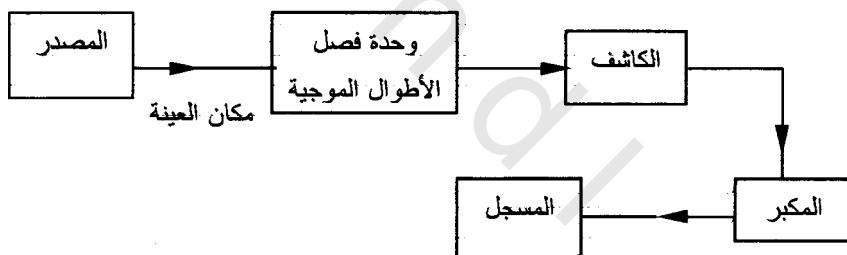


## الأجهزة وتحضير العينات Instruments and Sampling

### 1:2 مطياف الأشعة تحت الحمراء Infrared Spectrophotometer

طيف امتصاص المادة عبارة عن رسم يبين كيفية تغير امتصاص المادة للأشعة تحت الحمراء مع طول الموجة أو العدد الموجي. يسمى الجهاز المستخدم للحصول على هذا الطيف المطياف، يتكون المطياف من الوحدات الأساسية التالية (شكل 22):



شكل (22): الوحدات الأساسية للمطياف المزدوج الحزمة الضوئية.

#### 1- مصدر الإشعاع Source

يصدر إشعاعاً مستمراً من الأشعة تحت الحمراء، لا تغير شدته مع تغير طول الموجة في منطقة الأشعة تحت الحمراء، إلا بمقدار ضئيل.

#### 2- وحدة تحليل الضوء Monochromator

تعمل على فصل الأطوال الموجية للأشعة الساقطة عليها وتنقى طولاً موجياً معيناً [في الواقع شريط ضيق من الأطوال الموجية] وتمرره إلى الكافش.

### 3 - الكاشف

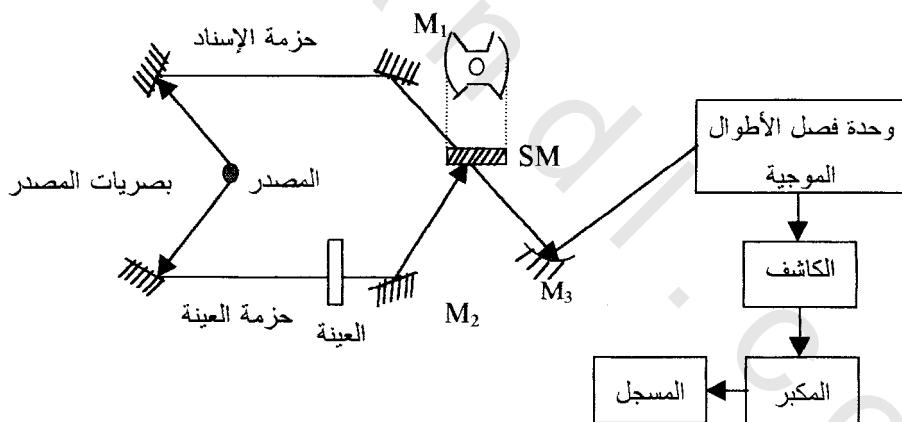
#### Detector

يستقبل الطاقة الإشعاعية القادمة إليه من وحدة تحليل الضوء ويحولها إلى نبضات كهربائية بحساسية التأثير الحراري للأشعة تحت الحمراء.

#### Operation Of Spectrophotometer

#### طريقة عمل المطياف

تنجز الأشعة المنبعثة من المصدر إلى حزمتين ضوئيتين متجلبتين تماماً (شكل 23)، بواسطة مرآتين مستويتين، تمر إحدى الحزمتين وتسمى حزمة العينة إلى خلية العينة وتمر الأخرى وتسمى حزمة الإسناد إلى خلية الإسناد، ثم تنعكس الحزمتان النافذتان من الخليتين بواسطة مرآتين  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$  إلى مرآة مقطعة دوارة (Rotating Sector Mirror) تدور بواسطة محرك بسرعة معينة بحيث تعكس كل حزمة بالتناوب عشرين مرة في الثانية إلى المرآء  $M_3$  التي تعكس هذه الحزم إلى وحدة تحليل الضوء [عدد الدوران في الثانية يختلف من جهاز إلى جهاز فمثلاً يكون في بعض الأجهزة عشرين وفي البعض الآخر يكون عشرة].

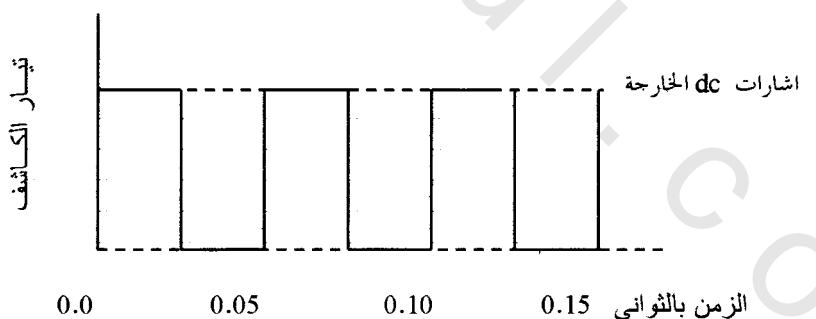


شكل (23): رسم تخطيطي للمسار الضوئي والوحدات الأساسية للمطياف المزدوج لحزمة الضوء.

تعمل وحدة تحليل الضوء سواء كانت منشوراً أو محزوز حيد على فصل الأطوال الموجية وانتقاء طولاً موجياً معيناً أو شريطاً ضيقاً من الأطوال الموجية ثم تمرره إلى الكاشف. يحول الكاشف الطاقة الإشعاعية الساقطة عليه باستشعاره الحراري للأشعة تحت

الحرماء إلى نبضات كهربائية تصل بعد ذلك إلى المكبر الذي يعمل على تكبيرها ومنه إلى وحدة التسجيل. عندما تكون شدة الضوء النافذ من كل من الخليتين متساوية، تكون شدة الضوء الساقط على الكاشف من كل منها متساوية أيضاً، وبالرغم من أن كل من الحزمتين تمر بالتناوب من المرأة المقاطعية إلا أن الإشارات الصادرة من الكاشف عن كل منها تكون ثابتة أي تكون عبارة عن إشارات تيار مستمر signals . c. d (شكل 24) . وفي هذه الحالة لا يستقبل الكاشف تلك الإشارات ولا يكبرها حيث إنه حسب تصميمه لا يستجيب إلا لإشارات التيار المتردد فقط.

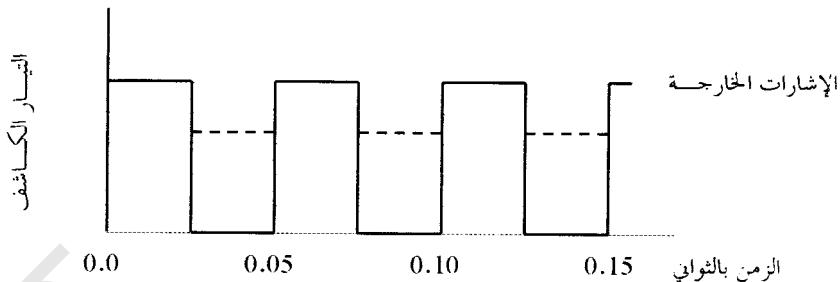
عندما تمتص العينة طولاً موجياً معيناً في هذه الحالة تكون الإشارات الناتجة عن الحزمة الضوئية للعينة أضعف من تلك الناتجة عن الحزمة الضوئية للإسناد، يصدر عن الكاشف في هذه الحالة إشارات تيار متردد Signals a c. بتردد  $20\text{ Hz}$  حيث أن المرأة الدوارة تقطع الضوء 20 مرة في الثانية كما هو واضح في شكل (25) ويستقبل المكبر بعدئذ هذه الإشارات بتردد  $20\text{ Hz}$  ويستجيب لها ويكبرها. الإشارات الصادرة من المكبر تعمل على دفع إسفين ضوئي Optical Wedge إلى الحزمة الضوئية للإسناد لكي تتساوي الحزمتان في الشدة مرة أخرى. يتصل الإسفين الضوئي مباشرة بسن المسجل ويتحركان بمقدار تحديده شدة الامتصاص عند كل طول موجي.



— سقوط حزمة الإسناد على الكاشف.

— — سقوط حزمة العينة على الكاشف.

شكل (24): إشارات الكاشف في عدم وجود العينة.



— سقوط حزمة الإسناط على الكاشف.

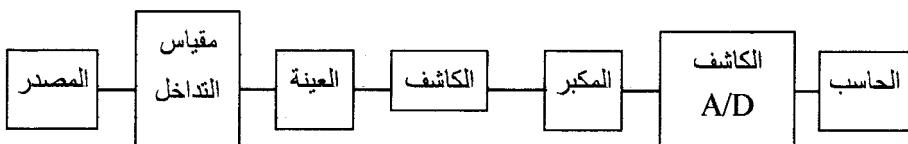
— — سقوط حزمة العينة على الكاشف.

شكل (25): إشارات الكاشف في وجود العينة.

