



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة الوادي

كلية العلوم والتكنولوجيا
مذكرة لنيل شهادة ليسانس (LMD)
قسم: علوم وتقنيات
تخصص: هندسة طرائق ومخرقات
من إعداد الطالبان:
محمد مسعي أحمد ليلي
محمد مسعي أحمد إمام

الموضوع:

الكشف عن المجموعات الوظيفية للمركبات العضوية
الصلبة باستخدام جهاز الأشعة تحت الحمراء (IR)

سلمت يوم: 2013/ 05 /28

تحت إشراف:

أ.بالفاز محمد الأخضر.....أستاذ مساعد قسم (أ) جامعة الوادي

الموسم الجامعي 2012/2013

سُبْحَانَكَ يَا رَحْمَنُ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

<< وَقُلْ أَعْمَلُوا فَسَيَرَى اللَّهُ عَمَلَكُمْ وَرَسُولُهُ وَالْمُؤْمِنُونَ >>

الحمد لله الذي بفضلته تتم الصالحات وبعونه تم انجاز هذا العمل .

نسأله التوفيق لأنه أعاننا على انجازه ووقفنا إلى إتمامه فله الحمد كيبغني لجلال وجهه وعظيم سلطانه .

بهذه المناسبة لا يسعنا إلا أن نتوجه بالشكر الجزيل إلى كل من ساعدنا في إنجاز هذه المذكرة ونخص بالذكر الأستاذ المشرف

بالفار محمد الأخضر الذي أسعدنا بإشرافه وكان لنا عوناً وسعي من أجل نجاح هذا العمل .

كما نتقدم بالشكر الخاص إلى السيد علي بوشعالة مسؤول بمكتبة كلية العلوم والتكنولوجيا جامعة قاصدي مرباح ورقلة على

كل التسهيلات والدعم لإنجاح هذا العمل .

والأستاذ بوغزال عبد السلام الذي خصنا بنصائح وتوجيهات قيمة طوال مرحلة العمل .

كما لا ننسى أستاذنا الفاضل العاتي مختار على جميع المبادرات والإثراء .

والأستاذ أحمد رضا على مساعداته .

كما لا يفوتنا أن نشكر ثلثي طليبة علي الذي أمدنا بالعون والتوجيه وعمل على تحفيزنا ونصحنا .

كما نتقدم بشكرنا الخاص إلى الطالبتين هادية همامي وسامية فرحات على كل الإرشادات والتوجيهات

كما نشكر الطالب خالد القعري على جميع التحفيزات والمساعدات .

إلى كل من ساعدنا من قريب أو من بعيد .

اللهم نسألك العفو والعافية والتوفيق والرضا .

سُبْحَانَكَ يَا رَحْمَنُ
سُبْحَانَكَ يَا رَحْمَنُ

ثمرات جسدنا

نصدي ثمرة جسدنا :

إلى من ترحمت على عرش قلبنا دون منازع...إلى من سمرت هي ونمنا نحن ملاء الأجنان...إلى من بدعائها أنارت لنا طريقنا وسط الظلام...إلى جوهرة القلب ومقلة العين ونبع الحنان...إلى أملنا ومحيانا... أمنا الغالية.

إلى رمز القوة والعطاء والصبر...إلى من علمنا العزة ووجهنا إلى الطريق القويم...إلى من جاهد من أجلنا وما هو اليوم يرى ثمرة جهده...إلى أبينا الكريم العزيز الغالي...أطال الله عمرهما.إلى من كانوا سندنا لنا في هذه الحياة وحرّموا أنفسهم من الملذات.

إلى إخوتنا الأعمى كل واحد باسمه...أنار الله دروبهم

إلى توأم الروح...أخيها عبد الصمد

إلى بسملة الروح...الغالي أحمد

إلى أخواتنا الحبيبات أم أروى وأم أسامة وأزواجهم

إلى الحلوة كريمة والمحبوبة أنوار

إلى براعم الحياة...أسامة...مؤيد وإياد حفظهم الله

إلى جدتنا الغالية أدامها الله لنا وأطال عمرها...إلى كل الأهل والأقارب

إلى من جمعنا بهم القدر فكانوا نعم الأخوات والزميلات

إلى كل من حوّنهم فلو بنا ولم نعوهم الأمطر.

