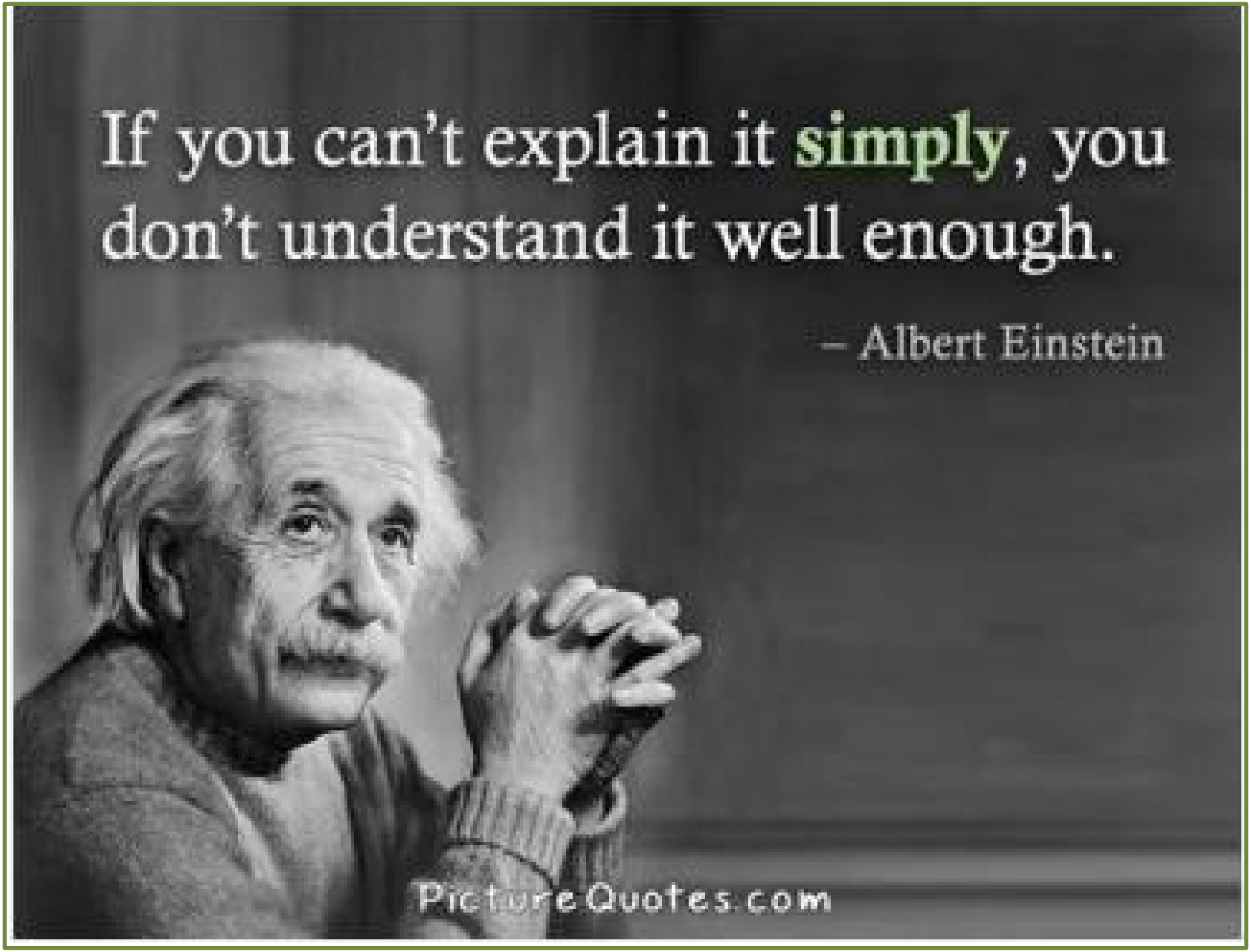
حاويات النموذج Sample Containers)
)
(الخلايا (Cells
و المكاشيف : - Detectors

أ.د .كامل السوداني

2020 - 2021


If you can't explain it simply, you don't understand it well enough.
– Albert Einstein
PictureQuotes.com

حاويات (خلايا) النموذج Sample Containers

أوعية توضع فيها النماذج (دائماً سائلة) أو المذيب (الوسط Blank) : - يجب أن تكون شفافة وتسمح بنفوذ الأشعة في المنطقة الطيفية المطلوبة من الدراسة والتي سبق ان تم التطرق لها في جدول حدود النفاذية اعلاة .

جدول يبين حدود النفاذية (التقريبية) لبعض المواد البصرية

Material	λ µm From --- To	Regoin of Absorption	Notes
Glass	0.4 -2	Visible	Fint Glass يبدي تقزح ممتازفى UV - Visible
Silica and Quartz	0.2 -3.3	UV	A crystalline from silica SiO_2
NaCl	0.3 -15		
LiF	0.2 -5		
CaF_2	0.2 -12		Vaccum UV
AgCl	0.4 -25	IR	
KBr	0.3 -30		
TiBr – TiI (KRS – 5)	1.0 -30		شفافة غير ذائبة بالماء,سامة,عالية العكس.
CsBr	0.3 – 50		سريع التأثر بالماء , غالية الثمن بالمقارنة معNaCl,KBr
CsI	0.3 -70		

كذلك ذات حجوم مختلفة تعتمد على حساسية النموذج ودقة الجهاز : -

المنطقة	مادة الحلية	حجم الخلية (Cm)
UV	Quartz (200 – 350)	0.1 -1.0
Visible	Glass - plastic – Quartz 350 -2000	0.1 - 1.0
IR (near)	Salt Crystals (800 – 1100 nm 1100 - 3000 nm	0.1 – 2.0
	Gases samples	Few cm to few meter

يفضل شكل الخلايا متوازي اضلاع (بالغالب) لكي تكون حزمة الأشعة الساقطة عمودياً تكون على وجة الخلية لتقليل الخسارة في الأشعة الناتجة من اللأنعكاس والأنكسار

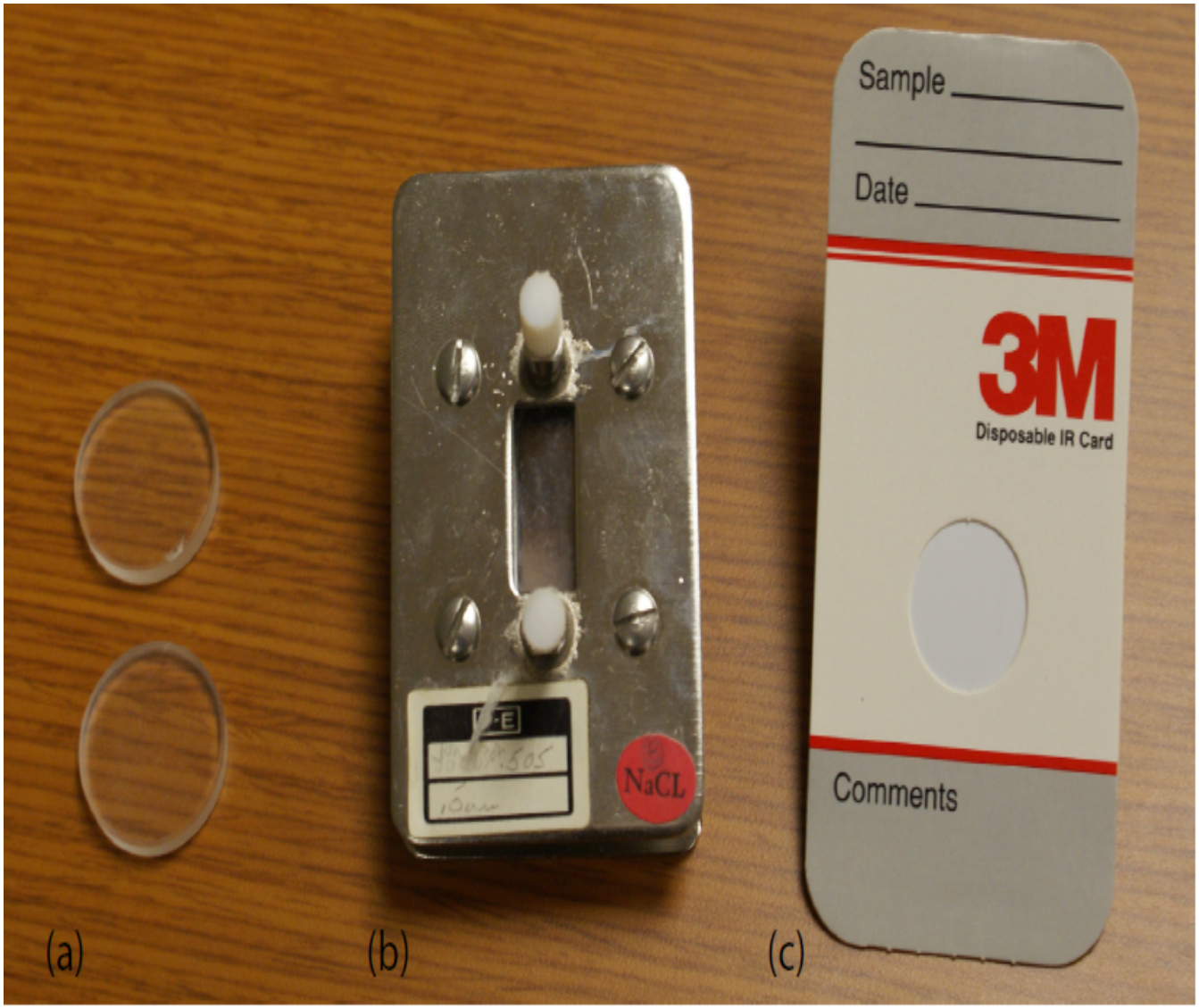


Figure 10.32 Three examples of IR sample cells: (a) NaCl salts plates; (b) fixed pathlength (0.5 mm) sample cell with NaCl windows; (c) disposable card with a polyethylene window that is IR transparent with the exception of strong absorption bands at 2918 cm^{-1} and 2849 cm^{-1}.

