مقارنة بنيوية للعملات المعدنية مع العملة السورية بتقانة مطيافية البلازما المثارة بالليزر (LIBS)

فواز سيوف

المعهد العالي لبحوث الليزر وتطبيقاته – جامعة دمشق – دمشق

ملخص

انتشر استخدام الليزر في معظم المجالات ، وأصبح الأداة الرئيسية في التقانات الحديثة. وظهر دوره واضحاً في التقانات الطيفية، ففتح مجالات جديدة لأساليب تحليل المواد الكيميائية ، وكوّن مع الأدوات الطيفية المتطورة تقانة دقيقة وسريعة لتحليل المواد عن بعد.

تستخدم هذه المقالة تقانة مطيافية البلازما المثارة بالليزر– ليبس (LIBS) لمقارنة البنية الكيميائية لسبائك العملة النقدية السورية مع العملة النقدية الأوربية (السويسرية واليورو)، باستخدام ليزر طول موجته 532 nm .

وقد تبين أن هذه التقانة يمكن أن تغطي ثلاث مناطق طيفية مميزة بقممها الطيفية ضمن المجال nm (510 – 340)، وان لكل مجال قدرته على كشف عناصر معينة في السبائك المعدنية، وأن السبيكة السورية المستخدمة في تصنيع العملة المعدنية تختلف عن مثيلاتها من الدول الأخرى، وتتميز بوجود بعض العناصر الكيميائية القليلة التركيز جداً، وعدم وجود عناصر أخرى موجودة في العملات الأخرى.

الكلمات المفتاح : تحليل العملات المعدنية، أطياف الإصدار، الإثارة بالليزر.

مقارنة بنيوية للعملات المعدنية مع العملة السورية بتقانة مطيافية البلازما المثارة بالليزر (LIBS)

فواز سيوف

المعهد العالي لبحوث الليزر وتطبيقاته – جامعة دمشق – دمشق

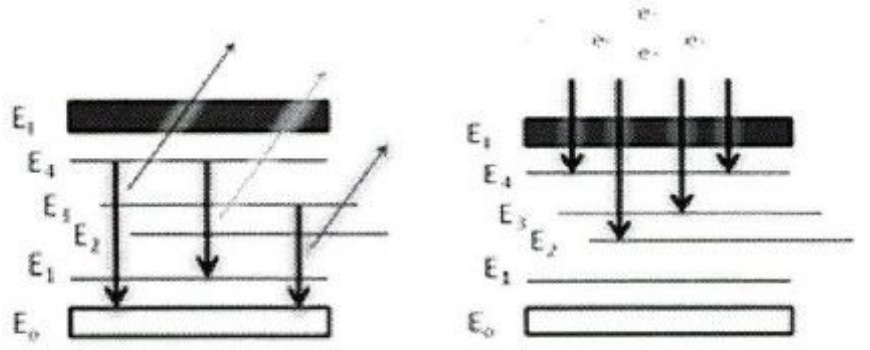
مقدّمة

تطورت في الآونة الأخيرة تقانة تحليل الخلائط المعدنية ومزائجها باستخدام الليزر ، وأخذت اسماً هو LIBS (Radziemski and Cremers, 1989) مطيافية البلازما المولّدة بالليزر، ولم يقتصر العمل باستخدام نبضة ليزرية واحدة (Dimitra et al., 2000) أو نبضتين (Giacomo et al., 2006)، وإنما درس الباحثون ميّزة استخدام نبضات ليزرية قصيرة من مرتبة البيكو والفمتو ثانية (Santagata et al., 2008)، واهتمّت بعض تلك الأبحاث بدراسة العملات المعدنية (Meng et al., 2002) ,(Torrisi et al., 2010) ,(Bakraji and Sarhell, 1999) لتحليلها بتقانة الليزر LIBS ، وتبيّنت أهمية هذه التقانة بمقارنتها مع الأبحاث التي حصلت على معلومات البنية الكيميائية للعملات المعدنية باستخدام أشعة الطاقة العالية الأخرى (P´erez-Serradilla et al., 2007) كأشعة إكس وغاما. واستفاد الجميع طبعاً من المعلومات الطيفية الدقيقة المعروفة عن المعادن من أطياف الإصدار (Reader and Corliss-).