## 2:2 مطياف تحويل فوريير Fourier Transform Spectrophotometer

تفصل المعامل الآن استخدام مطياف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريير FTIR. وكل يوم يزداد الإقبال عليه، وهذه الطريقة الحديثة تستخدم الفكرة القديمة لتدخل شعاعين من الضوء لتكوين نموذج تداخل، وهذا النموذج يعتمد على الفرق في طول مسار الشعاعين، وتسمى المعالجات الرياضية التي تحلل الموجة المركبة إلى مركباتها من الترددات تحويل فوريير. وجاءت هذه التسمية بعد أن طور عالم الرياضيات الفرنسي Jean Baptiste Fourier هذه الطريقة سنة 1800م. وبدون تفاصيل يكفي أن نذكر أنها عملية تكامل على شكل الموجة المركبة و يتم تنفيذ هذه العملية بواسطة الحاسب.

قياس التداخل لميكلسون، الذي يمثل الوحدة الأساسية في المطياف، معروف منذ قرن مضى إلا أنه لم يستخدم في هذا المجال إلا بعد التقدم الهائل في تكنولوجيا الحاسوب. وشكل 26 يبين الوحدات الأساسية لجهاز FTIR .



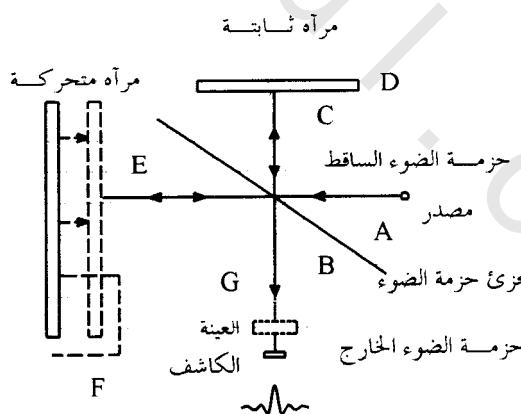
شكل (26): الوحدات الأساسية لجهاز FTIR .

تمر الأشعة من المصدر إلى العينة من خلال مقياس التداخل قبل وصولها إلى الكاشف، وعند تكبير الإشارات بالمكير الذي يستبعد الترددات العالية تحول البيانات إلى أرقام بواسطة Analog - to - Digital Converter ثم تنتقل إلى الحاسب حيث يتم تحويل فوري.

### Michelson Interferometer

### مقياس ميكلسون للتدخل

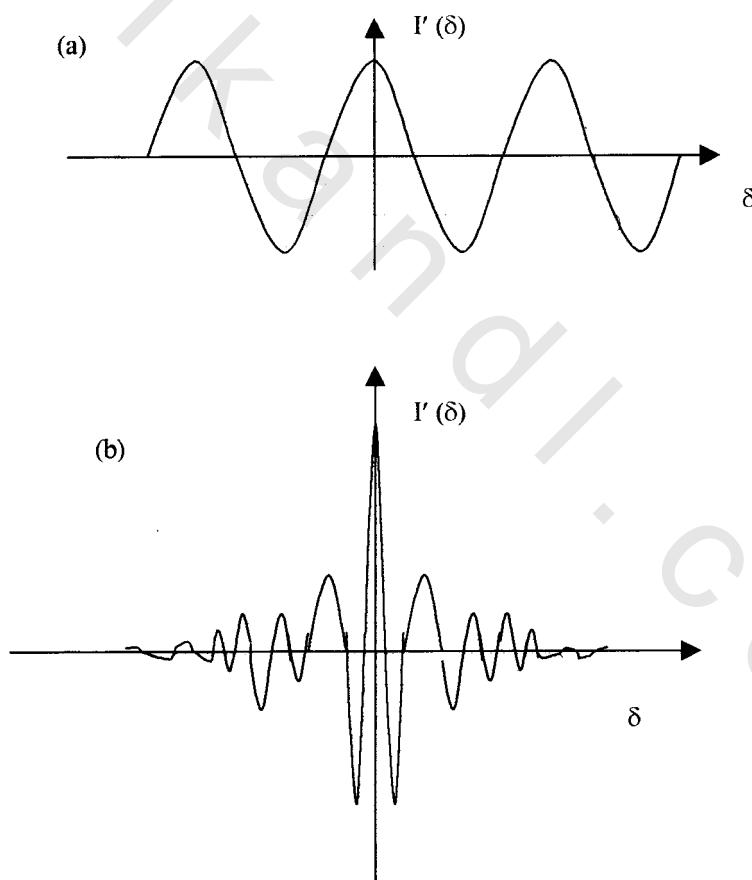
يتكون مقياس ميكلسون للتدخل، كما في شكل (27)، من مرآتين مستويتين موضوعتين على محورين متعمدين إحداهما تتحرك بسرعة ثابتة والأخرى ثابتة، بالإضافة إلى مجزئ للشعاع عبارة عن لوح نصف مفചض يميل بزاوية  $45^{\circ}$  على مستوى المرآتين. يسقط ضوء ذو طول موجي واحد من المصدر (A) على المجزئ (B) المصمم على أساس تجزيء الشعاع (A) إلى جزأين ، جزء ينعكس [الشعاع C] إلى المرآه (D) التي تعكسه إلى الخلف مرة أخرى إلى (B)، الجزء الثاني [الشعاع E] ينفذ إلى المرآه المتحركة F التي تعكسه خلفاً إلى (B). ينفذ و يعكس المجزئ الشعاعين السابقين على التوالي مرة ثانية ليتحدا في الشعاع (G) في اتجاه عمودي على انتشار الشعاع (A) ليصل إلى الكاشف.



شكل (27): مقياس التداخل لميكلسون.

إذا كان الفرق في مسار الشعاع من B إلى المرآتين D و F يساوى مضاعفات العدد الصحيح للطول الموجي أي  $s = n\lambda$  حيث  $n = 0, \pm 1, \pm 2$  فإن الشعاعين (G) يتهدان في

تدخل بناء ويصل الكاشف أشعة ذات شدة عالية. أما إذا كان الفرق في المسار يساوي  $s = (n + \frac{1}{2})\lambda$  فإن الشعاعين يتحادنان في تداخل هدمي ويصل الكاشف أشعة ضعيفة الشدة [يتغير طول المسار بتحريك المرأة المتحركة F]. والمرأة المتحركة F تتحكم في نوع التداخل فيصل الكاشف بالتناوب صور مضيئة ثم معتمة إذا تحركت المرأة (F) ببطئاً بعداً عن أو قريباً من (B). وتكون الإشارات الصادرة من الكاشف كما هو موضح في الشكل (28). ويكون شكل نموذج التداخل في حالة الشعاع وحيد الطول الموجي كما في شكل (a). أما إذا كان الشعاع الصادر الصادر من المصدر متعدد الأطوال الموجية يكون نموذج التداخل كما في شكل (b).



شكل (28): نموذج تداخل (a) شعاع وحيد الطول الموجي،  
(b) شعاع متعدد الطول الموجي.

يجب أن نذكر أنه لا بد من اختيار مادة العجز على أساس منطقة قياس الطيف. ترسب مواد مثل الجيرمانيوم أو أكسيد الحديد على أقراص شفافة للأشعة تحت الحمراء من بروميد البوتاسيوم أو أيديد السبيزيوم للحصول على عجز في منطقة الأشعة تحت الحمراء الوسطى والقريبة. وتستخدم أفلام عضوية رقيقة من البولي إيثيلين تريفثاليت لمنطقة بعيدة. المرأة المتحركة هي أهم وحدة في مقياس التداخل فيجب أن تكون حركتها الإتجاهية دقيقة تماماً لكي يمكن مسح مسافتين بحيث يأخذ فرق المسار قيمة محددة.

لاستنتاج المعادلات الأساسية لنظام تحويل فوري نعتبر أولاً أبسط حالة وهي التي يكون فيها الشعاع الصادر من المصدر ذا طول موجي واحد ( $v_0$ ), وأن هذا الشعاع يتجزأ بواسطة مقياس التداخل إلى موجتين متساويتي الشدة ( $v_0$ ) I. ويقيس الكاشف الشدة ( $\varphi$ ) I التي تساوى :

$$I(\varphi) = 2I(v_0) [1 + \cos \varphi] \quad (2.1)$$

ويمكن التعبير عن فرق الطور  $\varphi$  بدلالة فرق المسار الضوئي (s) للشعاعين الضوئيين والطول الموجي  $\lambda_0$

$$\varphi = \frac{2\pi s}{\lambda_0} \quad (2.2)$$

وبالتعميض تصبح العلاقة السابقة على الصورة:

$$I(s) = 2I(v_0) [1 + \cos 2\pi v_0 s] \quad (2.3)$$

وكما ذكرنا فإن التداخل البناء يحدث عندما

$$s = n\lambda_0, \quad n = 0 \pm 1 \pm 2 \dots$$

والتدخل الهدمي يحدث عندما

$$s = (n + \frac{1}{2})\lambda_0$$

في مقياس تداخل ميكلسون الماسح، يتغير فرق المسار الضوئي بتحريك إحدى المرآتين بسرعة ثابتة  $v$ . ينشأ عن هذا المسح تغير شدة الموجة الصادرة جيبياً بالنسبة للزمن بتردد  $f$  يعتمد على العدد الموجي  $v$  وسرعة حركة المرأة  $v$ ، أي أن:

$$f = 2v \quad (2.4)$$

أما إذا كان الضوء الصادر من المصدر متعدد الأطوال الموجية أو مستمراً، في هذه الحالة تكون الشدة الناتجة عبارة عن حاصل الجمع أو التكامل على جميع الاهتزازات الناتجة عن كل تردد ضوئي على التوالي. على ذلك تكتب المعادلة (2.3) بالنسبة للمصدر المستمر على الصورة التالية:

$$I(s) = 2 \int_0^{\infty} I(v') (1 + \cos 2\pi v' s) dv' \quad (2.5)$$

ويمكن تجزيء الدالة  $I(s)$  إلى مركبتين إحداهما لا تعتمد على  $s$  وهي:

$$I(\infty) = 2 \int_0^{\infty} I(v') dv' \quad (2.6)$$

والمركبة التذبذبية يمكن أن تأخذ قيمًا سالبة أو موجبة. وهذه المركبة هي، في الواقع، المسئولة عن التركيب المميز لنموذج التداخل وتسمى دالة نموذج التداخل  $F(s)$

$$F(s) = 2 \int_0^{\infty} I(v') \cos 2\pi v' s dv' \quad (2.7)$$

وحيث أن:  $I(v') = I(-v')$

فإن :

$$F(s) = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} I(v') \cos 2\pi v' s dv' \quad (2.8)$$

