

المرحلة الرابعة

التحليل الآلي

اجهزه قياس منطقة ال IR

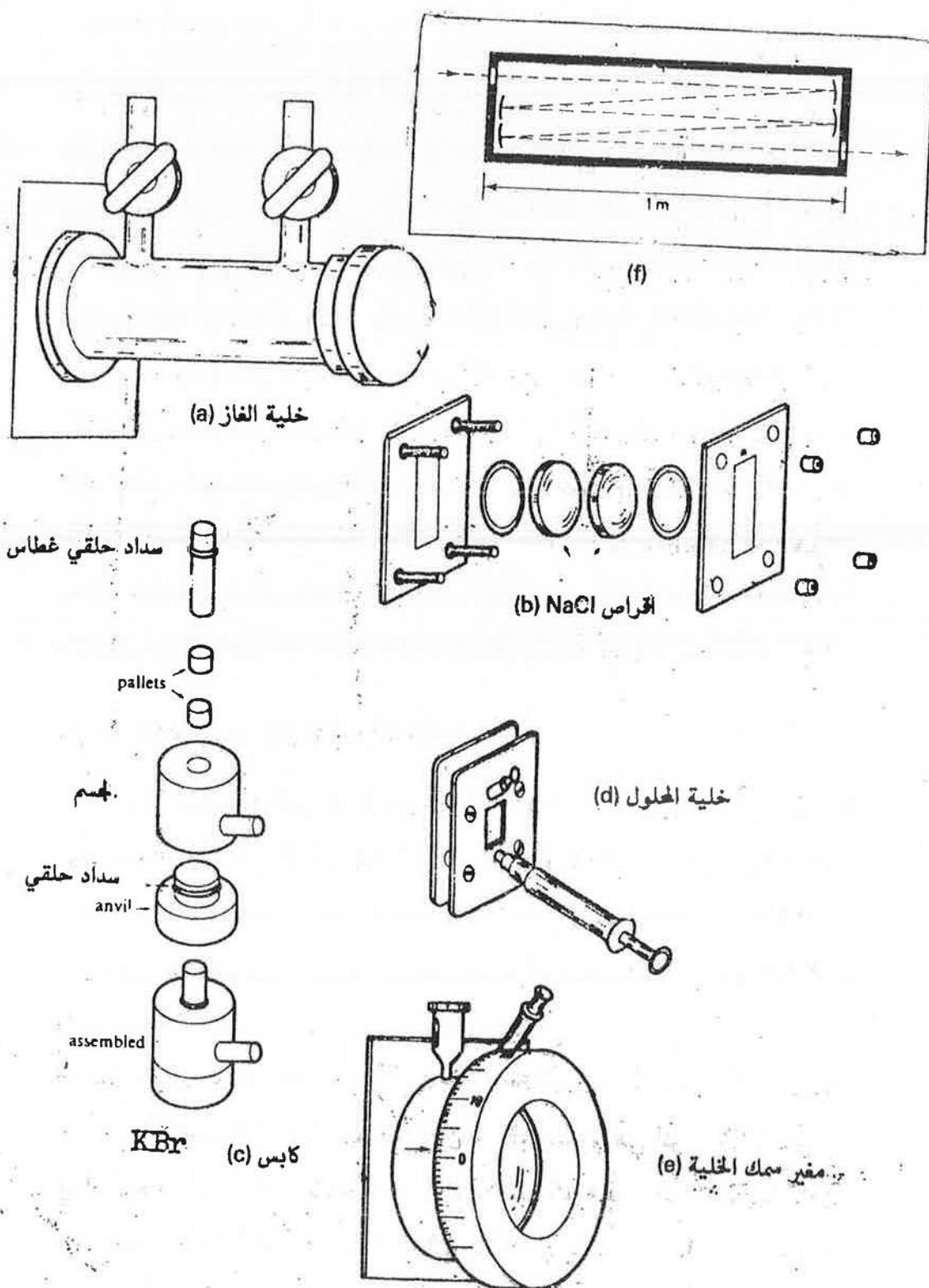


١٠٤-٧) النماذج الغازية :

يم الحصول على طيف IR للنموذج الغازي او البحاري لسائل ذي درجة غليان واطئة يجعل النموذج يقتد الى خلية امتصاص الغاز المفرغة من الهواء ويتوفر لهذا الغرض العديد من خلايا امتصاص الغاز. يمثل الشكل (8-7) احداها وتتكون من انبوب زجاجي اسطواني ذي ثوابت من مادة شفافة لأشعاع IR مثل اقراس NaCl أو CaF_2 أو KBr وعجهز بمسالك لتفريغ الهواء وادخال الغاز. وعادة ما يتراوح طول مسار خلايا الامتصاص الغازية بين عدة سنتيمترات (10cm في الخلايا الاعتيادية) الى عدة امتار في بعض الانواع للتعويض عن قليلة الجزيئات التي تتعرض الاشعاع. والنوع الاخير من هذه الخلايا مجهز بمرايا عاكسة تعمل على انتقال الاشعاع مرات مضاعفة خلال النموذج الغازي، حيث يقطع الشعاع فيها مسافة فعلية تصل الى عدة امتار قبل خروجه من الخلية، وتسمى هذه بخلية الانعكاسات المضاعفة Multiple reflections cell والمبين خططتها في الشكل (8-7).

١٠٤-٧) الحاليل والسوائل النقية :

ان استخدام الحاليل امر شائع في تقنية IR، اذ يمكن التعرف بشكل دقيق على حزم الامتصاص للمذاب قيد الفحص بالتحكم في التركيز وطول الاشعاع، وعادة ما يتراوح تركيز الحاليل بين ٠.٥ و ١٠ بالمائة وزنا، وبالرغم من هذه المحسنات فان هذه التقنية تواجه صعوبة الحصول على مذيب شاف لهذه المنطقة بصورة تامة، اضافة لاحتمال تفاعلها مع نموذج الفحص. يدرج الجدول (3-7) ان المذيبات الشائعة في مدى مالحة الماء من ٢ الى ١٥ μm ووزن امتصاصها. ان رابع كلوريد الكاربون وثاني كبريتيد الكاربون والكلوروفورم هي المواد الاكثر شيوعا في الاستخدام، ونادر ما يستخدم الماء والكمولات كمذيبات لكونها تتصرف اشعاعات مالحة الماء بصورة قوية ولا لها كذلك تأثير هاليدات الاربة القلوية التي تستخدم عادة لصنع جدران الخلية. وهذه الاساس اضافي يجب ان تتوفر العناية الكافية من اجل تحفيف المذيبات المستخدمة قبل استخدامها.



الشكل (8.7) : بعض خلايا الامتصاص والمعدات المستخدمة في تحضير نافذ IR

الجدول (3-7) : حزم (انطقة) الامتصاص للمذيبات ماتحت الحمراء في المدى 2 الى 15 μm

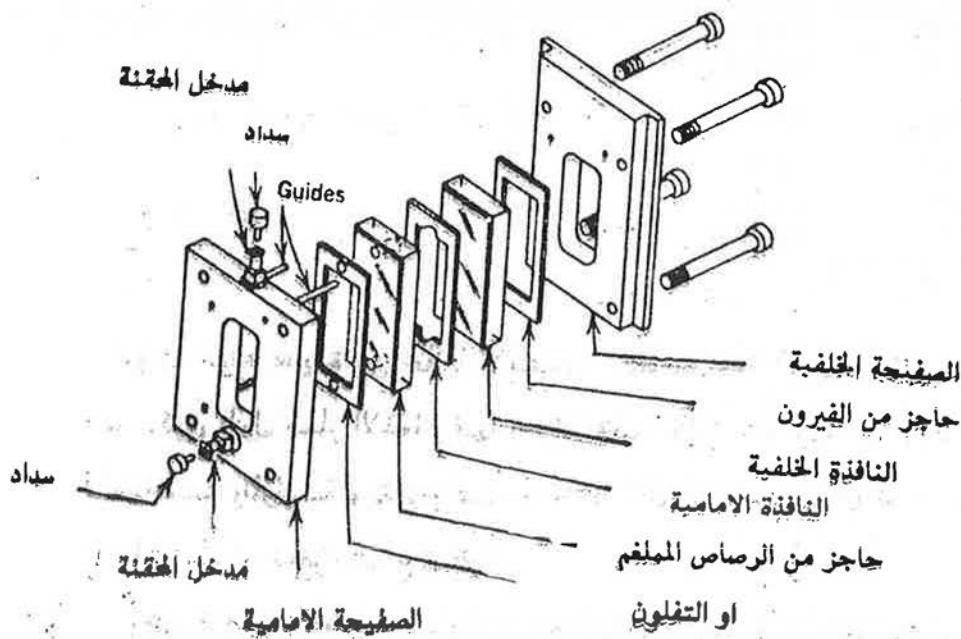
المذيب	انطقة الامتصاص	μm	cm^{-1}
بروموفورم	3120-2860	3.2-3.5	
	2380-2170	4.2-4.6	
	1350-1280	7.4-7.8	
	1220-1080	8.2-9.3	
	880-850	11.3-11.8	
	760-666	13.1-15.0	
ثاني كبريتيد الكاربون	2380-2080	4.2-4.8	
	1640-1410	6.1-7.1	
	877-847	11.4-11.8	
رابع كلوريد الكاربون	1610-1540	6.2-6.5	
	1280-1200	7.8-8.3	
	1010-950	9.9-10.5	
	855-666	11.7-15.0	
كلوروفورم	3030-2850	3.3-3.5	
	2440-2330	4.1-4.3	
	1520-1410	6.6-7.1	
	943-666	10.6-15.0	
زيت نوجول (جزء نفطي ذو وزن جزيئي عالي يستخدم للسحن)	2940-2630	3.4-3.8	
	1470-1350	6.8-7.4	
	1300-666	7.7-15.0	
	1390-1330	7.2-7.5	
	1180-1100	8.5-9.1	
	1010-666	9.9-15.0	
رابع كلوريد الأثنين	1300-666	7.7-15.0	
	1390-1330	7.2-7.5	
	1180-1100	8.5-9.1	
	1010-666	9.9-15.0	

توجد أنواع عديدة من خلايا الامتصاص المخصصة للمحاليل والسوائل الندية، عادة يكون طول مسار الاشعاع فيها (سمك الخلية) قليلاً بالمقارنة بخلايا ماقوفة البنفسجية والمرئية ويتراوح عادة بين 0.1 الى 1.0 ملم بسبب ميل معظم المذيبات على امتصاص اشعاع IR.