تبخر حزمة الليزر المُمَحرقة في هذه الآلية منطقة صغيرة من سطح العينة وتتشكّل غمامة من البلازما المختلطة، من حيث نوع الذرات المتأينة ودرجة التأيّن، ويتطلب التبخير النقطي وتشكل غمامة البلازما مدّة زمنية تقارب ns (300- 200) .

ينخفض معدّل التبخّر بعد تشكيل غمامة البلازما، لأن الغمامة تُشكّل درعاً مؤيناً حول نقطة سقوط أشعة الليزر، ويكون لامتصاصيتها وعاكسيتها دوراً كبيراً في تغير معدّل التبخير، وفي مقدار التبخير الذي ستصل إليه الجملة بعد التوازن.

تحدث ظاهرة إشعاعية هامّة داخل غمامة البلازما، منها امتصاص الإشعاع الليزري داخل غمامة البلازما ، وهو محدّد بامتصاصية البلازما لطول موجة الليزر الساقط، ولبعض فوتونات الإصدار الناتجة عن ظاهرة الإصدار الذري، والإصدار الذري هو الظاهرة الثانية الهامّة، حيث تعود الأيونات للإتحاد مع الإلكترونات الحرّة، وتنتقل تلك الإلكترونات من السويات السطحية إلى السويات الذرية لكل إيون. ويبين ذلك الشكل (١).



الشكل (١) : آلية الإصدار الفوتوني من البلازما المثارة.

تصل الجملة (حزمة ليزرية، غمامة البلازما ، سطح المعدن) إلى توازن طاقي بثبات طاقة الحزمة الليزرية الواردة والشروط الترموديناميكية للوسط المحيط. وأحد أهم مظاهر استقرار عملية التبخر ثبات شكل الطيف الذري اللمسجّل في المنطقة المدروسة، وهذا يعني أن الطيف الذري يصف الذرات المتأينة في غمامة البلازما ونسبة الذرات المختلفة بعضها بالنسبة لبعض.

أهمية البحث

تنجز مطيافية البلازما المولّدة بالليزر عمليات التحليل بسرعات عالية، هذا إضافة إلى الوثوقية العالية المتعلقة بقدرة فصل تجهيزات التحليل الطيفي المستخدمة في المنظومة. فكلما كانت قدرة الفصل أعلى أمكن تنفيذ التحليل الكيفي بثقة أكبر.

ولم تستخدم هذه التقانة في سورية بعد، ولذلك لابد من التنويه إليها وإظهار بعض إمكانياتها ، وهذا البحث يسلط الضوء على قدرتها على تحليل السبائك المعدنية والتمييز بين مثيلاتها المختلفة المصدر، والتطبيق كان على

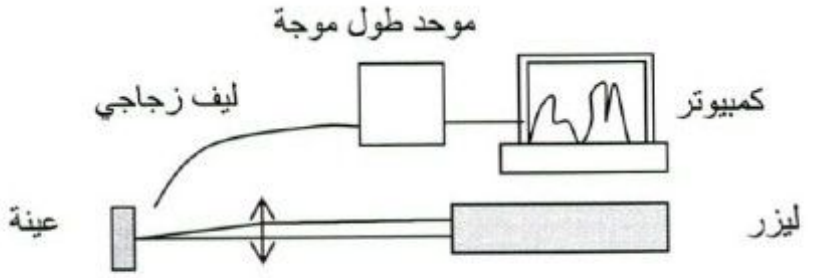
العملات المعدنية لعدد من الدول، وهذه السبيكة مصنعة من النحاس كمادة أساسية كما هو معروف.

