

# محاضرة 1 مدخل الى التحليل الالي

## تصنيف الطرق التحليلية Analytical Methods

Instrumental Analysis methods طرق التحليل الالي		Classical ( chemical ) methods الطرق التقليدية ( الكيميائية )	
a) Spectrometry Methods طرق التحليل الالي الكيميائي الطيفي (التحليل الالي I)	b) Electrochemical Methods طرق التحليل الالي الكيميائي الكهربائي (التحليل الالي II)	a) gravimetric Analysis methods طرق التحليل الوزني	b) Volumetric ( Analysis Titration) Methods طرق التحليل الحجمي ( طرق التسحيح )

### المصادر References :

- 1) Modern of Analytical Chemistry, Divad Harrvy 2000
- 2) Fundamental of Instrumental Analysis, Skooge 2003

الكتاب المنهجي: طرائق وتقنيات حديثة في التحليل الكيميائي الالي, تأليف أ.د. جميل موسى ضباب

## طرق التحليل الطيفي Spectrometry Methods of Analysis

هي مجموعة كبيرة من الطرق التحليلية والتي تشمل التحليل الطيفي الجزيئي والذري. وتستند القياسات الطيفية Spectrometry على امتصاص الفوتونات بواسطة المادة المراد تحليلها.

الطرق الطيفية الاكثر استخداما هي التي يكون الاشعاع الكهرومغناطيسي نوع من الطاقة يأخذ اصناف متنوعة مثل اشعة كما Gamma Rays واشعة اكس X-rays وايضا الاشعة فوق البنفسجية UV , والمايكروية Microwave واشعة التردد الراديوي.

### الهدف من دراسة طرق التحليل الطيفي (التحليل الالي I)

- (1) وصف امتصاص Absorption الجزيئات للإشعاع Radiation وعلاقة الامتصاص بالتركيب الجزيئي.
- (2) كيفية إجراء حسابات كمية quantitative calculations تتعلق بكمية الإشعاع الممتص مع تركيز المادة المراد تحليلها الماصة للإشعاع.
- (3) وصف الأجهزة المطلوبة لإجراء القياسات. حيث يمكن إجراء القياسات في مناطق الأشعة تحت الحمراء Infrared والمرئية Visible والأشعة فوق البنفسجية (UV) Ultraviolet من الطيف Spectrum.

# محاضرة 1 مدخل الى التحليل الالي

## التأثيرات المتبادلة بين الإشعاع الكهرومغناطيسي و المادة

ان تفاعل الإشعاع الكهرومغناطيسي والمادة ليس عشوائيًا ، ولكنه يتبع قواعد تتعلق بالطول الموجي للضوء الممتص أو المنبعث ومدى الامتصاص أو الانبعاث. موضوع **المطيافية ( التحليل الطيفي ) Spectroscopy** يشمل العلم الذي يتضمن التأثيرات المتبادلة للأنواع المختلفة من الإشعاع و المادة.

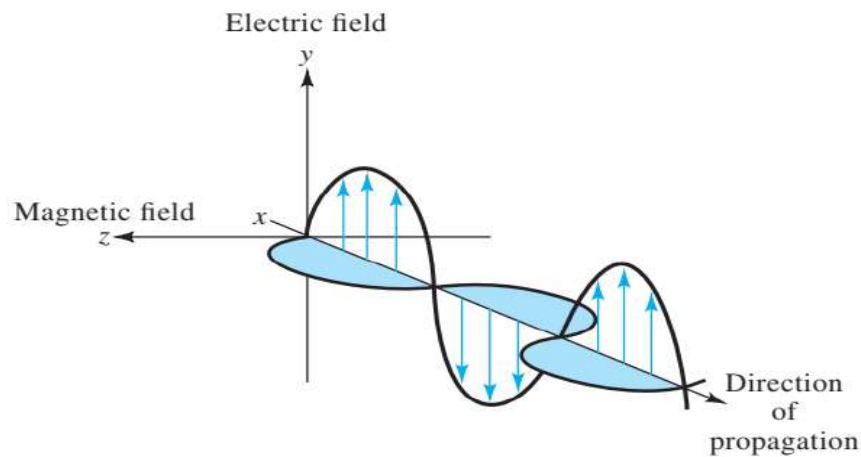
مثال: نعلم من ملاحظتنا لأقواس قزح أن الضوء المرئي (الضوء الأبيض) يتركب من سلسلة مستمرة من الألوان من البنفسجي إلى الأحمر. إذا تم تمرير حزمة من الضوء الأبيض عبر دورق من الماء ، فإن اللون يبقى أبيض. لكن إذا تمت إضافة برمكينات البوتاسيوم إلى الماء ، فإن الضوء الأبيض يظهر باللون الأرجواني بعد مروره عبر المحلول. وبذلك يسمح محلول البرمكينات لمكونات الضوء الأبيض وهي الأزرق والأحمر فقط بالمرور ولكن يمتص الألوان الأخرى من حزمة الشعاع للضوء الأصلي.

## ما هو الإشعاع الكهرومغناطيسي Electromagnetic Radiation

الإشعاع الكهرومغناطيسي ، أو الضوء light ، هو صنف من أصناف الطاقة يتم وصف سلوكه بواسطة الخصائص الموجية والجسيمية للموجة. وينتقل الإشعاع الكهرومغناطيسي في الفراغ بسرعة الضوء

## الخصائص الموجية Wave Properties

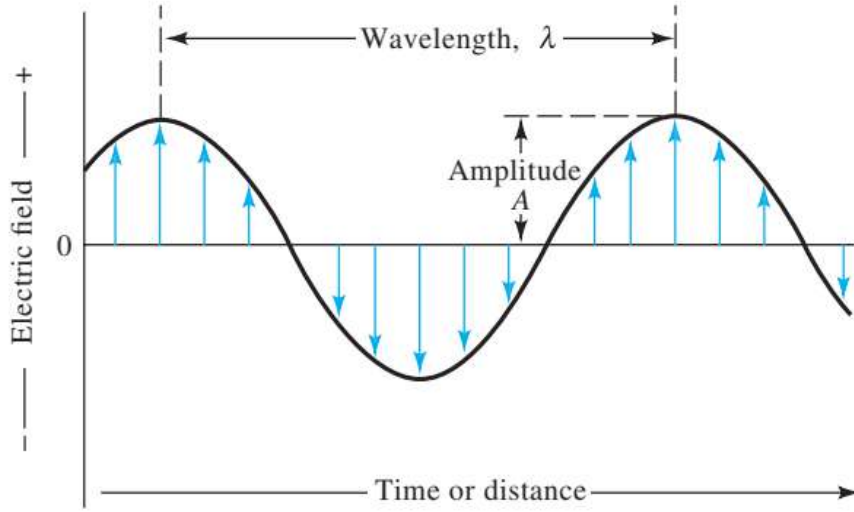
افضل توضيح للخصائص البصرية للإشعاع الكهرومغناطيسي مثل ظاهرة الانعكاس reflection , الانكسار refraction , الحيود interference و التداخل diffraction ، هو بواسطة وصف الإشعاع الكهرومغناطيسي على أنه موجات تتألف من مكونة مجال كهربائي واخر مغناطيسي متساويان في الشدة ويتذبذب كل منها في اتجاه متعامد للآخر ومتعامد لاتجاه انتشار الموجة.



طبيعة الموجة للإشعاع كهرومغناطيسي احادي التردد

تظهر الموجة المستقطبة (الموجة المقيدة في مستوى واحد) منتشرة على طول المحور x . يتذبذب المجال الكهربائي في مستوى متعامد مع المجال المغناطيسي . اذا كان الإشعاع غير مستقطب فأن مكونة المجال الكهربائي سيتم مشاهدتها في كل المستويات

# محاضرة 1 مدخل الى التحليل الالي



سعة الموجة **amplitude of the wave** : هي طول متجهة المجال الكهربائي عند اقصى الموجة.

الطول الموجي  $\lambda$  Wavelength: هو السافة بين اقصى قمتين متجاورتين.

الجدول التالي يوضح وحدات الطول الموجي حسب نوع الاشعاع الاكهر ومغناطيسي

Unit	Symbol	Length (m)	Type of radiation
Angstrom	Å	$10^{-10}$	X-ray
Nanometer	nm	$10^{-9}$	UV, visible
Micrometer	$\mu\text{m}$	$10^{-6}$	IR
Millimeter	mm	$10^{-3}$	IR
Centimeter	cm	$10^{-2}$	Microwave
Meter	m	1	Radio

وحدة الطول الموجي لمنطقة الاشعة تحت الحمراء IR هي مايكرومتر, لكن غالبًا ما يستخدم مقلوب الطول الموجي (العدد الموجي  $\text{cm}^{-1}$  wavenumber) .

الضوء **monochromatic light** ( احادي او نقى) :ضوء او اشعاع يتألف من طول موجي واحد فقط.  
المونوكروماتي

الضوء البوليكروماتي ( غير نقى) **polychromatic light**: الاشعاع يتألف من اكثر من طول موجي واحد.

# محاضرة 1 مدخل الى التحليل الالي

**التردد (v) frequency** : عدد ذبذبات الموجة الكهرومغناطيسية في الثانية. وحدة قياس التردد هي الهرتز  
hertz (Hz) (دورة بالثانية) او مقلوب الزمن بالثانية  $s^{-1}$

التردد : هو عدد القمم التي تمر بنقطة ثابتة في الثانية. يُطلق على أحد التذبذبات من قمة إلى قمة للموجة دورة.  
الوحدة المشتركة للتردد هي هرتز (هرتز) أو معكوس ثانية

العلاقة بين التردد والطول الموجي هي

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

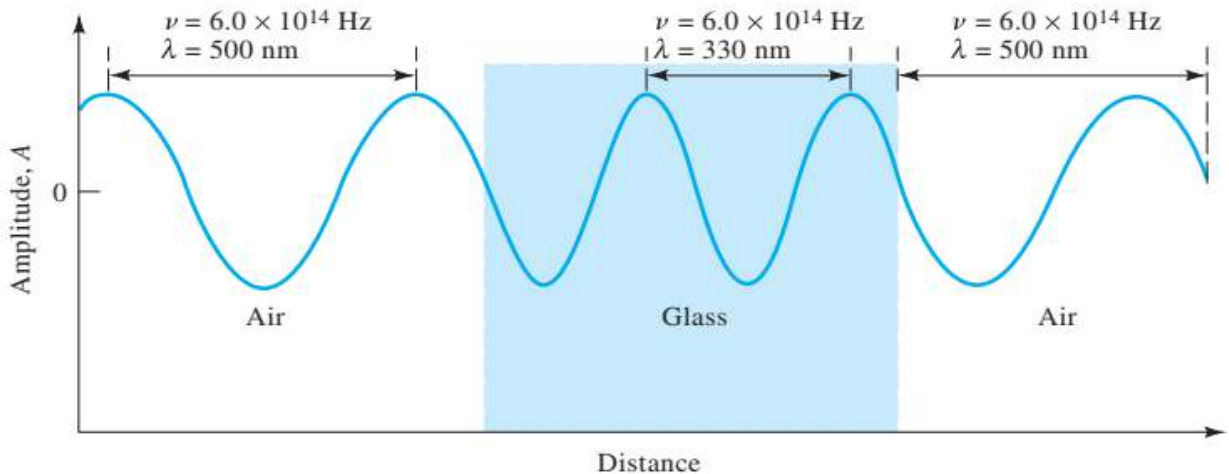
حيث ان  $c$  هي سرعة الضوء

## سرعة الضوء The Speed of Light

في الفراغ ، ينتقل الضوء بأقصى سرعته وتساوي  $2.99792 \times 10^8$  m/s . وتكون سرعة الضوء في الهواء أقل بحوالي 0.03% من سرعته في الفراغ. وبالتالي ، بالنسبة للفراغ ، أو للهواء تكتب سرعة الضوء

$$c = \nu\lambda = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} = 3.00 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$$

ينتقل الضوء بسرعة أقل من  $c$  اذا كان وسط الانتقال يحتوي على مادة بسبب التفاعل بين المجال الكهرومغناطيسي والإلكترونات في ذرات أو جزيئات الوسط. كما في الشكل ادناه



تغير في الطول الموجي مع مرور الإشعاع من الهواء إلى زجاج كثيف والعودة إلى الهواء. لاحظ أن الطول الموجي يقصر بحوالي 200 نانومتر ، أو أكثر من 30% ، عندما يمر في الزجاج ؛ يحدث تغيير عكسي عندما يدخل الإشعاع الهواء مرة أخرى.

# محاضرة 1

## مدخل الى التحليل الالي

**العدد الموجي  $\bar{\nu}$  The wavenumber**: هو طريقة أخرى لوصف الإشعاع الكهرومغناطيسي. يعرف على أنه عدد الموجات لكل سنتيمتر وحدته تصبح  $\text{cm}^{-1}$

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

يمكن كتابة معادلة العدد الموجي بالشكل التالي

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

Example: Calculate the wavenumber of a beam of infrared radiation with a wavelength of  $5.00 \mu\text{m}$ .

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{5.00 \mu\text{m} \times 10^{-4} \text{ cm}/\mu\text{m}} = 2000 \text{ cm}^{-1}$$

خواص أخرى للموجة وهي القوة **power, P** والشدة **intensity, I** والتي تعطي تدفق الطاقة من مصدر للإشعاع الكهرومغناطيسي

### الخواص الجسيمية للإشعاع الكهرومغناطيسي

العديد من التأثيرات المتبادلة بين الإشعاع الكهرومغناطيسي والمادة ، مثل الامتصاص والانبعاث ، يمكن وصفها بشكل أفضل من خلال معالجة الضوء كجسيم أو فوتون Photons.

عندما يمتص نموذج إشعاع كهرومغناطيسي فإنه يخضع لتغير في الطاقة. يسهل فهم التفاعل بين النموذج والإشعاع الكهرومغناطيسي إذا افترضنا بان الإشعاع الكهرومغناطيسي يتألف من حزمة من الجسيمات الطاقية تسمى الفوتونات.

**الفوتون** : جسيم من الضوء يحمل كمية من الطاقة تساوي  $h\nu$

ترتبط طاقة الفوتون مع التردد او مع الطول الموجي او مع العدد الموجي بالعلاقات التالية

$$E = h\nu$$

$$= \frac{hc}{\lambda}$$

$$= hc\bar{\nu}$$

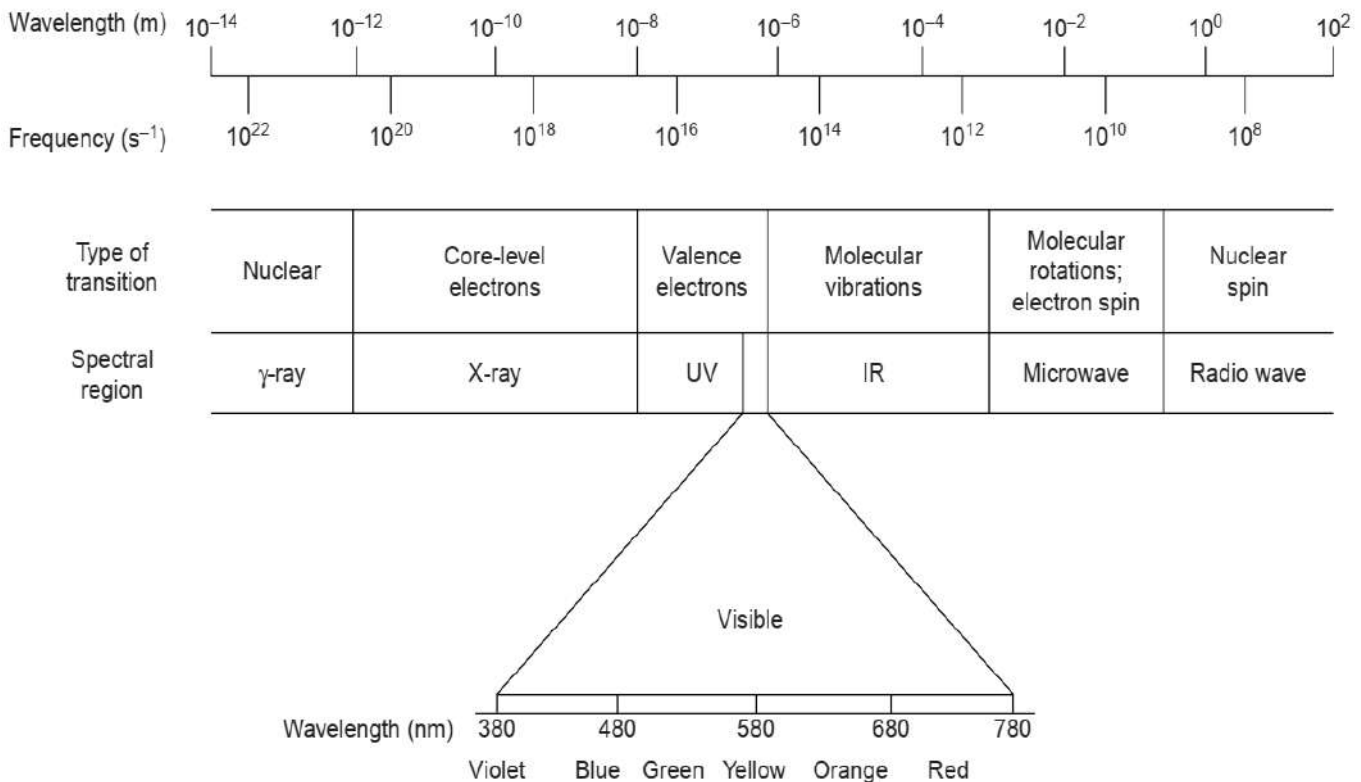
where  $h$  is Planck's constant, which has a value of  $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

Example: What is the energy per photon of the sodium D line ( $\lambda = 589 \text{ nm}$ )?

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) (3.00 \times 10^8 \text{ m/s})}{589 \times 10^{-9} \text{ m}} = 3.37 \times 10^{-19} \text{ J}$$

## The Electromagnetic Spectrum الطيف الكهرومغناطيسي

يمكن تقسيم الإشعاع الكهرومغناطيسي على أساس طاقة الفوتون

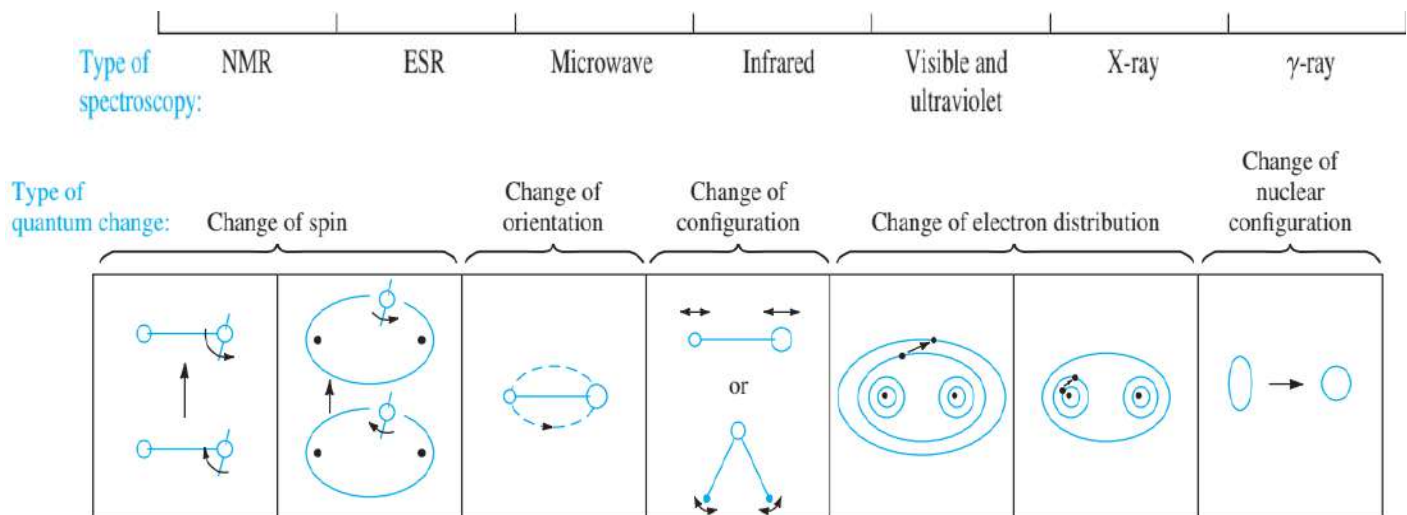


# محاضرة 1 مدخل الى التحليل الالي

مديات عمل منطقة طيف الاشعة المرئية فوق البنفسجية و منطقة تحت الحمراء

Working ranges of the UV/Vis and IR spectra.

UV	190–380 nm
Vis	380–780 nm
Near-IR	0.78–2.5 $\mu\text{m}$
Mid-IR	2.5–15 $\mu\text{m}$



## طبيعة الضوء

اختلف العلماء في تفسير طبيعة الضوء ووضعت العديد من النظريات لتفسير هذه الطبيعة.