إلى كل من يحمل لنا ولو ذرة حبة في قلبه

إلى كل طلبة وأساتذة جامعة الوادي...كلية العلوم والتكنولوجيا.

إلى دفعة جوان 2013

فهرس الأشكال

الفصل الأول

الرقم	الشكل
3	الشكل (1-I) رسم تخطيطي يوضح ظاهرة تشتت الضوء عبر الموشور
3	الشكل (2-I) صورة العالم Frédéric Wilhelm
4	الشكل (3-I) رسم تخطيطي يوضح تشتت الضوء
5	الشكل (4-I) الأشعة الكهرومغناطيسية
7	الشكل (5-I) رسم تخطيطي يوضح طيف الامتصاص المادة
11	الشكل (6-I) رسم تخطيطي يوضح قانون لامبرت

الفصل الثاني

الرقم	الشكل
16	الشكل (1-II) رسم تخطيطي يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء
17	الشكل (2-II) إمتصاص الأشعة IR
19	الشكل (3-II) مصباح الزئبقي
19	الشكل (4-II) سلك المتوهج
20	الشكل (5-II) القضيبي المتوهج
20	الشكل (6-II) مصباح نرنست
23	الشكل (7-II) مخطط يوضح مستويات الطاقة
24	الشكل (8-II) رسم تخطيطي لهزاز توافقي
29	الشكل (9-II) مخطط يمثل أنواع اهتزازات الاستطالة والانحناء
31	الشكل (10-II) الحركات الدورانية في الجزيئات الخطية (جزيء ثنائي)
43	الشكل (11-II) طرق حساب النسبة $\left(\frac{p}{p_0}\right)$

الفصل الثالث

الرقم	الشكل
44	الشكل (1-III) أول جهاز طيفي
45	الشكل (2-III) تطور الأجهزة عبر الأزمنة
46	الشكل (3-III) مخطط المطيافية و تحليل الأشعة تحت الحمراء
47	الشكل (4-III) صورة جهاز FTIR المتواجد بمخبر VTRS
47	الشكل (5-III) صورة توضيحية لوحدات الجهاز الداخلية
48	الشكل (6-III) صورة مصدر الأشعة تحت الحمراء
50	الشكل (7-III) صورة وحدة العينة السائلة
50	الشكل (8-III) صورة وحدة العينة الغازية
51	الشكل (9-III) صورة وحدة العينة الصلبة
52	الشكل (10-III) صور لوحدات قياس طاقة الأشعة
53	الشكل (11-III) رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل جهاز IR لتحويل فورييه
54	الشكل (12-III) صورة توضح مبدأ عمل جهاز IR لتحويل فورييه

الفهرس

الفصل الأول: عموميات

- I-1-1- مقدمة.....ص02
- I-1-2- التحليل الطيفي.....ص05
- I-1-2-1- طرق التحليل الطيفي.....ص06
- I-1-2-1-1- التحليل النوعي.....ص06
- I-1-2-2- التحليل الكمي.....ص06
- I-3-1- الطرق الكلاسيكية للكشف عن الوظائف في المركبات العضوية.....ص07
- I-3-1-1- طرق التحليل الوزني.....ص08
- I-3-1-1-1- طريقة التبخير.....ص08
- I-3-1-1-2- طريقة التحليل الوزني الحراري.....ص08
- I-3-1-1-3- طريقة الترسيب الكهربائي.....ص08
- I-3-1-2- طرق التحليل الحجمي.....ص08
- I-3-1-2-1- معايير لا يصابها تغير في الحالة التأكسدية للمواد المتفاعلة.....ص08
- I-3-1-2-1-1- معايير التعديل.....ص08
- I-3-1-2-1-2- معايير الترسيب.....ص08
- I-3-1-2-1-3- معايير تكوين معقدات.....ص09
- I-3-1-2-2- معايير يصابها تغير في الحالة التأكسدية للمواد المتفاعلة.....ص09
- I-3-1-2-2-1- معايير الأكسدة والإرجاع.....ص09
- I-4-1- الطرق الآلية في التحليل.....ص09