Proper Use of Cells ألأستخدام الأمثل للخلايا

أنة من الضروري جداً الأعتناء عند التعامل مع حاويات العينةعند اجراء القياسات الطيفية لغرض الحصول على افضل النتائج يمكن أتباع الأتي : -

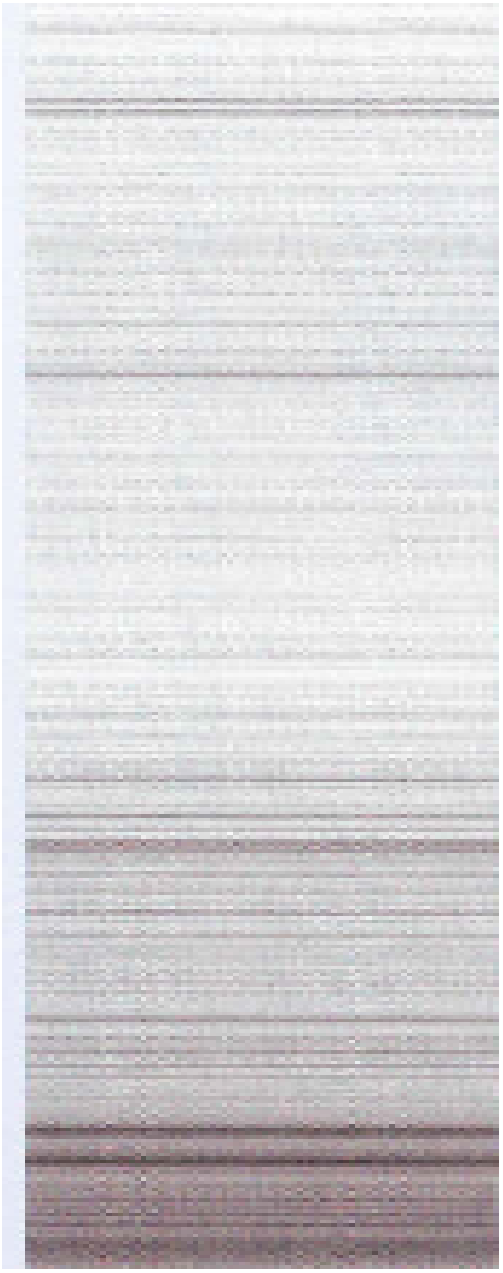
- فحص نظافة الخلية (سطح الممر البصري) لخلايا العينة و المذيب (Blank) ويجب ان تمسح الخلية للتنظيف بأنسجة خاصة , لتجنب أي خدش للاسطح البصرية .
- تجنب ملامسة السطح البصري بالأصابع او أن ينسكب المذيب او محلول العينة على السطح البصري للخلية
- عدم مسح السطح البصري ما بين قياس العينة و مجلول المرجع .
- يجب وضع وجة الخلية خلال القياسات بنفس الأتجاة دائماً بأتجاة المصدر والمكشاف .
- يجب أغلاق الخلية ووضعها بالمكان المخصص لها بشكل صحيح ويمكن تكرار ذلك بصورة دقيقة كل مرة .
- عند أستخدام خليتين , واحدة للعينة وأخرى للمذيب , يجب أن يعلم كل منهما ولا يتم ستبدالهما خلال العمل .

المكاشيف : - Detectors

ما هو أول مكشاف ؟ وما هو تقيمك له ؟

العين البشرية لملاحظة الأطياف

- دقة قليلة (Less Accuracy)
- اقل حساسية (Less Sensitivity)
- تستخدم في المنطقة المرئية فقط .



بعد ذلك تم أستخدام :-

الفلم الفوتوغرافية Photographic Film

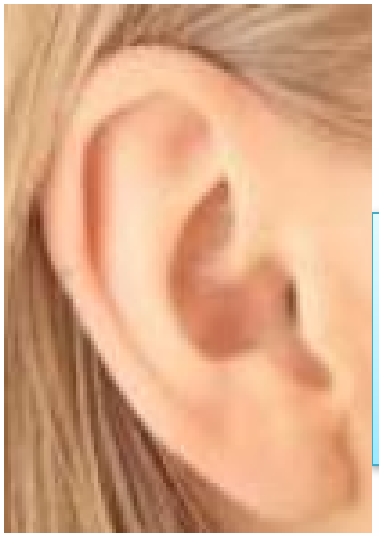
هي مثل الصورة السالبة (Negative) وتقارن مع افلام فوتوغرافية قياسية (لتراكيز معلومة) . حيث شدة اللون تعبر عن التراكيز (كيف ؟) لكنها : -

- بطيئة
- تحتاج الى أفلام قياسية

الأجهزة الحديثة محول أو ناقل طاقة

Transducer

هو جهاز يستخدم لتحويل الخاصية الفيزيائية أوالكيميائية
, مثل
pH أو شدة الفوتون الى أشارة كهربائيه من السهولة قياسية كتيار أو فولتية.



أذا كانت الشبكية في عينك ، وطبلة الاذن في اذنك
هي محول طاقة
فأن دماغك هو معالج ألاشارة

ما هي المتطلبات التي يجب أن تتوفر في المكشاف الجيد

- ألأشارة الناتجة (S) منة تتناسب طردياً مع الطاقة الأشعاعية المصطدمة بة (P).

حيث : -

$$S = KP + D$$

K = حساسية المكشاف (Detector Sensitivity)

D = التيار المعتم (Dark Current) وهو عبارة عن أستجابة ثابتة صغيرة حتى في حالة جميع الأشعة الكهرومغناطيسية من المصدر الى المكشاف

بكلام أخر : - هي عبارة عن الأشارة الخلفية (Background) حيث تظهر أشارة في المكشاف الضوئي رغم عدم وجوداشعة من المصدر. لذا تزود الأجهزة الاجهزة التي تعاني مكاشيفها من هذة المشكلة بدائرة كهربائية للتوازن وجعل قيمة (D) تساوي صفرلذا تصبح المعادلة :

$$S = KP$$

- أن يكون ذو حساسية عالية من أجل الكشف عن مستويات واطئة للقدرة الأشعاعية . لأننا نتعامل مع تراكيز عالية (نحصل على دقة عالية) و كذلك يجب أن تتحسس الأشارة الضعيفة .
- أن تكون استجابتة على مدى واسع من الأطوال الموجية (أي كافة مناطق الدراسة).
- ثباتية عالية وزمن أستجابتة سريع.
- أشارتة الكهربائية يمكن تضخيمها.
- لة مستوى ضوضاء (Noise Level) واطئ نسبياً (تحدث هذة اضوضاء بسبب التيار المعتم
أو نتيجة التأثيرات الكهربائية المجاورة للمكشاف .

أنواع المكاشيف (Types of Detectors).

1 – Photoelectric Detector الكاشف الكهروضوئي : وهي نوعان : -

(سبق وان تكلمنا عن الظاهرة الكهروضوئية)

أن امتصاص الفوتونات تولد الأكترونات (طاقة كهربائية) تتناسب مع القدرة الأشعاعية للفوتونات الممتصة

النوع الأول :- المباشر: - الفوتون يصطدم بسطح المكشاف و يولد تيار كهربائي .

النوع الثاني : - غير مباشر : - عندما يكون المكشاف من المواد أشباة الموصلات يتسبب امتصاص الفوتونات في أزاحة الأكترونات ضمن الحزم غير موصلة الى حزم موصلة كما في مكشاف Photodiode array detector.

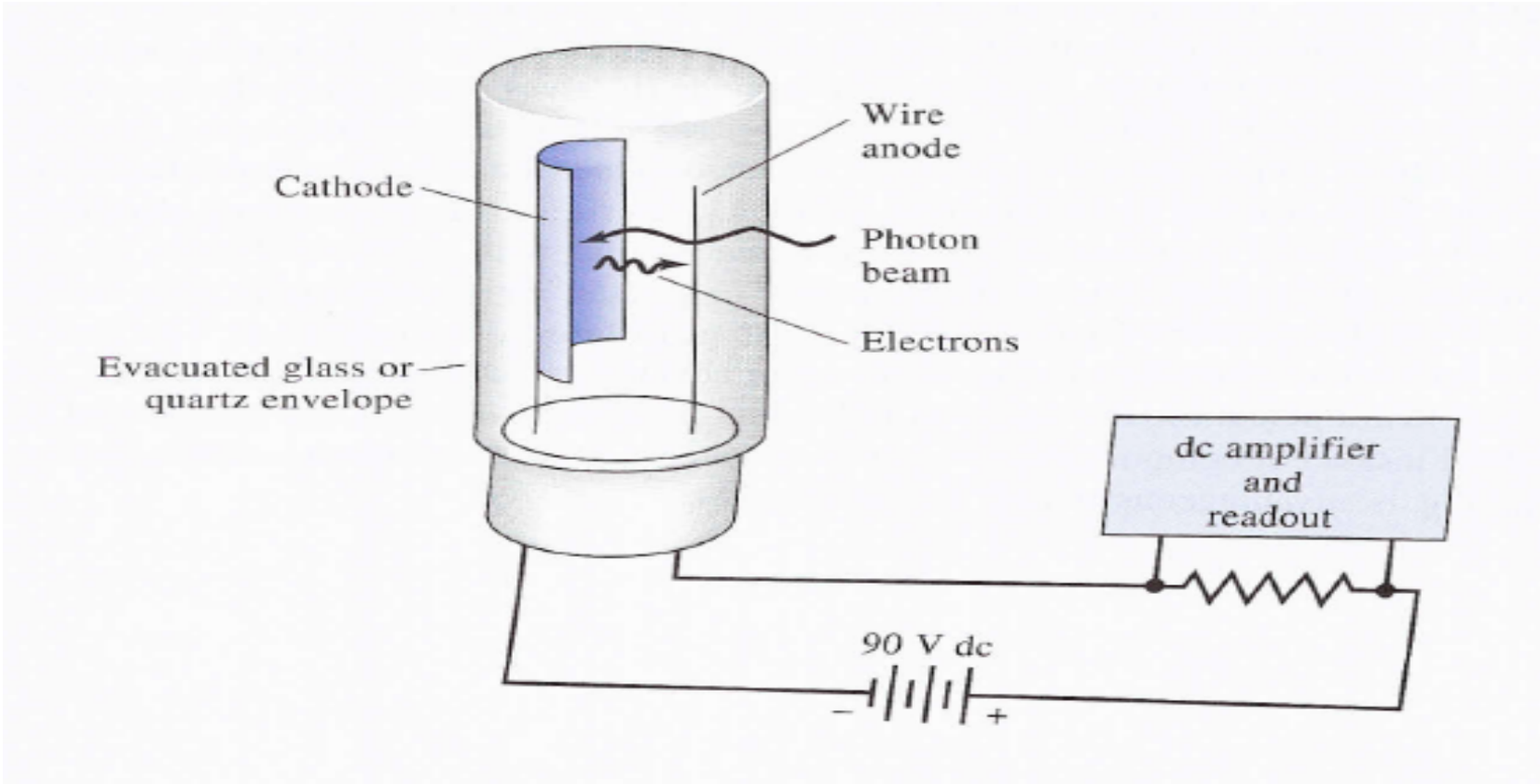
2 – Thermal Detector (المكشاف الحراري) :-

عندما تكون طاقة الفوتونات قليلة و غير كافية لتحرير الأكترونات لتوليد تيار كهربائي يمكن قياسة بالمكشاف الكهروضوئي (مثلاً اشعة IR , التي أمتصاصها يؤدي اى ارتفاع في درجة الحرارة)

