

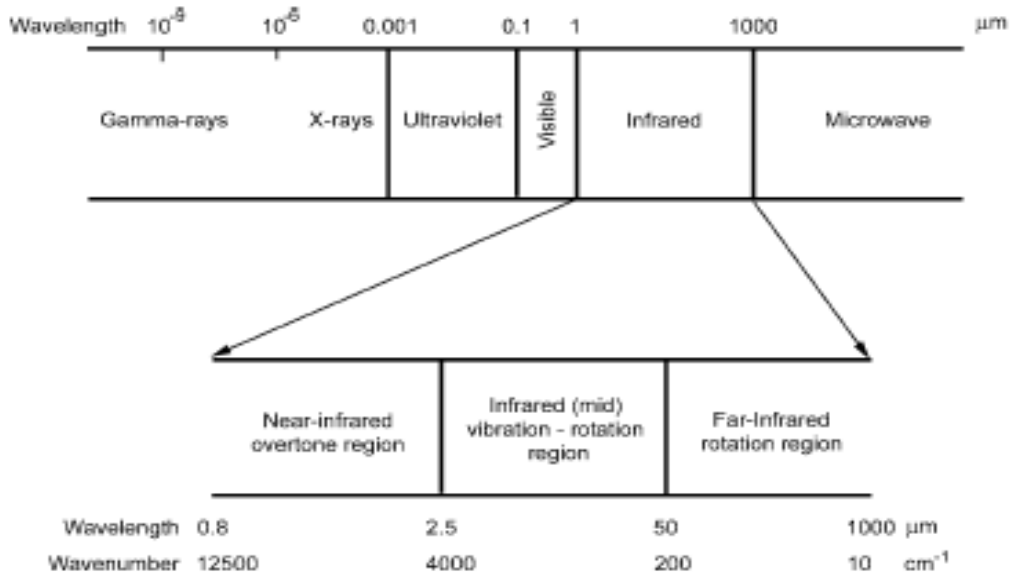
مطيافية امتصاص ماتحت الحمراء: Infra-Red Spectroscopy (IR)

وتدعى ايضا اطياف الاهتزاز وذلك لأنها تؤدي الى حدوث انتقالات ما بين مستويات الطاقة الاهتزازية للجزيئات. ودرسنا في الفصل السابق امتصاص الاشعة مافوق البنفسجية والمرئية كوحده متكاملة ومنفصله عن منطقة تحت الحمراء وذلك لأنه لا توجد تقنيات متوفرة حاليا تصنع سبكتروفوتوميتر موحد يغطي قياسات المناطق الثلاث, وكذلك فان امتصاصات اشعة تحت الحمراء تخضع لميكانيكيه فيزيائية تختلف عن تلك التي تعود للمنطقتين الاخرين. ان الامتصاص او الانبعث الناتج عن الحركات الدورانية او الاهتزازية للجزيئات التي لا يحصل فيها تهيج الكتروني (electronic exciting) يكون في الاغلب في منطقة الأشعة تحت الحمراء (IR) وان الجزيئات التي تمتص فوتون او تبعث فوتون واحد من الطاقة الاهتزازية تظهر حزم طيفية في المنطقة $200-12000 \text{ cm}^{-1}$ ولسعة منطقة تحت الحمراء تصنف اشعاعاتها الى منطقة ماتحت الحمراء القريبة والوسطية والبعيدة وتعتمد معظم التطبيقات التحليلية العملية على المنطقة الوسطية.

- 1- الاشعة تحت الحمراء القريبة (Near- IR): وتقع ضمن مدى يمتد لغاية 4000 cm^{-1} وتستخدم في الدراسات الكمية وتعد من المناطق المهمة في الامينات الاروماتية.
- 2- الاشعة تحت الحمراء الوسطى (Mid – IR): وتقسم الى منطقتين:
 - أ- $1300 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ وتخص المجاميع الفعالة (Functional Group) مثل الكاربونيل , النايتريل وتحتوي على أوامر مزدوجة او ثلاثية.
 - ب- منطقة طبع الأصابع (Finger Print) والتي تكون $650 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ وهي تخص الاوامر المفردة وسميت بهذا الاسم لعدم تشابه قمم الامتصاص في هذه المنطقة لمركبين مختلفين بالرغم من الجزيئات المتماثلة تظهر أطياف شديدة التماثل في منطقة تردد المجاميع الفعالة الا انها تعطي فروق واضحة ومميزة في منطقة طبعات الأصابع ومن النادر جدا اجراء التفسيرات الدقيقة عند هذه المنطقة بسبب تعقيدها لذا يتم الاستفاد منها عند توفر الاطياف القياسية في الاطالس الخاصة بذلك.

3- الأشعة تحت الحمراء البعيدة (Far - IR): والتي تكون ضمن $70 - 667 \text{ cm}^{-1}$ حيث تعطي ذبذبات الانحناء للمركبات الحاوية على الهالوجين وهي مقيدة لمتابعة الترددات للـ $\text{O}, \text{N}, \text{metal} \dots$ وهي قليلة الاستخدام.

الرسم أدناه يوضح المناطق الثلاثة للأشعة ماتحت الحمراء



لكي تمتص الجزيئه طاقه اشعاع IR يجب ان تعاني تغير في قيمة عزم ثنائي القطب **Dipole Moment** كنتيجة للحركات الاهتزازية والدورانية مما يتولد عنه مجال كهربائي له تردد يضاوي تردد المجال الكهربائي لإشعاع ماتحت الحمراء المسلط وبذا يمكن ان يحصل تأثير متبادل بين المجالين مسببا تغيرا في سعة احدى الحركات الاهتزازية او الدورانية (اي يحصل امتصاص). ويشذ عن ذلك الجزيئات المتماثلة مثل $\text{H}_2, \text{O}_2, \text{N}_2$ فلا يحصل لها تغير في قيمة عزم ثنائي القطب اثناء اهتزاز عناصر جزيئاتها لهذا فإنها لا تمتص اشعة IR في الظروف الاعتيادية, اما عند وجودها تحت ضغوط عالية وتصادمها مع بعضها تسبب تشوهات في تناظرها تؤدي الى استقطابها وبالتالي قابليتها على امتصاص اشعة IR.

