

التحليل الكيميائي الآلي

طرائق التحليل الطيفي

Optical Spectroscopic Methods

المصادر:

- 1- التحليل الكيميائي الآلي / فاضل جاسم واخرون- جامعة بغداد- كلية العلوم – 1984.
- 2- التحليل الكيميائي الآلي / عبد المحسن الحيدري – جامعة بغداد - كلية التربية ابن الهيثم- 1993 .
- 3- طرق التحليل الآلي / فتحي احمدعبيد – جامعة الموصل – كلية العلوم- 1988.
- 4- اسس الكيمياء التحليلية / مؤيد العباي وثابت سعيد الغبشة- جامعة الموصل – كلية العلوم .
- 5- الكيمياء الكهربائية / عمر عبدالله الهزازي.
- 6- Fundamental of Analytical Chemistry, by Skoog, 1985
- 7- Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry, Frank A. Settle, 1997
Prentice Hall Inc.
- 8- Modern Analytical Chemistry, David Harry, Mc Graq Hill Company, 2000

أعداد : أ.م. د. سلام عباس حسن

2015 -2014

الأشعة تحت الحمراء IR جزء من الطيف الكهرومغناطيسي، يتراوح مدى الطول الموجي بين 0.75 - 1000 μm مايكرومتر أو عدد موجي 10 - 13000 cm^{-1} أي حدودها من النهاية الحمراء للمنطقة المرئية ذات التردد العالي إلى منطقة الموجات الدقيقة ذات التردد الواطئ .

Far IR	Mid IR	Near IR
cm^{-1} (ν)	4000-200	13000-4000
$\lambda \mu\text{m}$ ()	50-1000	2.5- 50
	العدد الموجي	10-200
	الطول الموجي	(0.78- 2.5)

يتم تحويل قيم والطول الموجي إلى العدد الموجي وبالعكس باستعمال العلاقة الآتية:

$$V (\text{cm}^{-1}) \times \lambda (\mu\text{m}) = 10000$$

$$v (\text{cm}^{-1}) = \frac{10000}{\lambda (\mu\text{m})}$$

لا يتم دراسة امتصاص الجزيئات أو المواد في منطقة IR مع الامتصاص في منطقة UV-Vis والسبب يعود إلى :

- 1- لا يوجد مطياف أو أجهزة يمكن أن تغطي المنطقتين (IR و UV-Vis) لان مكونات المطياف تكون مختلفة .
- 2- ميكانيكية تأثير أشعة IR على المادة يختلف عن تأثير أشعة UV-Vis .
- 3- تعطي أطياf IR قمم كثيرة وحادة بينما تعطي أطياf UV-Vis قمم عريضة وقليلة العدد بين 2 - 4 وذلك لأنها تتأثر بالمذيب وبالتالي تتوسع وتتداخل مع بعضها وتكون قليلة ، بينما في IR لا تتغير أو تتوسع القمم بتغير المذيب ولهذا تحافظ على حدتها وعلى عددها الكبير .

لحصول امتصاص لأشعة IR هنالك ميزات عديدة منها :

- أ- أن يكون للجزيئة القابلية على تغير الحركة أو الطاقة الاهتزازية والدورانية .
- ب- إن تغير الطاقة الاهتزازية والدورانية يغير من عزم ثنائي القطب dipole moment أو العزم الأزواجي للأصرة التساهمية التي تربط ذرة بأخرى .

لكي تمتص الجزيئة أشعة IR يجب أن يتغير عزم ثنائي القطب بسبب الحركة الاهتزازية والدورانية مما يتولد عنه مجال كهربائي له تردد يضاهي تردد المجال الكهربائي لأشعة IR ويحصل تأثير متبادل بين المجالين مسببا تغير في سعة إحدى الحركات الاهتزازية والدورانية أي يحصل امتصاص .

ان التغير في الطاقة الاهتزازية والدورانية يجب ان يغير العزم الأزواجي للأصرة التساهمية التي تربط ذرة بأخرى. أي تتحول الجزيئة الى دايبول، ثنائية القطب اي جهة موجبة واخرى سالبة فتتغير الطاقة الاهتزازية والدورانية.

الجزيئات ثنائية الذرة المتماثلة التركيب مثل : جزيئة الهيدروجين H_2 , جزيئة النتروجين N_2 , الأوكسجين O_2 , الكلور Cl_2 لا تغير أشعة IR من عزم الأزواج للأصرة التساهمية ولهذا لا يحصل امتصاص أي لا تمتص جميع الجزيئات في منطقة الأشعة تحت الحمراء IR ولحصول الامتصاص يجب وجود تغير في عزم ثنائي القطب أي امتلاك الجزيئة عزم دائم (أي أصرة تساهمية قطبية) . مثلا جزيئة النتروجين $\text{N} \equiv \text{N}$ جزيئة متناظرة لا تمتص في منطقة أشعة IR لأنها لا تمتلك عزم ثنائي القطب , أما جزيئة أول أوكسيد الكربون CO أو كلوريد الهيدروجين HCl فهي غير متناظرة أي تتحول إلى ثنائي القطب dipole (+) (--). تمتص في منطقة أشعة IR لأنها تمتلك عزم ثنائي القطب دائم .

أما جزيئة ثاني أوكسيد الكربون CO_2 لا تمتلك عزم ثنائي القطب دائم ولكن تمتص أشعة IR والسبب لأنه يتكون للجزيئة عزم ثنائي القطب بالاهتزاز , مثلا الاهتزاز $\text{O} = \text{C} = \text{O}$

O_1 يكون متناظر وليس لها عزم ثنائي القطب ، أما الاهتزاز $0 \leq C \leq O_1$ يكون غير متناظر وتمتلك الجزئية عزم ثنائي القطب ولهذا تمتص أشعة IR .