يمكن لقرصين (القطر 3.2 سم) او مستطيلين (4x2 سم) مصنوعين من مادة شفافة لاشعاع IR (KBr أو NaCl) ان يؤلفا خلية امتصاص بسيطة لمطياف

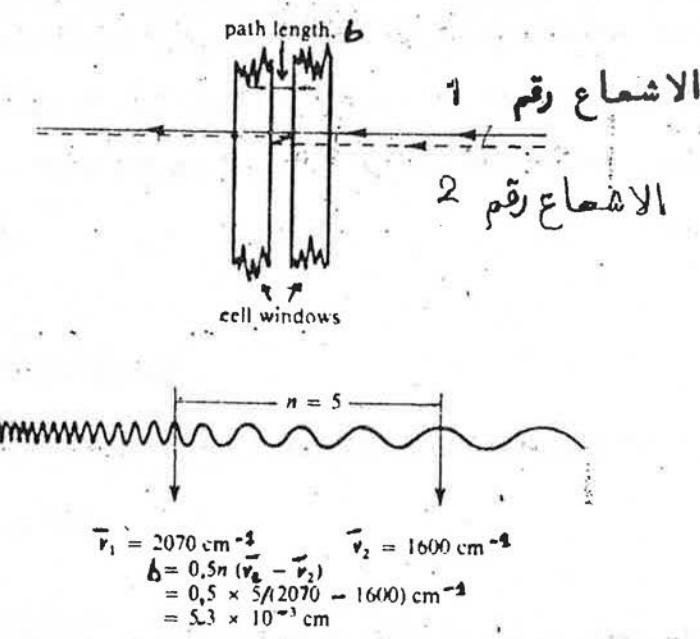
الـIR الشكل (b8-7)، ويتم فحص السائل أو المحلول بمصر قطرة منه بينما تم مسکها بحامل خاص ووضعه في المكان الخصص في المطياف. ان هذا الترتيب من الخلايا يمكن تفكيكه وتنظيفه بعد كل عملية فحص غالبا ما يستخدم للتحليلات النوعية بسبب عدم دقة طول مر الإشعاع (اي سمك الفلم المحسور). عادة ما تتضمن اقراص الخلية بسبب امتصاصها للرطوبة وجعلها تعود لوضعها الاصلي يجب صقل هذه الاقراص بمسحوق الصقل بعد كل مرة تستخدم فيها، ومن ثم غسلها بذيب جيد كالكلوروفورم او التلوين ثم حفظها في مكان جاف لاعادة استخدامها.

هناك نوع اخر من هذه الخلايا يعرف بالخلايا القابلة لتفكيك (Semipermanent cells) او تسمى احيانا بالخلايا شبه الدائمة (Demountable cells) المبين تركيبها في الشكل (9-7)، ويجهز هذا النوع من الخلايا بمدخل لحقن البودج (Syring fitting) بواسطة حقنة طبية، غالبا ما تضم هذه الخلايا سمك معلوم بين الصفيحتين الملحتين مما يجعلها صالحة للاستعمال لأغراض التحليل الكي، ويمكن ان يتراوح سمکها (طول مر الإشعاع) بين 0.025 و 0.001 ملم، وتتوفر انواع من الخلايا يمكن التحكم في سمکها يدويا (الشكل ٤B-7).



الشكل (9.7) : خلية المفوذ السائل القابلة لتفكيك

يتطلب العمل احيانا معرفة طول مر الاشعاع (سمك الخلية) بصورة دقيقة. ويكن ان يتم هذا من قياس نفاذية الخلية وهي فارغة باعتبار الهواء كمرجع وتعرف الطريقة باسم طريقة هدب التداخل (Interference Frings) الذي يساعد الشكل (10-7) في توضيحها. ان الاشعاع رقم 1 ينطلق مباشرة خلال شبكي الخلية،



الشكل (10-7) : طريقة قياس سماك الخلية بطريقة هدب التداخل

بينما يعني الاشعاع رقم 2 من انعكاس داخلي مضاعف عند سطح الخلية. ان ما ينتج عن تأثير وصول الاشعاع رقم 2 هو تقوية وحذف للأشعاع النافذ عند اطوال موجية معينة. ويعطي المسح الطيفي بين طولين موجيين او عددين موجيين خلال خلية الامتصاص الفارغة شكل تداخليا تتوضح فيه قم (هدب) يمكن حسابها كما في الشكل اعلاه. ويمكن الحصول على سماك الخلية (طول مر الاشعاع) محسوبا بالسنتيرات من العلاقة:

$$b = \frac{N}{(\bar{v}_2 - \bar{v}_1)^2} \quad (22-7)$$

حيث ان N هي عدد المدب (القمم) بين العدددين الموجيين $1\text{--}2\text{--}7$
 ان بعض الخلايا لا تمتلك سطوحها داخلية مستوية جيدة كافية لاتساع هدب
 تداخل واضحة. لذا فان قياس سمك الخلية يقدر بملء الخلية بالبنزين وقياس
 شدة الامتصاص عند العدد الموجي 845cm^{-1} للخلايا التي يزيد سمكها عن
 0.1 mm وعند العدد الموجي 1960cm^{-1} لتي يقل سمكها عن 0.1mm . وتشير
 التجارب الى ان امتصاصا قدره 0.24 وحدة يكافئ سمكا قدره 0.1mm عند العدد
 الموجي 845cm^{-1} وامتصاصا قدره 0.10 وحدة يكافئ سمكا قدره 0.01mm عند
 1960cm^{-1} .

(3.04.7) المواد الصلبة :

توجد ثلاثة طرائق رئيسية لفحص المادة الصلبة عندما لا يكون بالامكان
 ايجاد المذيب الملائم:

1 - طريقة عمل المسحوق (Mull) او ماتسمى بالعجينة (Paste) ايضا.

وتم بسخن 2 الى 5 ملغم من المادة بواسطة هاون (Mortar and Pestle) وعجنها مع قطرة من النوجل (Nujol) الذي هو زيت هيدروكربيوني ثقيل، ثم حصر كية قليلة من هذه العجينة بين قرصي خلية الامتصاص الاعتيادية، عند تداخل امتصاص النوجل مع امتصاص المادة يمكن استبداله بمادة المكساكلوروبوتاديين (Hexachlorobutadiene) او احد مركبات الكلوروفلورو كاربونات للحيلولة دون ظهور امتصاصات C-H الامتطاطية والاخنائية التي تظهر عند 2950 و 1450 و 1380cm^{-1} .

2 - طريقة قرص بروميد البوتاسيوم (KBr disc)

وتم بسخن المادة الصلبة مع بروميد البوتاسيوم النقي جدا (بتركيز 0.1% الى 2.0%) ومن ثم عمل قرص شفاف من العالق (يكون قطره حوالي 13 ملم وسمكه 0.3 ملم) بواسطة كبس العالق باستخدام ضغط يتراوح بين 10,000 الى 15,000 باوند/أنج², ويفضل اجراء الكبس بغياب الهواء عن طريق استخدام جهاز تفريغ وعدة كبس خاصة بسيطة كالبينة في الشكل (2.7).

ان الشرط المهم للحصول على اطیاف جيدة للمواد الصلبة هو ان يكون حجم دقیقة العالق الصلب اصغر من الطول الموجي لاشعاع ماتحت الحمراء وعند عدم ملاحظة هذا الشرط، فان جزءا كبيرا من الاشعة سوف يفقد بسبب الاستضمار.

3 - طريقة الافلام الصلبة Solid films

يمكن احيانا ترسيب فلم من محلول مادة مذيبةا متطرأير (Volatile solvent) على اقراص خلية الامتصاص، وذلك باضافة محلول على القرص قطرة فقطراة وتركها لتجف حتى يتكون فلم رقيق صلب من المادة المفحوصة.

IR (4.0.4) معايرة مطياف IR

ان فحص الناذج في مطياف IR يسبق عادة معايرة الجهاز للتأكد من صحة موقع الامتصاص. ويتم ذلك بأخذ طيف امتصاص لfilm من مادة البوليستيرين (Polystyrene) الذي عادة يجهز مع الاجهزه وتقارن موقع الامتصاص المعنية مع طيف امتصاص البوليستيرين المثبت في اديبيات الموضوع والبين في الشكل (2.7).