طيف امتصاص تحت الحمراء:

ان ذرات الجزيء تسير سوية في حركه انتقاليه مستقيمه كما انها في الوقت نفسه تدور وتهتز بصورة دوريه حول مركز ثقلها. ويرجع سبب الحركات الاهتزازية والدورانية الى وجود قوتين

متضادتين هما قوة تنافر النويات وما يحيط بها من مدارات الكترونيه مشبعة وقوة التآصر التساهمي المؤلفة من الكترولونات التكافؤ. ولأجل وصف هذه الحركات بصوره منسقه يمكن تعيين ثلاث احداثيات كارتيزية لكل نواة اي وجود $3n$ من الاحداثيات لكل جزئ ويقال عنها ان لها $3n$ من درجات الحرية Degrees of Freedom. وتتضمن حرية الحركة للجزيئة الحركات التالية:

1- الحركة الخطية للجزيئة (كوحده صلده) في الفراغ بالنسبة الى مركز جاذبيتها وتسمى بالحركة الانتقالية Translational Motion.

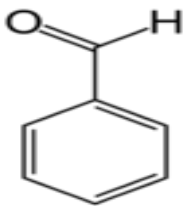
2- الحركة الدورانية للجزيئة ككل حول مركز جاذبيتها وتسمى بالحركة الدورانية Rotational Motion.

3- حركة كل ذره في الجزيئة نسبة للذرات الاخرى اي حركه اهتزازيه Vibration Motion حيث كما هو معروف توجد جزيئات خطية وأخرى غير خطية وتعرف كل جزيئة بثلاثة محاور X,Y,Z أي حركة الجزيئة على ثلاثة محاور سواء كانت خطية او غير خطية اما في الدوران فيوجد محورين فقط , اذن الجزيئة الخطية لها ثلاثة محاور للحركة واثنان للدوران أي يكون عدد الاهتزازات المحتملة للجزيئة الخطية $(3n-5)$ حيث n تمثل عدد الذرات للجزيئة ويطلق على كل واحد من الاهتزازات المحسوبة بالصيغة الاعتيادية Normal Mode والتي يمكن ان تمثل قمة امتصاص في طيف IR الخاص بالجزيئة وأن الناتج وفق القانون $(3n-5)$ يمثل عدد الحزم المتوقعة لهذه الجزيئة، اما في الجزيئة غير الخطية يلاحظ ان للدوران ثلاثة محاور و للحركة ثلاثة محاور أي يكون عدد الاهتزازات المحتملة للجزيئة الغير خطيه تساوي $(3n-6)$ وبذلك يكون القانون $(3n-6)$ يمثل عدد الحزم المتوقعة (عدد الحركات الاهتزازية) اي:

$$\text{عدد الحزم للجزيئة الخطية} = 3n - 5$$

$$\text{عدد الحزم للجزيئة غير الخطية} = 3n - 6$$

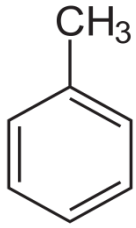
**حيث n تمثل عدد الذرات.



مثال: النزالديهيد هي جزيئة غير خطية أي يطبق القانون $(3n-6)$

وبما ان عدد الذرات في المركب هي 14 ($n=14$)

$$\therefore 36 = (42 - 6) = (3 \times 14 - 6)$$



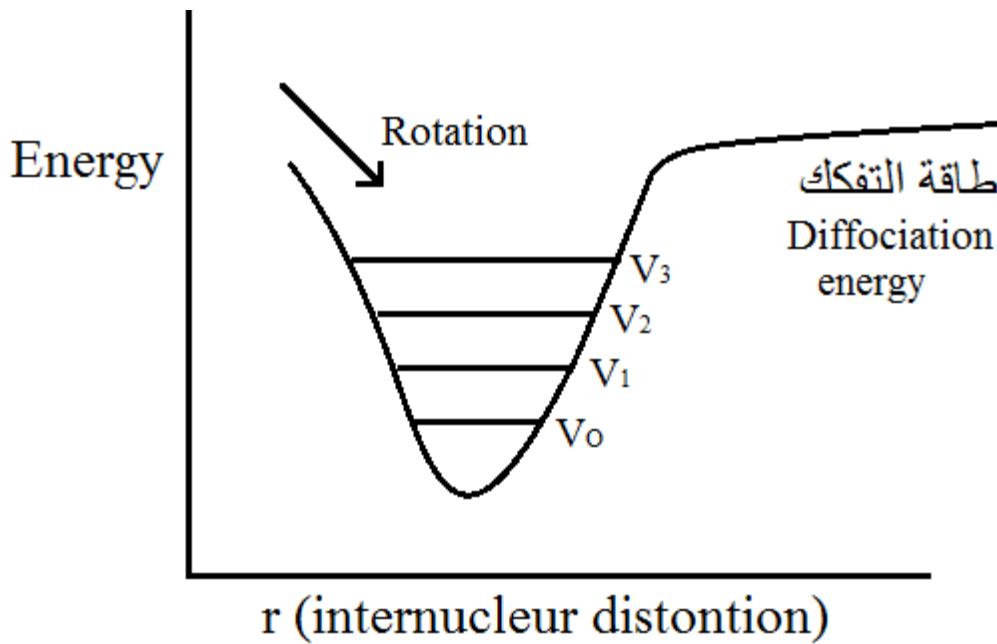
∴ اذن عدد الحزم المتوقعة لطيف ال- IR لهذا المركب هي 36 حزمة.