يبين شكل (28) نموذج التداخل في الحالتين، في حالة الشعاع وحيد الطول الموجي، والشعاع متعدد الأطوال الموجية . واضح من الشكل أنه يبدو من الصعب الحصول على بيانات مفصلة عن الطيف في نموذج التداخل الناتج عن لأشعة متعددة الأطوال الموجية أو من المصدر المستمر ولذلك نطبق الطريقة الرياضية لتحويل فوريير. وهذه الطريقة تربط بين الطيف (u) دالة نموذج التداخل (s) كماليٍ :

$$I(0) = 4 \int_0^{\infty} I(u') du' = 2 I(\infty) \quad (2.9)$$

$$I(u') = \int_{-\infty}^{+\infty} F(s) \cos 2\pi u' s ds \quad (2.10)$$

ولأن  $F(s) = F(-s)$

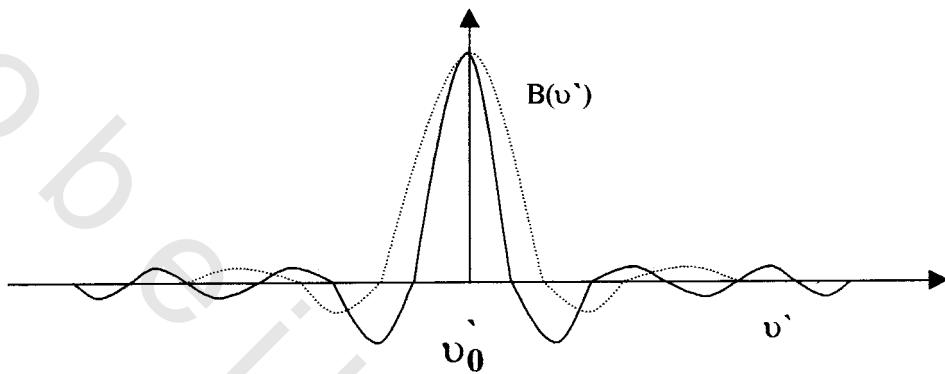
$$I(u') = 2 \int_0^{\infty} F(s) \cos 2\pi u' s ds \quad (2.11)$$

لحساب الطيف (u) I ب باستخدام العلاقة الجبيبة لتحويل فوريير السابقة، يلزم معرفة نموذج التداخل لفروق في المسار تصل إلى مالاهاية، ولكن التحويل الذي يتم من الناحية العملية يشمل تكامل على إزاحة محدودة وليس لاملاهاية، المعالجة الرياضية لتحويل فوريير تفرض حدود لاملاهاية، ونتيجة لهذا التقرير الحتمي فإن الشكل الظاهري للخط الطيفي سيظهر كما في شكل (29) حيث تكون مساحة الشريط الأساسي عبارة عن سلسلة من الفصوص الموجية والسلبية التي تتناقص سعتها حتى تتلاشى. يمكن التخلص من هذه الفصوص أو الفلكات (Pods or Lobes) بضرب  $F(s)$  بـ

بدالة مناسبة قبل إجراء تحويل فوريير والدالة المناسبة تجعل شدة نموذج التداخل يهبط إلى الصفر عند كل من نهايتيه بدون ظهور أي فصوص.

إذا كانت الأشعة الصادرة من المصدر ذات طول موجي واحد فإن الأشعة المتحدة التي تغادر الجهاز عند النقطة (B) تتدخل تدخلاً بناءً أو هدمياً حسب الفرق في طول المسار من B إلى D و من D إلى F . إذا كان طول المسارين متساوي أو كان الفرق بينهما يساوى

مضاعفات الطول الموجي فإن التداخل يكون بناءً أما إذا كان الفرق يساوى نصف العدد الصحيح لمضاعفات  $\lambda$  فإن التداخل يكون هدمياً.



شكل (29): الشكل الظاهري للخط قبل التصحيح وبعده.

عندما تتحرك  $F$  إلى  $B$  أو بعيداً عنها فإن الكاشف يسجل أشعة ذات شدة دورية. فإذا فرضنا أن المصدر يبعث ترددتين منفصلتين  $v_1, v_2$  لهما نفس الطول الموجي فإن نموذج تداخل  $v_1, v_2$  سيعطي نموذج التداخل الناتج من  $F$  ،  $D$  ويسجل الكاشف شدة معقدة ومتغيرة عند تحرك  $F$ ، ولكن تحويل فوريير يحول هذه الإشارات بسرعة إلى الترددات والشدة الأصلية الناتجة من المصدر. وحتى إذا بعث المصدر ضوءاً أبيضاً ونتج عن ذلك تداخل معقد فإن تحويل فوريير سيعيد ذلك إلى التوزيع الأصلي للترددات. فإذا مر الشعاع المتحد الخارج من مقياس التداخل على العينة قبل وصوله إلى الكاشف فإن العينة ستتمتص بعض الترددات ويظهر هذا الإمتصاص كفجوات في توزيع الترددات، هذا يعطى بعد التحويل طيف الإمتصاص العلوي. فإنتاج الطيف يمكن أن نفك فيه كما يلى:

تحريك المرأة  $F$  خلال فترة من الزمن [ثانية مثلاً] مسافة حوالي واحد سـم بينما تتجمع إشارات الكاشف (Interferogram) في كمبيوتر متعدد القنوات (Multi Channels). يسجل الكمبيوتر إشارات الكاشف في زمن قدره واحد من ألف من الثانية وأنباء تحرك المرأة تخزن البيانات في ذاكرة الكمبيوتر، يقوم الكمبيوتر بإجراء تحويل فوريير على البيانات المخزونة وبعد ذلك يتم تسجيل الطيف المناسب على الورق.

أهم ميزة في FTIR هي سرعة التسجيل حيث يتم الحصول على الطيف بأكمله في صورة التداخل الذي يسجله الكمبيوتر خلال ثانية واحدة وهذا هو زمن التسجيل الفعلي. وحتى

لو أضفنا مثلاً زماناً للحاسب وزمنا للتسجيل حوالي 15 ثانية فإن مجموع الزمن الذي نحصل فيه على الطيف الكامل يعتبر ضئيلاً جداً مقارنة بالزمن الذي يستغرق في الحصول على نفس الطيف في الأجهزة العادية والمميزات الأخرى هي:

1- في الأجهزة العادية يركز الضوء على شق ضيق ويسجل الكاشف صورة هذا الشق، والشق الرقيق يعطى قوة تحليل جيدة حيث سينفذ منه حزمة ضيقة من الأطوال الموجية لتصل إلى الكاشف في أي لحظة لكن كمية الطاقة الكلية التي تمر في الجهاز تكون محدودة ويلزم تكبيرها باستخدام المكبر. في جهاز FTIR لا توجد حاجة إلى الشق وهذا يعني أن كل طاقة المصدر تمر خلال الجهاز وال الحاجة إلى المكبر تقل. وتعتمد قوة التحليل على حركة المرأة وسعة الكمبيوتر. لهذا السبب استخدم جهاز التداخل أولاً في حالة منطقة الأشعة تحت الحمراء البعيدة حيث أن طبقتها أقل من طاقة أشعة المنطقة الوسطى.

2- قوة التحليل في جهاز FTIR ثابتة لكل أجزاء الطيف. في أجهزة المنشور ومحرر زور الحيوان تعتمد قوة التحليل على الزاوية التي يصنعها الشعاع مع المنشور أو المحرر.

3- وجود الحاسب يساعد على عمليات أخرى مثل تحسين شكل الطيف.

### Reflectance Methods

### 3:2 طرق الانعكاس

تستخدم طرق الانعكاس في حالة العينات التي لا يمكن قياسها بطريقة النفاذية المعتادة. ويمكن تقسيم هذه الطرق إلى طريقتين:

#### Internal Reflectance Measurement

#### 1- قياس الانعكاس الداخلي

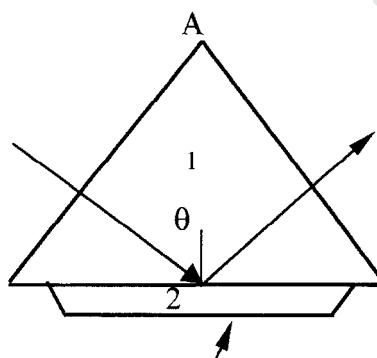
ويتم ذلك باستخدام خلية الانعكاس الكلى الموهن بالتلامس مع العينة.

#### External Reflectance Measurement

#### 2- قياس الانعكاس الخارجى

و فيها يتم قياس الأشعة تحت الحمراء المنعكسة من سطح العينة مباشرة.