IR Analytical Applications (5-7) الاستخدامات التحليلية لطيفية مانحة الحمراء

لطيفية مانحة الحمراء استخدامات شائعة في حقل الكيماء التحليلية، وتنطوي بشكل اساسي على التحليلين النوعي والكمي للمركبات العضوية ومزائجها. اضافة الى استخدامها في متابعة سير التفاعلات العضوية وميكانيكيتها، وان اهميتها في دراسة المركبات اللاعضوية في غم مستمر. ان سبب شيوع هذه التقنية يعود بالدرجة الاساس الى امكانيتها في الكشف عن المجاميع الفعالة (الوظيفية Functional groups) في الجزيئات بسهولة.

لقد اشرنا في بداية هذا الفصل الى حقيقة ان تردد اشعاع IR المتض من قبل الجزيئة هو ميزة لتلك الجزيئة، وان المجاميع الفعالة الموجودة في الجزيئة (مثلا H-O-C) تتصرف كمجاميع مستقلة لتعطي امتصاصا خاصا بها، وعليه فان طيف امتصاص IR لكل مركب هو صفة خاصة له يمكن من خلاله التتحقق من نوعية المركب. كما ويمكن تطبيق قانون بير في تقنية IR للدراسات الكمية المتعلقة بعلاقة تركيز المادة تحت شروط معينة سيعطي ذكرها لاحقا.

ان استخدامات تقنية IR عديدة ومتنوعة، اذ تستخدم في مجال دراسة الملوثات الجوية وللكشف عن الشوائب في المواد الخام وفي الصناعات الغذائية واللدائنية وفي عمليات السيطرة النوعية المسترة وفي فحص الاعمال الفنية ذات القيمة العالية، اضافة الى اهميتها في الجوانب النظرية المتعلقة بالمركبات العضوية واللاعضوية كما اسلفنا. ومع هذا فان لتقنية IR تحديات اذ لا يمكن استخدامها لتعيين الوزن الجزيئي او معرفة الواقع النسبي للمجاميع الفعالة في الجزيئة، وكذلك لا يمكن من طيف IR التمييز بين المركبات الندية ومزائجها، فمثلا إن طيف الامتصاص لتربيح من البرافين والكحول النقيين يشبه طيف امتصاص كحول ذي وزن جزيئي عال.

١٠٥-٧) التحليل النوعي بمتباينة ماتحت الحمراء

بادئ ذي بدء نذكر ان تفسير طيف IR لمركب مجهول يتطلب مسبقا توفير اكبر قدر ممكن من المعلومات المتعلقة به، مثلا درجة انصهاره او غليانه، العناصر التي يحتويها وزنه الجزيئي، المقادير المتفاعلة ونتائج التفاعل المتوقع وامكانية حساب مكافئ الاصرة المزدوجة D.B.E (الفهم المصطلح تراجع مواضع الكيمياء العضوية)، حيث انها تكون عونا في اقتراح صيغة المركب المجهول. ان الكيميائي في الوقت الحاضر لا يركز على استخدام طريقة معينة واحدة في حل معضلته، بل باستخدام عدة تقنيات متربطة للوصول الى الجواب الصحيح، فتقنية UV للتحقق من وجود عدم التشبع وطيف الكتلة (Mass Spectrometry) لمعرفة الوزن الجزيئي وتقنية NMR لتعيين موقع الذرات والجماعي في الجزيئة والクロماتوغرافيا لمعرفة عدد المكونات الموجودة في المزيج او نواتج التفاعل ولفصلها وتنقيتها. اما تقنية IR فهي لا تخبرنا عن الجاميع الفعالة الموجودة في المركب عن طريق تحليل قم الامتصاص لطيف امتصاص IR للمركب المجهول.

لقد ذكرنا سابقا امكانية حساب قيمة التردد او العدد الموجي التقريري للامتصاص الامطاطي للمجاميع الفعالة من معرفة كتل الذرات المؤلفة للمجموعة وثبتت قوة الاصرة التي تربط الذرتين (المعادلين 1-7 و 2-7)، وتبدعى مثل هذه الترددات بترددات الجاميع (Group frequencies). وي يكن لقيم هذه الترددات ان تتغير قليلا نتيجة التأثيرات المتبادلة مع الاهتزازات الاخرى المتجاورة.. وعلى اية حال يمكن تحديد مدى من الترددات التي يكون فيها احتمال وجود قمة امتصاص لمجموعة معينة عاليا. وبذلك تصبح امكانية اثبات وجود او غياب المجموعة الفعالة امرا مكنا. لقد تجمعت على مدى سنوات استخدام تقنية IR معلومات تجريبية ضخمة تتعلق بالجاميع وما يقابلها من الطول الموجي او عدد الموجة الذي يحدث عنده الامتصاص للمجموعة الفعالة، ووضعت خلاصاتها في جداول بيانية يطلق عليها اسم جداول العلاقة المتبادلة او الارتباط (Correlation charts) يرجع اليها

باعتبارها الخطوة الاولى في التخمين فيما اذا كانت المجاميع المفحوصة موجودة في المركب من عدمه. واعتياديا لا يمكن الجزم بمعرفة المركب من هذه الجداول فقط، وانما يستعان بالوسائل التحليلية الاخرى لتعيين صيغة المركب التركيبية. ومن اهم الجداول في هذاخصوص هو جدول كولثاب (Colthup chart) المبين في الشكل (11.7) الذي منه يمكن معرفة المدى العام المتوقع لترددات مجموعة وظيفية معينة. وللتزود بمعلومات اضافية وللتعامل مع كل مجموعة وظيفية باسهاب اكثرا توفر عادة سلسلة من الجداول التفصيلية كالتي يتضمنها الملحق الخاص بهذا الموضوع في اخر الكتاب.

لفرض تشخيص مركب عضوي بتقنية IR يعمد الكيميائي بالتركيز على منطقتين متيزتين في طيف المادة هما منطقة ترددات المجاميع (Group frequencies) و منطقة طبع الاصابع (Finger print region)

منطقة ترددات المجاميع :

وتقع بين ($4000-1400\text{cm}^{-1}$) تقريرا. ان امتصاص في هذه المنطقة مسبب عن امتصاص مجاميع مؤلفة من ذرتين فقط، ويكون التردد مميزا لكتلتها وثبتت قوة ترابطها، وليس امتصاصات مسببة عن الجزيئة ككل (مثلا ان جميع الكحولات لها امتصاص عند 3600cm^{-1} تقريرا). ان امتصاص المجموعة الواحدة في هذه المنطقة يتغير بقليل او كثير طبقا الى وضعية المجموعة والجاميع المجاورة لها. كما يمكن للعوامل الكهربائية والفراغية ان تؤثر على موقع امتصاص، مثلا امتصاص العائد لامتطاط مجموعة الكاربونيل في الاسيتون الذي يقع تقريرا في نفس المكان لامتصاص ثنائي هكسيل الكيتون يغاير موقع امتصاص حامض الخليك المتأثر بالفعل الكهربائي، وكذلك يغاير موقع امتصاص ثنائي سايكلوببيوتانون ($\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2$) المتأثر بالفعل الفراغي. وفيما يلي وصف مختصر لانواع امتصاصات ضمن هذه المنطقة:

المنطقة المخصوصة بين 3700 و 2700 سم⁻¹ (٣٠٧ ميكرومتر):

ترجع قم الامتصاص الشديدة في هذه المنطقة عادة الى الاهتزاز الامطاطي بين الهيدروجين وبعض الذرات الاخرى. تكون الحركة لذرة الهيدروجين لكونها اخف من الفصائل التي تتأثر معها ونتيجة ذلك لا يتاثر الامتصاص بصورة كبيرة بواسطة بقية الجزيئه. تعزى قم الامتصاص ضمن المدى الطيفي 3700 الى 3100 سم⁻¹ الى الاهتزازات الامطاطية المختلفة لـ O-H و N-H مع ميل H-O في الظهور عند اعداد موجية اعلى، وان حزمها اعرض من حزم N-H غالبا. وعموما تمثل الاصرة الهيدروجينية بأن تجعل القمم عريضة وتزكيها باتجاه الاعداد الموجية الواطئة (انزياح احر).

تظهر اهتزازات C-H الالفاتية ضمن المنطقة الطيفية 3000 و 2850 سم⁻¹ (٣٠٥, ٣٠٣ ميكرومتر) ويمكن لهذه الاهتزازات ان تنحرف الى اكثر من 3000 سم⁻¹ بسبب التأثيرات الاهتزازية المجاورة، مثلا ان الحزمة C1-C-H تقع فوق 3000 سم⁻¹ (٣٠٣٧ ميكرومتر) كما هو الحال مع الهيدروجين الاروماتي والوليفيني. اما C-H الاستيلينية فتظهر عند حوالي 3300 سم⁻¹ (٣.٠ um) وتقع -C-H - لمجموعة C=C ضمن المنطقة 2745 و 2710 سم⁻¹ (٣٠٦٤ و ٣٠٦٩ ميكرومتر).

المنطقة المخصوصة بين 2700 و 1850 سم⁻¹ (٣٠٧ و ٣٠٤ ميكرومتر):

تسى احيانا هذه المنطقة عنطقة الاصرة الثلاثية، ويكون امتصاص المجاميع فيها واضحا، يعزى ظهور قمة عند 2250 الى 2225 سم⁻¹ (٤٠٤٤ الى ٤٠٤٩ ميكرومتر) الى امطاط الاصرة C≡N، وعند 2180 الى 2120 سم⁻¹ (٤٠٥٩ الى ٤٠٤٧ ميكرومتر) الى امطاط C≡N، وعند 2260 الى 2190 سم⁻¹ (٤٠٤٢ الى ٤٠٥٧ ميكرومتر) الى C≡C. كذلك تظهر في هذه المنطقة قم امتصاص عند 2600 الى 2550 سم⁻¹ (٣٠٢٥ الى ٣٠٩٢ ميكرومتر) تعزى الى

امطاط H-S، عند 2440 الى 2350 سم⁻¹ (4.010 الى 4.26 مايكروميت) الى
P-H، عند 2260 الى 2090 سم⁻¹ (4.42 الى 4.78 مايكروميت) الى Si-H.

