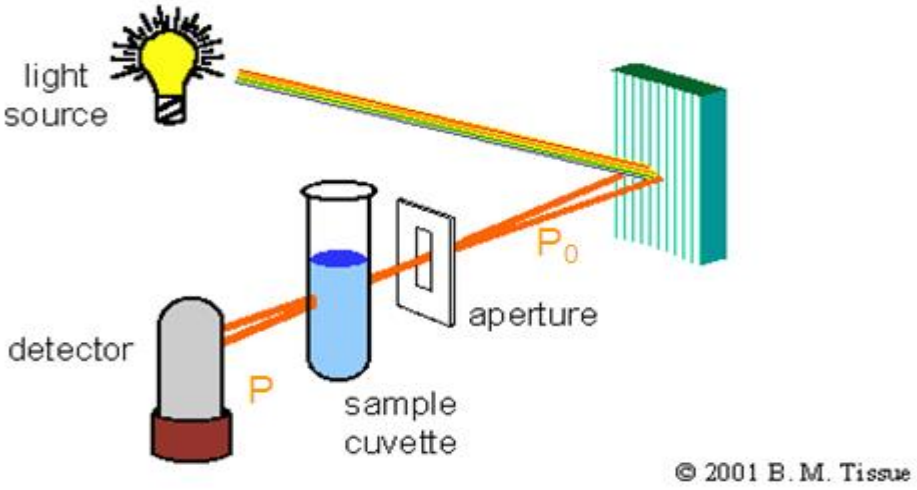
مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية

UV and Visible Spectroscopy

وتدعى بالمطيافية الإلكترونية وهي أحد أنواع الدراسات الطيفية والتي تعتمد على إمتصاص الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية ، ولقد سميت بهذا الإسم لأن إمتصاص الأشعة في هاتين المنطقتين يؤدي إلى إثارة الإلكترونات في الجزيء الذي يمتص تلك الأشعة. في مطياف الضوء المرئي- فوق البنفسجي تم دمج جهاز مطياف الضوء المرئي مع مطياف الأشعة فوق البنفسجية في جهاز واحد (شكل 2-2) ، وهذا الجهاز مزود بمصدرين للضوء أحدهما مصدر للأشعة المرئية والآخر مصدر للأشعة فوق البنفسجية (لمبة أو مصباح) مع استخدام مكشاف يستطيع كشف طاقة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ، ولذلك يمكن لهذا الجهاز قياس الأشعة الممتصة في نطاق الأشعة المرئية وفوق البنفسجية، ومن ثم تقدير تركيز المواد الملونة والمواد التي تمتص في نطاق الأشعة فوق البنفسجية.

يعتمد مطياف الأشعة فوق البنفسجية على قياس طاقة الأشعة الكهرومغناطيسية الممتصة بواسطة بعض المركبات العضوية والحيوية عند أطوال موجية تقع في المدى الخاص بالأشعة فوق البنفسجية القريبة (200-380 نانوميتر). وتتناسب الطاقة الممتصة تناسبا طرديا مع تركيز هذه المركبات ، فكلما زاد التركيز تزداد كمية الطاقة الممتصة. ويوضح شكل (2-2) جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية.



مطياف الأشعة فوق البنفسجية

مكونات مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية

يتألف جهاز القياس الطيفي من المكونات الاساسية التالية:

1- مصدر ثابت للطاقة الإشعاعية.

2- مسيطر للطول الموجي.

3- وعاء شفاف لوضع النموذج .

4- مكشاف(مجس) يقوم بتحويل الاشعاع او الطاقة الاشعاعية الى اشارة.

5- منظومة قراءة على شكل مقياس أو آلة تسجيل او كمبيوتر.

1- مصادر الطاقة الإشعاعية

تتكون مصادر الطاقة الاشعاعية من مواد تثار الى حالات طاقية عالية بأستعمال التفريغ الكهربائي وعند عودة هذه المواد الى حالتها الساكنة فأنها تبعث طاقة أشعاعية تمثل الفرق بين حالتي الإثارة و السكون.

أن مصدر الأشعاع المثالي يجب أن تتوفر فيه الشروط الاتية:

1- يبعث طيف مستمر يحوي جميع الاطوال الموجية.