مثال: التولوين فان n تساوي 15 لذا تمتلك 39 حركة اهتزازيه أي أن عدد الحزم المتوقعة 39 حزمة ويتم احتسابها باستخدام القانون $(3n - 6)$.

شروط ظهور طيف الاشعة تحت الحمراء (IR)

(1) حدوث تغيير في عزم القطب أي قيمة او اتجاه عزم القطب Dipol moment

(2) ضرورة حدوث تغيير في قيمة عدد كم التذبذب بمقدار $1+$



أي يحصل انتقال من $V=0$ الى $V=1$ وهكذا فأذا لم يكن $(+1)$ يحصل دوران وليس تذبذب

ليس من المتوقع ان يتساوى عدد الصيغ الاعتيادية المتوقعة حسابيا وعدد قمم الامتصاص الملاحظة عمليا. وذلك للأسباب التالية:

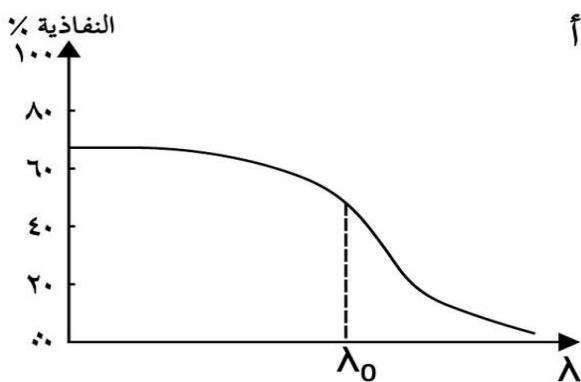
- 1- كون الجزيء متماثل كليا حيث لا يكون هناك تغيير في عزم ثنائي القطب.
- 2- تكون الطاقات لاهتزازين او اكثر متماثله مما يجعل امكانية اتحادهما لتكوين اهتزازات ذات ترددات متطابقة (او منحلته Degenerate) متوقعا.
- 3- تكون شدة الامتصاص واطئة او متقاربه بحيث لا يمكن كشفها او تمييزها بالمطياف الاعتيادي.
- 4- تكون الطاقة اللازمة لبعض الاهتزازات خارج مدى تسجيل المطياف.

وقد يحصل احيانا ظهور قمم امتصاص غير اساسيه (اضافيه) تنتج عن:

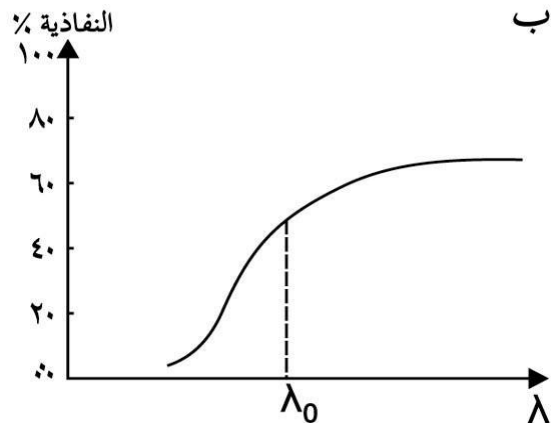
- 1- نغمات التوافق (Over Tone) تظهر بشكل حزم امتصاص عند تردد مضاعف اي $2V$ او تردد ثلاثي $3V$.
- 2- النغمات التوافقية المتحدة (Combination Ton) وهي امتصاصات عند مجموع ترددين او اكثر (اي V_2+V_1).
- 3- النغمات التفاضلية (Difference Tones) تظهر عند الفرق بين ترددين (اي V_2-V_1).

رسم اطياف ماتحت الحمراء : IR Spectral Plots

ان اطياف تحت الحمراء ترسم على الاحداثي العمودي النسبة المئوية للنفاذية مقابل الطول الموجي او العدد الموجي, ويفضل بعض المشغلين استخدام العدد الموجي وذلك للتناسب المباشر ما بين العدد الموجي وكل من الطاقة والتردد وكذلك الى المدى الواسع لتدرجات هذا المقياس مما يتيح التمييز بين الامتصاصات بدقه اكبر, كما يفضل البعض الاخر استخدام الطول الموجي مع موشور كلوريد الصوديوم حيث منطقة طبع الاصابع ($700 - 1500 \text{ cm}^{-1}$) تنتشر بصوره متساوية دون ان تتزاحم او تتكدس في نهاية الطيف. اما استخدام التردد فهو نادر ان لم يكن مستحيلا بسبب القيم الكبيرة جدا غير الملائمة لوحداته.



مرشحات امرار الاشعه ذات الموجات الطويل



مرشحات امرار الاشعة ذات الموجات القصيرة

Type of Molecular Vibrations

انواع الاهتزازات الجزيئية:

Stretching Vibration

1- الاهتزازات الامتطاطية:

وهي الاهتزازات التي تتضمن تغيرا مستمرا للمسافة الداخلية بين الذرات على طول محور التآصر بينها اي تزداد المسافة بين الذرات او تنقص وبدون ان يؤثر ذلك على زاوية التآصر. يقسم الاهتزاز الامتطاطي الى نوعين متناظر وغير متناظر

Symmetrical S. V. مثلا لغاز CO_2 تتحرك ذرتا الاوكسجين بعيدا عن ذرة الكربون وبعد وصولها الى اعلى ازاحة يرتدان باتجاه الذرة المركزية. اما في **الغير متناظره**

Asymmetrical S. V. تقترب احدى ذرات الاوكسجين الى الكربون بينما تبعد الاخرى. ويعطي هذا النوع من الاهتزاز لأربعة أواصر رئيسية:

1- أواصر هيدروجينية بسيطة مثل $N-H, O-H, C-H$.

