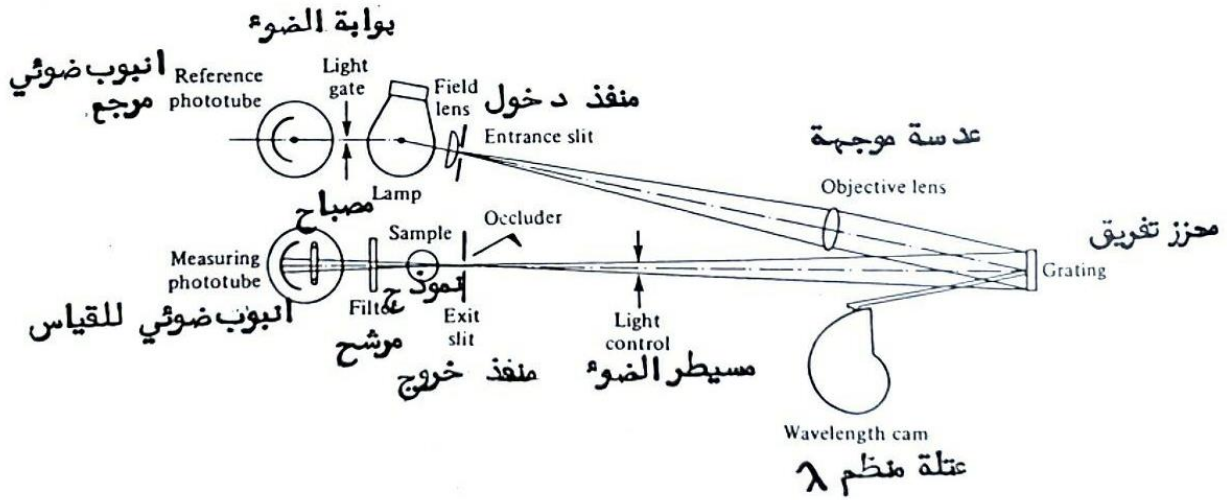
مخطط جهاز كلت سمرن ثنائي الحزمة

ثانيا: أجهزة القياس الطيفي Spectrophotometers:

1. أجهزة القياس الطيفي للمنطقة المرئية والمنطقة مافوق البنفسجية ذات الحزمة المنفردة

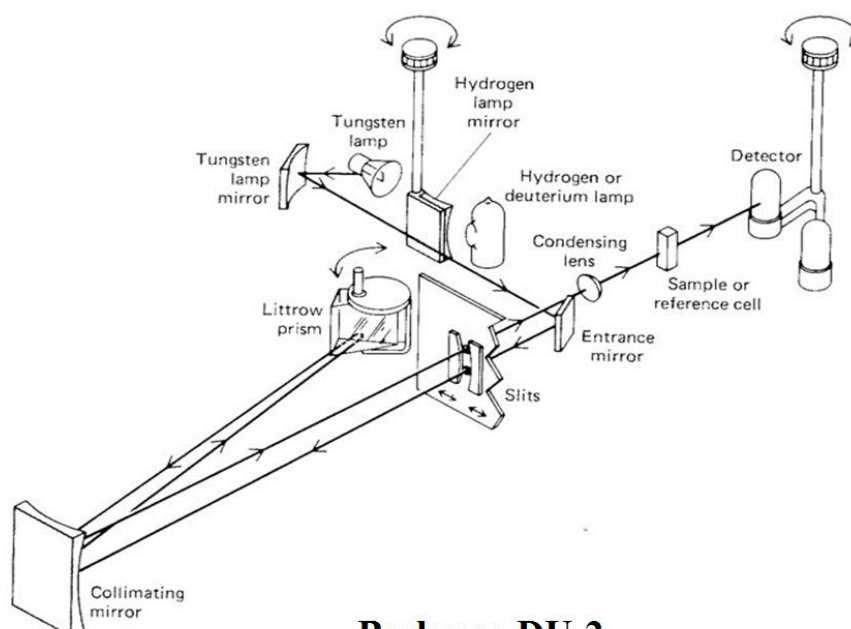
### Single-Beam Visible and Ultraviolet Spectrophotometers:

(أ) مطياف بوشولمب (Bausch & Lomb-Spectronic 20) الذي يصلح للعمل في المنطقة المرئية ويعمل هذا الجهاز ضمن مدى الأطوال الموجية (340 – 650 nm) عندما يكون المكشاف هو الأزرق الحساس (Blue sensitive phototube). وعند استبدال المكشاف بأخر أكثر ملائمة لهذه المنطقة كلانبوب الضوئي الأحمر الأمر الحساس (Red sensitive phototube) يمكن استخدامه لغاية (900 nm). أما وجود الأنبوب الضوئي المرجع خلف مصدر الأشعاع (مصباح تنكستن Tungsten Lamp) كما في الشكل ادناه فعمله كمرجع لمتابعة وتصحيح التقلبات الحاصلة في شدة مصدر الأشعاع.



مخطط جهاز بوشولمب - 20

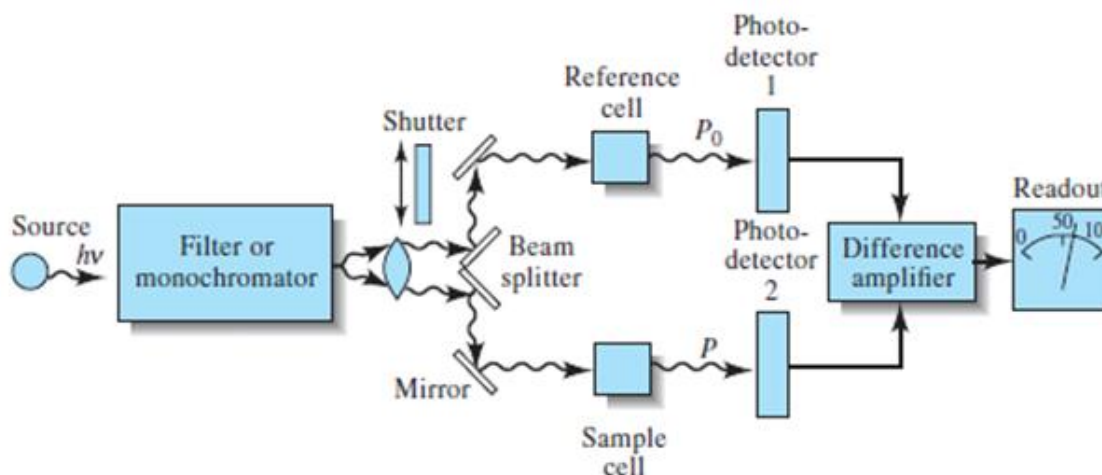
ب) مطياف بكمان دي يو-2 (Beckman DU-2): ويستخدم في المنطقة المرئية وما فوق البنفسجية ضمن مدى الأطوال الموجية (190 - 1000 nm). حيث يحتوي على مصدري اشعاع احدهما مصباح الديتريوم (او الهيدروجين) ملائم للمنطقة ما فوق البنفسجية وثانيهما مصباح التنكستن للمنطقة المرئية مما يتبعه وجود مكشافين يمكن التحكم في استخدام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



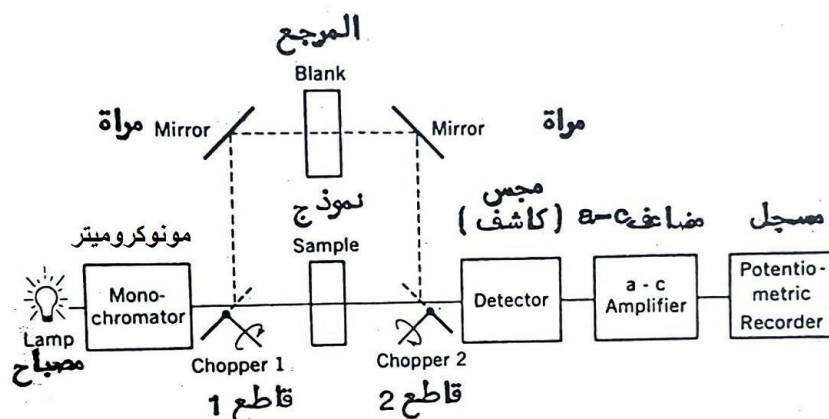
**Beckman DU-2**

2. أجهزة القياس الطيفي ذات الحزمة المزدوجة للمنطقة المرئية - وما فوق البنفسجية

## Double-Beam Visible - Ultraviolet Spectrophotometers:



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



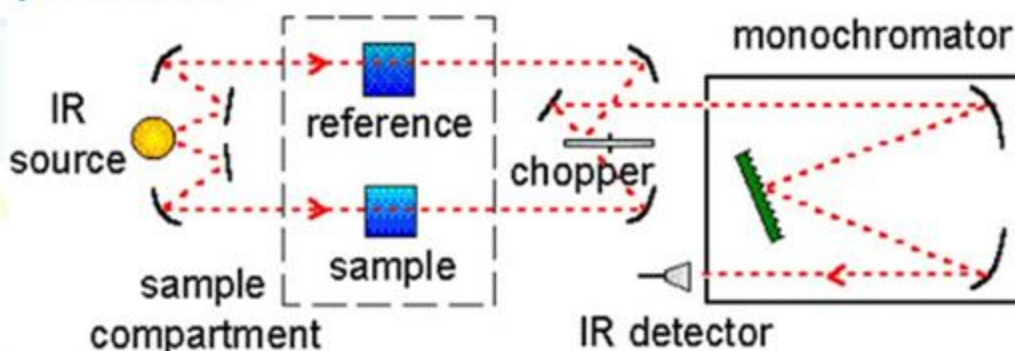
مطياف ثنائي الحزمة يستخدم فيه القاطع

3. أجهزة القياس الطيفي ذات الحزمة المزدوجة لمنطقة ماتحت الحمراء

### Double-Beam Infrared Spectrophotometers

#### Infrared Instruments

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



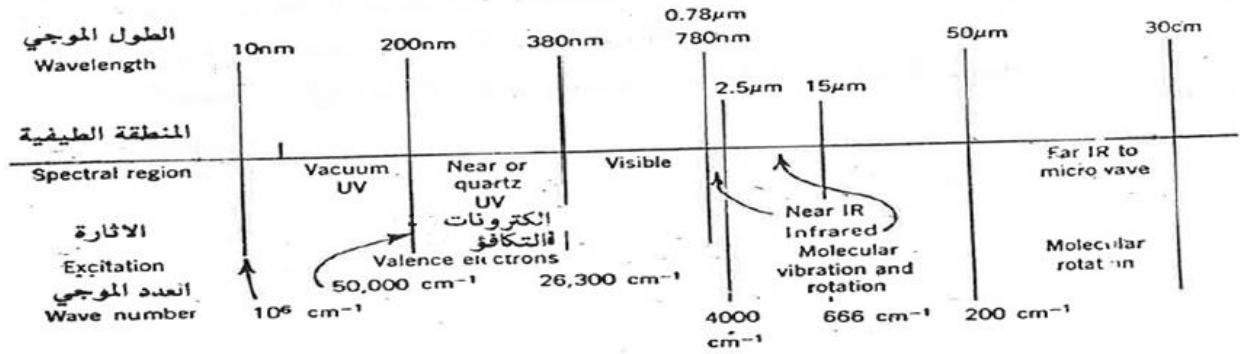
• Sample compartments **before the monochromator** (opposite for UV-vis) to diminish stray/scattered light problems. Possible because IR radiation does not tend to photodecompose compounds, unlike the UV/Vis

- من الجدير بالذكر ان جميع اجهزة ماتحت الحمراء هي من نوع الحزمة المزدوجة , اذا انه بهذا التصميم يمكن التغلب على الازعاج الناتجة عن التغير في شدة مصدر الاشعاع مع مرور الزمن بسبب طاقته الواطئة ومايتبعه من خطأ في قياس قيمة النفاذية T.
- س/ لماذا توضع خلايا الامتصاص أو النموذج في منطقة ما تحت الحمراء قبل موحد اللون؟
- ج/ وذلك لأن موحد اللون في مطياف 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 والتألق 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 منطقتي مافوق البنفسجية والمرئية.

يبين الشكل (1-5) وجود منطقتين متميزتين لفوق البنفسجية (أ) مافوق البنفسجية القريبة او مسمى بمنطقة الكوارتز (380 الى 200nm) و(ب) مافوق البنفسجية البعيدة (200 الى 100nm) وتسمى احيانا بمنطقة فراغ مافوق

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

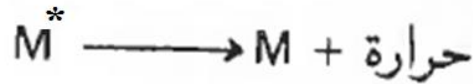


يعتمد امتصاص الطاقة الاشعاعية في منطقتي مافوق البنفسجية والمرئية من قبل فصائل المواد العضوية واللاعضوية على عدد وترتيب الالكترونات الموجودة فيها (جزيئات او ايونات)، حيث يحصل ما يمكن تسميته بالامتصاص الانتخابي (Selective Absorption) ينتج عنه انتقال الكتروني من مستويات الهمود الى مستويات الاثارة. وبالرغم 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 ماتذكرونا وجود مركبات تتكون جزيئاتها من فصائل عضوية ولاعضوية.