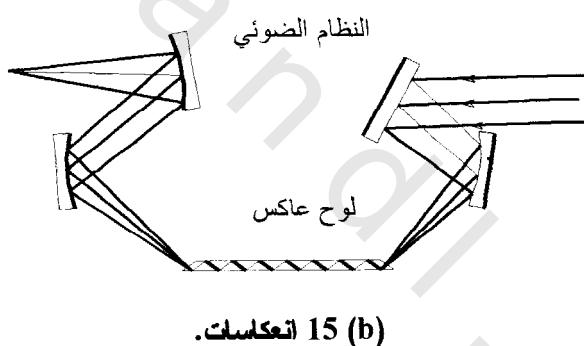
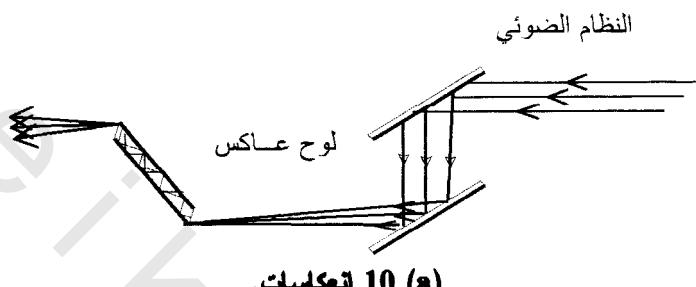
إذا سقط شعاع من الأشعة تحت الحمراء على السطح الخلفي لمنشور بزاوية  $\theta$  أكبر من الزاوية الحرجة فإنه يعاني انعكاساً كلياً. إذا طلى هذا السطح بالعينة فإن الأشعة تنفذ خلال العينة عند الأطوال الموجية التي تمتصها بينما يحدث الانعكاس الكلى في مكان آخر. عندئذ يكون الانعكاس الكلى قد وهن عند هذه الأطوال الموجية. والعلاقة بين شدة الامتصاص والأطوال الموجية للضوء المنعكس تشبه طيف امتصاص العينة مع بعض الخلافات في الشدة النسبية وشكل أشرطة الامتصاص. وطريقة ATR (الانعكاس الكلى الموهن) مهمة خصوصاً في حالة العينات التي لا يمكن دراستها بطرق الامتصاص العادي و التي لا تنوب في المذيبات المناسبة للأشعة تحت الحمراء مثل على هذه المواد أفلام البوليمرات أو الفوم، المنسوجات، العجائن السميكة، الطلاء مثل أفلام الدهانات ، أحبار الطباعة على المعادن والمعادن. يمكن تسجيل الطيف بواسطة عاكس متظور بطريقة تعتمد على الانعكاس الكلى للضوء. إذا علم أن معامل انعكاس المنشور 1 (الشكل 30) أكبر من معامل انكسار 2 و إذا كانت زاوية السقوط  $\theta$  أكبر من الزاوية الحرجة فإن الحزمة الضوئية للأشعة تحت الحمراء في 2 سوف تعاني انعكاساً كلياً عند سطح التلامس بين 2,1 وحزمة الضوء يجب أن تقطع مسافة قصيرة جداً (عدد قليل من микرون) في الوسط 2 قبل نفادها مرة ثانية إلى 1، إذا امتص الوسط 2 جزءاً من الضوء فإن الحزمة النافذة سوف توهن بدلاً من أن تنعكس كلياً. هذا المبدأ يمكن أن يمتد لينتج طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للوسط 2 وهذه الطريقة تسمى الانعكاس الكلى الموهن ATR.



العينة

شكل (30): الانعكاس الكلى.

الانعكاس الواحد في الوسط (الشكل 30) ينشأ عنه طول مسار قصير جداً في الوسط 2 وينشأ عن ذلك طيف ضعيف الشدة إذا لم يحدث تكرار الانعكاس كما في الشكل (31). هذا النظام يمكن إدخاله إلى حزمة الضوء في مطياف الأشعة تحت الحمراء. وبذلك يمكن الوصول إلى عدد من الانعكاسات يمكن أن يصل إلى 25 انعكاساً وبهذا تحصل على طيف يشابه طيف الامتصاص العادي.



شكل (31): وحدة انعكاس كلى.

نجاح الطريقة يعتمد على استخدام الوسط I المنفذ لضوء الأشعة تحت الحمراء والذي له معامل انكسار عالي ( $2.5 - 3.5 = \mu$ ). شدة الطيف تعتمد على درجة الالتصاق بين البلازما والعينة وعلى مساحة الالتصاق وزاوية الانعكاس. وعمق نفاذية الشعاع في الانعكاس الكلى الم uneven دالة لطول الموجة  $\lambda$  شكل (32) ومعامل انكسار المنشور وزاوية سقوط الشعاع  $\theta$ .

ويمكن تعريف عمق النفلاد  $dp$  للوسط الذي لا يمتلك من الصيغة التالية:

$$dp = \frac{(\lambda / n_1)}{2H \left[ \sin \theta - \left( \frac{n_1}{n_2} \right)^2 \right]^{0.5}} \quad (2.12)$$

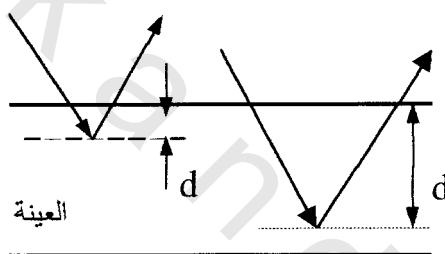
حيث  $n_1$  معامل انكسار العينة.

$n_2$  معامل انكسار منشور الانعكاس الكلى المohen.

ويتضح من هذه المعادلة ما يلى:

1 - زيادة عمق النفلاد مع زيادة الطول الموجي.

2 - لأى قيمة من  $n_1/n_2$  يقترب عمق النفلاد من القيمة الظمى في إتجاه الزاوية الحرجة للانعكاس الداخلى ( $\theta_c$ ).



شكل (32): تأثير الطول الموجي على مقدار عمق الاختراق.

وتصنف مادة المنصور أو البلورة المستخدمة من مادة قليلة الذوبان في الماء ولها معامل إنكسار كبير جداً. هذه المواد تشمل :

Thallium iodide (KRS-5), Germanium(Ge) , Zinc Selenide(Znse).

وخصائص هذه المواد موضحة بالجدول (4).

جدول(4): خواص مادة المنصور.

الخواص	معامل الإنكسار	المادة
تنذوب في القاعدة bases تنذوب قليلاً في الماء لا تنذوب في الأحماض، لينه Soft ،سامة جداً ولابد من الحذر عند استخدامها.	2.4	KRS-5
لا تنذوب في الماء أو المذيبات العضوية والأحماض المخففة و القاعدة.	2.4	Zn Se
لا تنذوب في الماء، هش.	4	Ge

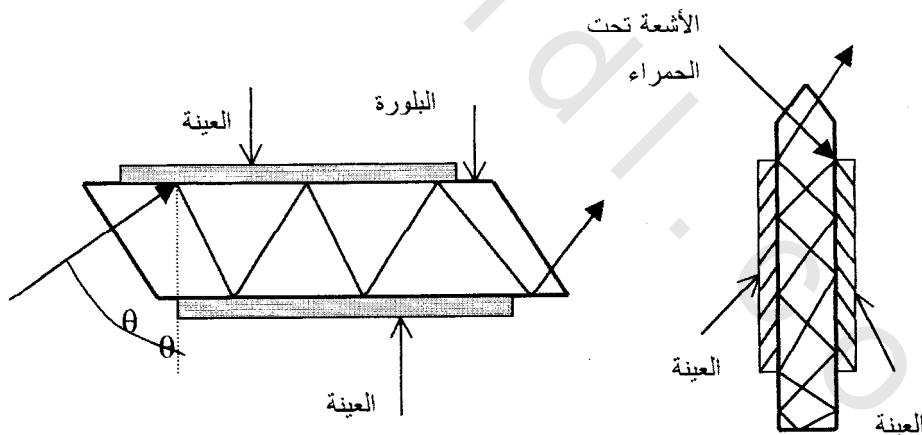
## وحدة الإنعكاس الكلى الموهن

### ATR Cell

تتكون الوحدة من جزأين أساسين.

- 1- بلورة optical system وتقوم بدور الوسط العاكس.
  - 2- مجموعة بصرية وعملها تركيز أشعة المصدر على السطح الأمامي للبلورة وفى بعض الأحيان تجمع الأشعة النافذة وتوجهها إلى وحدة تحليل الأشعة.
- لكي يحدث الإنعكاس الكلى الموهن لابد أن يوجد فرق كبير بين معامل إنتكسار الوسط العاكس والعينة. وبما أن معامل إنتكسار معظم العينات يكون في حدود الواحد فإن معامل إنتكسار الوسط يجب أن يكون على الأقل 2.

في البداية كان الوسط العاكس على شكل منشور وكان يتم تكبير زاوية سقوط الشعاع حتى يمكن الحصول على نسب طيف بالشدة المناسبة وكانت المجموعة البصرية لهذه الأجهزة ليست عالية الحساسية مما يؤدي إلى صعوبة تحليل بعض العينات. وقد استبدل هذا النظام في الأجهزة الحديثة باستخدام نظام الإنعكاس المتعدد ويستخدم فيه ألواح عاكسة على شكل مقطع من متوازي أضلاع أو معين شكل (33).



شكل (33): الإنعكاس الداخلي المتكرر.