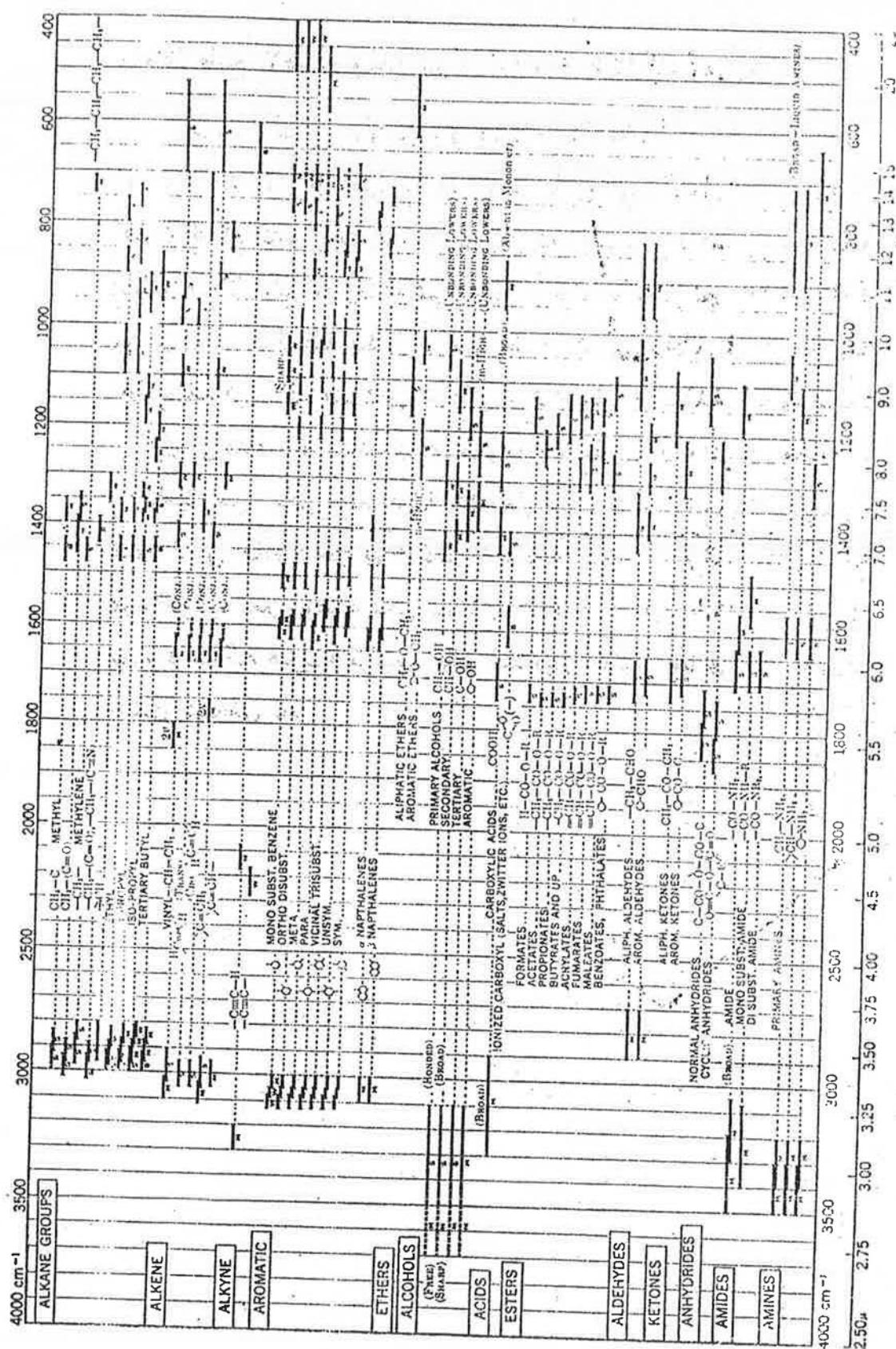
المنطقة المخصوصة بين 1950 و 1550 سم⁻¹ (5.01 و 5.6 مايكروميت):

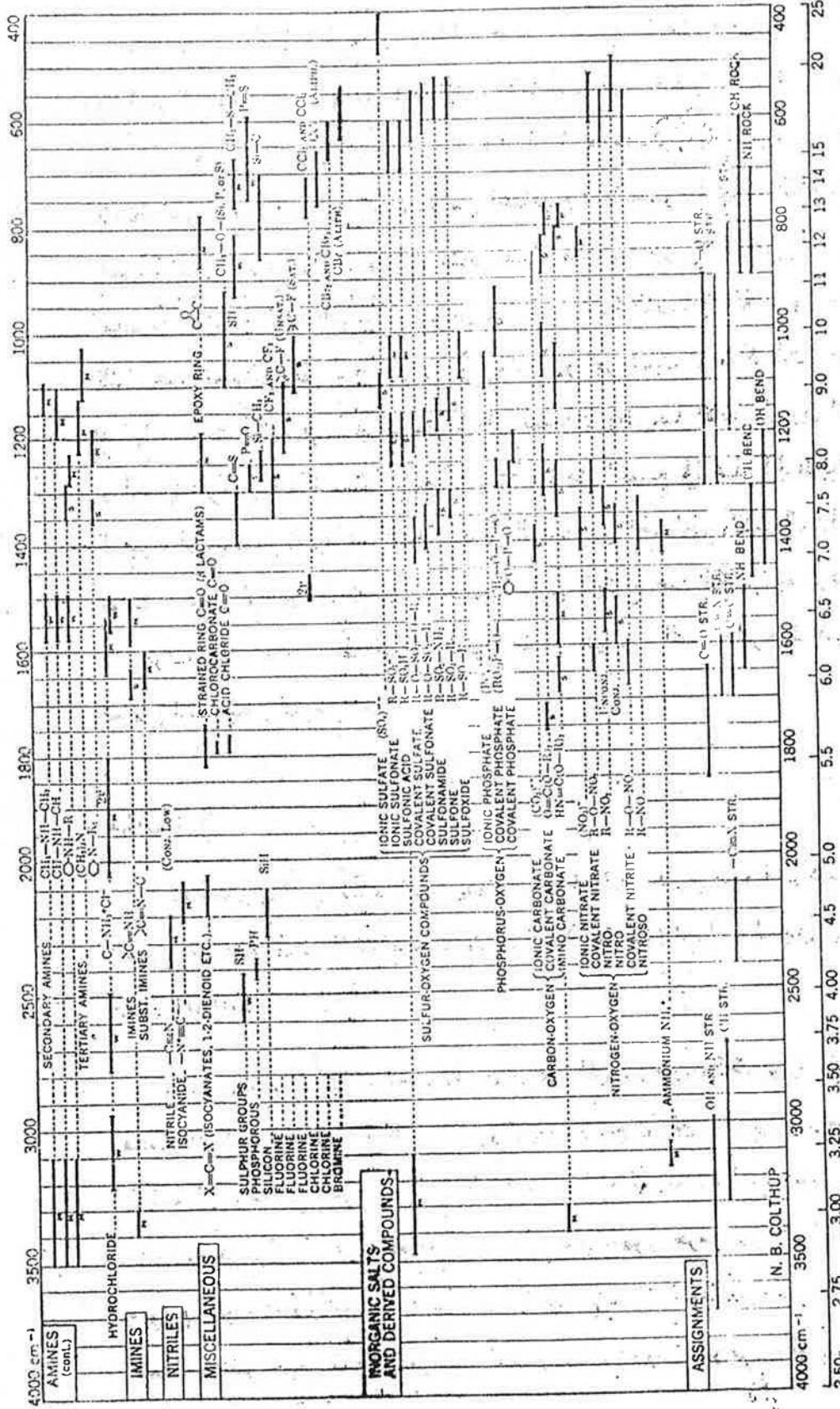
وتسمى احياناً بمنطقة الاصرة المزدوجة. يبرز خلال هذه المنطقة الاهتزاز الامطاطي لمجموعة الكاربونيل، فيمكن لقمن امتصاص الكيتونات والالدهايدات والخواضن والامايد والكاربونات ان تظهر حوالي 1700 سم⁻¹ (5.09 مايكروميت). وتغليل كاربونيل الاسترات وكلوريدات الخواضن اللامائية الى الظهور عند اعداد موجية اعلى تقع بين 1770 و 1725 سم⁻¹ (5.065 و 5.080 مايكروميت). يعمل التبادل (Conjugation) على تقليل قيمة امتصاص بحوالي 20 سم⁻¹ (انزياح اخر). وعلى اية حال فانه من غير الممكن الجزم بنوع الكاربونيل الذي يوجد بالاستناد على الامتصاص في هذه المنطقة، ويصار الى اختيار مناطق اطيف ضوئية لتوفير دليلاً مساعداً. مثلاً يكون للاسترات قيمة امطاطية قوية L-C-O-R عند حوالي 1200 سم⁻¹ (3.08 مايكروميت)، بينما يكون للالدهايد قيمة امطاطية مفيدة للهيدروجين فوق 2700 سم⁻¹ كما اسلفنا.