2- أواصر غير هيدروجينية مثل $C-C, C-O$.

3- أواصر ثنائية مثل $C=C, C=S, C=N, C=O$.

4- أواصر ثلاثية مثل $C\equiv C, C\equiv N$

2- الاهتزازات الانحنائية Bending Vibrations:

وتسمى ايضا باهتزازات التشوه (Deformation vibrations) حيث تهتز الذرات بشكل عمودي على محور الأصرة مسببة تغير في زاوية الترابط وتتميز بالتغير المستمر للزاوية بين أصرتين , وتقسم الى نوعين

أ- تقع ضمن مستوى التوازن للذرات In Plane Bending Vibrations:
وتقسم الى

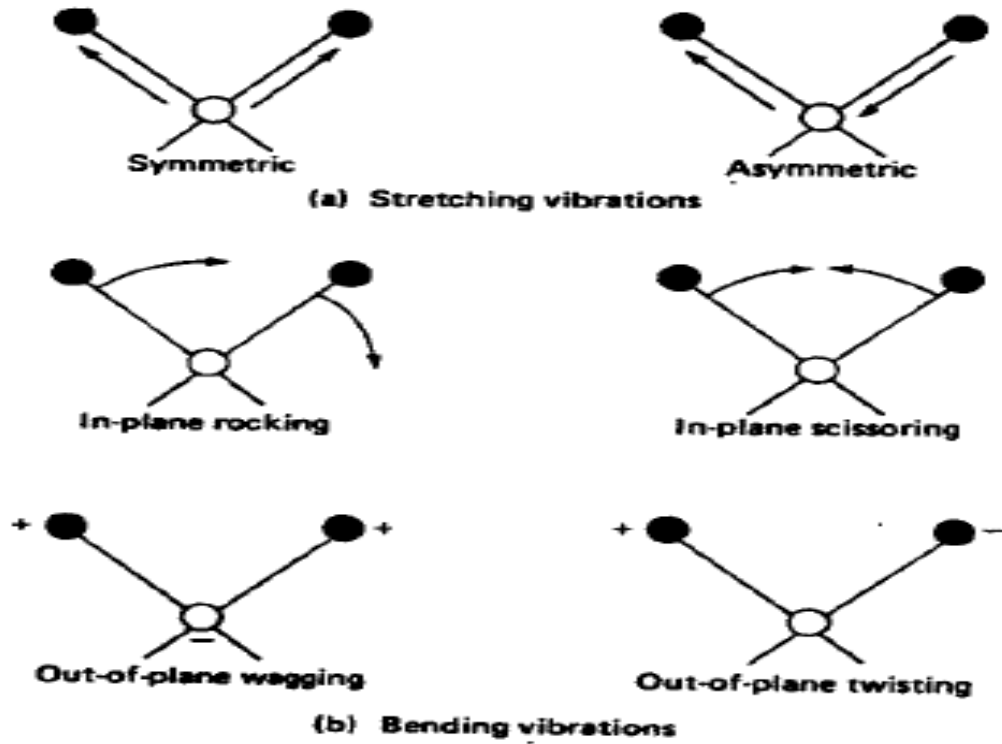
1- الاهتزازات المقصية Scissoring Vibration

2- الاهتزازات التارجحية Rocking Vibration

ب- تقع خارج مستوى التوازن Out of Plane Bending Vibrations:
وتقسم الى

1- الاهتزازات الالتوائية Twisting Vibration

2- الاهتزازات الارتجاجية Wagging Vibration



حساب طاقة الاهتزاز الامتطاطي:

يمكن حساب تردد الاهتزاز الامتطاطي للأصرة بين ذرتين بصورة تقريبيه من المعادلة التالية:

$$v_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}}$$

حيث Force Constant (K) ثابت قوة الاصرة مقدرًا دايين/سم و (μ) الكتلة المختزلة Reduced Mass وتساوي ($\mu = m_1 m_2 / m_1 + m_2$) و v_m التردد الاهتزازي للنموذج الميكانيكي.

اما القانون التالي يستخدم لحساب الطاقة اللازمة للانتقال ما بين المستويات الاهتزازية.

$$E = (v + \frac{1}{2}) h v_m$$

$$E = \left(v + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

حيث ان v هو عدد الكم الاهتزازي ويأخذ الارقام الموجبة ومن ضمنها الصفر. ففي درجة حرارة الغرفة تكون الجزيئات في حالة الهمود اي ان $v=0$ وبتطبيق المعادلة اعلاه تصبح:

$$E_0 = \frac{1}{2}h\nu_m$$

وعند اثاره الجزيئة الى المستوى الاهتزازي الاول $v=1$ تكون المستوى

$$E_1 = \frac{3}{2}h\nu_m$$

اما الطاقة اللازمة لحدوث هذا الانتقال فيساوي الفرق الطاقى مابين المستويين

$$\left(\frac{3}{2}h\nu_m - \frac{1}{2}h\nu_m\right) = h\nu_m$$

تحديد مواقع الحزم الامتصاصية في طيف ال IR

ويعتمد ذلك على ما يلي:

1- ثابت قوة الأصرة بين الذرات والذي يزداد من الأحادية الى الثنائية ثم الثلاثية.