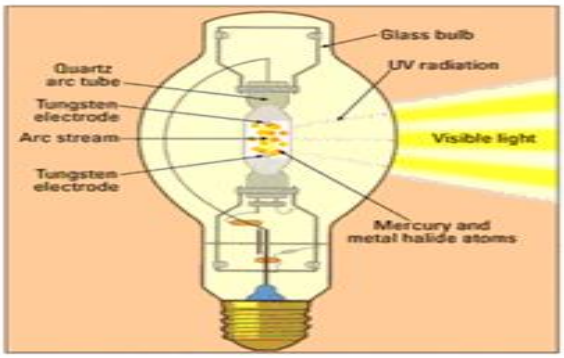
2- ذا شدة ثابتة ضمن مدى الطول الموجي المستخدم.

مصادر الأشعة فوق البنفسجية والمرئية: UV-Visible lamps

للحصول على الأشعة فوق البنفسجية يستخدم مصباح الهيدروجين Hydrogen lamb أو مصباح الديوتيريوم Deuterium lamb (شكل 2-3) ، وتتكون من قطبين في أنبوبة زجاجية ذات نافذة كوارتز ومملوءة بغاز الهيدروجين أو الديوتيريوم على ضغط منخفض ويتطلب شرارة كهربية وهي تعمل تحت ضغط منخفض وتيار كهربي متردد DC لإنتاج الأشعة فوق البنفسجية وعند غلق الدائرة تثار الألكترونات في الجزيء الغازي الى مستويات الطاقة الأعلى وعند عودة الألكترونات المثارة الى المستويات الأقل تتسع الاشعاعات في نطاق مستمر 180 - 350 nm ويفضل عدم التعرض لأشعة هذا المصباح بشكل مباشر كونه مؤثر على الصحة العامة حيث يسبب العمى المؤقت نظراً لقوة إشعاعها. تستخدم لمبة التنجستن Tungsten lamp كمصدر للأشعة المرئية visible light وهي مصدر رخيص للطيف المرئي ، وتتكون لمبة التنجستن (شكل 2-4) من فتيل من التنجستن في أنبوبة

زجاجية ، ويسخن هذا الفتيل بواسطة تيار كهربي مستمر منتظم ويشع فتيل التنجستن طيف مستمر بين 350-2500nm وتنتج هذه الأشعة المستمرة نتيجة لتذبذب الذرات في الفتيل عند ارتفاع درجة حرارته الى درجة التوهج .

الشكل (2-3) مصباح الهيدروجين او الديوتيريوم



الشكل (2-4) مصباح التنجستن

*** مع ملاحظة ان لكل مصدر عمر زمني محدد بعدد ساعات الاشتغال وتقل كفائته تدريجيا مع عمر الجهاز التشغيلي.

2- مسيطرات الطول الموجي

أن مسيطر الطول الموجي يقوم بالتحكم في عرض حزمة الأشعاع المنبعثة من المصدر ويفضل ان تكون الحزمة ضيقة من الاشعاع او اشعاع احادي اللون لأنها تعطي الفوائد الاتية:

1- مطاوعة قانون لامبرت – بيير لقياس الامتصاص

2- عدم تداخل العناصر مع بعضها البعض عند استخدام حزمة ضيقة من الأشعاع حيث ان باستخدام حزمة ضيقة من الأشعاع نصل الى قياس ذروة الامتصاص وبذلك تزداد الحساسية.

يوجد نوعان من مسيطرات الطول الموجي هما:

أولا: المرشحات ثانياً: موحدات اطوال الموجات

أولاً المرشحات

المرشحات:وهي التي تسمح بنفاذ اطوال موجية معينة في حين تمتص الاطوال الموجية الاخرى وتوصف المرشحات بعرض الحزمة المؤثر وهو مدى الطول الموجي الذي ضمنه تكون النفاذية نصف قيمتها القصوى على الاقل وكلما قل عرض الحزمة المؤثر ازدادت كفاءة المرشح وهي على نوعين:

أ- مرشحات الامتصاص ب- مرشحات التداخل

أ- مرشحات الامتصاص

تمتاز مرشحات بمايلي:

1- تستخدم في المنطقة المرئيةز
2- تكون ملونة بالعادة وتصنع من مادة الزجاج او من صبغة من الجلاتين محصورة بين صفائح زجاجية.
3- كفاءتها اقل من مرشحات التداخل.
4- بإمكانها قياس عرض حزمة تتراوح من (20 – 250 nm).

