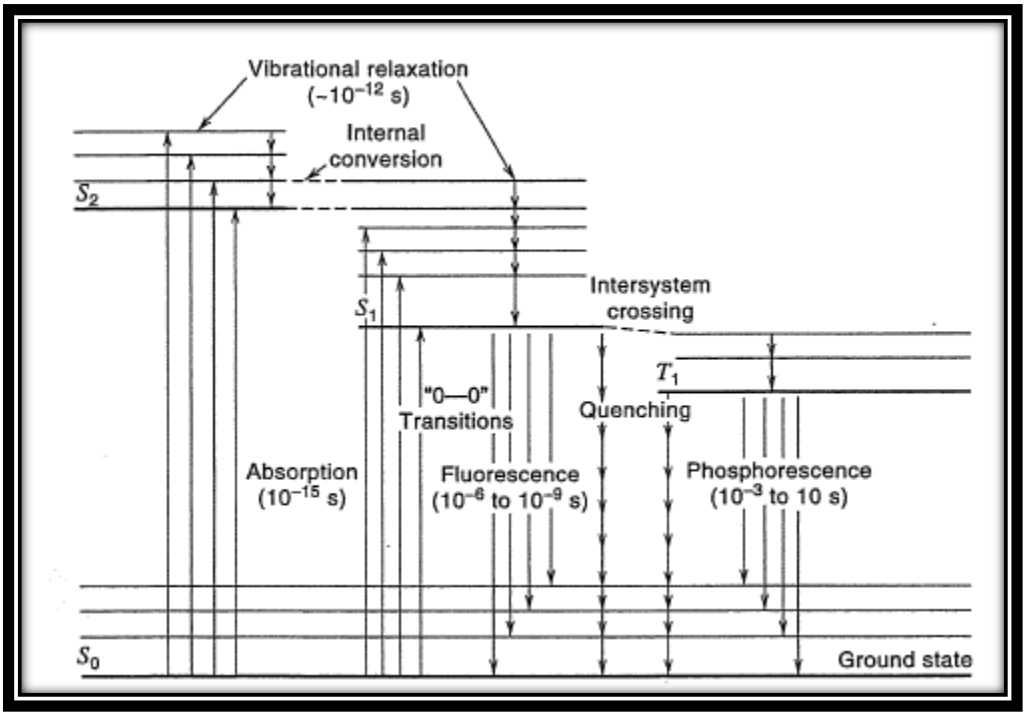
قياسات التفلور و التفسفر:

لكي تعطي الجزيئهة طيف تفلور يجب تعريضها الى المنطقة المناسبة من الاشعاع (الطاقة او الطول الموجي المحدد) لكي تستطيع امتصاص طاقة هذا الاشعاع وتتحول الى جزيئه مثاره. الوقت اللازم لحدوث عملية الامتصاص لهذه الطاقة هو 10^{-15} ثانيه علما ان الزمن اللازم لحدوث التفلور (10^{-8} -10^{-4}) اما الوقت اللازم لحدوث التفسفر(10^{2} -10^{-2}) والشكل التالي يوضح ذلك.



ولحدوث عملية التفلور والتفسفر يجب توفر الشروط التالية في الجزيئة:

١- يجب ان تحتوي الجزيئة على اواصر مزدوجة متبادلة ولها درجه عالية من الاستقرار الرنيني لذا فان الفلورة والفسفرة تحدث في المركبات الاروماتية والاليفاتية التي تحتوي اواصر متبادلة طويلة السلسلة .

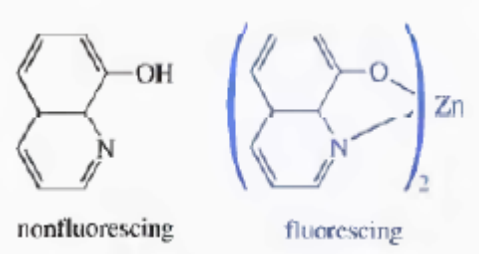
٢- ان وجود المجاميع الفعالة المانحة للإلكترونات مثل $-OCH_3$, -OH, $-NH_2$- تزيد من شدة التفلور اما وجود المجاميع الساحبة مثل -N=N- , -COOH , $-NO_2$- تزيل او تطفئ التفلور والتفسفر.

٣- تكوين المركبات الكلابية ينشط من عملية التفلور.

٤- تأثير صلادة الجزيئة Effect of Rigidity Molecule صلابة وتماسك الجزيئة تساعد في حفظ الطاقة المكتسبة وعدم بعثرتها نتيجة للاهتزاز الجزيئي وعدم تماسك الجزيئة فمثلا ٨ هايدروكسي

كوينولين غير متفلور ولكن عندما يكون معقد مع النحاس فان الاخير متفلور لأنه اكثر تماسكا وصلابه

.



٥- تأثير درجة الحرارة ان زيادة درجة الحرارة تقلل من التفلور وذلك لان زيادة درجة الحرارة تزيد من التصادمات المرنة.

