

## الباب الثالث

### جهاز قياس الطيف النسبي

### للأشعة تحت الحمراء

The infrared spectrophotometer



تحتوي الأدوات المستخدمة في الكشف لأشعة تحت الحمراء نفس الأساسيات الضوئية لتلك المستخدمة في أجهزة الطيف فوق البنفسجية والمرئية. هذه وسائل خاصة موجودة في بيانات منطقة تحت الحمراء والمناقشة المختصرة لجهاز الأشعة تحت الحمراء سوف تسعد الكيميائي مع المبادئ الأساسية لتصميم الأدوات كما في معظم الأدوات الشائعة والمتاحة. فكما في الأشكال الأخرى لأجهزة الطيف، فالأدوات المستخدمة في منطقة الأشعة تحت الحمراء - فالمكونات الميكانيكية والكهربائية هي مصممة لتحويل تغيرات الطاقة الصغيرة جدا الناشئة عن امتصاص عينه إلى مسجل طيف.

### الخصائص الضوئية (البصرية) لجهاز الطيف النموذجي :

Optical characteristics of the typical spectrophotometer

ثلاث مكونات رئيسية لكل أجهزة الطيف الحديثة وهي منبع للأشعة تحت الحمراء والتي تزود لضوء متوهج ساقط علي العينة تحت الدراسة، أحادي التشتت monochromatic الذي يشتت الطاقة إلي عدة ترددات بواسطة ثقب متعاقبة، لتختار حزمة ضيقة التردد للفحص بواسطة المكشاف والمكون الأخير الذي يحول طاقة حزمة التردد إلي إشارة كهربائية والتي تضخم بقدر كاف للتسجيل، هذا المكون التخطيطي كما في الشكل (3-1)

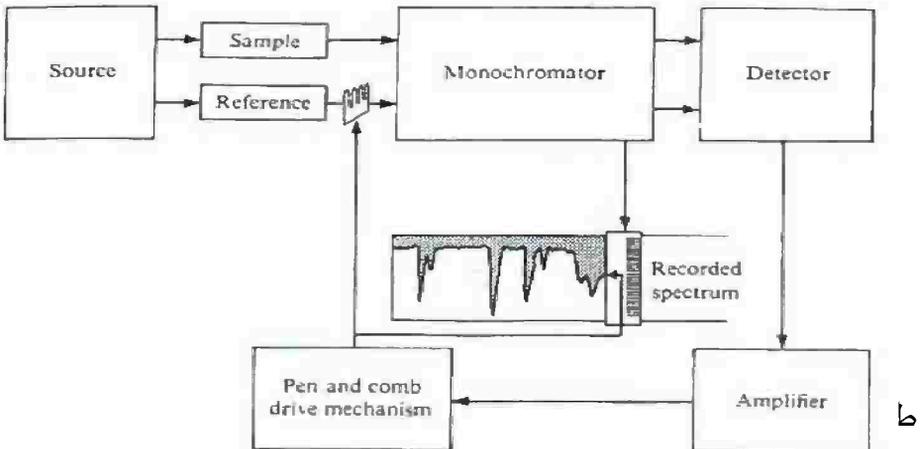


Fig. 3.1 Components of a typical double-beam infrared spectrophotometer.

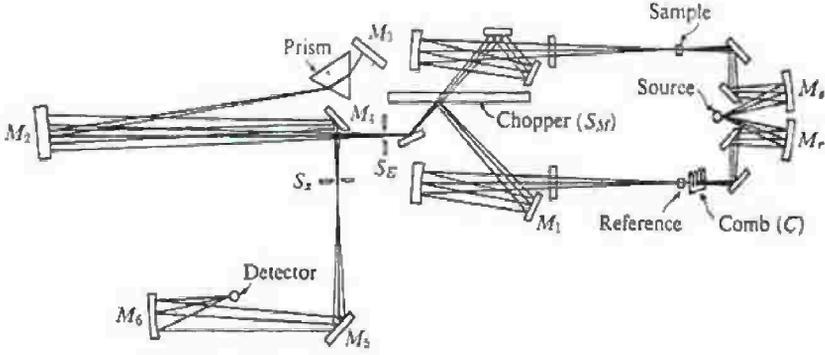


Fig. 3.2 Typical optical path of an optical null, double-beam infrared spectrophotometer. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)