ب- مرشحات التداخل

تمتاز مرشحات التداخل بمايلي:

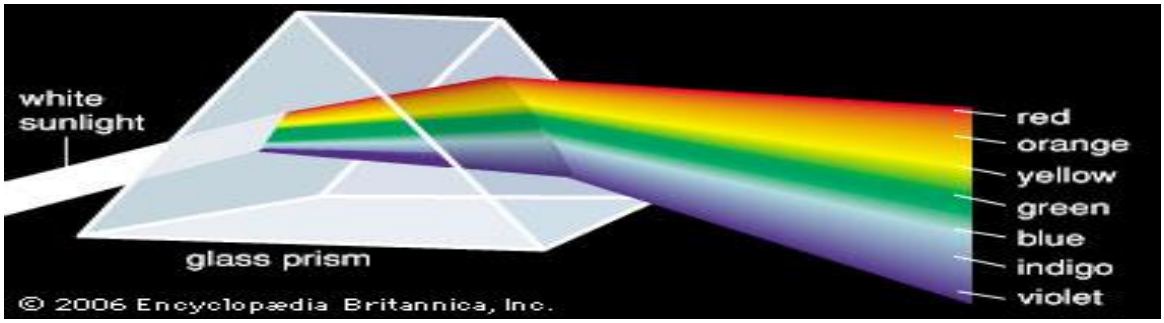
1- اكثر تطوراص من مرشحات الامتصاص وتعتمد في عملها على مبدأ التدخلات البصرية.
2- تستخدم في المناطق الثلاثة(المرئية ومافوق البنفسجية وتحت الحمراء)
3- بأمكانها قياس عرض حزمة تصل الى 10 nm.
4- تصنع من صفيحتين من مادة معدنية وتطلى من الداخل بالفضة،ثم تغطى طبقة الفضة بمادة عازلة مثل فلوريد الكالسيوم او المغنيسيوم وتحصر هذه الافلام الثلاثة بين صفيحتي زجاج.

ومن مساؤى أستخدام المرشحات بشكل عام عدم حساسيتها لكثير من الامتصاصات لانها تعزل حزمة عريضة نسبياً.

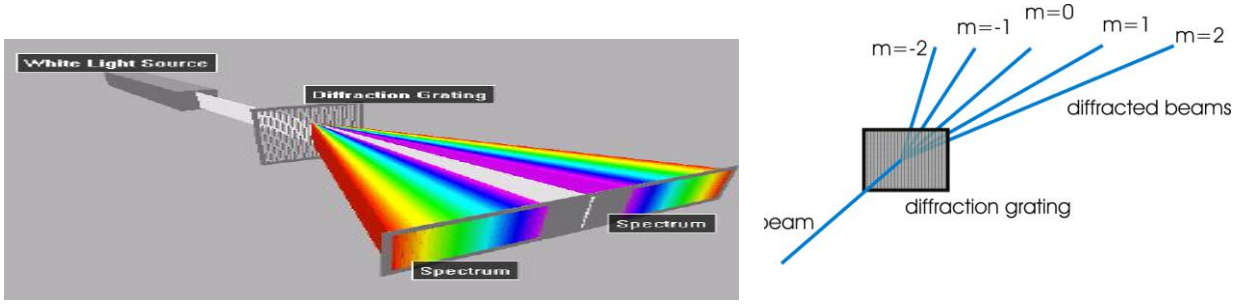
ثانياً موحد أطوال الموجات Monochromators

وهو أداة يمكن بواسطتها عزل حزم مختارة ذات اطوال موجية محددة ويتم التحكم في عمله بصورة يدوية او اتوماتيكية. ويعتبر الموشور prism (شكل2-5) ، والمحزز grating (شكل 2-6) من أهم موحدات أطوال الموجات monochromators التي تستخدم للحصول على نطاقات ضيقة من طيف الأشعة فوق البنفسجية حيث يمكنها تمييز النطاق المستمر للطيف المختلط الى حزم ضيقة narrow bands وبالتالي تزداد القدرة على التمييز resolution للأشعة الممتصة والمتقاربة في طول الموجة مما يزيد من حساسية الجهاز ، وتختلف وحدة فصل الأطوال الموجية باختلاف تصميم الجهاز.