يعين عزم ثنائي القطب من مقدار الفرق في الشحنة والمسافة بين مركزي الشحنتين ، لجزئية كلوريد الهيدروجين HCl يكون لذرة Cl كثافة الكترونية أعلى من ذرة H ولهذا يكون للجزئية عزم ثنائي القطب ملحوظ .

يتم حساب العدد الموجي ν أو التردد V للقمم الرئيسية لامتناس أشعة IR وحساب ثابت قوة الآصرة الكيميائية Force constant باستخدام معادلة الاهتزاز التوافقي Harmonic Oscillation أو قانون هوك Hooke's Law :

$$V = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

K = ثابت قوة الآصرة ويقاس دايـن /سم ، π = ثابت 3.14 ، C = سرعة الضوء 3×10^{10} سم / ثانية ،

N = عدد أفوكادرو μ ، 6.023×10^{23} = الكتلة المختزلة وهي المتوسط التوافقي لكتلتي الذرتين m_1 و m_2 .

$$\mu = \frac{\left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right)}{N \text{ av}}$$

لكل اهتزاز طبيعي قمة امتصاص أو تردد متميزة مثلا التولوين $C_6H_5-CH_3$, toluene , حسابيا عدد الاهتزازات الطبيعية للجزء غير المستقيم $3n-6$ (n = عدد الذرات الكلي) وعدد الاهتزازات الطبيعية للجزء المستقيم $3n-5$. أي يكون له 39 حركة اهتزازية ويحتوي طيف الامتناس على 39 قمة نازلة (أو تردد امتصاص) ، ويمكن أن لا يتساوى العدد المحسوب مع العدد الطبيعي لأسباب كثيرة منها مضاعفة التردد أو مجموع ترددين وغيرها.

الأساس النظري : Physical & Chemical Principle

في الحالة الاعتيادية تكون ذرات الجزئية تكون في حالة حركة اهتزازية و دورانية مستمرة بسبب وجود قوتين متضادتين هما :
1- قوة تجاذب الأواصر التساهمية المتكونة من الكترولونات التكافؤ .
2- قوة تنافر النويات وما يحيطها من مدارات الكترولونية مشبعة.

إن امتصاص الجزئية لأشعة IR يزيد من الطاقة الاهتزازية و الدورانية للكترولونات المكونة للأواصر التساهمية للجزئيات، وتتحول إلى الاهتزازات الآتية :

1- اهتزازات امتطاط (تمدد أو الشد) : Stretching Vibrations
2- اهتزازات انحناء (أو الثني) : Bending Vibrations
الطاقة اللازمة لاهتزازات الشد اعلى منها لاهتزازات الثني
اهتزازات الامتطاط (التمدد أو الشد) : Stretching Vibrations

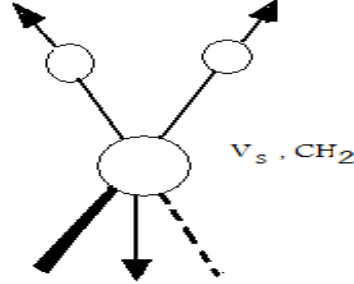
وفيها تتغير المسافة بين الذرات (تزداد أو تقل) ويقسم إلى:

1- اهتزازات امتطاط منفصلة : Isolated Stretching Vibrations

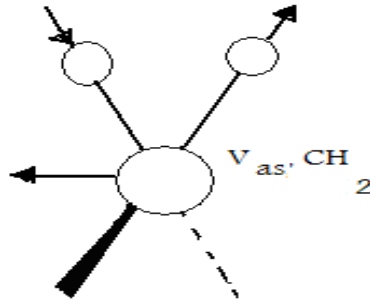
ومثالها اصرة الكربونيل $C=O$.
 ب- اهتزازات امتطاط مزدوجة: Coupled Stretching Vibrations: ومثالها اصرة CH_2 وتقسم هذه الاهتزازات إلى :

1- اهتزاز الامتطاط المتماثل: Symmetrical Stretching Vibrations: v_s

وفيه تبعد الذرتان المرتبطتان بالاصرة التساهمية عن بعضها إلى أقصى حد ثم تقتربان معا إلى الذرة الوسطية



2- اهتزاز الامتطاط غير المتماثل: Asymmetrical Stretching Vibrations: v_{as} وفيه تبعد إحدى الذرتين وتقترب الذرة الأخرى من الذرة الوسطية.



Bending Vibrations

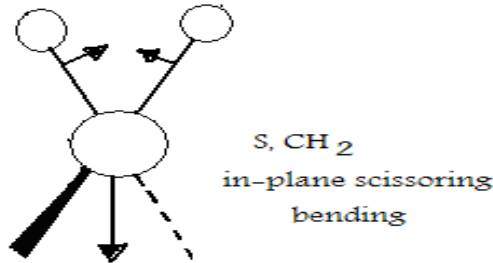
اهتزازات الانحناء :

وفيه تتغير الزاوية الموجودة بين ذرتي المجموعة الفعالة، أي تتحرك الذرتان باتجاه معين وتقسم إلى :

S

1- اهتزاز مقصي: Scissoring Bending Vibrations

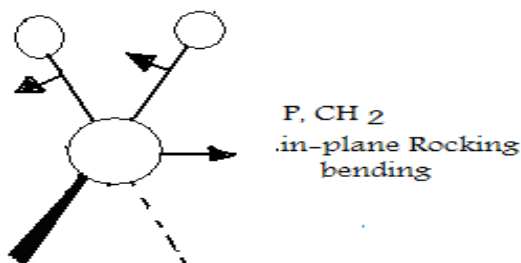
وفيه تتحرك الذرتان باتجاه بعضهما ضمن مستوى الجزيئة in-plane scissoring bending