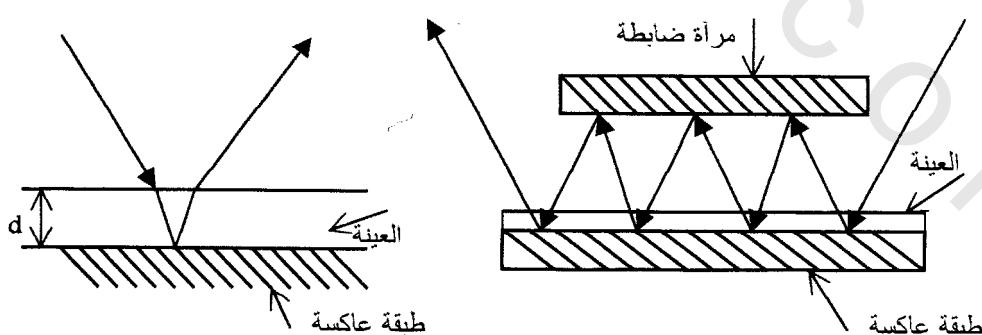
ويوجد نوعان من وحدة الإنعكاس المتعدد أحدهما ثابت الزاوية والثاني متغير الزاوية.  
يستخدم في النوع الأول ألواح عاكسة ذات أبعاد  $30\text{ mm} \times 20\text{ mm}$  وسمك 3mm وتعطى 9

أو 10 إبعادات عند زاوية انعكاس  $45^\circ$ . هذه الوحدة ذات حساسية كافية لمعظم الاستخدامات. يمكن تغيير سمك هذه الألواح لتغيير عدد الإنعكاسات للحصول على الطيف المناسب الشدة.

النظام البصري في الوحدة التي تستخدم زاوية سقوط متغيرة يكون أكثر تعقيداً من النظام في الوحدة السابقة، حيث تستخدم مرايا م-curved لتثبيت أشعة المصدر على السطح الأمامي للوح العاكس ومجموعة أخرى لتركيز الأشعة الخارجة من السطح العاكس. وأبعاد الألواح العاكسة في هذه الوحدة يكون في حدود  $50\text{mm} \times 20\text{ mm}$  وسمك 2 mm وتعطى 25 إنعكاساً عند زاوية سقوط  $45^\circ$ .

### الإنعكاس المنظاري Specular Reflectance

في الإنعكاس الخارجي تركز الأشعة الساقطة على العينة ويمكن حدوث شكلين من الإنعكاسات أحدهما يسمى الإنعكاس المنظاري Specular والآخر يسمى الإنعكاس المنتشر diffuse ، لقياس الإنعكاس الخارجي للأشعة المنعكسة من السطح لابد إذن أن تكون العينة عاكسة أو تكون ملتصقة من الخلف بمادة عاكسة. ويحدث الإنعكاس المنظاري عندما تكون زاوية إنعكاس الأشعة الساقطة مساوية لزاوية السقوط كما في الشكل (34). كمية الضوء المنعكسة تعتمد على زاوية السقوط ومعامل الانكسار وخشونة السطح وخواص امتصاص العينة. والتطبيق المفيد لهذه الطريقة هو دراسة أسطح الطلاء مثل أسطح المعادن المعالجة، والدهانات والبلمرات .



(b) : إنعكاس منظاري

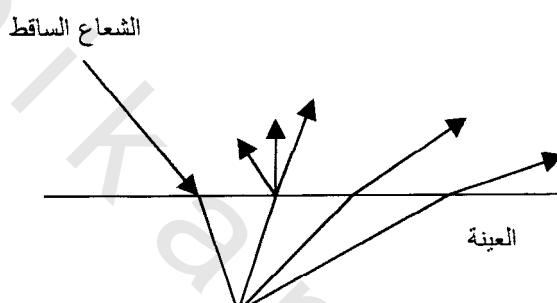
(a) : إنعكاس متكرر.

شكل (34) : إنعكاس منظاري متكرر

## Diffuse reflectance

الإعكاس المنتشر:

عندما تسقط الأشعة على سطح مادة فإنها إما تمتص أو تتعكس مباشرة كما في الإعكاس المنظاري Specular أو إنها تنتشر متشتة في مساحة واسعة. والإعكاس المنتشرة في كل الإتجاهات يطلق عليها الإعكاس المنتشرة [كما في الشكل (35)] في هذه الطريقة تخلط العينات يطلق عليها المسحوق بمسحوق KBr. تعكس خلية الإعكاس المنتشرة الأشعة إلى المسحوق و تجمع الأشعة المنعكسة خلال زاوية كبيرة. هذه الطريقة معقدة جداً في حالة المساحيق.



شكل (35) : الإعكاس المنتشر

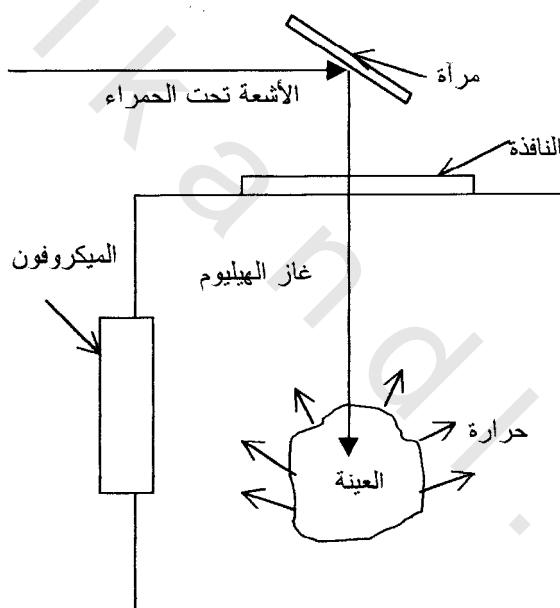
وقد طور كيوبيلكا ومنك Kubelka & Munk نظرية توصف الإعكاس المنتشر لعينات المساحيق وترتبط بين تركيز المسحوق وشدة الأشعة المشتتة والمعدلة التي وصفها هي :

$$\frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{C}{K}$$

حيث  $R_{\infty}$  الإعكاس المطلق لطبقة المسحوق و  $C$  تركيز العينة و  $K$  معامل الامتصاص المولى .Molar extinction coefficient

## 4:2 الطيف الضوء – صوتي Photo Acoustic Spectroscopy [PAS]

بنيت هذه الطريقة على أساس تحويل الأشعة تحت الحمراء المعدلة Modulated إلى ذبذبات ميكانيكية. ويمكن قياس المادة في صورها الثلاث الصلبة والسائلة والغازية بهذه الطريقة. تظهر أهمية هذه الطريقة في حالة المواد عالية الإمتصاص مثل الكاوتشو克 والفحم. عندما تمتض العينة الأشعة تحت الحمراء المعدلة Modulated فإن المادة تسخن وتبرد حسب الاستجابة للأشعة التي تصل العينة. وهذا النموذج من التسخين والتبريد يتحوال إلى موجة ضغط يمكن كشفها بالميكروفون وشكل (36) يوضح خلية PAS.



شكل (36): خلية الطيف الضوء- صوتي.

طريقة الطيف الضوء – صوتي مفيدة جداً لأن الإشارة المكتشفة detected تتناسب مع تركيز العينة ويمكن استخدامها في حالة العينات عالية الإمتصاص أو السوداء جداً. هذه الطريقة تمسح في الغالب المادة من السطح أو لعدة ميكرو مترات تحت السطح لذلك فهي طريقة لها أهمية خاصة في دراسة السطوح.

## 5: طرق القياس المشتركة

### Combination Techniques

التحاليل الجرافومترية الحرارية TGA طريقة لقياس الفقد في كتلة العينة عند تسخينها ويمكن الحصول منها على معلومات كمية عن عملية تحلل العينة ولكن لا نستطيع تمييز نواتج التحلل باستخدام هذه الطريقة و يتم الان استخدام طريقي IR , TGA مشتركين في جهاز واحد للحصول على معلومات كمية ووصفية عن نواتج التحلل في المراحل المختلفة. كما تستخدم طريقة IR مشتركة مع طريقة الغاز جروماتوجرافى GC-IR لمعرفة تركيب المواد الناتجة .

## 6: طرق تحضير العينات

### Sampling Techniques

تعيين التركيب الجزيئي لمدة ما من طيف إمتصاصها للأشعة تحت الحمراء يشمل ثلاثة مراحل، تحضير العينة، تسجيل الطيف بالمطياف ثم تفسير الأطيف. لا تقل أهمية أي مرحلة عن الأخرى ووجود خطأ ما في أي من هذه المراحل يتسبب في عدم دقة النتائج. معنى ذلك أنه عندما نرغب في الحصول على طيف مادة ما يجب أن نختار أولاً الشكل المناسب الذي تكون عليه العينة التي يتم عليها القياس. والأشكال المختلفة التي يمكن أن تكون عليها العينة هي :

- 1- محلول في مذيب مناسب أو سائل.
- 2- فيلم رقيق من السائل أو الصلب [ في حالة البلاستيك مثلا ].
- 3- عجينة ملساء.
- 4- قرص مضغوط لخلط من بروميد البوتاسيوم و العينة.
- 5- سطح أملس ينعكس منه الشعاع.
- 6- غاز.

