

المرحلة الرابعة

التحليل الآلي

اجهزة القياس الطيفي

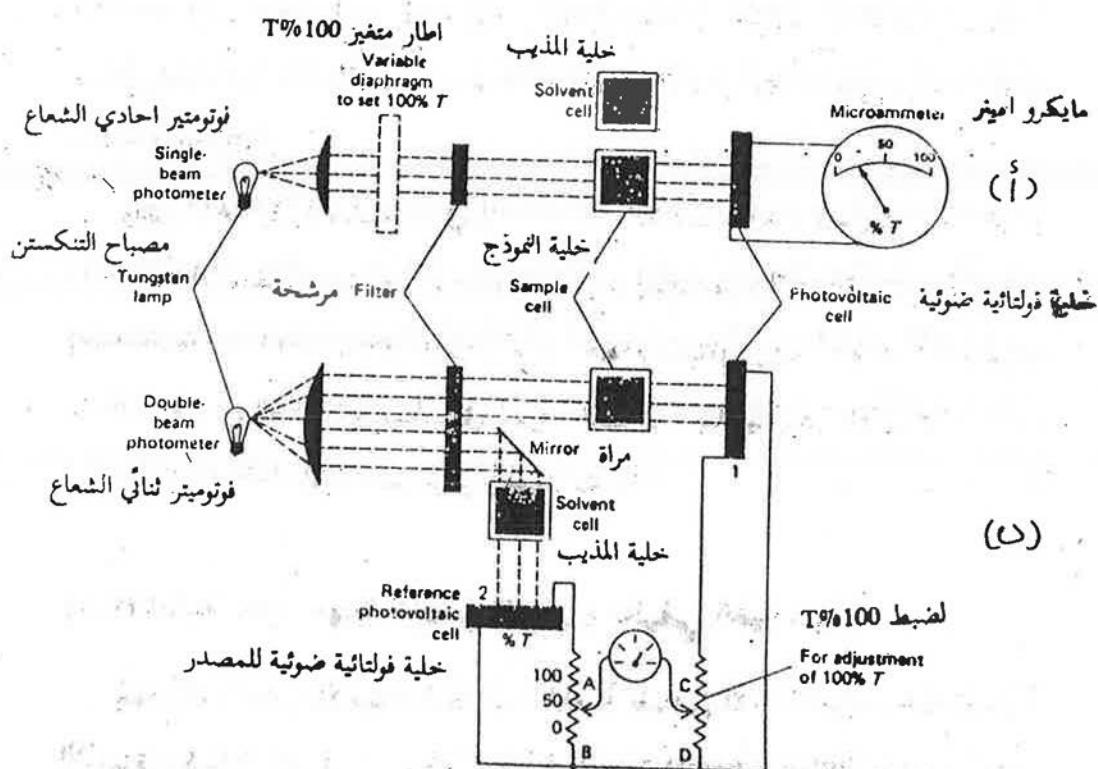
٧



(10.8-4) اجهزة القياس اللوني الضوئية
 (Filter Photometers) Colorimeters

(1) اجهزة القياس اللوني ذات الحزمة ذات المخزنة المنفردة
 Colorimeters (Photometers)

يوضح القسم العلوي (أ) من الشكل (14.4) المخطط العام للاجزاء الرئيسية
 التي يتكون منها هذا النوع من الاجهزه:



الشكل (14.4) : مخططات توضيحية لجهاز قياس لوني، الاعلى - ذو حزمة منفردة، الاسفل -

ذو حزمة مزدوجة

يتكون الجهاز من مصدر اشعاع (خوبيط التنكستن) وعدسة توفر مرور اشعة متوازية من المصدر، وحاجز متعرك يعمل على التحكم في كمية الاشاعر المار خلال مرشح ووعاء لاحتواء النوذج او المذيب وخلية ضوئية فولتائية (مكشاف) تولد تياراً كهربائياً تتناسب شدته مع شدة الاشعاع الوائل اليها. وترتبط الخلية الضوئية الفولتائية بقياس مايكروميتر (مايكرومتر) بثابة مسجل يتحسن بقدر التيار المتولد ويكون تدرجاته عادة بين حدين هما الصفر والمائة.