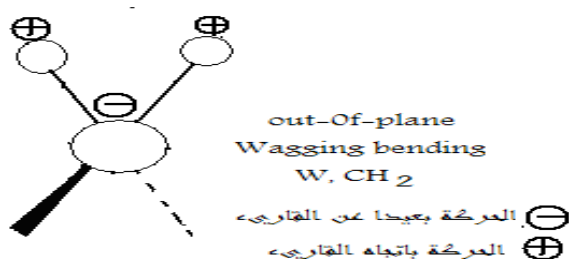
Rocking Bending Vibrations

2- اهتزاز تأرجح (أو التدحرج) : ρ

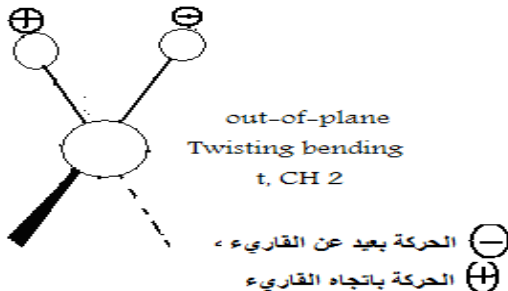
وفيه تتحرك أو تتأرجح الذرتين سوية إلى الأمام وإلى الخلف ضمن مستوى الجزيئة .- in-plane Rocking bending



3- اهتزاز ارتجاج (ارتجاج) : W Wagging Bending Vibrations
وفيه تتحرك أو ترتجف الذرتين سوية ذهابا وإيابا خارج مستوى الجزيئة. out-of-plane. Wagging bending



4- اهتزاز التواء (لولبي) : T Twisting Bending Vibrations
وفيه تتحرك الذرتين واحدة إلى الأمام والأخرى إلى الخلف خارج مستوى الجزيئة out-of-plane Twisting bending

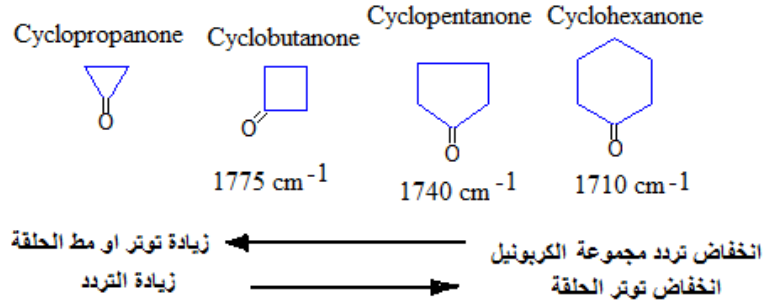


العوامل المؤثرة على اهتزاز و ترددات المجاميع الفعالة :

1- الرنين (أو الرزونانس) : Resonance
يقلل الرنين من تردد الأصرة المزدوجة بمقدار 30 cm^{-1} ويسمى هذا الانخفاض الزحف اللوني الواطئ Bathochromic shift (إزاحة حمراء) ويزيد الرنين من تردد الأصرة المنفردة ويسمى الزحف اللوني العالي Hypsochromic shift (إزاحة زرقاء).

2- أصرة الهيدروجين : Hydrogen bond
يكون لأصرة الهيدروجين تردد اهتزاز امتطاط عند 3300 cm^{-1} ويعتمد التردد على درجة ارتباط الهيدروجين مع كل من C-H , O-H , N-H وعلى طبيعة المركب .

3- تأثير توتر أو مط الحلقة : Effect of Group Strains
كلما كانت الحلقة اكبر يكون التوتر اقل ويكون تردد المجموعة اقل لان التوتر يزيد من التردد , مثلا مجموعة الكربونيل C=O :

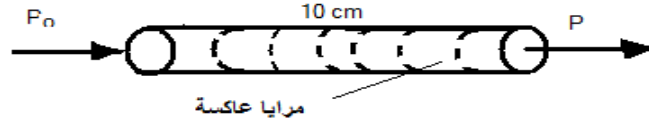


4- تأثير فتحة موحد اللون إضافة إلى تأثير معدل المسح الطيفي .

تحضير العينات والقياس:

العينات الغازية : Gas samples

تستعمل خلية بشكل أنبوب اسطواناني بطول 10 سم ويحتوي على مرآيا عاكسة ويكون ذو نوافذ شفافة لأشعة IR تصنع من أملاح KBr , NaCl ومجهز بمسالك لتفريغ الهواء أثناء القياس ويمر الشعاع بقوة P⁰ وينفذ بقوة P , ويسجل طيف الامتصاص



, وتستعمل المرآيا لعكس أشعة IR مما يؤدي إلى زيادة طول المسافة التي يقطعها الشعاع وإلى زيادة الامتصاصية وزيادة الحساسية .

العينات السائلة : Liquid Samples

ويكون التركيز المناسب للقياس بين 0.5 - 10 % وزنا ويوضع جزء قليل في خلية القياس التي سمكها (b) صغير بحدود 0.05 - 0.5 ملم لان السمك الصغير يعطي قمم متباعدة وحادة بينما بزيادة السمك تزداد الامتصاصية وتكون القمم معقدة ومتداخلة وغير واضحة ويمكن تخفيف العينات بمذيب مناسب .

تستخدم مذيبات خالية من أواصر الهيدروجين التي تتداخل في منطقة 3300 cm⁻¹ ومن المذيبات المستعملة رابع كلوريد الكربون CCl₄ الذي يكون شفاف عند 4000 - 1350 cm⁻¹ وثاني كبريتيد الكربون CS₂ الذي يكون شفاف عند 1350 - 625 cm⁻¹ . وبدلا عن المذيب CCl₄ يمكن استعمال كلوريد المثلين methylene chloride أو رابع كلوريد الاثلين tetrachloro ethylene , Cl₂C=CCl₂ ويمكن أن يستبدل CS₂ بالمذيبات ن- هكسان أو ن- هبتان.