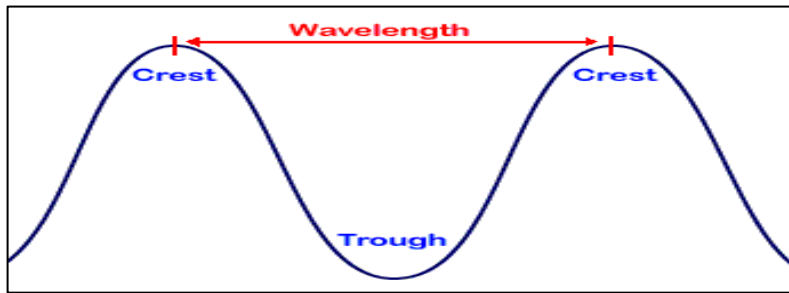
### ❖ النظرية الجسمية (الدقائقية) لنيوتن Practice Theory

حيث عرف الاشعاع بانه مكون من دقائق صغيرة جداً لا يمكن مشاهدتها تنطلق من الجسم المشع تسير بشكل خط مستقيم وبسرعة عالية هي سرعة الضوء ( $3 \times 10^{10}$  cm/sec) هذه الدقائق سماها نيوتن بالفوتونات Quantum وهي ليست دقائق بمعنى دقائق (جزيئات، ذرات، ايونات) بل هي دقائق طاقة. وقد نجحت هذه النظرية في تفسير ظاهرة الانتشار والانعكاس، ولكنها فشلت في تفسير كثير من الظواهر مثل ظاهرة الانكسار حيث افترضت أن سرعة الضوء في الوسط الأكبر كثافة ضوئية كالماء اكبر منها في حالة الوسط الأقل كثافة ضوئية كالهواء.

### ❖ النظرية الموجية لهايكن Huygens wave Theory

افترض هايكن بأن الاشعاع ليس دقائق وانما موجات تنبعث من الجسم المشع لتسير بخط مستقيم الى الامام وبسرعة الضوء ولا تتوقف الموجة الا بعد ارتطامها بما يعيق حركتها المستقيمة. وأنه لا بد من وجود وسط مادي لكي تنتشر من خلاله هذه الموجات وقد أعطى هايكن مواصفات خاصة لهذا الوسط وسماه الأثير. هذا وقد استطاعت هذه النظرية في تفسير ظاهرة الانكسار حيث اعتبرت أن سرعة الضوء في الوسط الأكبر كثافة ضوئية كالماء اقل منها في حالة الوسط الأقل كثافة ضوئية كالهواء. ولكنها فشلت في إيجاد هذا الأثير كما أنها فشلت في تفسير ظاهرة الاستقطاب.

يتقدم الاشعاع الكهرومغناطيسي في صورة حركة موجية wave motion أي حركة تدفع الاشعاع نحو الأعلى ثم تدفعه نحو الأسفل مثل الموجة التي لها قمة crest وقاع trough (شكل 1).



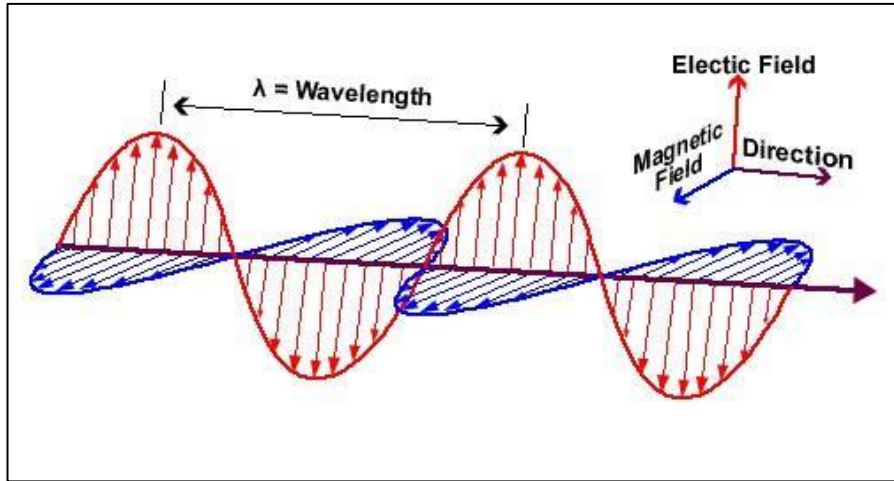
شكل (1): يوضح الحركة الموجية

### ❖ النظرية الموجية الكهرومغناطيسية لماكسويل Maxwell's electromagnetic wave Theory

اعتبرت هذه النظرية أن الضوء عبارة عن موجات كهرومغناطيسية تنتشر في الفراغ. ومن المعروف أن الموجة الكهرومغناطيسية تتكون من مجالين متعامدين أحدهما المجال الكهربائي والآخر هو المجال المغناطيسي وكلاهما



متعامد على اتجاه انتشار الموجة، ومن المعروف أيضا أن مثل هذه الموجات هي موجات مستعرضة. ومن ثم استطاعت هذه النظرية من تفسير ظاهرة الاستقطاب وأهملت وجود الوسط ( حيث إن هذه الموجات تنتشر في الفراغ). ولكن ظهرت حينئذ ظاهرة فيزيائية مهمة لم تستطع هذه النظرية من تفسيرها وهي الظاهرة الكهروضوئية. كما موضح في الشكل (2).



شكل (2): يوضح المركبة الكهربائية والمغناطيسية للضوء

## Double wave practice Theory

## ❖ النظرية الدقائقية الموجية المزدوجة لأينشتاين

قد تنجح أي نظرية من النظريات السابقة في تفسير الظواهر الضوئية المعتمدة على تفاعل الضوء مع الضوء (الحيود والتداخل والاستقطاب)، لكن عند دراسة تفاعل الضوء مع المادة (انبعاث وامتصاص والظاهرة الكهروضوئية) فإنه لا يمكن تفسير مثل هذه الظواهر إلا من خلال الطبيعة الكمية للضوء (نظرية ماكس بلانك).

حيث افترضت هذه النظرية أن الضوء عبارة عن سيل من الفوتونات (الكلمات) تسير بسرعة الضوء، ولكن هذه الدقائق تسير بخط الموجة أي بمسار الموجة وأن طاقة كل فوتون تعطى من العلاقة:  $(E = h \nu)$  وقد استطاعت هذه النظرية من تفسير ظاهرة انبعاث الإلكترونات من أسطح بعض الفلزات عند سقوط الضوء عليها والتي تسمى بالظاهرة الكهروضوئية.

للموجات معايير منها:

- (1) الطول الموجي  $(\lambda)$  Wave length: هو المسافة بين قمتين متتاليتين أو قعرين متتاليين. يقاس  $\lambda$  بوحدة (nm).
- (2) التردد  $(\nu)$  Frequency: هو عدد الموجات التي تمر في نقطة معينة في وحدة الزمن ووحدته هي الهيرتز (Hz).

(3) العدد الموجي (Wave number  $\nu$ ): يمكن وصف الموجة أيضا بالعدد الموجي وهو عبارة عن معكوس الطول الموجي. وهو عدد الموجات في السنتيمتر الواحد اما وحدتها فهي  $(\text{cm}^{-1})$ .

$$\text{Wave number } (\nu) = 1 / \lambda \text{ (cm)} = \text{cm}^{-1}$$

(4) السعة (Amplitude (A): وهي المسافة المحصورة بين اعلى قمة من التحدب او اوطأ قمة من التفرع.

(5) الشدة (Intensity (I): هي مربع السعة  $I = A^2$

(6) القوة (Power (P): هي طاقة الاشعة للوصول الى مسافة محدودة عن نقطة الانطلاق.

علاقة التردد بالطول الموجي (علاقة بلانك) وهي:  $\lambda = C / \nu$

حيث:

$$\nu = \text{التردد } (\text{s}^{-1})$$

$$C = \text{سرعة الضوء } (3 \times 10^{10} \text{ cm/s})$$

$$\lambda = \text{الطول الموجي } (\text{cm})$$

تتنوع الوحدات المستخدمة للأطوال الموجية لمناطق الطيف المختلفة من وحدة الأنجستروم لمنطقة الاشعة السينية الى وحدة الامتار لمنطقة الراديو  $1.0 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-4} \mu\text{m} = 10^{-1} \text{ nm}$

وبالنظر الى ان الاشعة عبارة عن حزم من الطاقة (فوتونات) اي تحمل الخاصية الجسيمية فيمكن حساب طاقة الفوتونات والتي تعتمد على تردد الاشعة وفقا لما يلي:  $E = h\nu$

حيث h هو ثابت بلانك وله القيمة  $(6.63 \times 10^{-34} \text{ j.s})$  وبالتعويض عن التردد بالطول الموجي والعدد الموجي فإننا

$$\text{نحصل على: } E = h \frac{c}{\lambda} = hc\nu$$

أمثلة:

1. احسب تردد الموجات التي تبثها احدى الاذاعات بطول موجي 2.5 سنتيمترا، إذا علمت أن سرعة الموجات الكهرومغناطيسية في الثانية الواحدة هي  $2.9976 \times 10^{10}$  سنتيمترا / ثانية.  
الحل/

$$\nu = c / \lambda$$

$$\nu = 2.9976 \times 10^{10} \text{ cm. sec}^{-1} / 2.5 \text{ cm}$$

$$\nu = 1.199 \times 10^{10} \text{ Hz}$$

2. اذا علمت أن الطول الموجي للضوء الأصفر هو  $0.6 \times 10^{-6}$  مترا، احسب كل من تردد هذا الضوء الأصفر، والعدد الموجي له؟

الحل/

$$\nu = c / \lambda$$

$$\nu = 2.9976 \times 10^8 \text{ m. sec}^{-1} / 0.6 \times 10^{-6} \text{ cm}$$

$$\nu = 4.996 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

$$\text{Wave number } (\nu) = 1 / \lambda \text{ (m)} = 1 / 0.6 \times 10^{-6} = 1.66 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$$

## Spectroscopic Measurements قياسات التحليل الطيفي

يستخدم علماء التحليل الطيفي التأثيرات المتبادلة للإشعاع مع المادة للحصول على معلومات حول النموذج المراد دراسته. تم اكتشاف العديد من العناصر الكيميائية بواسطة التحليل الطيفي

**التحليل الطيفي Spectroscopy** هو دراسة تفاعل الطاقة الإشعاعية (الضوء) مع المادة سواء كانت المادة تتكون من جزيئات أو ذرات أو أيونات.

### كيف يتفاعل الإشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة؟

تم تعريف العديد من الخصائص المميزة characteristic properties للإشعاع الكهرومغناطيسي ، بما في ذلك طاقته وسرعته وسعته وتردده و طوله الموجي واستقطابه واتجاه انتشاره. لا يمكن إجراء التحليل الطيفي إلا إذا أدى تفاعل الفوتون مع العينة إلى تغيير واحدة أو أكثر من هذه الخصائص المميزة

الذرات أو الجزيئات في الحالة الغازية تنفصل على نطاق واسع عن بعضها البعض ؛ في السوائل والمواد الصلبة ، ترتبط الذرات أو الجزيئات ارتباطاً وثيقاً. في المواد الصلبة ، يمكن ترتيب الذرات أو الجزيئات في مصفوفة عالية الترتيب ، تسمى البلورة **crystal** ، كما هو الحال في العديد من المعادن ، أو قد تكون مرتبة عشوائياً ، أو غير متبلورة **amorphous** ، كما هو الحال في العديد من المواد البلاستيكية. مهما كانت حالتها الفيزيائية أو ترتيبها ، فإن الذرات والجزيئات والأيونات في حركة ثابتة. بالنسبة للجزيئات ، تتضمن أنواع عديدة من الحركة حيث يمكن للجزيئات الدوران والاهتزاز والانتقال (الانتقال من مكان إلى آخر في الفضاء).

يتضمن التغيير في أي شكل من أشكال الحركة أو مستوى طاقة الإلكترون تغييراً في طاقة الجزيئة. مثل هذا التغيير في الطاقة يسمى الانتقال Transition ؛ لدينا احتمالية الانتقالات الاهتزازية والانتقالات الدورانية والانتقالات الإلكترونية وما إلى ذلك في الجزيئات.

هناك عدة عوامل تؤثر على الطريقة التي تتفاعل بها أي مادة مع الإشعاع الكهرومغناطيسي

- 1- الطبيعة الكيميائية للمادة (تركيبها) ،
- 2- حالتها الفيزيائية.
- 3- ترتيب الذرات أو الجزيئات في الحالة الفيزيائية فيما يتعلق ببعضها البعض.

الجدول ادناه يوضح بعض انواع الانتقالات المهمة التي تدرسها تقنيات التحليل الطيفي spectroscopy

Type of transition	Spectroscopic method	Wavelength range
Spin of nuclei in a magnetic field	NMR spectroscopy	0.5–10 m
Rotation and vibration of molecules	Raman and IR spectroscopy	0.8–300 $\mu\text{m}$
Bonding electron energy, valence electron energy	UV/VIS spectroscopy	180–800 nm
Core electron energy	X-ray spectroscopy	0.1–100 Å

عندما يصطدم الضوء بنموذج من مادة ما ، قد تمتص العينة الضوء ، أو ينفذ عبر العينة ، أو ينعكس على سطح العينة ، أو يتشتت بواسطة العينة. يمكن أيضا ان تبعث العينات اشعاع بعد امتصاص الضوء الساقط ؛ هذه العملية تسمى التألُّق luminescence. هناك أنواع مختلفة من اللمعان ( التألُّق ) ، تسمى الفلورة أو الفسفرة fluorescence or phosphorescence اعتمادًا على العملية تحدث بالتحديد. قد يكون انبعاث الضوء ناتجًا أيضًا عن عمليات أخرى غير امتصاص الضوء. هناك طرق طيفية spectroscopic methods تعتمد على كل هذه التفاعلات.

تلخص الجداول ادناه الأنواع الرئيسية لتفاعل الضوء مع المادة و أمثلة على تقنيات التحليل الطيفي الشائعة القائمة على هذه التفاعلات.

يمكن تقسيم التحليل الطيفي Spectroscopy إلى فئتين .

(اولا: اجهزة التحليل الطيفي التي يتم فيها تبادل الطاقة بين فوتون الإشعاع الكهرومغناطيسي والمادة المراد تحليلها (الجدول ادناه

تقنيات التحليل الطيفي التي تتضمن تبادل الطاقة بين فوتون الإشعاع الكهرومغناطيسي والمادة المراد تحليلها

ت	نوع انتقال الطاقة (نوع التأثيرات المتبادلة)	منطقة الطيف الكهرومغناطيسي	تقنية التحليل الطيفي
1	Absorption	$\gamma$ -ray	Mossbauer spectroscopy
		X- ray	X-ray absorption spectroscopy
		UV- visible	UV/Vis spectroscopy
			atomic absorption spectroscopy (AAS)
		Infrared (IR)	infrared spectroscopy (IR)
			Raman spectroscopy
		microwave	microwave spectroscopy
electron spin resonance spectroscopy (ESR)			
radio waves	nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR)		
2	Emission (thermal excitation)	UV- visible	atomic emission spectroscopy (AES)
3	Photoluminescence	X- ray	X-ray fluorescence (XRF)
		UV- visible	fluorescence spectroscopy
			phosphorescence spectroscopy
	atomic fluorescence spectroscopy ( AFS)		

ثانياً: التحليل الطيفي الذي لا يتضمن تبادل للطاقة بين فوتون الإشعاع الكهرومغناطيسي والمادة المراد تحليلها

في الفئة الثانية من التحليل الطيفي، يخضع الإشعاع الكهرومغناطيسي لتغيير في السعة amplitude أو الاستقطاب polarization أو اتجاه الانتشار direction of propagation نتيجة لانكسار refraction أو انعكاسه reflection أو استطارته scattering أو حيوده diffraction أو تشتته dispersion بواسطة العينة.

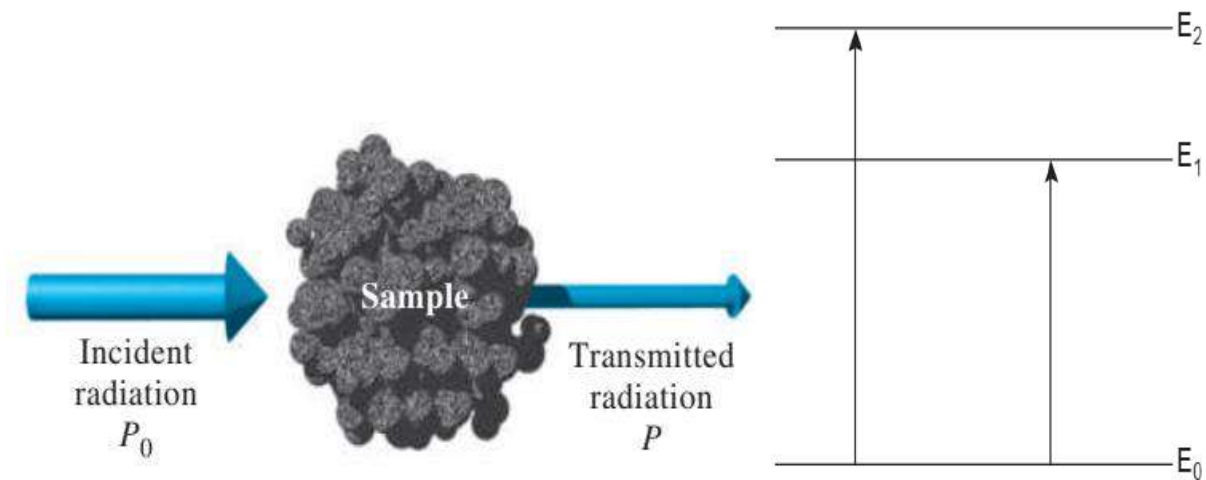
ت	منطقة الطيف الكهرومغناطيسي	نوع التأثيرات المتبادلة	تقنية التحليل الطيفي
1	X- ray	Diffraction	X-ray diffraction (XRD)
2	UV- visible	Refraction	Refractometry
		Scattering	Nephelometry
			Turbidimetry
		Dispersion	Optical Rotary Dispersion

### عملية الامتصاص Absorption process

هي ازالة ترددات معينة من الاشعاع الكهرومغناطيسي عند اختراقه طبقة شفافة من المادة سواء كانت المادة صلبة او سائلة او غازية. او هو انتقال الطاقة الى المادة وينتج عنه نقصان في شدة الشعاع الساقط.

قياس كمية النقصان، الذي سيتم تسميته بالامتصاصية absorbance، يستفاد منه كإشارة لكمية المادة مثلاً.

في التحليل الطيفي لاجهزة الامتصاص، عندما يتم تطبيق اشعاع كهرومغناطيسي على المادة يمكن ان تحصل عملية امتصاص الطاقة التي يحملها الفوتون بواسطة المادة، مما يؤدي إلى ترقية المادة المراد تحليلها من حالة الطاقة ألوأئة lower-energy state إلى حالة طاقة أعلى higher energy state أو حالة مثارة excited state (الشكل ادناه).



رسم تخطيطي مبسط لمستوى الطاقة يوضح امتصاص الفوتون

نلاحظ أن مستويات الطاقة في الشكل اعلاه لها قيم معرفة جيداً (أي أنها مكممة). ويحدث الامتصاص فقط عندما تتطابق طاقة الفوتون مع الاختلاف في الطاقة ،  $\Delta E$  ، بين مستويين من الطاقة.

## بعض المصطلحات المهمة

### (1) الطيف Spectrum

سيتم تسمية الطيف لمجموعة الترددات والشدة intensity المتعلقة بكل تردد للصنف الكيميائي الذي يمتص او يبعث الاشعاع. تسمى أدنى حالة طاقة لجزيئة أو ذرة بالحالة الارضية (الاساسية) ground state و تسمى جميع حالات الطاقة الأعلى بالحالات المثارة excited states. بشكل عام ، توجد الجزيئات والذرات في الحالة الأرضية عند درجة حرارة الغرفة.