- 10-4-I - مطيافية الراديو.....ص10
- 2-4-I - مطيافية فوق البنفسجية والمرئية.....ص10
- 1-2-4-I - العلاقة بين الامتصاص و النفاذية و التركيز قانون بير-لامبرت.....ص11
- 1-1-2-4-I - قانون لامبرت (loi de Lambert).....ص11
- 2-1-2-4-I - قانون بير Loi de Bear.....ص12
- 1-2-1-2-4-I - قانون بير-لامبرت Loi de Lamber-bear.....ص12
- 3-4-I - مطيافية الكتلة.....ص14
- 4-4-I - مطيافية تحت الحمراء.....ص14

الفصل الثاني:مطيافية الأشعة تحت الحمراء

- II - مطيافية الأشعة تحت الحمراء.....ص15
- II -1- تمهيد.....ص15
- II -2- الأشعة تحت الحمراء.....ص15
- II -3- الجوانب النظرية لأطياف الأشعة تحت الحمراء.....ص18
- II -1-3- مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء.....ص18
- II -2-3- خواص الأشعة تحت الحمراء.....ص19
- II -3-3- مصدر الأشعة تحت الحمراء.....ص20
- II -1-3-3- مصباح الزئبقي القوسي ذو الضغط العالي.....ص20
- II -2-3-3- السلك المتوهج.....ص20
- II -3-3-3- القضيب المتوهج.....ص21
- II -4-3-3- مصباح نرنست المتوهج.....ص21

- II-3-4 نظرية امتصاص مطياف تحت الأحمر.....ص22
- II-3-5 نظرية الاهتزاز.....ص25
- II-3-5-1- الاهتزازات التوافقية.....ص25
- II-3-5-2: قانون هوك و حساب استطالة الروابط.....ص26
- II-3-5-3 طاقة الجهد للحركة التوافقية.....ص27
- II-3-5-4- الاهتزازات الجزيئية.....ص28
- II-3-5-4-1 اهتزازات استطالة.....ص28
- II-3-5-4-2- أنواع اهتزازات الاستطالة.....ص28
- 1-1- اهتزاز استطالة بسيط.....ص28
- 1-2- اهتزاز استطالة مزدوج.....ص28
- II-3-5-4-2 اهتزازات انحناء.....ص29
- II-3-5-4-2-1- أنواع اهتزازات الانحناء.....ص29
- (أ) - الحركات داخل المستوى.....ص29
- (أ) -1- حركة اهتزاز انحناء متأرجحة.....ص29
- (أ) - 2 - حركة اهتزاز انحناء مقصية.....ص29
- (ب) - الحركات خارج المستوى.....ص29
- (ب) -1- حركة اهتزاز انحناء مركبة.....ص29
- (ب) - 2- حركة اهتزاز انحناء إلتوائية.....ص29
- (د) - حركة اهتزاز دوران.....ص31
- II-3-5-5- عدد الحركات الاهتزازية.....ص32

- II - 3-5-1 - الحركة الانتقالية.....ص32
- II - 3-5-2 - الحركة الدورانية.....ص33
- II - 3-5-3 - لتغير في طاقة الدوران.....ص33
- II-4 - العوامل المؤثرة في الاهتزاز.....ص33
- II-4-1 - التأثير الخارجي.....ص33
- II - 4-2 - التأثير الداخلي.....ص34
- II - 4-2-1 - تأثير K ثابت القوة.....ص34
- II - 4-2-2 - تأثير التضاعف.....ص34
- II - 4-2-3 - تأثير μ الكتلة المختزلة.....ص34
- II - 4-2-4 - تأثير الرابطة الهيدروجينية.....ص34
- II - 4-2-5 - التغير في العزم القطبي.....ص34
- II - 5 - كثافة الامتصاص.....ص35
- II - 6 - شدة التردد.....ص35
- II - 7 - تقدير الامتصاص.....ص36
- II - 8 - امتصاص الأشعة من قبل الاهتزازات الجزيئية "قواعد الاختيار".....ص37
- II - 8-1 - القاعدة الأولى.....ص37
- II - 8-2 - القاعدة الثانية.....ص37
- II - 9 - طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء.....ص38
- II - 10 - تطبيقات طيوف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء.....ص38
- II - 11 - علاقة المجاميع الوظيفية بامتصاصات الأشعة تحت الحمراء.....ص39