اما قيم الامتصاص الناتجة من الاهتزازات الامطاطية L-C=C و C=N فتلاحظ عند مدى يتراوح من 1690 الى 1600 سم⁻¹ (5.09 الى 6.02 مايكروميت). ويمكن الحصول على معلومات قيمة تتعلق بتركيب الاوليفينات من الموقع المضبوط لمثل هذه القمم. ويمكن لـ **المنطقة المخصوصة** بين 1650 و 1450 سم⁻¹ (6.01 و 6.09 مايكروميت). ان توفر معلومات مهمة حول الحلقات الاروماتية، وتظهر المركبات الاروماتية ذات التعويض البسيط اربع قيم امتصاص قرب 1600 و 1580 و 1500 و 1460 سم⁻¹ (6.025 و 6.033 و 6.067 و 6.085 مايكروميت).

منطقة طبع الاصابع وتقع بين ($650\text{--}1500\text{cm}^{-1}$) تقريباً:

ان حزم الامتصاص الموجودة في هذه المنطقة تكون ذات علاقة باهتزاز الجزيئات كلاً، لأن كل اصارة منفردة تسلط تأثيراً متساوياً على الاوامر المترددة المجاورة لها وإنها تتضمن اهتزازات الذرات بطريقة الاخنان. وقد سميت هذه المنطقة بمنطقة طبع الاصابع لعدم تشابه قم الامتصاص في المنطقة لمركبين مختلفين بالرغم من ان الجزيئات المقابلة يمكنها ان تظهر اطيفاً شديدة التاثير في منطقة تردد الجميع فسيكون دائماً هناك فروق يمكن ان ترى وتميز في منطقة طبع الاصابع، ويكون من النادر اجراء التفسيرات المضبوطة عند هذه المنطقة بسبب تعقيدها، من ناحية اخرى يمكن استخدامها للتشخيص غير المبهم للمادة شريطة ان يتتوفر طيف قياسي للمادة مسجل في الاطالس الخاصة بذلك لأن حزم الامتصاص الناتجة مميزة للمركب المعين، وعليه يمكن القول ان اهم عمل لمطيافية IR هو ان تثبت بصورة حاسمة هوية مركبين اعطى التشخيص الطيفي لهما في نفس الظروف طيفين متطابقين تماماً.





الشكل (11.7): جدول كوشبا لامتصاص الجماعات المميزة في منطقة ماخت الحمراء المصورة بين 2.5 μm إلى 400 cm⁻¹.

[From Colthup, J. Opt. Soc. Am., 40, 397 (1950).]

وَمَا تجدر الاشارة اليه ان منطقة طبع الاصابع تتضمن امتصاصات عند 1200 سـ⁻¹ (8.3um) سببها الاهتزازات الامتطاطية لـC-O-C في الاثيرات والاسترات وعند 700 الى 800 سـ⁻¹ (14.3 الى 12.5 مايكرومتر) سببها الاهتزاز الامتطاطي لـC-CI، تظهر العديد من المجاميع اللاعضوية مثل الكبريتات والفوسفات والنترات والكاربونات عند اعداد موجية دون 1200 سـ⁻¹. وبهذا العدد فان لتقنية IR اهمية لا يستهان بها في دراسة الفصائل اللاعضوية سواء كانت هذه الفصائل على شكل ذرات او ايونات او جزيئات او مركبات معقدة، اذ انها ساعدت كثيرا في التعرف على شكل المقدادات وطبيعة الاتصال بين الايون او الذرة المركزية والفصائل المتصلة بها. ولأجل التوسيع في هذا الجانب يمكن الرجوع الى المصدر (4-عربي) الذي يتضمن العديد من الجداول والاشكال الخاصة بواقع الاهتزاز لأواصر المركبات اللاعضوية والتي لا يتسع هذا الكتاب لذكرها.

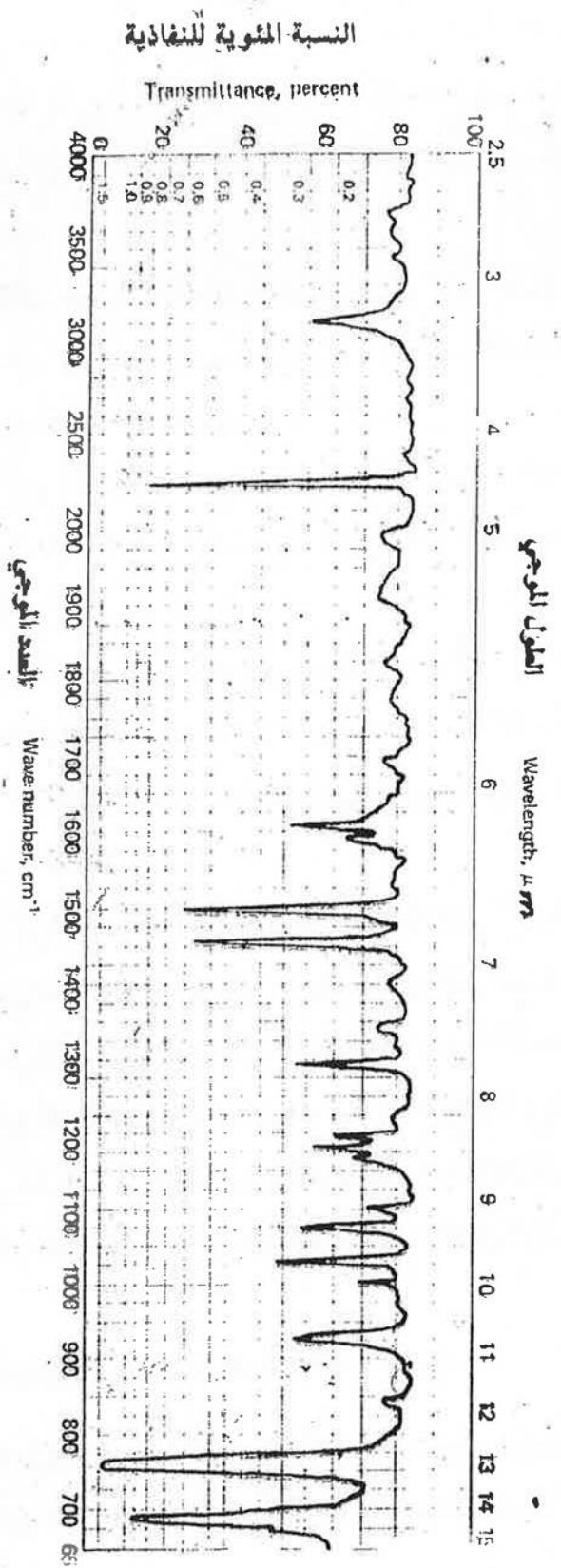
يوضح الشال البسيط التالي كيفية تفسير طيف ماحت المرام لمركب نقى

لفرض التشخيص النوعي:

مثال :

سائل عضوي نقى عديم اللون يغلي عند 190°C. اقترح صيغة تركيبه لهذا النموذج بمساعدة طيف امتصاصه المبين في الشكل (12.7) ادناه والمسجل بهيئة فلم سميكة 0.01 ملم:

ما ان معظم المركبات العضوية تحوي على الهيدروجين والكاربون، عليه يجب فحص المركب اولا فيما اذا كان هيدروكربون مشبع او غير مشبع، ونوعية عدم التشبع ان وجدت للتقرير فيما اذا كان اروماتيا ام لا. بعدها يتم فحص المجاميع الواضحة مع تدوين جميع الملاحظات. وان عدم ظهور حزمة او حزم امتصاص في موقع متíز يكون مفيدا جدا احيانا في استبعاد صنف من المركبات. كما ان الصفات الفيزيائية (درجة الغليان، الانصهار، الدوران النوعي، اللون، الرائحة،



(12.7) التك

الحالة... الخ). مع اية معلومات اخرى تأكيدية (NMR-Mass) تكون متممة في التوصل الى الصيغة الجزيئية للمركب وكخطوة نهائية فان تطابق طيف IR للمجهول مع طيف المركب المقترن المثبت في الاطالس المعتمدة يكون دليلا كافيا على صحة المركب.

وفي مثالنا يظهر طيف الامتصاص وجود اربع قم امتصاص في المنطقة 1450 سم⁻¹ التي هي خصائص النظام الاروماتي. وتقابل القمة عند 3100 سم⁻¹ امطاطي للهيدروجين، وهذا الامتصاص يكون للنظام الاروماتي فوق 3000 سم⁻¹ في المادة، بينما هو دون 3000 سم⁻¹ للنظام الالفاسي، وعليه تقترح هذه المعلومات ان تكون الحالة السائدة للمركب: (ان لم تكن بشكل اكيد) هي الحالة الاروماتية.

يظهر الطيف ايضا حصول امتصاص حاد عند 2250 سم⁻¹، وفي هذا الموقع تنص مجاميع قليلا فقط هي $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ - و $\text{Si}-\text{Hg}-\text{C}\equiv\text{N}$. ومن هذه يمكن استبعاد $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ لأنها تردد امطاطيا يبلغ حوالي 3250 سم⁻¹ وهو غير موجود في طيف الامتصاص.