٦- تأثير لزوجة المذيب ان زيادة لزوجة المذيب تزيد من التفلور .

والجدول التالي يوضح تأثير المعوضات على التفلور:

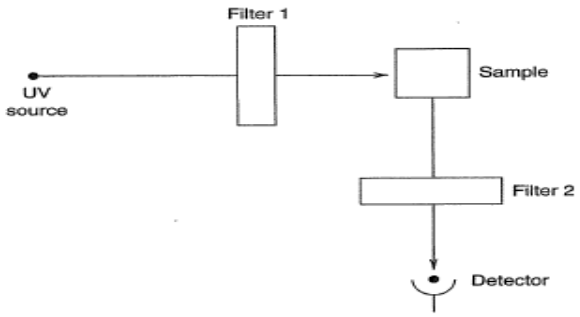
Effect of Substitution on the Fluorescence of Benzene Derivatives*

Compound	Relative Intensity of Fluorescence
Benzene	10
Toluene	17
Propylbenzene	17
Fluorobenzene	10
Chlorobenzene	7
Bromobenzene	5
Iodobenzene	0
Phenol	18
Phenolate ion	10
Anisole	20
Aniline	20
Anilinium ion	0
Benzoic acid	3
Benzonitrile	20
Nitrobenzene	0

قياس طيف التفلور :

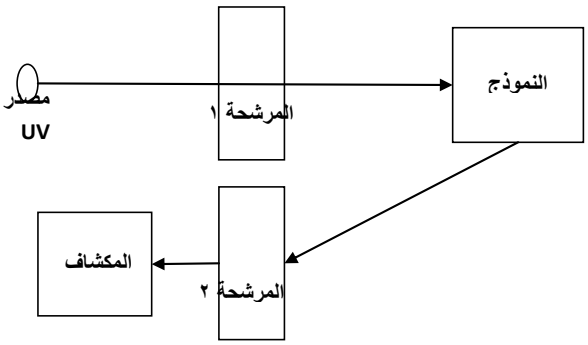
لما كانت اشعة التفلور تنتج من جميع الاتجاهات وبشكل متساوي لذلك فانه يمكن مشاهدة طيف التفلور من اية زاويه ينظر فيها وعمليا هناك ثلاثة اوضاع هندسيه لقياس شدة التفلور وهي :

١- يكون مصدر الأثارة بزاويه 90^0 مع الكاشف مرورا بالنموذج ، هذا الوضع هو ابسط وضع من ناحية تصميم الاجهزة ويستعمل في اجهزة التفلور البسيطة كما مبين في ادناه :

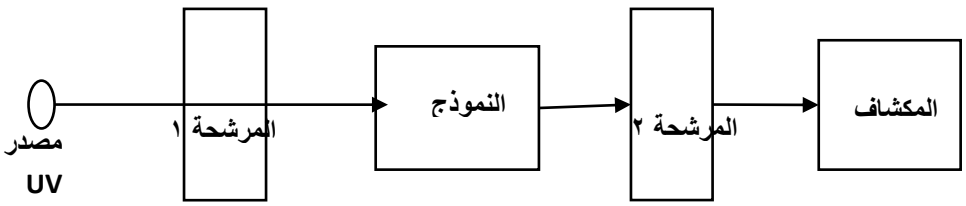


ان فائدة وجود المرشح الاول هو للتخلص من الاشعة المتداخلة مع اشعةUV. اما المرشح الثاني فائدته التخلص من الاشعة المتداخلة مع التفلور.

٢- يوضع المصدر بزاويه اقل من 90^0 (اكثر من 45^0 او اقل قليلا) يستعمل هذا الوضع خصيصا عندما يكون المحلول قيد الدراسة عالي التركيز نسبيا بحيث تحدث عملية التفلور في السطح الخارجي للمحلول وليس من داخله وذلك لمنع او تحاشي امتصاص شعاع تفلور من قبل جزيئات المادة المتفلورة وهذا ما يدعى بالإخماد الداخلي من قبل مكونات المحلول نفسه لشعاع التفلور.



٣- يوضع المصدر والكاشف في خط مستقيم (بزاويه 180^0) يستعمل خصيصا لأغراض البحث والدراسات الكميه القليلة جدا (تراكيز واطئة جدا).



*** ان المعادلة التي تعبر عن التفلور هي كما يلي :

$$F = 2.3K'\varepsilon bcP_0$$

$$F = Kc$$

حيث ان (F) شدة التفلور ، و(K) ثابت يعتمد على نوع الجهاز ، (C) التركيز. من المعادلة اعلاه نلاحظ العلاقة الطردية ما بين شدة التفلور والتركيز لذا يمكن انشاء منحني معايره ومن ثم ايجاد تركيز المجهول من خلال قياس شدة التفلور للمحاليل القياسية والمجهول.

