المحاضرة الخامسة

طيف الاشعة ما تحت الحمراء The Infra- red Spectrum

تستخدم أجهزة IR في تشخيص المركبات العضويه وذلك بمعرفة وجود المجاميع الفعاله الشائعه كمجموعة كاربونيل والنتريل والهايدروكسيل ..... الخ , وغيرها وكذلك معرفة نوع الاصره التي تربط بين الذرتين فيما اذا كانت مفرده او مزدوجه ومعرفة نوع البروتونات المرتبطه بذرات الكاربون فيما اذا كانت اليفاتيه او اروماتيه0
تضاف هذه التقنيه الى التقنيات الاخرى في تشخيص أي مركب عضوي مثل تقنيات UV,MMR,CHN,HPLC,MASS,وغيرها0
ألاشعه تحت الحمراء هي اشعه كهرومغناطيسيه تأتي بعد الاشعه المرئيه وقبل منطقة الموجات الدقيقه (micro wave)0ان امتصاص المركب العضوي للاشعه تحت الحمراء يزودها بطاقه يمكن ان تؤثر في حركة الجزيئه الدورانيه والاهتزازيه معا0
الطول الموجي للاشعه تحت الحمراء IR يمتد من M(830-0.75) تقريبا وتقسم المنطقه الى ثلاثة مناطق
القريبه 2.5-0.75M ألمتوسطه 15.4-2.5M والبعيده 840-15.4M
جهاز الIRيتحسس شدة الامتصاص والطول الموجي الذي يحصل للجزيئه ثم تظهر حزم تمثل هذه الامتصاصيات والتي يمكن معرفة مواقعها اما من الطول الموجي او العدد الموجي اما وحدات قياس الاشعه تحت الحمراء فهي المايكرومتر Mm والمايكرون M .

الية وتركيب الجهاز Instrumentation

يتركب جهاز مطياف الاشعة ما تحت الحمراء من الاجزاء الرئيسية التالية :

1- مصدر مشع Radiatio Source

ان هذا المصدر يوفر الشعاع ما تحت الحمراء الذي يفترض ان يسلط على النموذج الذي هو تحت الملاحظة .

المصادر الضوئيه:

إن المصادر الضوئيه الأكثر إستعمالاً هما مصباح نيرنست المتوهج (Nernst) ومصباح جلوبرالمتوهج (Globar) الأول عباره عن قضيب مكون من أكاسيد الزوركونيوم والسيريوم والثوريوم يسخن كهربائياً إلى درجة حرارة تتراوح بين 1000- 1800 درجة مئويه أما الثاني فيتكون من قضيب من كربيد السيليكون (Sintered Silicon Carbide) الي يسخن إلى نفس درجة المصباح الأول . وعند هذه الدرجة المرتفعه يبث كل من هذين المصدرين الأشعه تحت الحمراء . وكلا المصدرين يحقق مطلبين هامين في المصدر الضوئي وهما عدم ذبذبة الشعاع الضوئي وثبات شدته لفتره طويله . ولكن نجد عملياً أن شدة الأشعه الضوئيه ليست هي نفسها عند كل الترددات المستخدمه.

2- موضع النموذج Sample Area

تدخل الحزمتان المذكورتان سابقا هذة المنطقة لتمر احداهما خلال خلية المرجع ال(Reference) والاخرى خلال خلية النموذج .

3- **الفوتومتر- الخلية الضوئية Photometer**

يتالف من مجموعة من المرايا العاكسة والتي تمتزج حزمة المرجع مع حزمة النموذج بحزمة منفردة .

4- المونوكرومتر Monochrometer محلل الحزمة

يتالف هذا الجزء من مجموعة من المرايا العاكسة وفتحات ومرشحات لحزم الاشعة .

5- الكاشف Detector

وهو وحدة لقياس الطاقة المشعة عن طريق تاثيرها الحراري.
أكثر الكشافات إستعمالاً في أجهزة الأشعه تحت الحمراء هي مقياس الطاقه الحراريه (bolometer) والمزدوج الحراري (thermocouple) والمقاوم الحراري: (thermistor)

1- مقياس الطاقه الحراريه : (bolometer) وهو عباره عن مقاومه حساسه جداً للحراره يستعمل لقياس الأشعه

الحراريه . ويتكون من طبقه رقيقه من معدن موصل وعندما تسقط عليه الأشعه تحت الحمراء ترتفع درجة حرارته وبالتالي تتغير مقاومته وهذا التغير هو مقياس لشدة الأشعه الساقطه عليه.

2- والمزدوج الحراري : (thermocouple) ويصنع من سلكين معدنيين مختلفين متصلين عند أطرافهما فإذا أصبحت إحدى نقطتي الاتصال أكثر حراره وتسمى نقطة الاتصال الحاره (hot junction) من نقطة الاتصال الأخرى التي تسمى نقطة الإتصال البارده (cold junction) فإنه سيحدث فرق بسيط في الجهد بين نقطتي الاتصال . وفي جهاز الأشعه تحت الحمراء تعزل نقطة الإتصال البارده لتبقى عند درجة حرارة ثابته بينما تعرض نقطة الإتصال الحاره للأشعه تحت الحمراء المراد قياس شدتها . وفرق الجهد الناتج في السلك يعتمد على الفرق بين درجة حرارة نقطتي الإتصال الذي يتناسب مع شدة الأشعه تحت الحمراء الساقطه على نقطة الإتصال الحاره .