ان وجود قم امتصاص قوية عند 680 و 760 سم⁻¹ يقترح بأن الحلقة الاروماتية هي احادية التبعويض، بالرغم من ان القمم عند المناطق 1000 و 1300 سم⁻¹ مرتبكة وربما تؤدي الى شكوك حول هذا الاستنتاج. عليه يبرز تركيبان يلائمان الاستنتاجات من الطيف هما $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ و $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{N}$ ، وبما ان الاخير صلب عند درجة حرارة الغرفة وأن البنزونايترايل له نقطة غليان تساوي 191°C، نستنتج ان المركب قيد الفحص هو $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{N}$.

٢٠٥-٧) التحليل الكمي بمتلابيفية ماتحت الحراء:

يهدف التحليل الكمي باستخدام تقنية IR الى ايجاد تركيز مكون واحد نقى او عدة مكونات ضيق لها كا هو الحال باستخدام تقنية ماقوق البنفسجية

والمرئية. ويمكن تطبيق قانون بير ($A=Ebc$) على منطقة ماقتحم الحمراء القريبة بدون صعوبة بسبب امكانية استخدام محاليل مخففة للمؤذج وخلايا ذات منسارات (b) تتراوح بين 0.1 و 1.0 سم. أما استخدام منطقة ماقتحم الحمراء الوسطية والبعيدة لاغراض التحليل الكي فهو ليس بسهولة ودقة مطابقية مأ فوق البنفسجية والمرئية، وهذا يعود الى عدة اسباب من اهمها:

- (1) التعقيد الكبير لاطياف IR وضيق حزم الامتصاص فيها مقارنة بأطياف مأ فوق البنفسجية والمرئية، وهذا يؤدي الى صعوبة اجراء القياسات الطيفية المضبوطة وتوقع الانحراف عن قانون بير.
- (2) التحديدات الآلية لاجهة الاشعة ماقتحم الحمراء المتضمنة قلة شدة مصادر الاشاع وحساسية الواطفة للمكشافات التي تقود الى الانحراف عن العلاقة المستقيمة لقانون بير.
- (3) عدم توفر عدد من المذيبات الملائمة لعموم المنطقة الطيفية مما يحتم استخدام خلايا ذات مر (b) قليل جدا وزيادة تراكيز الناذج. ان تغير قيمة b نتيجة تأثر الخلايا المصنوعة عادة من هاليدات القلوبيات بالمواد والمذيبات والعوامل الجوية سيقود الى خطأ في حسابات التركيز عند عدم اتخاذ الاحتياطيات اللازمة.

ولهذه الاسباب جيما يصبح من الضروري تحضير منحنى معايرة (Calibration curve) تجرببي قبل البدء باجراء التحليل الكي للمجهول ويتم ذلك على النحو الآتي: يعمد الى اختيار حزمة امتصاص مميزة لاحد المجاميع الفعالة للنركب ومتابعة التغير في شدتها بتغير تركيز المركب مثلا في طيف الهيكسانول يمكن التركيز على قياس شدة الامتصاص عند $3\mu\text{m}$ للاهتزاز الامطاطي L-H-O. ويفضل اختيار حزمة منفردة لهذه الغاية حيثما كان ذلك ممكنا لانه يقلل من الاخطاء التي يسببها تلاحق (تشابك) Overlapping (القسم مع بعضها). يحضر منحنى المعايرة بين قيم شدة الامتصاص عند هذا الموقع والتراكيز المعلومة المختلفة

للهكسانول، ومن هذا المنحني يمكن استخراج تركيز المجهول من قياس امتصاصه عند نفس الموقع.

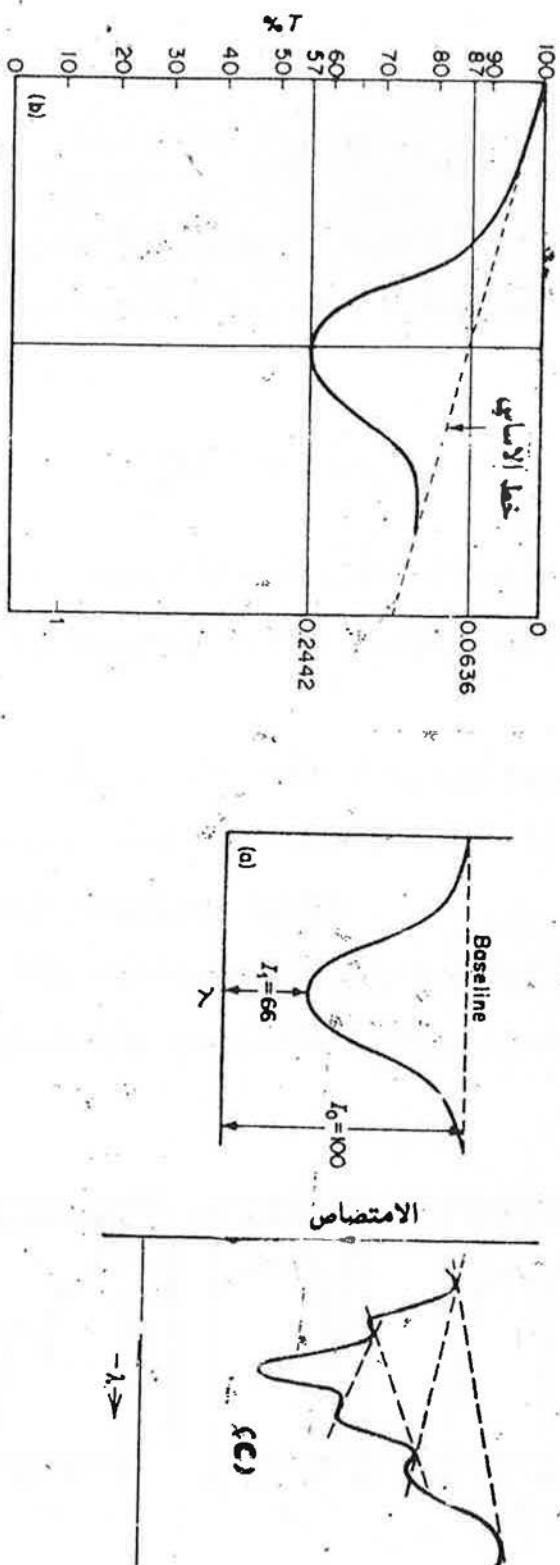
وعملياً فإن قياس قيمة الامتصاص (A) بشكل دقيق يشكل عقبة بسبب امتصاص الخلية المتسبب عن المذيب والخلية، وكذلك بسبب عامل الاستطرارة، وللتغلب على هذه العقبة تستخدم عدة طرائق من أها:

(1) طريقة خط الأساس *Base line method*

وتفتقر هذه الطريقة إن نفاذية المذيب ثابتة أو على الأقل تتغير خطياً بين اكتاف حزمة الامتصاص. ففي هذه الطريقة يرسم خط أساس يمر بكتف المنحني (الشكل 13.7 a و b) العائد لحزمة الامتصاص. ومنه يقاس A_0 و A_1 كا في الشكل (الشكل 13.7 a) العائد لحزمة الامتصاص. ومنها تحسب قيمة (A). وفي الحالة التي يوجد فيها أكثر من كتف يجب تثبيت أسلوب واحد لرسمه (أي اختيار أحد الخطوط المتقطعة بصورة دائمة لمجرى الحسابات) كما في الشكل (c).

(2) الطريقة المسماة بـ *خلية غائبة* - خلية غائبة *Cell in - Cell out*

وفيها يتم الحصول على اطيف المذيب والنوفوج على التناوب نسبة إلى حزمة المرجع غير الممحوجة وباستخدام نفس الخلية لكلا القياسين (تذكر أن مطيف IR هو ثنائي الحزمة)، ومن ثم تعين النفاذية لكل محلول ضد حزمة المرجع عند اقصى امتصاص للنوفوج. من هذه القياسات يمكن كتابة النفاذية للمذيب T_0 والنوفوج T_s على النحو الآتي:



الشكل (13.7) : اطيف امتصاص افتراضية لما تحت الماء توضح كيفية رسم خطوط الأساس وحساب الامتصاص

$$T_0 = I_0 / I_r$$

$$T_s = I / I_r$$

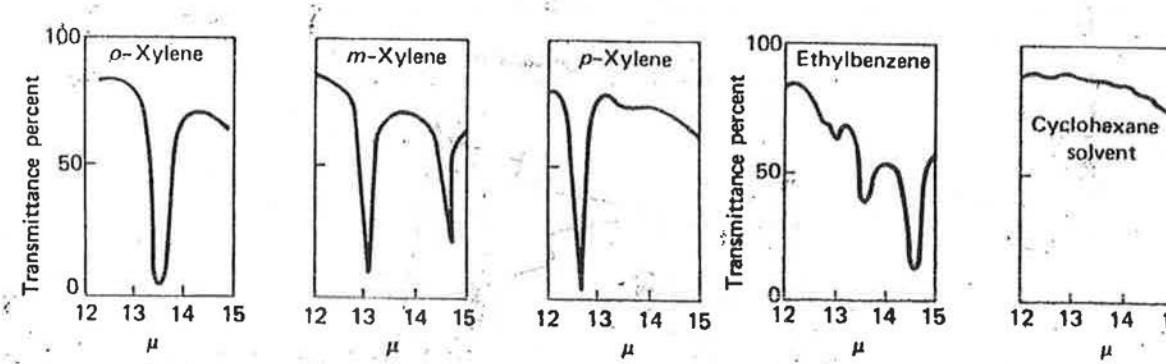
حيث أن I_0 هي شدة اشعاع المرجع. فإذا بقيت ثابتة خلال القياسين، فان نفاذية النوج بالنسبة إلى نفاذية المذيب يمكن الحصول عليها بقسمة المعادلين وتكون قيمة T الفعلية هي:

$$T = T_s / T_0 = I / I_0$$

والتي يمكن تحويلها حسابياً إلى قيم A من العلاقة $A = -\log T$. وعلى أية حال فإن معظم مسجلات أجهزة ماحت الماء الحديثة تحول قيم $\% \text{ to } A$ إلى قيم A مباشرة.