لا يستخدم الماء كمذيب أو العينات التي تحتوي على الماء لأنه يحتوي على أواصر الهيدروجين التي تسبب تداخل إضافة إلى أن خلايا مطياف الأشعة تحت الحمراء تصنع من بلورات بعض أملاح العناصر القلوية مثل KBr , NaCl , CsBr وليس الزجاج وهذه تتأثر بالماء ويجب أن تبقى جافة .

لا تستعمل المذيبات القطبية مثل الكحولات لأنها تمتص بقوة في منطقة الأشعة تحت الحمراء الوسطى Mid. IR فضلا عن تفاعلها مع هاليدات العناصر القلوية التي تصنع منها خلايا القياس .

العينات الصلبة : Solid Samples

يتم تهيئة العينات الصلبة بثلاث طرائق هي :

1- طريقة القرص : Disk Method

يتم سحن 1-5 ملغم من العينة الصلبة مع 0.5 غرام من KBr أو CsBr أو KI في هاون عقيق ويؤخذ جزء قليل من المزيج ويوضع في قالب صغير اسطواني الشكل ويعمل من المادة قرص شفاف ذو قطر 1 سم وسمك 0.3 - 0.5 ملم خالي من الكسور باستعمال مكبس ويوضع في المطياف للقياس .

2- طريقة العجينة : Mull Method

يتم مزج بضع ملغرامات من العينة مع عشرة أمثالها من زيت هيدروكربوني معدني مثل نوجول Nujol في هاون عقيق لكي يتجانس المزيج ويؤخذ قليل من الناتج ويوضع على إحدى صفيحتي القياس الملحية المصنوعة من NaCl ثم توضع عليها الصفيحة أو اللوحة الأخرى وتحركا معا لنشر العينة بشكل طبقة شفافة وتؤخذ وتوضع في مطياف IR لقياس طيف الامتصاص ومقارنته مع الأطياف القياسية (أطالس خاصة لأشعة IR لغرض التعرف على المجاميع الفعالة والمركب أو الجزئية) .
وتوجد مثالب لهذه الطريقة وهي إمكانية حصول تداخل ناتج عن استعمال زيت Nujol الذي يعطي امتصاص لأصرة C-H في منطقة 3.5, 6.9, 7.2 Mm, وللتخلص منها وتجنبها يتم استبداله بزيت Fluoroluble الذي يحتوي أصرة C-F أو بالمذيب Fluorocarbon . وتمتاز الطريقة إنها تقلل من تشتت أو بعثرة أشعة IR ولكنها تعاني من تداخل الرطوبة أي أصرة الهيدروجين عند 3300 cm^{-1} .

3- طريقة الفلم : Film Method

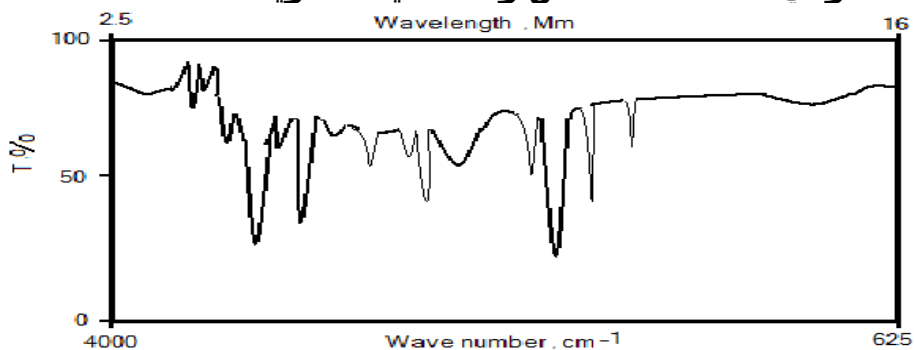
يتم تحضير فلم (طبقة رقيقة) من المادة باستعمال مذيب متطاير على أقراص خلايا الامتصاص وذلك بإضافة المحلول قطرة ثم أخرى وتركها تجف حتى يتكون الفلم الرقيق من المادة الصلبة ويقاس في المطياف .

من المواد التي تكون نافذة او شفافة والتي تستعمل للتخفيف في قياس اشعة IR :

فلوريد الليثيوم LiF ويكون شفاف ضمن حدود 0.2 - 9 Mm
فلوريد الكالسيوم CaF_2 ويكون شفاف ضمن حدود 0.2 - 12 Mm
كلوريد الصوديوم NaCl ويكون شفاف ضمن حدود 0.2 - 25 Mm
بروميد البوتاسيوم KBr ويكون شفاف ضمن حدود 0.2 - 40 Mm

طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء IR

يمثل طيف امتصاص أشعة IR بإحداثي أفقي هو العدد الموجي أو الطول الموجي، ويمثل الاحداثي العمودي شدة الامتصاص أو النفاذية المئوية .



ويعطي طيف النفاذية معلومات أكثر دقة عن شدة الحزم القوية والضعيفة من طيف الامتصاصية لان النفاذية نسبة تتراوح من 0 - 100 % بينما معدل الامتصاصية تكون قيمته من مالا نهاية إلى صفر 0 .