ظاهرة الاخماد Quenching:

تطلق هذه التسميه لكل عملية تؤدي الى تقليل في شدة التفلور لماده معينة وتعزى الى عدة اسباب منها :

١- الزيادة في تركيز محلول المادة المتفلوره وبالتالي سيكون هنالك امتصاص كلي للشعاع الاولي اي حدوث امتصاص لشعاع التفلور من قبل ذرات العنصر غير المثار والمتواجد في ذلك الوسط الحراري في نفس الوقت لذلك يسمى الإخماد الشخصي Self Quenching أو الاخماد الناتج عن التركيز Concentration Quenching او تأثير المرشح الداخلي Inner Filter Effect.

٢- فقدان الطاقة من الجزيئة المثارة بطرق غير اشعاعيه ومنها تحول الجزيئة المثارة من الحالة المثارة الاحادية الى الحالة الثلاثية بعمليه غير اشعاعيه.

٣- وجد ان تفلور الكثير من المركبات العضوية الأروماتية سبب الاخماد لها وجود الأوكسجين لذلك يجب طرد الأوكسجين المذاب من هذه المحاليل واجراء قياسات التفلور لها في جو خالي من الأوكسجين باستخدام احد الغازات الخاملة وذلك لان الاوكسجين بطبيعته يكون مستقر لأنه يساعد على تحول الجزيئة المثارة من الاحادية الى الثلاثية والتي لا تعطي تفلور.

٤- الاخماد الكيميائي Chemical Quenching :وهو يعني انخفاض توهج المادة المتفلوره نتيجة تغير في تركيبها الكيميائي فيعطي الانلين تفلورا ازرق في مدى من الpHبين (٥-١٣) عند اثارته في 290 nm وفي pHاقل من 5 يتحول الى ايون الانيلينيوم عديم التفلور وفي pHاكبر من 13 فيتحول الى الايون السالب (ويسمى انيلينيد) عديم التفلور.

التألق او الوميض الكيميائي Chemiluminescence:

يحدث احيانا ان المادة الناتجة من تفاعل كيميائي تكتسب طاقه كافيه لتتهيج ومن ثم تبعث هذه الطاقة على شكل فوتونات ذات اطول موجيه طويله يمكن متابعتها وقياسها ومن الامثلة على ذلك تفاعل الاوزون مع اوكسيد النتريك ويكون ثنائي اوكسيد النتريك الناتج في حالته المتهيجة فيفقد طاقته ويبعثها على شكل تألق او وميض وقد سمي بالوميض الكيميائي لتكونه نتيجة تفاعل كيميائي.

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2^* + O_2$$

$$NO_2^* \longrightarrow NO_2^* + h\nu \quad \text{(طاقة الفوتون المنبعثة)}$$

تطبيقات قياسات التفلور :

لطرق التفلور حساسيه شديده تتراوح بين $10^4 - 10^2$ اكثر من نظيرتها في طيف الامتصاص بسبب الاختيارية للمواد Selectivity التي تتفلور وايضا محدودية المواد التي تتفلور.

تستخدم قياسات التفلور لتقدير تراكيز اليورانيوم والذي له اهميه في التكنلوجيا النووية في الصخور والخامات. وكذلك تستخدم عملية التفلور في الكيمياء التحليلية في تقدير عنصر الروثينيوم والمتواجد ضمن فلزات مجموعة البلاتين، وايضا تقدير ايون الفناديوم في النفط الخام. اما تطبيقاته في الكيمياء العضوية فهو ايجاد تراكيز المركبات العضوية الحاوية على مجاميع مغلقه متعددة الحلقات المتواجدة في الكيمياء الحياتية والعقاقير الطبية مثل تقدير فيتامين B_1 والاسبرين والايبوفلافين.

قياسات التفسفر :

قليلا من المركبات التي تعطي وميض فسفوري في درجة حرارة الغرفة ولكن يزداد تفسفرها اذا انخفضت الى حرارة النيتروجين السائل (73-) اذ ان انخفاض درجة الحرارة يسمح بزيادة احتمالية الانتقال من S الى T شبه المستقر وهو الشرط الاساسي لحصول عملية التفسفر اضافه الى تقليل احتمالية فقدان جزء من طاقة الاثارة اثناء عملية الانتقال بدون اشعاع.

بشكل عام المركبات التي تعطي وميض فسفوري تعطي طيف تفلور والعكس غير صحيح .اذن يمكن لجهاز قياس التفلور من ان يميز ما بين طيف التفلور وطيف التفسفر ويستطيع من قياسها بشكل مضبوط باستعمال ما يسمى الفسفوروسكوب او المصراع الدوار Rotating Shutter يستطيع هذا المصراع من ان يميز ويقيس في نفس الوقت ما بين شعاع التفلور والتفسفر حيث يوضع فارق زمني ما بين اضاءة العينة بالشعاع المناسب وبين الوميض الفسفوري المناسب 10^{-15} يحدث امتصاص وفي 10^{-8} يحدث تفلور وفي 10^{-2} يحدث تفسفر.