عندما يراد قياس نسبة النقادية ($T\%$) او الامتصاص (A) محلول بواسطة هذا النوع من الاجهزة يوضع المذيب (او الخلب) المستعمل في خلية الامتصاص وتنظم الاشعة الداخلة من المصدر بواسطة الحاجز المتحرك بحيث يكون مقدار الانحراف الكلي في المايكروميتير يشير الى (100%)، وبعد ذلك يزال المذيب من خلية الامتصاص ويوضع بدله محلول المطلوب قياسه من دون اي تغير في فتحة الحاجز المتحرك، حيث تحدد قراءة المايكروميتير مقدار نسبة $T\%$ او A .

وبالرغم من بساطة الاجهزة ذات الحزمة المنفردة، الا انها تعاني من عيب مهم سببه تغير قراءتها بتغير شدة مصدر الاشعاع الذي يجوز ان تتغير بدرجة حرارة المصباح او تغير الفولتية. ويعبأ عليها ايضاً بعدم توفر امكانية المقارنة مع المذيب المستخدم آنذا.

(2) اجهزة القياس اللوني الضوئية ذات الحزمة المزدوجة

Double-beam Colorimeters (Photometers)

يتتألف هذا النوع من الاجهزة التي يبين الشكل (4-14b) الترتيب الخاص لأحدتها، من مصدر للأشعاع هو خوبيط التنكستن الوهاب الذي تتعكس اشعته بواسطة عاكس الى عدسة توازي تعمل على فصل هذه الاشعة الى حزمتين، تمر احداهما خلال خلية النوذج ومن ثم الى خلية ضوئية فولتائية (مكشاف) تسمى بالخلية الضوئية العاملة (Working Photocell)، اما الحزمة الاخرى فتوجه بواسطة

مرآة متحركة الى خلية ضوئية اخرى (مكشاف اخر) مشابهة الى الاولى وتسمى بالخلية الضوئية المقايسة (Reference photocell) بعد مروره من خلال خلية للمذيب.

ان التيار الناتج من الخلية الضوئية العاملة يقارن بذلك الصادر عن الخلية المقايسة عن طريق دائرة كهربائية مصممة لهذا الغرض والمبينة في الشكل ذاته. عند العمل بهذا الجهاز يصغر الكلفانوميتر اولاً بواسطة المنظم الخاص به الى الصفر، ثم يوضع المذيب في كلا الخلتين ويعاد مؤشر الكلفانوميتر الى الصفر مرة اخرى، وذلك عندما تكون نقطة اتصال المقاومة للخلية المقايسة (A) عند (100%) عن طريق معادلة المقاومة (فرق الجهد) AB بواسطة تحرير CD. ان عودة مؤشر الكلفانوميتر الى الصفر دليل على وصول كثيارات متساوية من الاشعاع للمكشافين. ثم بعد ذلك يرفع المذيب من خلية النوذج ويوضع محلول المراد فحصه بدلا عنه. وبما ان محلول المادة يتضمن اشعاعاً اكثر مما يتضمن المذيب لوحده فان التيار المتولد عن الخلية الضوئية العاملة يكون اقل من التيار المتولد من الخلية الضوئية المقايسة مسبباً هبوطاً في جهد المقاومة CD وانحرافاً في الكلفانوميتر. ولذلك تتحرك نقطة الاتصال A على مقاومة الخلية المقايسة حتى رجوع المؤشر الى الصفر مرة اخرى. وعندئذ يقرأ التدرج مباشرة باعتباره يتناسب مع قيم 2% او قيم الامتصاص.

تعتبر لجمع اجهزة القياس اللوني ادوات بسيطة ومتينة ورخيصة الثمن نسبياً، كما ان استخدامها للمرشحات كسيطرات للطول الموجي يجعلها سهلة الادامة. ويمكن استخدامها لاغراض التحليل عندما تكون الدقة غير مهمة للطريقة (وغالباً ما تكون غير مطلوبة عند عمل منحني معايرة). ويمكن بواسطة هذه الاجهزة قراءة امتصاص محليل معلوم التراكيز ثم رسم العلاقة البيانية بين قيم الامتصاص والتراكيز. ومن بياني هذه العلاقة يمكن بسهولة ايجاد تركيز محلول المادة المجهولة التركيز من نفس النوع وتحت نفس الظروف التجريبية.