- II - 11 - 1- الهيدروكربونات الفحوم الهيدروجينية.....ص39
- II - 11 - 1- الألكانات.....ص39
- II - 11 - 2- اللكنات.....ص39
- II - 11 - 3- الألكينات.....ص40
- II - 11 - 2- الحلقات العطرية الاروماتية.....ص40
- II - 11 - 3- الاغوال و الفينولات.....ص41
- II - 11 - 4- الايترات.....ص41
- II - 12 - تفسير طيوف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء.....ص41
- II - 12 - 1- التفسير النوعي.....ص41
- II - 12 - 2- التفسير الكمي.....ص43

الفصل الثالث: دراسة تقنية لجهاز IR

- III-1- أجهزة التحليل الطيفي IR وتطوراتها عبر الأزمنة.....ص44
- III-1-1- أول جهاز طيفي.....ص44
- III-2-1- التطور المتسلسل للأجهزة.....ص44
- III-3-1- الحصول على الطيف.....ص45
- III-2- جهاز FTIR المتواجد بمخبر VTRS.....ص47
- III-2- وحدات الجهاز.....ص47
- III-2-1- مصدر الأشعة.....ص48
- III-2-2- وحدة وضع العينة.....ص48
- III-3-2- تهيئة العينات.....ص49

50	III-2-3-1-العينة السائلة
50	III-2-3-2-العينة الغازية
51	III-2-3-3-العينة صلبة
51	III-2-3-1-1-طريقة السحق
51	III-2-3-2-1-طريقة الحبة
51	III-2-4-1-وحدة قياس طاقة الأشعة: Detector
52	III-2-4-1-المزدوجة الحرارية
52	III-2-4-2-خلية جولاي Cellule de Golay
52	III-2-4-3-مقياس الطاقة الحرارية الإشعاعية
53	III-2-5-وحدة التسجيل

الفصل الرابع: العمل التطبيقي

55	IV-1-1-الأجهزة المستعملة
55	IV-1-1-1-جهاز Shimadzu IR Affinty1 المتواجد بمخبر VTRS
55	IV-1-1-1-1-لواحق الجهاز
56	IV-1-1-2-الميزان KARN
56	IV-1-1-3-المجفف Lab Teckh
57	IV-2-1-المواد المستعملة
57	IV-3-1-العينات المدروسة
57	IV-2-خطوات العمل
57	IV-1-2-تحضير العينة

61	IV-2-2- التعرف على المجموعات الوظيفية.....
63	IV-3- نتائج و تفاسير.....
63	IV-1-3- العينة الأولى.....
65	IV-2-3- العينة الثانية.....
67	IV-3-3- العينة الثالثة.....
69	الخلاصة.....

المراجع

الملحق

الفصل الأول

عموميات

- مقدمة
- التحليل الطيفي
- طرق التحليل الطيفي
- الطرق الكلاسيكية للكشف عن الوظائف في المركبات العضوية
- الطرق الآلية في التحليل

I-1: مقدمة:

يعود التقدم الهائل للكيمياء العضوية في السنوات الأخيرة في جزء كبير منه إلى إدخال الطرق الكيميائية ، الفيزيائية وخاصة الطرق المطيافية منها، في عمليات التحليل البنوي للمركبات العضوية ، بالإضافة إلى أهميتها الكبيرة في تقدير فعالية هذه المركبات ، وبساطتها ويسرها ودقتها ، سعى الكيميائي إلى استعمال هذه الطرق المعاصرة بصورة دائمة في التحليل.

لقد أخرجت المطيافية الكيمياء العضوية من إطارها التقليدي و الوصفي لذا نسعى في هذا البحث إلى إظهار أهمية التحليل الطيفي للمركبات العضوية وذلك بإلقاء الضوء الساطع على التطبيقات الطيفية وطرق الكشف في الكيمياء العضوية [1].

فما هو مفهوم التحليل الطيفي؟ ، وما هي أهم الطرق التحليلية للكشف عن المجاميع الوظيفية في المركبات العضوية ؟

ارتبط مفهوم التحليل الطيفي ارتباطا وثيقا بنظريات الضوء القديمة منها والحديثة .