مواد وطرائق البحث

استخدم ليزر مستمر (coherent verbi) طاقته W (5 – 1) مضخوخ بالديود ليزر ، وهو ذو طول موجة 532 nm ، وتم تركيز أشعة الليزر بعدسة بعدها المحرقي 7 cm ، إن الطاقة المجمّعة كانت كافية لتبخير السطح المعدني بما يكفي لتسجيل طيف التبخر بدءاً من 2 W .

واستخدم جهاز طيفي بسيط (avantes ava spec 2048)، ذو مستقبل ضوئي طولي يسجّل طيف المجال nm (900 – 350) بوقت واحد، ومدخله الضوئي عن طريق ليف زجاجي مناسب للمجال الموجي المدروس. وهذا المطياف الضوئي يدخل معطياته مباشرة إلى الحاسب بمساعدة برنامجه الخاص (AvaSoft 7,07) ويرسمه لحظياً، ومن ضمن إعداداته يمكن تهيئته للعمل في شروط تقانة LIBS .

عُزلت الأطوال الموجية القريبة من طول موجة ليزر التبخير، وتم تسجيل الطيف في المجال nm (500 – 340) ، بترتيب عناصر التجربة وفق الشكل (٢).



الشكل (٢): مخطط التجربة.

استُخدمت كعينات عملات معدنية لثلاث دول (سورية وسويسرية وأوربية– اليورو)، وتم اختيار قطعتين أو ثلاث من كل مجموعة (ذات لون فضي ، وذات لون نحاسي)، ومن المعروف أن العملات مصنوعة من سبائك النحاس بصورة رئيسية (Clayton, 1992)، وتضيف الولايات المتحدة الزنك والنيكل في خلائطها (Konrad and Kundig, 2007)، بينما تضيف أوربا المغنيزيوم كعنصر ثاني في

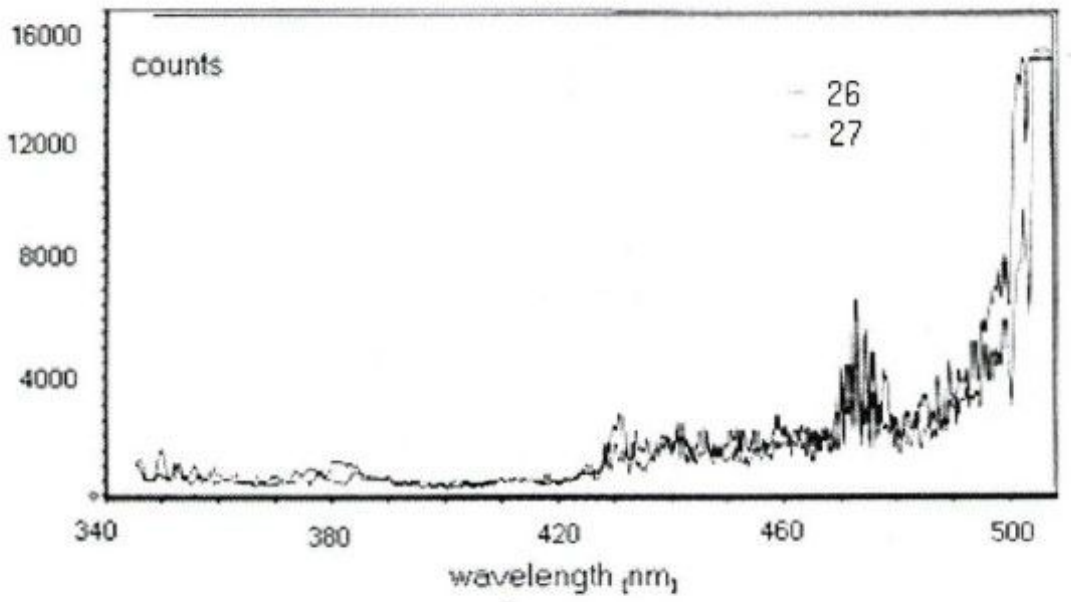
خلائط اليورو (Konrad, 2000)، ولكن سبائك النحاس تحوي عناصر متنوعة أخرى منها الفوسفور، وعدد من المعادن المتوفرة بنسب ضئيلة ولكن تبخرها سريع. ويبين الجدول (١) أرقام العينات وقيمتها ولونها، ويستخدم البحث أرقام العينات في الجدول.