2- الكتلة المختزلة لمجموع الذرات الداخلة في تركيب المركب وبذلك فإن الجزيئات المختلفة بكتلتها وقوة الأصرة تولد أطياف مختلفة على سلم الطيف .

يمكن ان توضح بعض الملاحظات بهذا الخصوص حيث ان العدد الموجي يزداد مع رتبة الأصرة
فمثلا

$$2100 \text{ cm}^{-1} \leftarrow \text{C}\equiv\text{N}, 1650 \text{ cm}^{-1} \leftarrow \text{C}=\text{N}, 1200 \text{ cm}^{-1} \leftarrow \text{C}-\text{N}$$

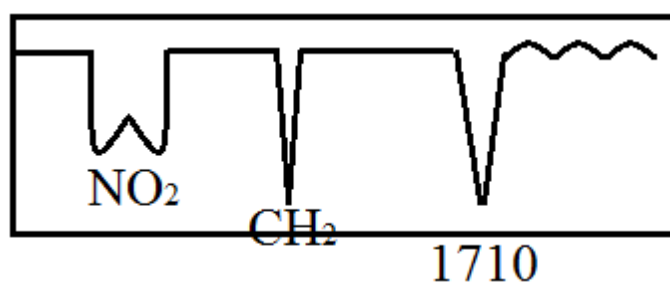
وتختلف المجاميع الفعالة في مواقعها اعتمادا على ما تم توضيحه في الأساس النظري للامتصاص والجدول التالي يوضح قيم العدد الموجي للمجاميع الفعالة وللتأصر مع تأثير هذه القيم بالمجاميع المجاورة.

Table of Characteristic IR Absorptions

Frequency cm^{-1}	Bond	Functional
3640-3610 (s,sh)	OH stretch free hydroxyl	Alcohols , Phenols
3500-3200 (s,b)	O-H stretch , H-bonded	Alcohols , Phenols
3400-3250 (m)	N-H stretch	1,2 amine , amide
3300-2500 (m)	O-H stretch	Carboxylic acid
3300-3270 (m)	-C=C-H : C-H stretch	Alkynes (terminal)
3100-3000 (s)	C-H stretch	Aromatics
2830-2695 (m)	H-C=O : C-H stretch	Aldehydes
2260-2210 (v)	C \equiv N stretch	Nitriles
2260-2100 (w)	-C \equiv C- stretch	Alkynes
1760-1665 (s)	C=O stretch	Carbonyls (general)
1750-1735 (s)	C=O stretch	Esters , Saturates aliphatic
1715 (s)	C=O stretch	Ketons , Saturates aliphatic
1370-1350 (m)	C-H rock	Alkanes
1335-1250 (s)	C-N stretch	Aromatic amines
1250-1020 (m)	C-N stretch	Aliphatic amines
910-665 (s,b)	N-H wag	1,2 amines

M = medium , W = weak , S = strong , b = broad , sh = sharp

ومن خلال IR نستطيع تتبع التفاعلات الكيميائية وتعد طريقة الـ IR مهمة في هذا المجال فمثلاً عند تفاعل مركب يحتوي على مجموعة الاستر (RCOOR) مع مركب يحتوي على مجموعة امين (-NH₂) يكون الناتج مركب يحتوي على مجموعة اميد (-CONH)، نلاحظ ان مركب الاستر المتفاعل يعطي طيف IR بحدود 1710 تقريباً اما مركب الاميد الناتج يعطي طيف بحدود 1640 ، في بداية التفاعل يكون الطيف الناتج ممثلاً



ثم بعد ان يستمر التفاعل تنخفض الحزمة 1710 وتظهر حزمة عند 1640 ويستمر التفاعل الى ان تنتهي الحزمة 1710 وتقوى الحزمة 1640 وبذلك تتم متابعة التفاعل الكيميائي من خلال طيف الاشعة تحت الحمراء ((أي متابعة حركية التفاعل الكيميائي))
اما المركبات اللاعضوية فإن تفسير اطيافها اكثر صعوبة أحيانا مقارنة بالمركبات العضوية والسبب يعود الى:

- 1- تواجد المركب بأكثر من شكل فراغي.
- 2- تواجد أكثر من حالة تأكسدية
- 3- الاحتمالات تكون أكثر

العوامل المؤثرة على ترددات المجاميع:

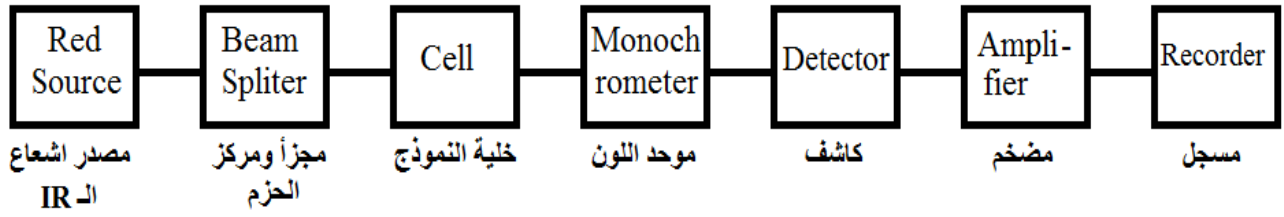
- 1- الرنين : فالرنين يقلل من رتبة الأواصر المزدوجة وتردداتها الاهتزازية بحوالي 30 cm^{-1} الا انه في نفس الوقت يزيدها بالنسبة للأصرة المفردة.
- 2- الرابطة الهيدروجينية تعمل على خفض الترددات ففي الكحولات يصبح الانخفاض 200 cm^{-1} وكذلك الحامض الكاربوكسيلي مثلا الموجود على شكل مونمر يمتص عند 1750 cm^{-1} بينما عندما يكون دايمر يمتص عند $1720 \text{ cm}^{-1} - 1710$.
- 3- تأثير توتر الحلقة من الملاحظ ان تردد $\text{C}=\text{O}$ في المركبات الحلقية يزداد كلما قل حجم الحلقة.
- 4- تأثير عرض فتحة المونوكروميتر ومعدل المسح الطيفي