ومن الأمثلة الشائعة على الأجهزة المنفردة الحزمة هو جهاز EEL-Colorimeter وجهاز Unicam Colorimeter. أما جهاز Klett-Summerson فهو مثال على اجهزة القياس اللوني ذات الحزمة المزدوجة.

(20.8.4) اجهزة القياس الطيفي Spectrophotometers

توفر المصادر التجارية اعداداً كبيرة متنوعة من اجهزة القياس الطيفي التي يمكن استخدامها في مناطق المرئية وما فوق البنفسجية وما تحت الحمراء تتباين في دقتها وثقلها. ان مكونات هذه الاجهزه مشابهة لمكونات اجهزة القياس اللوني، الا انها تستخدم انظمه المعاشير او المخززات كسيطرات اساسية على الطول الموجي وللمتطور منها وسائل تسجيل متغيرة. وهذه الاجهزه تكون ايضاً على نوعين: اما ذات حزمة منفردة او حزمة مزدوجة. فيما يأتي امثلة على هذا النوع من الاجهزه تبعاً الى المناطق الطيفية التي تستخدم فيها.

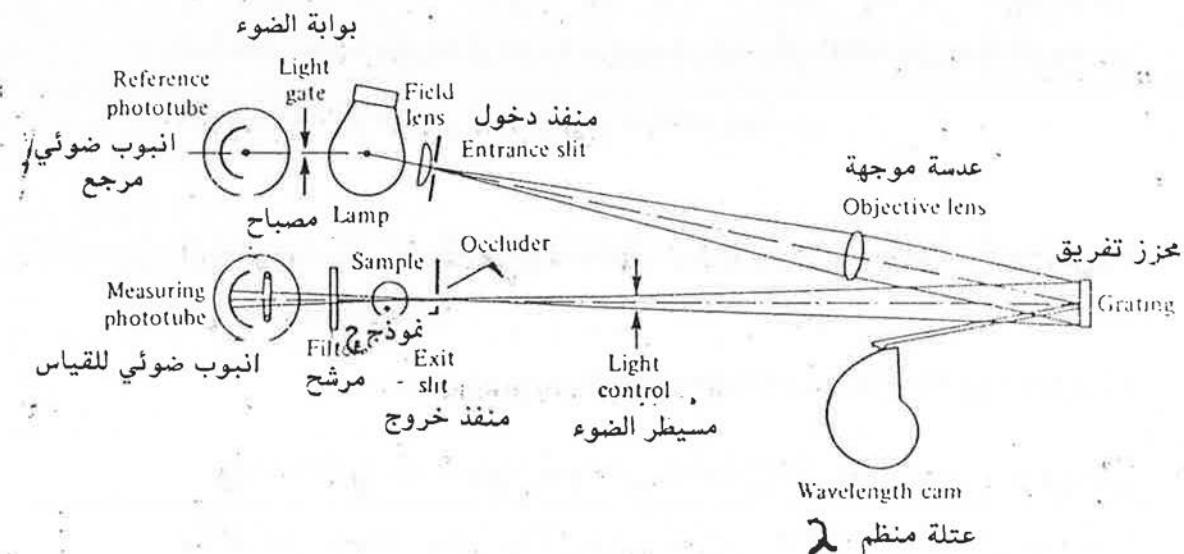
(1) اجهزة القياس الطيفي للمناطق المرئية و/أو ما فوق البنفسجية ذات الحزمة المنفردة

Single-beam Visible or/and Ultraviolet Spectrophotometers

في هذا النوع من الاجهزه يوجد بمر واحد للأشعاع يبدأ من مصدره وينتهي بالملكياف ثم المسجل. يعمل هذا النوع من الاجهزه غالباً عند طول موجي يثبت يدوياً ويطلب استقراراً في مصدر الاشعاع. من الأمثلة الشائعة على هذا النوع من الاجهزه ما جهاز بوش ولوemb (Bausch & Lomb-Spectronic-20) الذي يصلح للعمل في النطاق المرئي، وجهاز بكان دى يو-2 (Beckman DU-2) الذي يمكن استخدامه ضمن منطقتي المرئية وما فوق البنفسجية.