الجدول (١): أرقام عينات العملات المعدنية المستخدمة وأهم مواصفاتها.

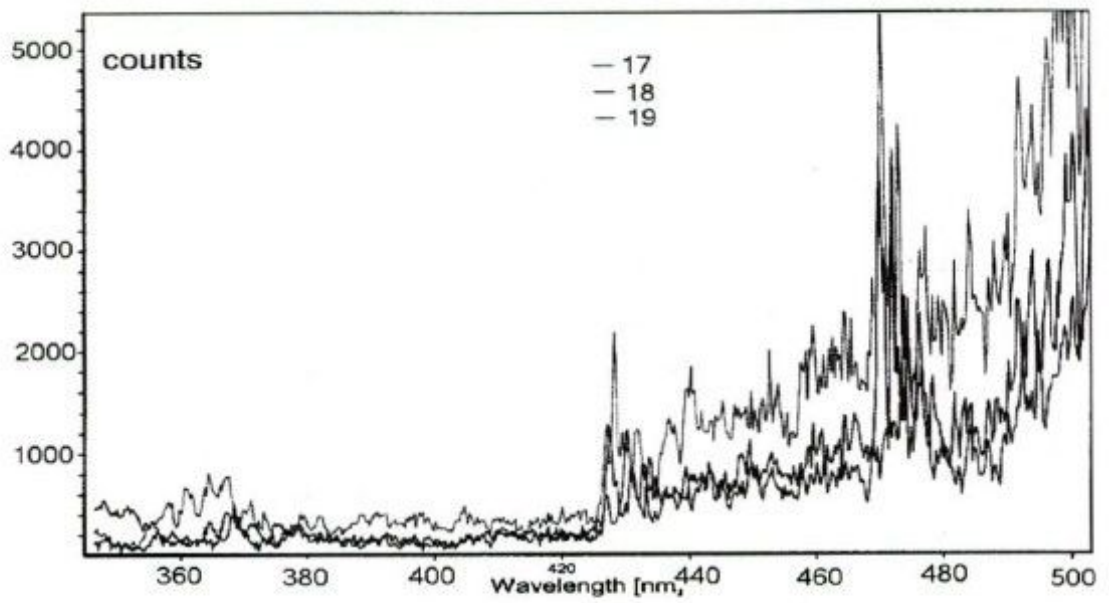
رقم العينة	مصدرها	لونها	قيمتها
17	سويسرية	فضي	1 Fr
18	سويسرية	فضي	20 cent
19	سويسرية	أصفر	5 cent
20	أوربية	فضي	1 Eur
22	أوربية	أصفر	50 cent
24	أوربية	أحمر	1 cent
26	سورية	فضي	10 lira
27	سورية	أصفر	10 lira