الطريقة: تعكس المرايا  $M_S$ ,  $M_R$  الأشعة تحت الحمراء للمنبع لتعطي شعاعين متماثلين يسלטان مباشرة علي خلية العينة و خلية المرجع علي الترتيب ( $M_S$ - Sample,  $M_R$ - Reference) والخارج من خلال كل خلية سيسلط إلي مرآة قاطعة ( $S_M$ ) - Chopper بعد عدة مناشير أخرى بزوايا مختلفة، هذه المرآة دوارة تمدد طاقة إشعاعية من العينة إلي قاطع داخلي غير منفذ  $S_E$ ، والطاقة الإشعاعية النافذة من الخلية المرجعية تسلط بمرآة أخرى  $M_1$  بعد مرور الشعاع قبلها من خلال عدة مناشير أخرى، يسقط الشعاع المنعكس من المرآة  $M_1$  إلي النصف المؤخر (للخلف) للمرآة الدوارة  $S_M$  وعموما عمل هذا النظام هو تسليط شعاع سريع ومتعاقب، تجميع الأشعة وتعكسها إلي منشور أو بالتناوب إلي حاجز شبكي، يمر الإشعاع من المنشور (P) - Prism الذي ينعكس من المرآة  $M_3$ ،  $M_3$  - معلقة علي قاعدة متحركة، حيث تدور لتكيف الإشعاعات المختلفة للأشعة المنتشرة لتعيدها مرة أخرى من خلال المنشور P. وكأنها ترد مرة أخرى الأشعة الساقطة عليها إلي مرآة أخرى  $M_2$  مرآة (Littrow) لتعكس الشعاع إلي  $M_4$ ، حيث تمرر الأشعة المعكوسة من  $M_4$  - لتمر خلال منفذ ضيق  $S_S^l$  - ليخرج الشعاع

إلى  $M_5$  ومن  $M_5$  إلى المرآة  $M_6$  ثم إلى المكشاف ليكون بعد ذلك ذات تردد خاص.

### Sources of infrared radiation مصادر الأشعة تحت الحمراء

يوجد مصدران للأشعة تحت الحمراء يمكن اتخاذهما للدراسة، هذه المواد أما أن تكون مواد عاكسة مقاومة للحرارة (التوهج الحراري) أو ملف سلك نيكروم (نيكل - كروم) nichrome - وهو حساس للتوهج، ومن هذا المصدر يتم إشعاع بأطوال موجيه موزعه دالة لحرارة المادة. انظر الشكل (1-6) وأيضا مماثل للمنحني الجسم الأسود المشع الشكل (3-3).

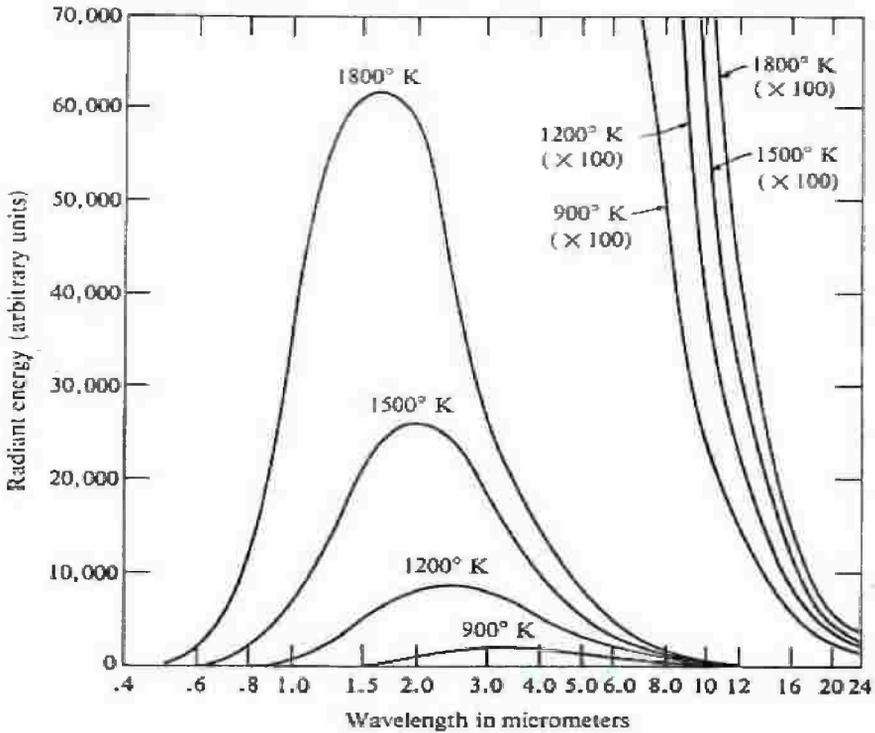


Fig. 3.3 Radiant energy emitted as a function of wavelength for a black-body radiator at several temperatures.

وكما هو ملاحظ وضع كمية الإشعاع متعمدة علي الحرارة وتوهج المادة وكمية الطاقة الإشعاعية ترتد بسرعة كدالة للطول الموجي علي

كل جانب لأقصى وضع لهذه الطاقة وطبقا لقانون استيفان - بولتزمان Stefan-Boltzmann أن كمية الإشعاع تتغير مع درجة الحرارة للأس أربعة، وبالتالي ينشئ هذا المتبع مسألتين رئيسيتين :  
أولاً: التغير في الكثافة مع الطول الموجي أو التردد الذي يجب أن يلاءم القادم لكي يأخذ بيان لطيف خط مستقيم.  
ثانياً: الاستجابة العالية للمادة الحرارة المنبع التي يجب التحكم فيها بعناية .