يتالف مطياف بوش ولوemb-20 وكما يوضحه الشكل (15.4) من مصدر للأشعاع هو مصباح التنكستن الذي تسقط أشعته من خلال عدسة موجهة، وشق

الدخول على محرز التفريقي لتخرج متفرقة الى الاطوال الموجية المختلفة المطلوبة. تمر الاشعة ذات الاطوال الموجية المحددة خلال شق الخروج لتسقط على وعاء الموزج، واخيرا يسقط الشعاع النافذ خلال الموزج على المكشاف (انبوب ضوئي) الذي يقوم بدوره بتحويل الطاقة الضوئية الى تيار يرسل الى المقياس (ميتر). يستعمل هذا الجهاز للعمل في المنطقة المخصوصة ضمن (340-650nm) عندما يكون المكشاف هو الازرق الحساس (Blue-sensitive phototube) كما يمكن استخدامه لغاية 900nm عند استبدال المكشاف باخر اكثر ملائمة لهذه المنطقة كالانبوب الضوئي الاحمر الحساس (Red-sensitive phototube) وباضافة مرشح احمر غامق. اما وجود الانبوب الضوئي المرجع خلف مصدر الاشعاع المبين في الشكل فعمله كمراجع لمتابعة وتصحيح التقليبات الحاصلة في شدة مصدر الاشعاع.

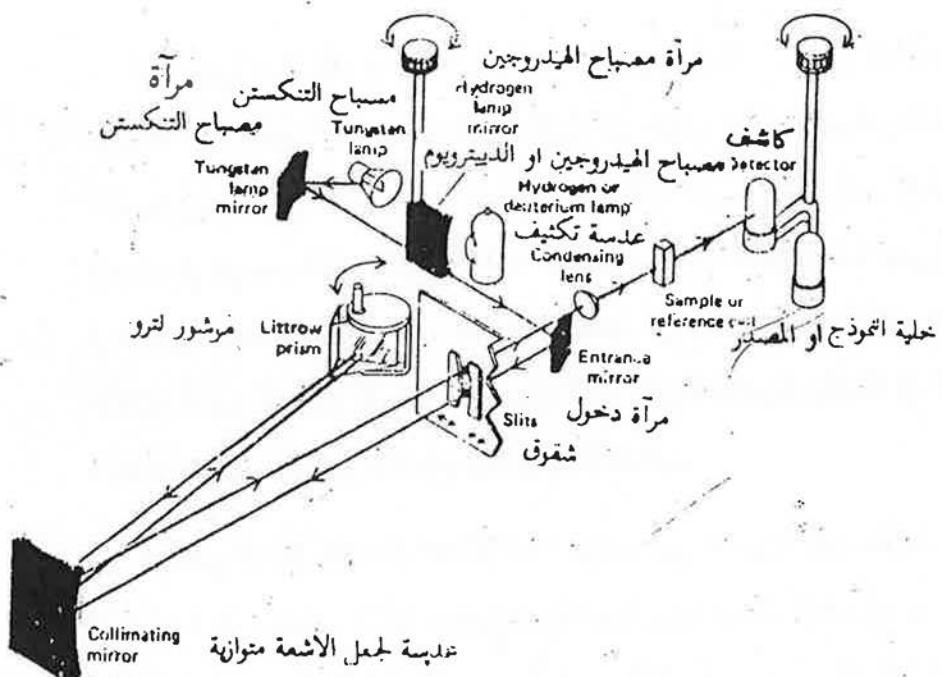


الشكل (4-15) : خطط مطیاف بوش ولومب - 20

لتحديد الطول الموجي المراد استخدامه يحرك المفتاح الخاص الذي يتحكم بدوران المحرز. فعندما يكون موقع خلية الامتصاص حاليا منها فان حاجزا معينا سحاول دون وصول الاشعاع الى المكشاف وعندها يلزم ارجاع المؤشر الى قراءته

الصفرية عن طريق مفتاح (تيار الاضلام)، الا ان وضع خلية الامتصاص الحاوية اولا على المذيب (او الخلب) يرفع هذا الحاجب ويسمح بوصول الاشعاع الى المكشاف. وبهذا يتم وضعه على قيمة 100% للنفاذية بواسطة مسيطر الضوء الخاص بذلك. اما قياس امتصاص محلول المراد فحصه فيتم بوضع خلية الامتصاص الحاوية على محلول بدل المذيب وتسجل القراءة مباشرة على اي من التدرجين الموجودين (A أو T %).