أجهزة مطيافية الاشعة تحت الحمراء

وهي على نوعين:

1- الأجهزة الكلاسيكية Classical devices

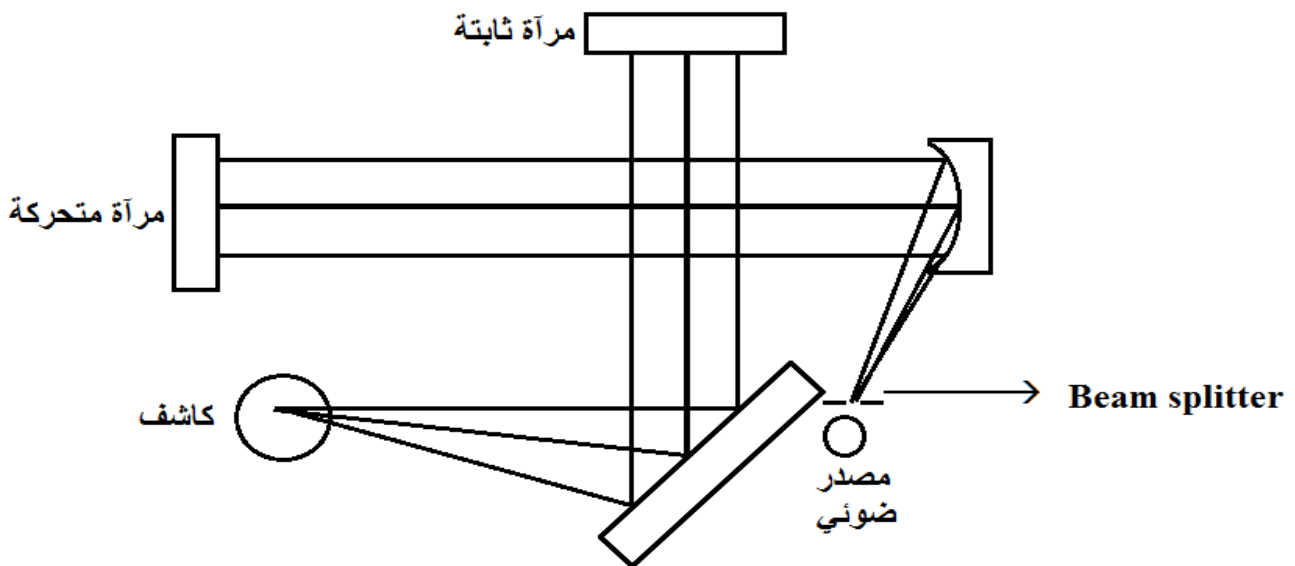
تعتمد هذه الأجهزة على امتصاص العينة للاشعاع الـ (IR) وتحدد القمم تبعا لذلك وتتميز ببطء رسم الطيف وحساسيتها المنخفضة وتعمل في الغالب بمدى $667-4000 \text{ cm}^{-1}$ ويتألف الجهاز من الأجزاء التالية :



مخطط مبسط لأجهزة ال-IR الكلاسيكية

2- الأجهزة تحت الحمراء التضاعفية (FT-IR) Fourier Transform infra-red devices

يتألف الجهاز من مجزأ الحزمة الضوئية (Beam splitter) ومرآتين متعامدتين مع بعضهما الأولى ثابتة والثانية متحركة باتجاه الامام والخلف وبذلك ينعكس حوالي نصف الاشعاع الوارد من المصدر باتجاه المرآة الثابتة ولينعكس مرتد باتجاه Beam splitter فينفذ حوالي نصفها (أي ربع الحزمة الاصلية) باتجاه الكاشف , وعندما تبعد المرآتان مسافة واحدة من ال Beam splitter وبذلك فإن الحزمتين تداخلتا بشكل بناء , أما عندما تتحرك المرآة بمقدار ربع موجة $\lambda/4$ عندئذ فأن تداخل الحزمتين يكون بشكل هدام , وعند استخدام ضوء احادي اللون يسجل الكاشف حزمة تتغير شدتها اثناء تحرك المرآة وعند استخدام ضوء متعدد الاطوال الموجية يسجل الكاشف مجموع كل الموجات وعندما تكون المرآتان على البعد نفسه من ال- Beam splitter فإن جميع الأمواج تتداخل بشكل بناء ونحصل على قمم مركزية شديدة تسجل بوضوح عالي .



مخطط مبسط لجهاز ال- (FT-IR)

(الجزء البصري)

وبذلك فإنه في جهاز الـ (IR) الكلاسيكي توجد حزمة محددة بينما في الـ (FT-IR) توجد عواكس تضاعف الاشعاع ويحصل تداخل بين الموجات وبذلك يعطي صورة أوضح وأدق وأسرع.