التحليل النوعي والكمي: Qualitative & Quantitative Analysis

التحليل النوعي: Qualitative Analysis

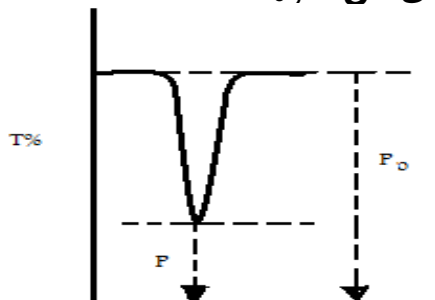
يوجد ارتباط وثيق بين قمم الامتصاص الاهتزازي و تركيب المجاميع الوظيفية Functional Groups المسؤولة عن هذا الامتصاص ومنه يمكن الاستدلال على وجود هذه المجاميع في المركب لأن لكل من هذه المجاميع حزم امتصاص أو ترددات معينة تدل على وجود تلك المجموعه وتتم تشخيص المركب العضوي بطريقة IR بالاعتماد على منطقتين متميزتين في طيف المادة وهما :

- 1- منطقة ترددات المجاميع: Group Frequency Region
وتقع عند طول موجي 2.5 - 8 μm ($\tilde{\nu} = 4000 - 1400 \text{ cm}^{-1}$) ويكون الامتصاص ناتج عن مجاميع مكونة من ذرتين فقط وليس امتصاص الجزيئة , وتتضمن اهتزازات امتطاطية Stretching وتستخدم هذه المنطقة للكشف عن هذه المجاميع مثل O-H , N-H , $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, ويمكن أن يتأثر موقع (تردد) المجموعة الواحدة في هذه المنطقة بسبب موقع المجموعة , والمجاميع المجاورة لها إضافة إلى العوامل الفراغية .
- 2- منطقة بصمة (طبع) الإصبع : Finger Print Region
وتقع عند طول موجي 8 - 15 μm ($\nu = 1500 - 650 \text{ cm}^{-1}$) وهي اهتزازات انحناء Bending ويكون الامتصاص ناتج عن اهتزاز الجزيئة , وتستخدم هذه المنطقة لإثبات هوية الجزيئة أو المركب لان اي تغيير بسيط في تركيب الجزيئة يؤدي الى تغير واضح في عدد ومواقع حزم الامتصاص في طيف IR.

التحليل الكمي: Quantitative Analysis

يتم تطبيق قانون بير Beer في منطقة الأشعة تحت الحمراء IR أيضا وتستعمل خلايا امتصاص ذات سمك (b) 1 - 10 ملم ومحاليل عينات مخففة في منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة Near IR ويكون التحليل أصعب في منطقة الأشعة تحت الحمراء الوسطى Mid. IR بسبب : عدم وجود مذيب مناسب , وضرورة تقليل سمك الخلايا b , فضلا عن انحراف العلاقة الخطية بين التركيز و الامتصاصية بسبب التفاعلات الجزيئية المتبادلة.

للتغلب على تراكم حزم الامتصاص الناتجة عن امتصاص المواد المتداخلة ووجود امتصاص الخلفية، نستخدم طريقة خط الأساس Base Line Method حيث يتم اختيار قمة اهتزازية ويرسم خط أساس يمر بكتف المنحنى العائد للقمة أو الحزمة الامتصاصية ويقاس من الشكل كل من P_0 , P .



$$A = \log \frac{1}{T}$$

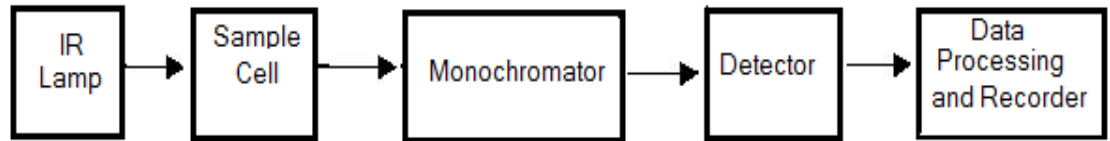
$$A = -\log T = -\log \frac{p}{p^0} = \log \frac{p^0}{p}$$

$$A = abc$$

IR- Spectrometer

مطياف الأشعة تحت الحمراء :

تختلف أجهزة IR عن أجهزة UV-Vis حيث لا تستعمل العدسات الزجاجية لأنها تسبب انحراف ضوئي لوني لأشعة IR ولهذا تصنع المواد البصرية من مرآيا فلزية مقعرة السطوح أو من الزجاج المطعم بالألمنيوم .
وتصنع المواشير والمحزرات والخلايا من بلورات احد الأملاح المناسبة ، CsBr ، NaCl ، KBr ، LiF التي تسمح بمرور الأشعة المرغوبة .
ولا يستعمل الماء كمذيب لأنه يذيب الخلايا الملحية التي تحفظ في جو خالي من الرطوبة مع مادة مجففة ، فضلا عن تداخل أواسر الهيدروجين في منطقة 3300 cm^{-1} .



الشكل : مخطط مطياف IR

يتضمن مطياف IR مصدر الأشعة والتي تسقط على العينة المراد تحليلها وبعدها تسقط على موحد اللون الذي يفرقها حسب تردداتها إلى حزم ، وتسقط هذه الحزم على الكاشف الذي يعطي إشارة كهربائية والتي تسجل كاستجابة من المسجل .
هنا في مطياف IR توضع خلية العينات بعد مصدر الأشعة مباشرة وقبل موحد اللون بينما في أجهزة UV-Vis توضع خلية العينات بعد موحد اللون وقبل الكاشف والسبب : أن طاقة أشعة IR واطئة لا تكفي لحصول تفكك ضوئي لمكونات العينة إضافة لهذا أن هذا الترتيب مفيد جدا في التخلص من أشعة الاستطارة التي تحصل في موضع الخلايا من خلال موحد اللون ، أما في أجهزة UV-Vis تكون طاقة الأشعة عالية ويمكن أن تسبب تفكك ضوئي للعينة عند تعرضها بشكل مباشر للقوة الكلية لمصدر الأشعة لهذا توضع العينات بعد موحد اللون . (skoog, ch-20, p. 530)

Radiation Sources : IR-

مصادر أشعة IR

وهي من المصادر الحرارية وهي مواد صلبة تسخن كهربائيا إلى درجة حرارة عالية $1000 - 1800^\circ \text{C}$ ، وتعطي شعاع مستمر يختلف في طاقته ومن مصادر الإشعاع :
1- مصباح كلوبر :
Glober Lamp
(تمت دراسته سابقا) وهو أنبوب اسطواناني مصنوع من مادة كاربيد السليكون SiC طولها 5 سم وقطره 6 - 8 ملم ويعطي طيف مستمر بين 1 - 40 μm عند تسخينه إلى درجة حرارة $1500 - 2000^\circ \text{K}$ ويستعمل في منطقة الأشعة تحت الحمراء الوسطى Mid. IR .