النتائج والمناقشة

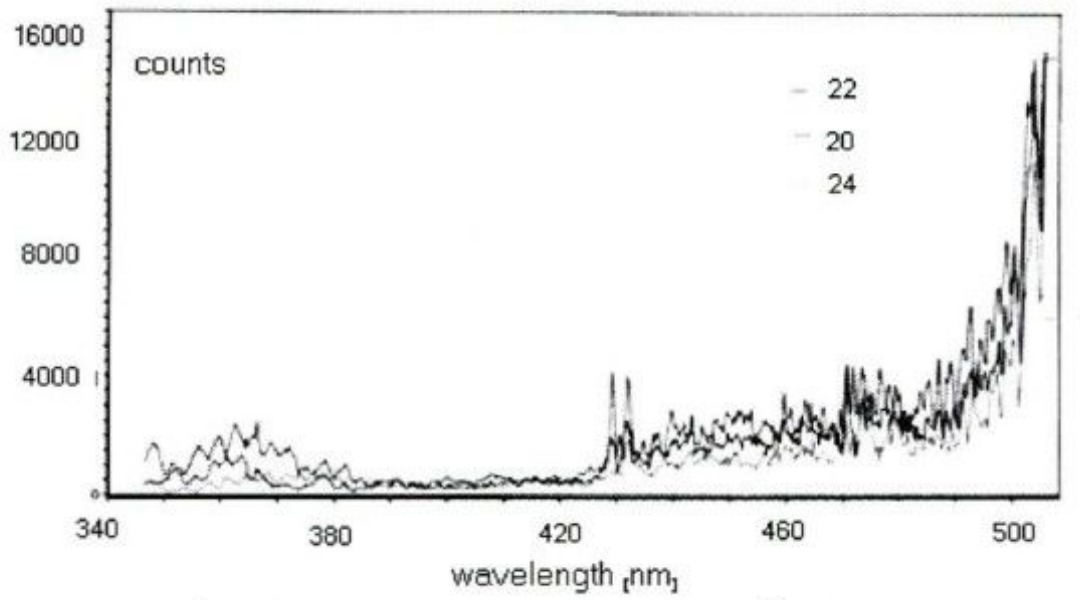
نلاحظ من الأشكال (٣، ٤، ٥) أن قمم إصدار العملات المعدنية في المجال الموجي nm(510 – 340) معقّدة وذات قمم إصدار كثيرة، ولكن المخططات الطيفية متماثلة من حيث وجود ثلاثة مناطق إصدار تتوفر فيها قمم قويّة ومميّزة، وهي (468 -485) nm , (428 – 438) nm , (340 – 385) nm.



الشكل (٣) : أطياف إصدار العملة السورية المثارة بليزر أخضر ٥٣٢ نانومتر.

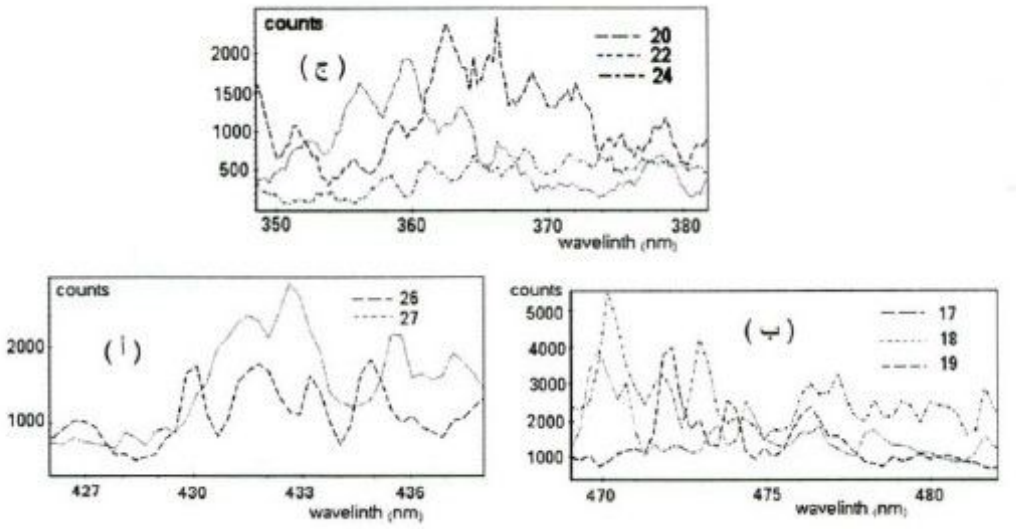


الشكل (٤) : أطياف إصدار العملة السويسرية المثارة بليزر أخضر ٥٣٢ نانومتر.



الشكل (٥) : أطياف إصدار عملة اليورو المثارة بليزر أخضر ٥٣٢ نانومتر.