بمعنى اخر أن وظيفة موحد طول الموجة هو تحديد الطول الموجي المستخدم لفحص العينة والذي يحدث عنده الامتصاص حيث تتجه الى الموحد حزم كثيرة ويستقبل الحزمة التي تكون زاوية سقوطها مناسبة ثم يقوم بعملية انعكاس للاشعة وإرسالها الى فلتر حيث يقوم الفلتر بإختيار الحزمة المناسبة بشكل أفضل ودقيق جدا ثم تنتقل الحزمة الى مرآة عاكسة ثم ترسل الى خلية العينة ثم الى الكاشف



شكل (2-5): الموشور الضوئي Light prism



شكل (2-6): المحزز الضوئي Light grating

ويمتاز كل من الموشور ومحزز الحيود المستخدم في مطياف الأشعة فوق البنفسجية عن المرشحات الضوئية المستخدمة في مطياف الأشعة المرئية بما يلي:

1- درجة الفصل تكون على درجة أعلى وتكون الحزم المفصولة في مدى ضيق جدا تتراوح بين 0.1 - 35 mμ في حالة الموشورات والمحززات ، بينما تكون في حالة المرشحات - 0.2 50 mμ

2- يمكن توجيه الحزم المفصولة الواحدة بعد الأخرى على العينة وبصورة مستمرة عن طريق تغيير الوضع الهندسي للموشور ، وبذلك يمكن عمل scanning للامتصاص على أطوال موجات مختلفة. ولذلك بدأت تحل موحدات الموجات محل المرشحات في أجهزة قياس الطيف المرئي ، وبذلك نجد أن موحد الموجات لها قدرة عالية على تمييز الاشعاع المختلط polychromatic radiation الى أطوال موجات منفردة في حزم مستدقة. حيث المرشحات عبارة عن مادة زجاجية ملونة بلون معين حيث كل لون يمرر حزمة من الاطوال الموجية المتعددة فتكون عملية التفريق بينها قليلة ويتم استبدالها ان كان المراد القياس في طول موجي مغاير لا يرشحه المرشح الملون .

فوائد المحزز عن الموشور:

1- التشتت يكون ثابت مع الطول الموجي.

2- يمكن الحصول على اعلى درجة تفريق في المحزز بأختيار قيمة (d).

3- لا يعتمد التفريق بواسطة المحزز على مادة صنعه كما في الموشور وانما يعتمد على شكله الهندسي.

4- بأستخدام المحززات العاكسة ليس هنالك فقدان في الاشعاع بسبب الامتصاص من قبل المادة البصرية.

5- تكون المحززات اقل تأثراً بدرجة الحرارة والرطوبة.

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

حيث أن :

R: قدرة المحزز على الفصل.

$\bar{\lambda}$: معدل الطول الموجي للطوليين الموجيين المفصوليين.
$\Delta\lambda$: الفرق بين الطوليين الموجيين.
n: رتبة الاشعاع وهي عدد صحيح.
N: العدد الكلي للأخاديد.

مثال: ماطول المحزز الذي يحتوي 1 cm منه على 500 أخدود الذي يمكن عن طريقه عزل خطي الصوديوم 589.5 nm و 589 nm للرتبة الاولى من الاشعاع.