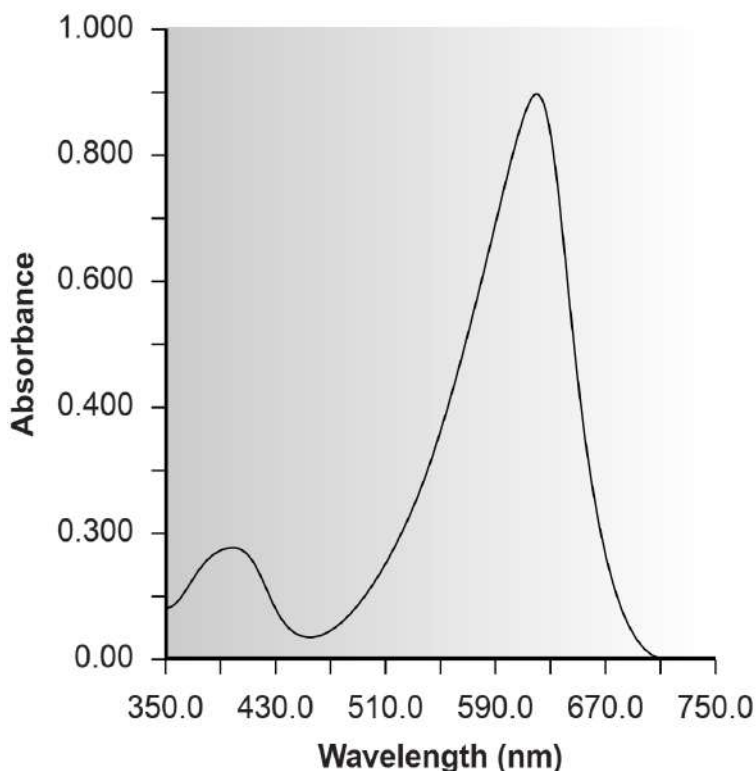
### (2) طيف الامتصاص Absorption spectra

تم الحصول على أطيف الامتصاص عندما تمتص جزيئة أو ذرة طاقة اشعاعية تستوفي شروط المعادلة

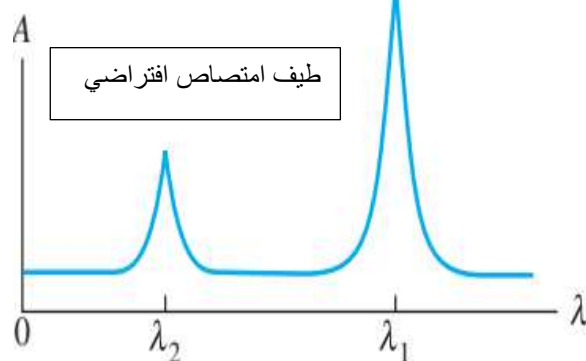
$$\Delta E = hv = hc/\lambda$$

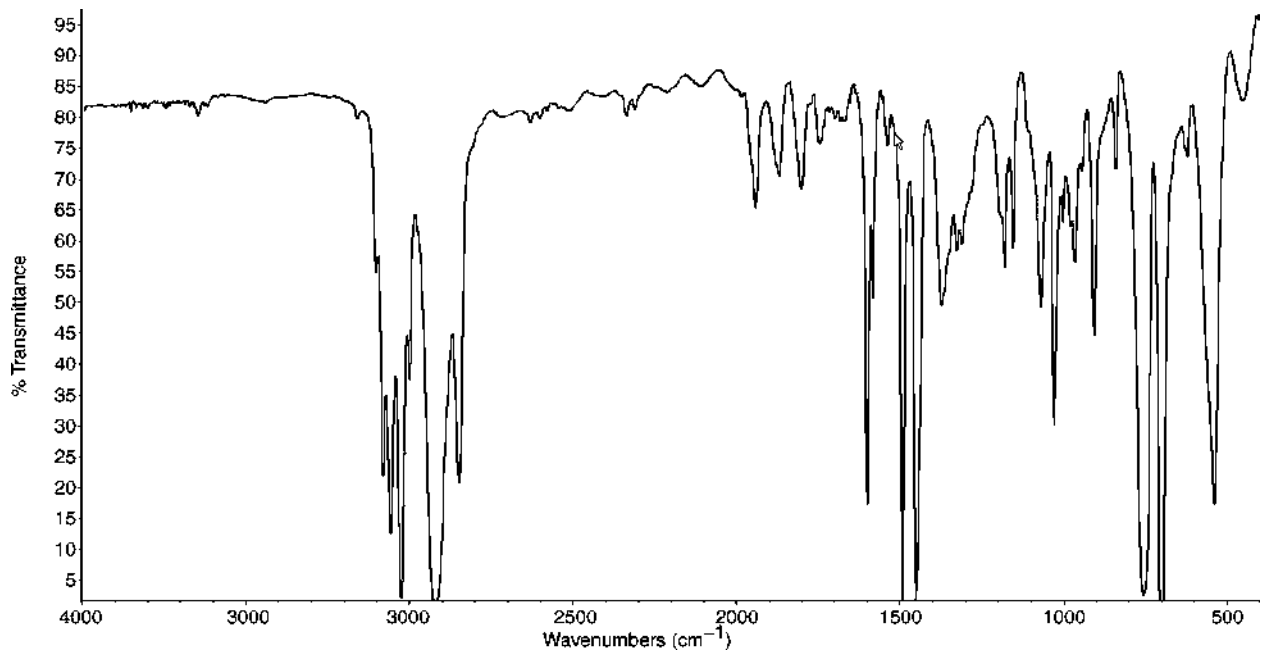
طيف الامتصاص لمادة ما يوضح لنا الطاقات (الترددات أو الأطوال الموجية) للضوء الممتص و كذلك كمية الضوء الممتص عند كل تردد أو طول موجي. حيث ان كمية الضوء الممتص عند طاقة معينة ( طول موجي معين او تردد معين ) تحددها طبيعة الجزيئة أو الذرة. يتألف الطيف الكامل للمادة من مجموعة من الطاقات الممتصة والشدة التي تنسجم مع الضوء الممتص.

وهو رسم يتم بناءه من تسجيل شدة الضوء الممتص على المحور y مقابل التردد أو الطول الموجي على المحور x. الرسم للشدة مقابل الطاقة نسميه الطيف. مثلا



The UV absorption spectrum of bromothymol blue

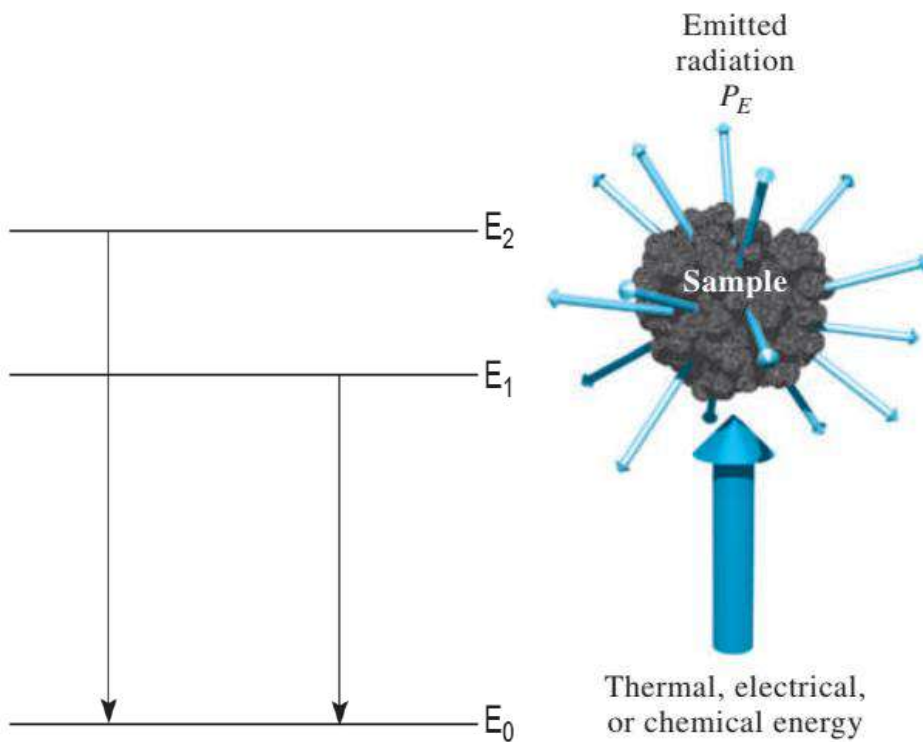




The IR absorption spectrum for polystyrene

### Emission الانبعاث (3)

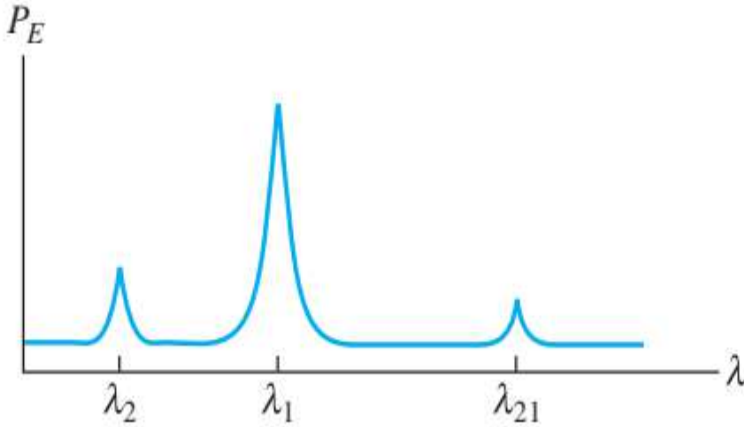
يحدث انبعاث الفوتون عندما تعود المادة المراد تحليلها من حالة طاقة العالية إلى حالة طاقة أقل (الشكل ادناه).



## 4) طيف الانبعاث Emission spectra

يتم الحصول على طيف الانبعاث عندما تعود ذرة أو جزيئة من الحالة مثارة إلى الحالة الأرضية بواسطة انبعاث طاقة اشعاعية. مكن أن ينتج طيف الانبعاث من العديد من الطرق المختلفة لتكوين حالة الإثارة.

يمكن إثارة الذرات والجزيئات ليس فقط عن طريق امتصاص الإشعاع الكهرومغناطيسي ، ولكن أيضًا عن طريق نقل الطاقة بسبب الاصطدام collisions بين الذرات والجزيئات و عن طريق إضافة الطاقة الحرارية thermal energy و إضافة الطاقة من التفريغ الكهربائي electrical discharges.



تجربة: اذا مررنا الضوء الأبيض (أي الضوء المرئي) عبر الزجاج الأزرق ، فإن الضوء الناشئ يكون أزرق. الزجاج يمتص الألوان الأخرى ، مثل الأحمر والأصفر. يمكننا تأكيد هذا الامتصاص من خلال الضوء الأحمر البراق بواسطة الزجاج الأزرق. إذا كان الامتصاص قويًا بدرجة كافية ، فإنه يتم امتصاص كل الضوء الأحمر و لا ينشأ ضوء من الزجاج ويبدو الزجاج أسود. كيف يمكن تفسير هذا؟

تفاعل الإشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة يعمل وفق قوانين ميكانيك الكم، حيث تتواجد الذرات والأيونات والجزيئات فقط في حالات منفصلة معينة ذات طاقات محددة. تؤكد علينا قوانين ميكانيك الكم بأن التغير في حالة الطاقة للمادة يتطلب امتصاص absorption او انبعاث emission للطاقة ( $\Delta E$ ) وهذا التغير بالطاقة يساوي بالضبط الفرق في الطاقة بين حالة طاقة اولية initial state وحالة طاقة نهائية final state وهنا نقول ان حالات الطاقة مكممة.

يمكن التعبير عن التغير في الطاقة

$$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{initial}} = h\nu$$

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

امتصاص الإشعاع من قبل المادة يؤدي الى زيادة طاقة الاصناف الماصة absorbing species ( على سبيل المثال:  $E_{\text{final}} > E_{\text{initial}}$  )

انبعاث الإشعاع من قبل المادة يؤدي الى نقصان طاقة الاصناف المنبعثة species ( $E_{\text{final}} < E_{\text{initial}}$  )



لذا يمكن ان يكون لكمية  $\Delta E$  اشارة موجبة او سالبة , ولكن عند استخدام  $\Delta E$  لإيجاد الطول الموجي أو تردد الإشعاع المتضمن في عملية الانتقال ، يتم استخدام القيمة المطلقة لـ  $\Delta E$  فقط.

دراسة قدرة الزجاج على امتصاص الضوء الأحمر والأصفر سيتم تسمية حالة الطاقة الارضية  $E_1$  , اذا كان عند

الزجاج قادر على امتصاص الضوء الاحمر, يجب ان تكون هناك حالة طاقة مثارة والتي هي الاختلاف في الطاقة بين الحالة المستقرة ( الارضية) و الحالة المثارة حيث تكافئ طاقة الطول الموجي للضوء الاحمر, يمكن اختيار الطول الموجي في المنطقة الحمراء من الطيف المرئي  $\lambda = 653 \text{ nm}$ . اذا امتص الزجاج الطول الموجي هذا ( $\lambda = 653 \text{ nm}$ ) يمكننا حساب تردد هذا الضوء من خلال

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{2.997 \times 10^8 \text{ m/s}}{(653 \text{ nm})(10^{-9} \text{ m/nm})}$$

$$\nu = 4.59 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

من التردد يمكننا حساب الفرق في الطاقة بين الحالة الأرضية والحالة المثارة ، والتي سنسميها  $E_2$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

$$\Delta E = (6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})(4.59 \times 10^{14} \text{ s}^{-1})$$

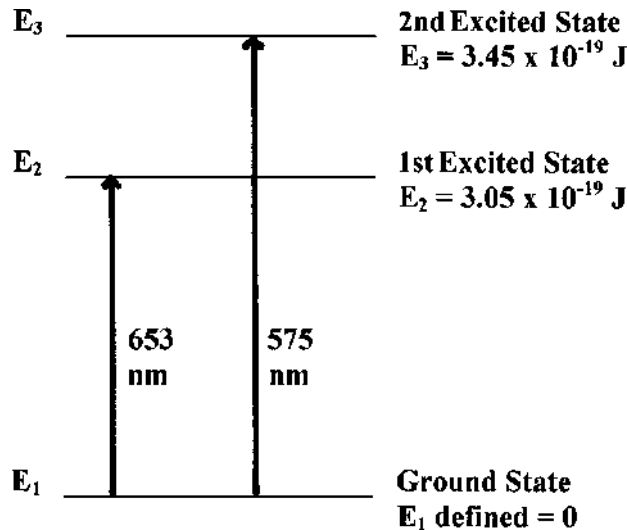
$$\Delta E = 3.05 \times 10^{-19} \text{ J}$$

أيضًا الزجاج يمتص الضوء الأصفر ، لذلك يمكننا اختيار الطول الموجي للضوء الأصفر ، مثل 575 نانومتر ، وتكرار الحسابات اعلاه لحساب التردد. ان تردد الضوء المقابل للطول الموجي 575 نانومتر هو (Hz)  $5.21 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$  هرتز ، لذلك يجب أن تكون هناك حالة مثارة  $E_3$  مثل

$$\Delta E = E_3 - E_1 = h\nu$$

$$\Delta E = (6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})(5.21 \times 10^{14} \text{ s}^{-1})$$

$$\Delta E = 3.45 \times 10^{-19} \text{ J}$$



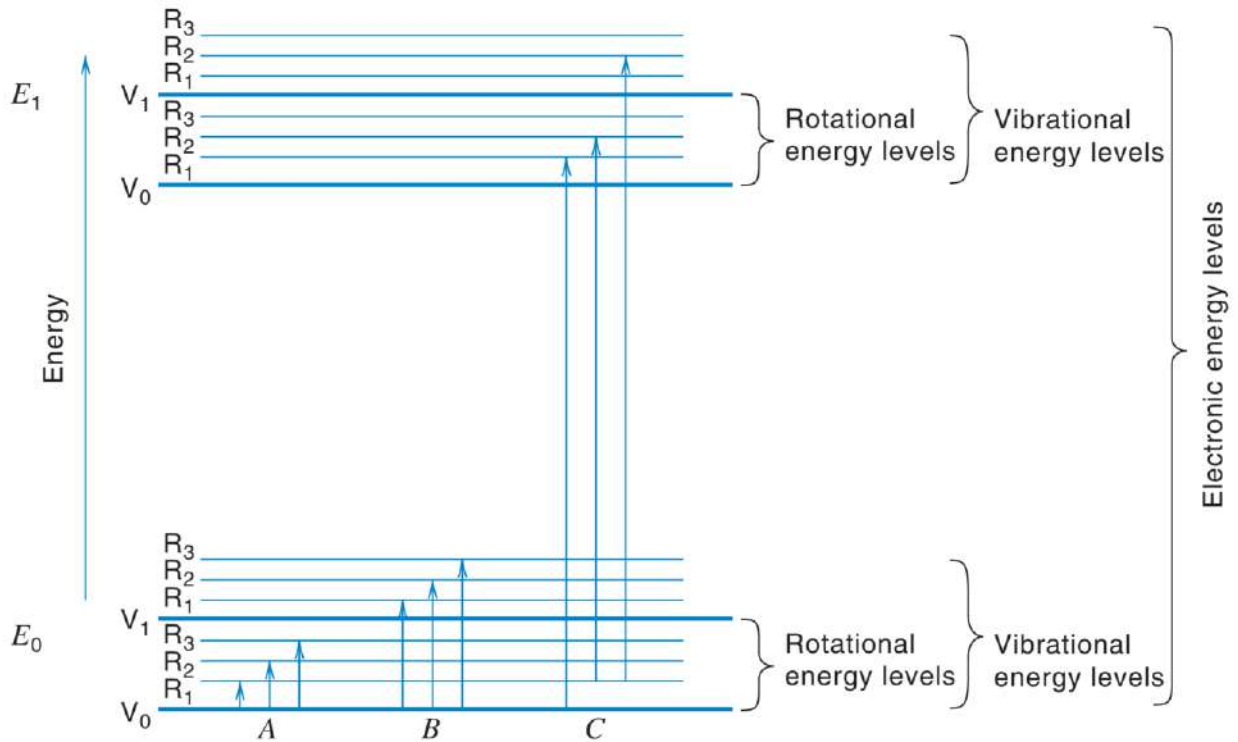
مخطط طاقة مبسط لامتناس الضوء المرئي بواسطة الزجاج الأزرق. يبين المخطط حالتين محتملتين للطاقة المثارة ، واحدة تقابل امتصاص ضوء 653 نانومتر (أحمر) وحالة أعلى تقابل امتصاص ضوء 575 نانومتر (أصفر). إذا تم تعريف طاقة الحالة الأرضية على أنها  $E = 0$  ، فيمكن تقدير الطاقات النسبية للحالات المثارة.

اذن ما هو السبب الجزيئي لامتصاص ذات الحزمة العريضة broadband الذي لوحظ في تجارب أجهزة التحليل الطيفي في منطقة الضوء المرئي؟ يرجع سبب امتصاص الزجاج للضوء المرئي إلى إثارة الإلكترونات التأسيسية في الجزيئات ؛ بمعنى آخر ، بسبب الانتقالات الإلكترونية electronic transitions.

تتطلب الانتقالات الإلكترونية طاقة أكبر مقارنة مع الانتقالات الدورانية والاهتزازية

Rotational < vibrational < electronic

يقدم الشكل ادناه مخططاً أكثر واقعية لمستوى الطاقة للزجاج (وللجزيئات بشكل عام). لكل حالة إلكترونية  $E_n$  هناك العديد من المستويات الفرعية الدورانية والاهتزازية المتعلقة بها. هذه التغيرات الطاقة المتعلقة بامتصاص الإشعاع الكهرومغناطيسي



كل مستوى طاقة إلكتروني  $E_{0,1,2,\dots}$  له علاقة بالمستويات الفرعية الاهتزازية  $V_{1,2,3,\dots}$  والمستويات الفرعية الدورانية  $R_{1,2,3,\dots}$

A) pure rotational changes (far infrared)

B) rotational–vibrational changes (infrared and near infrared)

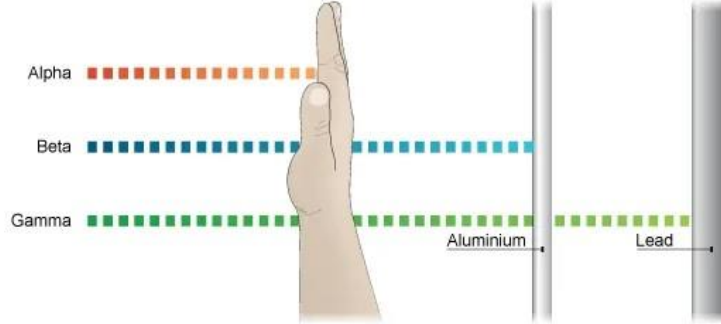
C) rotational–vibrational–electronic transitions (visible and ultraviolet.)

$E_0$  is electronic ground state and  $E_1$  is first electronic excited state

## امتصاص الإشعاع:- Absorption of Radiation

هو ازالة ترددات معينة من الاشعاع الكهرومغناطيسي عند نفاذه من خلال طبقة من مادة صلبة او سائلة او

غازية.



شكل مبسط يوضح عملية الامتصاص

**تقترح النظرية الكونتومية:** إذا حصل اصطدام لفوتون مع المادة (ذرة أو أيون أو جزيئة) هنالك احتمالية محددة في انتقال الطاقة إلى المادة بعملية غير متواصلة.

**يعبر عنها بالمعادلة:  $E = h \nu$**

تعتمد اطياف الامتصاص على عدة عوامل منها:

1. الحالة الفيزيائية للمادة (صلبة، سائلة، او غازية)
2. طبيعة الفصائل الماصة للإشعاع (ذرات، او جزيئات وطبيعة الاواصر التي ترتبط بها)
3. الوسط الذي تتواجد فيه هذه الفصائل.

هنالك نوعين من الامتصاص هما:

1. الامتصاص الذري.
2. الامتصاص الجزيئي.