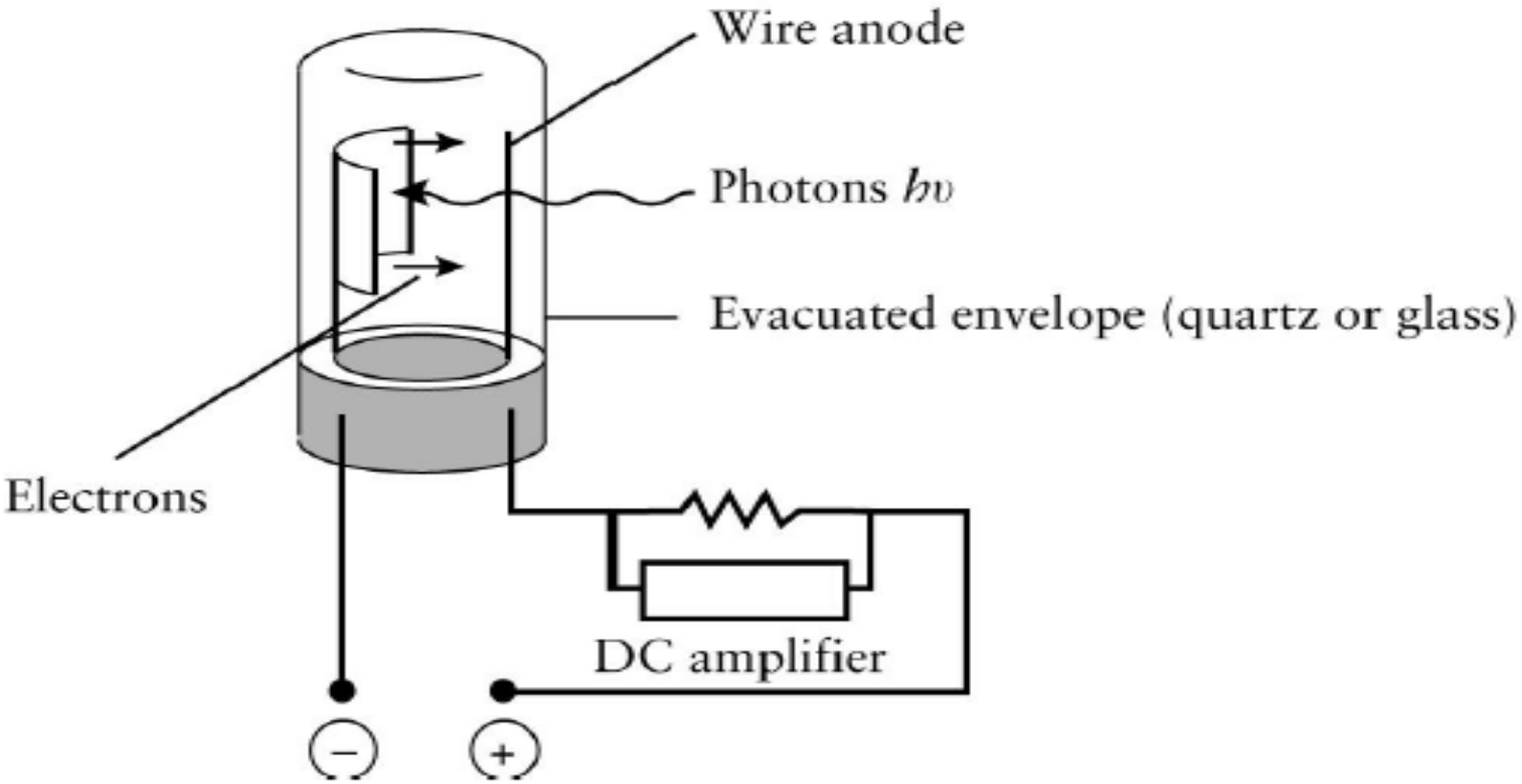
لذا تستخدم مكاشيف تتحسس هذة الزيادة في درجة الحرارة مثل Thermocouple Detector .

Photoelectric Detector المكشاف الكهروضوئي

1 - الانبوب الضوئي أو الخلية الضوئية :- Phototube (Photocell)