وبالنسبة لمواد المنبع المقاومة للصر، وهج نيرنست و جلوبر هما المواد المستخدمة تجارياً (Nernst- Globber) وعموما وهج نيرنست و جلوبر عبارة عن أنبوب مفرع لأكاسيد الزركونيوم واليتيريوم الذي يمكن أن يستحث حتى  $1750^{\circ}\text{C}$  - وعلي الجانب الآخر قضيب - جلوبر يسخن كهربياً للبيده من كربيد السيلكون - حيث يعمل عند درجات حرارة ما بين  $750^{\circ}\text{C}$  و  $1200^{\circ}\text{C}$  وبالنسبة لوهج نيرنست وهو المفضل عن الأول حيث يعمل عند درجات حرارة عالية ولا يحدث اختزال خلال الفترة الزمنية له (أكاسيد الزركونيوم واليتيريوم) .

وفي المنطقة القريبة للأشعة تحت الحمراء عند المنطقة  $4000\text{Cm}^{-1}$ ، حيث تقع المشكلة من اللبنة من نوع مادة التنجستين في أجهزة الطيف المرئية لتعطي أشعة مستمرة حتى فوق  $3333\text{cm}^{-1}$  و اقل من ذلك التردد يكون ليس له تأثيراً وهذا بسبب الأشعة المنبعثة من غلافه زجاج اللبنة، وتعتبر تلك اللبنة هي المناسبة والمستخدمه حتى  $5000\text{Cm}^{-1}$  .

## Optical materials

## المواد البصرية

الإلحاح المهم هنا في ضرورة المواد العاكسة، المنفذة، المشتتة، لأشعة تحت الحمراء من المنبع وحتى المكشاف أخيراً لكي نحصل عن التفاعل الداخلي للمادة تحت الدراسة وباختيار ترددات أو أطوال موجية للطاقة الإشعاعية تحت الحمراء، ومن غير الملائم أن معظم المواد لا تمتلك

الصفات المطلوبة لتحقيق الغرض (القريبة لمدي تلك المنطقة) ومهما يكن مثل تلك المواد البصرية الكوارتز الطبيعي أو المصنع المستخدم في الأشعة فوق البنفسجية لنفاذ الأشعة في المنطقة تحت الحمراء القريبة حتى  $3300\text{Cm}^{-1}$  ، شكل (3-4) .

والشكل يلخص خصائص الامتصاص لعدد من المواد الشائعة مقابل الطول الموجي لها ، ومن الشكل التخطيطي أن المنطقة العمومية لتحت الحمراء في المنطقة من المدي  $660\text{Cm}^{-1}$  وحتى  $4000\text{Cm}^{-1}$  ، احدهما هو المستخدم الجيد ومن الصعب أن يعطي معلومات غير دقيقة ، مثل تلك المواد ، مواد بلورية ايونيه- تساهميه شبكية مثل  $\text{NaCl}$  ،  $\text{KBr}$  ،  $\text{AgCl}$  وبرومو ايوديد الثاليوم.

ووجهت صعوبات أخرى عندما اخذ الباحثين بفحص خصائص تشتت هذه المواد شكل (3-5) هذه المواد لها خصائص جيدة النفاذية جيدة التشتت عند جزئية معينه محدودة لمنطقة الطيف ولذا أجهزة الطيف تمتلك مناشير لا تحقق انحلالا عاليا حتى عند اعلي منطقة للتشتت لكل مادة في أدوات المنشور. لمثل هذا العديد من الأدوات المصنعة تستخدم مناشير تمتلك تغيرات داخلية لإيجاد اعلي انحلال في المنطقة المنتقاة للطيف .

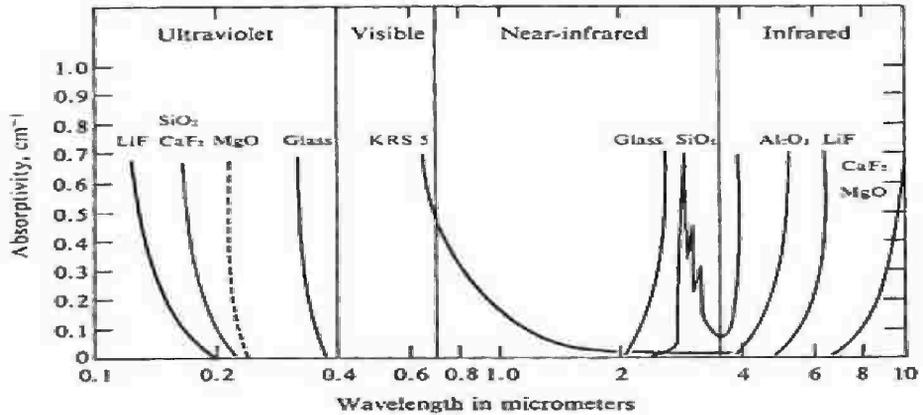


Fig. 3.4 Absorption of electromagnetic radiation as a function of wavelength for a number of optical materials.