وعليه تقترح النظرية الكوانتية انه إذا حصل تصادم بين الفوتون والمادة فهناك احتمالية محدودة في انتقال الطاقة الى المادة بعملية غير متواصلة وبتعبير اخر ان المادة المستقبلية للإشعاع اما ان تمتص طاقة الفوتون كاملة او لا تمتصها وفي حالة امتصاص المادة للطاقة فإنها سوف تنتقل من مستوى طاقة اوطأ الى مستوى اعلى (حالة مثارة)

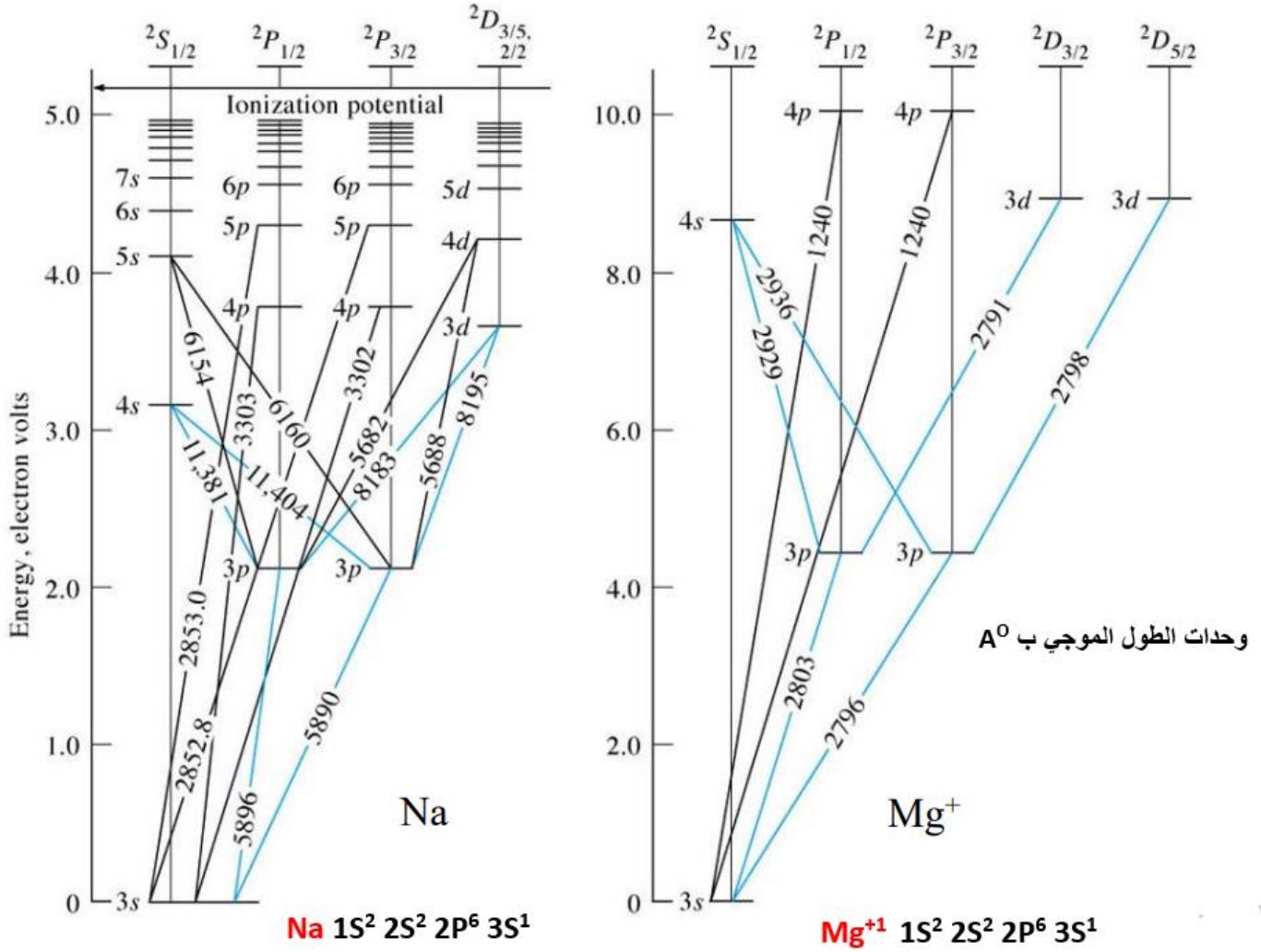
كما في المعادلة الاتية:  $M + h\nu \longrightarrow M^*$  (الذرة في الحالة المثارة)

### Atomic Absorption

#### 1. الامتصاص الذري:

يحدث هذا النوع من الامتصاص من قبل الدقائق احادية الذرة مثل عنصر الصوديوم. ان اطياف الامتصاص الذري بسيطة بسبب محدودية عدد حالات الطاقة المحتملة للدقائق اذ يمكن ان تحدث الاثارة فقط عن طريق ارتفاع

الكثرون واحد او أكثر من الكثرونات الذرة الى مستوى اعلى من الطاقة ولا توجد اثاره اهتزازية او دورانية لهذا النوع من الدقائق كما موضح في الشكل ادناه.



مخطط يوضح بعض الانتقالات الالكترونية لإلكترون التكافؤ في ذرتي الصوديوم والمغنسيوم

الكثرون التكافؤ في ذرة الصوديوم ( $3S$ ) يمتلك طاقة اعلى من بقية الكثرونات في حالة الاستقرار وبذلك تكون اثارته أسهل.

عند تسليط اشعة على ذرة Na فسوف يثار الكثرون التكافؤ من ( $3S$  الى  $3P$ ) وعند عودة الكثرون من مستوى الاثارة الى مستوى الهمود ستكون العملية مصحوبة بتحرر كمية من الطاقة (الفوتونات) تعتمد كميتها على الفرق بين المستويين ( $3S$  و  $3P$ ), سيكون الاشعاع الاصفر الذهبي هو الاشعاع المنبعث.

وتعرف الحالة التي يرتفع فيها الكثرون الى مستوى الطاقة الذي يليه ثم يعود الى مستواه الاصلي "بالامتصاص الرنيني" وهو اساس التقنية المستخدمة في ظاهرة الامتصاص الذري. وقد يرتفع الكثرون التكافؤ الى مستوى طاقة اعلى من  $3P$  ( $4P, 5P$ ) إذا اعطي طاقة اعلى من حاجته لتكوين الرنين وفي هذه الحالة فانه لن يعود

الى مكانه السابق 3S بخطوة واحدة وانما سوف يقضي بعض الوقت في المستويات الوسطية، وهذه الحالة اعقد من حالة الامتصاص الرنيني.

وعند استعمال مصدر ذو طاقة عالية جدا فان عددا من الالكترونات يمكن ان تثار بدرجات مختلفة ولهذا فان الاشعة الناتجة يمكن ان تحتوي على عدة اطوال موجية قصيرة متميزة اغلبها تقع ضمن حدود المنطقة البنفسجية والمرئية من الطيف على هذه القاعدة تعتمد الطرائق التحليلية المعروفة بمطيافية الانبعاث Emission spectroscopy.

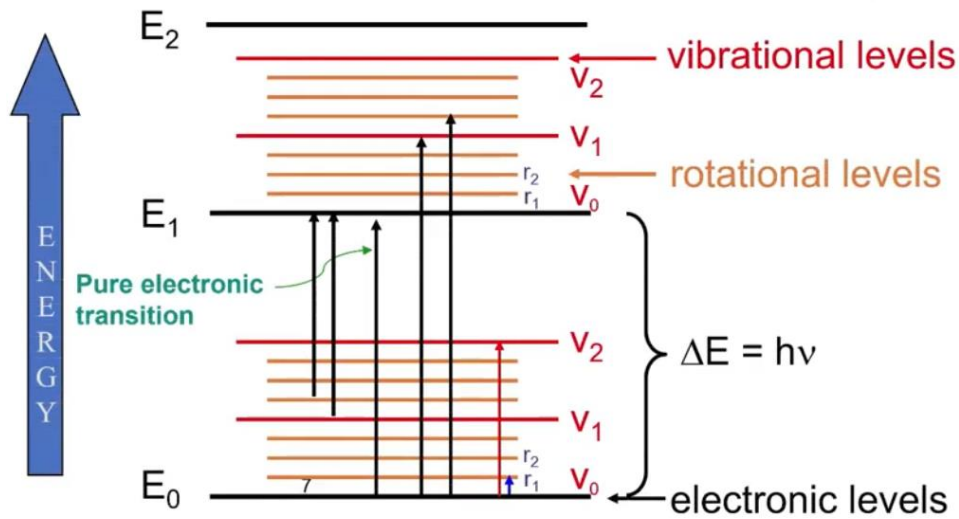
اما إذا اعطي مصدر الاثارة طاقة قصوى فانه من الممكن ان يفصل الكترون داخلي من الذرة وفي هذه الحالة يهبط أحد الكترونات المدارات العليا ليأخذ مكان الالكترون المفصول لمليء الفراغ وان الفوتونات المنبعثة تكون ذات تردد أكبر وهذا ما يحدث عند انبعاث الاشعة السينية لدى تعريض الذرات الى تصادمات مع الكترونات سريعة الحركة.

## Molecular Absorption

## 2. الامتصاص الجزيئي

وهي عملية امتصاص الاشعاع بواسطة الجزيئات متعددة الذرات وتعتبر هذه العملية أكثر تعقيداً من الامتصاص الذري وذلك لان عدد حالات الطاقة تزداد زيادة كبيرة جداً والمخطط التالي يوضح مستويات الطاقة الالكترونية والتذبذبية والدورانية في الجزيئة. حيث ان الطاقة الكلية تساوي

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



المخطط يوضح الانتقالات الإلكترونية في الامتصاص الجزيئي

## أنواع الانتقالات المختلفة في طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية:-

أولاً .. علينا أن نعطي تعريفاً دقيقاً لمصطلح (الانتقالات الإلكترونية) وسنقول إنها تشمل انتقال الإلكترونات من أحد المدارات الساكنة ( $\sigma, \pi, n$ ) إلى أحد المدارات المثارة ( $\sigma^*, \pi^*$ ).

انواع الالكترونات في الجزيئة

يمكن تصنيف الإلكترونات في الجزيئة إلى أربعة أنواع مختلفة:

1. إلكترونات الغلاف المغلق التي لا تشارك في التآصر: هذه الالكترونات لها طاقات إثارة عالية جداً ولا تساهم في الامتصاص في المناطق المرئية أو فوق البنفسجية .

2. الكترونات الاصرة التساهمية المفردة ( $\sigma$ , sigma إلكترونات) تمتلك هذه الالكترونات أيضاً طاقة إثارة عالية جداً للمساهمة في امتصاص الأشعة المرئية أو الأشعة فوق البنفسجية ، على سبيل المثال الأواصر أحادية التكافؤ في الهيدروكربونات المشبعة ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ).

3. أزواج إلكترونات الغلاف الخارجي غير التآصرية ( $n$ ) (الالكترونات  $n$ ) ، مثل تلك الموجودة على ذرات الـ N و O و S والهالوجينات هذه أزواج الالكترونات أقل إحكاماً من إلكترونات سيكما . ويمكن اثارته بواسطة الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية.

4. الإلكترونات الموجودة في أوربيبتالات  $\pi$  ( $\pi$ ) ، على سبيل المثال ، الإلكترونات في الأواصر المزدوجة أو الثلاثية: هذه هي الأكثر تحمسا وهي مسؤولة عن غالبية امتصاص الضوء المرئي والأشعة فوق البنفسجية.

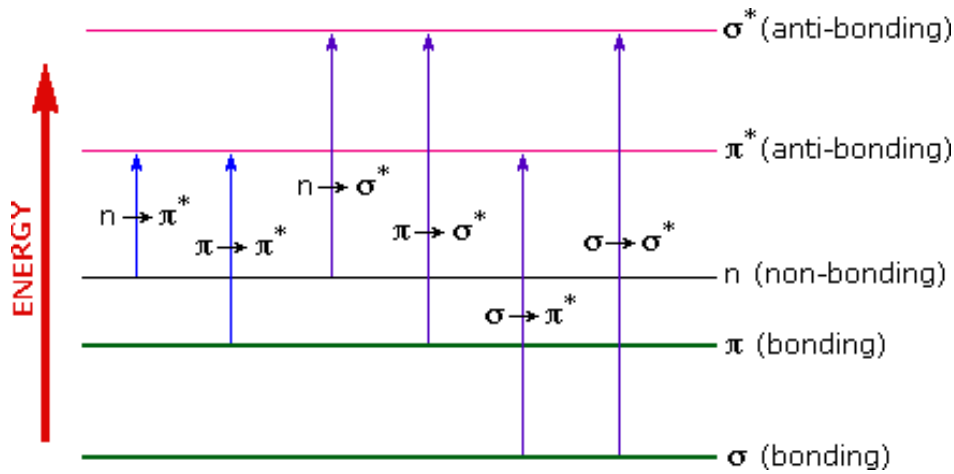
تستقر الإلكترونات في الأوربيبتالات وتمتلك الجزيئة أيضا أوربيبتالات غير مشغولة عادةً تسمى الأوربيبتالات المضادة للتآصر antibonding orbitals ؛ هذه الأوربيبتالات تتوافق مع مستويات طاقة الحالة المثارة وتكون إما مدارات  $\sigma^*$  ، أو  $\pi^*$  وبالتالي ينتج عن امتصاص الإشعاع انتقال إلكتروني إلى مدار مضاد للتآصر. الانتقالات الأكثر شيوعاً هي من المدارات  $n$  أو  $\pi$  إلى المدارات المضادة للتآصر، وتمثل على أنها انتقالات  $n \rightarrow \pi^*$  و  $\pi \rightarrow \pi^*$  إشارة إلى الانتقال إلى حالة الإثارة.

يمكن أيضا ترقية الإلكترون  $n$  غير التآصري، عند أطوال موجية قصيرة جداً ، إلى حالة  $\sigma^*$  المضادة للتآصر : ويمثل  $n \rightarrow \sigma^*$  . وتحدث هذه الانتقالات عند أطوال موجية أقل من 200 nm نانومتر.

الجدول التالي يوضح أنواع الانتقالات الإلكترونية ومدى طول الموجي لكل صنف ممتص

Transition	Wavelength Range (nm)	Examples
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	< 200	C—C, C—H
$n \rightarrow \sigma^*$	160–260	H <sub>2</sub> O, CH <sub>3</sub> OH, CH <sub>3</sub> Cl
$\pi \rightarrow \pi^*$	200–500	C=C, C=O, C=N, C≡C
$n \rightarrow \pi^*$	250–600	C=O, C=N, N=N, N=O

والخلاصة أن الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية يمكن أن يمتصها مركب يحتوي على ذرة نيتروجين، أكسجين، هالوجين، أو كبريت أو يحوي على رابطة غير مشبعة وتسمى المجموعة التي تحوي ذلك بالمجموعة الماصة أو الكروموفور (chromophore).



الشكل يوضح الانتقالات أنواع الانتقالات الإلكترونية حسب أنواع الإلكترونات

نلاحظ من الرسم أن هناك 6 احتمالات للانتقالات الإلكترونية. ولكن المهم منها هما 2 فقط لان الإثارات الإلكترونية التي تهمنا هي التي لا تؤدي لحدوث تغير كيميائي وهما:



أما الإثارات الأخرى فتحتاج لطاقة عالية طول موجاتها أقصر من 200 نانومتر وهي غير متوفرة بالأجهزة المستخدمة العادية.

الكروموفور (Chromophore) (مجاميع حاملة للون)

وهي مجاميع وظيفية غير مشبعة أو اواصر محددة في جزيئة هي المسؤولة عن الامتصاص لطول موجي معين للأشعة المرئية Visible وفوق البنفسجية UV, امثلة عليها : مجموعة الكربونيل C=O و C=C و N=N

## مجموعة مطورة اللون (أوكسوكروم Auxochrome):

وهي مجاميع مشبعة عند اضافتها الى الكروموفور تسبب إزاحة الامتصاص نحو اطوال موجية أطول bathchromic shift وتزيد شدة قمم الامتصاص ومثال على ذلك مجاميع الهيدروكسيل (OH) كمجموعة اوكسوكروم حيث تحتوي على الكترونات غير متأصرة تتجاذب مع الكترونات في الكروموفور حيث يحدث تبادل من نوع  $\pi \rightarrow \pi^*$  ومثال ذلك حلقة البنزين (كروموفور) لها  $\lambda_{max}$  يساوي 255 nm وعند إضافة مجموعة (OH) (اوكسوكروم) بدل ذرة الهيدروجين يتسبب إزاحة في قيمة  $\lambda_{max}$  الى 270 nm.

## التأثيرات الطيفية Spectral Effects

يمكن تصنيف التغييرات الطيفية التي تحصل للجزيئة بسبب تركيبها على النحو التالي

1. **الازاحة الحمراء Bathochromic or Red Shift:** والتي تتضمن الازاحة نحو اطوال موجية أكبر.
2. **الازاحة الزرقاء Hypsochromic or Blue Shift:** والتي تتضمن الازاحة نحو اطوال موجية أقصر.
3. **Hyperchromic (hyperchromism) effect:** هي الزيادة في شدة الامتصاص لمجاميع الكروموفور (زيادة في الامتصاصية المولارية).
4. **Hypochromic (hypochromism) effect:** هي النقصان في شدة الامتصاص لمجاميع الكروموفور (نقصان في الامتصاصية المولارية).

- 1- **استرخاء غير مشع:** يعني فقدان الطاقة بسلسلة من الخطوات تتحول فيها طاقة الاثارة الى طاقة حركية عن طريق التصادم مع جزيئات أخرى وتنتج عنها زيادة طفيفة في درجة الحرارة، ثم يليها انبعاث للإشعاع.
- 2- **استرخاء مشع:** يمثل انبعاث الاشعاع عند عودة الدقائق الى الحالة المستقرة.

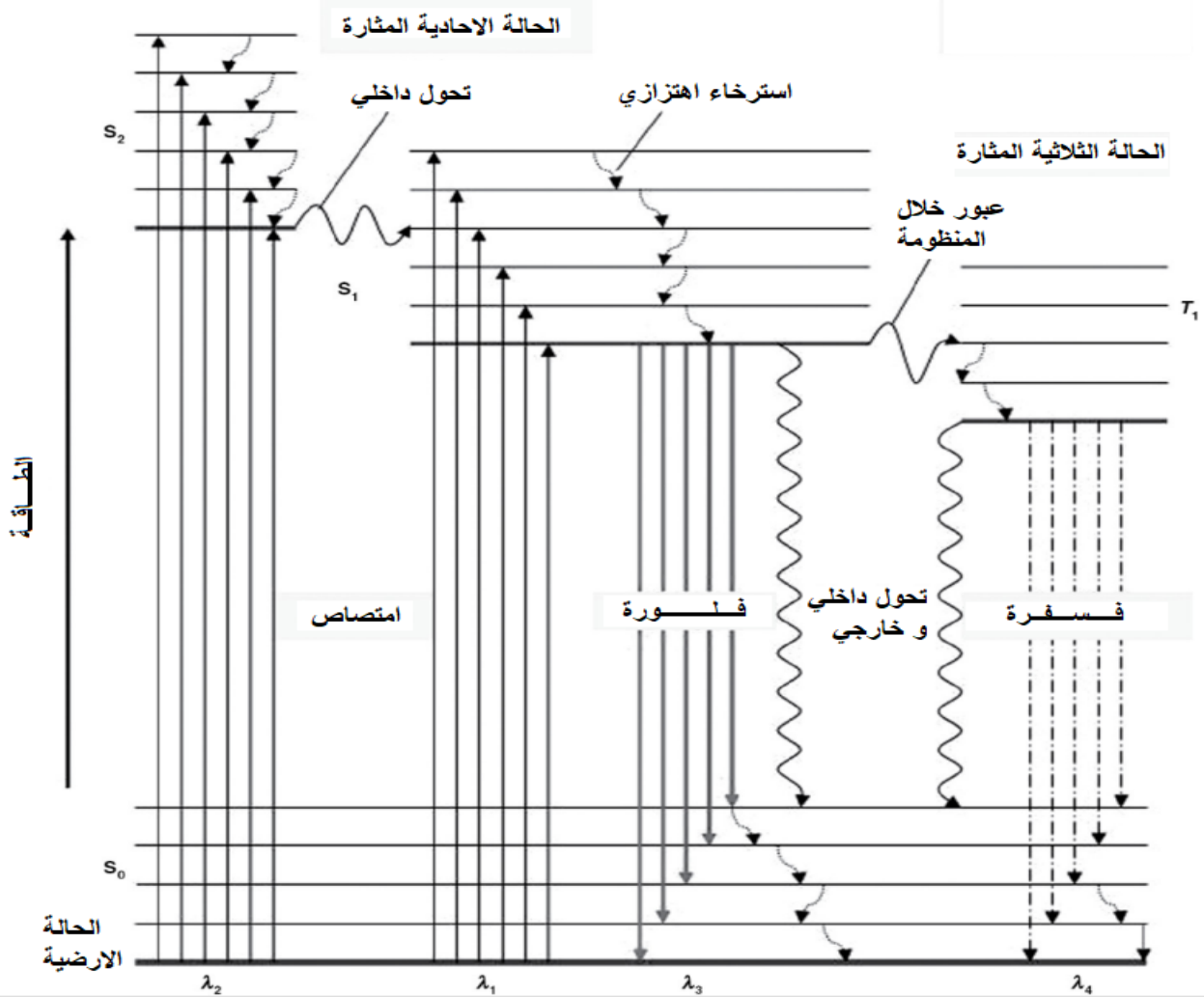
## ظواهر الإضاءة Theory of Luminescence

ظواهر الإضاءة تقسم الى ظاهرتين وهما التفلور والتفسفر:

**ظاهرة التفلور:** تعني عند امتصاص جزيئة الفوتون فان الطاقة المكتسبة لا تبقى في الجزيئة وانما تفقدها بعدة طرق فقد يتحول جزء من الطاقة الى حرارة نتيجة الاصطدامات بين الجزيئات وبهذا تنخفض طاقة الجزيئة الى أدنى مستوى طاقي اهتزازي ودوراني ضمن المستوى الإلكتروني الأحادي المثار، ومنه تنبعث الطاقة المتبقية عند عودة الإلكترون الى الحالة المستقرة عن طريق الاسترخاء المشع. وتستغرق هذه العملية حوالي  $10^{-6}$  الى  $10^{-9}$  ثانية.



**ظاهرة التفسفر:** وهي انتقال غير مشع من الحالة الأحادية المثارة الى ما يقابلها في المستوى الثلاثي عن طريق ما يسمى بالعبور ضمن المنظومة حيث سيتم فك ازدواج الالكترون وسيعاني أيضا من سلسلة من فقدان الطاقة وصولا الى أدنى مستوى طاقي. تستغرق هذه العملية من  $10^{-2}$  الى  $10^2$  ثانية.



مخطط يوضح ظاهرة الفلورة والفسفرة

\* قارن بين الفلورة والفسفرة .