يلاحظ ثلاثة انواع من الانتقالات الالكترونية:



(1) انتقالات الكترونات  $\sigma$  و  $\pi$  و  $n$



(2) انتقالات الكترونات  $d$  و  $f$

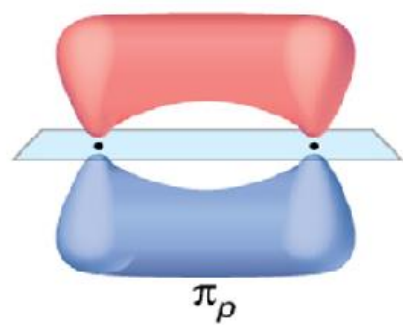
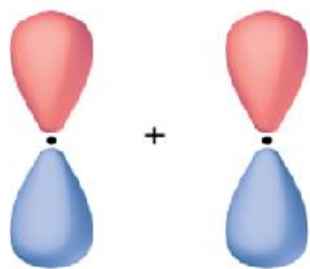
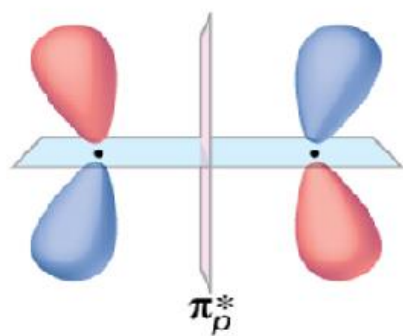
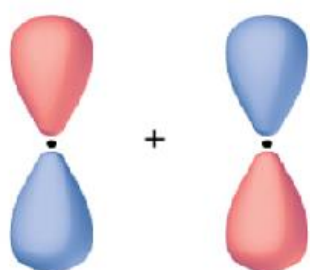
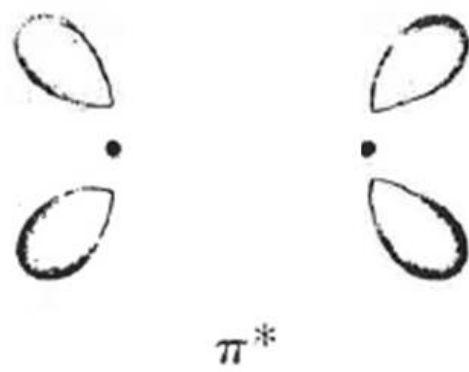
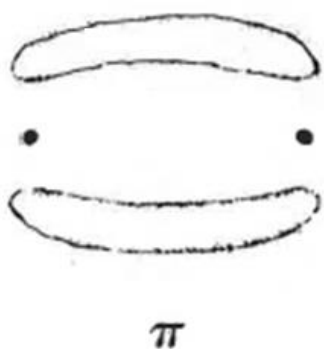
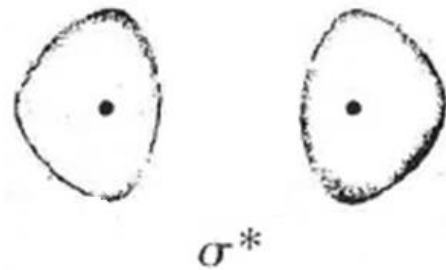
(3) انتقال الشحنة في المعقدات.

(1.2.5) الفصائل الحاوية على الكترونات  $\sigma$  و  $\pi$  و  $n$

يمثل هذا النوع كل الجزيئات والايونات العضوية، وكذلك العديد من الايونات السالبة اللاعضوية. ان الالكترونات المعنية بالامتصاص هي:

(أ) الالكترونات التي تكون اواصر من نوع سكما،  $\sigma$  ، (Sigma) والتي تكون اواصر من نوع پاي،  $\pi$  ، (Pi). وتكون آصرة،  $\sigma$  ، التساهمية بين ذرتين نتيجة لتلاحم اوربتالاتها «رأساً برأس» بشكل يقلل من شدة التنافر بين نواتيها. ويتميز اوربتال التآصر (Bonding) الجزيئي  $\sigma$  الناتج بتناظره حول المحور الذي يربط بين الذرتين، كما انه يمثل حالة الهمود الجزيئية، الا ان اشارة الجزيئة تنزل الاوربتال الجزيئي،  $\sigma$  ، الى اوربتال ذي طاقة عالية يعرف بالاوربتال تقيض (مضاد) التآصر (Antibonding) ويرمز له بـ،  $\sigma^*$  ، (Sigma star).

اما آصرة،  $\pi$  ، فتتكون من تلاحم متوازي لاوربتالين من نوع (P) من كل ذرة اعلى واسفل احداثي تآصرها، وبذلك تتكشف الشحنة الالكترونية على هيئة مستويين متوازيين اعلى واسفل الاحداثي. وفي حالة اشارة هذه الاصرة الى الاوربتال تقيض التآصر ( $\pi^*$ ) ذي الطاقة الاعلى تتوزع الشحنة حول نواتي الذرتين اللتين تكونان الآصرة بشكل عقد (Nodals)، لذلك وتبعاً لنظرية الاوربتال الجزيئي فان كل اوربتال  $\sigma$  يجب ان يزامله مقدار تقيض للتآصر هو،  $\sigma^*$  ، وكل اوربتال،  $\pi$  ، يجب ان يزامله اوربتال تقيض للتآصر هو،  $\pi^*$  ، ويوضح الشكل (3.5) تصوراً لما يمكن ان تكون عليه اوربتالات جويئية تآصرية واخرى تقيضة للتآصر، علماً ان النقاط في المراكز تشير الى المراكز النووية للذرات.

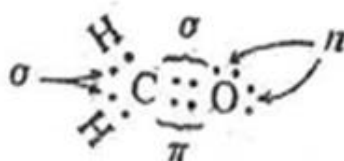


الشكل (3-5) يوضح الاوربتالات الجزيئية التآصلية ونقيضة التآصل

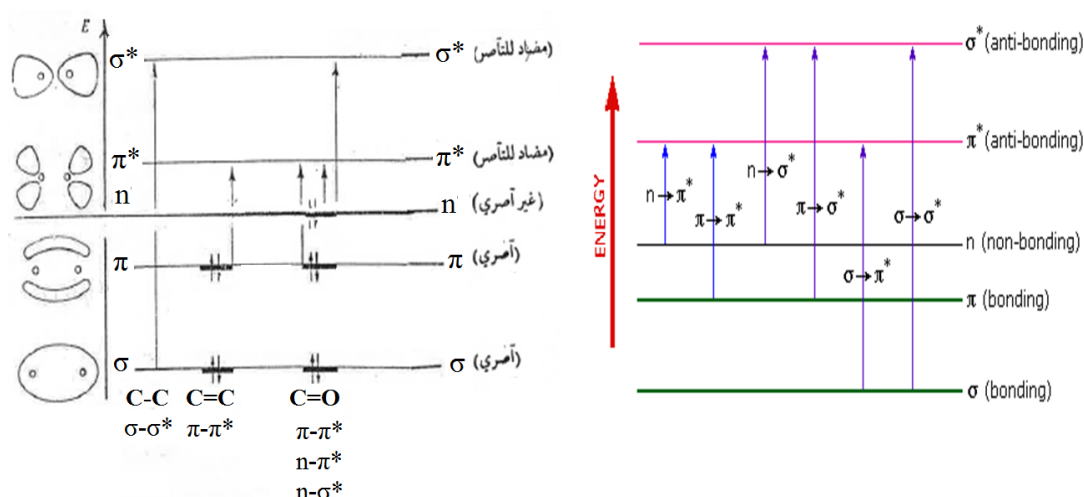
## (ب) الالكترونات اللاآاصرةفة (Non bonding)

المقصود بها الكترونات التكافؤ التي لاآشارك في التآصر الكفمفائي في الآزفةة وفرمز لها بـ (n). ففي الآزفئات العصفوة آوءء الكترونات n في الاوربتالات الذرفة الآارآفة للذرات مثل النروآف؁ الاوكسآف؁ الكبرف؁ الهالوففئات؁ الفسفور..آ.آ.

ان آزفةة الفورمالدهافء HCHO التي فمكن آمففها على النحو اءناه مسال واضآ للمركبات العصفوة البسفطة التي آآآوف على الكترونات  $\sigma$  و  $\pi$  و n. وآآآلف طاقا اوربتالات التآصر الآزفةة المذكورة ففما بففها آآآلافا واضآ؁ ولهذا



فانها آآآلف في الطاقة المآآصة اللازمة لنقلها (آآآرها) الى اوربتالات فقفض التآصر. وفمكن آمفف هذا الآآآلاف بالاستعانة بالشكل (4.5) الذي ففآضمن مآططا لمستوفات الطاقة النسبفة للاوربتالات في المركبات العصفوة وآآآالات انآقالها التي هي  $\sigma^*$  و  $\pi^*$  و  $n^*$  و  $\pi^*$  و  $\pi^*$ .



الشكل (4.5) : مخطط مستويات الطاقة النسبية للأوربتالات الجزيئية الإلكترونية

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

وتتضمن إثارة الكترون  $\sigma$  المتأصر في الجزيئة الى الاوربتال مضاد التأصر  $\sigma^*$  عند امتصاص الاشعاع المطلوب، وعندئذ توصف الجزيئة بانها في حالة اثارة من نوع  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ . من ملاحظة الشكل (4.5) يتضح ان الطاقة اللازمة لهذا الانتقال كبيرة جدا نسبة الى الانتقالات الاخرى، ولاتوفرها اشعة مافوق البنفسجية الاعتيادية (القريبة)، بل تحتاج الى طاقة اشعاع منطقة مافوق البنفسجية المفرغة. وكمثال على المركبات التي تعاني انتقال  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  هي الهيدروكربونات المشبعة التي

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

مما تقدم يتضح ان الامتصاصات الناتجة عن انتقالات  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  لن تلاحظ مطلقا في منطقة مافوق البنفسجية الاعتيادية، ويمكن دراستها فقط في منطقة مافوق البنفسجية المفرغة (البعيدة) تحت ظروف استثنائية.



(2) الانتقال ( $\sigma^* - n$ ) :

يحدث هذا النوع للمركبات العضوية المشبعة التي تحتوي على ذرة أو ذرات ، لها أزواج حرة من الإلكترونات اللاتصارية . يحتاج هذا النوع من الانتقال الى طاقة أقل من الطاقة اللازمة لانتقال  $\sigma^* - \sigma$  . ولهذا يمكن أن يتم بامتصاص الأشعة التي تتراوح أطوالها الموجية بين 150-250 nm . ان الاختلاف في الطول الموجي اللازم لحصول هذا الانتقال ( الاثارة ) ناتج عن الاختلاف في نوع الاصرة التي ترتبط بها الذرة التي تحتوي على زوج الإلكترونات الحر ( n ) ، ودرجة أقل على شكل الجزيئة . ويظهر الجدول ( 1-5 ) الطول الموجي ( nm ) الذي يحدث عنده الانتقال  $\sigma^* - n$  لبعض المركبات العضوية مع مركبات الماء للمقارنة .

المركب	nm	المركب	nm
H <sub>2</sub> O	167	CH <sub>3</sub> .NH <sub>2</sub>	215
CH <sub>3</sub> Cl	173	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	227
CH <sub>3</sub> OH	185	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	229
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	184	CH <sub>3</sub> I	258
CCl <sub>4</sub>	173	-	-

جدول ( 1-5 )

طاقة الانتقال  $\sigma^* - n$  لبعض المركبات العضوية

يعود بعض الامتصاص الى الانتقال  $\sigma^* - n$  قرب الطول الموجي 200 nm اذا ما احتوت الجزيئة على ذرات الاوكسجين أو النيتروجين أو الكبريت أو الهالوجين . ويدعى هذا الامتصاص بصورة عامة بأسم امتصاص النهاية .



$$(3) \text{ الانتقال } n \rightarrow \pi^* \text{ و } \pi \rightarrow \pi^* :$$

تعتمد معظم تطبيقات الامتصاص في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية على هذه الانواع من الاثارة بسبب احتياجها لطاقة قليلة مقارنة بما تحتاجه الحالات السابقة .  
ومثل هذه الطاقة تتوفر في المنطقة التي تتراوح أطوالها الموجية بين  $\sim 180-700 \text{ nm}$  . ومن الواضح بأن كلا الانتقالين يتطلبان وجود آصرة من نوع  $\pi$  وتسمى مثل هذه المجموعة المهيئة لثل هذه الاثارة بالكروموفور  $\pi$  .  
Chromophore . وتعرف أية مجموعة مهيئة غير مشبعة ليست في تبادل مع أية مجموعة أخرى بأنها كروموفور اذا ما أظهرت امتصاصا ذا طبيعة مميزة فسي  
ومن أمثلة الكروموفورات ما مدرج في الجدول (2-5) مع الاطوال الموجية وحالته مع المذيب المستخدم .

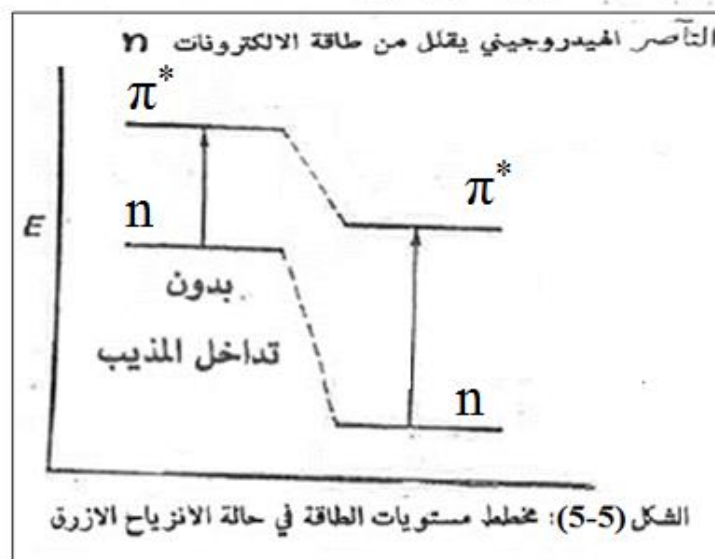
نوع الانتقال	الطول الموجي	المذيب	مثال	الكروموفور
Type of transition	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	Solvent	Example	Chromophore
$\pi \rightarrow \pi^*$	177	n-Heptane	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CH}=\text{CH}_2$	Alkene
$\pi \rightarrow \pi^*$	178	n-Heptane	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	Alkyne
—	196			
—	225			
$n \rightarrow \sigma^*$	186	n-Hexane	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	Carbonyl
$n \rightarrow \pi^*$	280			
$n \rightarrow \sigma^*$	180	n-Hexane	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{H}$	
$n \rightarrow \pi^*$	293			
$n \rightarrow \pi^*$	204	Ethanol	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	Carboxyl
$n \rightarrow \pi^*$	214	Water	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$	Amido
$n \rightarrow \pi^*$	339	Ethanol	$\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$	Azo
$n \rightarrow \pi^*$	280	Isooctane	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	Nitro
—	300	Ethyl ether	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	Nitroso
$n \rightarrow \pi^*$	665			
$n \rightarrow \pi^*$	270	Dioxane	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$	Nitrate