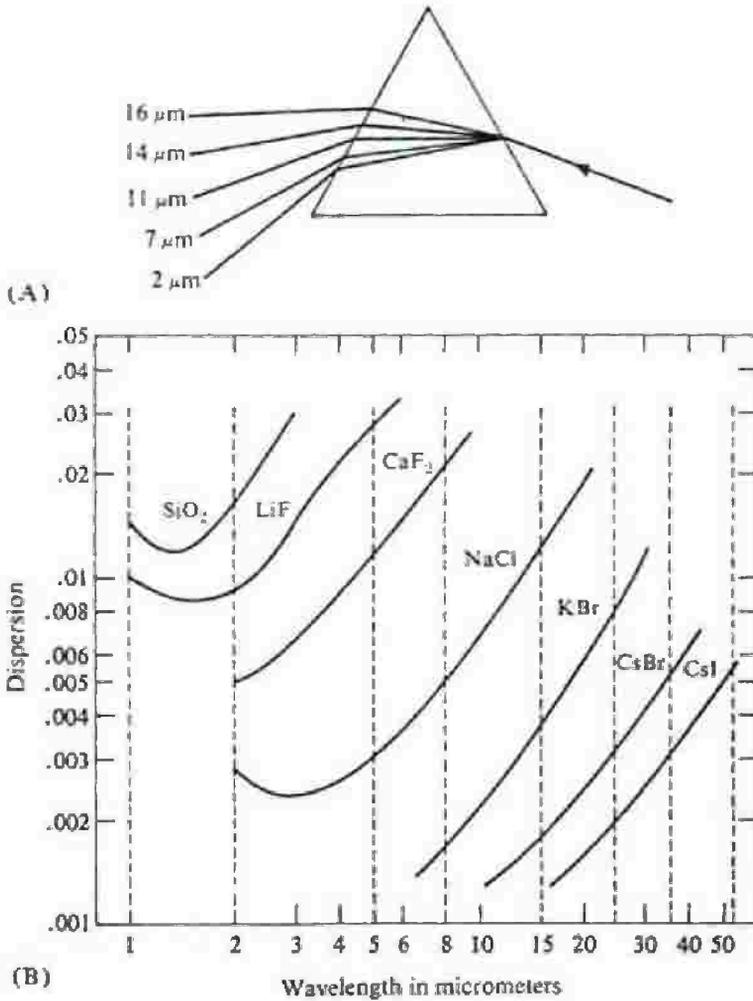


Fig. 3.5 Dispersion of infrared radiation as a function of wavelength for a number of common optical materials used in the various ranges of the infrared region. (A) Dispersion of infrared radiation by a prism. (B) Dispersion of common prism materials.

## Detection system

## أنظمة الكشف

يوجد ثلاث مكشافات مستخدمة في جهاز الطيف للأشعة تحت

الحمراء وفي المتناول تجاريا كالتالي :

1- مقياس الطاقة الإشعاعية الحرارية bolomtus

2- Thermocouple المزدوجة الحرارية

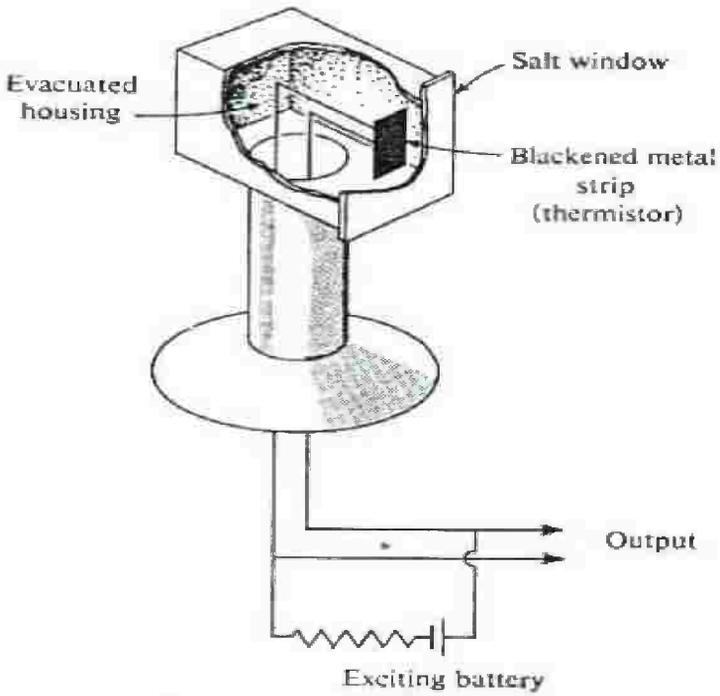
3- Golay خلية هوائية

وكل السوائل مبنية علي تأثير الناتج الحراري عندما تلاحظ الأشعة تحت الحمراء من الشعاع الساقط والمكشاف حينئذ مهياً لأي تردد، ومناسب لأي ناتج، وعموما يجب أن يمتلك منطقة صغيرة حساسة، ادني سعة حرارية، ثابت زمني سريع، عال الحساسية الحرارية، ادني مستوي صوت وكذلك لا انتقائية امتصاصية لكل الترددية لأشعة تحت الحمراء.