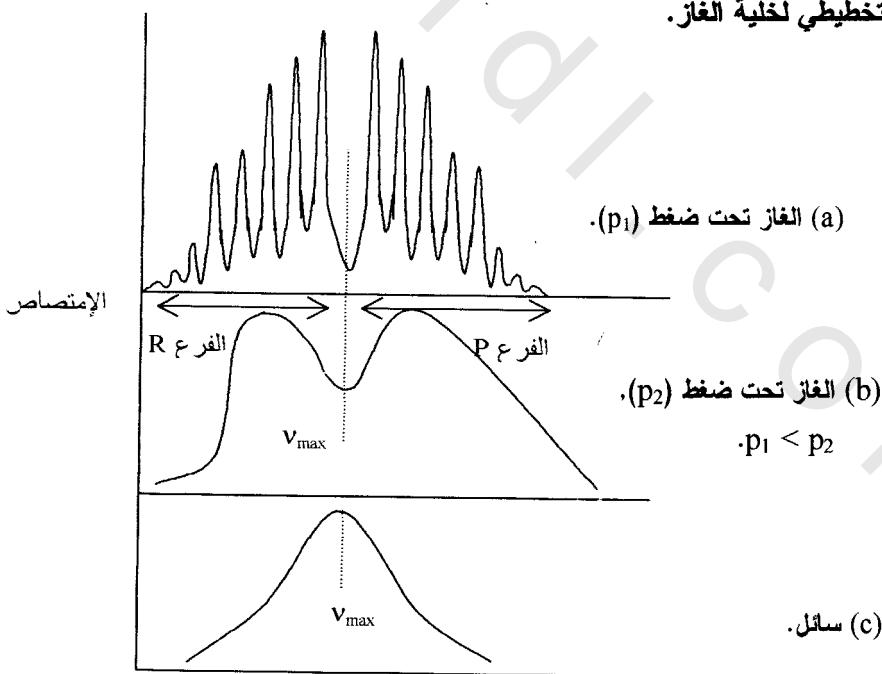
## Gasses

### الغازات

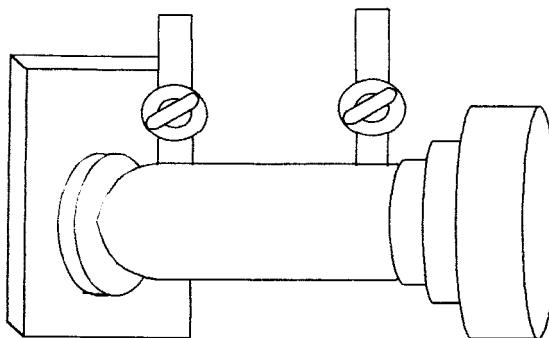
عند دراسة التركيب الجزيئي لمدة ما، من الأفضل دراسة الجزيئات وهي غير واقعة تحت تأثير المؤثرات الخارجية، مثل تأثير الجزيئات المجاورة (كما في حالة الغازات). عند

ضغط الغاز المنخفض (أقل من  $10^{-2}$  جو) لا تؤثر الجزيئات المجاورة على الجزيء إلا بأقل قدر ويكون التغير في مستويات الطاقة الجزيئية ضعيف. الجزيء في حالة الغازات حر الدوران والتذبذب أيضاً حيث أن التأثير المتبادل بين الجزيئات يمثل أدنى قيمة له، لذا يكون طيف الأشعة تحت الحمراء للغاز عبارة عن أشرطة إمتصاص عريضة ناشئة عن تراكم عديد من أشرطة الدوران الحادة على أشرطة الذبذبات.

يسجل طيف الأشعة تحت الحمراء للغازات في خلايا على هيئة أسطوانة جدرانها من البيركس Pyrex وقاعدتها (النوافذ) من مادة شفافة منفذة للأشعة تحت الحمراء مثل  $\text{KBr}$  أو  $\text{NaCl}$ ، ويتراوح طولها من واحد سنتيمتر إلى 10 سم. توضع الخلية في مسار شعاع الضوء مباشره. في بعض القياسات تتكرر إنبعاثات الضوء في الخلية (خلية الغاز متعددة الإنبعاثات) ولذلك توضع مرآيا في مسار شعاع الضوء لتتيح له الإنبعاث عدة مرات خلال الخلية لزيادة حساسيتها وطول مسار الضوء. يمكن بسهولة تسجيل طيف إمتصاص الأشعة تحت الحمراء للغازات حيث يسهل التحكم في تركيز العينات بتغيير ضغط الغاز. وتزود الخلية بفتحات لقياس الضغط والتفرير. تستخدم الخلية في دراسة ملوثات الهواء والشوائب في الغازات. يعتمد شكل طيف الغاز على ضغطه كما في شكل (37) وشكل (38) يوضح رسم تخطيطي لخلية الغاز.



شكل (37): طيف المادة في الحالة الغازية.



شكل (38): رسم تخطيطي لخلية الغاز.

## السوائل Liquids

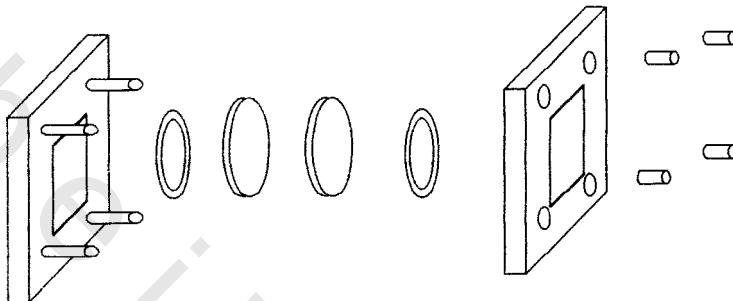
### أ- السوائل اللزجة أو الغليظة Viscous Liquids

توضع نقطة من السائل فوق قرص [نافذة] من مادة الاهالوجينات القلوية مثل بروميد البوتاسيوم أو كلوريد الصوديوم ويغطى القرص بقرص آخر مماثل ويضغط على القرصين معًا ضغطًا خفيفاً عن طريق ملسك فيكون بينهما فيلم رقيق. إذا حدث وكانت شدة امتصاص العينة ضعيفة بسبب صغر سمك العينة فيمكن وضع رقائق فاصلة بينهما من التفلون أو الرصاص أو الألمنيوم للحصول على السمك المناسب. هذه الرقائق يختلف سمكها من 0.06 mm إلى 1 mm. السوائل تحتاج إلى سمك يصل 0.025mm لكي تعطى الطيف المناسب. هذه الخلية لا تصلح للسوائل المتطايرة و الخفيفة لأنها تسيل من جوانب الخلية قبل التسجيل وشكل (39) يوضح شكل تخطيطي للخلية.

### ب - السوائل الطيارة غير اللزجة Non-viscous Liquids (Volatile)

توجد أنواع مختلفة من الخلايا المنفذة للأشعة تحت الحمراء خاصة بالسوائل منها الخلايا ذات السمك الثابت المحكم، للسوائل الطيارة ومن عيوبها عدم إمكانية تنظيف الأقراص أو النوافذ قبل و بعد التسجيل. وهناك الخلايا النصف دائمة والتي يمكن فكها لتنظيف النوافذ. والشكل يبين مكونات هذه الخلية. والرقائق كما ذكرنا من قبل متغيرة السمك فيمكن التحكم في

سمك العينة. ويوجد نوع آخر من الخلايا محكمة ومتغيرة السمك مزودة بنظام لتعديل السمك وتدريب لقراءة قيمة السمك. يساعد التدريج على التحكم وضبط السمك بدقة.



شكل (39): رسم تخطيطي لخلية السوائل.

أهم عنصر في اختيار الخلية المناسبة هو مادة النوافذ ومن أهم خصائص مادة النوافذ أن تكون منفذة للأشعة الساقطة عليها. والجدول المرفق يوضح أهم المواد المستخدمة وخصائصها.

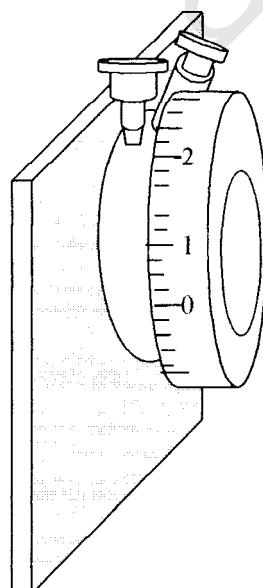
الخواص	معامل الانكسار	منطقة القياس $\text{cm}^{-1}$	مادة النوافذ
ينوب في الماء، قليل الذوبان في الكحول، رخيص الثمن، مقاومة متعددة للصدامات الميكانيكية والحرارية. سهل الصقل.	1.52	$4000\text{cm}^{-1} - 600\text{cm}^{-1}$	كلوريد الصوديوم $\text{NaCl}$
ينوب في الماء والكحول وقليل الذوبان في الأكسيد والقاعدة. تمتصل الماء. مقاومته للصدامات جيدة.	1.53	$4000\text{cm}^{-1} - 400\text{cm}^{-1}$	بروميد البوتاسيوم $\text{KBr}$
لا يذوب في الماء، يقاوم الأحماض والقاعدة لا يتعفن، مفيد في حالة الضغوط المرتفعة.	1.4	$4000\text{cm}^{-1} - 1100\text{cm}^{-1}$	فلوريد الكالسيوم $\text{Ca F}_2$
لا يذوب في الماء وينوب في $\text{NH}_4 \text{Cl}$ ، لا يتعرّض، حساس للصدامات الميكانيكية والحرارية.	1.45	$4000\text{cm}^{-1} - 800\text{cm}^{-1}$	فلوريد الباريوم $\text{Ba F}_2$
له خواص مشابهة $\text{NaCl}$ ولكنه أقل ذوبان في الماء ويمتص الماء.	1.5	$4000\text{cm}^{-1} - 400\text{cm}^{-1}$	كلوريد البوتاسيوم $\text{KCl}$
ينوب في الماء والأحماض ويمتص الماء.	1.7	$4000\text{cm}^{-1} - 250\text{cm}^{-1}$	بروميد السيريزيوم $\text{Cs Br}$
ينوب في الماء والكحولات ويمتص الماء.	1.7	$4000\text{cm}^{-1} - 200\text{cm}^{-1}$	أيوبيدي السيريزيوم $\text{CsI}$

إذا كان إمتصاص المادة المراد تسجيل طيفها، سواء كانت سائلة أو صلبة، قوياً وصعب تسجيله وكان من السهل إذابة المادة في مذيب عضوي، يفضل تسجيل طيف محاليل هذه المواد في المذيبات. و تستخدم نفس الخلايا التي تستخدم في حالة السوائل ولكن يجب وضع خلية مملوئة بالمذيب في المسار الآخر للضوء لطرح إمتصاص المذيب من إمتصاص المحلول لحصل على إمتصاص المادة فقط.