ملخص ظواهر الإضاءة:

$S_2 \rightarrow S_0$  [تفلور رنيني]

$S_2 \rightarrow S_1$  [تحويل داخلي]

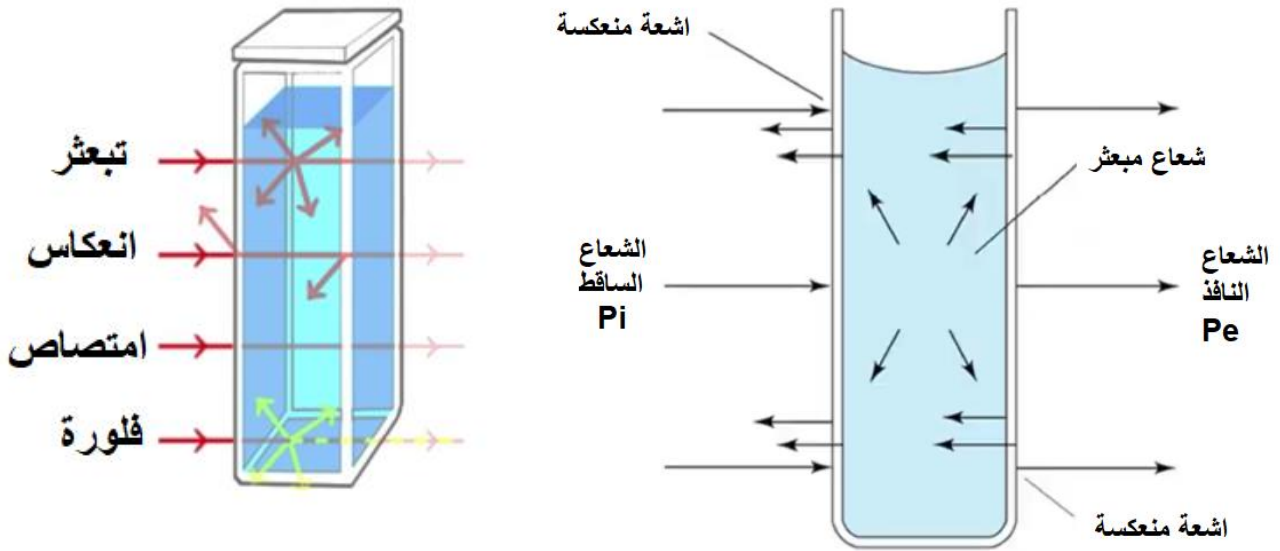
$S_1 \rightarrow S_0$  [تفلور]  $10^{-6}$  إلى  $10^{-9}$  ثانية

$S_1 \rightarrow T_1$  [العبور داخل المنظومة (من الحالة المنفردة إلى الثلاثية)]

$T_1 \rightarrow S_0$  [تفسفر]  $10^2$  إلى  $10^{-2}$  ثانية

## التحليل الكمي بامتصاص الاشعاع الكهرومغناطيسي:

عند توجيه حزمة اشعاع الى اناء زجاجي يحتوي محلولاً فان شدة الحزمة النافذة تكون اقل من شدة الحزمة الاصلية الساقطة عليه وسبب النقصان يعود اما الانعكاسات او الاستطارة اما السبب الرئيسي هو امتصاص دقائق المحلول للطاقة الاشعاعي.



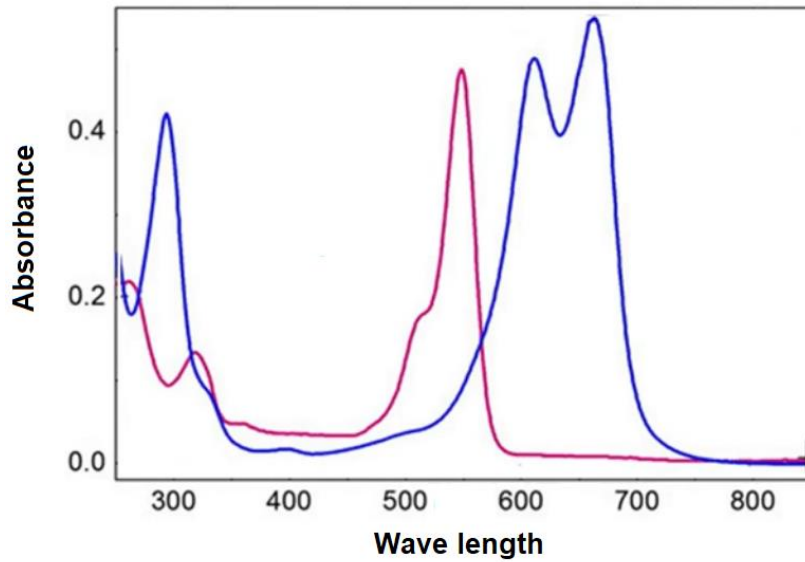
الشكل يوضح الحالات المحتملة للإشعاع عند السقوط على المادة المراد تحليلها

ففي حالة كون الاشعاع الممتص هو الضوء المرئي فان الحزمة قد تظهر ملونه. ويجب معرفة ان الضوء النافذ للعيان هو متمم للون الممتص في داخل المحلول. وفيما يلي جدول يمثل ألوان الضوء المرئي ومتمماتها.

Colour of light absorbed	Approx. $\lambda$ ranges / nm	Colour of light transmitted
Red	700-620	Green
Orange	620-580	Blue
Yellow	580-560	Violet
Green	560-490	Red
Blue	490-430	Orange
Violet	430-380	Yellow

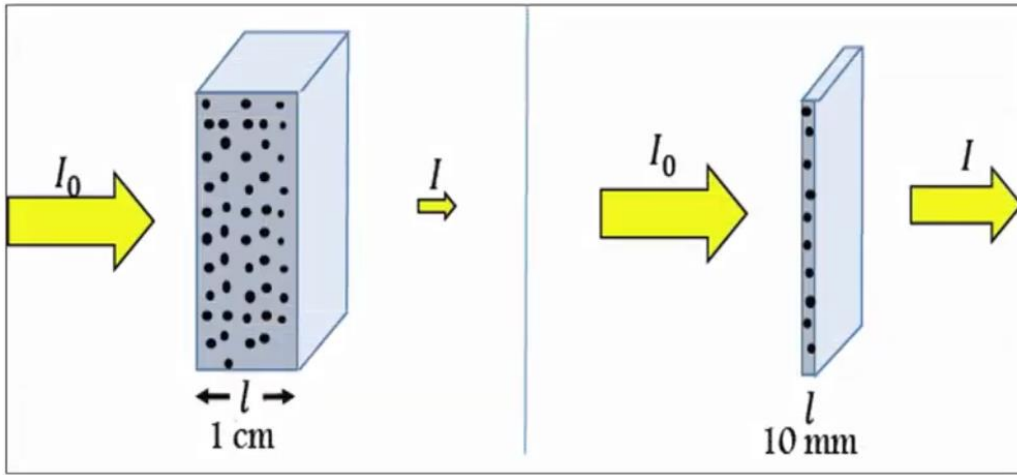
فمحلول ايونات النحاسيك يكون ازرق اللون لان هذه الايونات تمتص الاشعاع الأصفر (المائل الى البرتقالي) وتكون نفاذه للأزرق. لذلك بالإمكان معرفة تركيز محلول أحد املاح النحاسيك من مقدار امتصاصه للإشعاع الاصفر تحت ظروف معلومة وبذلك يمكن تعيين تركيز اي مائه ملونه بنفس المبدأ. اما إذا كان المحلول عديم اللون فنقوم بإضافة كاشف يتفاعل معها مكونا لونا ومن ثم يمكن تعيين تركيزه.

يطلق على التحليل الكيميائي المعتمد على قياس الامتصاص في جميع مناطق الطيف الكهرومغناطيسي بالقياس الامتصاصي **Absorptiometry**. اما مصطلح القياس اللوني **Colorimetry** فيختص في قياس امتصاص الاشعاع في المنطقة المرئية، اما القياس الطيفي **Spectrophotometry** هو فرع من القياس الامتصاصي يختص بدراسة وقياس امتصاص الاشعاع الكهرومغناطيسي او انبعاثه كدالة للطول الموجي باستخدام المطياف **Spectrophotometer** ويشمل المواد الملونة وغير الملونة.



القياس الطيفي للطول الموجي مقابل الامتصاصية

فعند توجيه اشعه متوازية احادية اللون شدتها ( $I_0$ ) على أحد اوجه اناء وبعد مرورها مسافة ( $b$ ) خلال العينة التي تحتوي على ( $N$ ) من الدقائق الماصة للإشعاع تقل شدة الاشعاع النافذ من الجهة الاخرى الى ( $I_t$ ).



الشكل يوضح تأثير التركيز وسمك الخلية على امتصاص الإشعاع

تتناسب شدة الإشعاع الممتص تناسباً طردياً مع سمك الخلية (b) وتركيز الفصائل الماصة للإشعاع (C). أعطيت هذه العلاقة من قبل العالمان بير ولامبرت لذا تدعى العلاقة التالية بقانون بير-

**لامبرت - Beer's Law**:

نص قانون بير-لامبرت Lambert - Beer's Law: أن الزيادة المتتالية في عدد الجزيئات المتماثلة الماصة للإشعاع والواقعة في طريق حزمة من إشعاع أحادي اللون تمتص أجزاء متساوية من الطاقة الإشعاعية التي تمر بها

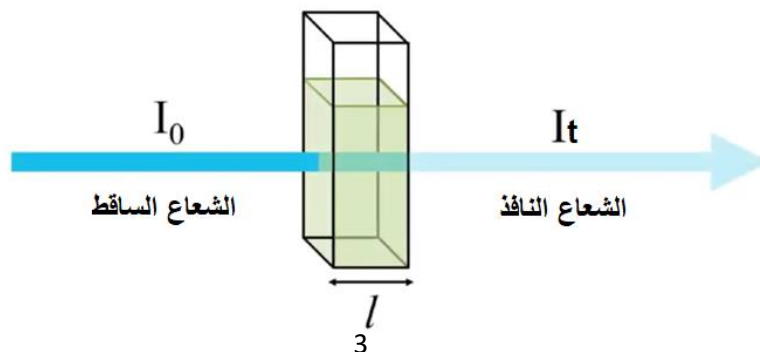
**القانون الرياضي لـ بير - لامبرت:**  $A = \epsilon b C$

حيث أن (A) الامتصاص **Absorbance** ( $\epsilon$ ) الامتصاصية المولي **Molar absorptivity** و (C) تركيز المادة بوحدة مول/لتر (**مولاري**)، هذا بالنسبة للمواد معروفة الوزن الجزيئي

أما المواد الغير معروفة الوزن الجزيئي فيعبر عن التركيز بوحدة  $\frac{g}{l}$  ويستعاض عن ( $\epsilon$ ) بالثابت

(a) ويعرف بالامتصاصية **Absorptivity**. فتصبح العلاقة كما يلي:  $A = a b C$

أما النسبة المئوية للشفافية فيعرف بالمعادلة التالية:



اما النسبة المئوية للشعاع النافذ فيعرف بالمعادلة التالية:

$$T\% = \frac{I_t}{I_0} \times 100 \%$$

حيث ان (T) النفاذية وتساوي

$$T = \frac{I_t}{I_0}$$

ويمكن ربط A مع T من خلال المعادلة التالية:

$$A = -\log T = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I_t} = abc = \epsilon bc$$

اما العلاقة بين الامتصاصية والنسبة المئوية للامتصاص تكون كالتالي:

$$A = 2 - \log \%T$$

$$a = \frac{\epsilon}{F.wt}$$

العلاقة بين  $\epsilon$  و a

كيف يمكنك تحويل التركيز المولاري الى جزء بالمليون:  $C \frac{mol}{l} \rightarrow C \frac{mg}{l}$

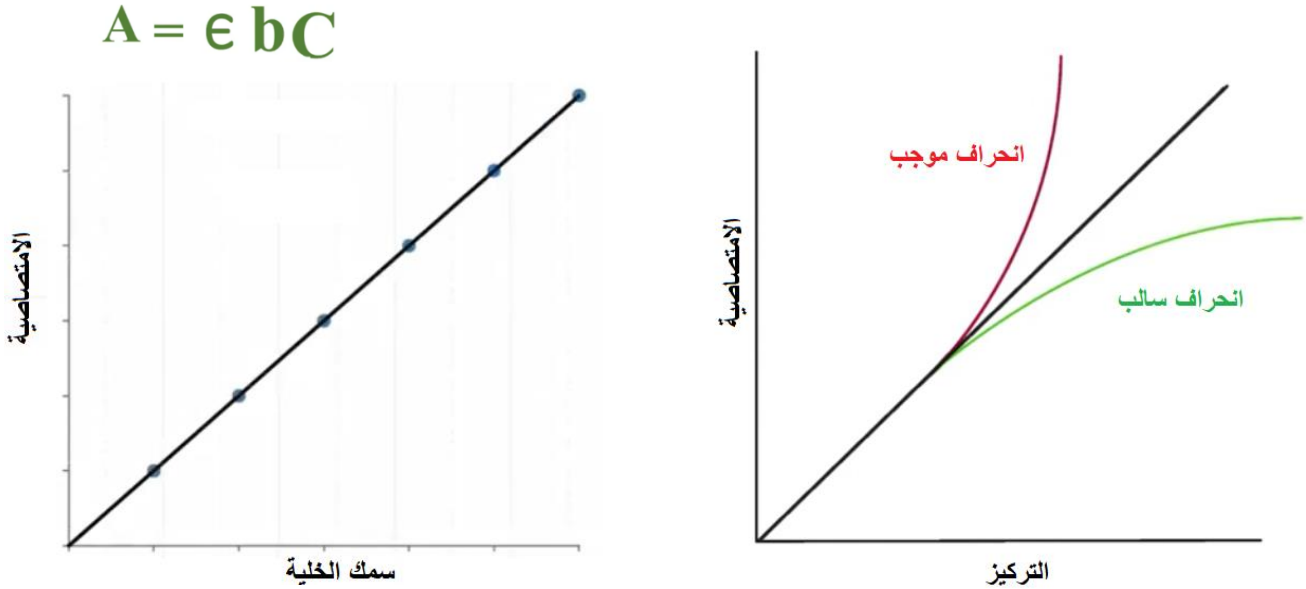
$$C_{ppm} = M * F.wt * 1000$$

يعتبر قانون بير ناجحا في المحاليل المخففة فقط ففي التراكيز العالية التي تزيد عن (0.1M) فيحصل انحراف وسببه هو ان معدل المسافة بين الفصائل المسؤولة عن الامتصاص يقل الى حد يجعل كل فصيلة من الفصائل تؤثر في توزيع الشحنة للفصائل الاخرى المجاورة وهذا بدوره يؤدي الى تغيير قابلية الفصائل على امتصاص الاشعاع بطول موجي معين وبسبب ذلك يحصل الانحراف وكذلك فان زيادة التركيز تؤدي الى تغيير في معامل الانكسار حيث ان ( $\epsilon$ ) تعتمد على معامل الانكسار.



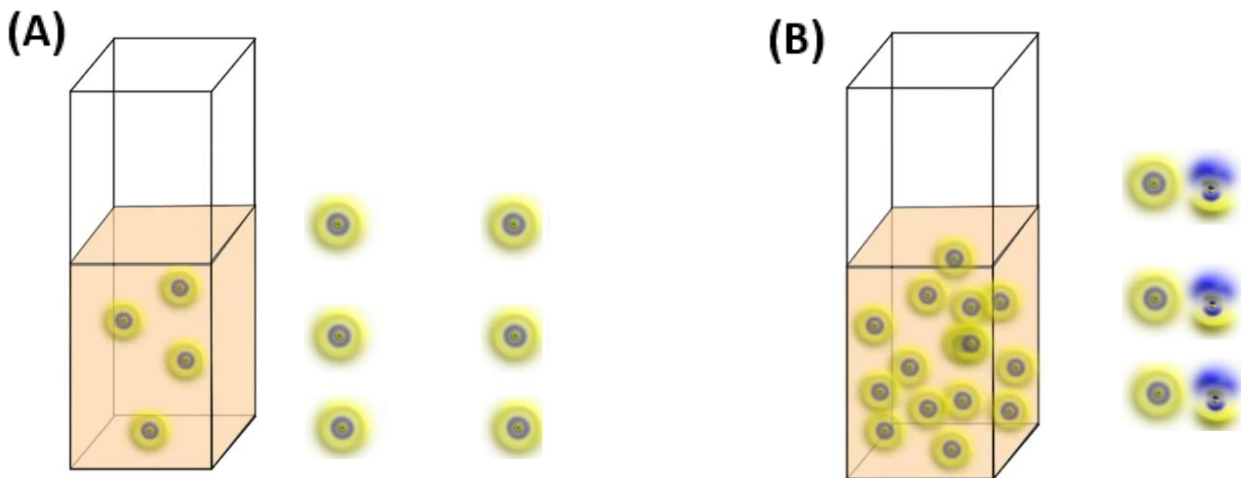
## الانحراف عن قانون بير- لامبرت - Deviation from Lambert – Beer's Law:

طبقا لقانون بير فان رسم العلاقة بين  $A$  و  $b$  او  $A$  و  $C$  يجب ان تكون خطية تمر بنقطة الاصل. وعمليا وجد ان العلاقة بين  $A$  و  $b$  علاقة خطية عند تركيز ثابت دائما وبدون انحراف. اما في علاقة  $A$  مع  $C$  يمكن حدوث انحراف عن قانون بير اي لا يكون بشكل خط مستقيم ويمكن أن يكون الانحراف موجب او الانحراف سالب وكما موضح في الشكل التالي:



## تأثير زيادة التركيز على توزيع الشحنات للفصائل

عند زيادة تركيز المحلول فإن الفصائل الماصة للإشعاع تكون مقتربة عن بعضها البعض وبالتالي تسبب تغيير بالغيمة الالكترونية المحيطة بها وهذا يسبب تغير بقيمة الامتصاصية المولية وبالتالي الانحراف عن قانون بير- لامبرت.



الشكل (A): محلول ذو تركيز منخفض، (B): محلول ذو تركيز عالي

## وتصنف العوامل المسببة للاخراخ

أخطاء شخصية

عوامل آلية

عوامل كيميائية

## عوامل كيميائية

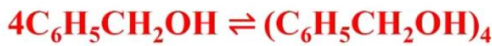
وهي نتيجة تغير تركيز الدقائق الماصة للإشعاع بسبب اما تداخل جزيئات المذاب مع بعضها البعض او تفكك هذه الجزيئات او تفاعلها مع جزيئات المذيب، ومن امثلتها :-

1- ان جزيئات بعض الحوامض والقواعد والأملاح لا تخضع الى قانون بيير عند تخفيفها وذلك لأنه تأينها يزداد بازدياد التخفيف وعند ذلك فإن الجزيئات غير المتأينة تمتص في طول موجي يختلف عن الطول الموجي الي يمتص فيه الأيونات الناتجة.



فأن جذر النترات  $\text{NO}_3^-$  يمتص في طول موجي غير الطول الموجي الي يمتص فيه الحامض الاصلي (تداخل جذر النترات مع الحامض الاصلي) وهذا يسبب الانحراف .

2- التوازن بين المونيمر وبوليمره كما يحدث في التوازن الحاصل بين الكحول البنزيلي والموجودة في رابع كلوريد الكربون مع بوليمره.

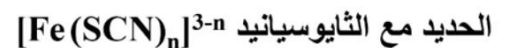


3- ما يحدث من انحراف ثنائي كرومات البوتاسيوم ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) التي لا تحتوي على محلول منظم .



كل مركب يمتص بطول موجي معين، حيث تختلف قيم الامتصاصية المولية للفصائل الثلاثة والتي هي  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  و  $\text{HCrO}_4^-$  و  $\text{CrO}_4^{2-}$  وكذلك اطياف امتصاصها.

4 - تأثير الزمن على ثبات لون بعض محاليل بعض المعقدات حيث يتغير لون بعض المحاليل مع الزمن مثل معقد



5 - وكذلك تأثر بعض المواد بدرجات الحرارة كما هو الحال بازدياد قيم A بشكل ملحوظ مع ارتفاع درجة حرارة ثايوسيانات التنكستن.