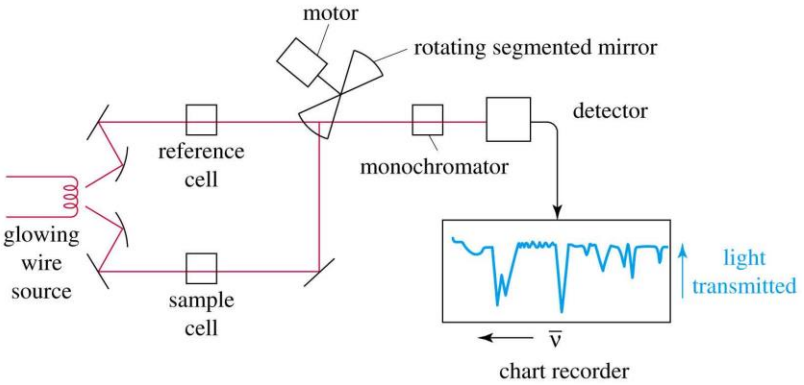
3- المقاوم الحراري : (thermistor) يتكون المقاوم الحراري من مزيج من الأكاسيد المعدنيه المصهوره تزيد مقاومتها عند إزدياد درجة الحراره وهذه الظاهره تستعمل لقياس شدة الأشعه تحت الحمراء الساقطه عليها .

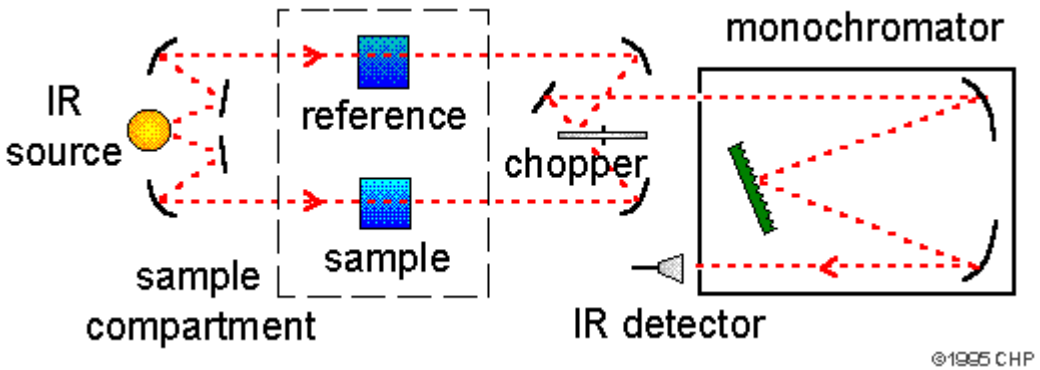
وهناك كشافات أخرى مستعمله في أجهزة الأشعه تحت الحمراء منها كشاف جولي (Golay) الذي يعتمد على تغير ضغط الغاز في حيز محصور عندما تسقط عليه الأشعه تحت الحمراء ومن الكشافات المستعمله الخليه الضوئيه التي هي عباره عن مقاومه حساسه جداً للأشعه الساقطه عليها . كما أستعمل شبه الموصل (semiconductor) ككشاف للأشعه تحت الحمراء حيث أن مقاومته تتغير عند سقوط الأشعه عليه وميزته أنه حساس جداً وله سرعة تجاوب كبيره.

6- المسجل Recorder

مخطط لجهاز الاشعة تحت لحمراء

Schematic of a dispersive IR absorption spectrometer





جهاز طيف الأشعة تحت الحمراء: InfraredSpectroscopy

هو أحد أجهزه تحاليل الطيف وتستخدم به مرايا محدبه ومقعره عاكسه على سطحها الأمامي ولهذه المرايا العديد من المميزات فهي ليس لها معامل إنكسار (chromatic aberration) ويمكن صنعها من مواد صلبه وقاسيه دون النظر إلى النفوذيه الضوئيه كما أنه من السهل تثبيتها في الأجهزه.

أما النوافذ الضوئيه كالتي تحمي الكشاف (detector) وخلية العينه والمنشور فينبغي أن تصنع من ماده بلوريه صلبه تسمح للضوء ذو طول الموجه المعنيه بالنفاذ بصوره كامله . إذا استعمل المنشور كموحد لطول الموجه فينبغي أن تحكم حمايته من الرطوبه مع وضع مجفف ليضمن عدم وصول الرطوبه إليه.

لايمكن إستعمال المحاليل المائيه في خلايا العينات ولكن تأثر الخليه بالماء ليس السبب الوحيد في عدم إمكانية إستعمال المحاليل المائيه فالماء ذاته يمتص الأشعه تحت الحمراء بصوره كبيره ولذا لايمكن إستعماله كمذيب.