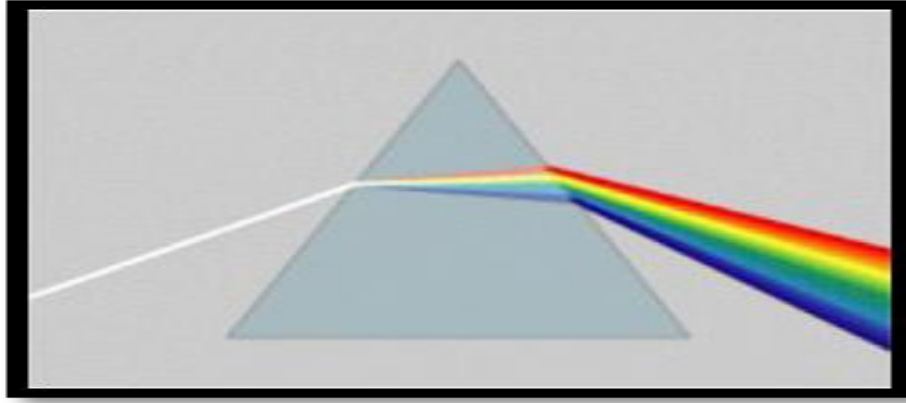
حيث وضع العالم العربي "الحزبن" عام 1000 بعد الميلاد نظريته التي كانت نقطة تحول في مفهوم الضوء

وأساس النظريات الحديثة . صحح فيها الاعتقاد السائد لدى الإغريق وذلك حوالي 550 قبل الميلاد

(الضوء و العين شيء واحد) ، واعتبر الضوء ظاهرة ذات كيان فيزيائي و بهذا انفتح طريق التقصي والبحث أمام

علماء القرن 17م من خلال نظرية الألوان الطيفية التي اقترحها إسحاق نيوتن في عام 1666 م والتي برهن

فيها أن الضوء الطبيعي (الأبيض) هو خليط من الألوان (تحليل وتشتت الضوء عبر المنشور) [2]



الشكل (1-I) رسم تخطيطي يوضح ظاهرة تشتت الضوء عبر المنشور

في القرن 18 م وذلك عام 1700 م أثبت العالم Young نظرية التداخل الموجي ، و دعم الفيزيائي الفرنسي fresnel نظرية يونك الموجية المستعرضة حيث تمكن من حساب طول موجة الضوء المرئي وأطوال موجات ألوانه [2].

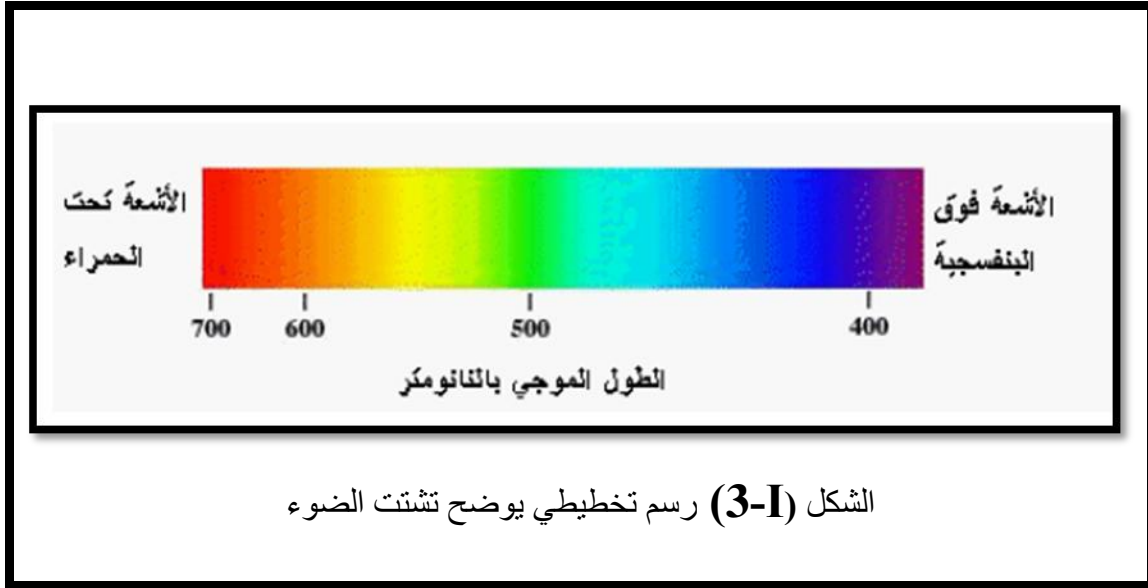
تم اكتشاف وجود الإشعاعات الحرارية خارج نطاق الضوء المرئي من قبل العالم Frédéric Wilhelm وذلك عام 1800 م و أطلق عليها اسم الأشعة تحت الحمراء [3].