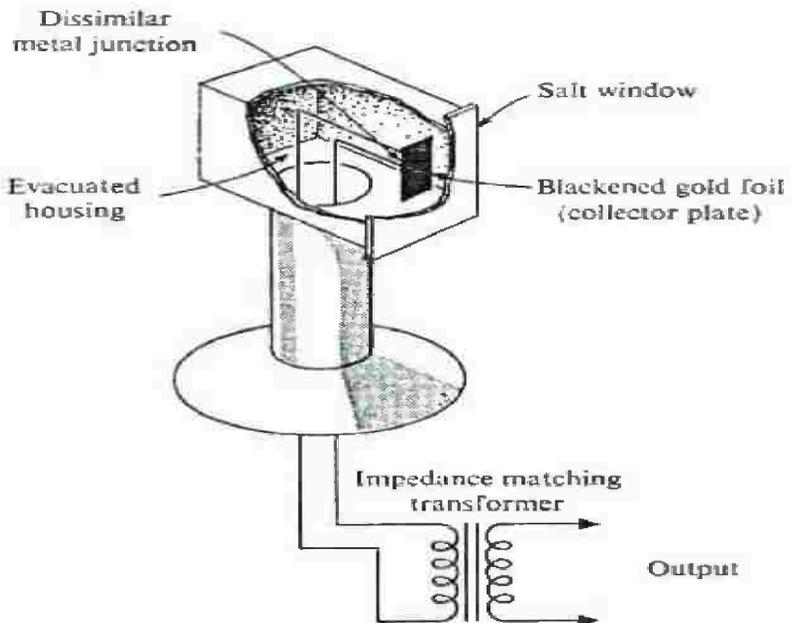
ومقياس الطاقة الحرارية مقاوم حساس للحرارة بوضوح انظر الشكل (6-3) عبارة عن شريحتين من معدن نبيل أو مواد مقاومة للحرارة تتضمن جزء معدني نشط لوحدة الكشف. هذه المعادن مرتبطة أو متصلة بإحكام بأحد الرقائق المعدنية واقية من الشعاع الساقط. هذا يسمح احد الجوانب لهذا المزدوج المعدني لان يكون مرجعياً أو معوض للقدرة علي المقاومة .

تؤلف هذه العناصر من ذراعين لدائرة لقنطرة ويستون مترنة. فكلماً يمتص الحساس لأشعة الطيف الساقطة تصبح القنطرة غير متزنة، هذه الإشارة القادمة تكبر ثم تقاس، مقدار تزويد الطاقة لمكشاف هذا النوع اقل من  $10^{-10}$  وات وتكشف من جانب آخر الضوضاء الملازمة والمصاحبة لنظام الدائرة الالكترونية .

لنفس الخصائص وللحصول لأفضل مدي استجابة للإشارة وهو مكشاف الحرارة المزدوج انظر شكل (7-3) شريحة معدن خامل سوداء متصلة أو ملحومة باثنين من مواد حرارية كهربية. واللون الأسود لتحسين امتصاص الأشعة تحت الحمراء الساقطة عليها. هذه الوحدة موضوعة في صندوق مفرغ لتقليل كمية الحرارة المفقودة، ولها شباك منفذ للأشعة تحت الحمراء وهي شريحة رقيقة من بروميد البوتاسيوم لسماح مرور الأشعة إلي المعدن الرقيق (رقائق المعدن) .



**Fig. 3.6** Typical construction features of a bolometer detector.



**Fig. 3.7** Typical construction features of a thermocouple detector.

والشكل التفصيلي وأنظمة المكشاف الحساسة المستخدمة تجارياً (مصدر مزود بطاقة تقريباً  $10^{-11}$  وات) وهو خلية Golay - جولاي، انظر الشكل (3-8) المستخدم لتمدد الغاز كوسيلة حساسة كلما يمتص طاقة إشعاعية فإنه يتمدد إلي حجرة الهواء المضغوط ليحل محل القابل للتكيف مظهر الغشاء، ويحدث الضوء الساقط المتركز علي سطح المرآة للغشاء صورة لشبكة ذات خطوط أفقيه لتلك الشبكة، وعند توافق الصورة والشبكة ستكون كثافة الضوء المنتقل إلي الخلية في أقصى صورة لها، وكلما يتمدد الغشاء تستبدل الصورة وتقل نفاذيه الضوء، وبدقة يمكن قياس أي إزاحة حتى  $10^{-9}$ ، وهذا النوع من المكشاف هو أعلى مكشاف حساس.

### المنشور والحاجز الشبكي

وبوضوح من المناقشة القادمة، وظيفة المنشور لهامة أو الحاجز الشبكي خلال أو داخل الأحادي الإشعاع monochromatic. وإجراء التشتت للإشعاع من المنشور علي مؤشر الانكسار، تتغير مع تغير التردد للإشعاع. وباختيار مادة منشور مناسبة ستؤدي إلي تحسين تحليل الطيف المراد الحصول عليه لمنطقة الطيف المختارة، جدول (3-1) يعطي ملخص لأطوال الموجات المستخدمة، ومدى التردد لبعض المواد الأكثر شيوعاً. مع ملاحظة لأقصى كفاءة وادنى تردد

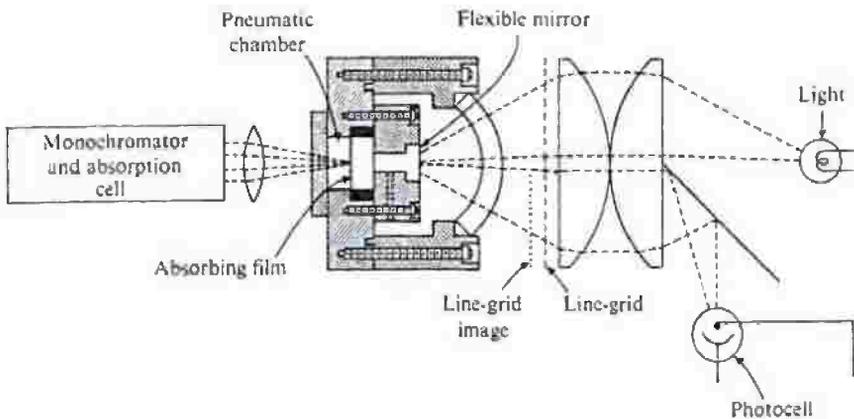


Fig. 3.8 Schematic diagram of a Golay detector.