هذا وينبغي أن تحفظ خلايا العينات في مجفف في حالة عدم إستعمالها. **هنا بعض أجهزة InfraredSpectroscopy من قبل شركات متنوعه ومختلفه.**

تهياة النموذج المستخدم في مطياف الاشعة ما تحت الحمراء Sample Handeling

تحضير العينات وفحصها ,ان تهيئة النموذج المستخدم في الاشعه تحت الحمراء تعتمد على حالته كماده سائله او غازيه او صلبه

اذا كان **النموذج غازيا** يستخدم لاجل ذلك خلايا خاصه يمكن ان يدخل فيها الغاز من فتحه خاصه ثم غلقها وعن طريق تجميد الغاز اولا ثم تبخره وتوجيهه لكي يحتل حيز من الخليه ثم غلقها وقياس الطيف للنموذج

اما اذا كان **النموذج سائلا** نقيا يمكن ان يوضع بين قرصين لاحداث فلم بسمك يقارب 0.01mm ويمكن استخدام اقراص كلوريد الفضه او كلوريد الصوديوم لهذا الغرض0

في حالة محاليل السوائل توضع في خليه بسمك 1-0.1mm وبتركيز 0.05-10% ويجب استخدام خليه ثانيه لها نفس مواصفات الخليه الاولى يوضع فيها مذيب نقي وتوضع في طريق حزمة المرجع0

يجب ملاحظة ان امتصاصيات المذيب لا تتداخل مع امتصاصيات السائل النموذج ولا تتفاعل واياها ويكون خاليا من الرطوبه ومذيب جيد للنموذج كما يجب ان يكون له عدد قليل من حزم الامتصاص0

فمثلا:- لا يمكن استخدام ثنائي كبريتيد الكاربون CS_2 بوصفه مذيبا للامينات الاوليه او الثانويه لان الكحولات الامينيه تتفاعل هي وكل من رابع كلوريد الكاربون وثنائي كبريتيد الكاربون

اما في حالة **النموذج الصلب** يتم تحضير النموذج على شكل عجينه او قرص من هاليدات الفلزات القلويه

1- عجينه:-

لتحضير العجينه يجب سحق حوالي5غم من الماده وجعلها بشكل مسحوق ناعم جدا مع قطره صغيره من مادة مناسبه مثل النوجول (هي عباره عن مزيج من هايدروكاربونات بارافينيه) او سداسي كلورو بيوتا دايين او مركبات فلورو كاربون ويجب ان لاتتداخل امتصاصياتها مع امتصاصيات النموذج أي تعتمد اختيار مادة العجينه على المنطقه الطيفيه التي يظهر فيها الطيف

مثال يبدي النوجول حزم امتصاص في المنطقه3030 -2860سمَ1 لمط اصرة كاربون هيدروجين 1460-1374 سمَ1 لانحناء الاصره كاربون هيدروجين لذلك لا نستطيع الحصول على اية معلومات حول امتصاص العينه او النموذج في هذه المناطق عند استعمال النوجول0

توضع العجينه بين قرصين من كلوريد الصوديوم وبروميد البوتاسيوم ثم وضعها في طريق حزمة العينه وكلما كان تحضير العجينه جيدا يتم الحصول على طيف جيد للمركب

2- قرص من هاليدات الفلزات القلويه:-

لتحضير اقراص هاليدات الفلزات القلويه يتم سحق 1الى 2 غرام من العينه جيدا في ظروف جافه ثم خلط هذا المسحوق 100الى 200 غرام منبروميد البوتاسيوم ذي نعومه 100-200 mesh

ويوضع في قالب ويعرض لضغط 2500 بار\انج2 بعدها يوضع القرص في طريق حزمة العينه للمطياف

يمكن تعيين اطياف IR بإحدى الطرق التالية :

1- إذابة المركب في مذيب مناسب مثل شريطة أن يكون جافاً نقياً . وفي هذه الحالة تستخدم خلية أخرى فيها مذيب نقي في جهاز يقسم الشعاع إلى قسمين ، فيمر قسم في خلية المحول والقسم الأخر في خلية المذيب . وبهذا تحذف الامتصاصات الخاصة بالمذيب ويسجل الجهازالامتصاصات الخاصة بالمذاب فقط ..

2 -إذا كان المركب سائلاً ، فإنه يوضع دون مذيب على صورة غشاء رقيق في الخلية أو بين قرصين من. NaCl وإذا كان المركب صلباً يتوصل إلى عمل غشاء رقيق بصحنه مع زيت معدني " مخلوط الكانات " تكون امتصاصاته محدودة العدد معروفة المواقع وبعد الصحن التام تفرش المادة بين قرصين من NaCl ويسجل الطيف...

3-طريقة قرصKBr وهذه الطريقة صالحة للمواد الصلبة ، وفيها يصحن المركب مع قليل من KBrالجاف ثم يوضع المسحوق في قالب قرصي ويعرض لضغط عالي ، فيتكون قرص رقيق ينتشر المركب فيه خلال بانتظام تقريباً ويسجل الطيف بوضع القرص في حامل..