الشكل (2-I) صورة العالم Frédéric Wilhelm

1822-1738

وبعد سنتين اكتشفت ألوان الطيف الناقصة المسماة "خطوط الامتصاص" من طرف العالم
William Wollaston .

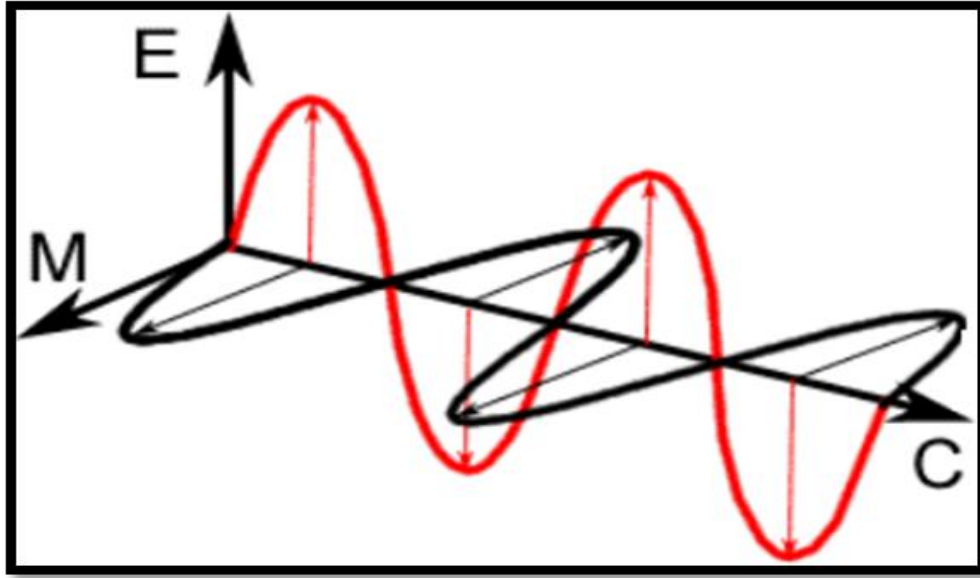


وفي سنة 1803 م اكتشفت الأشعة فوق البنفسجية من طرف العالم Inglefield .
وكان أول منظار طيفي قد اكتشف من قبل العالم allemand joseph عام 1814 م .
استنادا للنظريات والاكتشافات السابقة وضع العالمان "Gustav- robert" 1859-1860 م المبادئ
الأساسية للتحليل الكيميائي .

كما سعى علماء الفلك إلى تحليل الظواهر الطبيعية "كسوف الشمس" حيث توصلوا إلى اكتشاف
العناصر الكيميائية للطيف الشمسي ، وانطلاقا من هذه المعطيات حدد العالم
Sir normal hockey عام 1868 م الطول الموجي [4]

تم اكتشاف الإشعاعات الكهرومغناطيسية على عدة مراحل ، حيث عرفها ماكسويل عام 1873
وأعتبر الضوء بكل أنواعه سواء كان مرئيا أو غير مرئيا إشعاع كهرومغناطيسي ، وسمي
الشعاع الكهرومغناطيسي بهذا الاسم لأنه يتكون من مجال كهربائي ومجال مغناطيسي ، وهذان
المجالان يتذبذبان في مستويين متعامدين على بعضهما البعض وعلى اتجاه تقدم الشعاع.

لذا يمكن فهم الضوء بشقيه المرئي وغير المرئي على أنه أمواج كهرومغناطيسية تتألف من مركبتين متعامدتين الأولى مركبة المجال الكهربائي electric field والثانية مركبة المجال المغناطيسي magnetic field تنتشر في الفضاء حيث تتغير سعة الموجة amplitude باستمرار مع حركة انتشارها ، ويقصد بسعة الموجة أقصى ارتفاع للمنحنى من الاحداثي الأفقي وتعتبر عن شدة الشعاع. [5,2]



الشكل (I - 4) الأشعة الكهرومغناطيسية

I- 2 - التحليل الطيفي :

يقصد بالتحليل الطيفي Spectroscopic analysis استخدام أجهزة المطيافيات المختلفة في دراسة التداخلات بين المواد والمركبات مع الأشعة الكهرومغناطيسية ، بغرض التعرف على التراكيب الكيميائية لهذه المواد والمركبات qualitative analysis ، أو في التقدير الكمي لتلك المواد والمركبات عن طريق قياس تركيزها quantitative analysis.