الحل:

$$R = \frac{\bar{\lambda}}{\Delta\lambda} = nN \qquad \bar{\lambda} = (589.5 + 589) / 2 = 589.25$$

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

$$R = \frac{589.25}{0.5} = 1 \times N \Longrightarrow N = \frac{589.25}{0.5} = 1178.5$$ (العدد الكلي للأخاديد)

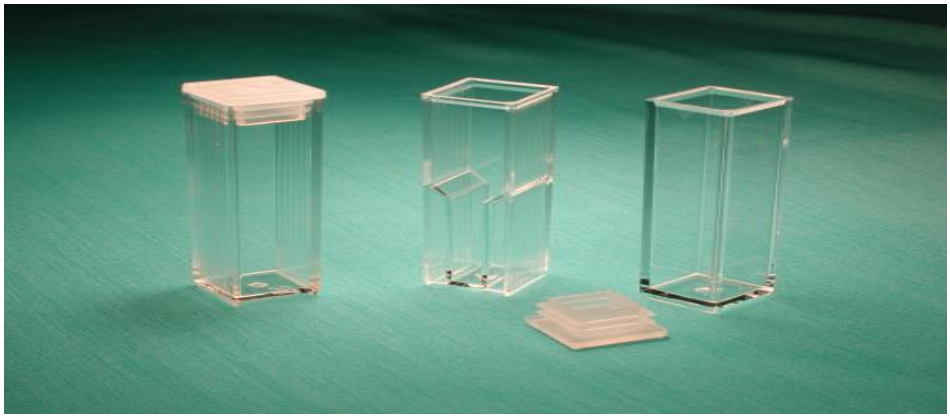
طول المحزز	عدد الأخاديد
1 cm	500
X	1178.5

X= 2.357 cm طول المحزز

3- خلايا النموذج (العينات) Sample containers

هي الاوعيه التي توضع فيها النماذج المعرضه للفحص او المذيب وتكون على عدة اشكال وحجوم تختلف باختلاف هندسة الجهاز . أن افضل ترتيب للوعاء هو ان تكون حزمة الاشعاع الساقط عموديه تماما على وجه الخليه لتقليل الخساره في الاشعه الناتجه عن الانعكاس اوالانكسار لذا تفضل الخلايا التي على شكل متوازي مستطيلات على الخلايا الاسطوانيه .ومن الضروري ان توضع حاويات النماذج في مكانها بحيث لاتترك فراغا بينها وبين حامل الخليه . ويجب ان تملا الخليه بالمحلول اوالسائل بحيث ان حزمة الشعاع المار خلال المحلول تكون تحت تقعرالمحلول . ويجب الاعتناء عنداستخدام الخلايا للحصول على ادق النتائج لذا يجب الانتباه على وجود بصمات الاصابع او وجود

آثار لعينات سابقه اودهون اواية ماده اخرى على جداران الخلايا لانها تؤدي الى تغير في قيمة النفاذيه . وعليه يجب تنظيف الخلايا قبل وبعد الاستعمال وعدم لمسها اثناء حملها كما لايجوز تجفيفها بتاتا في فرن او فوق لهب . ويمكن تنظيف خلاياالكوارتز والزجاج بشطفها بالماء او بمحلول الصابون وبحامض النتريك الساخن عندالضروره. قد تكون العينات المفحوصة بالأشعة فوق البنفسجية أو المرئية عينات سائلة أو غازية ، وتوضع العينات في خلايا مصنوعة من الكوارتز أو fused silica بينما يمكن استخدام الزجاج العادي في نطاق الأشعة المرئية. وتكون سمك خلية القياس في خلايا الغازات من 10 mm - 0.1 بينما تكون في حالة المحاليل بين 1-10 cm وقد تستخدم خلايا دقيقة يطلق عليها micro cells في وجود مكثف شعاع يسمى beam condenser لكي نتمكن من فحص العينات الصغيرة الحجم.



الشكل (2-7) الخلايا

4-وحدة قياس طاقة الأشعة (المكشافات) Detectors

هي ادوات او اجهزه لها القابليه على الكشف عن الاشعه الضوئيه وتحويلها الى تياركهربائي اومضاعفتها بحيث يمكن ان تعطي تجاوبا يمكن الاستفاده منه في التحليل الطيفي الكمي . يمتص المكشاف طاقة الفوتونات الساقطة عليه ويحولها الى قياسات كمية ، ومعظم المكشافات الحديثة تولد اشارات ألكترونية يمكن تسجيلها بمقياس أو مسجل معين ، ويتميز المكشاف الجيد بالآتي:

1- أن يكون له حساسية عالية مع انخفاض الضجيج background noise حتى يمكنه كشف الأشعة الضعيفة أيضا.