ومن دراسة الجدول (3-1) نلاحظ أن أساس دوران الاهتزاز يقع في المنطقة من  $4000\text{Cm}^{-1}$  وحتى  $650\text{Cm}^{-1}$ ، كما أن منشور كلوريد الصوديوم هو الأكثر شيوعاً واستخداماً.

جدول (3-1) مدى أقصى عمل مواد المنشير

<i>Material</i>	<i>Frequency Range (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Wavelength Range (μm)</i>
NaCl	5000- 650	2- 15.4
KBr	1100- 385	9- 26
LiF	4000- 1700	2.5 – 5.9
CaF <sub>2</sub>	4200- 1300	2.4- 7.7
CsBr	1100- 385	9- 26
CsI	1000-200	10- 50
Glass	Above 3500	Below 2.9
Quartz	Above 2860	Below 3.5

وعند الاستخدام لتلك المادة، التغيرات الداخلية للمنشور لا تكن ضرورية للمنطقة من حيث أن معظم المركبات العضوية تمتلك عدد أكبر لحزم الامتصاص، ولنا أن نلاحظ بصريات كلوريد الصوديوم تستخدم لتقييم كل التردد المسجل وقيم الطول الموجي للشكل الاهتزازي لمعظم مجموعات الدالة للمركبات العضوية.

ومع استخدام كلوريد الليثيوم أو الكالسيوم وذلك للمجموعات (O-H)، (N-H)، (C-H) في المدى  $400\text{Cm}^{-1}$  وحتى  $2500\text{Cm}^{-1}$ ، KBr لتحليل C-Br أو CsX. انظر الأشكال (3-9)

كما أن من أكثر المواد الشائعة والمستخدم في الشكل العضوي للمواد المستخدمة كمناشير وقلها تكلفة والمتاحة تجارياً، هو الخط الشبكي لدراسات IR انظر الشكل (3-10) وهي تعكس IR بتنفيذ للرتب  $n\text{Cm}^{-1}$  تبعاً للتقدم  $n, 2n, 3n, \dots, nn\text{Cm}^{-1}$ ، حيث  $n$  الرتبة الأولى للانعكاس،  $2n$ - الرتبة الثانية للانعكاس وهكذا....

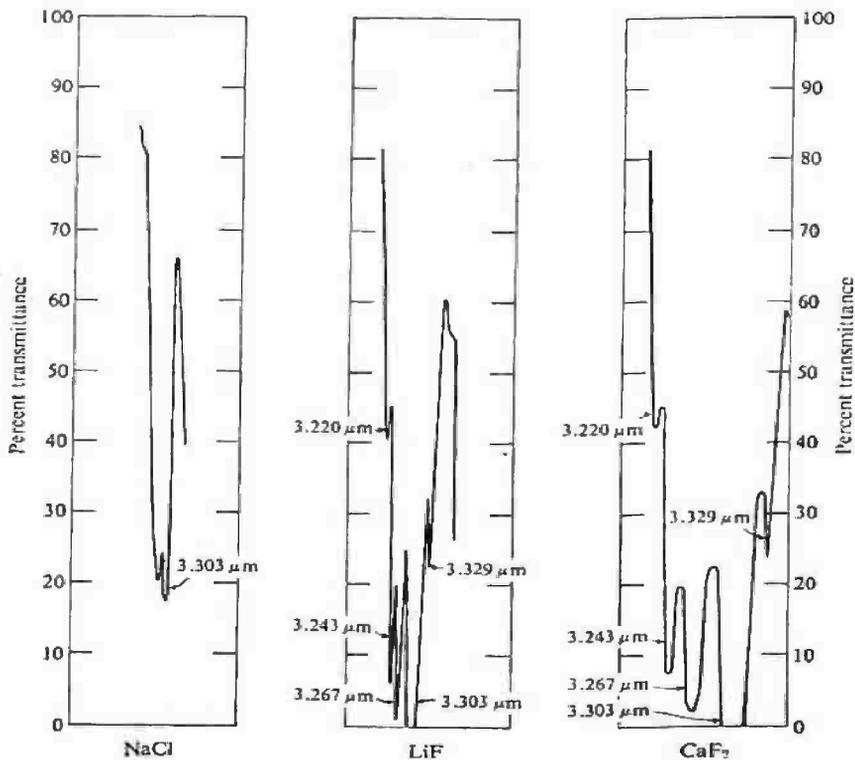
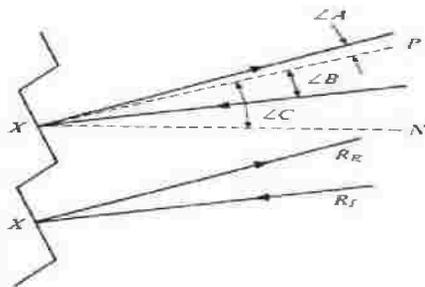


Fig. 3.9 Resolution of the aromatic carbon-hydrogen stretching bands by various prism materials. The sample, polystyrene, was examined as a thin film.