والتشابه في التوزع العام للأطياف لا يعني توافقاً في قمم الامتصاص، ولذلك فإن الشكل (٦) يُساعد في إيضاح مقدار الفروقات بين قمم الإصدار في المجال الأول للعملات السورية ، وفي المجال الثاني للعملات السويسرية ، وفي المجال الثالث لليورو كنموذج.



الشكل (٦) : قمم إصدار العملات المعدنية؛ أ – في المجال الأول (سورية)، ب – في المجال الثاني (سويسرية)، ج – في المجال الثالث (يورو).

توجد منطقة هامة لأطياف الإصدار في المجال nm (510 – 500) ، وهو قريب جداً من منطقة الإثارة بالليزر الأخضر، ذلك إضافة إلى عدد من قمم الإصدار الواضحة ضمن المجالات في حالات متعدّدة.

مناقشة النتائج

تحتاج عملية مناقشة قمم إصدار العملات المعدنية المختلفة المثارة بليزر 532 nm إلى لوائح مرجعية من قمم إصدار العناصر الكيميائية المختلفة ، في حالات التأيّن الأول والثاني والثالث أحياناً، ذلك أن درجة حرارة نقطة سقوط الليزر تتجاوز 8000 k، ومع زيادة زمن تأثير الليزر تختلط أطياف الإصدار مع أطياف تفاعل بعض العناصر مع أكسجين ونتروجين الجو، ولذلك فإن طيف الإصدار المرسوم من التجربة المبينة أعلاه يكون معقداً وكثير القمم. ودراسة المجالات الثلاثة الرئيسية المذكورة أعلاه، مستفيدين من الجداول الخاصة بالأطياف المتداولة (Reader and Corliss-)، وآخر قديم (زايدل، ١٩٦٨)، فنلاحظ ما يلي:

أ – يمكن كشف عناصر كيميائية لها قمم إصدار في المجال nm (438 – 428) هي :

(Fe, Ce, Mg, Cr, Nb, Ti, Zr, W, Ba, Mo, Sm, In, Zn, Mn, Cu, Sc, Co, Pb)

والقمم الأكثر للعنصرين (Ce, W) ثم (Mo,Ti)، وكانت الشدّة النسبية على جهاز Avantes بحدود 4200.

ظهرت قمم العنصرين (Ce, W) في هذا المجال عند كل العينات المعدنية، وكانت قمم العنصرين (Mo, Sc) في عينات سبائك اليورو، ووجدت قمم Pb في العملات المعدنية السويسرية واليورو، وتميّزت القطع النقدية (الصفراء والحمراء) لليورو بوجود قمم إصدار عناصر الهواء (O, N) بقوة أكبر من العينات الأخرى ، ووجدت قمّة عنصر Pb في العملة المعدنية السويسرية خاصّة.

ومن الجدير بالذكر أن العملة السورية فضيّة اللون احتوت على قمم العناصر (Fe, Ce, Mg, Cr, Nb, Ti, Zr, W, Ba, In) في المجال المقصود.

وكانت أعظم قمّة لسبيكة قلب اليورو الواحد (فضي)، وهما قمتان عريضتان للعناصر (Fe, Cr, Mo) في العصابتين nm (429,22 – 429,49)، وكانت القمّة الأشد للقمّة السويسرية عند مكان إصدار عنصر Ce 428,36 nm للعملة الصفراء، وقمّة عريضة لعناصر (Ce, W, Mo, Mn, Ti) عند nm (431,49 – 432,34)، وأشارت القمم العظمى لنفس العملة ولكن الفضية للعنصر Ti عند 430,05 nm و W (V) عند 430,35 nm.

ب – كشف عناصر كيميائية لها قمم إصدار في المجال nm (485 - 469) هي معظم العناصر السابقة ماعدا : (Mg, W, Sm, Zn, Cu) وحلّ مكانها العناصر: (Y, Si, Al, Ag, Nb, V, P, Ni) ، وكانت الشدّة النسبية على جهاز Avantes بحدود 2800.