و أهم ما يميزها :

- ✓ أنها لا تتطلب كمية كبيرة من المادة المراد تحليلها .
- ✓ أنه يمكن في العديد من الحالات استعادة المادة بعد تحليلها .
- ✓ طرق نظيفة ، لا ينطلق فيها غازات ولا يترسب ولا يحصل فيها تفاعلات .
- ✓ أنها تستخدم في دراسة تطور تفاعل ، أو في توازنه دون أي تدخل

أو تحويل.[1]

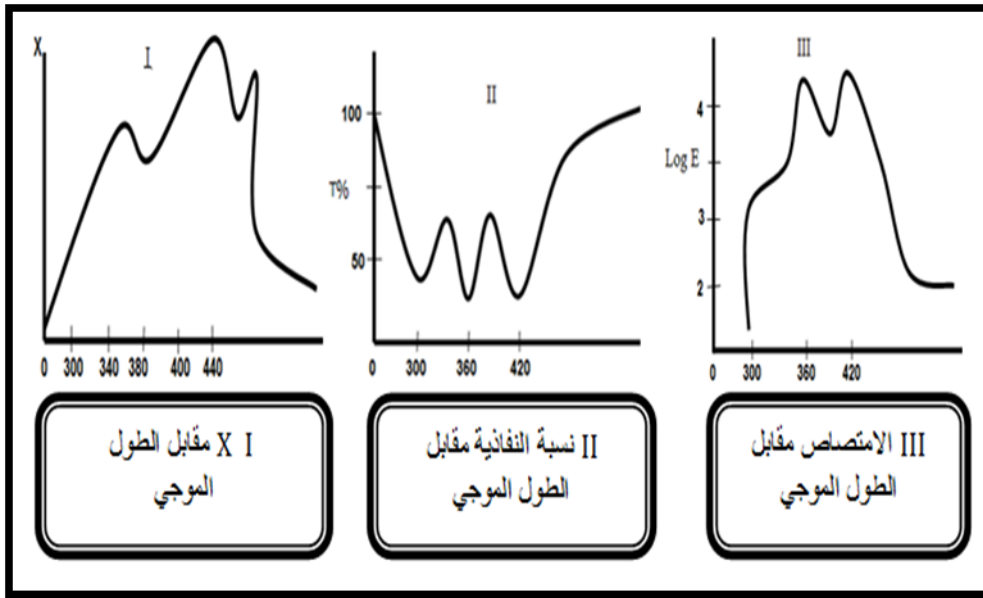
I- 2- 1- طرق التحليل الطيفي:

I-1-2-1- التحليل النوعي:

إن أحد التطبيقات للمطياف المهمة هو تشخيص المواد عن طريق الامتصاص ، ويعتبر هذا مهما خاصة في تشخيص المركبات الكيميائية العضوية ففي حالة فصل مركب ما وتشخيصه في حالته النقية يحضر طيف امتصاص أو منحنى وذلك برسم الامتصاص أو النسبة المئوية للنفاذية (T%) مقابل طول موجة الطاقة الإشعاعية النافذة من خلال النموذج ويسهل المطياف المجهز بأداة تسجيل آلية هذه الطريقة .[6]

I-2-1-2- التحليل الكمي:

تكون الخطوة الأولى في التحليل الكمي للنموذج هي تحديد طول الموجة ، بواسطة المطياف التي يقاس عندها امتصاص طاقة الإشعاع وذلك عن طريق قياس امتصاص النموذج عند أطوال موجية مختلفة ويجب أن يتم اختيار طول الموجة عند (أو أقرب) أعلى امتصاص ، ولغرض تحديد طول الموجة هذه يقاس الامتصاص أو النفاذية (T%) في المحلول عند أطوال موجية مختلفة لمدى واسع ومن ثم يرسم الامتصاص أو النسبة المئوية للنفاذ مقابل طول الموجة بحيث يمكن الحصول على منحنيات مشابهة ويسمى طيف الامتصاص المادة .[6]