اما مطياف بيكان دى يو-2 المبين في الشكل (16-4) فلا يختلف في اساسه عن مطياف بوش ولومب-20 الموصوف سابقا في شيء سوى انه مصمم ليكون صالح للاستخدام في المنطقة المرئية وما فوق البنفسجية (190-1000nm)، وذلك باحتوائه على مصدر اشعاع احدهما مصباح الديتريوم (او الهيدروجين) ملائم لنطقة ما فوق البنفسجية، وثانيهما مصباح التنكستن للمنطقة المرئية مما يتبعه وجود مكشافين يمكن التحكم في استخدام الصالح للعمل منها في النطقة المعنية.



الشكل (16-4): خطط تصميم مطیاف بکمان دی یو-2

ويجهز هذا المطياف بصريات من الكوارتز تجعله قابل للاستخدام في منطقتي المرئية وما فوق البنفسجية، كما ان هذا المطياف يكون قسم خلية النوذج فيه عبارة عن اربع خلايا مستطيلة ($b=1\text{ cm}$) يمكن التحكم في وضعها بواسطة حامل متحرك خاص بهذا الغرض.

ان من مساوى اجهزة القياس الطيفي ذات الحزمة المنفردة انها تحتاج الى عملية مقاييس للجهاز وباستعمال المذيب (الخلب) لوحده كلما اردنا تغير الطول الموجي. كما ان حساسية المكشاف تتغير بتغير درجة الحرارة او التغير في مصدر الضوء نتيجة تذبذب مصدر القوة الكهربائية الرئيس.

(2) اجهزة القياس الطيفية ذات الحزمة المزدوجة لمناطق المرئية -

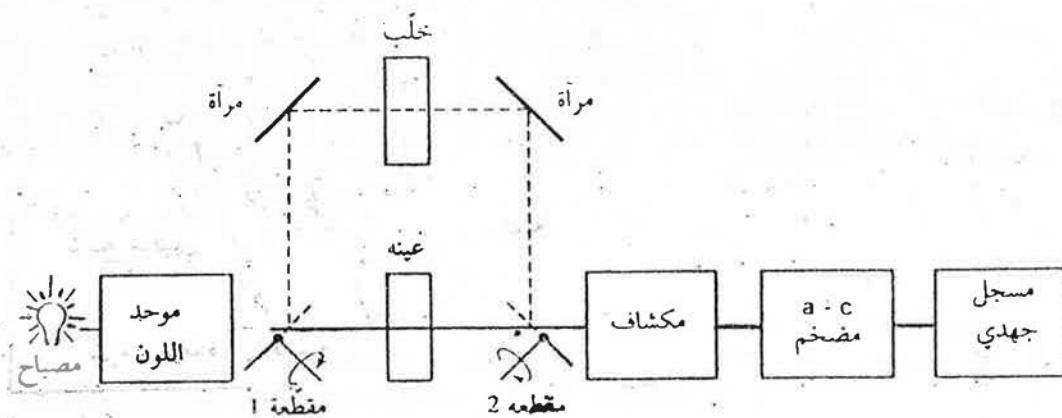
F_ou_c b_un_fs_gu_je_h a_m a_t h_mr_ae —

Infrared Spectrophotometers

ان اجهزة هذا النوع عموما يتم فيها تفريق حزمة الاشعاع الى قسمين قبل مرورها على خلية الامتصاص. القسم الاول يمر خلال خلية امتصاص المذيب (أو الخلب) بينما القسم الآخر من الاشعاع يمر خلال خلية امتصاص محلول المراد فحصه، ثم تم بعد ذلك مقارنة الاشعة النافذة من كلتا الخلتين اما بصورة مستمرة او متباوبة ولعدة مرات خلال الثانية الواحدة. ان المقارنة الآنية للاشعاعين تعني امكانية تجاوز المساوی المصاحبة للاجهزة ذات الحزمة المنفردة والمتمثلة في التقلبات الحاصلة في شدة مصدر الاشعاع واستجابة المكشاف.