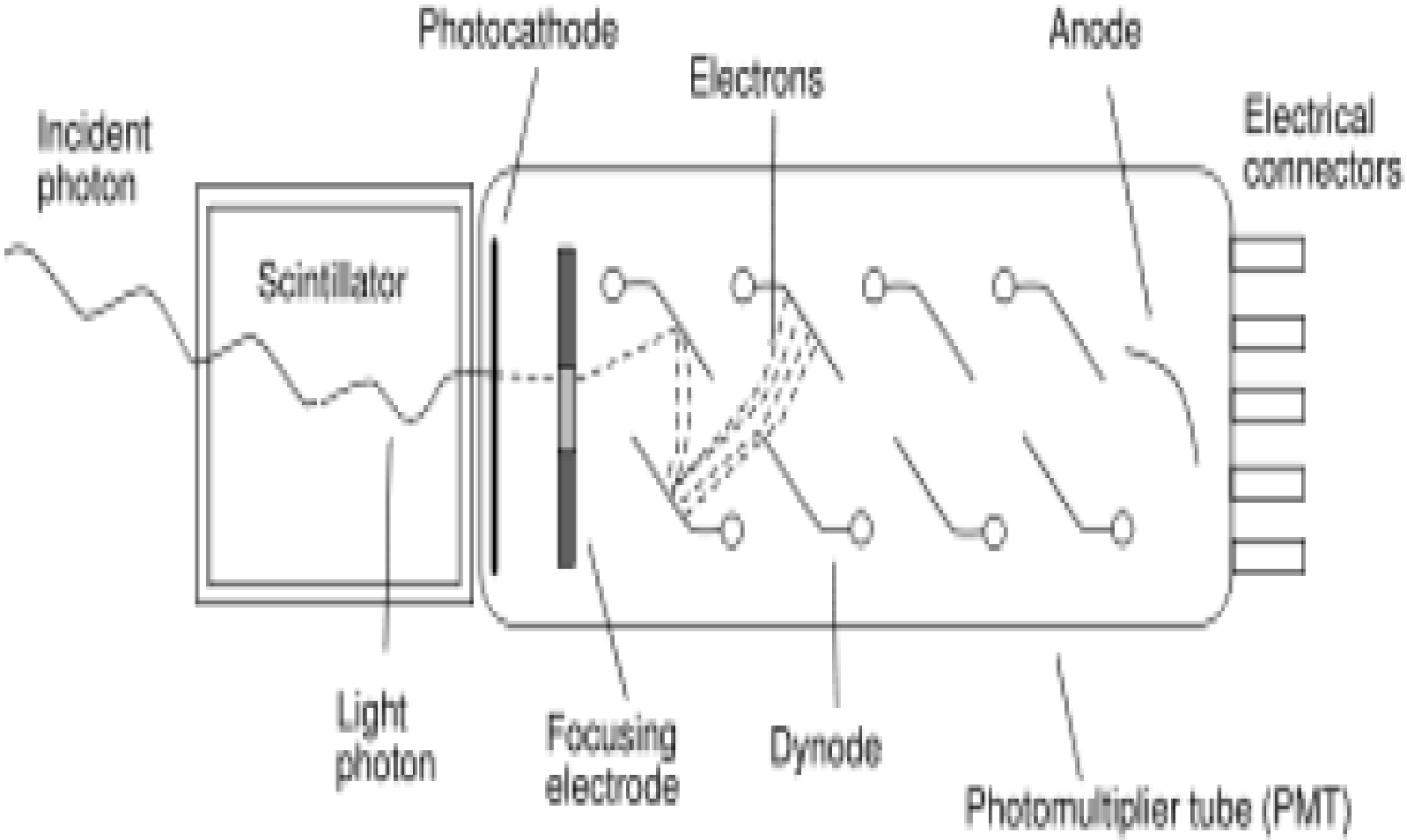


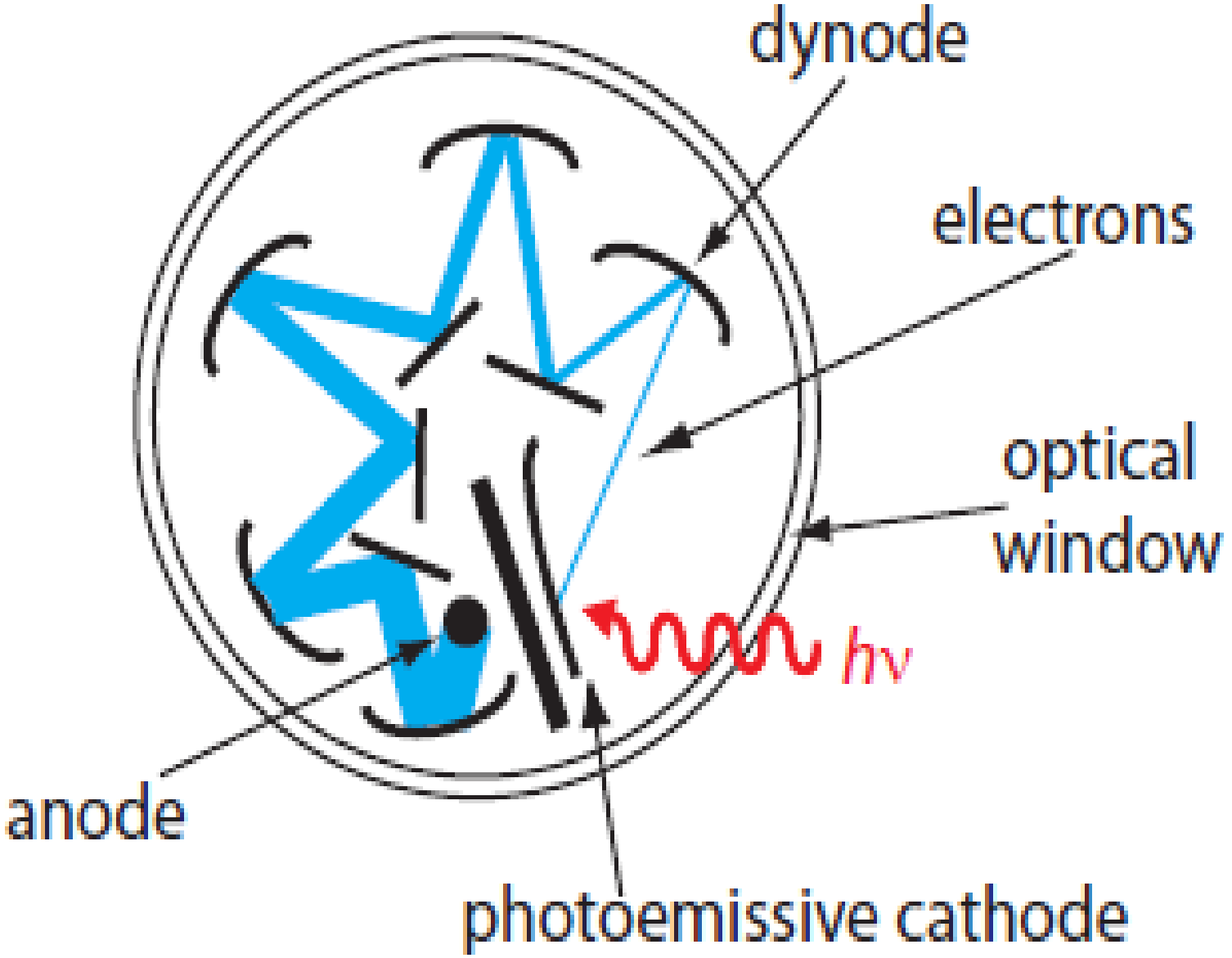
Phototube الخلية الضوئية

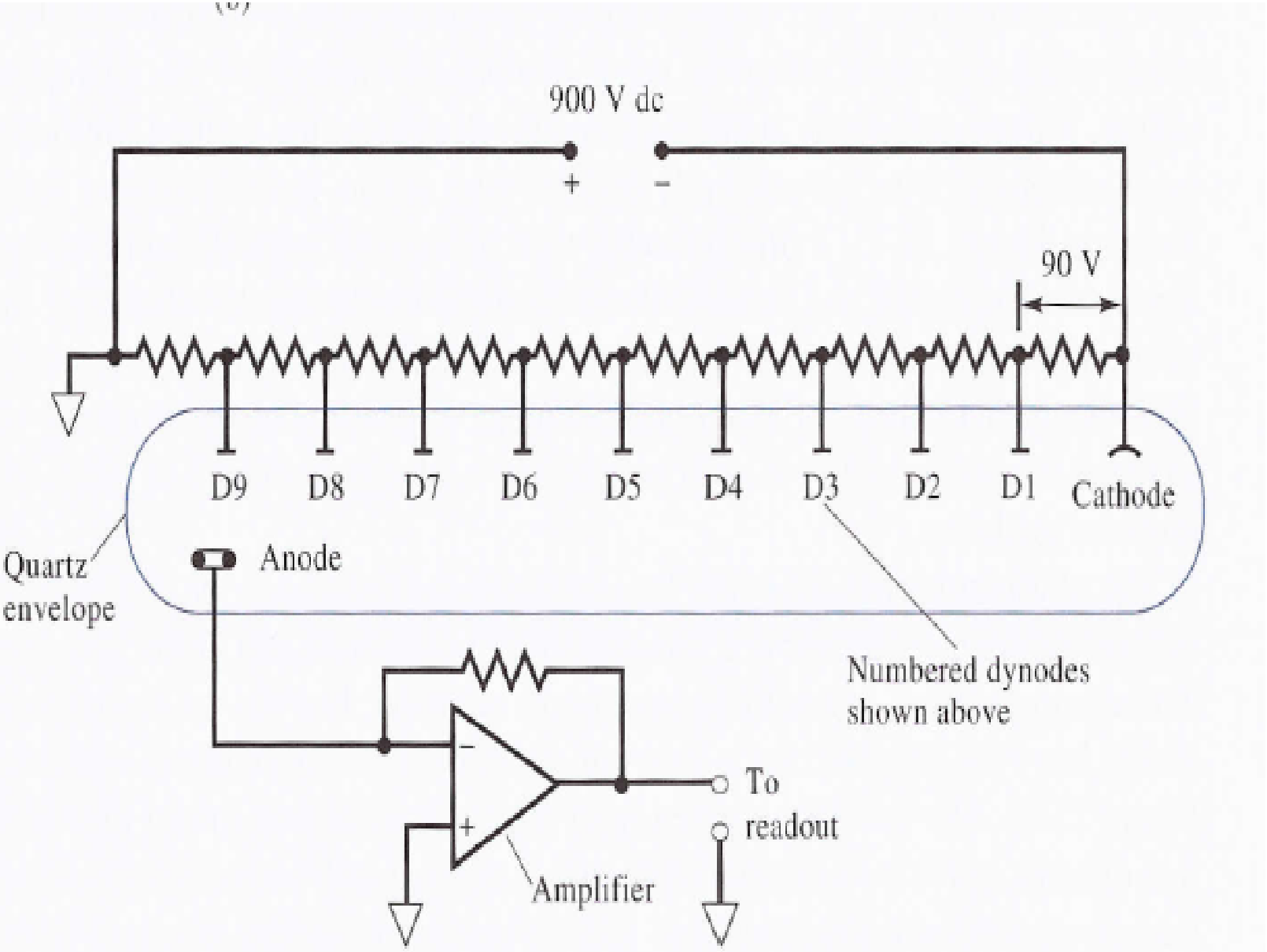


- يتم طلاء الكاثود بواجد أو أكثر من ألأكاسيد القلوية أو القلوية الترابية واوكسيد او خليط يحتوي على شبة موصلة كالطبقات الرقيقة الشائعة Na_2KS , K_2CsSb ,CsSb.....etc
- التيار المتولد قليل جداً حوالي 10^{-11} A لذا يتطلب تضخيمة وضع مقاومة وفرق جهد (Out Put) عبر هذة المقاومة (iR) الى دائرة التضخيم (Amplifier) ويستعمل مردودة ((Out Put) المضخمة لتشغيل المسجل .
- يصاحب عمل هذا المكشاف (Dark Current) هو نتيجة للأبعاث الحراري للأكترونات من سطح الكاثود ويزداد مقدارة بزيادة سطح الكاثود وأرتفاع درجة الحرارة .

2 - الأنبوب الضوئي المضاعف Photomultiplier(PMT


Photocathode
Anode
Electrons
Incident photon
Electrical connectors
Scintillator
Light photon
Focusing electrode
Dynode
Photomultiplier tube (PMT)


dynode
electrons
optical
window
hν
anode
photoemissive cathode


900 V dc
+
−
90 V
D9
D8
D7
D6
D5
D4
D3
D2
D1
Cathode
Quartz
envelope
Anode
Numbered dynodes
shown above
To
readout
Amplifier

تستند على نفس الميكانكيةالتي تم شرحها اعلاة للخلية الضوئية (الأنبوب الضوئي) لكن هنا يتم مضاغفة التيار الناتج من خلال الأستفادة من ظاهرة الأنبعاث الضوئي المتلاحق (الثانوي) حيث يتم تعجيل الأكترون المتحرر من الكاثود بتأثير المجال الكهربائي(V 90) وبالتالي فسوف يكتسب طاقة اكثر. وسيقوم بدورة الأكترون المعجل على تحرير الأكترونات جديدة من ضفيحة قابل على تحريرها عندما تصطدم بة وتستمر العملية هكذا لعدد من مرات وكل ضفيحة من هذة الصفائح الحساسة تسمى (Dynode) وحسب عددها تتم مضاعفة الفوتون الواحد :-

Example : -

12 Dynode ⟶ 17×10^6

Diode Array Detector (Photodiode Array)

- يسجل هذا المكشاف الطيف أنياً لكل من UV الى تحت الحمراء القريبة (1100 -180.)

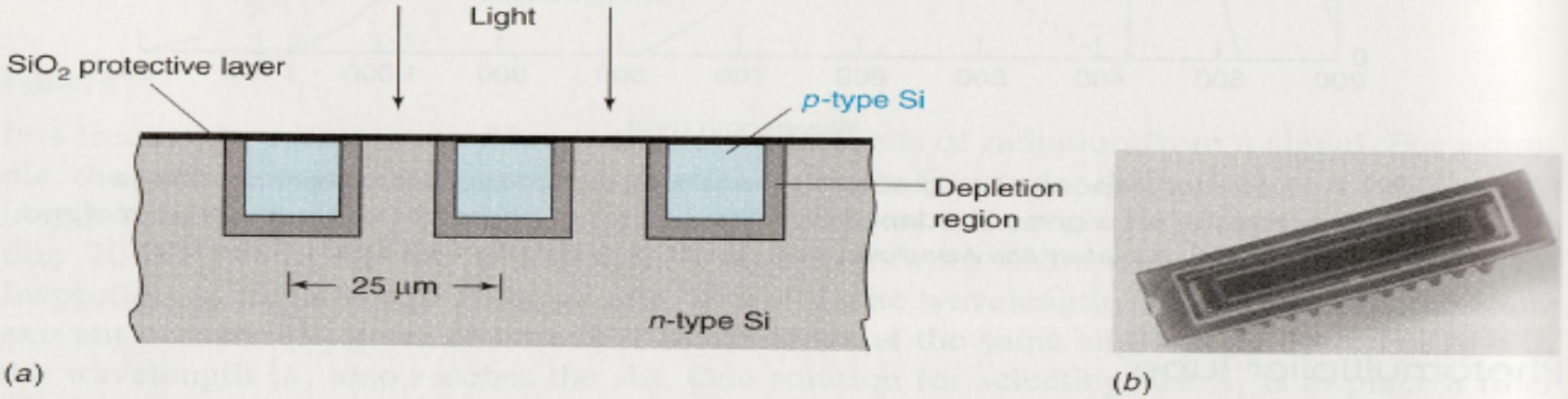
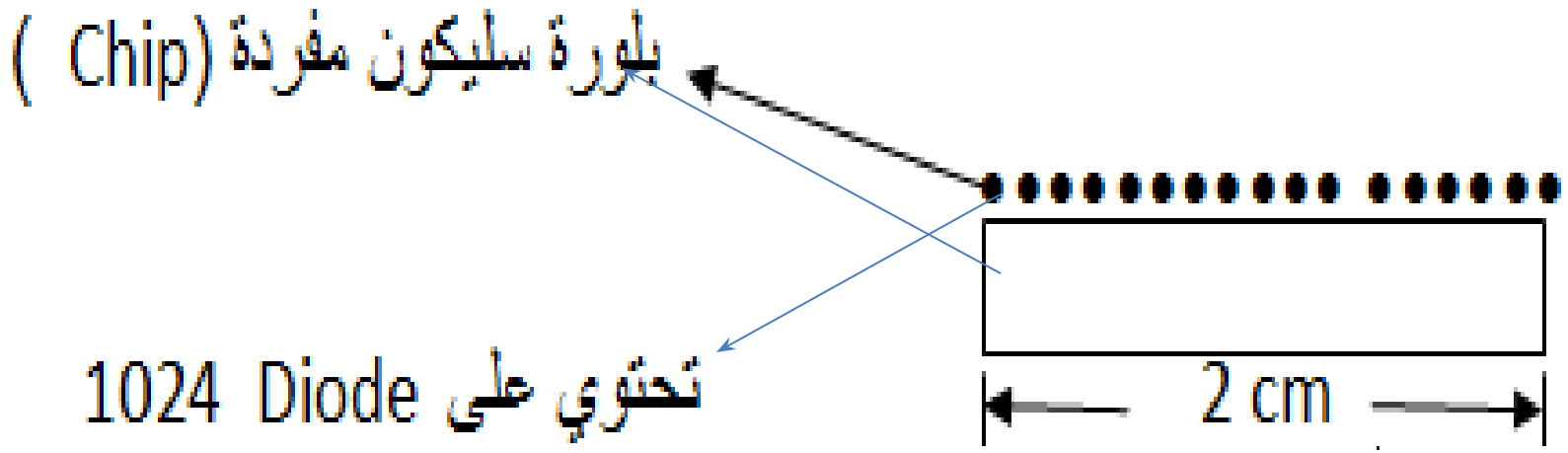


Figure 20-13 (*a*) Schematic cross-sectional view of photodiode array. (*b*) Photograph of array with 1 024 elements, each 25 μm wide and 2.5 mm high. The central black rectangle is the photosensitive area. The entire chip is 5 cm in length. *[Courtesy Oriel Corporation, Stratford, CT.]*

يتكون من :-



- لكل Diode تحتوي على منسعة خزن مشتركة تجمع وتكامل تيار الفوتونات المتولدة من اصطدام الفوتونات بال (photodiode) .
- تتم قراءة تيار الفوتونات من خلال التفريغ الدوري للمنسعات وبفترات زمنية بحدود (5 – 100 ms) لقراءة كل array .