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

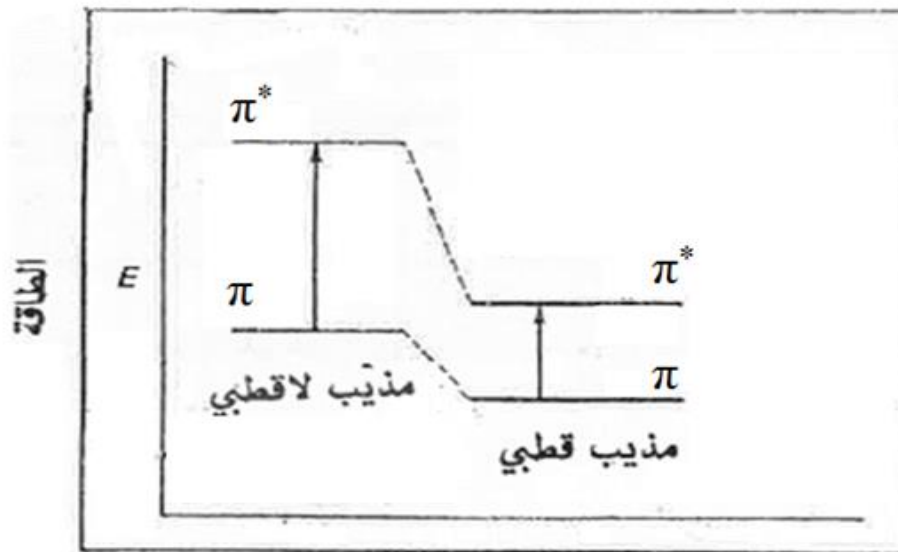
### (أ) تأثير المذيب Solvent Effect

يعمل المذيب القطبي على خفض مستويات طاقة الجزيئة المذابة. وتسبب الزيادة في قطبية المذيب المستخدم في ازاحة الطول الموجي الذي يحدث عنده الامتصاص للسبب  $\pi^* \rightarrow n$  الى طول موجي اقصر. وهذا ما يطلق عليه بالانزياح الازرق (Hypsochromic or Blue Shift)، في حين يحدث العكس عادة، وليس دائما، بالنسبة للانتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$ ، حيث تسبب الزيادة في قطبية المذيب انزياح قمة الامتصاص الى طول موجي اطول وهذا ما يعرف بالانزياح الاخر (Bathochromic or Red Shift) ويمكن تفسير سبب الانزياحين على النحو الآتي:

بالنسبة للانزياح الازرق، فانه من المعروف ان الكترونات  $n$  اللاتأصيرية لها ميل كبير للتأصر الهيدروجيني يفوق تأصر الكترونات اوربتالات  $\pi$ . مع المذيبات القطبية البروتونية، وعليه فان طاقة مستوى  $n$  تنخفض بمقدار 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  $n \rightarrow \pi^*$  بغياب المذيب القطبي هي اقل مما في حالة وجود المذيب القطبي (اي ينحرف الطول الموجي الى الاقصر). يلاحظ هذا الانزياح غالبا عند اذابة المادة في الماء او الكحول ويكون محدود بحدود 30nm او اكثر بقليل:

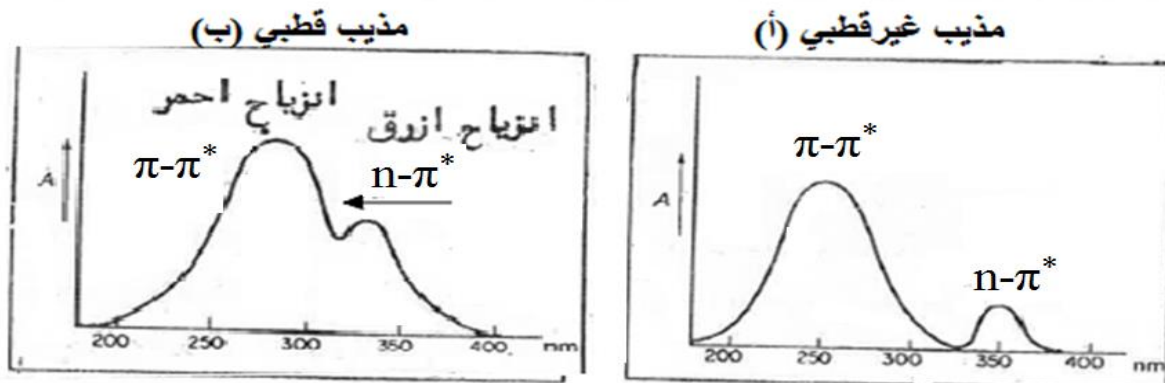


أما في حالة الانزياح الأحمر، تكون الإلكترونات الأوربتال  $\pi^*$  عادة أكثر قطبية من الإلكترونات الأوربتال  $\pi$ ، ولذلك فإن اذابة جزيئة تحوي أوربتالات  $\pi$  في مذيب قطبي (الكحول مثلا) سينتج عنه خفض طاقة مستوى أوربتال  $\pi^*$  بمقدار أكبر من خفض طاقة  $\pi$  كما هو موضح في الشكل (5-6) وعليه يصبح الفرق الطاقي أقل بوجود المذيب القطبي بالمقارنة في حالة غياب (أي يزاح الطول الموجي إلى قيمة أكبر).



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

يمكن للجزيئات التي تحتوي على أوربتالات  $\pi$  والإلكترونات  $n$ ، من أن تظهر الانزياحين الأزرق والأحمر في نفس الوقت عند اذابتها في مذيب قطبي. فالشكل (5-7) يمثل طيف الامتصاص المتوقع لمثل هذه الجزيئة في مذيب لا قطبي (أ) وعند اذابتها في مذيب قطبي (ب).



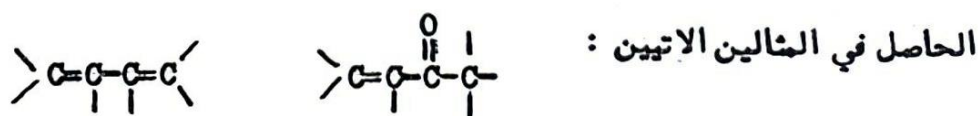
الشكل (5-7) : طيف الامتصاص لجزيئة تحصل فيها انتقالات  $\pi-\pi^*$  و  $n-\pi^*$  (أ) مذابة في مذيب غير قطبي (ب) مذابة في مذيب قطبي



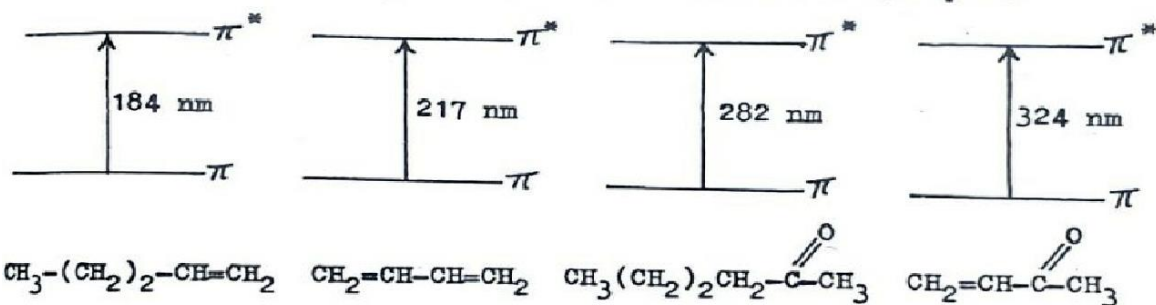
## ( ب ) تأثير وجود مجاميع كروموفورية متبادلة

### Effect of Conjugation of Chromophores

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



وسبب وجود التبادل بسا انتشار شحنة  $\pi$  الالكترونية على طول الجزيئة وذلك تنخفض طاقة الاوربتال نقيض التأصر  $\pi^*$  فيحتاج الامتصاص المسبب لـ  $\pi - \pi^*$  الى طاقة أقل ( طول موجي أطول ) ، والواقع فان وجدت مجموعتان كروموفوريتان (أو أكثر) في جزيئة وكانتا منفصلتين باصرتين بسيطتين (أو أكثر) ففعلها على الطيف فعل جمعي عادة. أما المجاميع الكروموفورية المعزولة فيحصل بينها فعل الكتروني متبادل صغير نسبيا ، ومع ذلك فاذا انفصلت زمرة كروموفوريتان بأصرة بسيطة فقط فان تأثير ذلك كبير على الطيف لان الشحنة الالكترونية  $\pi$  تتوزع على أربعة مراكز ذرية على الأقل . وتعطي مقارنة امتصاص المركبات الاتية مثلا واضحا لهذه الحقيقة :



وعندما تكون المجموعتان الكروموفوريتان متبادلتين ، فان حزمة الامتصاص الحالية الشدة ( انتقالات  $\pi - \pi^*$  ) تتزاح بصورة عامة بحقدار 14 - 45 nm نحو الطول الموجي الاكبر بالنسبة للكروموفور البسيط غير المتبادل . ومعطي الجدول (3-5) أمثلة لمجاميع كروموفورية متبادلة مختلفة .

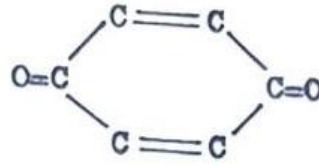
تتزاح كذلك الحزمة المنخفضة الشدة ( الانتقال  $n - \pi^*$  ) لبعض المجاميع الكروموفورية بحقدار 30 nm نحو الطول الموجي الاكبر ، وحيانا لا يمكن ملاحظة هذه الحزمة لانها قد تخفي بقمة ذات أطول كبير .

الكروموفور	الشال	$\lambda_{\max}^{\text{nm}}$	$\epsilon_{\max}$	الذيب
<chem>C=C-C=C</chem>	البيوتادين	217	20900	الهكسان
<chem>C=C-C=C</chem>	فنيل الاسيتلين	219	7600	الهكسان
<chem>C=C-C=C</chem>	الكروتون الديهايد	318	18000	الايثانول
		320	30	الايثانول
<chem>C=C-COO_2H</chem>	قرون حامض الكروتونيك	206	13500	الايثانول
		242	250	الايثانول
		235	9800	الايثانول
<chem>O=C-C=O</chem>	الفليكون	195	35	الهكسان
		280	3	الهكسان
		463	4	الهكسان
<chem>HO_2C-COO_2H</chem>	حامض الاوكساليك حوالي	185	4000	الماء
		250	63	الماء

جدول (3-5)

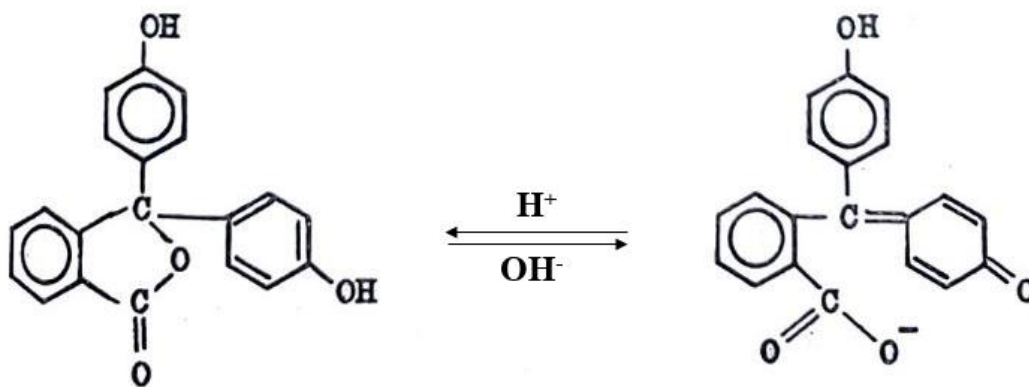
مميزات المجاميع الكروموفورية المتبادلة والبسيطة

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



Benzoquinone

وجزيئة الفينولفتالين مثال - يعكس تركيبى حلقة البنزين وحلقة الكوينون -  
يسبب تأثير امتداد التبادل على ازاحة الطول الموجي نحو الطول الموجي الاطول .  
ففي الوسط الحامض ، حيث لايمتد التبادل خارج الحلقات ( مادة تلك التي تكون  
في تبادل مع مجموعة الكاربونيل ) • يظهر  
الفينولفتالين بطول موجي قصير يقع في منطقة فوق البنفسجية وهو  
عديم اللون colorless . أما في الوسط القاعدى فان احدى حلقاته تتحول  
الى تركيب الكوينون quinone الذي ينتج عنه امتداد التبادل بحيث يشمل  
ذرة الكاربون المركزية والحلقتين الاخيرتين ، أو بتعبير آخر يكون آخر كل الايون  
الصالب ككروموفور حامل للون الوردى في الوسط القاعدى :



جزيئة

ايون صالب


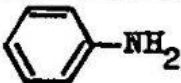
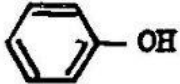
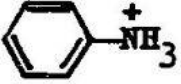
( عديمة اللون في الوسط الحامض )

( وردي في الوسط القاعدى )



الاكسوكروم هو مجموعة مشبعة لا تبتدى من تلقاء نفسها امتصاصا انتقائيا فسي منطقة فوق البنفسجية ( فوق 200 nm ) الا أن وجودها في الجزيئة الى جانب الكروموفور ( مرتبطة أو متأصرة ) يسبب انزياح قمة امتصاص الكروموفور الى الطول الموجي الاطول ، كما يزيد في شدة الامتصاص (Hyperchromic Effect) . واكثر المجاميع الاكسوكرومية شيوعا هي الهيدروكسيل ، والامين ومعض الهالوجينات وجميعها تحتوى على الكترونات لا تأصرة يتسبب انتقالها للحالة المثارة في فعلها :

فوجود  $-OH$  ،  $-NH_2$  ،  $-CH_3$  أو  $-Cl$  في حلقة البنزين يزيح الطول الموجي المسبب لانتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  الى أطوال موجية أطول كما مبين من الأمثلة التالية :

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

يشتد في عمل الاكسوكروم احتوائه على زوج حر من الالكترونات في الاقل . فسي جزيئة الانيلين يسبب وجود مجموعة  $-NH_2$  زيادة في الطول الموجي (26 nm) عما هي عليه في البنزين ، غير ان الامتصاص في حالة ايون الانيلينيوم يكون مشابه لامتصاص البنزين بسبب اشغال زوج الالكترونات الموجودة على  $-NH_2$  بالبروتون في  $-NH_3^+$  .