مميزات أجهزة الـ (FT-IR)

- 1- حجم النموذج قليل وقدرة تحليل عالية وزمن قليل للتحليل يصل الى ثواني واحيانا الى أجزاء الثانية
- 2- الإشارة تصل بكامل طاقتها، عدم وجود محززات او مواشير في طريقها وتسجل جميع الترددات في آن واحد وبذلك تزداد حساسية الجهاز.
- 3-دقة عالية في تحديد العدد الموجي ودقة عالية في تطابق الاطياف مع الاطياف القياسية.
- 4-مستوى تشتت الضوء اقل , مما يعني ان مقادير الامتصاص تبقى خطية مما يؤدي الى دقة اعلى وقياسات كمية افضل.
- 5-نتيجة سرعة التحليل فإن الأجهزة ممكن ان تربط مع أجهزة مع أخرى مثل الكروماتوغرافيا الغازية GC وبذلك نحصل على تقنيات عالية الكفاءة في التشخيص العضوي.

التحليل الكمي لمطيافية ماتحت الحمراء:

تسمح مطيافية الـ IR بإجراء التحليل الكمي وذلك بقياس الامتصاص وفقا لقانون لامبرت-بيرر كما هو الحال في الـ UV- Visible ولكن اكثر تعقيدا.

$$A = \epsilon bc$$

حيث يتم اختيار حزمة امتصاص متميزة لاحد المجاميع الفعالة للمركب ومتابعة التغيير في شدتها بتغير تركيز المركب ويسهل ذلك في منطقة الـ IR القريبة اما في منطقة الـ IR الوسطية والبعيدة يكون الامر أكثر صعوبة وتعقيدا. وبتطور الأجهزة الحديثة وخاصة FT-IR وباستخدام أنظمة تشغيل متطورة (Software) أصبح التحليل الكمي له أهمية في هذه التقنية مع بقاء التحليل النوعي أساسا في هذه التقنية.

يطبق قانون بيرر على منطقة ماتحت الحمراء ولكن ليس بسهولة مافوق البنفسجية والمرئية وذلك للأسباب التالية:

- 1- التعقيد الكبير لأطياف IR وضيق حزم الامتصاص مقارنةً بأطياف مافوق البنفسجية والمرئية, وهذا يؤدي الى صعوبة اجراء القياسات الطيفية المضبوطة وتوقع الانحراف عن قانون بيرر.

2- التحديدات الآلية لأجهزة IR المتضمنة قلة شدة المصدر والحساسية الواطئة للكشاف والتي تقود الى الانحراف عن قانون بير.

3- عدم توفر عدد من المذيبات الملائمة لعموم المنطقة الطيفية مما يحتم استخدام خلايا ذات ممر (b) قليل جدا وزيادة تراكيز النماذج.

ولهذه الاسباب جميعا يصبح من الضروري تحضير منحنى معايره تجريبي قبل البدء بإجراء التحليل الكمي للمجهول ويتم ذلك على النحو التالي :

اختيار حزمه مميزه من الطيف ومتابعة التغير في شدتها بتغير التركيز مثلا يمكن التركيز على حزمة OH في طيف الهكسانول, يحضر منحنى معايره قيم شدة الامتصاص عند هذا الموقع والتراكيز المختلفة للهكسانول معلومة ومن هذا المنحنى يمكن استخراج تركيز المجهول من قياس امتصاصه عند نفس الموقع.

وعمليا فان قياس قيمة الامتصاص بشكل دقيق يشكل عقبة بسبب امتصاص الخلفية المتسبب عن المذيب والخلية, وكذلك بسبب عامل الاستطارة. وللتغلب على هذه العقبة تستخدم طريقة الخط الاساس Base Line Method: والتي نفترض ان نفاذية المذيب ثابتة او تتغير خطيا بين اكتاف حزمة الامتصاص. ففي هذه الطريقة يرسم خط اساس يمر بكتف المنحنى العائد لحزمة الامتصاص ومنه يقاس T_0 و T_s كما في الشكل.

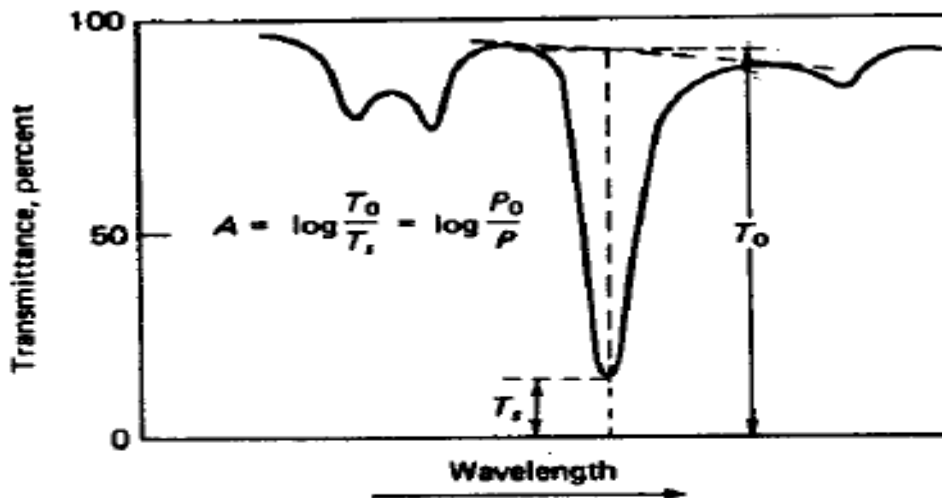


FIGURE 8-16 Base-line method for determination of absorbance.