محاسن هذا المكشاف

I. تغطي مدى واسع من الطوال الموجية (180 – 1100 nm) .

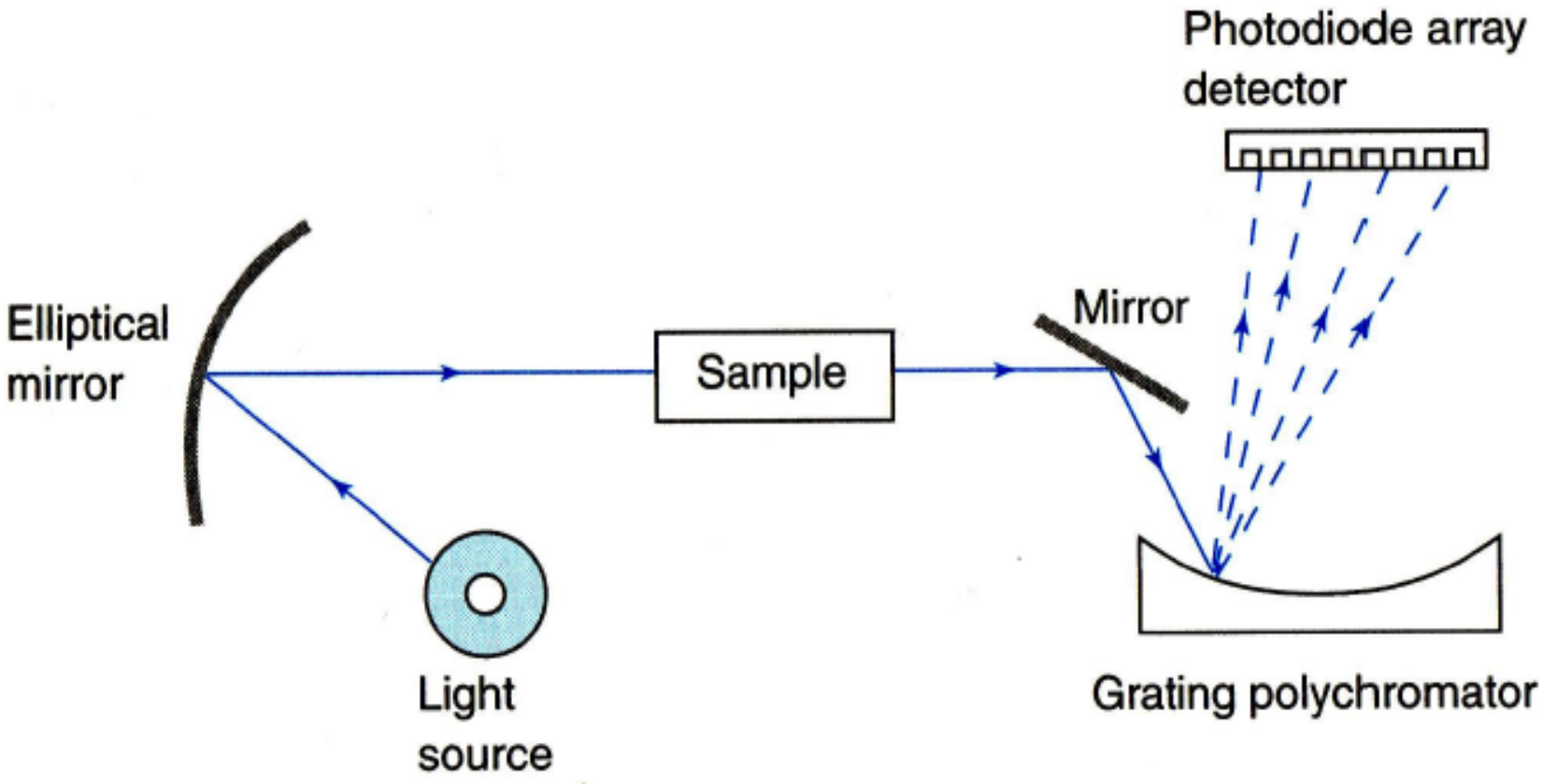
II. كفاءة كم عالية

III. يوفر استخدام حزم خطية من (Photodiodes) أمكانية التقدير الأني للأشعة في أكثر من ٨ .

IV. أكثر حساسية من الأنبوب الضوئي واقل من الأنبوب المضاعف الضوئي.

V. متوفرة تجارياً وباسعار مناسبة .

Multichannel Detector (Multiple Wavelengths Simultaneously)



المكشاف الحراري (Thermal detector)

من الأفضل أن نتكلم عن (IR Detectors)
) والتي من ضمنها المكشاف الحراري

أنواع مكاشيف IR Detectors

1-الماكشيف المستخدمة في UV – Visible كذلك يمكن أستخدامها في منطقة IR ضمن المدى (λ = 0.75 – 1.20 µm).

2- Photo –Conductor Cell أكثر حساسية ضمن المدى 0.75 – 4.5) Near IR µm λ).

يتلخص عملها :-

- عند امتصاص الفوتونات من قبل بلورات شبة موصلة تؤدي الى انتقال الأكترونات في شبة الموصل

من حزم التكافؤالى حزم موصلة ممايؤدي الى خفض المقاومة الكهربائية

- تتبعها زيادة في قيمة التيار الكهربائي عند فرق جهد قليل.
- يمكن متابعة التغيرفي التوصيل بواسطة قنطرة ونستون مثلاً : - خلية كبريتيد الرصاص للتوصيل الضوئي.

المكشاف الحراري (Thermal Detector) : -

- السعة الحراريةللعنصر الممتص يجب أن تكون أقل ما يمكن لأن الطاقة الحرارية قليلة جدا بحدود $10^{-7} - 10^{-9}$ W
- حجم وسمك العنصرالممتص يجب أن تكون اقل ما يمكن لأن العكس يزيد السعة الحرارية وهذا باضبط عكس الفقرة أولى .
- المكشاف يجب أن يحفظ في مكان مفرغ ويحجب بشكل جيد لكي :
  I. لا يدخل غبار
  II. لمنع تحسس الحرارة من اجسام أو مصادر أخرى
- الحزمة الصادرة من المصدر دائماً يتم قطعها لأجل أزالة المصادر الحرارية الأخرى لكي يتم التسخين بأشعة IR المراد تقديرها .

أذا توفرت هذة الشروط كلها سوف يتصرف هذا العنصر كجسم أسود ويتحسس فقط أشعة IR.

المكاشيف الحرارية لل IR middle and Far

بشكل عام تمتاز :-

- تتحسس بمدى واسع من - 2.5) λ 1000 µm)
- أستجابتها بطيئة
- حسساسيتها أقل

أنواعها :-

1- مكشاف المزدوج الحراري (Thermocouple Detector)

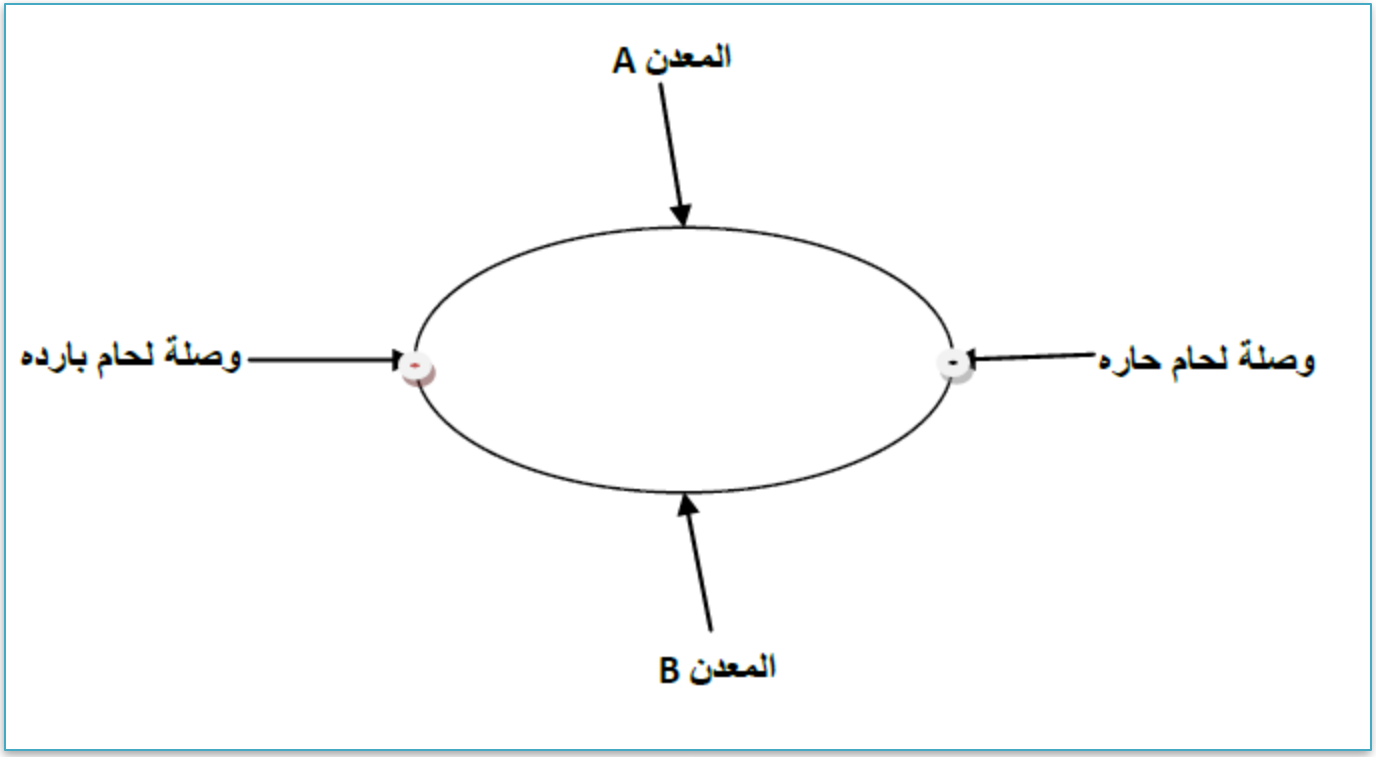
- شائع الأستخدام في أجهزة IR .
- يستند عملة على ظاهرة بليتر (Peltier effect) :

يتولد جهد بين أتصالين لمعدنين مختلفين عندما يكونان في درجتي حرارة مختلفة

الشكل ادناة يوضح المزدوج الحراري : -

يصنع من لحيم سلكين دقيقين(دائماً فلزين) مع بعضهما عند نهايتهما مثل (As , Bi) أو (Pt ,Ag) .

- السلكان (A و B) مصنوعان من معدنين مختلفين بدرجة كبيرة في قوتهما الكهروحرارية (emf) (Thermoelectric Force) . فأذا أصبحت أحدى وصلتي الحام (Welded Junction) أكثر سخونة تسمى الوصلة الحارة (Hot Junction) والأخرى تسمى الوصلة الباردة (Cold Junction) فينشأ فرق جهد كهربائي صغير بين الوصلتين .


المعدن A
وصلة لحام باردة
وصلة لحام حاره
المعدن B

- غالباً مايلحم مع لحام الوصلة الحارة الى صفيحة صغيرة رقيقة جدا من الذهب المسود كمادة ماصة للفوتونات.