2- متوهج نيرنست : Nernst Glower Lamp

وهو من أفضل المصادر الحرارية لأشعة IR ويتكون من أنبوب اسطواناني محوّل بطول 2 سم وقطر 1 ملم ، مصنوع من مزيج من أكاسيد الأتربة النادرة Ce, Zr, Th و

- Y مثل Y_2O_3 و ZrO_2 ويعطي شعاع عند تسخينه كهربائيا إلى 1000 - 1800 °م ضمن 0.4 - 20 μm أي ضمن منطقة Mid. IR ويمتاز بالشدة العالية , أما عيوبه هي سرعة عطله واحتياجه إلى تبريد .

Ni-Chrome Coil

3- ملف نيكل- كروم:

وهو من المصادر الحرارية وهو سلك حلزوني من سبيكة Nichrom ويسخن إلى درجة حرارة 1100 °م ويعطي أشعة بين 2.5 - 25 μm أي ضمن منطقة Mid. IR

موحد اللون : Monochromator

ويحتوي على المحزوز الذي يعمل على تفريق الأشعة .

المكشاف : Detector

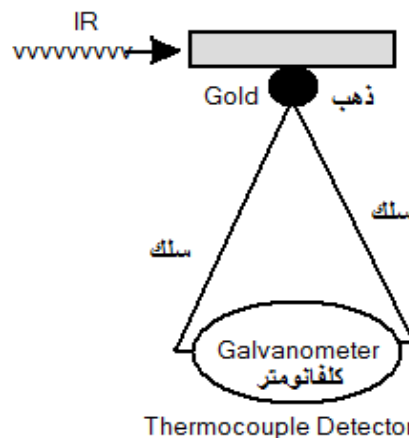
يعتمد على الطاقة الحرارية التي تولدها أطياf IR عند سقوطها على المكشاف ويمكن تصنيفها الى نوعين :

1- المكاشيف الحرارية: Thermal Detector

وتعتمد على المجموع الكلي لطاقة الفوتونات الساقطة على المكشاف ويتحسس اطوال موجية على مدى واسع ومن عيوبها الاستجابة البطيئة , والحساسية القليلة وتتضمن :

1- المزدوجات الحرارية : Thermocouple Detector

وتتكون من سلكين من فلزين يختلفان في الصفات الكهروحرارية ويرتبطان بقطعة ذهب مسودة صغيرة , وفي نهايتي السلكين الآخرين يرتبطان بكلفانومتر لقياس التيار المتولد عند سقوط أشعة IR بقوة معينة على قطعة الذهب , وتقاس أطياf منطقة الأشعة تحت الحمراء الوسطى Mid. IR .

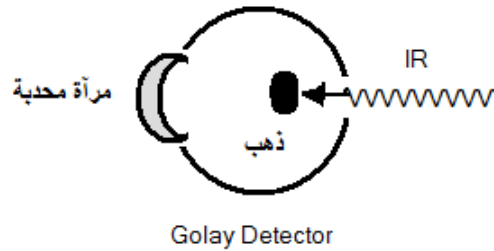


Bolometer

ب- المكشاف الحراري (الإشعاعي) :

يتكون من سلك من البلاتين Pt أو من مادة مقاومة للحرارة Thermister بطول 5 سم يربط مع دائرة كهربائية , وعند تسليط أشعة IR ونتيجة للحث الحراري تتولد فولتية E و يقاس الأطوال الموجية في منطقة الأشعة تحت الحمراء الوسطى Mid.IR
ج- مكشاف خلية كولي :
Golay Detector

يتكون من صندوق في داخله غاز وفي احد جوانبه مرآة محدبة , وعندما تسقط أشعة IR خلال شباك تمتص قطعة ذهب مسود حرارة أشعة IR ويسخن الغاز وتتحول الحرارة باتجاه PMT الذي يقيس IR .



د- المكشاف الكهروحراري (بايروحراري) : Pyroelectric Detector

ويتكون من بلورات كبريتات ثلاثي كلايسين Triglycin sulfate أو نيوبات الليثيوم LiNbO_3 أو تينانات الباريوم BaTiO_3 , تسقط أشعة IR على البلورة وتخترق السطح الأول إلى الثاني ويتكون بين السطحين كهربائية (E) تتناسب مع شدة أشعة IR الساقطة ويغطي منطقة واسعة من طيف الأشعة تحت الحمراء IR ويكون غالي الثمن .

2- المكاشيف الالكترونية (الضوئية) : Photon Detector

وتتكون من أشباه الموصلات مثل بلورات PbS , Ge(Hg) , Ge(Cu) وهي حساسة جدا أكثر من المكاشيف الحرارية ولها استجابة سريعة ومن عيوبها أنها لا تغطي منطقة واسعة من IR أي أن تحسس الأطوال الموجية يكون محدود جدا.