خلايا القياس

يعتمد القياس على الحالة الفيزيائية للمادة (صلبة , سائلة , غازية) حيث يختلف القياس في كل حالة وتوجد خلايا لكل حالة ، ويمكن توضيح ذلك:

• النماذج الغازية

حيث توجد خلايا خاصة بالغازات تصنع من الزجاج وتفرغ من الهواء ومنها على شكل أنبوب اسطواني ذي نوافذ من مواد شفافة مثل NaCl , KBr ... ومجهزة بمسالك لتفريغ الهواء وإدخال النموذج وتستخدم خلايا قصيرة او طويلة وفي الخلايا الطويلة تثبت مرآيا عاكسة لضمان تضاعف الاشعاع خلال النموذج

• النماذج السائلة

والتي يكون فيها النموذج بالشكل السائل او يمكن اذابة المادة الصلبة في مذيب معين وعادة تتراوح تراكيز المحاليل بين 0.5-10% وزنا ويبقى الحصول على مذيب شفاف ليس بالسهل ومن المذيبات الشائعة في هذا المجال ضمن طول موجي (2-15 μm) هي رابع كلوريد الكربون , الكلوروفورم , ثنائي كبريتيد الكربون،

ويفضل تجفيف المذيبات المستخدمة قبل استخدامها للتخلص من أي اثر للرطوبة وتوجد عدة أنواع من هذه الخلايا ويتراوح سمكها بين (0.1- 1.0 mm) حيث يتم فحص السوائل بحصر قطرة او عدة قطرات بين قرصين من مادة شفافة) على هيئة

خلية) ويتم تفكيك الخلية وتنظيفها بعد الاستخدام وهناك خلايا مصممة بحيث تحقن المادة السائلة بواسطة محقنة خاصة.

• النماذج الصلبة

والتي تشكل الحيز الأكبر في تطبيقات ال- IR وتوجد ثلاثة طرق رئيسية لفحص المادة الصلبة وهي:

1- طريقة عمل المسحوق او العجينة

حيث يتم سحن (2-5 mg) من المادة بواسطة هاون (mortar) ثم تعجن مع قطرة من النوجل (Nujol) وهو زيت هايدروكربوني ثقيل ويتم حصر كمية قليلة من هذه العجينة بين قرصي خلية الامتصاص الاعتيادية.

2- طريقة قرص بروميد البوتاسيوم KBr disk

حيث يتم سحن المادة الصلبة مع بروميد البوتاسيوم النقي KBr بتركيز (0.1 – 0.2 %) ثم عمل قرص شفاف منها (قطر 13 mm وسمك 0.3 mm) بواسطة مكبس خاص تحت ضغط عالي وتوجد عادة عدة كبس خاصة بذلك .

3- طريقة الأفلام الصلبة Solid Film

حيث يتم ترسيب فلم من محلول مادة مذيبيها متطاير على أقراص خلية الامتصاص حيث يضاف المحلول على شكل قطرات وتترك لتجف مكونة فلم رقيق صلب من المادة.

التحليل النوعي لمطيافية ماتحت الحمراء:

يعد طيف الأشعة تحت الحمراء IR بطاقة شخصية للمركب العضوي المراد تحليله تسمح تحديده نوعيا بدقة عالية ولغرض تشخيص مركب عضوي بتقنية الـ IR يتم التركيز على منطقتين متميزتين في الطيف هما:

1-منطقة ترددات المجاميع Group Frequencies region**2-منطقة طبع الاصابع Finger print region**

*ويمكن توضيح هذين المنطقتين ومدى العدد الموجي لكل منطقة واهميتها

1- منطقة ترددات المجاميع Group Frequencies region

تقع هذه المنطقة بين $1300 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ والامتصاص الحاصل لمجاميع متكونة من ذرتين مع وجود عوامل تؤثر على مواقع الامتصاص هذه ويمكن وصف بعض الامتصاصات المهمة في هذه المنطقة ومنها:

أ- المنطقة المحصورة بين $2700 - 3700 \text{ cm}^{-1}$

حيث تظهر اهتزازات S- H الاليفاتية بين $2580 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ ويمكن أن تنحرف الى أكثر من 3000 cm^{-1} بسبب التأثيرات الاهتزازية المجاورة.

ب - المنطقة المحصورة بين $1850 - 2700 \text{ cm}^{-1}$

وتدعى أحيانا منطقة الأصرة الثلاثية ويكون الامتصاص واضح حيث تميز الاواصر $C\equiv N$

مثلاً في $2225 - 2250 \text{ cm}^{-1}$ وكذلك S- H تظهر عند $2550 - 2600 \text{ cm}^{-1}$

وهناك مجاميع اخرى.

ج- المنطقة المحصورة بين $1550 - 1950 \text{ cm}^{-1}$

وتسمى احيانا منطقة الأصرة المزدوجة وتبرز مجموعة الكاربونيل في هذه المنطقة بحدود

1700 cm^{-1} ويمكن أن توفر هذه المنطقة معلومات على الحلقات الاروماتية حيث تظهر قمم امتصاص

في $1460, 1500, 1580, 1600 \text{ cm}^{-1}$ عندما يكون التعويض بسيط.

Finger print region

2-منطقة طبع الاصابع

تقع بين $650 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ والحزم هنا لها علاقة باهتزاز الجزيئة حيث كل أصرة منفردة تسلط تأثير

متبادل على الاواصر المفردة المجاورة كما تتضمن اهتزازات الانحناء وان التفسيرات الدقيقة في هذه

المنطقة صعبة وأكثر تعقيدا لذا تستوجب أحيانا المقارنة مع أطيايف مواد قياسية ويمكن تمييز مثلا $C -$

$O - C$ في الايثرات والاسترات تظهر عند 1200 cm^{-1} وكذلك تظهر $C - Cl$ عند 700 .

800 cm^{-1}

يمثل طيف IR لمركب عضوي احد الخواص الفيزيائية المميزة لاحتوائه على قمم متعددة يمكن

استخدامها لمعرفة البنية الجزيئية للمركب (وخاصةً المجاميع الفعالة الموجودة في المركب) والشكل

التالي يوضح المناطق الرئيسية لطيف IR :