- تحفظ الوصلة الباردة عند درجة حرارة ثابتة تماماً في صندوق محكم , في حين الوصلة الحام الحار تتعرض الى أشعة IR التي ترفع درجة الحرارة وبالتالي يتولد جهد كهربائي قيمتة تعتمد على الفرق بدرجة الحرارة. لذلك هو مقياس لكمية الاشعاعات IR على الوصلة الحارة .
- لتفادي الفقدان في درجة الحرارة , لذا يحفظ كل المزدوج الحراري في علبة محكمة ومفرغة.
- تكون العلبة مجهزة بنافذة صغيرة من مادة تسمح بمرور أشعة IR .
  يحتاج مكشاف المزدوج الحراري عادتاً الى مضخم ممهد (Preamplifier) ذي استجابة جيدة للترددات الواطئة .
- يستجيب المكشاف الى فرق حراري 10^{-6} C° .
- زمن الأستجابة يقرب من 40 mS .

البولوميتر(مقياس الطاقة الحرارية)
Bolometer

هو محرار مقاومة حساس جداً , يستخدم للكشف و قياس الأشعاعات الحرارية الضعيفة .

يستند في عملة على : -

التغير الكبير نسبياً في مقاومتة كدالة لدرجة الحرارة .

يتألف البولوميتر : - من محرار مقاومتة صغيرة مزود بسلك صغير ودقيق من معدن موصل مثل (Pt , Ni) يتحسس الحرارة بواسطتة عند سقوط اشعاع IR على الموصل ترتفع درجة حرارتة ما يسبب زيادة مقاومة المكشاف و تقاس مقاومة البولوميتر بواسطة احدى الدوائر الكهربائية المعروفة في هذا المجال مثل قنطرة ونستيون

مساؤي هذا المكشاف : -

زمن أستجابة طويل مما يحدد أستخدامها على نطاق واسع في أجهزة IR , لذلك قل أستخدام هذا المكشاف .

مكشاف كولي Golay Detector

أن عمل المكشاف(هو عبارة عن محرار غازي حساس) يستند الى :-

زيادة ضغط الغاز المحصور داخل المكشاف يؤدي الى أرتفاع درجة حرارة الغاز بتأثير شعاع IR ويحول هذة الزيادة في الضغط الى أشارة كهربائية .

- **المخطط الآتي يوضح عمل المكشاف :-**

محاسن مكشاف كولي :-

- زمن أستجابة (3 – 30 mS) .
- حساسيتها مشابة الى المزدوج الحرارى .
- يفضل أستخدام λ اطول من 50 µm .

مساؤي :-

حجمها اكبر من بقية مكاشيف IR .

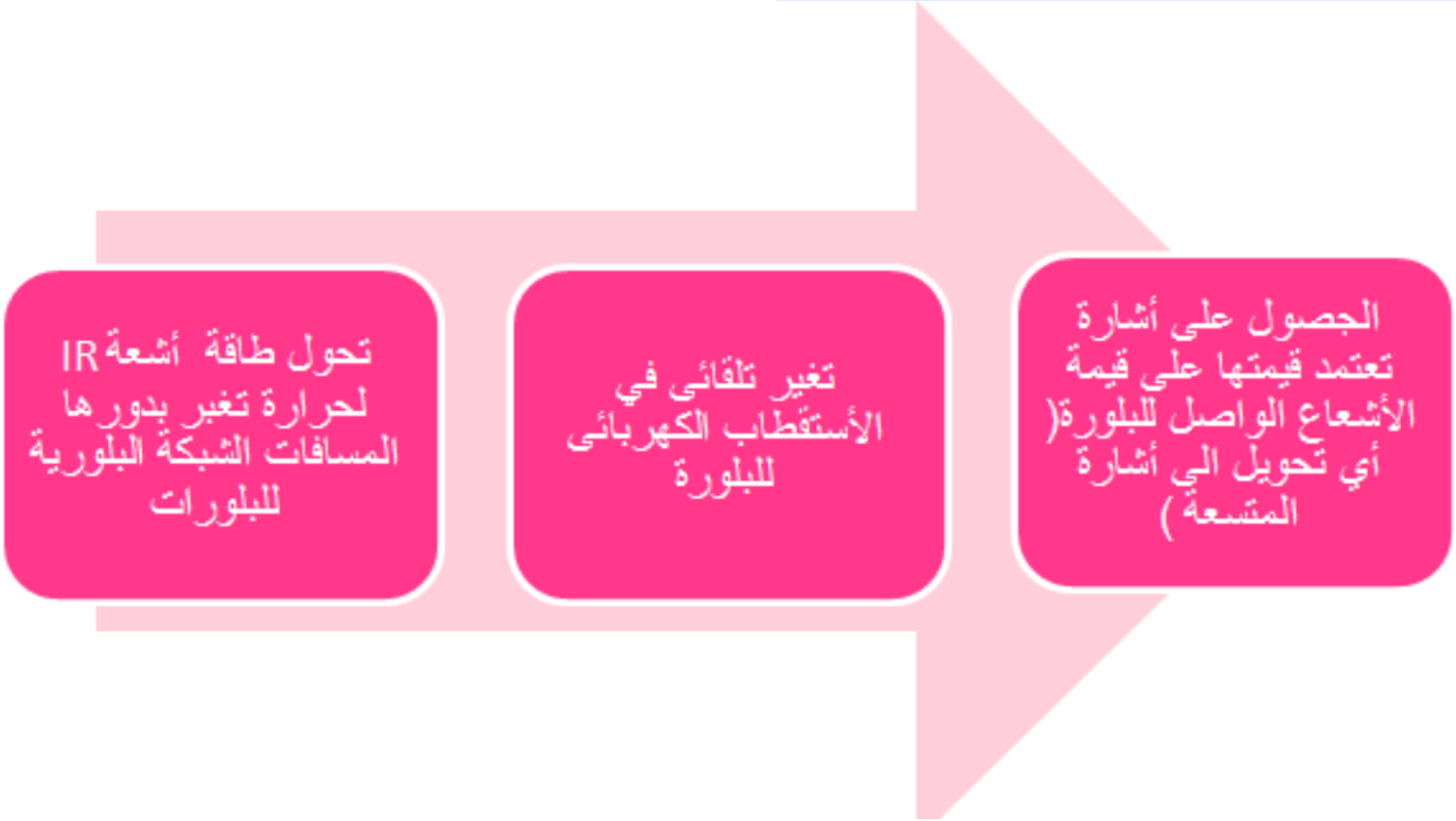
المكشاف الكهربائي الحراري
)The Pyroelectric Detector (

يستند عمل هذا المكشاف على صفة أمتلاك بعض البلورات عزم ثنائي القطب حساس لدرجة الحرارة

(Dipolmoment – sensitive for Temperature).

(مثل : - تيتانت الباريوم (Barium Titanat) ,كبريتات ثلاثي الكلسرين Tri glycrine sulphate ليثيوم تيتانت (Lithium Titanat) .

المخطط أدناة يوضح عمل هذا المكشاف :-



محاسن هذا المكشاف :-

- قصر زمن الأستجابة .
- سرعة مسح الطيف .

المساوئ :-

سعرها غالي

قارئ (مسجل) أشارة المكشاف Readout System,
أو معالج الأشارة (Signal Processors)

الجزء الأخير من الجهاز الذي يعرض الأشارة المتولدة في المكشاف على هيئة يمكن تفسيرها والستفادة منها بعد اجراء التحليل من قبل المحلل نفسة و المستهلك . وهي :-

1- المؤشر الأعتيادي :- مثلا الأجهزة الطيفية المستخدمة في الجانب العملي في المختبرات