# عوامل آلية

- 1- تصميم الجهاز
- 2- ثبات وشدة مصدر الاشعاع
- 3- الاشعاع الضال الذي يصل المكشاف ( Detector )
- 4- التغير في حساسية المكشاف
- 5- اللادقة في تنظيم موقع الخلية
- 6- عرض الشق الخاص بدخول الاشعاع
- 7- النقص في شدة الاشعاع الناتج عن خلية الأنموذج والمذيب وأية مواد اخرى أو كواشف مع مذيب
- 8- انعكاس بعض الاشعة المبعثرة داخل الجهاز ووصولها الى المكشاف
- 9- حساسية الجهاز
- 10- التذبذب في قوة مصدر الاشعة
- 11- تأثير الاشعة المتعددة الطول الموجي

## اسئلة وتمارين:

(1) استخدم المعلومات المعطاة ادناه لغرض حساب الكميات الناقصة مع افتراض أن الوزن الصيغة

يساوي الى  $280 \frac{g}{mol}$  عند الحاجة:

No.	A	T	$\epsilon$	b (cm)	C (mol/L)	C(mg/L)	a
1	0.296			2.5	$4.41 \times 10^{-4}$		
2		43.2		0.1		4.11	
4			$6.42 \times 10^3$	1.1	$7.84 \times 10^{-5}$		

$$A = -\log T$$

$$T = 10^{-A}$$

$$A = \epsilon b C$$

$$\epsilon = \frac{A}{b C}$$

$$ppm = M \times F.wt \times 1000$$



**سؤال** تظهر كرومات البوتاسيوم ( $K_2CrO_4$ ) في المحيط القاعدي اعلى امتصاص عند طول موجي اعظم يساوي  $372nm$ . فان سمح محلول قاعدي يحتوي على  $3 \times 10^{-5} M K_2CrO_4$  بنفاذ  $71.6\%$  من شدة الاشعاع الساقط عند نفس الطول الموجي اذا كانت خلية الامتصاص طولها  $1.00 cm$  اجب عن ما يلي:

**1-** ما قيمة امتصاص هذا المحلول؟

**2-** ما الامتصاصية المولية لكرومات البوتاسيوم عند  $372 nm$  ؟

**3-** ما النسبة المئوية للنفاذية عندما يصبح طول خلية الامتصاص  $3.00 cm$  ؟

### حل آخر

**1-**

$$A = -\log T$$

$$T\% = T \times 100$$

$$T = \frac{T\%}{100}$$

$$T = \frac{71.6}{100} = 0.716$$

$$A = -\log T$$

$$A = -\log 0.716$$

$$A = -(-0.145)$$

$$A = 0.145$$

$$A = 2 - \log \%T$$

$$A = 2 - \log 71.6$$

$$A = 2 - 1.855$$

$$A = 0.145$$

**2-**

$$A = \epsilon b C$$

$$\epsilon = \frac{A}{b C}$$

$$\epsilon = \frac{0.145}{1 \times 3 \times 10^{-5}}$$

$$\epsilon = 4.83 \times 10^3 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

**3-**

$$A = \epsilon b C$$

$$A = 4.83 \times 10^3 \times 3 \times 3 \times 10^{-5}$$

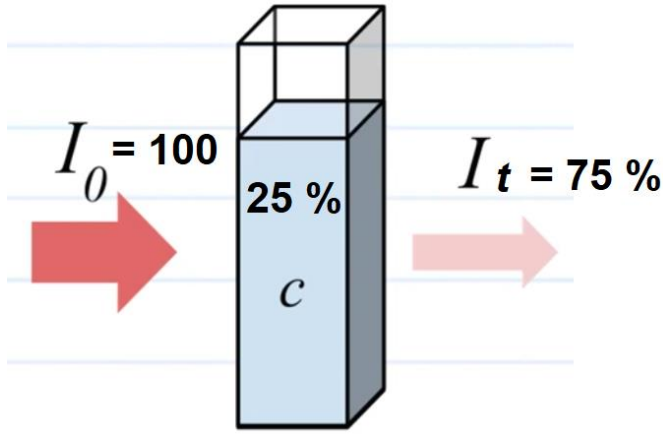
$$A = 0.435$$

$$A = -\log T$$

$$T = 10^{-A} \rightarrow T = 10^{-0.435} \rightarrow T = 0.367$$

$$T\% = T \times 100 = 0.367 \times 100 = 36.7 \%$$

**سؤال** يظهر المركب X امتصاصية مولية مقدارها  $2.45 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  عند طول موجي اعظم يساوي  $450 \text{ nm}$ . ما تركيز المركب X في محلول الذي يسبب نقصا قدره 25% من قيمة الاشعاع عند نفس الطول الموجي اذا علمت ان المحلول موضوع في خلية قياس طولها  $1 \text{ cm}$ .



$$A = 2 - \log \%T$$

$$A = 2 - \log 75$$

$$A = 2 - 1.875$$

$$A = 0.125$$

$$A = \epsilon bC$$

$$0.125 = 2.45 \times 10^3 \times 1 \times C$$

$$C = \frac{0.125}{2.45 \times 10^3}$$

$$C = 5.1 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$T = \frac{I_t}{I_0}$$

$$T = \frac{75}{100}$$

$$T = 0.75$$

$$\% T = 0.75 * 100 = 75 \%$$

**(2)** للحامض النووي أدنين (**Adenine**) امتصاصية مولية قدرها  $13.1 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  عن  $263 \text{ nm}$

ما قيمة التركيز المولاري لمحلول الحامض الذي يظهر نفاذية مقدارها 75% عندما يوضع  $2 \text{ mL}$

منه في خلية امتصاص سمكها مساو الى  $1 \text{ cm}$ ؟

## هناك تحديدات عند استخدام قانون بير- لمبرت وهي:

- 1- لا يزيد تركيز النموذج عن **0.01M** لأنه يؤدي الى الانحراف.
- 2- عدم حدوث تفلور او تفسفر للنموذج.
- 3- لا يتغير معامل الانكسار عند التراكيز العالية للمادة المحللة.
- 4- الشعاع الضال.
- 5- ان الاشعاع الساقط هو اشعاع احادي الطول الموجي.

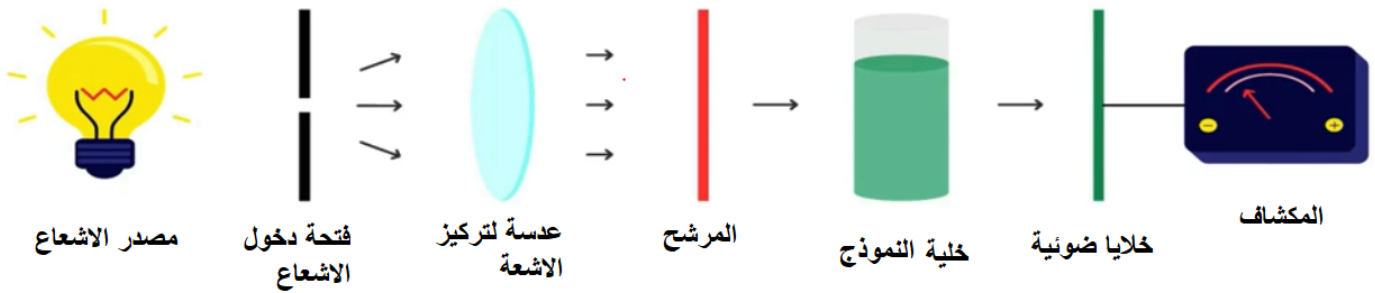
## مكونات وتركيب اجهزة القياس الطيفي:

اجهزة القياس الطيفي تتكون من خمس مكونات اساسية:

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



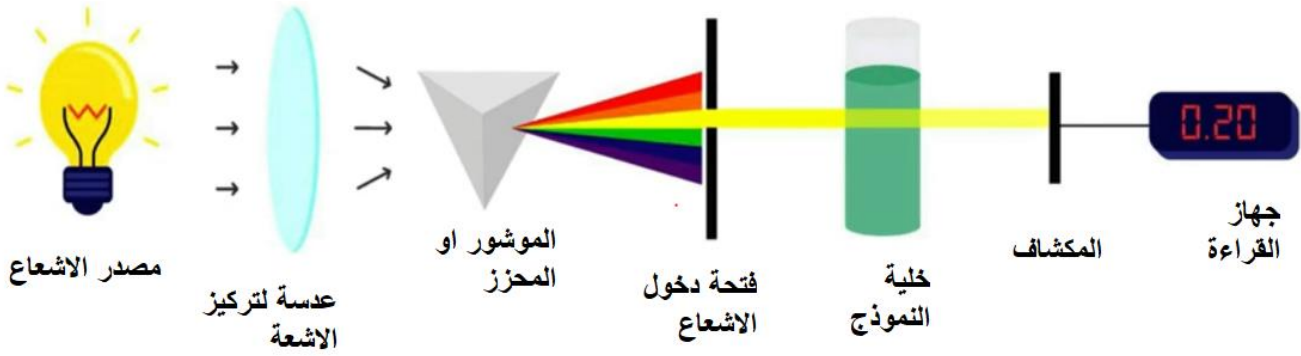
### COLORIMETER



مخطط بسيط لجهاز القياس اللوني

## اما الجيل الحديث من الاجهزة هي:

اجهزة القياس الطيفي تستند على ظواهر قياس الامتصاص أو الانبعاث أو التآلق أو الاستطارة للإشعاع الكهرومغناطيسي كدالة للطول الموجي هذه الاجهزة مشابهة لأجهزة القياس اللوني من حيث المكونات الأساسية الا أنها أكثر كفاءة من سابقتها في التحكم والسيطرة على الطول الموجي وان الخصائص العامة للمكونات وعملها متشابهة بغض النظر فيما إذا استخدمت في منطقة ما فوق البنفسجية أو المرئية أو ما تحت الحمراء.



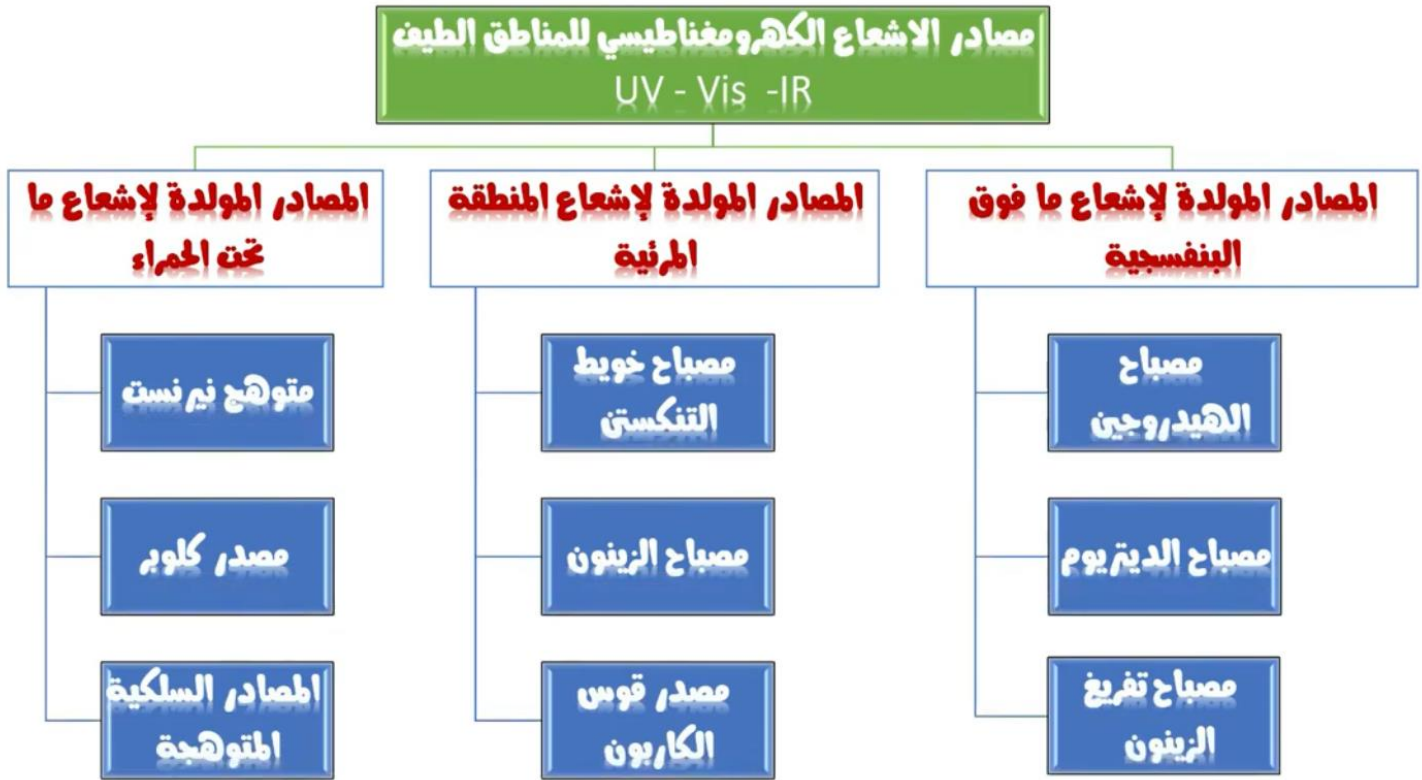
## مصادر الطاقة الإشعاعية Sources of Radiant Energy

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

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

- 1- ان يبعث طيفا مستمرا يحتوي على جميع الاطوال الموجية في منطقة استخدامه.
- 2- ان يكون ذا شدة ثابتة ضمن مدى الطول الموجي برتمه مما يجعل كشفه وقياسه ممكنا. ولتلافي اختلاف شدة الإشعاع للمصدر مع اختلاف الطول الموجي، صممت اجهزة تعطي حزمتين من نفس المصدر تسمى (اجهزة ثنائية الحزمة) يتم فيها قياس شدة الإشعاع الساقط والنافذ في آن واحد ومقارنتهما آنيا. أما أجهزة أحادية الحزمة فيلزم استخدام جهاز قدرة مستقر.





## 1- مصباح الهيدروجين والديتيريوم

يصنعان من قطبين موضوعين في انبوب زجاجي محكم مجهز بشباك من الكوارتز ومملوء بغاز الهيدروجين أو غاز الديتيريوم تحت ضغوط واطنة، وعند تسليط فرق جهد مستقر يحدث تفرغ كهربائي وتثار الإلكترونات في جزيئات الغاز لمستويات طاقة عالية وعند عودتها الى الحالة الهامدة تبعث إشعاعاً مستمراً في المنطقة  $(160-375) \text{ nm}$ .

أن مصابيح الهيدروجينية التي تعتمد على تسليط فولتية عالية  $(2000-6000) \text{ Volt}$  تكون اقطابها من الالمنيوم , اما التي فولتيها  $(40) \text{ Volt}$  كافية للحصول قوس كهربائي بينهما فتكون اقطابها من فلز أو خويط لا وكسيد ساخن



**سؤال ايهما يفضل استخدامه في الأجهزة ؟**

يمتاز مصباح الديتيريوم على نظيره مصباح الهيدروجين ببعثه اشعاعا مستمرا ذا شدة اعلى

## 2- مصباح تفريخ الزينون

يمكن استخدامه كمصدر لإشعاع ما فوق البنفسجية ، بالرغم من انه ينتج اشعاعاً ذو شدة عالية، إلا انه ليس مستقراً مثل مصباح الهيدروجين كما انه يبعث اشعاعاً مرئياً قد يؤثر في تطبيقات ما فوق البنفسجية، لهذه الاسباب فهو قليل الاستخدام .



يعطي مصباح الزينون إشعاعاً ذا شدة عالية يعطي طيفاً مستمراً ضمن المنطقة (250-600)nm نتيجة مرور تيار كهربائي خلال جو من غاز الزينون.

## المصادر المولدة لإشعاع المنطقة المرئية

### 1- مصباح خويط التنكستن

يعتبر خويط التنكستن Tungsten Filament الرخيص الثمن المصدر الشائع في المنطقة المرئية وتحت الحمراء القريبة. تعتمد الطاقة الإشعاعية من هذا المصدر على درجة حرارة خويط التنكستن، وفي هذا المصباح تصل درجة حرارة الخويط ال (2870°k) التي تبعث عندها أشعة متصلة في المنطقة التي تتراوح أطوالها الموجية (320-2500nm) ولكي نصل الى هذه الدرجة الحرارية يتطلب استخدام جهاز طاقة يعمل بتيار مستمر ليسخن الخويط. او يستخدم نضيدة لهذا الغرض .



ويمكن اطالة عمره بدرجات الحرارة العالية وذلك بإعطائه ضغطاً صغيراً من بخار اليود وهذا هو مصباح التنكستن- يود او الكوارتز- يود، ويدعى هكذا لأنه مجهز بغطاء من الكوارتز ليسمح له بالعمل في درجات حراره عالية. يتفاعل اليود مع التنكستن المتبخر ليكون ماده من  $WI_4$  حيث تنحل حينما تلامس السلك المتوهج فتعيد ترسيب ذرات التنكستن على السلك.

## 2- مصدر قوس الكربون

أما قوس الكربون فيولد إشعاعاً مرئياً أكثر شدة من مصباح التنكستن.

**سؤال أي المصادر السابقة يفضل استخدامه في الأجهزة ؟**

مصباح الزينون ومصدر قوس الكربون كلاهما قليل الاستخدام مقارنة بمصباح التنكستن رغم أنهما يبعثان أشعاع ذا شدة عالية.

## مسيطرات الطول الموجي: Wavelength Control

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

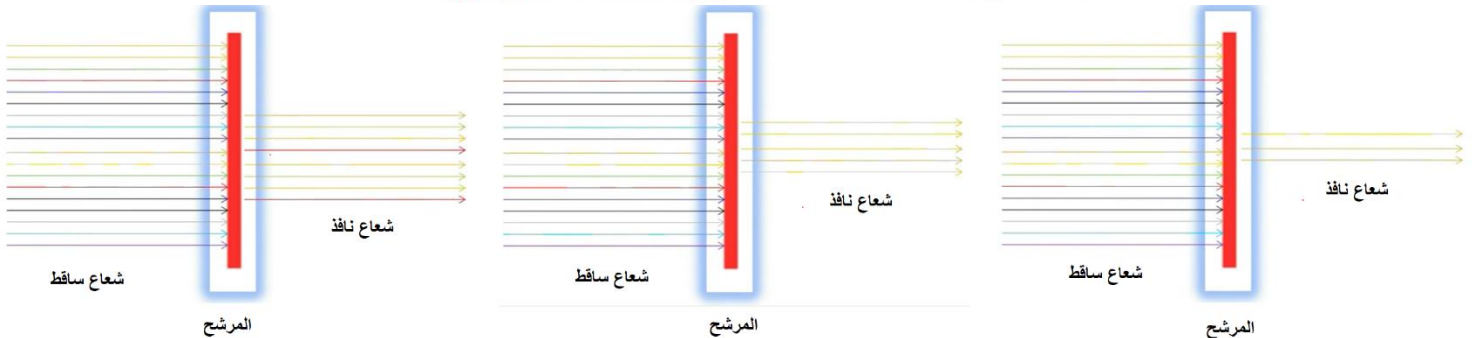
- 1- ازدياد مطاوعة القياسات الطيفية لقانون بيير وذلك لأن الإشعاع الممكن امتصاصه في هذه الحالة هو الذي سيتم قياسه فقط.
- 2- استبعاد تأثير مداخلات العناصر الأخرى التي تمتص بعض الأطوال الموجية في حالة استعمال حزمة عريضة.
- 3- باستخدام حزمة ضيقة من الإشعاع يمكن قياس ذروة الامتصاص وبهذا تزداد حساسية القياس.

## هناك نوعان من مسيطرات الطول الموجي: -

- 1- المرشحات Filters
- 2- موحّدات اللون Monochromators

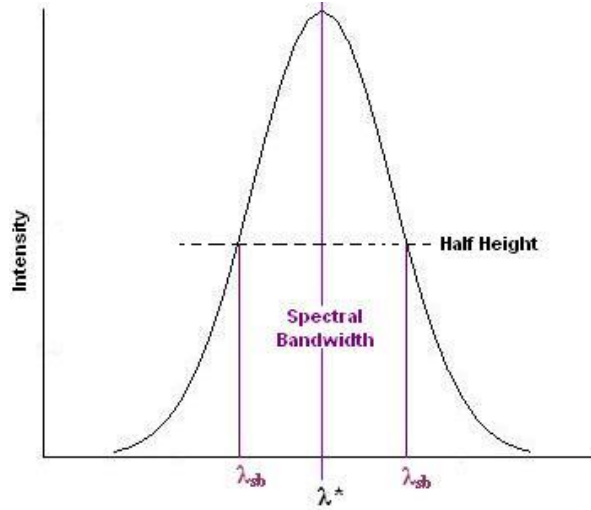
### 1- المرشحات: Filters

**المرشح** أداة تسمح بمرور الأشعة لأطوال موجيه معينه وتمتص كليا او جزئيا بقية الاطوال الموجية، وتتميز المرشحات عن بعضها **بعرض الحزمة المؤثر الناتج** بعد مرور الشعاع، فكلما كان عرض الحزمة المؤثر **ضيقاً** كلما كانت المرشحة اكثر جوده واكثر انتقائية للقياس الطيفي ويجعل نظام الامتصاص اكثر مطاوعة لقانون بيير ويقلل من متداخلات المكونات الاخرى المتزامنة مع المادة تحت الاختبار (**ازدادت كفاءة المرشح**).





**عرض الحزمة الموتر Effective Band Width:** مدى الطول الموجي الذي ضمنه تكون النفاذية او الامتصاصية نصف قيمتها القصوى على الأقل (وهو عرض الحزمة عند منتصف ارتفاعها)



الشكل يوضح عرض الحزمة الموتر

## المرشحات نوعين اساسيين هما :-

مرشحات التداخل

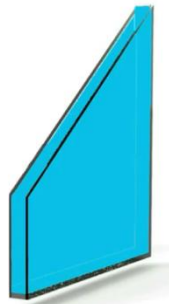
INTERFERENCE FILTER

مرشحات الامتصاص

ABSORPTION FILTER

## مرشحات الامتصاص ABSORPTION FILTER

تكون ملونة وتستخدم في المنطقة المرئية من الطيف وتصنع من قطع زجاجية ملونة أو من صبغة عالقة في الجلاتين المحصور بين صفائح زجاجية، تظهر عرض حزمة موثر يتراوح بين (20-250nm)، من اهم مميزاتها انها تكون رخيصة الثمن. عيوبها كفاءتها ادنى من مرشحات التداخل، كما انها تمتص جزءاً من الأشعة المطلوبة ولها نفاذية مقدارها 0.1 أو أقل عند قمة الحزمة.

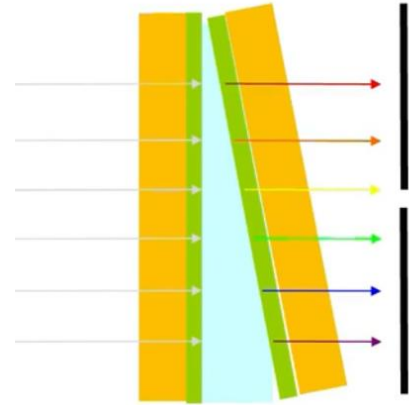
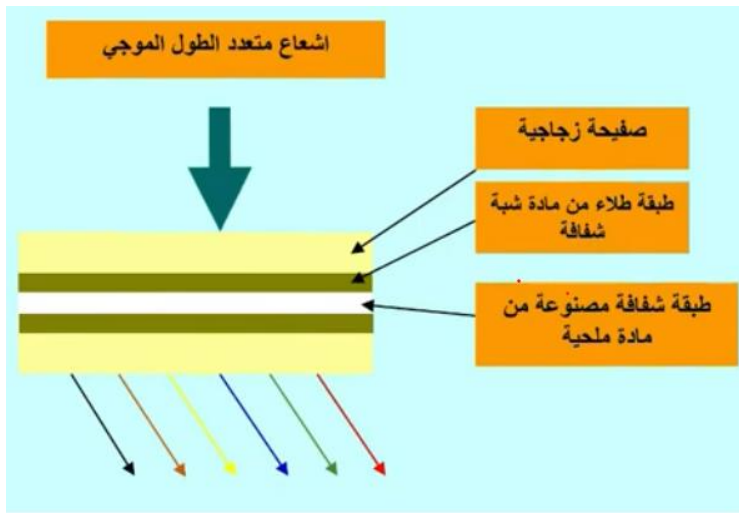


### سؤال لا تفضل المرشحات المصنوعة من صبغه عالقة في الجيلاتين المحصور بين صفائح زجاجية ؟

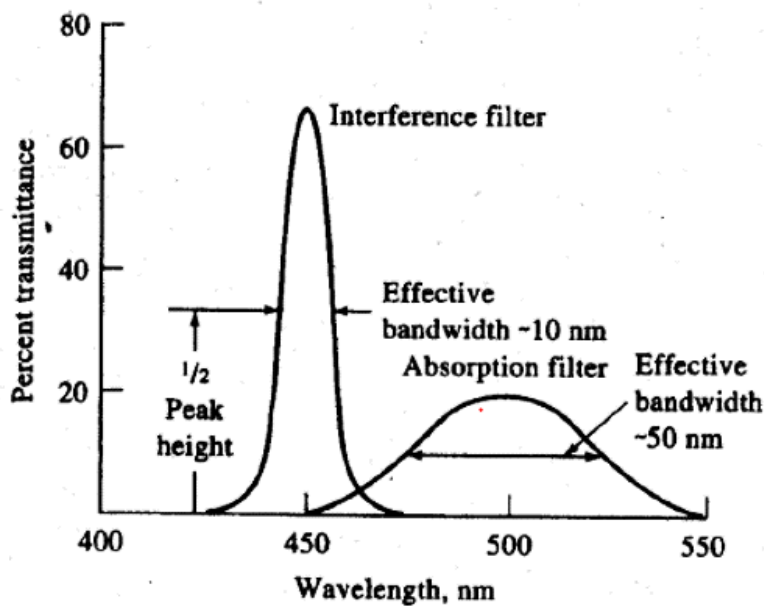
لأنها تتأثر بالتقلبات الجوية وخاصة درجات الحرارة العالية وقد تتكون فقاعات هوائية بمرور الزمن بين الصفحتين مما يقلل من جودة المرشحة.