ويتضمن الشكل (17-4) مخططا عاما لواحد من الاجهزه ذات الحزمة المزدوجة المستخدمة في منطقتي المرئية وما فوق البنفسجية وفيه يسقط الاشعاع من مصدره ليسقط على مسيطر الطول الموجي، ثم يخرج الاشعاع من مسيطر الطول الموجي ليسقط على مقطعيه (Chopper) رقم (1) التي تتحرك دائريا، وينشر الاشعاع وباسترار الى حزمتين احداهما تذهب بمساعدة مرآة الى خلية الامتصاص التي

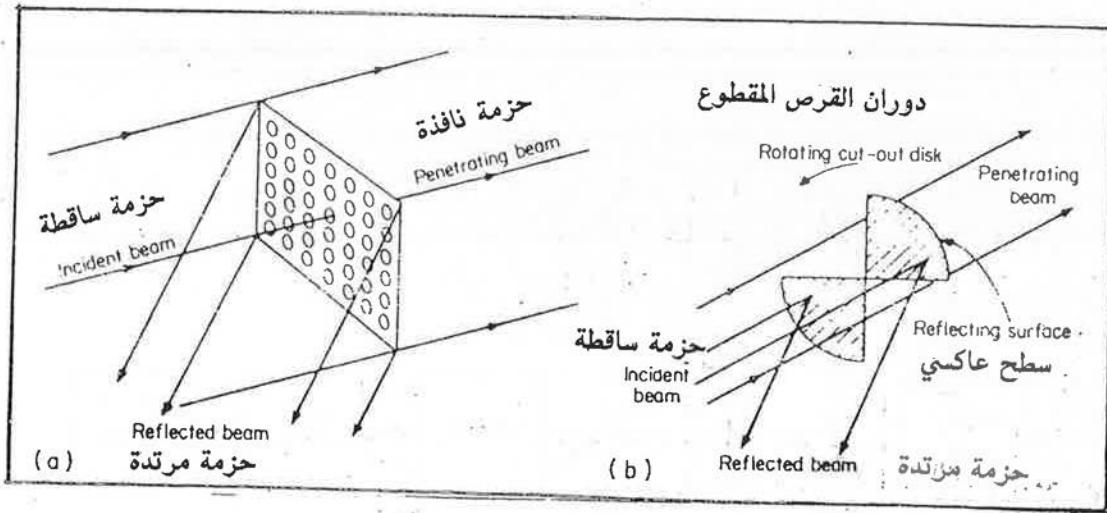
تحتوي على المذيب (الخلب) في وقت تتجه الحزمة الثانية الى خلية الامتصاص التي تحتوي على النوذج.



الشكل (17.4) : مطياف ذو حزمة مزدوجة يستخدم في منطقتي المرئية وما فوق البنفسجية

الشكل (18.4) يوضح مقطعة على شكل قرص واخرى بشكل صفيحة، ثم يتعد الاشعاع النافذان من الخلتين مرة اخرى من خلال المقطعة (2) قبل ان يسقطا على المكشاف الذي يحللها بدوره كل على حدة الى تيارين متباوين، ثم الى تيارين مباشرين شدة كل منها تناسب مع شدة الاشعاع النافذ من كل خلية. وفي المسجل يتم تسجيل النسبة بين الاشارة الكهربائية الناتجة عن خلية المذيب وخلية النوذج بتدرج مطابق الى $\pm 5\%$. فعندما تكون الطاقة الاشعاعية الصادرة عن كلي الخلتين متساوية فان المؤشر لن يعطي اية اشارة دلالة على ان فرق الجهد الناتج مساوى للصفر. اما في حالة اختلافها بسبب حدوث امتصاص في خلية النوذج فان فرق الجهد الحاصل يسجل اوتوماتيكيا على المسجل الذي تحدد قراءته قيمة $A \pm 5\%$.

ومن المناسب ان نشير عند هذه النقطة الى ان جميع مطاييف مباحث الحمراء هي من نوع الحزمة المزدوجة، اذ انه بهذا التصميم يمكن التغلب على الاخطاء الناتجة عن التغير في شدة مصدر الاشعاع مع مرور الزمن بسبب ظواقيته الواطئة