2- العارض الرقمي : Digital Display يعطي ارقام باشارات ومضية وهي :-

- مرتبتين بعد الفازة 0.00 هل يوجد فرق بينهما ؟
- ثلاث مراتب 0.000

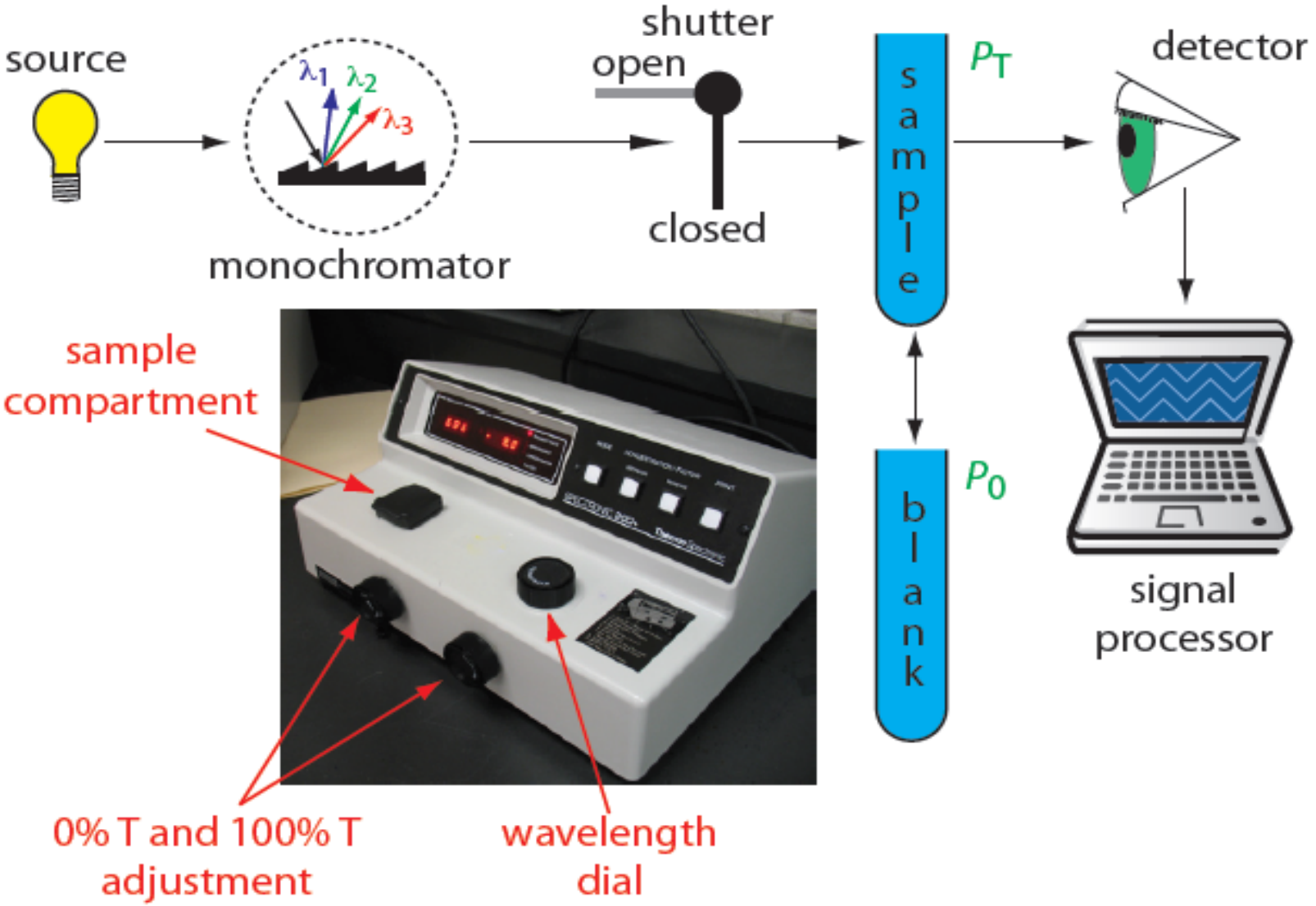
4- Integrater : - يمكن أن تكون النتائج

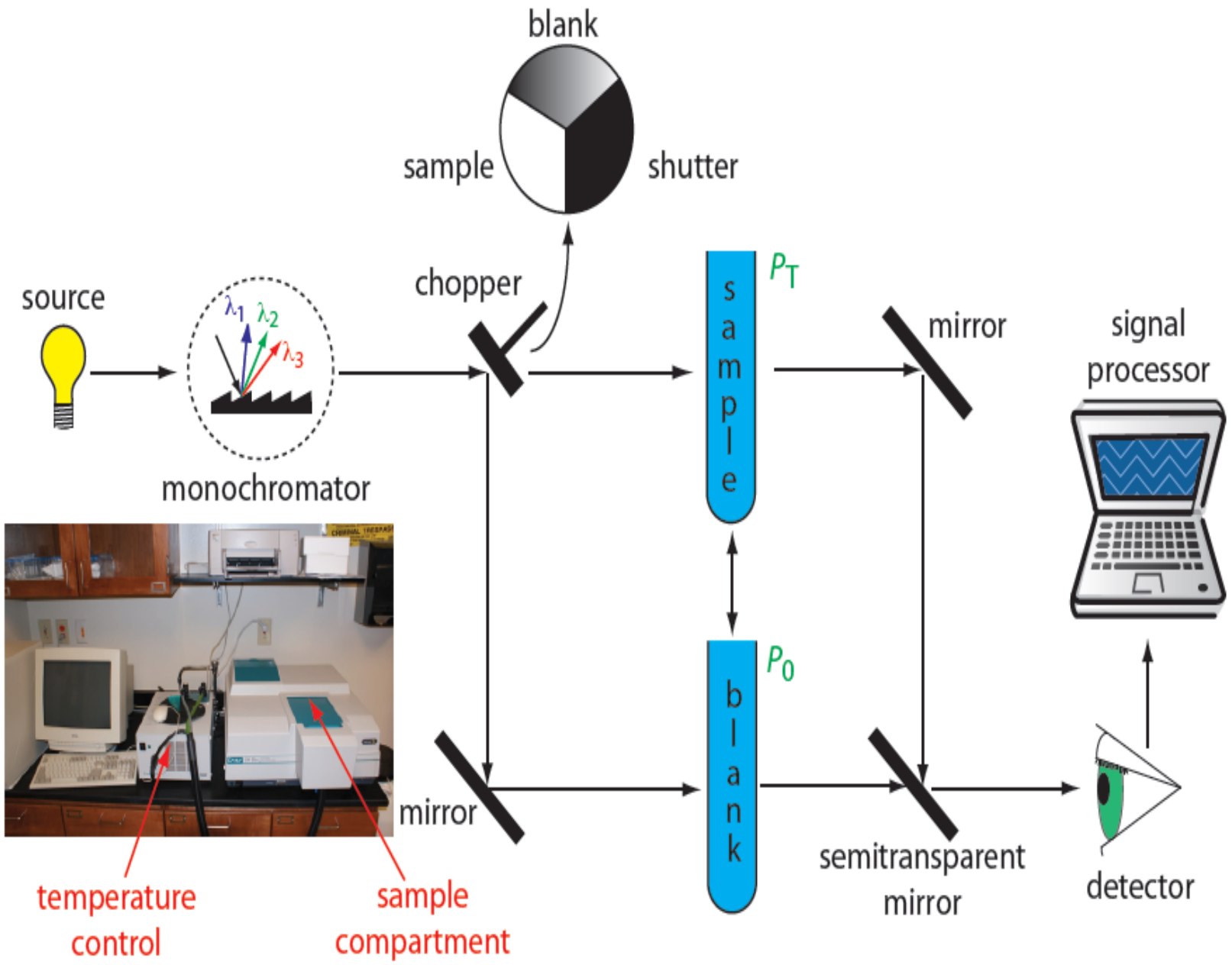
- أرتفاع القمة
- مساحة القمة
- قمة – الى – قمة
- عرض القمة

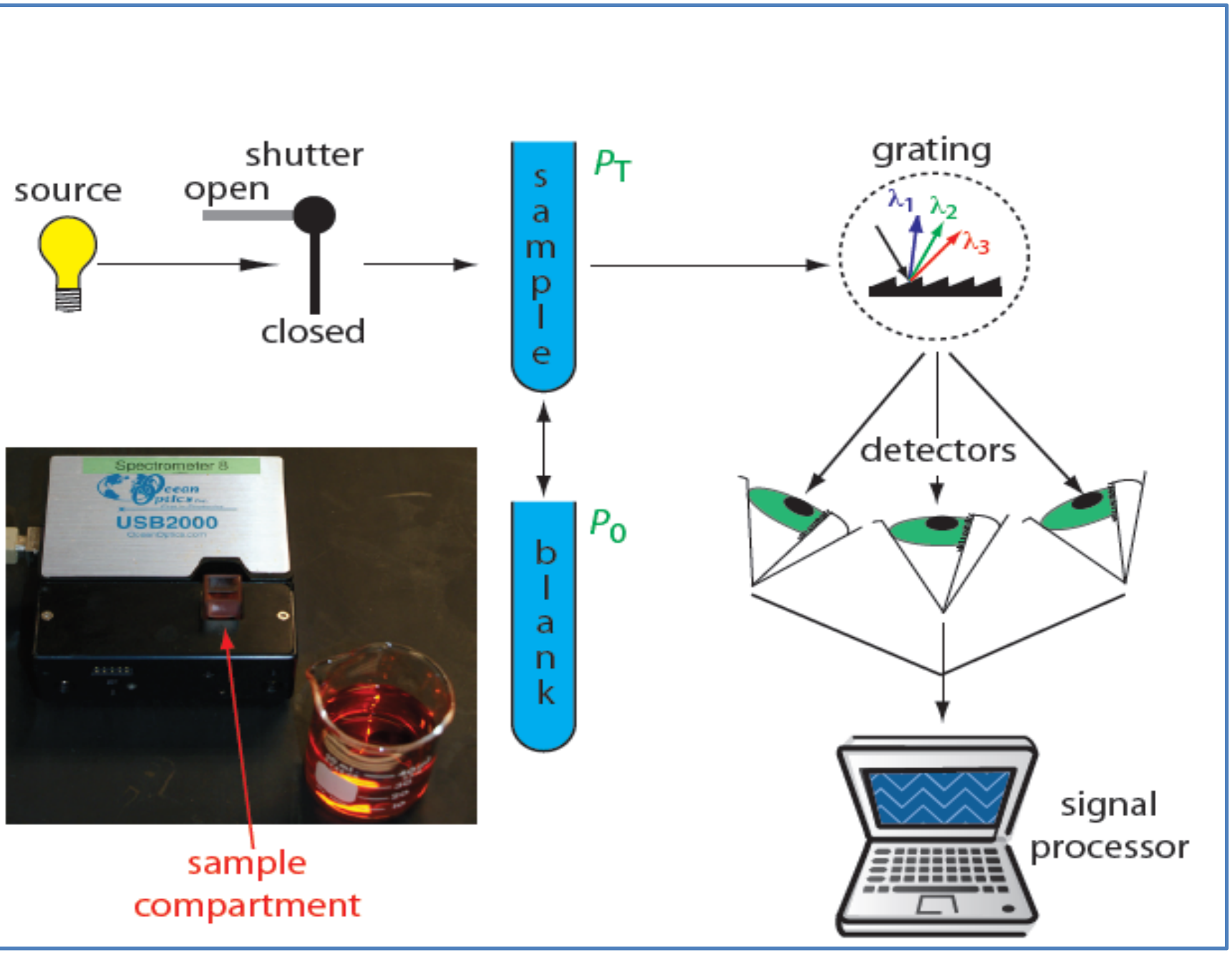
Fully Computerized الأجهزة الحديثة مجهزة بهذة الخاصية حيث يتم السيطرة على كافة العمليات وأظهار النتائج ومعالجتها ذاتياً من خلال أستخدام الحاسوب .

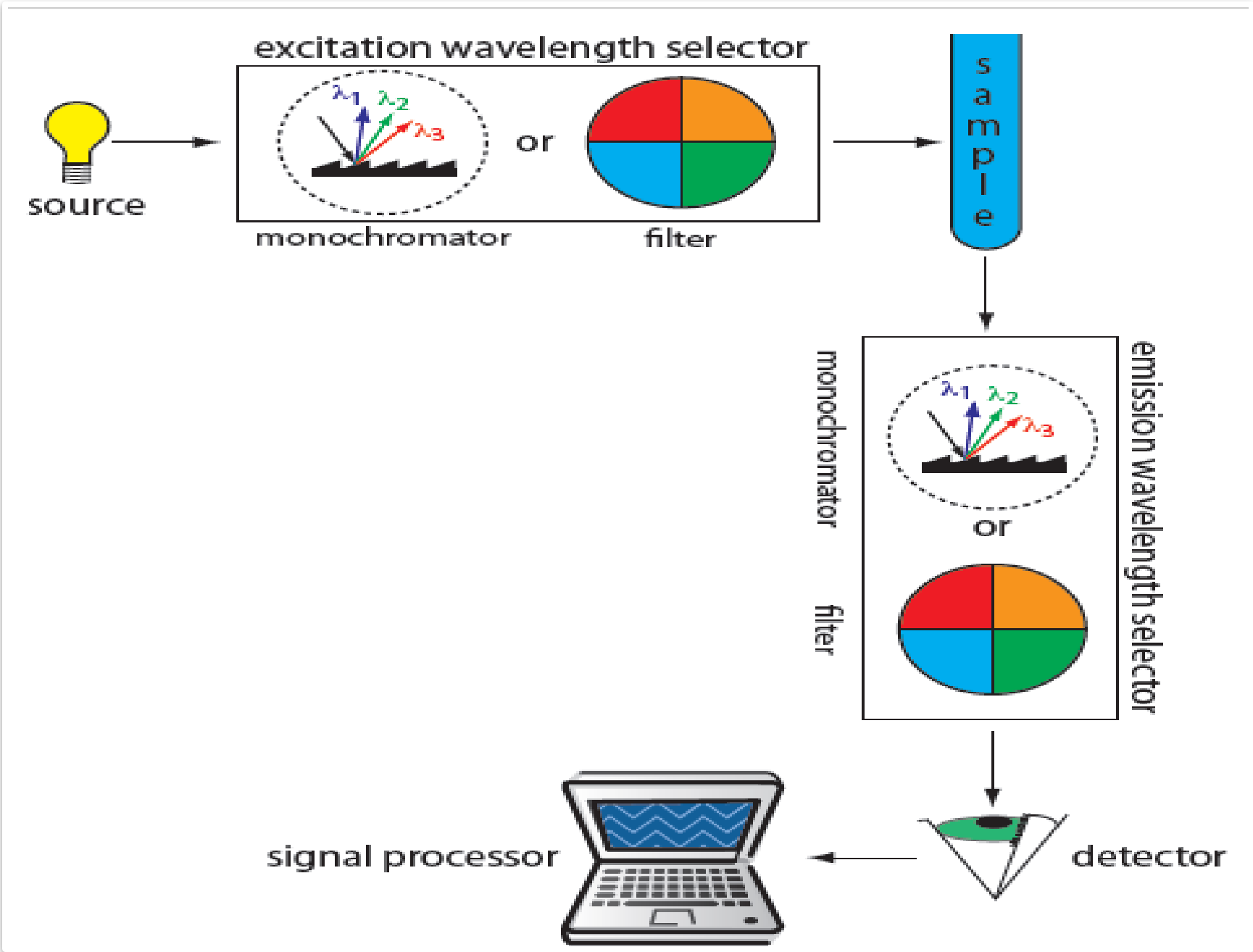
5- معالج الأشارة (Signal Processor) :-

- لمعايرة أستجابة المكشاف
- لتضخيم اشارة المكشاف
- حذف الضوضاء بالترشيح أو تحويل رياضى للاشارة .