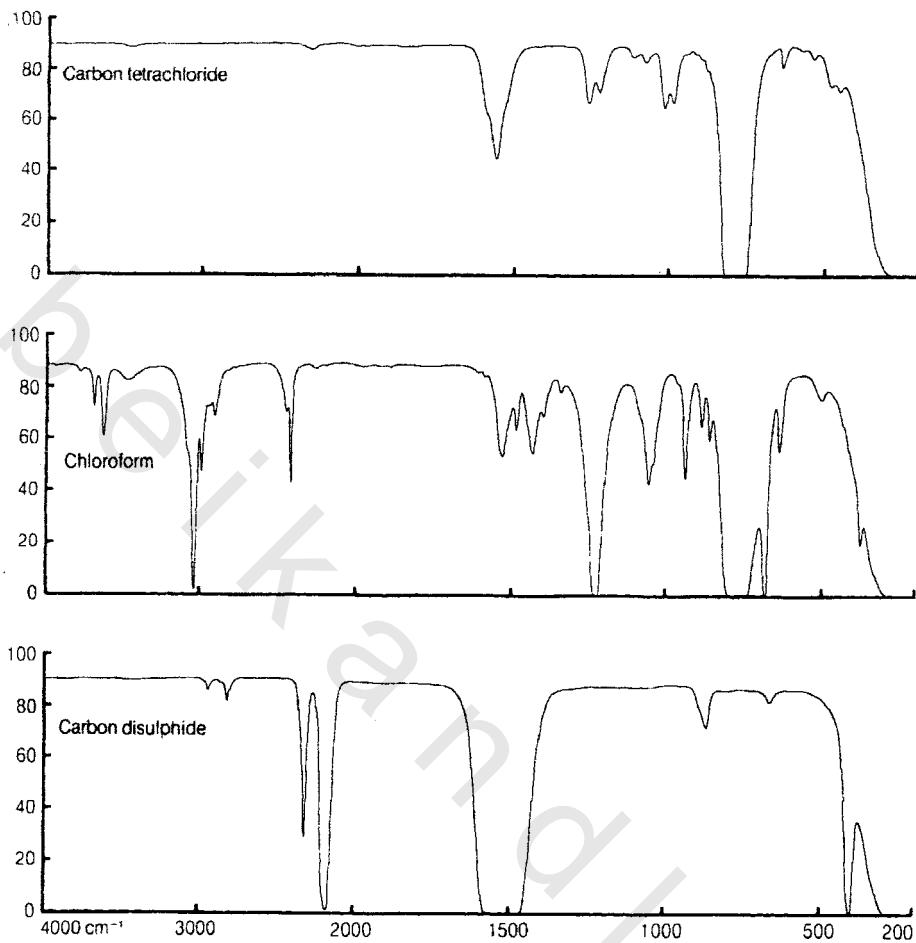
ولابد أن تتوافر الخواص التالية للمذيب المناسب:

- 1 لا يكون للمذيب إمتصاص قوى في منطقة القياس.
- 2 لا يتفاعل مع المذاب.

ومن أهم المذيبات المستخدمة رابع كلوريد الكربون، الكلوروفورم و ثاني كبريتيد الكربون. لا يوجد مذيب واحد يغطي منطقة طيف الأشعة تحت الحمراء بأكملها ولكن يمكن استخدام أكثر من مذيب حسب المنطقة التي لا يمتص فيها هذا المذيب وشكل (40) يوضح رسم تخطيطي ل الخلية متغيرة السمك. كما يبين شكل (41) أطيف بعض المذيبات الشائعة الاستخدام.



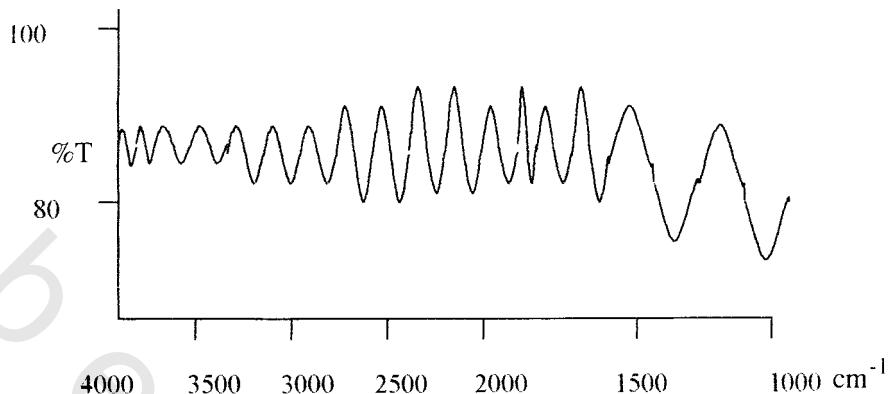
شكل (40) : رسم تخطيطي للخلية متغيرة السمك



شكل (41): أطيف بعض المذيبات.

### تعيین و معايرة سمک الخلیة

من المفيد أن نعرف بدقة سمک الخلیة التي تحتوى السوائل والمحاليل وخصوصاً في حالة القیاسات الكمية. يمكن أن يتم ذلك بطريقه حساب عدد حلقات التداخل interference fringes كما يلي: توضع الخلیة فارغة في مسار الضوء في المطیاف ويتم تسجيل منطقة من الأطوال الموجية. سیظہر نموج تداخل مثل الموضح في الشکل (42) و تتغير سعة الموجة من 2% إلى 15% حسب حالة التوازن.



شكل (42): نموذج التداخل في الخلية.

عندما تسقط الأشعة عمودياً على سطح الخلية شكل (43) فإن معظمها ينفذ في خط مستقيم مثل A وبعض منها يعاني إنعكاساً مزدوجاً داخل الخلية مثل B الذي سوف يقطع مسافة  $2l$  زائدة عن A. إذا كان فرق المسار  $2l$  يساوى عدداً صحيحاً من الأطوال الموجية أي  $2l = n\lambda_1$  فإن الشعاعين A, B يكونان في طور واحد وتكون شدة الشعاعين قيمة عظمى  $B +$  مثل النقطتين a,c كما في الشكل (43) بينما تكون شدتهما قيمة صغيرة مثل النقط d عندما يكون فرق المسار

$$2l = (n + \frac{1}{2})\lambda_2$$

فإذا كان  $\lambda_1$  هو طول الموجة عند القيمة العظمى (a) و  $\lambda_2$  طول الموجة عند القيمة الصغرى التي تليها مباشرة في شكل (43) أي عندما تكون

$$2l = n\lambda_1, \quad 2l = (n + \frac{1}{2})\lambda_2 \quad (2.13)$$

فإذا عوضنا عن قيمة n نجد أن :

$$2l = \lambda_2 \left[ \frac{2l}{\lambda} + \frac{1}{2} \right] \quad (2.14)$$

وبدلالة التردد

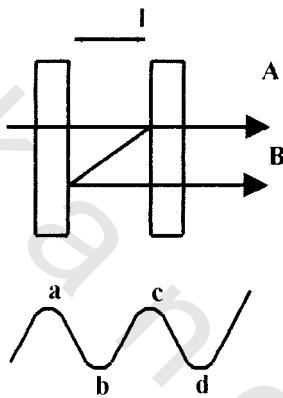
$$v'_1 = \frac{1}{\lambda_1} \text{ cm}^{-1}, \quad v'_2 = \frac{1}{\lambda_2} \text{ cm}^{-1}$$

$$\therefore 2 \frac{1}{l} v_2' = 2 \frac{1}{l} v_1' + \frac{1}{2} \quad (2.15)$$

$$4 \frac{1}{l} v_2' = 4 \frac{1}{l} v_1' + 1 \quad \text{أو}$$

وهذا يعطى

$$l = \frac{1}{4(v_2' - v_1')} \text{ cm} \quad (2.16)$$



شكل (43) : مسار الأشعة داخل الخلية الفارغة

لقياس  $l$  نحدد قيمة العدد الموجي عند القيمة العظمى والعدد الموجي عند القيمة الصغرى التي تليها مباشرة ولكن من الناحية العملية لابد أن نقىس عدد كامل من الهدب وليكن العدد الموجي  $v_1'$  عند أول قيمة عظمى و  $v_2'$  عند القيمة العظمى لعدد كامل من الهدب فيصبح السmek

$$l = \frac{N}{2(v_2' - v_1')}$$

فمثلاً إذا كانت

$$v_1' = 500 \text{ cm}^{-1}, v_2' = 1980 \text{ cm}^{-1}, N = 30$$

$$I = \frac{0.5 \text{ N}}{(v_2' - v_1')} \text{ mm} = \frac{5 \times 30}{(1980 - 500)} = 0.1014 \text{ cm}$$

مثال: إذا كان عدد القيم العظمى بين التردددين  $3780 - 1180 \text{ cm}^{-1}$  يساوى 13 إحسب سماكة الخلية.

$$\begin{aligned} I &= \frac{N}{2(v_2' - v_1')} = \frac{5 \times 13}{3780 - 1180} \\ &= 2.5 \times 10^{-3} \text{ cm} \end{aligned}$$

الحل:

### العينات الصلبة Solid Samples

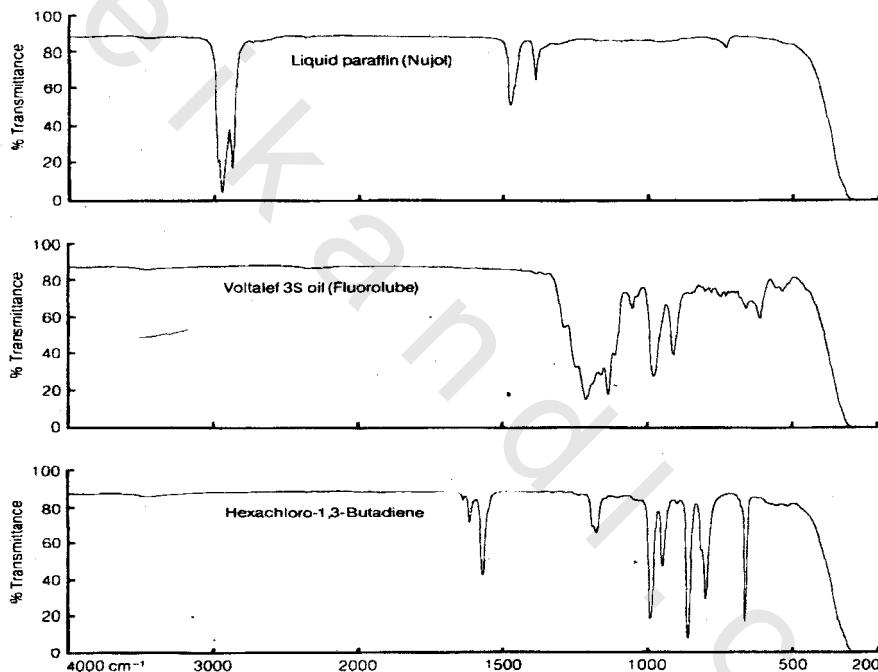
أهم عامل يجب أخذة في الاعتبار للحصول على أفضل طيف للمادة هو حجم الحبيبات. من الوجهة النظرية يتحتم أن يكون حجم الحبيبات أقل من طول الموجة الساقطة عليها لتفتيل تشتت وإنكسار الأشعة. لذا يجب أن لا يزيد حجم الحبيبات عن 2 ميكرون للعينات التي تمقس في المنطقة من  $5000 - 200 \text{ cm}^{-1}$ . للحصول على الأحجام المناسبة للحبيبات يلزم طحن العينات مما ينشأ عنه رفع درجة حرارتها أو تغيير شكلها البلوري. يمكن التغلب على مساوى الطحن إما بتبريد العينة أثناء الطحن أو الطحن لفترات دورية قصيرة.

أما العامل الثاني الذي يجب أخذة في الاعتبار للحصول على طيف جيد هو ضرورة تقارب معامل إنكسار المادة والوسط الموزعة فيه المادة. وهذا التقارب يقلل من تشتت أو إنكسار الأشعة ولا يتسبب في إزاحة أو تشويه أشرطة الإمتصاص.

### طريقة المعلق Mull

أبسط طريقة لتحضير العينات الصلبة التي لا تذوب في مذيب مناسب هي طريقة توزيع حبيبات العينة في سائل شفاف خليط القوام مثل زيت السبرافين أو Nujol. في هذه الطريقة تطحن العينة جيدا إلى مسحوق ناعم، يقلب جزء من المسحوق جيدا في عدة قطرات من السائل اللزج ثم يضغط المطعق بين قرصين من بروميد البوتاسيوم أو كلوريد الصوديوم أو

أيوديد السليزيوم فيتكون فيلم رقيق للمخلوط بين القرصين. في هذه الطريقة يجب أن يكون حجم الحبيبات صغيراً جداً لتلافي التشتت والإنتكسار و هذا يفقد المادة أحد خصائصها التركيبية حيث تفقد الخاصية البلورية. ومن عيوب هذه الطريقة كذلك أنه لا يمكن إجراء دراسات كمية على العينات حيث لا يمكن التحكم في سمكتها أو تجانتها وأيضاً تركيزها : علمًا بأن هذا السائل شفاف في منطقة الأشعة تحت الحمراء ولا يتفاعل مع المواد. بوضع في المسار الآخر للضوء عينة من هذا السائل لطرح الطيف الخاص به من طيف العينة. شكل (44) يبين طيف بعض المواد التي تستخدم Mull.



شكل (44): طيف Nujol وبعض مواد Mull.

### Melting Method

### طريقة الصهر

يمكن صهر كمية صغيرة من المادة ، التي لها نقطة إنصهار منخفضة بين قرصين من بروميد البوتاسيوم ثم تبريد القرصين فت تكون طبقة رقيقة من المادة يمكن قياس طيف إمتصاصها ولكنها طريقة غير كمية.

## Thin Films

## طريقة الأفلام الرقيقة من المحاليل

تداب المادة في مذيب مناسب ثم يصب المحلول على لوح من الزجاج أو بروميد البوتاسيوم و يترك المذيب عند درجة حرارة مناسبة أو تحت تفريغ حتى يتبخّر. يمكن سحب الفيلم بسهولة وقياسه. هذه الطريقة كمية ودقيقة. يجب أن يتوافر في المذيب الخصائص التالية:

1- قدرته على إذابة المادة تماماً.

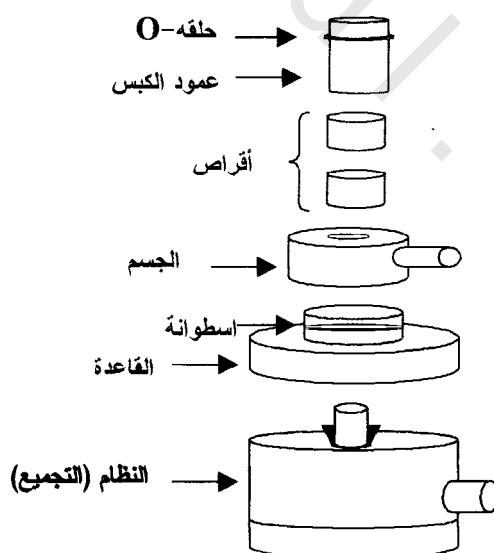
2- له درجة غليان منخفضة و يتطاير بسهولة.

3- لا يتفاعل مع المادة.

## KBr Disc Method

## طريقة أقراص بروميد البوتاسيوم

تعد العينة أولاً على هيئة مسحوق ناعم. يضاف من 1-3 مليجرامات من المادة على حوالي 200 مليجرام من آي من بروميد البوتاسيوم أو أيوديد السيرزيوم ويقلب المخلوط جيداً للحصول على خليط متجانس. يوضع الخليط في قالب خاص شكل (45) ثم يضغط على العينة أثناء التفريغ لسحب بخار الماء للحصول على قرص شفاف متماسك.



شكل(45): الأجزاء المختلفة لقالب أقراص بروميد البوتاسيوم.

تتميز هذه الطريقة ب Maioli:

- ١ - يمكن حسلب تركيز العينة وسمك القرص مما يساعد على إجراء دراسة كمية لطيف المادة.
- ب- يمكن توزيع حبيبات المادة توزيعاً متجانساً في الوسط كما أن حجم الحبيبات لا يلزم أن يكون صغيراً إلى حد يفقد المادة خواصها البلورية.
- ج- يمكن حفظ القرص لفترة طويلة لإعادة القياس عليه مرة أخرى إذا لزم الأمر.

ويجب أخذ الاحتياطات لكي لا يمتص القرص بخار الماء من الجو فتظهر خطوط الماء في الطيف كما أن إمتصاص الماء يقلل من شفافية القرص وهذا يؤثر على شكل أشرطة إمتصاص

مجموعات  $\text{NH}_3, \text{OH}$ .

### Micro Samples

### العينات المجهرية

طيف الأشعة تحت الحمراء أداة ممتازة في تمييز المواد غير المعروفة و تتتفوق على غيرها من الطرق التحليلية الأخرى في كونها لا تحتاج إلا لميكرو جرامات قليلة من المادة. ولكن لا يمكن استخدام الطرق المعتادة لقياس طيف الكمييات الصغيرة جداً. وتوجد قطع إضافية خاصة لتحضير هذه الكميات سواء كانت صلبة أو سائلة في حدود الميكروجرامات أو الميكرومليمترات. يتم ذلك بتكتيف شعاع الضوء الساقط على العينة بحيث يمر بالعينة أكبر قدر ممكن من الشعاع. وتوجد خلايا صغيرة جداً يصل حجمها إلى 4 ميكرو مليمترات وسمكها 1mm. وتوجد أنواع متعددة من الخلايا. ومثال على ذلك خلية الألماس للعينات الصلبة وتتكون من قطعتين من الألماس تضغطان بينهما العينة للسمك المناسب لقياس ولزيادة مساحة السطح. ويمكن استخدام الخلية المتعددة الانعكاسات الداخلية وهذه الطريقة تمكن من الحصول على أطيف قوية الإمتصاص.

توجد أنواع من الخلايا التي يمكن بواسطتها قياس طيف العينات عند درجات حرارة مختلفة من  $180^{\circ}\text{C}$  -  $250^{\circ}\text{C}$  بدقة  $0.1^{\circ}\text{C}$ . وهذه الخلايا مزودة بنظام تسخين كهربائي للحرارة فوق درجة حرارة الغرفة و بالنитروجين السائل و التسخين لدرجات أقل من درجة حرارة الغرفة ويمكن بواسطه هذه الخلايا دراسة انتقال المادة من حالة إلى أخرى و ميكانيكية التفاعل. كما توجد خلايا حرارية للقياس في حالة الإلعاكس الكلى الموهن وكذلك العينات المجهرية.