مطياف التداخل : Fourier Transform Infra-Red Spectrometer FT-IR

مدى الاشعاع في هذه الاجهزة يتضمن جميع الأطوال الموجية ضمن $400 - 5000 \text{ cm}^{-1}$.
في أجهزة قياس IR التقليدية تكون سرعة الاستجابة بطيئة أي لا يمكن للمكشاف متابعة المعلومات من الحزم الساقطة عليه لأنها أسرع من إمكانية أي مكشاف على متابعتها أي تكون سرعة الاستجابة ضعيفة و وللتغلب على ضعف سرعة الاستجابة يستخدم مطياف التداخل وطيف التداخل الناتج هو طيف تحول فورير FT-IR .
توجد ثلاث مكونات لمطياف FT-IR وهي :

1- مصدر الأشعة Radiation Source

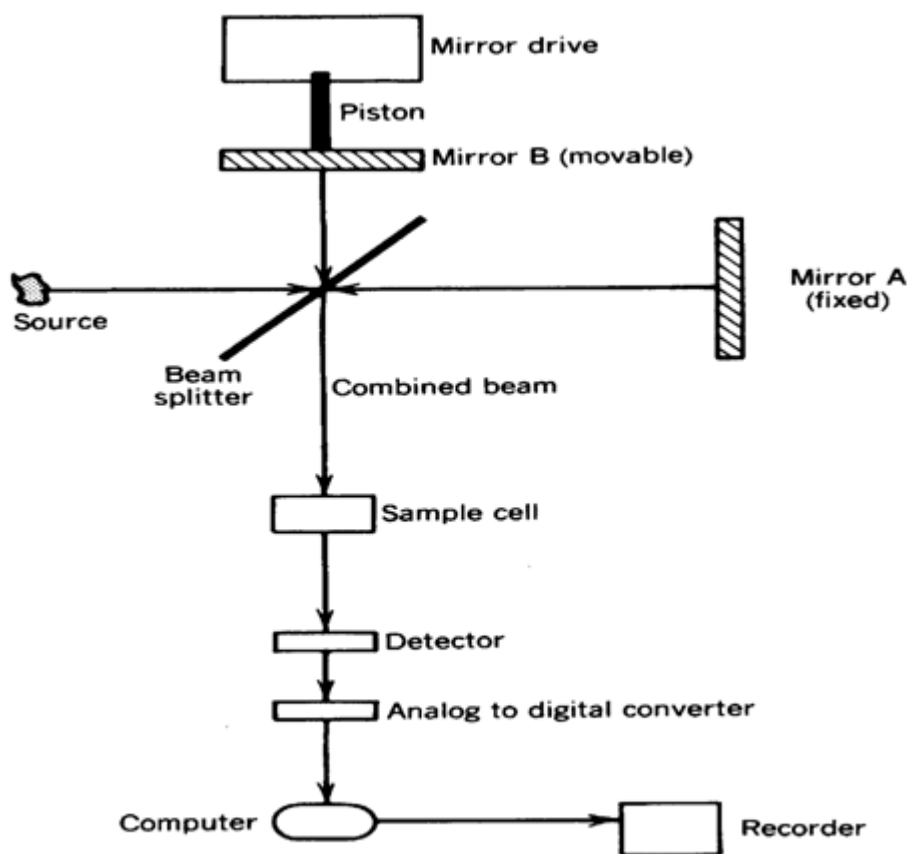
2- مقياس التداخل Interferometer

3- المكشاف Detector

هنا في مطياف التداخل بدلا من موحدا اللون Monochromator يوجد مقياس التداخل Interferometer الذي يقوم بتقسيم حزمة الأشعة الى حزمتين ومن ثم يعاد اتحادها معا ليعطي إشارات تداخل كدالة للمسار الضوئي المختلف والتي تقاس بواسطة المكشاف , أي تتولد هنا إشارات تداخل تتضمن معلومات طيف أشعة تحت الحمراء ناتجة بعد مرورها في العينة .

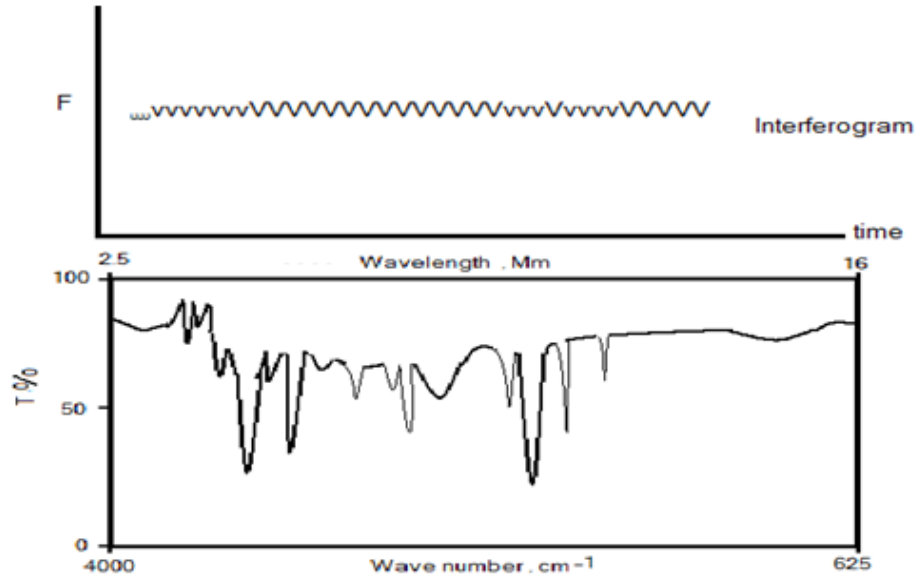
يحتوي مقياس التداخل على مجزأ الحزمة Beam splitter الذي يقسم الشعاع الذي يتضمن جميع الأطوال الموجية ضمن $400 - 5000 \text{ cm}^{-1}$ إلى حزمتين، الأولى التي تسقط على مرآة ثابتة وفيها تبقى الأطوال الموجية ثابتة، والحزمة الثانية تكون متغيرة الأطوال الموجية لأنها تسقط على المرآة المتحركة ويؤدي اختلاف المسافة بين المسارات إلى اختلاف في الشدات ويعطي تداخلات أي يولد مسار ضوئي مختلف (جديد) بين الحزم. (الشكل التالي)