من الضروري الإشارة الى أن التأثير الذي يسبب نقصا في شدة الامتصاص

والذي يعرف بـ Hypochromic Effect هو على نقيض زيادة شدة

الامتصاص Hyperchromic Effect الذي تمت الإشارة اليه سابقا . ويتضمن

الجدول (5-5) أمثلة لفعل الاوكسوكرومات .

$C_6H_5X$ حيث X =	الحزمة الرئيسية		الحزمة الثانوية	
	$\lambda_{max}$ nm	$\epsilon_{max}$	$\lambda_{max}$ nm	$\epsilon_{max}$
-H	203.5	7 400	254	204
- $\overset{+}{N}H_3$	203	7 500	254	169
-CH <sub>3</sub>	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 <sub>3</sub>	217	6 400	269	1480
-SO <sub>2</sub> NH <sub>3</sub>	217.5	9 700	264.5	740
-CN	224	13 000	271	1000
-CO <sub>2</sub>	224	8 700	268	560
-CO <sub>2</sub> H	230	11 600	273	970
-NH <sub>2</sub>	230	8 600	280	1430
-O <sup>-</sup>	235	9 400	287	2600
-NHCOCH <sub>3</sub>	238	10 500	-	-
-COCH <sub>3</sub>	245.5	9 800	-	-
-CHO	249.5	11 400	-	-
-NO <sub>2</sub>	268.5	7 800	-	-

جدول (5-3)

امتصاص فوق البنفسجية لبعض مركبات البنزين احادية التبادل ( في الماء )

## (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. وتتميز هذه العناصر بأن لها خمسة اربطالات من نوع d مشغولة جزئيا بالاكترونات (3d للسلسلة الاولى و 4d للسلسلة الثانية).

يحدث الامتصاص الانتقالي في المواد اللاعضوية عندما يوجد في الجزيء

مستوى طاقة الكتروني غير مشبع يخلقه ويحميه مستوى الكتروني اخر ثابت يتكون اعتياديا

عن طريق التعاضد مع ذرات أو جزيئات اخرى . لناخذ النحاس مثلا ، لا يوجد ايون

النحاسيك بالشكل الحر في محلوله المائي ويرمز له بالرمز (  $Cu^{++}$  ) لان له ميلا كبيرا

لتكوين اواصر تعاضدية ( Coordinated bonds ) مع اى من الجزيئات أو الايونات

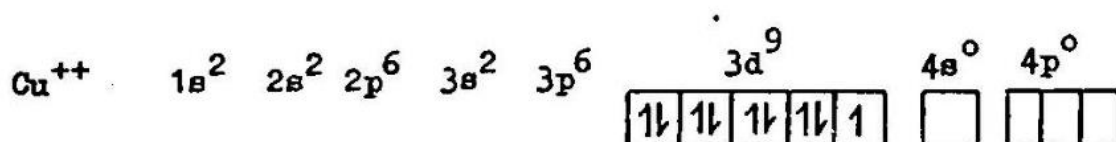
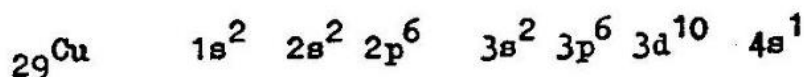
المتواجدة في المحلول ولها أزواج الكترونية غير مشتركة أو وحيدة

Lone pair electrons ( تسلك كقواعد لويس ) وتوجد مثل هذه

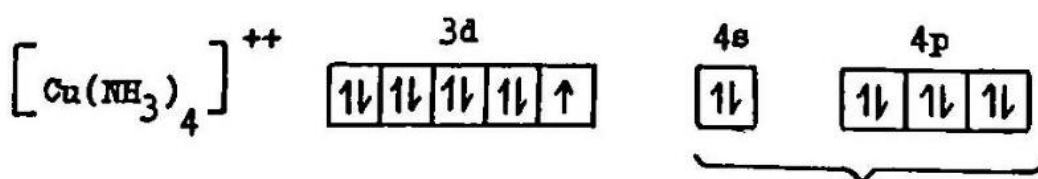
الازواج الالكترونية في كثير من الجزيئات والايونات كالماء ، الامونيا ، السيانيد ،

الهاليدات ، أيون النترو ، الهيدروكسيل ، الهاليدات ، داي أثيل أمين ، وغيرها .

وكمثال على تكوين المركبات التعاضدية يمكن أن يدرس تكوين مركب النحاس الامونياكي ، فالتوزيع الالكتروني لذرة النحاس وأيونها هو التالي :



أما عند تكوين أواصر تعاضدية مع أربع من جزيئات الأمونيا ، فإن ترتيب الإلكترونات في المركب الجديد يكون كالآتي :



منوحة من قبل أربع جزيئات أمونيا

(donated by ligands)

- حيث يتبين ان ايون النحاسيك (II) له اربعة اوربتالات ثانوية شاغرة احدهما (4S) وثلاثة من نوع (4P) لها استعداد لتقبل اربع جزيئات تعاضدية من الامونيا وهذه لها استعداد ايضا لتمنح ايون النحاسيك زوج من الالكترونات من كل جزيئة امونيا ينتج عنه مستوى طاقي خارجي ثابت يحمي في داخله اوربتال (3d) غير مشبع. وما ينطبق على النحاس ينطبق على معظم مركبات اللانثانات والاكثينات والعناصر الانتقالية التي تظهر ملونة لاحتوائها على اوربتالات d و f غير المشبعة.

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

تظهر العديد من المعقدات العضوية واللاعضوية امتصاصا متميزا سببه انتقال الشحنة Charge-Transfer في المعقد، ولكي يظهر المعقد طيف انتقال الشحنة من الضروري أن يكون لاحد مكونات المعقد خاصية هبة الالكترونات، وللمكونات الاخرى خاصية تقبلها. وتتضمن عملية امتصاص الاشعة من قبل المعقد انتقال الالكترونات من المكون الواهب إلى اوربتال المكون المتقبل وعليه فان عملية الاثارة هي بمثابة عملية اكسدة واختزال داخلي وفي هذا تختلف عن الاثارة في الكروموفور العضوي التي تكون فيه اثاره الالكترونون ضمن الاوربتال الجزيئي المتكون من ذرتين أو أكثر. ومن الامثلة الشائعة على معقدات انتقال الشحنة هي معقدات الحديد مع الثايوسيانيات أو الفينولك ومعقد اليوديد لجزيئة اليود.

(3-5) أهم النواحي التقنية: للحصول على طيف امتصاص واضح ومفيد في منطقة مافوق البنفسجية والمرئية يجب مراعاة النواحي التقنية الخاصة كتحضير المحلول أو اختيار المذيب الملائم والمطياف القادر 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 الاشعاع من منطقة الطول الموجي المعنية بالدراسة.
  - 3- تأثيراته المحتملة على الفصائل الماصة للإشعاع معروفة (بسبب قطبيته أو فعاليته).
- عموما أن إذابة عينة في مذيب لا قطبي مثل الهيدروكربونات المشبعة يمكن من الحصول على تراكيب دقيقة في طيف الامتصاص ويقترب الطيف في شكله من طيفالمادة في حالتها الغازية.
- أما إذابة عينة في مذيب قطبي مثل الكحول أو الماء تعمل على إزالة التراكيب الدقيقة في طيف الامتصاص والناجمة من التأثيرات الاهتزازية.

### (4.5) الاستخدامات التحليلية لقياسات الامتصاص في المنطقة مافوق

#### البنفسجية والمرئية:

للقياسات الطيفية ضمن هاتين المنطقتين استخدامات تحليلية في العديد من المجالات، منها الصناعية والزراعية والطبية والصيدلانية على سبيل المثال لا الحصر. يمكن وضع هذه الاستخدامات تحت صنفين اساسيين من صنف التحليل هما:

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

لقد بينا ان المواد التي تمتص اشعاع مافوق البنفسجية والمرئية عادة هي التي لها اوربتالات  $\pi$  (كصنف المركبات الاروماتية او الاوليفينات) او اوربتالات  $\pi^*$  والكترونات  $n$  (كالمركبات الكربونيلية).



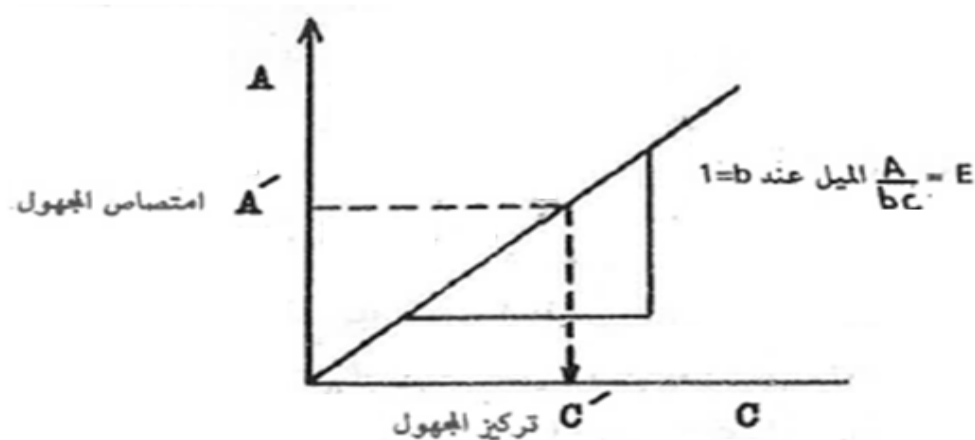
التحليل الكمي: على الرغم من محدودية استخدام الامتصاص في مناطق المرئية وما فوق البنفسجية لأغراض التحليل النوعي إلا أنها إحدى أهم الوسائل لأغراض التحليل الكمي وهذا يعود لعدة أسباب:

- 1- الحساسية العالية إذ يمكن قياس تراكيز تصل إلى ( $10^{-4}$ - $10^{-5}$  M) في الأحوال الاعتيادية. وكما يمكن الوصول إلى مديات ( $10^{-6}$ - $10^{-7}$  M) عند ادخال تطويرات عملية خاصة.
- 2- إمكانية الاستجابة للكثير من الفصائل العضوية واللاعضوية للامتصاص ضمن هاتين المنطقتين. بالإضافة إلى إمكانية 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 أكبر من فصيل ماص للإشعاع في المحلول. وذلك من معرفة الطول الموجي للمركب المعني بالتحليل.
- 3- الدقة الجيدة لهذه الطريقة. حيث أن نسبة الخطأ فيها من (1-3 %) ويمكن تقليل هذه النسبة بالعناية في التحليل.
- 4- السهولة والسرعة في الإداء التحليلي لهذه الأجهزة.

#### • أهم التطبيقات لأغراض التحليل الكمي

1. 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 مجهولة بقياس امتصاصها عند نفس الطول الموجي كما موضح في الشكل أدناه. ويمكن الرجوع إلى تطبيق قانون بير على النظام الواحد وعلى الأنظمة متعددة المكونات في هذا المجال كما أوضحنا ذلك سابقاً في «الفصل الثالث».



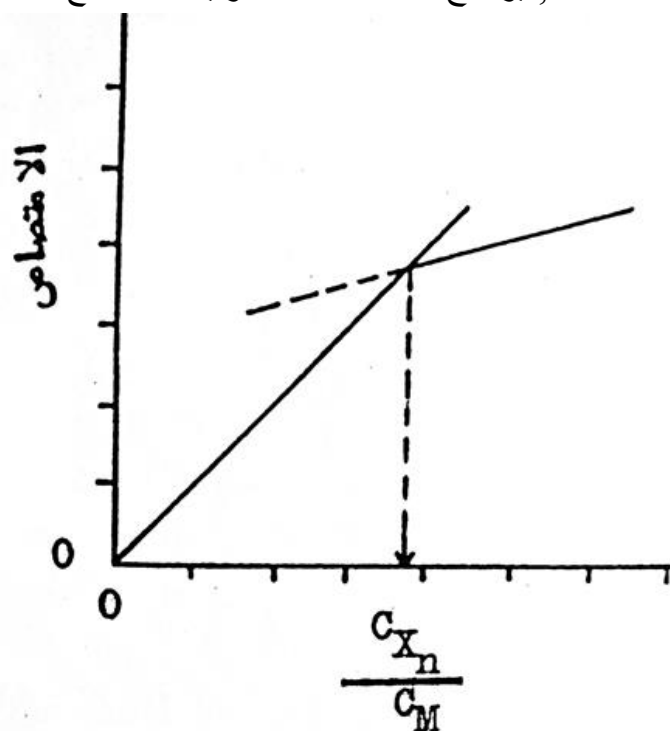
منحنى تدريجي لعلاقة الامتصاص بالتركيز لمكون واحد عند  $\lambda_{max}$



## 2. دراسة الايونات المعقدة طيفياً:

### A. طريقة النسب المولية:

في هذه الطريقة تحضر سلسلة من المحاليل ذات تركيز مولي ثابت بالنسبة لأيون العنصر ( $C_M$ ) وتراكيز مولية متزايدة بالنسبة للأيون المخلبي (ligand) ( $C_{X1}, C_{X2}, C_{X3} \dots C_{Xn}$ ) يتم بعدها قياس الامتصاص ( $A$ ) في الطول الموجي الذي يحصل عنده أعلى امتصاص للأشعاع من قبل المعقد الناتج. ولا يحدث عنده امتصاصاً للأيون المخلبي لوحده أو لأيون العنصر لوحده. ويرسم النسبة المولية للأيون المخلبي إلى تركيز أيون العنصر ( $C_{X1}/C_M, C_{X2}/C_M, C_{X3}/C_M \dots C_{Xn}/C_M$ ) مقابل الامتصاص شرط أن يكون ثابت التكوين للمعقد (constant Formation) محتمل الحصول سيتم الحصول على خطين مستقيمين بميلين مختلفين تمثل نقطة التقاطع لهما النسبة المولية لتكوين المعقد المخلبي وكما موضح بالشكل ادناه، يوضح علاقة النسبة المولية للمعقد مع الامتصاص.