## مرشحات التداخل INTERFERENCE FILTER

تمتاز بانتقائيتها العالية بالمقارنة مع مرشحات الامتصاص حيث تعطي عرض حزمه مؤثر يساوي  $10\text{ nm}$  وتستند في عملها على مبدأ التداخلات البصرية . تتألف هذه المرشحة من صفيحتين زجاجيتين مطليتين من الداخل بطبقة رقيقة من الفضة لتصبح الصفيحتين نصف شفافتين. وتقع بين الصفيحتين طبقة مملوءه بماده شفافة مثل فلوريد الكالسيوم  $\text{CaF}_2$  او فلوريد المغنيسيوم  $\text{MgF}_2$  ويجب ان يكون سمك هذه الطبقة مساويا لنصف الطول الموجي للإشعاع الساقط عليها او مضاعفاته حتى يمكن لهذه المرشحة ان تؤدي عملها



### مقارنة بين مرشحات التداخل ومرشحات الامتصاص



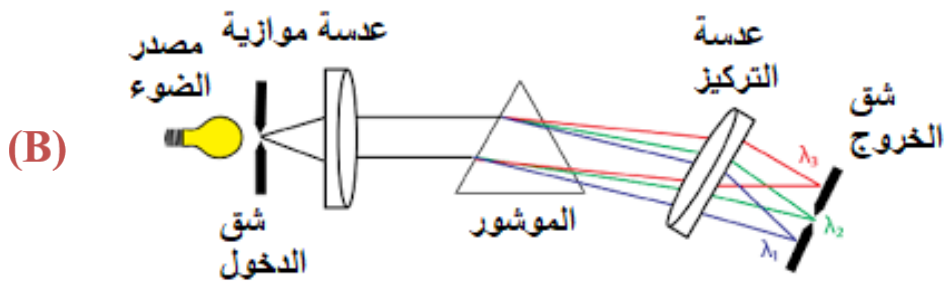
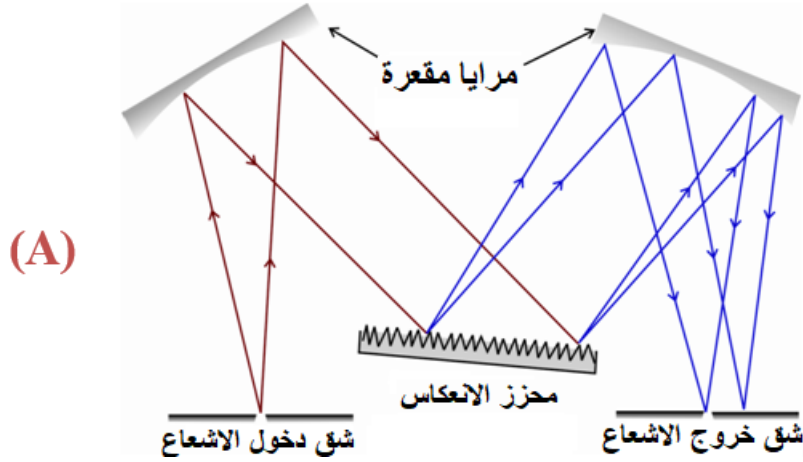
## مرشحات التداخل INTERFERENCE FILTER

- 1- أكثر تطورا من مرشحات الامتصاص.
- 2- تستند في عملها على مبدأ التداخلات البصرية، حيث بإمكانها عزل حزم إشعاعية ضيقة نسبيا قد تصل في عرضها المؤثر الى  $10\text{nm}$
- 3- تستخدم في المناطق الثلاثة: ما فوق البنفسجية و المرئية و ما تحت الحمراء (بعد استخدام مواد التصنيع الملانمة لكل منطقة).
- 4- شفافيتها اكبر من مرشحات الامتصاص .

### 2- موحّدات اللون: Monochromators

وهو أداة يمكن بواسطتها عزل حزم مختارة ذات اطوال موجية محددة ويتم التحكم في عمله يدويا أو اوتوماتيكيا. تتألف مسيطرات الطول الموجي ذات التشتت الهندسي من المكونات التالية:

- 1) شق دخول الإشعاع من المصدر.
- 2) وسيلة لتسديد الأشعة وتكون إما عدسة أو مرآة.
- 3) وسيلة لتفريق الأشعاع الى اطوال الموجية الاساسية وهي اما موشور أو محرز.
- 4) عدسة أو مرآة تركيز بؤري.
- 5) شق لخروج الأشعاع المتفرق.



تبيين الاشكال أعلاه مسيطر اللون: (A) يحتوي على محرز، (B) يحتوي على موشور



## 1- الموشور Prism

وهي الاداة التي بواسطتها يمكن فصل الاشعاع الى حزم ضيقة جدا ذات اطوال موجية محددة تكون خارجة منه بزوايا مختلفة ولغرض الحصول على حزمة الاشعاع الضيقة من شق الخروج وتسقط على خلية النموذج. عمل الموشور لا يتوقف على شفافية الموشور، بل قابليته على تفريق الاشعاع اذ ان اهميته تقاس بقيمة تشتيته للإشعاع المعبر عنه بـ  $(\frac{d\theta}{d\lambda})$  (مقدار التغير في زاوية التدوير الى التغير في الطول الموجي).

أحسن تشتت للموشور يكون قرب دالة الامتصاص وهذه ترتبط بالمادة المصنوع منها الموشور، حيث نلاحظ زيادة معامل الانكسار للزجاج دون (400 nm) يقابلها زيادة حادة في الامتصاص، وبنفس الشكل يتم اختيار المواد لصناعة المواشير في مناطق U.V و I.R و visible . في منطقة U.V تستخدم مواشير مصنوعة من الكوارتز تسمح بنفاذ الاشعاع الى حدود (200 nm). اما الفلورايت  $\text{CaF}_2$  فيسمح بنفاذ الاشعاع لحدود (125 nm) ولذلك يستخدم في منطقة الفراغ (Far U.V) اما المواشير المصنوعة من زجاج الصوان فتستعمل في منطقة visible و I.R القريبة. وتصنع مواشير منطقة I.R التي تزيد اطوالها الموجية عن (3  $\mu\text{m}$ ) من CsBr , NaCl , KBr .

يوجد نوعين من المواشير هما موشور كورنو وموشور ليترو. وللمواشير مساوي هي:

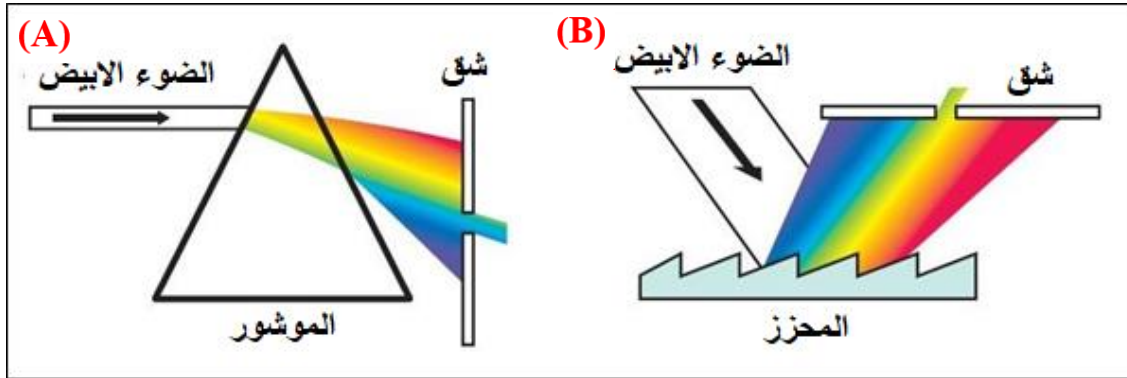
1. يتأثر بدرجة التشتت نتيجة تغير الاطوال الموجية.
2. تأثير مادة الموشور على الاشعاع المار اذ انها قد تمتص بعضا من الاطوال الموجية.
3. تأثر مادة صنع الموشور بالعوامل الجوية التي تضعف كفاءتها.

## 2- الحزرات Grating

يتألف المحرز من عدد كبير من الاخاديد المستقيمة المتوازية المحفورة على سطح صقيل، منطقة U.V و visible يستخدم فيها محرز يحتوي (2000-6000) اخدود في الملي متر، اما منطقة I.R القريبة يستعمل فيها محرز يحتوي (20-30) اخدود في الملي متر. يخضع تفريق الاشعاع هنا الى قوانين التشتت المتعلقة بتقوية الاشعاع وتحطيمه واعتماد زاوية التفريق على الطول الموجي. وهي نوعين: **محزرات النفاذ ومحزرات الانعكاس.**

### للمحزرات فوائد تمتاز بها عن المواشير كوسائل تشتيت اهمها:

1. التشتت يكون ثابت تقريبا مع الطول الموجي.
2. لا يعتمد التفريق بواسطة المحرز على طبيعة مادة المحرز بقدر اعتماده على شكله الهندسي وبذلك فانه يفضل على المواشير الذي يعتمد على مادة صنعه.
3. باستخدام المحزرات المعاكسة ليس هناك فقدان في شدة الاشعاع بسبب الامتصاص كما في المواشير.
4. المحزرات اقل تأثرا بدرجات الحرارة وبخار الماء. ادناه شكل (6) يوضح كل من موحد اللون المواشير والمحرز.



الشكل يوضح كل من موحد اللون (A) المواشير و (B) المحرز.



## حاوية النموذج او خلية النموذج SAMPLE CONTAINER OR SAMPLE CELL

هي الأوعية التي توضع فيها النماذج المعدة للفحص او المذيب وتكون على عدة اشكال وحجوم تختلف باختلاف هندسة الجهاز. ويجب صنع هذه الأوعية من مواد تسمح بنفاذ الأشعة في المنطقة الطيفية المطلوبة للفحص.



### خلية النموذج

#### ما تحت الحمراء

تصنع الخلايا من بلورات كلوريد الصوديوم أو بروميد البوتاسيوم أو فلوريد الكالسيوم

#### المنطقة المرئية

تصنع خلايا الانموذج فيها من الزجاج أو البلاستيك

#### ما فوق البنفسجية

تصنع الخلايا من الكوارتز أو السيليكا المنصهرة

تكون معظم الخلايا في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية ذات ممر طوله **1cm** بالإضافة الى توفر خلايا ذات اطوال تتراوح بين (**0.1cm** الى **10 cm**). اما منطقة IR فتكون للخلايا التي تستخدم لدراسة المحاليل والسوائل في هذه المنطقة طول ممر إشعاع أقل من 1 ملم، في حين تتراوح بين عدة سنتيمترات وعدة أمتار في الخلايا المخصصة لدراسة المواد في الحالة الغازية.

**سؤال** ان أفضل ترتيب للوعاء هو أن تكون حزمة الإشعاع الساقط عمودية تماما على وجه الخلية. لماذا؟

**سؤال** تفضل الخلايا على شكل متوازي مستطيلات على الخلايا الاسطوانية؟

ان افضل ترتيب للوعاء هو ان تكون حزمة الاشعاع الساقط عموديه تماما على وجه الخلية لتقليل الخسارة في الأشعة الناتجة عن الانعكاس او الانكسار بالإضافة الى ان مسار الاشعاع في الخلية الاسطوانية لا يكون متساوي على العكس منه في الخلية ذات الشكل المتوازي المستطيلات لذا تفضل الخلايا التي على شكل متوازي مستطيلات على الخلايا الأسطوانية.

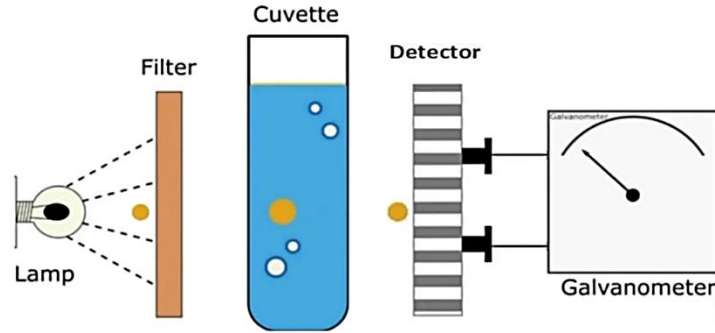


## اهم الأمور التي يجب مراعاتها اثناء استخدام خلايا النموذج:

- 1- ان توضع حاويات النماذج في مكانها بحيث لا تترك فراغا بينها وبين حامل الخلية.
- 2- ويجب ان تملأ الخلية بالمحلول او السائل بحيث ان حزمة الشعاع المار خلال المحلول تكون تحت تقعر المحلول.
- 3- ويجب الاعتناء عند استخدام الخلايا للحصول على ادق النتائج لذا يجب الانتباه على وجود بصمات الاصابع او وجود آثار لعينات سابقة او دهون او اية مادة اخرى على جدران الخلايا لأنها تؤدي الى تغير في قيمة النفاذية (وعليه يجب تنظيف الخلايا قبل وبعد الاستعمال وعدم لمسها اثناء حملها).
- 4- لا يجوز تجفيفها بتاتا في فرن او فوق لهب.
- 5- يمكن تنظيف خلايا الكوارتز والزجاج بغسلها بالماء او بمحلول الصابون وبحامض النتريك الساخن عند الضرورة.
- 6- خلايا المستخدمة في منطقة IR فيجب عدم غسلها بالماء ولا الكحولات وذلك لان الماء والكحولات تمتص اشعة IR بصورة قوية وكذلك تهاجم هاليدات الأتربة القلوية التي تستخدم عادتا لصنع جدران الخلية، لذا يجب تنظيفها ببعض المذيبات العضوية الخاصة .

## المكشافات DETECTORS

المكشاف هو جزء من الجهاز الطيفي الذي يقيس شدة الإشعاع الساقط عليه بعد نفاذه من وعاء الانموذج، ويتم ذلك من خلال امتصاص المكشاف لطاقة الفوتونات الساقطة عليه وتحويلها الى تيار كهربائي او مضاعفتها بحيث يمكن ان تعطي (اشارة) يمكن الاستفادة منه في التحليل الطيفي الكمي.



مخطط يوضح مكونات أجهزة القياس الطيفي

مثال 1- تسويد صفيحة فوتوغرافية.

2- تغير في درجة الحرارة.

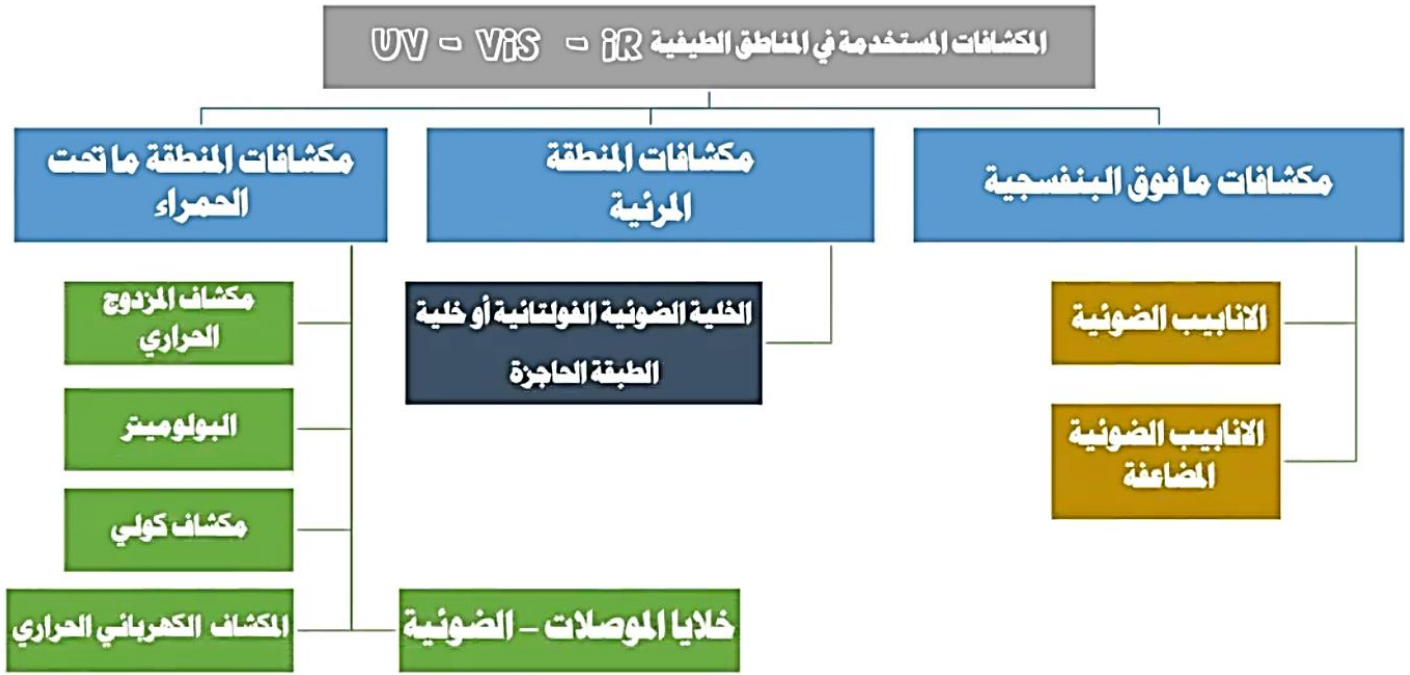
3- طاقة كهربائية (تيار كهربائي).

معظم المكشافات الحديثة تكون أشارتها الكهربائية تشغيل مقياس أو مسجل.

## سؤال ماهي الشروط الواجب توفرها في المكشاف الجيد؟

- 1- ان تتناسب الإشارة الناتجة طرديا مع شدة الإشعاع المصطدمة به .
- 2- ان يكون ذا حساسية عالية بغية الكشف عن المستويات الواطنة للقدرة الإشعاعية .
- 3- ان تكون الاستجابة على مدى واسع من الاطوال الموجية .
- 4- ثباتيه عالية وزمن استجابة سريع .
- 5- اشارته الكهربائية يمكن تضخيمها بسهولة
- 6- له مستوى ضوضاء Noise Level واطى نسبيا (تحدث هذه الضوضاء بسبب تيار الاظلام او نتيجة للتأثيرات الكهربائية المجاورة للمكشاف).

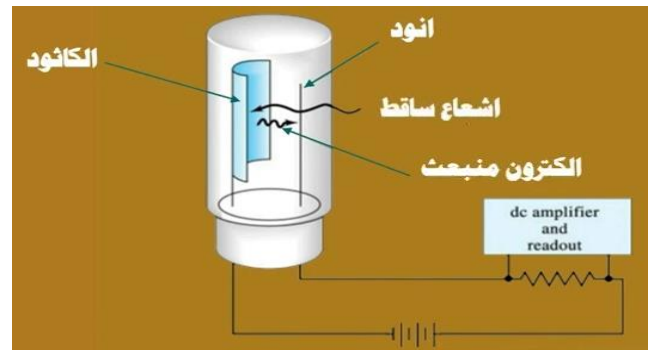
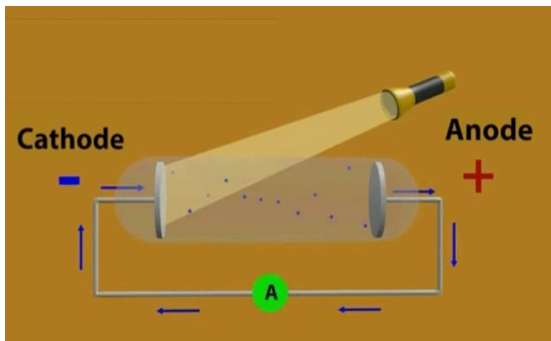




### مكشافات ما فوق البنفسجية والمرئية

#### 1- الانابيب الضوئية PHOTO TUBES

ان ظاهرة التأثير الكهروضوئي هي اساس عمل هذا النوع من المكشافات اذ يتناسب عدد الالكترونات المنبعثة من الكاثود عند شدة معينه طرديا مع شدة الاشعاع الساقط. يتكون الانبوب الضوئي من غلاف زجاجي مفرغ مزود بنافذة من الكوارتز للاستعمال في منطقة ما فوق البنفسجية يحتوي في داخله كاثود (مهبط) وانود (مصعد)، والكاثود عبارة عن نصف اسطوانة طولي مطلي سطحها المقعر بمادة ذات ميل كبير لفقدان الالكترونات (لها دالة شغل واطنة) عند تعرضها للطاقة الاشعاعية، اما الانود فعبارة عن سلك فلزي يتمركز داخل الغلاف يعمل على جمع الالكترونات المنبعثة من الكاثود بسبب الاشعاع، كما وانه يكون عند جهد موجب يمكنه من تسليط جهد يقرب من 90V عند القطبين بواسطة جهاز قدرة.