في مطياف التداخل يتم إسقاط كل الترددات الآتية من المصدر على العينة في نفس الوقت أي ليس تتابعي كما في الأجهزة التقليدية وتدعى فائدة فلكيت Fellgett advantage والتي تحسن نسبة الإشارة إلى الضجيج Noise وزيادة حساسية الطيف والتحليل بسبب كمية الإشعاع الكبيرة الصادرة من المصباح والتي تسقط على العينة دون وجود مود لون. وأن مطياف FT-IR يمتاز بالسرعة والحساسية العالية وقدرة تفريق عالية، وتقدير ممتاز للعينات الصغيرة جداً وإمكانية قياس مناطق لا يمكن قياسها بأجهزة IR التقليدية فضلاً عن أسلوب القياس الذي يفحص جميع الترددات آنياً وفي وقت واحد بدلاً من دراسة الترددات بشكل متعاقب، وإمكانية استعماله مع تقنيات GC و HPLC.



Schematic of an FT IR spectrometer.

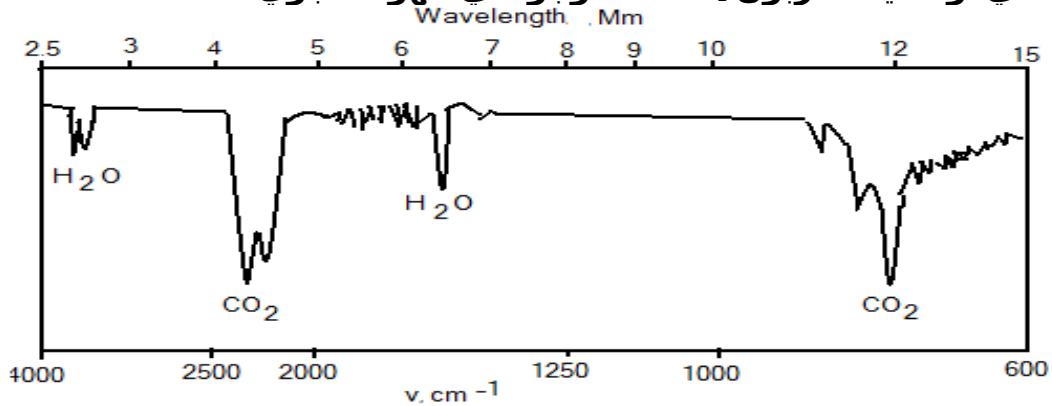
الطيف الناتج عن القياس يدعى مخطط التداخل للترددات ويكون بين التردد Frequency (F) والزمن Time ويدعى إنترفيروغرام Interferogram ويتم تفسير هذه المخططات وتحويلها إلى أطيف امتصاص أشعة باستخدام الحاسوب.



calibration & Standardization

المعايرة والتقييس :

يتم إجراء المعايرة لمطياف الأشعة تحت الحمراء IR قبل قياس العينات : للتأكد من صلاحية المطياف , والتأكد من صحة مواقع الامتصاص , ومن أساليب المعايرة استعمال طبقة رقيقة (فلم film) من مادة بولي ستايرين poly styrene كمادة قياسية وهذا الفلم يجهز مع المطياف ويسجل الطيف حيث تظهر مناطق حزم الامتصاص موزعة على منطقة الأشعة تحت الحمراء الوسطى Mid. IR . أو تجرى المعايرة بدون وضع أي شيء في خلية العينة حيث يتم تسجيل طيف امتصاص بخار الماء وثاني أكسيد الكربون CO₂ الموجود في الهواء الجوي .



الشكل : حزم امتصاص الماء وثاني أكسيد الكربون في الهواء الجوي

1-: عبر عن الطول الموجي 2500 Å بالمايكرو متر μm و نانومتر nm ؟

$$1 \text{ nm} = 10 \text{ \AA}$$

$$2500 \text{ \AA} = 250 \text{ nm}$$

$$1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m} , 1 \text{ nm} = 10^{-3} \mu\text{m} \text{ or } \text{ \AA} = 10^{-4} \mu\text{m}$$

$$2500 \text{ \AA} = 0.25 \mu\text{m}$$

2- علل $4000 \text{ cm}^{-1} = 2500 \text{ nm}^{-1}$ ؟

$$1 \text{ nm} = 10^{-3} \mu\text{m}$$

$$2500 \text{ nm} = 2.5 \mu\text{m}$$

$$\text{cm}^{-1} = \frac{10^4}{\mu\text{m}} = \frac{10000}{2.5} = 4000 \text{ cm}^{-1}$$

3- المنطقة الأكثر استعمالاً في الأشعة تحت الحمراء هي ما بين 2 - 15 μm مايكرو متر ،
عبر عن هذه المنطقة بالانكسروم Å والعدد الموجي cm^{-1} ؟

$$1 \mu\text{m} = 10^4 \text{ Å}$$

$$2 \mu\text{m} = 2 \times 10^4 \text{ Å} \text{ (20000 Å)}$$

$$15 \mu\text{m} = 15 \times 10^4 \text{ Å} \text{ (150000 Å)}$$

$$\text{cm}^{-1} = \frac{10^4}{\mu\text{m}} = \frac{10^4}{2} = 5000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{cm}^{-1} = \frac{10^4}{\mu\text{m}} = \frac{10^4}{15} = 666 \text{ cm}^{-1}$$