### B. طريقة التغيرات المستمرة:

في هذه الطريقة تحضر محاليل 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 ومحلول الايون المخلبي متساوية. يتم بعدها قياس الامتصاص لكل من المحاليل المحضرة في الطول الموجي الملائم ويصحح بالنسبة الى امتصاص المواد غير المتفاعلة يرسم الامتصاص المصحح مع الكسر الحجمي (Volume fraction) والمساوي الى الكسر المولي (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:

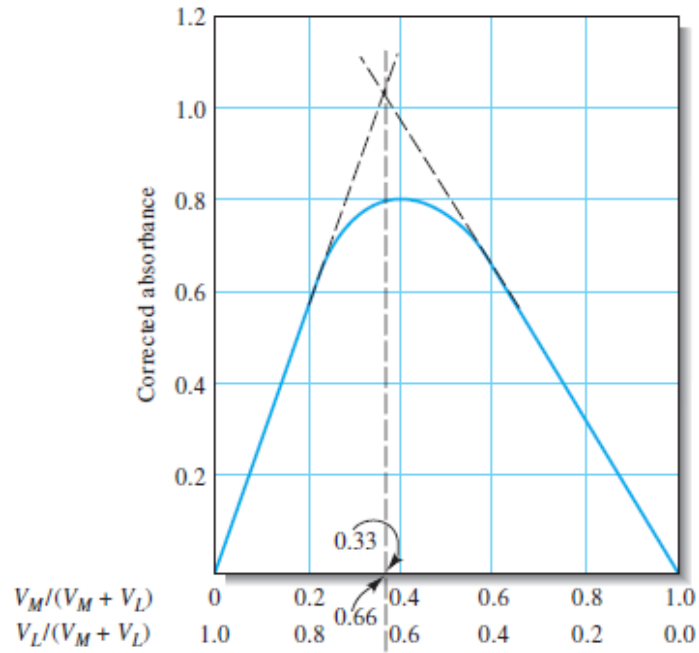
$$V_M / (V_M + V_L) = 0.33$$

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

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

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

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



### 3. تعيين ثوابت التفكك للدلائل :Determination of pka of the Indicators

من المعروف أن الدلائل (Indicators) هي حوامض أو قواعد عضوية ويرمز لها HIn أو HOIn على التوالي. حيث يشير الرمز (In) الى مختصر كلمة دليل. يتفكك الدليل وليكن HIn حسب المعادلة ادناه الاتية:



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

#### (4) التسحيح بالقياسات الضوئية Photometric Titration

يمكن استغلال التغير في امتصاص محلول لتتبع التغير في تركيز أحد مكونات هذا المحلول عند ما يكون المكون ماصا للشعاع ، وذلك عن طريق التسحيح . ويتناسب الامتصاص طرديا مع تركيز المكون الماص للشعاع وبالتالي يعني الحصول على خطين مستقيمين يتقاطعان في نقطة تمثل نقطة انتهاء التفاعل (End point) . عند رسم العلاقة بين حجم المادة المضافة ( Titrant المسححة ) مع الامتصاص ( Absorbance ) اذا كانت المادة المضافة ، أو المادة المتفاعلة (Reactant) ، أو ناتج التفاعل (Product) ماصة للشعاع فإن الاشكال البيانية للتسحيح تكون مشابهة لنتائج التسحيحات التوصيلية أو الامهيرية . أما التفاعلات التسحيحية غير المكتملة تماما فان تقاطع امتداد الخطوط المستقيمة في الشكل البياني لها سوف يشير الى نقطة انتهاء التفاعل .

يتم اختيار الطول الموجي الذي تجرى عنده عملية التسحيح امتثالا الى عاملين : أولهما اعتماد مداخلات امتصاص المكونات (Components) الأخرى التي قد تكون موجودة في المحلول ، وثانيهما تغير واضح لقيم ( $\epsilon$ ) ضمن حدود نقطة انتهاء التفاعل . ان ما يميز هذا النوع من التسحيحات هو :

1. قلة وجود مداخلات العناصر الأخرى طالما ان المهم التغير في قيم الامتصاص
2. استعمال عدد كبير من القياسات في تحديد تركيز العنصر او مكون واحد.
3. لا يشترط في هذا النوع من التسحيح ان يكون للمركب الناتج ثابت تفكك عالي كما هو الحال في الأنواع الأخرى من التسحيح.
4. امكانية استخدامها للتسحيحات التي يكون فيها التسحيح اللوني صعبا خاصة عند تسحيح الحوامض والقواعد الضعيفة او يكون التسحيح غير ممكن .
5. نتائجها اكثر دقة وتوافقا من نتائج التسحيحات الاعتيادية.

ان منحنى التسحيح الفوتومتري عبارة عن رسم بياني للامتصاص كدالة لحجم المادة المضافة. وباختيار الشروط الملائمة للتسحيح فان المنحنى سوف يتألف من جزئين لخطين مستقيمين ذوي ميل مختلف يظهر المستقيم الاول عند مطلع التسحيح ويظهر الاخر بعد نقطة التكافؤ، اما نقطة انتهاء التفاعل فتؤخذ عند تقاطع امتداد المستقيمين ولأجل الحصول على نقطة انتهاء تفاعل فوتومترية صحيحة يجب ان تخضع الانظمة الماصة للأشعاع لقانون بير والا سوف يفقد منحنى التسحيح صفته الخطية اللازمة لمعرفة نقطة انتهاء التفاعل وعادة تكون التسحيحات الفوتومترية نوعين :

1. تسحيحات فوتومترية بوجود دليل.
  2. تسحيحات فوتومترية ذاتية الدليل.
- الغاية من التسحيح هو ايجاد التراكيز لمادة مجهولة التركيز وحجمها معلوم.

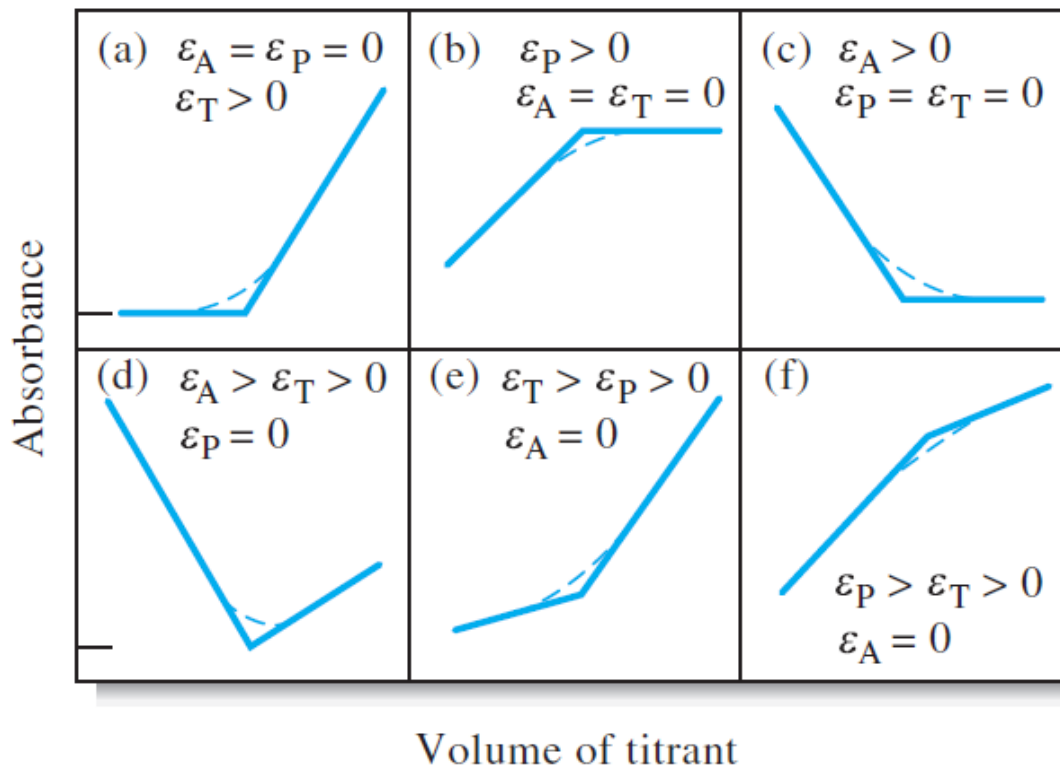


Fig: Typical photometric titration curves. Molar absorptivities of the substance titrated, the product, and the titrant are  $\epsilon_s$ ,  $\epsilon_t$ , and  $\epsilon_p$ , respectively.

### ويبين الشكل اعلاه بعض الانواع النموذجية لمنحنيات التسحيح الفوتومتري:

1. المنحني (A) يتم عند تسحيح نظام تكون المادة المضافة (Titrant) هي المادة الوحيدة الماصة للاشعاع.
2. المنحني (B) يتم عند تسحيح نظام يكون فيه كلا من المادة المضافة والمادة المتفاعلة (substance titrated) غير ملونتين ولكن تكون المادة الناتجة هي المادة الماصة للاشعاع.
3. المنحني (C) يتم عند تسحيح نظام تكون المادة المتفاعلة هي المادة الوحيدة الماصة للاشعاع.
4. المنحني (D) يتم عند تسحيح نظام تتحول المادة المضافة والمادة المتفاعلة الماصة للاشعاع الى ناتج غير ملون بواسطة المادة المضافة الملونة.
5. المنحني (E) يتم عند تسحيح نظام تكون المادة المتفاعلة (غير ماصة للاشعاع) مع المادة المضافة (ماصة للاشعاع) لتكوين مادة ناتجة ماصة للاشعاع.
6. المنحني (F) يتم عند تسحيح 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

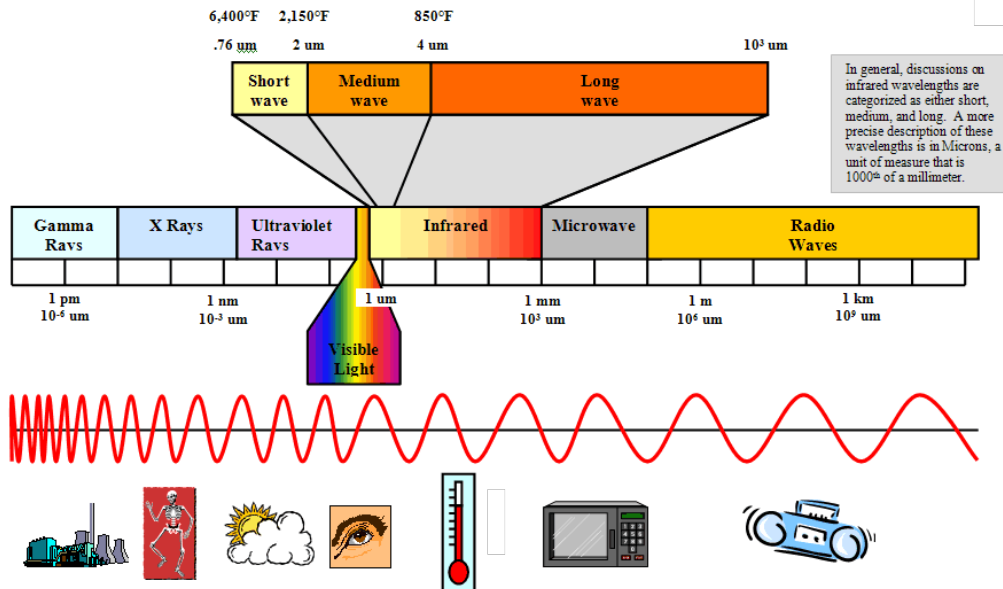
### Infrared Spectrophotometer

#### مقدمة:

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

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

الأشعة تحت الحمراء لا يمكن رؤيتها بالعين المجردة ، ولكن يمكن التصوير بها في الظلام الدامس ، لأنها تعتمد على الاشعاع 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 ، ولتخفيف الآلام التي قد تصيب العضلات ، حيث يتم تسليط الأشعة تحت الحمراء على جسم المريض ، فتخترق الجلد وتعمل على تدفئته بدرجة معينة لتنشيط 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 للتصوير في الظلام باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء.

## نطاق الأشعة تحت الحمراء:

يمتد نطاق الأشعة تحت الحمراء الى 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:

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

### 2. الأشعة تحت الحمراء البعيدة Far infrared

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

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

### 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 استخداما في أجهزة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء.

#### امتصاص الأشعة تحت الحمراء:

عندما تمتص جزيئات المادة الأشعة تحت الحمراء ، فيحدث اثارة لذرات المادة نتيجة لهذه الطاقة الممتصة ، وهذه الاثارة تكون في صورة اهتزاز vibration لذرات هذه المادة أي يحدث انتقال اهتزازي vibrational transition للذرات بالنسبة لبعضها البعض في الجزيء ، مما يؤدي الى 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 عنده هذا 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 خطي linear molecule أو غير خطي 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 تقاس 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  $\text{cm}^{-1}$  reciprocal centimeter، وهذه الوحدات تتناسب طردياً مع طاقة التذبذب ، والأجهزة الحديثة تكون خطية linear بوحدات  $\text{cm}^{-1}$  وللتحويل من وحدات الميكرون أو الميكرومتر  $\mu$  الى وحدات مقلوب السنتيمتر  $\text{cm}^{-1}$

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

Therefore,

$$0.7 \mu = 0.7 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

$$= 1 / 0.7 \times 10^{-4}$$

$$= 14,286 \text{ cm}^{-1}$$

$$500 \mu = 500 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

$$= 1 / 500 \times 10^{-4}$$

$$= 20 \text{ cm}^{-1}$$

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

وتسمى (Micrometer OR Microns).

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

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

## أنواع الاهتزازات الجزيئية Types of molecular vibrations

### 1. الاهتزاز بالتمدد وانكماش Stretching vibrations

ينشأ الاهتزاز بالتمدد والانكماش بين ذرتين مرتبطتين معا ، ويكون هذا التمدد والانكماش 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 بياي مرن (زنبرك) بحيث يمكن للياي أن يسمح للذرتين أن تبتعدا عند شد السلك و تقتربا عند تركه.