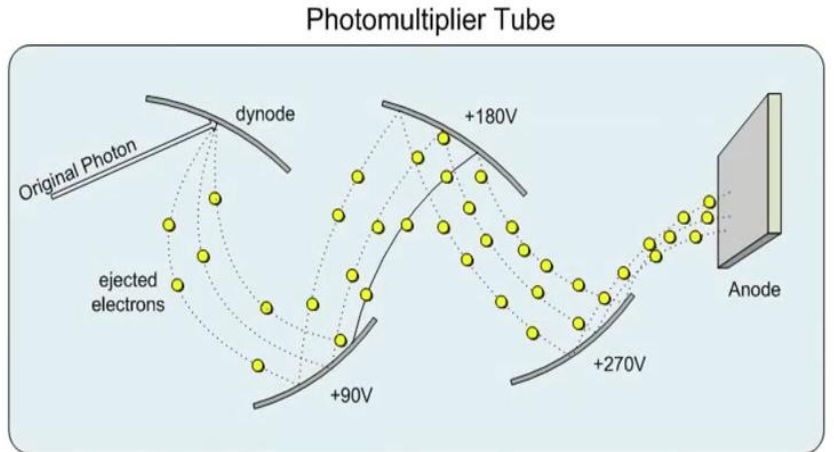
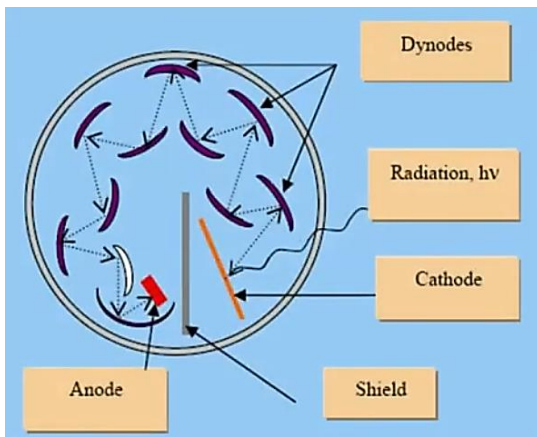
مخطط عمل الانابيب الضوئية

أن التيار الموجود في الانبوب الضوئي قليل جدا (حوالي  $10^{-11}$  امبير) إذ يتم تضخيم هذا التيار من خلال ربط الدائرة الكهربائية بمقاومة ومن ثم تسجيله وهناك تيار ضئيل يصاحب هذا النوع من المكشافات يسمى تيار الاظلام **Dark current** نتيجة الانبعاث العشوائي الحراري للإلكترونات من سطح الكاثود ويزداد هذا التيار مع ازدياد مساحة سطح الكاثود وزيادة درجة حرارته.

عندما يزداد فرق الجهد بين قطبي الانبوب الضوئي سوف يزداد عدد الالكترونات الواصلة الى الانود الى ان تصل الى حالة الاستقرار، ان فرق الجهد عند هذه النقطة يسمى بفرق جهد الاشباع وهو يمثل النقطة التي تتجمع فيها الكترونات الانبعاث الضوئي بكفاءة 100% (اذا ما اريد للانبوب الضوئي ان يصبح تياره معتمداً على شدة الاشعاع يجب ان يشغل فوق جهد الاشباع). تستخدم انواع مختلفة من المواد لطلاء سطح الكاثود ويتم اختيارها طبقاً لمنطقة الاشعاع التي يستعمل فيها الانبوب الضوئي يتألف البعض منها من واحد او اكثر من العناصر القلوية او القلويات الترابية ان مدى الاطوال الموجية الذي تحسسه الانابيب الضوئية تتراوح بين 200-1200 nm

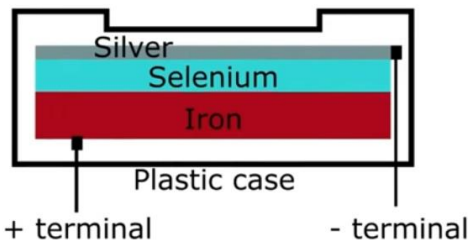
## 2- الانابيب الضوئية المضاعفة THE PHOTOMULTIPLIER TUBES

تعتمد على ظاهرة التأثير الكهروضوئي في عملها الا انها تتميز بمضاعفتها لهذا التأثير اذ ان مبدأ عمل هذه الانابيب هو نفس ولكن تتميز بمضاعفتها للتيار الناتج وشدة حساسيتها ويتم تضخيم التيار فيه بالاستفادة من ظاهرة الانبعاث الالكتروني الثاوي المتلاحق حيث يمكن تعجيل الالكترونات المتحررة من الكاثود بتأثير المجال الكهربائي حيث تكتسب طاقة وبالتالي تتحرر الكترونات جديدة من سطح آخر وتكرر هذه العملية عدة مرات . تعرف كل صفيحة من صفائح التي تبعث الالكترونات في المضاعف الضوئي باسم الداينود (**Dynode**) وتكون كل واحدة منها عند جهد كهربائي يزيد عن سابقه بـ 90V اذ يحدث تضخيم للفوتون الاصلي وبعد تسع مراحل فان الفوتون الواحد يتضخم بمقدار  $10^6-10^7$  مرة، ويستخدم هذا النوع من المكشافات لغرض قياس الاشعاعات الواطنة وبعكسه فانها تظهر درجة عالية من عدم الاستقرار.



مخطط لأنبوب ضوئي

## 3- الخلية الضوئية الفولتائية أو خلية الطبقة الحاجزة PHOTOVOLTAIC CELL OR BARRIER - LAYER CELL



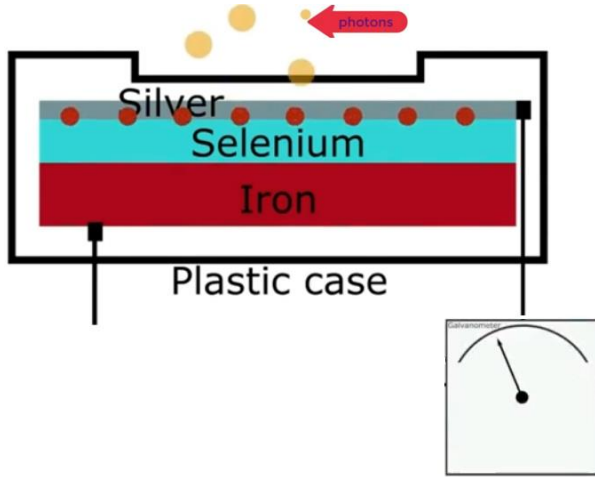
مخطط الخلية الضوئية الفولتائية

**مكوناتها:** من قطب ساند من الحديد أو النحاس يرسب فوقه طبقة من مادة شبه موصلة مثل السلينيوم أو اوكسيد النحاسوز ثم تغطي هذه الطبقة بفلم رقيق من فلز جيد التوصيل للكهربائية مثل الفضة أو الذهب أو الرصاص والذي يكون قطب جامع للإلكترونات وتحاط هذه الخلية بطبقة من الزجاج تحيطها طبقة من مادة بلاستيكية وذلك للمحافظة عليها.

**استخدامها:** تستخدم هذه الخلية في المنطقة المرئية

**تميز هذه الخلية بأنها :****عيوب هذه الخلية:**

- 1- سهولة تصنيع مثل هذا النوع من المكشافات
- 2- لا تحتاج الى مصدر خارجي للطاقة الكهربائية
- 3- رخيصة الثمن ومتينة
- 1- تستخدم فقط في منطقة المرئية Visible
- 2- تحتاج الى اشعاع ذو شدة عالية.
- 3- تقل كفاءة بمرور الوقت.
- 4- مقاومتها الداخلية تكون واطنة يكون من الصعوبة تضخيم التيار الخارج منها

**عمل الخلية :** تؤدي الخلية عملها عندما تسقط الاشعة على طبقة شبة

الموصل فسوف تعمل على كسر الاواصر التكافؤية للطبقة ويؤدي ذلك الى تكوين الالكترونات وفراغات او ثقوب وتتجه الالكترونات عند طبقة الفضة - السيلينيوم.

تتجه الثقوب الى القاعدة التي يستند عليها شبة الموصل . تسري الالكترونات المتحررة خلال الدائرة الخارجية ويكون لها تأثير متبادل مع الثقوب وبذلك يتم الحصول على تيار كهربائي يتناسب مع عدد الفوتونات التي تصطدم بسطح شبة الموصل . وتتراوح قيمة التيار الناتج بين 10-100 مايكرو امبير ويمكن قياسها بواسطة الكلفانوميتر.

**المسجل Recorder**

وهو جزء الجهاز الذي يحول الاشارة الكهربائية المتولدة في المكشاف الى هيئة يمكن تفسيرها والاستفادة منها في التحليل حيث تقرأ امتصاص. تختلف صناعة هذا الجزء من الجهاز حسب الشركة المصنعة. هناك طريقتان لعرض النتائج الخاصة بالامتصاص:

1- في حالة التقديرات الكمية والتي يستخدم فيها طول موجي واحد فان الامتصاص أو النفاذية تظهر على شاشة رقمية

Digital

2- أما في أجهزة المطياف التي يقاس فيها الامتصاص كدالة في الطول الموجي فتعرض النتائج في صورة رسم بياني

.spectrograph

**مطيافية اشعة (I.R) Infrared**

منطقة تحت الحمراء تقع بين الجزء المايكروني والجزء المرئي من الطيف الكهرومغناطيسي وهي منطقة واسعة تتضمن اشعاعات تتراوح اطوالها الموجية بين (0.78 - 1000 Mm) او بدلالة اعدادها الموجية (10-12800 cm<sup>-1</sup>) ولسعة منطقة ما تحت الحمراء تصنف اشعاعاتها الى:

**Far I.R -1**: منطقة ما تحت الحمراء البعيدة التي تتراوح اطوالها الموجية بين (50 - 1000 Mm) والتي تقابلها (10-200 cm<sup>-1</sup>).

**Middle I.R -2**: منطقة ما تحت الحمراء الوسطية التي تتراوح اطوالها الموجية بين (2.5 - 50 Mm) والتي تقابلها (200-4000 -cm<sup>-1</sup>).

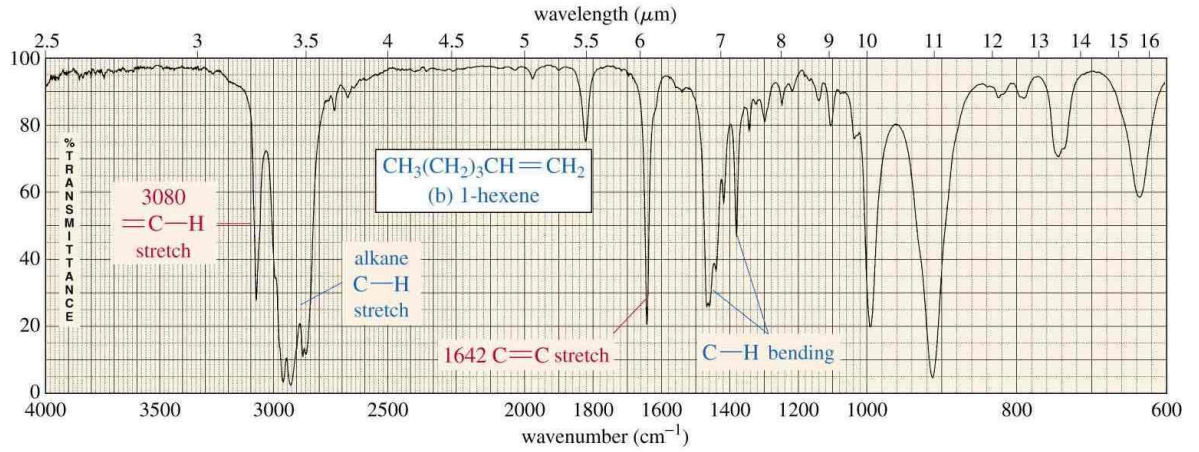
**Near I.R -3**: منطقة ما تحت الحمراء القريبة التي تتراوح اطوالها الموجية بين (0.78 - 2.5 Mm) والتي تقابلها (4000-12800 cm<sup>-1</sup>).

يستخدم التحليل الطيفي في منطقة تحت الحمراء لأغراض التحليل النوعي والكمي ففي التحليل النوعي يمثل طيف امتصاص تحت الحمراء لمركب عضوي احد الخواص الفيزيائية المميزة لاحتوائه على قمم متعددة وتشير هذه القمم الى التركيب الجزيئي للمركب وكحقيقة مهمة لا يوجد مركبان يمتصان اشعة تحت الحمراء بنفس الطريقة اي لا يمكن ان يكون لهما طيفي امتصاص متشابهين عدا المتشابهات البصرية optical Isomer بالإضافة الى التحليل الوصفي هنالك التحليل الكمي وتخضع دراسة امتصاص الاشعاعات تحت الحمراء الى اسس فيزيائية تختلف تماما عن امتصاصات اشعاعات فوق البنفسجية والمرئية.

وبسبب عدم توفر مطياف موحد يغطي القياسات في مناطق الطيف الثلاثة لذلك فقد اعتبرت دراسة مطيافية تحت الحمراء بشكل مستقل باستخدام مطياف خاص لهذه المنطقة من الطيف.

عند فحص نموذج في مطياف تحت الحمراء نحصل على رسم يسمى طيف امتصاص في منطقة تحت الحمراء I.R Absorption . ان طيف الامتصاص هو رسم العلاقة بين النسبة المئوية للنفاذية مقابل العدد الموجي كما في الشكل ادناه:





يفضل التعبير عن مواقع الامتصاص بدلالة العدد الموجي بدلا عن الطول الموجي للأسباب التالية:

1. التناسب الطردي بين العدد الموجي والطاقة والتردد.

2. المدى الواسع لتدرجات مقياس العدد الموجي.

ويرتبط امتصاص الأشعة تحت الحمراء باستحداث نقلة اهتزازية في الجزيئات وذلك من خلال إثارة إلكترونية في معظم المركبات العضوية، وتكون هذه الإثارة كافية لإحداث اهتزازات امتطاط وانثناء في الروابط. وجميع أنواع الروابط في المركبات العضوية تحدث فيها الاهتزازات، فلذلك تمتص في منطقة الضوء تحت الأحمر بشرط أن يؤدي الامتصاص إلى تغير في العزم القطبي، وهو ما يتحقق في الكثير من المركبات.

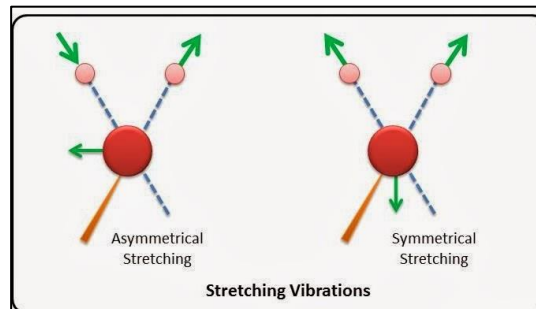
**كيف تحدث هذه الاهتزازات؟**

كل مستوى طاقة الكتروني يرتبط بعدد معين من مستويات الطاقة الاهتزازية في الجزيء. وترتبط هذه الاهتزازات بالروابط الكيميائية في الجزيء وينظر إلى كل رابطة في الجزيء وكأنها كرتين مرتبطتين ببعضها بواسطة نابض حلزوني.

**انواع الاهتزازات:-**

**الاهتزازات الامتطاطية (الاستطالة) stretching**

وهي الحركات التي تتضمن تغيرا مستمرا للمسافة الداخلية بين الذرات على طول محور التآصر بينها أي زيادة او نقصان المسافة بين الذرات مع بقاء الذرات على محور التآصر نفسه.



**الاهتزازات الانحنائية (الانثناء) Bending**

وتتميز بالتغير المستمر للزاوية بين اصرتين أي ان يتغير موقع الذرة بالنسبة الى محور التآصر وتكون على نوعين:

1. الاهتزازات التي تقع ضمن مستوى التوازن للذرات In plane Bending Vib. وتتضمن:

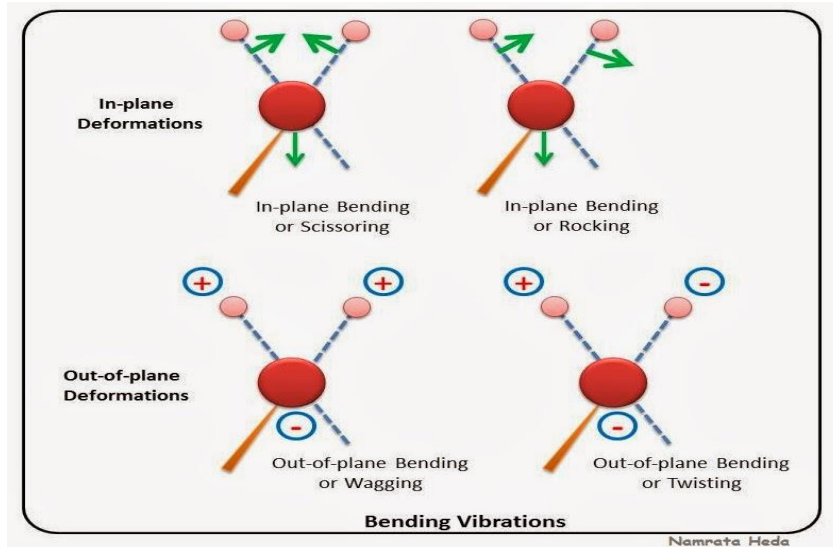
" Rocking " الاهتزازات التآرجحية

" Scissoring " الاهتزازات المقصية

2. الاهتزازات التي تقع خارج مستوى التوازن للذرات out of plane Bending Vib. وتتضمن:

" Wagging " الاهتزازات الارتجاجية

" Twisting " الاهتزازات الالتوائية

**مصادر الاشعاع في منطقة I.R. :-**

1. متوهج نيرنست: عبارة عن قضيب اسطواني مجوف مصنوع من مزيج لأكاسيد عناصر الاتربة النادرة مثل الزركونيوم (Zr) والايربيوم (Er) وتسخن الى حوالي (1500 C°) بتأثير تيار كهربائي ويبعث اشعاعا متصلا في المدى المحصور بين (0.4- 20 Mm) يمتاز بشدة عالية نسبة الى المصادر الاخرى ومن عيوبه سرعة سخونته وتلفه اذا لم تتخذ الاحتياطات الفنية لتبريده وتهويته اثناء اشتغاله.

2. مصدر كلوبر: عبارة عن قضيب مصنوع من كربيد السيليكون يبعث اشعاعا متصلا في المنطقة المحصورة بين (1- 40 Mm) عند تسخينه الى (1200 C°) ان ما يميزه هو ثباته نسبة الى متوهج نيرنست الا انه يحتاج الى التبريد ايضا.

3. المصادر السلكية المتوهجة: ومن أمثلتها مصدر النيكرام وهو عبارة عن سلك حلزوني من مادة النيكرام ملفوف بتراصف شديد ومسخن الى حوالي (1100 C°) عن طريق التيار الكهربائي. وكذلك مصدر الروديوم الذي هو سلك من الروديوم المسخن والمغلف باسطوانه من السيراميك. تمتاز المصادر السلكية المتوهجة بان شدتها اوطأ نسبيا من شدة نيرنست وكلوبر الا ان عمرها اطول.

### طرق تعيين أطيف I.R :-

يستعمل طيف امتصاص الاشعة تحت الحمراء للتعرف على المركبات في حالتها الصلبة والسائلة والغازية. ومن الطبيعي التعامل مع كل حالة بطرق مناسبة:

#### 1- عينة سائلة:

الطريقة المتبعة في هذه الحالة بسيطة تقوم على اخذ نقطة صغيرة من السائل ووضعها على قرص من كلوريد الصوديوم او بروميد البوتاسيوم ثم يوضع قرص اخر فوق هذه النقطة فينتشر السائل على هيئة غشاء رقيق, ثم يثبت هذان القرصان على حامل معدني ويوضع في مسار الاشعة.

#### 2- عينة صلبة:

##### (a) طريقة المحلول:

تتم اذابة المادة الصلبة بمذيب مناسب والمذيب المستخدم يجب ان يكون شفافا لكن لا يوجد في الواقع أي مذيب يحقق هذا الشرط ولهذا فإن الاجهزة المستخدمة مصممة بنظام ثنائي الحزمة ويقوم الجهاز بطريقة الكترونية بطرح امتصاص المذيب من الطيف واكثر المذيبات استخداماً هو رابع كلوريد الكربون وكبريتيد الكربون.

##### (b) طريقة المعلق:

في هذه الطريقة يسحق مقدار معين من المادة مع قطرة زيت معدني (زيت البرافين) ثم يوضع المعلق بين القرصين كما في حالة السائل.

##### (c) طريقة اقراص KBr:

تسحق كمية من المادة (1-2 ملغم) مع مادة KBr (100-400 غم) ثم يحول المسحوق على هيئة قرص بمكبس خاص ويثبت القرص الناتج في حامل خاص ويوضع في مسار الاشعة.

#### 3- عينة غازية:

يستخدم في حالة العينة الغازية خلايا خاصة محكمة السد على هيئة انبوب زجاجي مزود بنوافذ من مادة كلوريد الصوديوم او بروميد الصوديوم.