First-order diffraction of infrared radiation by a grating, where:  $\angle A$  is the angle between a perpendicular to the surface groove and the diffracted ray;  $\angle B$  is the angle between the normal line (perpendicular to the unblazed surface) and the incident ray;  $\angle C$  is the blaze angle. When  $\angle A = \angle B$ , the intensity of the diffracted ray will be at a maximum (maximum grating efficiency).

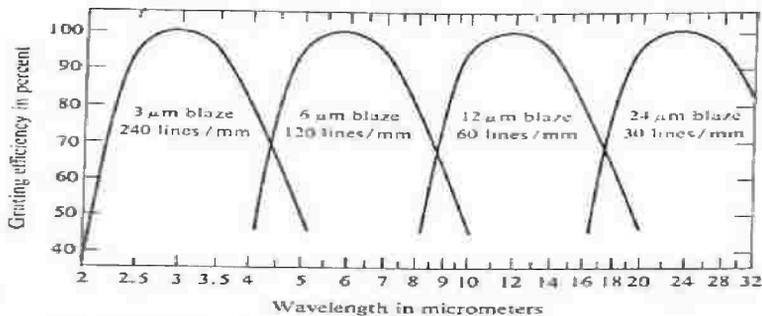


Fig. 3.10 Dispersion of infrared radiation by a diffraction grating.

وعملها تهمل الرتبة غير المطلوبة باستخدام منشور معلوم أو بمرشح  
 ضوئي شكل (3-11) ويتم اختيار الشبكة كبديل لمرآة ليترو Littrow  
 وفي شكل (3-12) يبين مسار الضوء لأداء الحاجز الشبكي النقي .

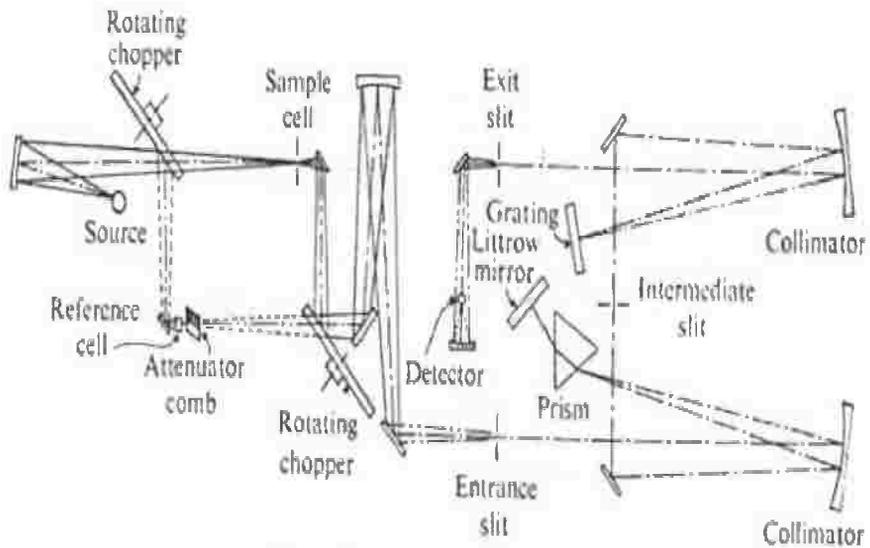


Fig. 3.11 Typical optical path of a prism-grating spectrophotometer. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)

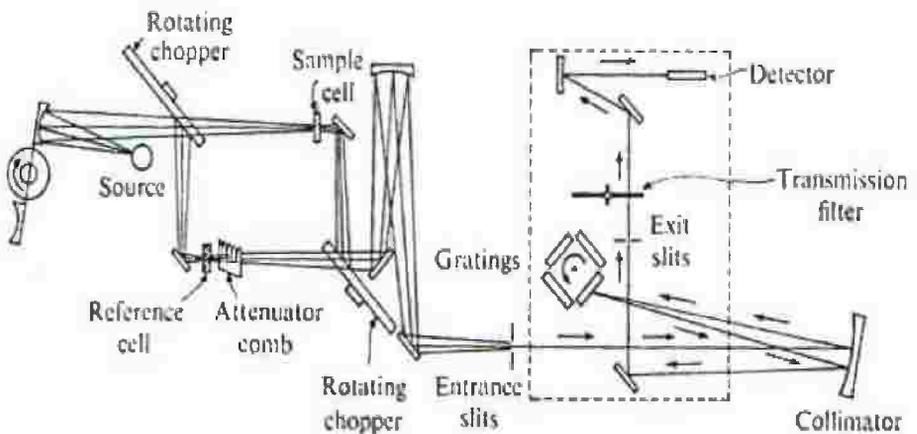


Fig. 3.12 Typical optical path of a grating spectrophotometer. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)

## Slit function

## وظيفة القاطع الطولي

من الدراسات السابقة يمكن للقارئ أن يستنتج أقصى عمل للقاطع يمكن الحصول عليه هو شق طولي ضيق جدا ، وحيث الشعاع الضيق هو الأكثر كفاءة. ويمكن أخذه بواسطة المنشور ، وكلما كان الشق الطولي الخارج أكثر دقة سيكون أكثر مدي لتردد صغير جدا من الطيف المنتشر المسلم به إلي المكشاف ، وبالتالي حدوث اعلي إمكانية تحليل جيدة شكل (3-12) .