ظهرت قمة العنصر Cr في كل العينات ضمن هذا المجال، ولكن العينات تميّزت بعضها عن بعض في عدّة نقاط، فنجد قمم إصدار العنصر Ni في العملة السورية فقط، وسنجد في العملة السويسرية قمم العناصر Te, Y, V ولا نجدها قوية في العملات الأخرى، وتميّزت عملة اليورو المعدنية بوجود قمم مميّزة لعناصر Co, Ta, Si, Pb (ماعدا العملة الحمراء منها)، وفي قلب اليورو نجد قمّة العنصرين Al, Ag، أما عنصر Zr فوجد في اليورو وفي العملة السورية الصفراء فقط عند nm (478,95 – 479,69) .

وكانت أوضح القمم وأقواها مأخوذة من قلب اليورو الفضي اللون للعنصرين Mn (496,57 nm) و Ag (478,83 nm)، وكانت أقوى قمّة في العملة السويسرية للعنصر Cr (470,59 nm) .

ج – يتميز المجال nm (385 - 340) بأنه يكشف عناصر كيميائية لا يكشفها المجالان السابقان هي: (Cd, Ho, Hg, Er)، إضافة للعناصر:

(Fe, Ce, Mg, Cr, Nb, Ti, Zr, W, Mo, In, Mn, Cu, Pb, V, P, N) ، والقمم الأكثر عدداً كانت للعناصر Fe, Nb, Mo ثم Cu, W, N، وكانت الشدّة النسبية على جهاز Avantes بحدود 1600.

ظهرت قمم العناصر W, Mo, Nb في كل العينات المعتمدة في هذا المجال الموجي، وقمم العناصر Cr, Fe, Ti في كل العينات، ولكنها غير موجودة في العينة السويسرية الفضية، و Cr في قطعة اليورو الحمراء، أما قمم العنصر Ni فنجدها في كل العينات دون العينة السورية الصفراء والسويسرية الفضية (20 سنت).

تميّزت عينات العملة السورية بوجود قمم العنصر In في هذا المجال، إضافة للعينة السويسرية الصفراء، وكذلك قمم العنصر Er الموجودة في العملة السورية فقط. ونجد أن قمم العناصر V, P, Ni في هذا المجال موجودة معاً للعملة السورية ولكن الفضيّة وليس الصفراء كما في المجال السابق.

تميزت العملة السويسرية بوجود قمم العنصر Mg وكذلك Pb الموجودة في عملة اليورو الحمراء فقط، إضافة للعينات السويسرية. أما اليورو فتميز بوجود قمم الزئبق Hg دون غيره.

ومن الملفت للنظر أن قمم العنصر Mn في هذا المجال نجدها عند عينات العملة السورية واليورو، ولا نجدها في العملة السويسرية، في حين أن قمم الزركانيوم Zr نجدها في كل العينات السويسرية والعينات الأخرى، ماعدا السورية الصفراء واليورو الحمراء.

الاستنتاجات

١ – يتضمن طيف إصدار العملات المعدنية الناتج عن البلازما المثارة بالليزر الأخضر 532nm ثلاث مناطق مميّزة لقمم الإصدار الطيفي في المجال (340 – 510) nm، هي:

(468 -485) nm , (428 – 438) nm , (340 – 385) nm.

٢ – تبين من تحليل قمم الإصدار كل مجال موجي يساهم في التحليل البنيوي الطيفي من أجل كشف وجود عناصر كيميائية معينة، وتكون العملة السورية أشبه بالعملة السويسرية (طيفياً) في المجال الأول، وأشبه باليورو في المجال الثاني.

٣ – يتميز المجال الثاني بأنه يكشف عناصر كيميائية لا يكشفها المجال الأول، وهي : (Y, Si, Al, Ag, Nb, V, P, Ni)، والمجال الثالث يكشف عناصر لا يكشفها المجالان الأولان هي: (Cd, Ho, Hg, Er).

كلمة شكر

أقدم شكري وتقديري لرئيس مخبر مطيافية الليزرات عالية السرعة الأستاذ الدكتور ماجد شرقي وفريق عمله لاستضافتهم لي ومساعدتهم الغالية بالنصيحة والتقانات.