2- أن يكون له مدى قصير للاستجابة.

3- الثبات على مدى واسع لضمان العلاقة الكمية بين قوة الاشارة وقوة الاشعاع الساقط عليه.

4- يعطي اشارة ألكترونية يسهل تكبيرها وقراءتها.

5- ان تتناسب الاشاره الناتجه طرديا مع الطاقه الاشعاعيه المصطدمه به.

6- له مستوى ضوضاء *Noise Level* واطيءنسبيا (تحدث هذه الضوضاء بسبب تيارالاظلام اونتيجة للتاثيرات الكهربائيه المجاوره للمكشاف) .

7- ان تكون الاستجابه على مدى واسع من الاطوال الموجيه.

والمكشافات المستخدمة في مطياف الأشعة المرئية- فوق البنفسجية هي المكشافات الكهروضوئية وهي تستخدم مع جميع أجهزة Spectrophotometers التي تستخدم الموشور أو المحزز في فصل الأشعة لأن طاقة هذه الأشعة منخفضة جدا وهي كمايلي:

1- الانابيب الضوئيه Phototubes

ان ظاهرة التاثير الكهروضوئي هي اساس عمل هذا النوع من المكشافات اذ يتناسب عدد الالكترونات المنبعثه من الكاثود عند شدة معينه طرديا مع شدة الاشعاع الساقط.

2- الانابيب المضاعفه الضوئيه The PhotomultiplierTube

كذلك تعتمد على ظاهرة التاثيرالكهروضوئي في عملها الا انها تتميز بمضاعفتها للتيار الناتج وشدة حساسيتها حيث يتم تضخيم التيار في انبوب المضاعفه الضوئيه بالاستفاده من ظاهرة الانبعاث الالكتروني المتلاحق . يستخدم هذا النوع لغرض قياس الاشعاعات الواطئه جدا .

3- الخليه الضوئيه الفولتائيه Photovoltaic cell اوخلية الطبقه الجاهزه Barrier-Layer cell

تقيس شدة الفوتونات نتيجة الجهد عبر طبقه شبه موصله حيث تتحرالالكترونات بسبب كسرالاواصرالتكافؤيه للطبقه وتتجه الالكترونات وتتجمع عند طبقه (الفضه- سلينيوم) وبذلك يتم الحصول على تياركهربئي يتناسب مع عدد الفوتونات التي تصطدم بسطح شبه الموصل . وتكون

رخيصة الثمن ولاتحتاج الى مصدرطاقه خارجي وتمتاز بكونها غيرحساسه للطاقات الوطئه ولاتستطيع تضخيم التيار.

5-وحدة التسجيل Recorder

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

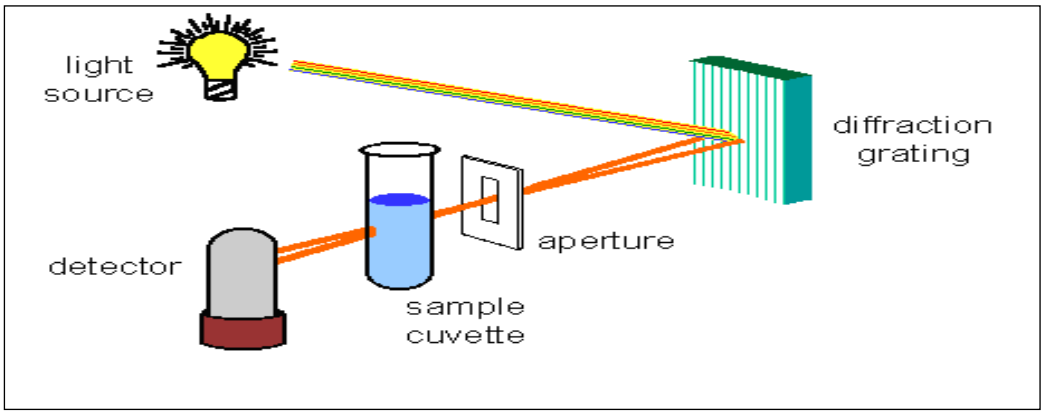
2- أما في أجهزة المطياف التي يقاس فيها الامتصاص كدالة في الطول الموجي فتعرض النتائج في صورة رسم بياني spectrograph

انواع أجهزة مطياف الأشعة المرئية – فوق البنفسجية

ويوجد العديد من أنواع أجهزة مطياف الأشعة المرئية – فوق البنفسجية وهذه الانواع تختلف عن بعضها في التصميم ولكنها تشترك في الوحدات الأساسية.