## Resolution

## التحليل

كما ذكر سابقا: يعبر عن التحليل وهو قابليه جهاز قياس شدة الضوء النسبية ليصنف الأطوال الموجية الطيفية القريبة (المتجاورة) أو الترددات، وهي علي العموم مرتبطة بقاطع عريض (بمعني تحليل عال لمنطقة طيف ضيقة النطاق). فلو اعتبرنا طول موجي خاص أو تردد في الطيف، ونطاق شق الطيف يزداد خطيا مع أي زيادة في النطاق الفيزيائي للقاطع الخارجي. من هنا فان طاقة الإشعاع الواصلة المكشاف تتناسب مع مربع نطاق القد الفيزيائي، وللوصول لمستوي صوتي ثابت لتسجيل الطيف تكون سرعة استجابة نظام القلم قليلة ولكي نسجل طيف بدقة مناسبة (بمعني أن حركة القلم تظهر النفاذية الحقيقية للعينة) ومن الضروري إعطاء فترة طويلة من الزمن لمسح الطيف شكل (3-13) .

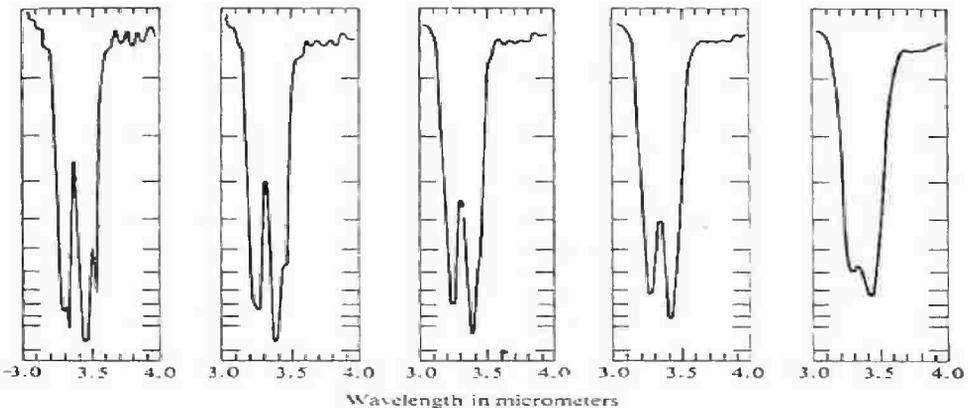


Fig. 3.13 Change in the positions and intensities of recorded absorption bands as a function of physical slit width. The region shown is the C—H stretching region of polystyrene, examined as a thin film. The spectra were recorded at comparable pen response times and constant scanning speed.

وتتناسب الإشارة لعدة متغيرات وتشمل :

- 1- كفاءة النفاذية للمواد البصرية .
- 2- مربع نطاق القد الفيزيائي (الشق) .
- 3- طاقة المنبع عند الطول الموجي المطلوب .
- 4- الانتشار للمنشور أو الشبكة .

جميع المتغيرات الاخرى ثابتة مع تصميم الجهاز والاختيار من 1 وحتى

4 معتمدة علي توضيح من الكيميائي علي أساس الاحتياج المطلوب في المسائل .

مثلاً: النطاق الطولي للقد الفيزيائي رقم (2) ، عموماً يمكن أن

يتغير ويمكن أن يثبت بواسطة الكيميائي (المستخدم) ، (3) والخاصة بالإشعاع الذي يمكن التحكم علي نطاق ضيق بواسطة الكيميائي.

### Suggested reading

- 1- W. J. Potts, Chemical Infrared Spectroscopy, Vol. 1, Techniques. Wiley, New York, 1963.
- 2- Synthetic Optical Crystals (revised). The Harshaw Chemical Company, Cleveland, Ohio, 1955.
- 3- J. Strong, " Resolving Power Limitations of Grating and Prism Spectro-photometers," J. Opt, Soc, Am.,39 (1949), 320
- 4- V. Williams, " Infrared instrumentation and techniques, " Rev. Sci. instr.,19 (1947), 135.
- 5- J. Strong. Concepts of Classical Optics. Freeman. San Francisco, Calif., 1958.
- 6- N. L. Alpert in IR, Theory and practice of infrared spectroscopy, by H. A. Szymanski. Plenum Press, New York, 199\64.
- 7- R. P. Bauman , Absorption spectroscope. Wiley, New York, 1962.
- 8- W.BRUGEL, An Introduction to Infrared Spectroscopy. Wiley, New York, 1962.