لقد استخدمت مطيافية ماحت الماء بشكل واسع كوسيلة تحليل كمية لزيادات المواد العضوية المتشابهة وفي تحليل ملوثات الماء. فيما يأتي مثال على تحليل خليط من مواد هيدروكربونية أروماتية.

يتضمن المثال تحليل مكونات خليط ايزومري هو C_8H_{10} الذي يحتوي على أورثو-زايلين وميتازايلين وبارا-زايلين والاثيلبنزين. ويُبين الشكل (14.7)



الشكل (14.7) : الأطيف لایزومرات C_8H_{10} مذابة في السايكلوهكسان

اطياف امتصاص ماحت الماء محلول لكل مكون من المكونات الندية في السايكلوهكسان (كمذيب)، وكذلك طيف السايكلوهكسان لوحده في مدى من الطول الموجي يتراوح بين 12 الى 15 مايكرومتر. وتظهر قم امتصاص مفيدة لكل مركب من المركبات عند 13.47 و 13.01 و 12.58 و 14.36 مايكرومتر على التوالي.

ولسوء الحظ، فان الامتصاص للخليل عند اي من هذه الاطوال الموجية لا يمكن تعينه تماماً بواسطة تركيز احد المكونات (الايزومرات) فقط، بسبب التداخل في حزم الامتصاص، وعليه يجب تعين الامتصاصية المولارية (E) لكل من هذه المكونات الاربعة عند الاطوال الموجية الاربعة. ومن ثم كتابة اربعة معادلات آنية تجعل بالامكان حساب التركيز لكل من هذه الايزومرات من اربعة قياسات للامتصاص (يراجع موضوع تطبيق قانون بير على الانظمة متعددة المكونات «الفصل الثالث»)، يمكن اجراء هذه الحسابات بسهولة باستخدام الحاسوب.

وبالرغم من امكانية استخدام تقنية IR لاغراض التحليل الكمي فان اهيتها الحالية والمستقبلية تتركز حول التحليل النوعي وان اهيتها كاداة للتحليل الكمي في تناقض مستمر بسبب صعوبتها من ناحية، ولتوفر اساليب تقنية اسرع وافضل من ناحية اخرى.

(6.7) اسئلة وتمارين

(1). وضح ما يأتي:

- أ - سبب دراسة موضوع مطيافية ماحت الماء كوحدة مستقلة عن مطيافية ما فوق البنفسجية والمرئية.
- ب - عدم شيوخ استخدام تقنية IR لاغراض التحليل الكمي.

ت - اختلاف عدد الاهتزازات للجزئيات الملاحظة عملياً عن المتوقعة نظرياً في معظم الأحيان.

ث - ظهور حزم امتصاص تتسم بالعرض في طيف IR للمواد السائلة.

ج - أهمية كل من منطقي ترددات الجامپ وطبع الأصابع في تشخيص المركبات.

ح - كيفية حساب طول مهر الاشعاع في خلية مطياف IR.

خ - اهم استخدامات مطيافية مباحثت الحمراء.

د - استبعاد استخدام الكحولات كذريات في مطيافية مباحثت الحمراء.

ذ - تفضيل التعبير عن موقع الامتصاص في طيف IR بدلاً من العدد الموجي.

(2) مألأ نوع الاهتزازات التي تعانيها الجزيئية العضوية؟ نقاش ذلك.

(3) متى وكيف تختص الجزيئية اشعاع مباحثت الحمراء؟ نقاش هذا الموضوع مع التيشيل لذلك.

(4) خليط من الحتمل ان يتكون من الكحول الاثيلي والاسيتون. ما هي اميز حزمة امتصاص يستدل بها على وجود وتقدير نسبة الاسيتون؟

(5) هل يمكن التمييز بين كحول اولي وثانوي وثالثي بمساعدة اطیاف امتصاصها في مباحثت الحمراء؟

(6) طيف الامتصاص في مباحثت الحمراء لمركب (CO) يظهر امتصاصاً عند 2170 cm^{-1} . احسب:

أ - ثابت قوة الاصارة بين الكاربون والاوكسجين.

ب - عند اي عدد موجي يتوقع حصول امتصاص المركب CO^{14} ومقابلة التردد لهذا الامتصاص؟

(7) احسب قيمة التردد وعدد الموجة للاهتزاز الامطاطي للاصرة (H-C)، اذا كان ثابت قوة الاصارة يساوي (5.0×10^5 داين/سم). قارن النتيجة مع ما ذكر في الأدب.

(8) تظهر C-H الامتصاصية للمركب CHCl_3 عند 3030 cm^{-1} وتظهر C-Cl الامتصاصية عند 758 cm^{-1} المطلوب حساب موقع C-D الامتصاصي في CDCl_3 وكذاك الضوء الموجي للامتصاص المثُوق إلى C-Br الامتصاصي في CHBr_3

(9) تحتوي معظم المركبات العضوية على اواصر C-H وتظهر امتصاصاتها في طيف متحت الحمراء عند 3000 cm^{-1} تقريباً. المطلوب حساب ثوابت القوة لانواع الاواصر C-H الآتية:

$\bar{\nu} = 3030\text{ cm}^{-1}$	a - C-H الاروماتية
$\bar{\nu} = 3300\text{ cm}^{-1}$	b - C-H الايکين
$\bar{\nu} = 2750\text{ cm}^{-1}$	c - C-H الدهايد
$\bar{\nu} = 2900\text{ cm}^{-1}$	d - C-H الاکين

(10) اعطت خلية مطياف متحت الحمراء فارغة اربع عشرة قبة تداخل في مدى من الطول الموجي من 6.0 الى 12.0 مايكرومتر. احسب طول ببر الخلية.

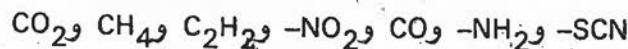
(11) لقد سجلت القيم التالية للامتصاص الظاهري للسايكلوهكسانون في محلول السايكلوهكسان عند القمة 5.083 مايكرومتر في خلية سماكة 0.096 ملم.

التركيز غ/لتر	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
الامتصاص	0.190	0.244	0.293	0.345	0.390	0.444	0.487	0.532	0.562	0.585

- أ - على اي مدى من التركيز يطاع قانون بير?
- ب - احسب قيمة الامتصاصية النوعية (a) والامتصاصية المولية (E), عند هذا الطول الموجي؟

(12) لتعيين سمك خلية مؤلفة من قرصين KBr . وجد ان عدد هدب التداخل المحسوبة بين 2500 cm^{-1} و 2000 cm^{-1} خلية فارغة يساوي (5). ما هو طول متر الاشعاع خلال هذه الخلية مقدراً بالملليمترات؟

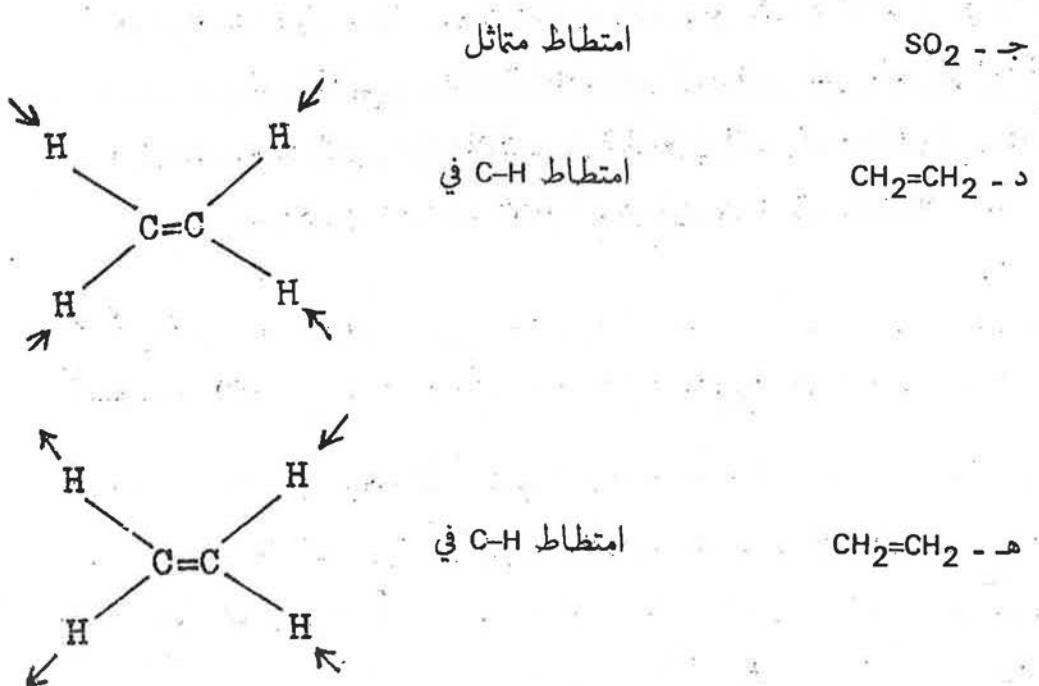
(13) احسب عدد الاهتزازات المتوقعة للمجاميع والجزيئات التالية:

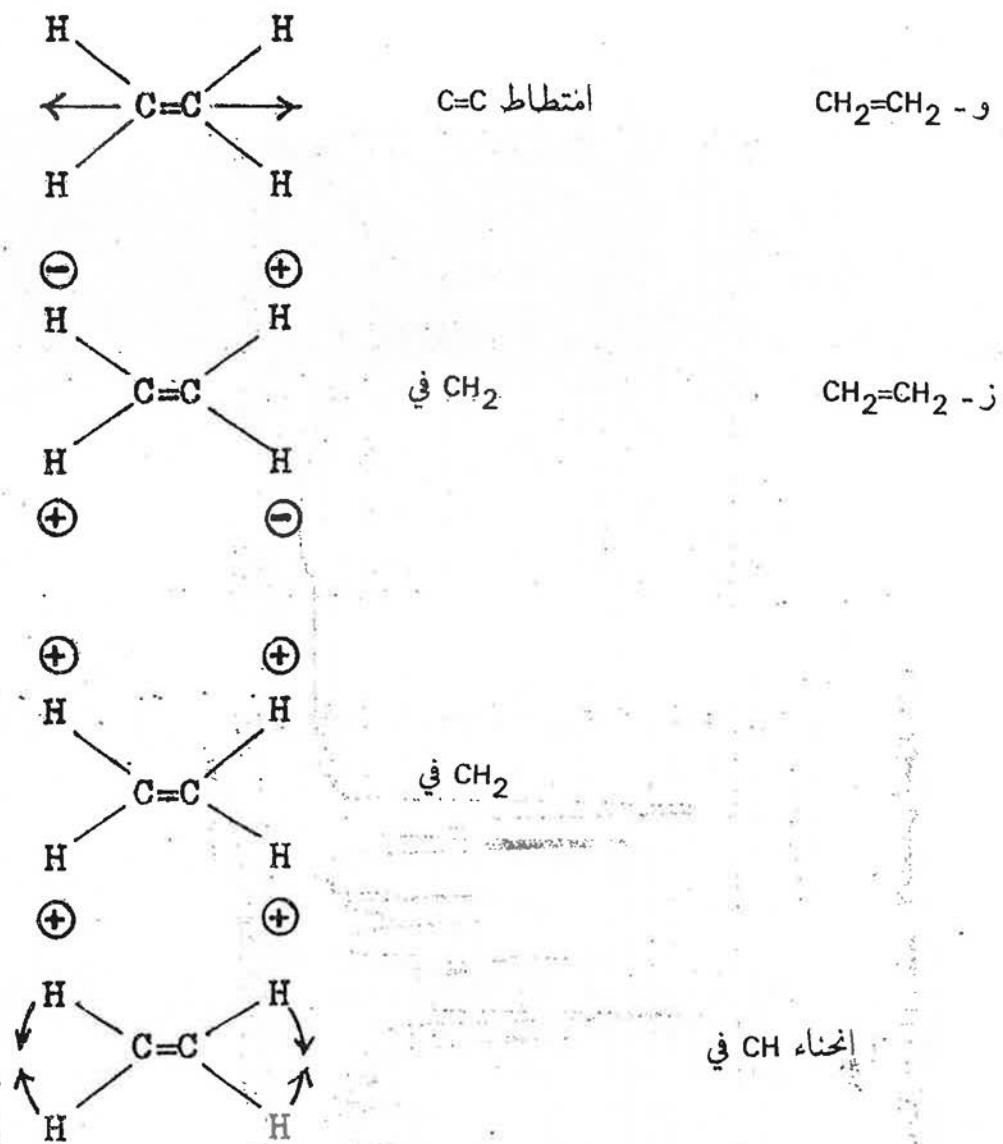


(14) ناقش مجموعة العوامل التي قد تزيد او تنقص من قيمة الامتصاص للاهتزاز الامطاطي المحسوبة نظرياً لمجموعة فعالة معنية.

(15) عين فيما اذا كانت الاهتزازات التالية فعالة (Active) او غير فعالة (Inactive) في طيف IR للمركبات الآتية:

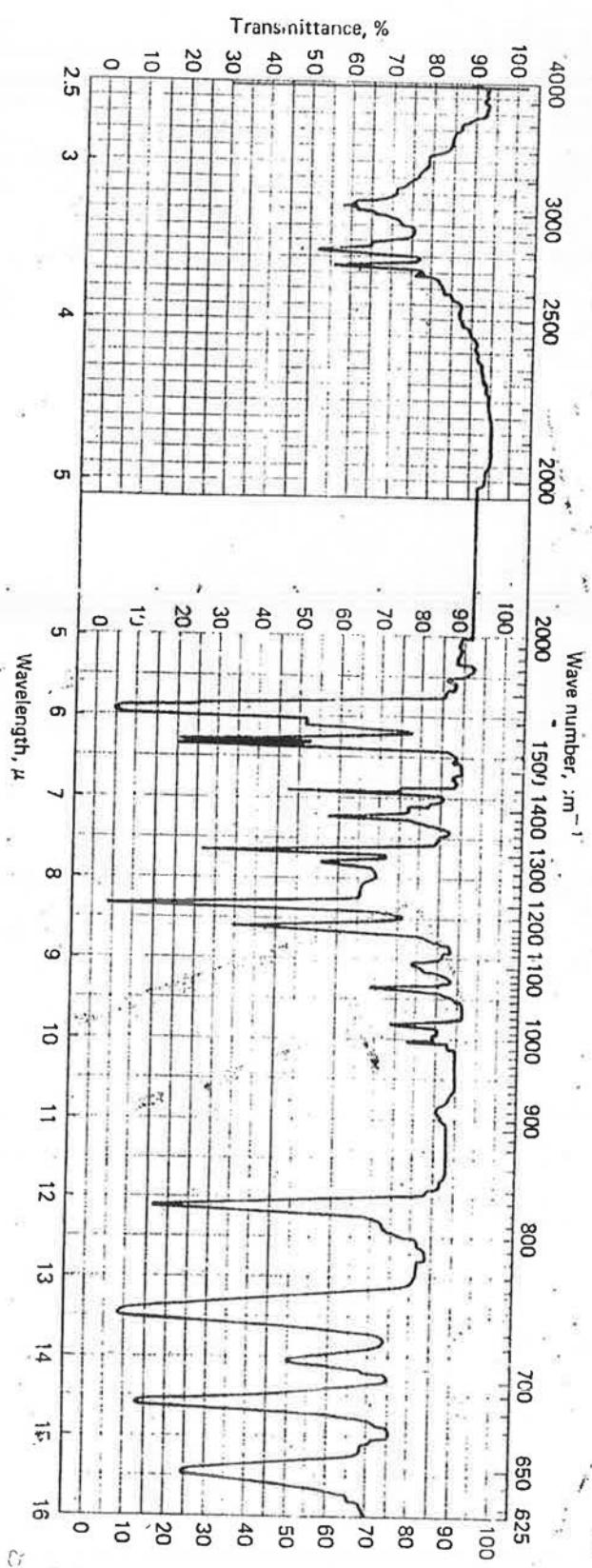
الاهتزاز	الجزيئة
C-C امطاط	CH_3-CH_3 أ -
C-C امطاط	CH_3-CCl_3 ب -



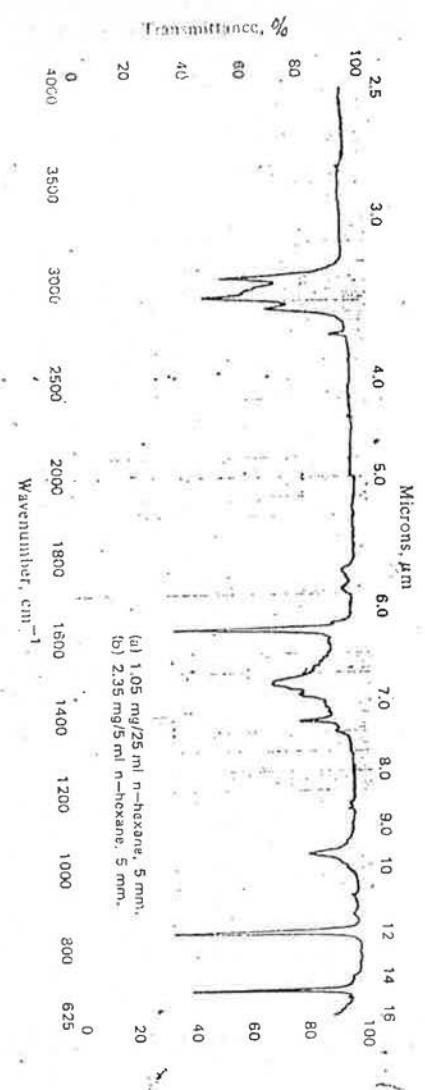


(16) تم عزل مركب من اللب ووُجد أن له صيغة وضعية $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$ وان درجة غليانه تساوي حوالي (179°C) . بين احتمالية صيغة المركب المذكور بمساعدة طيف امتصاصه المبين في الشكل (15-7).

(17) سائل متطاير عديم اللون صيغته الوضعية $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$. اقترح صيغة جزيئية للمركب بمساعدة طيف امتصاصه المبين في الشكل (16-7).



(16) طيف الامتصاص للسؤال (15-7) : الشكل



الشكل (16.7) : طيف الأمتحاص للمواد (١٧)

المصادر

1- التحليل الكيميائي الآلي \ الدكتور عبد الحسن عبد الحميد الحيدري

2- Analytical Chemistry / Skoog and Douglas