وينقسم الاهتزاز بالتمدد والانكماش الى نوعين:

#### 1- تمدد وانكماش اهتزازي بسيط أو معزول isolated stretching

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

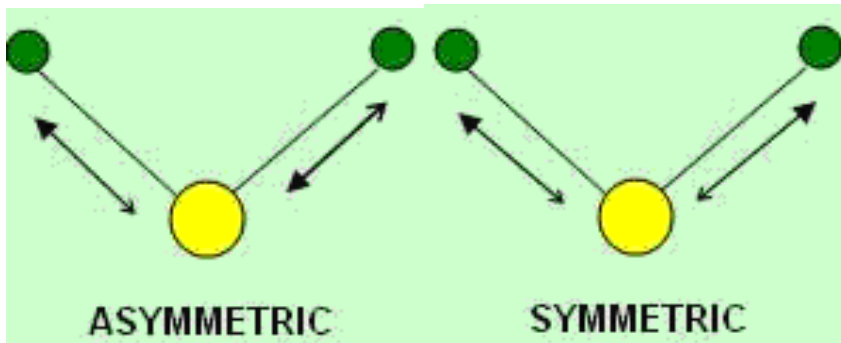
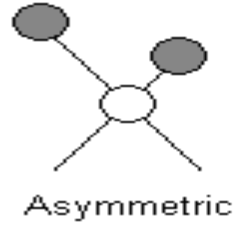
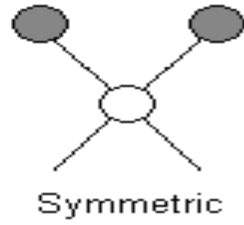
#### 2- تمدد وانكماش اهتزازي مزدوج coupled stretching

هذا النوع يشمل تمدد رابطتين أو أكثر في نفس الوقت ، مثل: تمدد الرابطتين في جزيء الميثيلين H-C-H حيث نجد ذرة كربون ترتبط بذرتي هيدروجين أي رابطتين.

وهنا يحدث نوعين من التمدد والانكماش الاهتزازي المزدوج:

- تمدد وانكماش مزدوج متماثل (symmetrical stretching ( $\nu_s$ ) وفيه يحدث تمدد أو انكماش للرابطتين في نفس الوقت شكل (2-6).
- تمدد وانكماش مزدوج غير متماثل (unsymmetrical stretching ( $\nu_{As}$ ) وفيه تتمدد احدى الروابط بينما تتكماش الأخرى في نفس اللحظة وبطريقة متزامنة كما يتضح من شكل (2-6).





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

## Stretching vibrations

### 2. الاهتزاز بالانحناء Bending vibrations

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

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

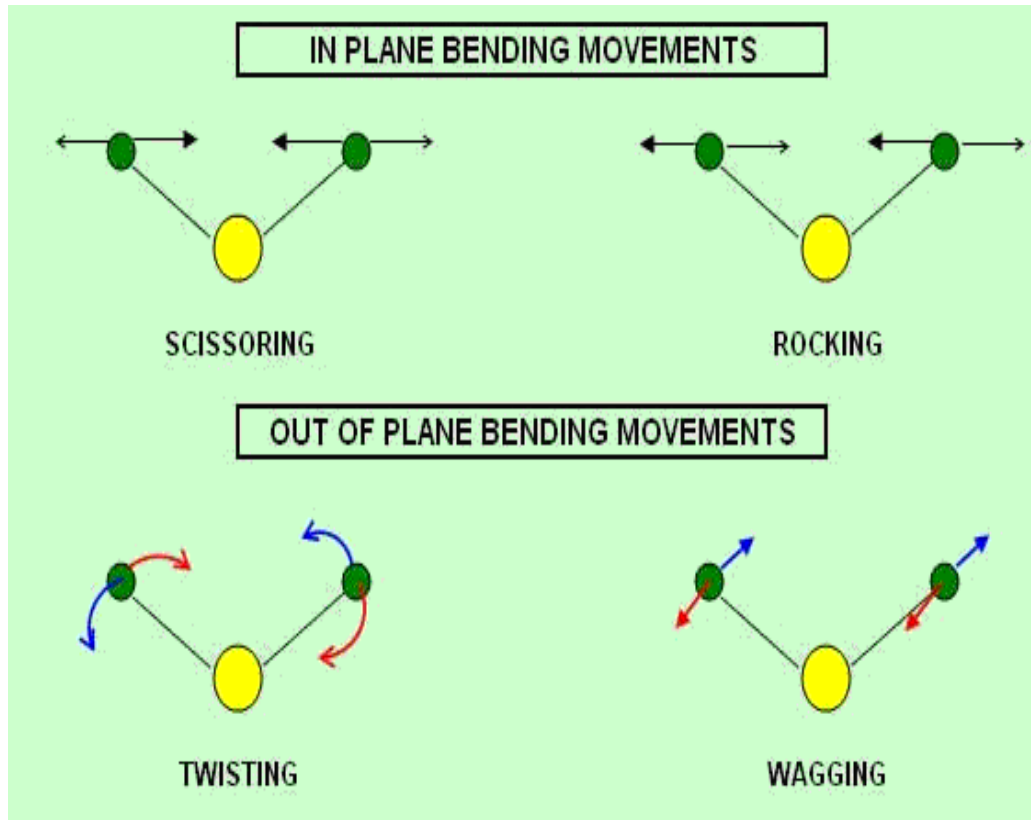
حيث تقتارب وتتباعد الذرتان الغير مرتبطتان سويا بالنسبة لبعضهما بحركة تشبه حركة المقص في نفس مستوى الاتزان in the same plane كما في شكل (6-3).

#### ج - تأرجح Wagging

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

#### د - التواء Twisting

حيث تلف الذرات حول الرابطة بينها وبين باقى 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 مقننة quantized . وعند تعرض الجزيء للأشعة الكهرومغناطيسية ذات نفس تردد الذبذبة الجزيئية يحدث الامتصاص ، وتتوافق الموجات وتزداد سعة التردد ، وعندما يعود الجزيء الى الاستقرار ، فان الطاقة الفائضة تتسرب 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 ثلاث درجات أخرى لوصف دوران الجزيء عندما لا يكون خطيا وهكذا يؤخذ للجزيء الغير خطي  $3n-6$  نوع من التذبذب العادي والتي تمتص الأشعة الكهرومغناطيسية ، وبما أن الجزيئات الخطية تتطلب محورين فقط لوصف دورانها فان لها  $3n-5$  نوع من التذبذبات.

أننا نلاحظ أن للجزيئات عدد أكبر من الذبذبات عن القيمة المحسوبة سواء  $3n-6$  or  $3n-5$  ، وأحيانا يكون عدد الذبذبات أقل من القيمة المحسوبة ويمكن تفسير ذلك كالاتي:

في حالة العدد الزائد من ذبذبات الامتصاص يرجع السبب الى:

أ - الايقاعات المتراكمة combination tones

ب - التسميعات over tones

ج - ايقاعات الاختلاف difference tones

في حالة العدد الأقل من ذبذبات الامتصاص يرجع السبب الى:

أ - الجزيئات المتماثلة بحيث لا يتأثر قيمة عدم الاستقطاب الكهربى بامتصاص الاشعاع الكهرومغناطيسي.

ب - قد تتماثل بعض الترددات المعينة في حالة الجزيئات عالية التماثل وهنا تتولد ذبذبة واحدة فقط.

ج - شدة تضاهي بعض الذبذبات حتى يصعب تفرقتها بالأجهزة المتاحة.

د - شدة ضعف بعض الذبذبات حتى يصعب تسجيلها بالأجهزة المتاحة.

هـ - بعض الذبذبات الأصلية تتحرف 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 والمواد فتتفطح broaden بدلا من اعطاء خطوط حادة كمستديمة sharp.

### الاستضاءة fluorescence

عندما تمتص المادة الاشعاع الكهرومغناطيسي فانها تنثار وتزداد طاقتها ، ويمكن لهذه المادة المثارة - بعد ذلك - أن تبتث فوتونات مختلفة الطاقة حتى تصل الى الحالة المستقرة ، أي أنه عند عودة تلك الجسيمات الى مستويات الطاقة الأقل تشع فوتونات ذات طاقة محددة وطول موجة موحد ، ولكن في بعض الأحيان يمتص النظام المشع كم عالي من الطاقة والذي يثير بعض من الأليكترونات الى مستويات الطاقة الأعلى بكثير من مستوى استقرار الجزيء ، وفي هذه الحالة يمكن للنظام العودة الى مستوى الاستقرار مباشرة باطلاق فوتونات لها نفس طاقة الفوتونات الممتصة أو يمكن للأليكترونات العودة الى الحالة المستقرة على مراحل متسلسلة باطلاق فوتونات ذات طاقة مقابلة لفرق الطاقة بين مختلف المراحل أي ذات طاقة أقل وطول موجة أطول من الممتصة أصلا وهذا ما يعرف بالاستضاءة 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 اهتزازيا في الجزيء ، وكما سبق أن ذكرنا أيضا 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 الصفري  $v = 0$  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 خطي ويحتوي على ثلاث ذرات وبذلك يحتوي مستوى الطاقة الاهتزازي الأول  $v=1$  على ثلاثة مستويات وذلك لأن:

عدد مستويات الطاقة الاهتزازية في الجزيء غير الخطي 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:

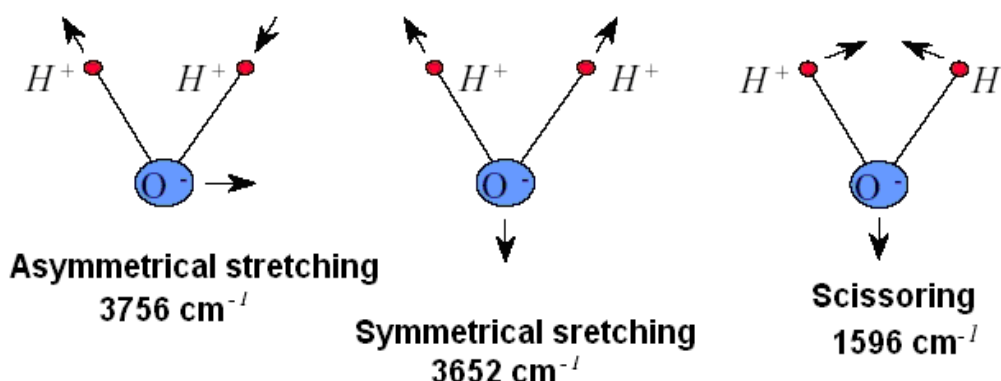


1. تمدد وانكماش متماثل  $\nu_s \text{ OH}$  ( $3652 \text{ cm}^{-1}$ ) Symmetrical stretching

2. تمدد وانكماش غير متماثل  $\nu_{As} \text{ OH}$  ( $3756 \text{ cm}^{-1}$ ) Asymmetrical stretching

3. انحناء 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 القطبي Dipole moment change

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

ويمكن حساب أو تقدير العزم القطبي  $\mu$  للرابطة القطبية (في جزيء  $\text{HCl}$  ،  $\text{CO}$  أو غيرهما) من المعادلة التالية

$$\mu = q l$$

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

وعلى ذلك فإن التغير الدوري في طول الرابطة (الاهتزاز) سوف يؤدي الى التغير في العزم القطبي بصورة دورية وبذلك ينشأ تيار كهربى متذبذب نتيجة للتغير في العزم القطبي.

أما في الجزيء غير القطبي مثل جزيء الهيدروجين ، فإنه لا يحتوي على عزم قطبي وبذلك لا ينشأ مجال كهربى نتيجة لتمدد الرابطة ولا يحدث امتصاص.

وتتوقف كثافة الامتصاص لأي من الحركات الاهتزازية في الجزيء على حجم التغير في العزم القطبي المرتبط بهذه الحركة الاهتزازية ونظرا لأن التغير في العزم القطبي يتوقف في الأساس على قيمة العزم القطبي للمجموعة الكيميائية المشتملة في الحركة الاهتزازية فإن 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 الذي يؤدي الى عدم حدوث تغير في قطبية الجزيء القطبي ، 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 ثلاث ذرات  $\text{O} = \text{C} = \text{O}$  وعلى ذلك فان لهذا الجزيء أربع حركات اهتزازية.

بالتعويض في قانون عدد الحركات الاهتزازية للجزيئات الخطية

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

■ ويمكن تلخيص تلك الحركات الأربعة فيما يلي:

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

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

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

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



شكل (5-6): 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 لإنتاج هذه الأشعة منها:

### 1. لمبة نرنست المتوهجة Nernst glower

وتتكون 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 ببلاطين الرصاص platinum lead ليسمح بمرور التيار الكهربائي ، ونظراً لأن مرور التيار الكهربائي يكون صغير جداً على درجة حرارة الغرفة فإنه يتم مبدئياً تسخين القضيب بواسطة مصدر خارجي إلى درجة حرارة تسمح بمرور التيار الكهربائي (1500 °C) وعند مرور التيار ترتفع حرارة اللبة إلى الدرجة المناسبة واللازمة لإنتاج الأشعة كما في شكل (6-6) التالي .

وتبث هذه لمبة نرنست المتوهجة طيفاً في المدى  $7100 - 1000 \text{ cm}^{-1}$

### 3. القضيب المتوهج 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 كهربائياً حتى درجة 1200 °C لتعطي طيف مستمر بين

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

ويتميز القضيب المتوهج بأنه يعطي طيفاً أكثر انتظاماً من الطيف الذي نحصل عليه من لمبة نرنست المتوهجة كما في شكل (6-6) التالي.

### 3. السلك المتوهج Incandescent wire

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

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





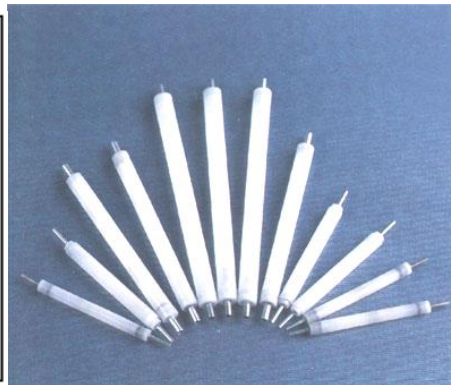
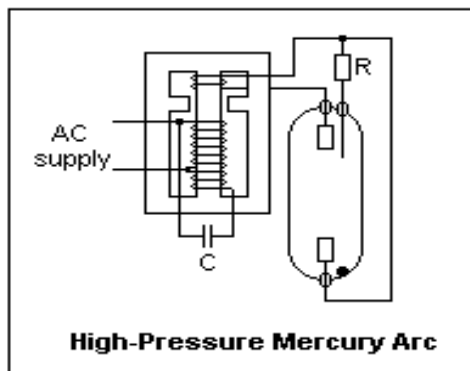
السلك المتوهج



لمبة نرنست المتوهجة



القضيب المتوهج



لمبة الزئبق القوسية ذات الضغط العالي

شكل (6-6) المصادر المختلفة للأشعة تحت الحمراء

## موحدات أطوال الموجات Monochromators

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

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

ونلاحظ هنا أن مكان وضع العينة يكون قبل موحد الموجات حتى لا تعوق ضبط الأشعة على الكشف بينما في حالة أجهزة UV-VIS Spectrometer توضع العينة بعد موحد الموجات لتفادي أي تدهور في الاستضواء 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 تمتص هي نفسها أي جزء من الضوء في مدى أطوال الموجات تحت الدراسة.