source
λ_1 λ_2 λ_3
monochromator
shutter
open
closed
sample
P_T
detector
blank
P_0
signal
processor
sample
compartment
0% T and 100% T
adjustment
wavelength
dial


blank
sample
shutter
source
chopper
λ_1 λ_2 λ_3
monochromator
sample
P_T
mirror
signal processor
blank
P_0
mirror
semitransparent mirror
detector
temperature control
sample compartment


source
shutter
open
closed
sample
P_T
blank
P_0
grating
λ_1
λ_2
λ_3
detectors
signal
processor
Spectrometer 8
USB2000
sample
compartment


excitation wavelength selector
source
λ1
λ2
λ3
or
monochromator
filter
sample
monochromator
filter
λ1
λ2
λ3
or
emission wavelength selector
signal processor
detector

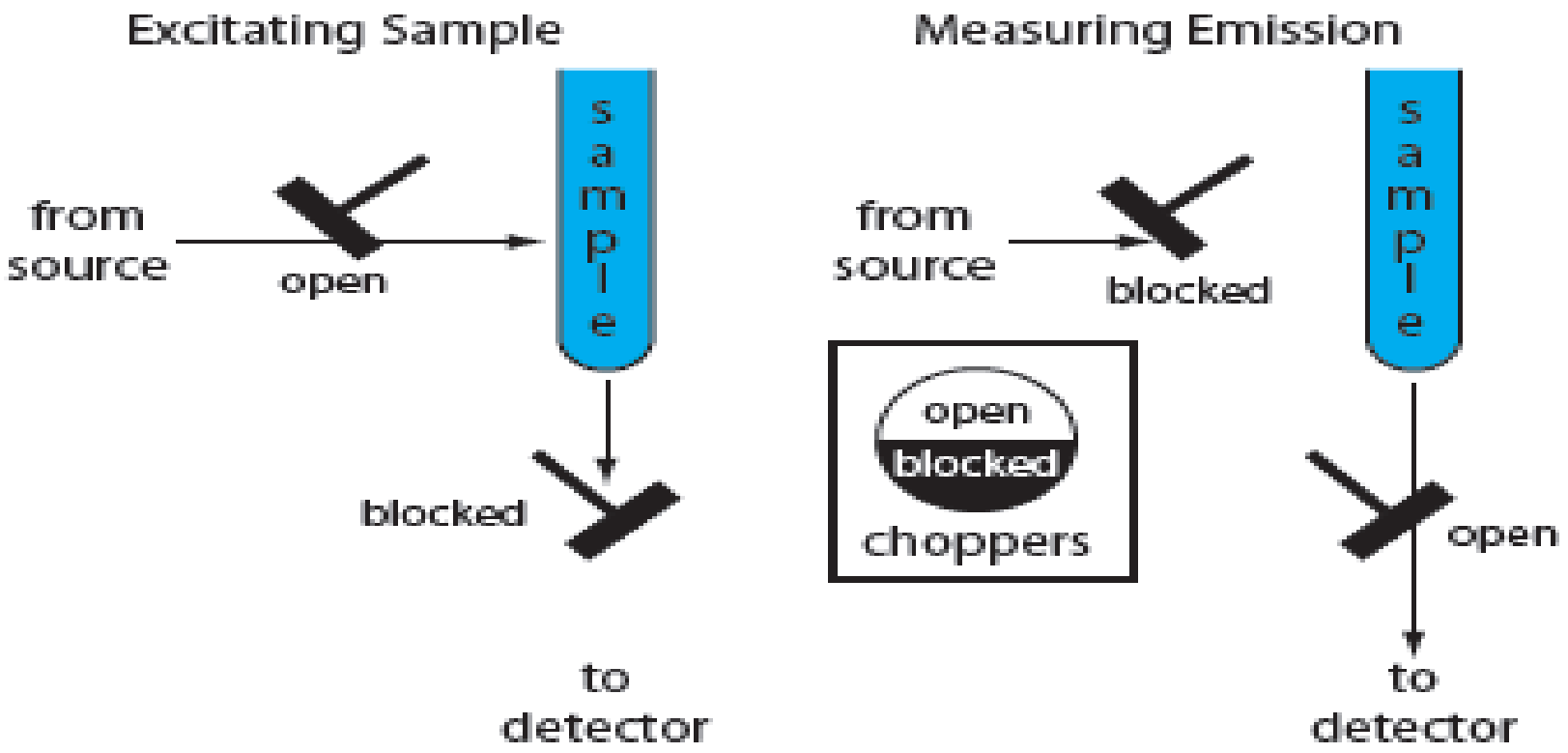
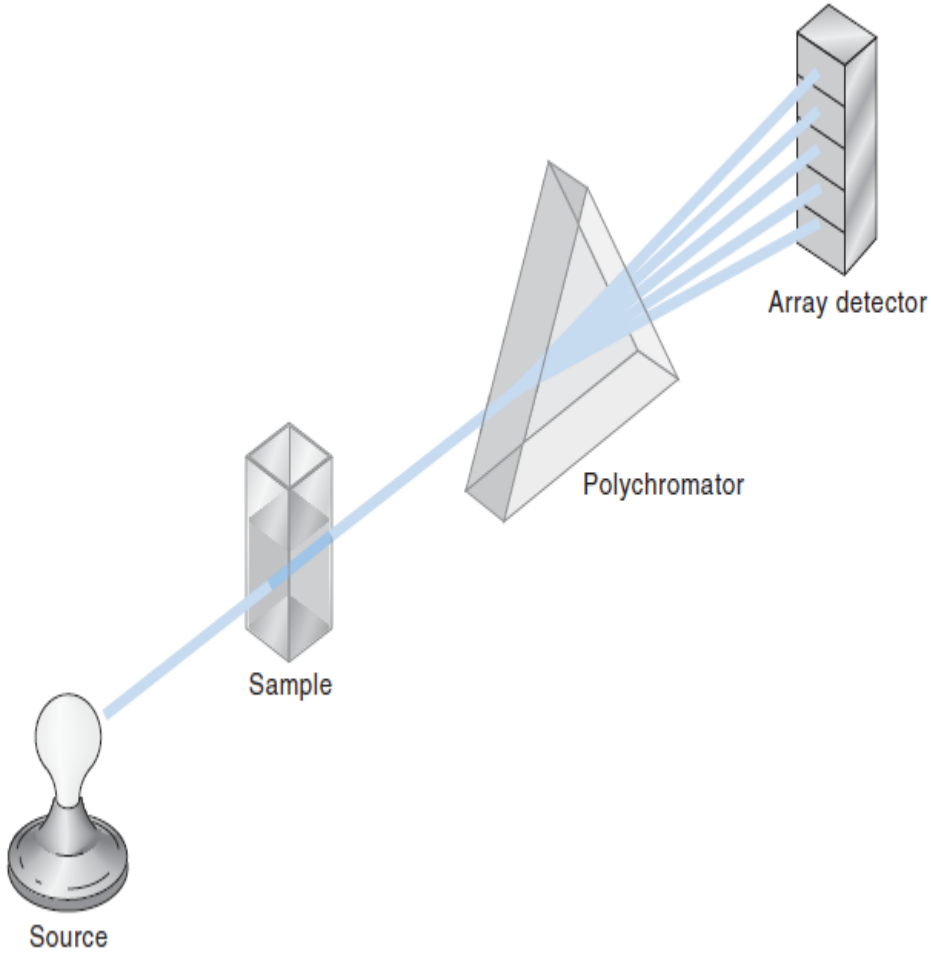
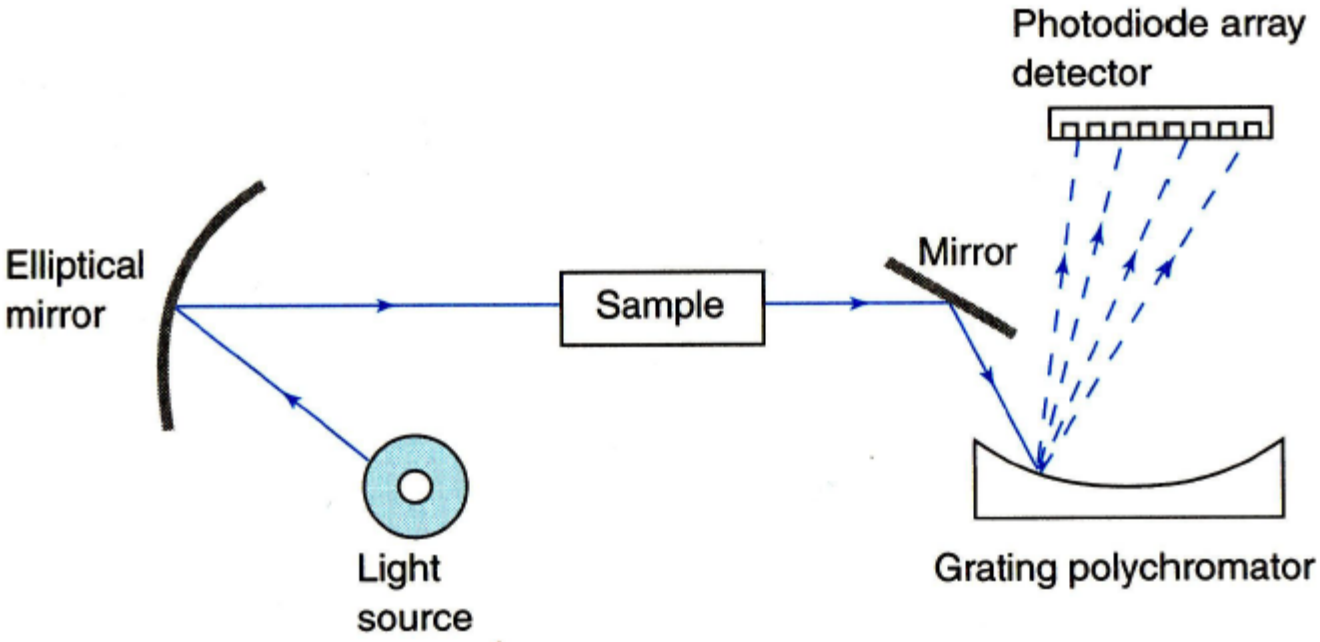


Figure 10.54 Schematic diagram showing how choppers are used to prevent fluorescent emission from interfering with the measurement of phosphorescent emission.



ig. 16.25. Schematic of array
pectrometer.

Multichannel Detector (Multiple Wavelengths Simultaneously)



Spectrophotometer