المراجع

1 - BAKRAJI E. H. and SARHELL A., 1999- **Analysis Of Umayyad Islamic Silver Coins (Dirhams) By Using Instrumental Neutron Activation Analysis** . *nuclear science and techniques . Digital Periodical* , (Vol.10) No.1, 61-64

2 - CLAYTON T., Jay and Marieli., **Metals Used in Coins and Medals**. (February 17 1992 and March 2 1992) World Coin News , entitled 'World's coinage uses 24 chemical elements'.

3 - DE GIACOMO A., DELL'AGLIO M., CASAVOLA A., COLONNA G., DE PASCALE O., CAPITELLI M., 2006- **Elemental chemical analysis of submerged targets by double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy**. *anal bioanal chem* 385: 303–311

4 - DIMITRA N. STRATIS, KRISTINE L. ELAND, AND S. MICHAEL ANGEL, 2000- **Dual-Pulse LIBS Using a Pre-ablation Spark for Enhanced Ablation and Emission**. *applied spectroscopy* (V 54) 9, 1270-1274.

5 - KONARD J. A., March 2000- **Copper Applications in General Interest Area** . Kundig, Ph.D, copper.org site.

6 - KONRAD J. A. KUNDIG ,April 2007- **The Presidential Dollars**. Copper Applications in General Interest Area, *copper.org site*.

7 - MENG H.H., CHENG K.C. and CHEN H.S., 2002- **Identifying Counterfeit Coins using ECCO**, *Forensic Science Journal*, 1; 39-46.

8 - P´EREZ-SERRADILLA A., JURADO-L´OPEZ A., LUQUE DE CASTRO M.D., 2007- **Complementarity of XRFS and LIBS for corrosion studies**. *Journal of Talanta* (71) 1, 97–102

9 - Radziemski LJ., Cremers DA. (eds), 1989- **Laser-induced plasma and applications**. Marcel Dekker, New York, 340p.

10 - READER J. AND CHARLES H. CORLISS, **line spectra of the elements** . *Natl. Stand. Ref. Data Ser., Natl. Bur. Stand. (U.S.) 68, U.S.*

11 - SANTAGATA A., SPERA D., ALBANO G., TEGHIL R., PARISI G.P., DE BONIS A., VILLANI P., 2008- **Orthogonal fs/ns double-pulse libs for copper-based-alloy analysis** . Appled Physics A 93: 929–934

12 - TORRISI A L., CARIDI A F., GIUFFRIDA L.A, TORRISI A.A., MONDIO G.B., SERAFINO T.B., CALTABIANO M.C., CASTRIZIO E.D.C., PANIZ E.D., SALICI A.D., 2010- **LAMQS analysis applied to ancient Egyptian bronze coins**, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 268, 1657–1664

13 - زايدل أ. ن. ، براكوفيف ف. ك.، رايسكي س. م.، سلافني ف. أ.، شريدير ي. يا. 1968– **جداول أطياف الخطوط الطيفية**، دار العلم، ٧٨١ صفحة،(بالروسية).

Structural Comparison between Syrian and European Coins by Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)

ABSTRACT

Laser applications have spread over all domains, and has been the main tool in modern technologies. Its role has become manifest in spectral techniques, thus, it has opened the way for new methods in chemical analysis of substances. It has constituted with other modern spectral tools a new, rapid and precise technique for remote analyzing of substances.

This paper presents laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) technique to compare the chemical composition of Syrian pounds with European coins (the Swiss krona and the euro) by means of 532nm laser.

It is shown that The LIBS technique may cover three distinct spectral regions in the range (340 – 510 nm). Each spectral region has its ability for detection of specific elements in metallic coins. The paper shows that Syrian mould used in producing metallic coins differs with its counterparts from other countries. It has some chemical elements of very low concentration but it is devoid of chemical elements that are present in other coins.

Keywords: metallic coins analysis, excitation spectrums, laser induction.