المطياف وحيد الحزمة Single Beam Spectrophotometer

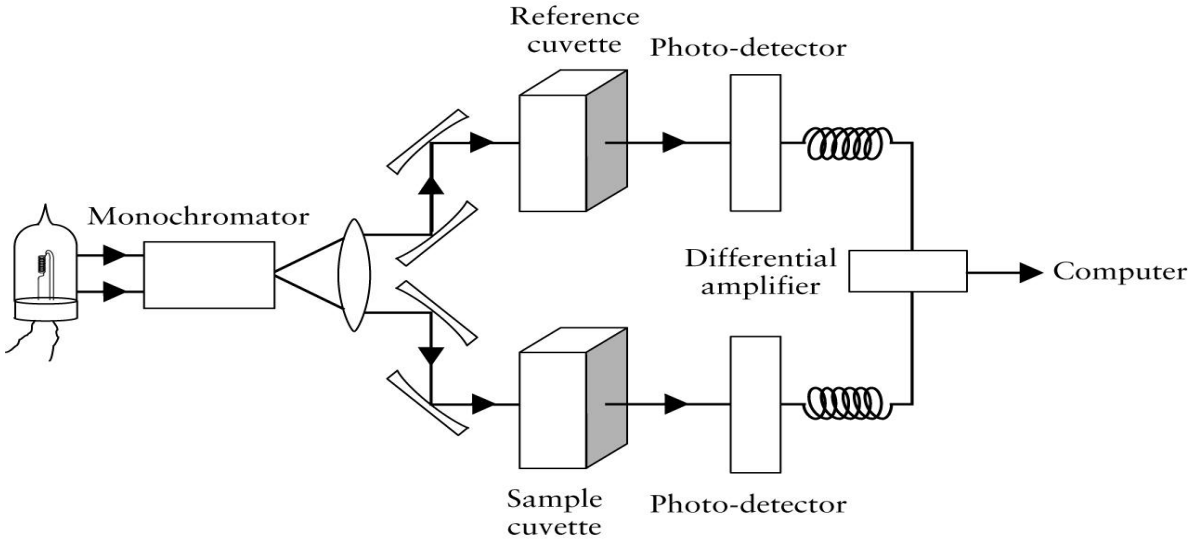
يوجد في هذه الأجهزة مسار واحد للأشعة من المصدر الضوئي الى وحدة القياس ، ويتم تشغيل الجهاز عادة على طول موجي معين يمكن توجيهه الى العينة بواسطة مفتاح في الجهاز يتصل بالمحزز لتعديل وضعه الهندسي في المكان المناسب لتوجيه هذا الطول الموجي الى العينة ، وعلى ذلك يستخدم هذا النوع من الأجهزة في التقديرات الكمية (شكل 2-8).



شكل (2-8): مطياف وحيد الحزمة

المطياف مزدوج الحزمة Double Beam Spectrophotometer

هذه الأجهزة مزودة بمجزيء للأشعة Beam splitter حيث يقوم المجزيء بتقسيم أشعة المصدر الى حزمتين احداهما تمر على العينة والأخرى تمر على المذيب أو العينة المقارنة ، وفي هذا النوع من الأجهزة يمكن تغيير الطول الموجي المستخدم في التقدير بطريقة ذاتية ومستمرة وبذلك يمكن تقدير الامتصاص على الأطوال الموجية المختلفة والحصول على طيف الامتصاص وتسجيله. وتستخدم هذه الأجهزة في التحليل الوصفي عندما يكون الغرض هو الحصول على طيف الامتصاص لمركب تحت الدراسة (شكل 2-9).



شكل (2-9): مطياف مزدوج الحزمة