تستخدم مواشير 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.

وتختار المادة التي تصنع منها النوافذ بحيث لا تمتص 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 الـ IR**

المادة المصنع منها نوافذ الخلايا	الطول الموجي للأشعة التي تمر بدون امتصاص
NaCl	40,000 - 625 $\text{cm}^{-1}$
KBr	40,000 - 400 $\text{cm}^{-1}$
AgCl	25,000 - 435 $\text{cm}^{-1}$
Cesium bromide	10,000 - 270 $\text{cm}^{-1}$
Cesium iodide	10,000 - 200 $\text{cm}^{-1}$
Germanium	20,000 - 600 $\text{cm}^{-1}$
Polyethylene	625 - 33 $\text{cm}^{-1}$

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 إعادة 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.

أما في حالة التركيزات الضئيلة من الغاز يمكن استخدام خلية ذات امرار 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 الامرار 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 الأقراص بواسطة 0.1 mm - 0.005 من السائل النقي أو 1 mm - 0.1 من المحلول.

ويلاحظ أنه في حالة تقدير المواد السائلة النقية (بدون مذيب) تستخدم خلية مقارنة لا تحتوي على أي مادة ، أما في حالة المحاليل فيوضع في خلية المقارنة نفس المذيب المستخدم في اذابة العينة . ويراعى 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:

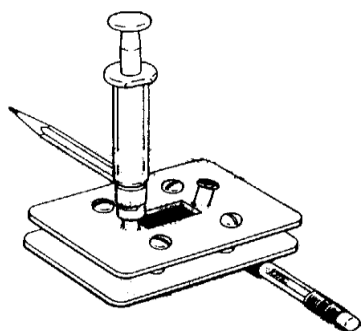
بالنسبة للمواد الصلبة عند عمل IR لها فانها تسحق في هون ، وتعلق في سائل عالي الوزن الجزيئي ، ثم يوضع منها فيلم رقيق يسمى mulls ، فتحضر العينة في صورة فيلم وذلك بطحن 2 - 5 مللي جرام من العينة في هون من الكربوراندم ثم يضاف اليها بعض النقط من زيت هيدروكربوني petroleum oil يتميز بأن نقطة غليانه مرتفعة ويسمى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

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

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

ويمكن 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 منفذا للأشعة ، ويتم تحضير العينة عن طريق خلط 1 mg من العينة الصلبة خلطا متأنيا متجانسا مع حوالي مع 100 mg من بروميد البوتاسيوم الجاف بواسطة طاحونة كروية ball mill ، ثم يكبس المخلوط تحت ضغط يصل الى  $20,000 - 50,000 \text{ lb / in}^2$

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

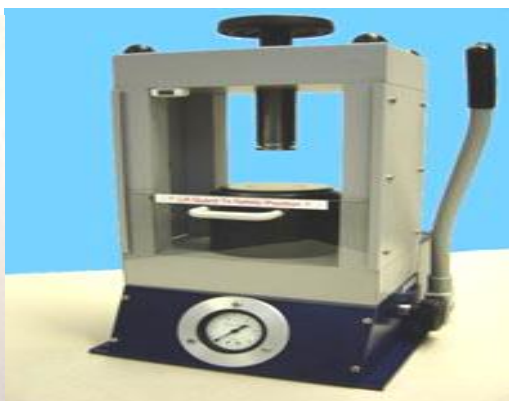


Metal blocks

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 الموجودة في تلك الأشعة ، وهنا لا يمكن استخدام الخلايا الضوئية في قياس طاقة هذه الأشعة، بينما تستخدم كشافات القياس الحراري Thermal detectors في قياس طاقتها.

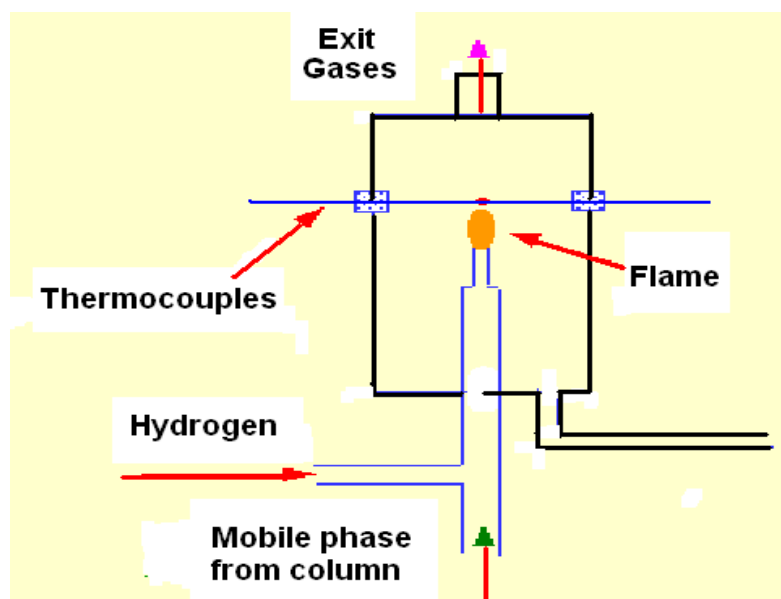
وعند امتصاص هذه الأشعة بواسطة كشافات القياس الحراري ترتفع درجة الحرارة بقدر يتناسب مع طاقة الأشعة ، وعلى ذلك يمكن تقدير الانخفاض في طاقة الأشعة الناتج عن الامتصاص نتيجة مرورها على العينة.

ويجب أن تكون المادة المكونة لكشاف 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 (انتقال حراري) من الوسط المحيط.

❖ وتوجد ثلاثة أنواع من كشافات القياس الحراري هي:

### 1- كشاف المزوجة 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 سعته 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 كهربائية خاصة electric circuit ، أي نه يتم تقدير فرق الجهد كدالة للتغير في درجة الحرارة (شكل 8-6).



شكل (6-8): كشف المزدوجة الحرارية

### Thermocouple detector

### 2- كشف الطاقة الحرارية الاشعاعية Bolometer detector

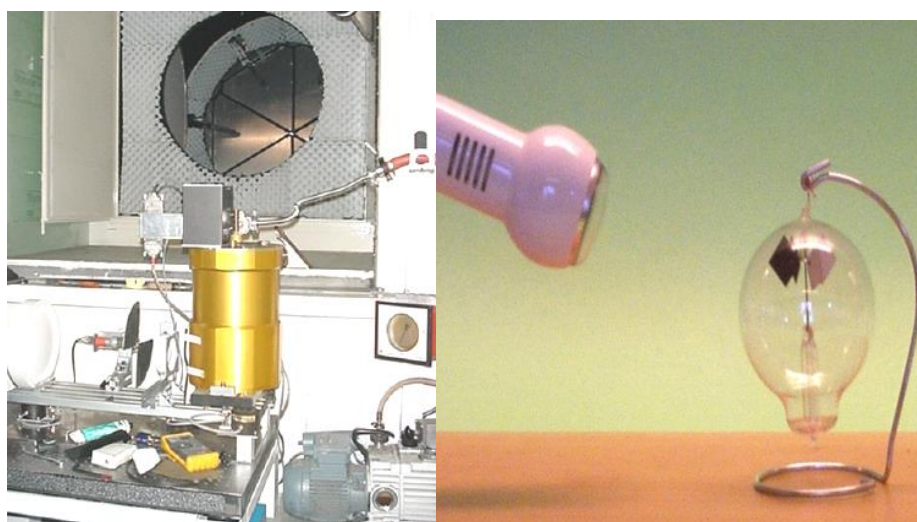
يتكون هذا الكشف من معدن أو مادة شبه موصلة semiconductor والتي تبدي تغير كبير في المقاومة الكهربائية electric resistance كدالة للتغير في درجة الحرارة ، أي أنه يتم تقدير التغير في المقاومة كدالة للتغير في درجة الحرارة شكل (6-9).

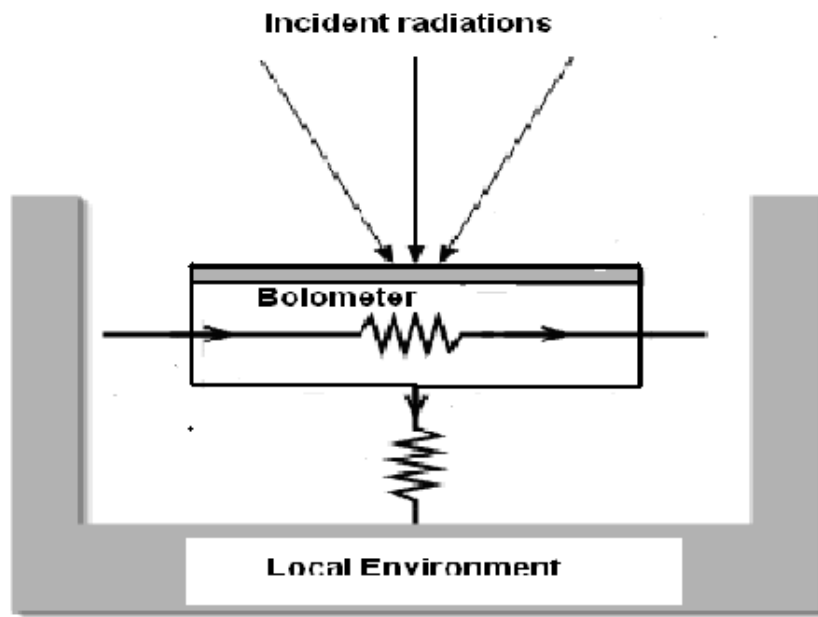
### 3- كشف خلية جولاي Golay cell detector

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

وهذه الكشفات الثلاثة تستخدم لقياس Mid IR بالإضافة الى 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 جولاي Golay Cell

## وحدة التسجيل Recorder

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

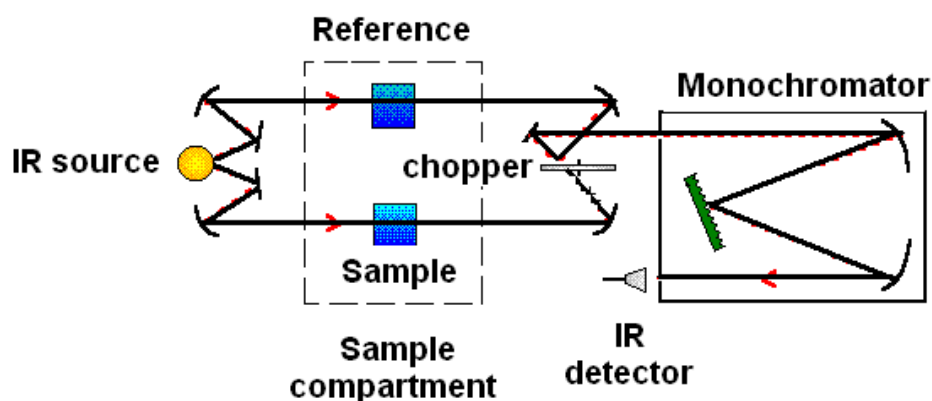


شكل (6-11): وحدة تسجيل النتائج في مطياف الأشعة تحت الحمراء

## 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 الى حزمتين متساويتين بواسطة مرآة متحركة rotating mirror وقاطع للضوء light interrupter حيث تتأرجح أشعة المصدر بالتناوب بين خلية العينة sample cell والخلية المرجعية أو البلاك reference cell وفي النهاية يمر شعاع العينة بالتناوب الى وحدة تحليل الأشعة كما هو موضح في شكل (6-12).



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



## مطياف الأشعة تحت الحمراء المزود بمحول فورييه

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

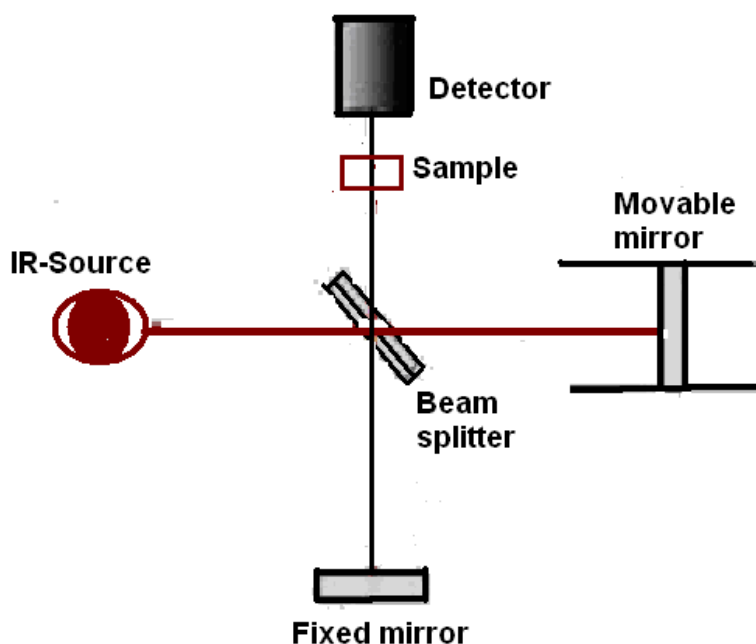
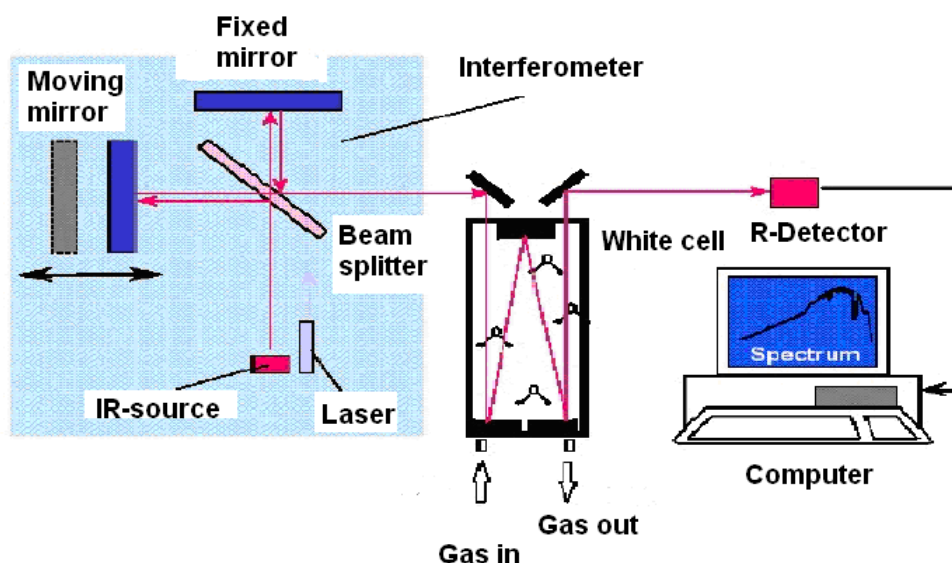
يختلف مطياف الأشعة تحت الحمراء المزود بمحول فورييه FT-IR (شكل 6-13) عن مطياف الأشعة تحت الحمراء العادي Regular IR فيما يلي:

- 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 دمج 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 رامان Raman Spectrometer

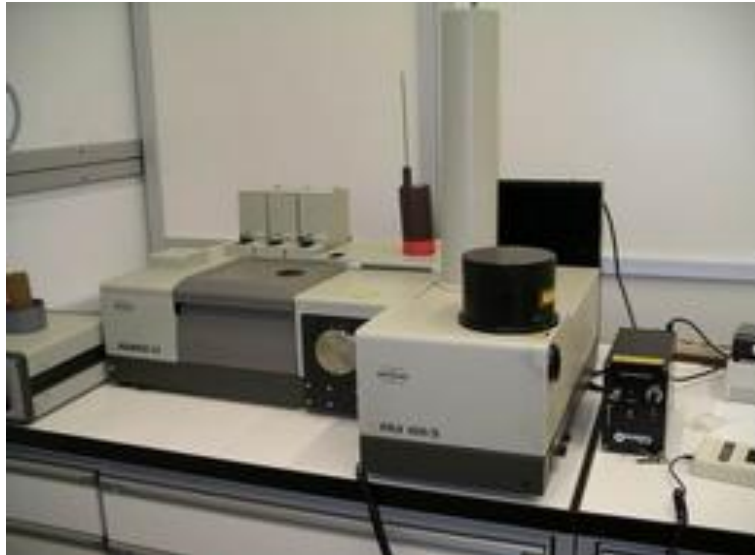
وهي طريقة أخرى للنظر الى الحركات الاهتزازية في الجزيء عن طريق تبعثر الأشعة Raman scattering وليس امتصاص الأشعة كما هو الحال في Regular IR أو FTIR ويهتم بدراسة التغيرات الاهتزازية وكذلك الدورانية في النظم المختلفة (شكل 6-15).

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 ، ويتداخل شعاع الليزر مع الفوتونات أو الأنظمة المثارة الأخرى.

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

و في مطياف رامان يستخدم موحد الموجات holographic diffraction gratings

كما يستخدم كشف الخلية الضوئية PMTs



شكل (6-15): مطياف Raman-IR

## تطبيقات التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء

يعتبر التحليل الطيفي لامتناص أشعة الـ 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 الـ IR في التقدير الكمي للمركبات ولو أن الطرق الأخرى (الامتصاص في منطقة UV, VIS ) 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 ازدواج يذكر بين هذه المجموعات وبقية الجزيء ، وعلى ذلك فإن موضع امتصاص هذه المجموعات لا يتغير من مركب إلى آخر.

ومن أمثلة المجاميع التي لا يتغير امتصاصها من مركب لآخر مايلي:

- مجموعة الكربونيل  $C=O$
  - مجموعة السلفاهيدريل  $-SH$
  - مجموعة  $-NH$
  - مجموعة الهيدروكسيل  $-OH$
  - مجموعة الميثيلين  $-CH_2$
  - مجموعة الميثيل  $-CH_3$
- ونظرا لثبات امتصاص هذه المجموعات فإنها تعتبر مفيدة بدرجة كبيرة للتعرف على الجزيئات.

■ وبصفة عامة يمكن تقسيم طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للمركبات العضوية الى 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  $3600 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 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  $909 - 650 \text{ cm}^{-1}$

ويمكن عمل تقسيما أكثر تمييزا الى أربعة مناطق وهي:

#### أولا: 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 O-H, N-H, C-H

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

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

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

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

#### رابعا: 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  $\text{C}-\text{C}$  ,  $\text{C}-\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{Cl}$  وغيرها ، أي الروابط التي تكون الهيكل الأساسي للجزيء ، وفي هذه المنطقة فان أي تغير بسيط في تركيب الجزيء يؤدي الى 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 البنائية التي تمتص الأشعة مثل الأحماض الأمينية والدهنية والقواعد النيتروجينية.

ويعتبر التحليل الطيفي لامتناص 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 $\nu_{\max} \text{ cm}^{-1}$
C=C	Alkene	1690 – 1600
C≡C	Alkyne	3300
C=O	Ketone	1700 – 1750
-COH	Aldehyde	1700 – 1750
-COOH	Carboxyl	3520
-NH <sub>2</sub>	Amido	3400 – 3180
-NO <sub>2</sub>	Nitro	1850 – 1555
-C≡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

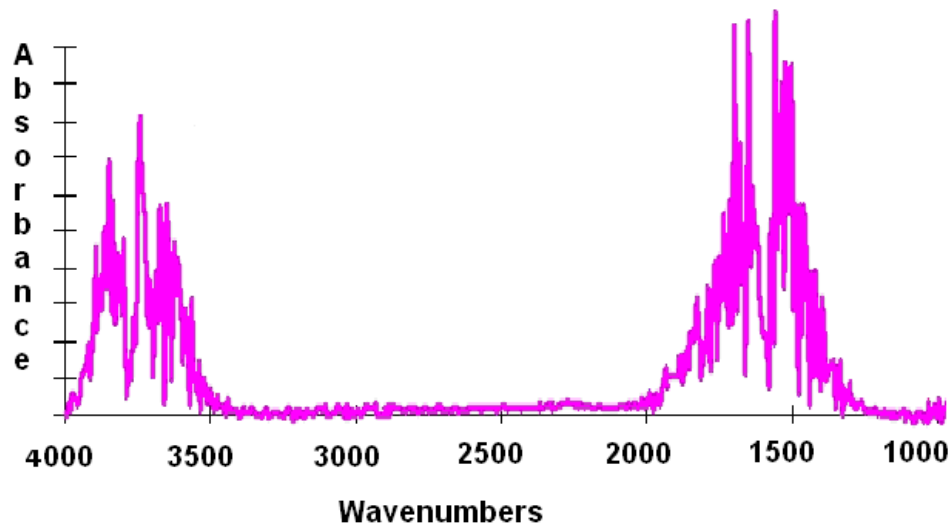
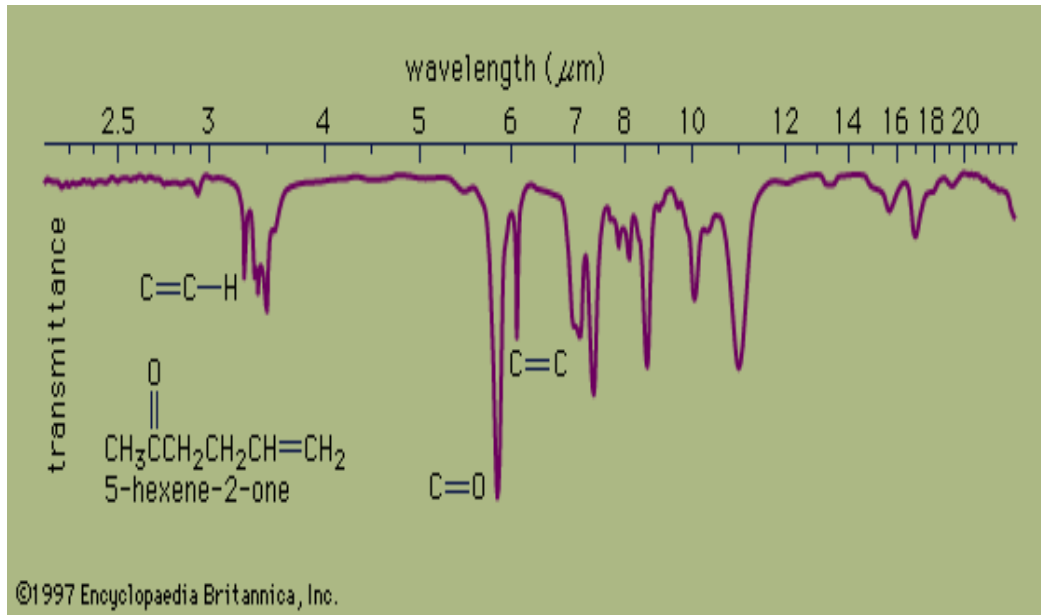
جدول (6-3): طيف الامتصاص لبعض المجموعات الكيميائية تحت ظروف مختلفة:

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

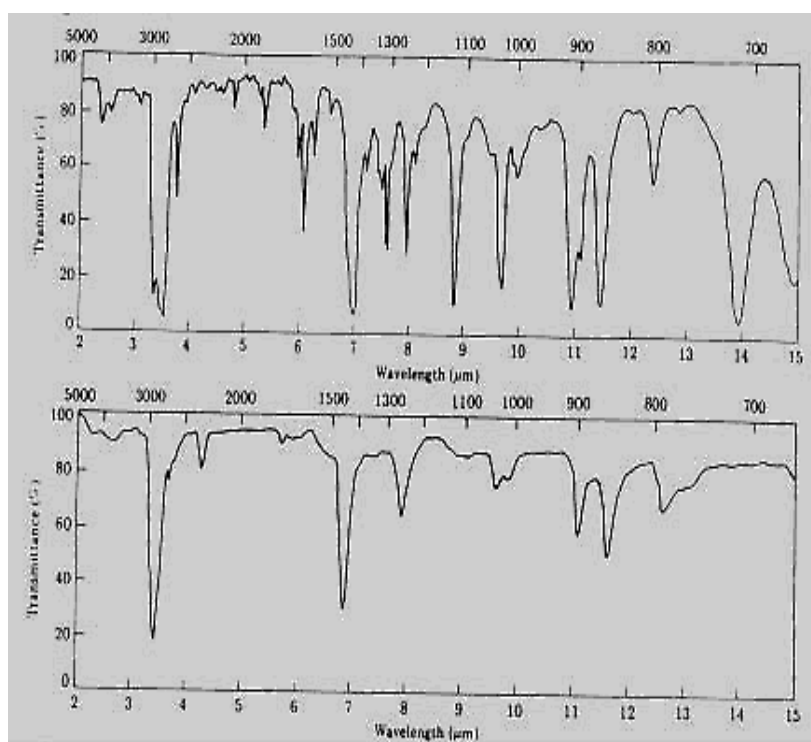
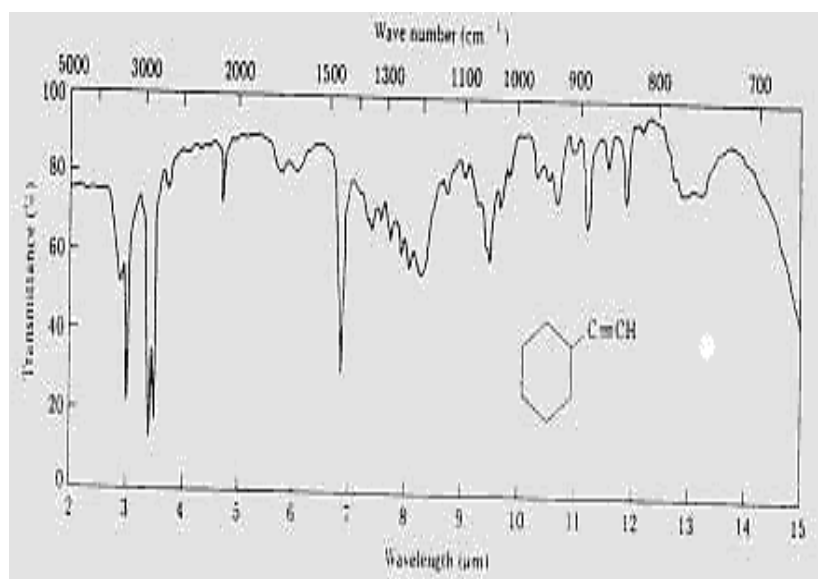
3333 - 2857	N-H stretching	Amines:	
		a) Primary , free	~ 3500
		b) Secondary, free	3500 – 3310
	C - H stretching	Alkyne (CH≡CH)	~ 3300
		Alkene ( CH <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> )	3095 – 3010
		Alkane ( -CH <sub>3</sub> , -CH <sub>2</sub> )	2962 – 2853
3333 - 2857	N - H stretching	Amine salts	3130 -3030
2857 - 2500	C - H stretching	Aldehydes	2900 - 2820 2775 – 2700
	O - H stretching	Carboxylic acids bonded.	2700 – 2500
	S - H stretching	Sulfur compounds	2600 – 2550
2500 - 2222	C≡C stretching	Alkyne-disubstituted	2260 – 2190
	C≡N stretching	Isocyanates	2275 – 2215
2222 - 2000	C≡N stretching	Isocyanides	2220 – 2070
2222 - 2000	N=C=N- stretch	Diimides	2155 – 2130
2000 - 1818	C=O stretching	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, acylic	1830 - 1780
			1770 – 1720
1818 - 1667	C=O stretching	Acyl halides:	~ 1810
		a) acyl bromides	~ 1795
		b) acyl chlorides	~ 1850
		c) acyl fluorides	1780 - 1750
		d) $\alpha$ , $\beta$ -Unsaturated and aryl	1750 – 1720
	C=O stretching	Esters:	
		a) Saturated, cyclic:	
		(1): $\beta$ - lactones	~ 1820
		(2): $\gamma$ - lactones	1780 - 1760
		(3): $\delta$ - lactones	1750 - 1735
		b) Saturated, acylic	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.



IR Spectrum of water vapor



Cyclohexane and cyclohexene