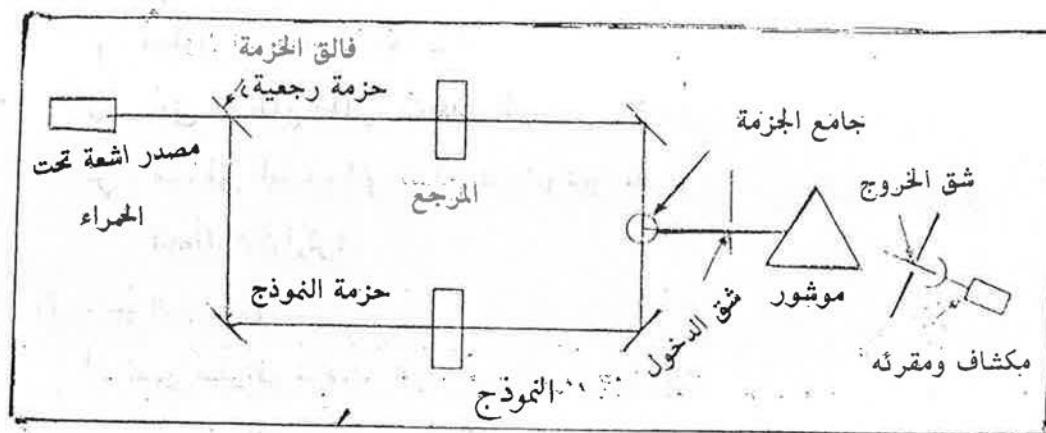


الشكل (1.8.4) : (a) مقطعة اشعاع على هيئة صفية متقببة

(b) مقطعة اشعاع على هيئة قرص

وما يتباعه، من خطأ في قيابن قيمة $\frac{1}{10}$ (أي النفاذية). كأن خلايا الامتصاص في مطياف مناتجت، الجمراء، يكون موضعها قبل موحد اللون (الشكل 19-4). ويكون هذا الترتيب ملائماً بسبب أن موحد اللون يقوم بازالة معظم الاشعة الشاردة التي تتولد في النوج أو المرج، وهبنا على عكس ما هو موجود في أجهزة الأشعة المرئية وما فوق البنفسجية، إذ توضع خلايا الامتصاص عادة بعد موحد اللون وذلك لتقليل احتمال التفكيك الفوتوكيميائي والتآلق اللذين قد تسببا الإطوال الموجية لأشعة ما فوق البنفسجية العالية الطاقة.

غالباً ما تكون أجهزة القياس الطيفي ذات الخرمة المزدوجة مصممة لمتابعة وقياس $\text{A}_{\lambda} \pm 5\%$ أي التغير المستقر في قيم A . بصورة اوتوفاتيكية، ويؤدي بالتالي إلى الحصول على طيف امتصاص للمادة المحروقة بزمن قليل وبسرعة، كما أنه يقلل الجهد اللازم المتصروف لضبط شروط القياس. ومن الأمثلة الشائعة على هذا الصنف من الأجهزة هي تلك المنتجة من قبل مجموعة Cary كطياف Cary Model 14 و Perkin-Elmer Beckman Model 16، ومما تتجبه شركات Pye-Unicam و شركة هيتجي.



الشكل (19.4): وصف تخطيطي لمطياف مزدوج الخزنة لمنطقة ما تحت الحراء.

(9.4) اسئلة ومقارن

(1) بين :

- أ - انواع الاخطاء المتوقعة عند استخدام اجهزة المقارنة المرئية
- ب - النتائج المتوقعة عند عدم استخدام مسيطر للطول الموجي على قيم الامتصاص.

ج - مواصفات مصدر الاشعاع الجيد.

د - مميزات المصادر المولدة لأشعة ما تحت الحراء.

هـ - المقصود بعرض الخزنة المؤثر.

وـ - افضلية مرشحات التداخل على مرشحات الامتصاص.

زـ - افضلية المونوكروميت على المرشح.

حـ - عما تختلف اجهزة القياس الطيفي عن اجهزة القياس اللوني؟

طـ - عما تختلف اجهزة القياس الطيفي عن اجهزة المقارنة المرئية؟

يـ - ما هو المقصود بقدرة المجزر على الفصل؟ وما أحسن عمله؟

كـ - متى تكون المعادلة $d \sin \theta = \lambda$ صحيحة؟

لـ - معنى درجة تفريغ الموشور والعوامل التي تتوقف عليه؟

المصادر

1- التحليل الكيميائي الآلي \ الدكتور عبد الحسن عبد الحميد الحيدري

2- Analytical Chemistry / Skoog and Douglas