الشكل (I - 5) رسم تخطيطي يوضح طيف امتصاص المادة

I-3- الطرق الكلاسيكية للكشف عن الوظائف في المركبات العضوية:

الكيمياء التحليلية فرع هام من فروع الكيمياء هدفه الأساسي تحليل المواد الكيميائية العضوية والغير عضوية تحليلاً كيميائياً. تتم بواسطته تحديد المادة كميًا ونوعيًا ويشتمل هذه التعريف التحليل التقليدي والكمي للمركبات الكيميائية المختلفة وكذلك العناصر كما يتضمن تحديد شكل المركب وصيغته الكيميائية حيث يمكن التعرف على مركبات حديثة التحضير كما يمكن بواسطته التعرف على مكونات المادة المجهولة والتي ربما تتكون من عدة عناصر [7].

قبل أن نمر في دراستنا لطرق التحليل الآلي لابد أن نعرض بنوع من الإيجاز لذكر أهم الطرق التقليدية (الكلاسيكية) المستخدمة للكشف عن المجاميع الوظيفية. ما هي إذاً هذه الطرق؟

1-3-I: طرق التحليل الوزني:

هي طريقة تحليل كمي تعتمد على المكونات بالوزن وتوجد طرق مختلفة للتحليل الوزني:

1-1-3-I: طريقة التبخير:

في هذه الطريقة نقدر كمية النقص في الوزن للمركب المراد تحديده نتيجة لفقدان عنصر معين.

2-1-3-I: طريقة التحليل الوزني الحراري:

في هذه الطريقة يتم وزن العينة المراد تحليلها عند درجات حرارة مختلفة تصل إلى درجات مئوية عالية والنقص عند درجات حرارة معينة ويبدل على وجود مادة معينة مثل مجموعات الهيدروكسيل وتقدر كميتها بالنقص في الوزن [7].

3-1-3-I: طريقة الترسيب الكهربائي:

في هذه الحالة الزيادة في وزن القطب الكهربائي بعد عملية ترسيب العنصر كهربائياً.

2-3-I: طرق التحليل الحجمي:

تطلق عليها في بعض المراجع طرق "التحليل العياري" وهي أسهل وأسرع من طرق التحليل الوزني كما تنقسم التفاعلات الكيميائية المدرجة في التحليل الحجمي إلى قسمين: تنقسم هذه الأخيرة إلى ثلاث أنواع:

1-2-3-I: معايير لا يصابها تغير في الحالة التأكسدية للمواد المتفاعلة:**1-1-2-3-I: معايير التعديل:**

وهي التفاعلات التي تتضمن إتحاد أيونات هيدروجين مع أيونات هيدروكسيد لتكوين الماء. مثل تفاعل الأحماض مع القواعد. [7]

2-1-2-3-I: معايير الترسيب:

في هذا النوع من التفاعلات يتحد الكاشف مع المادة المعيارية ليتشكل راسب شحيح الذوبان. مثل معايرة محلول كلوريد بمحلول قياسي من نترات الفضة. [7]

I-3-2-3-1: معايير تكوين معقدات:

في هذه المعايير يتحد الكاشف الذي غالبا ما يكون عامل تعقيد مخلبي مع المادة المعايرة (ايون الفلز) لينتج مركب معقد ذائب في الماء . ويقصد بعامل تعقيد المركب الذي يحوي على أكثر من مجموعة قادرة على الارتباط بليون الفلز بأكثر من رابطة ومن الأمثلة على الكاشف المخلبية الإديتيا EDTA.[7]

I-3-2-2: معايير يصاحبها تغير في الحالة التأكسدية للمواد المتفاعلة:

وهي عبارة عن نوع واحد من المعايير وهي:

I-3-2-2-1: معايير الأكسدة والإرجاع:

وتتضمن هذه المعايير معايرة محلول عامل مؤكسد بمعايرة محلول عامل مرجع والعكس وكلما كان الفرق في قوة الأكسدة والإرجاع بين العاملين كبيرا كلما كان التفاعل تاما وبالتالي كانت المعايرة أكثر نجاحا [7].
إذا وعموما فان الطريقتان أنفتا الذكر هما أساس التحليل الكيميائي. ذلك انه لا تستخدم فيهما أي تجهيزات معقدة و أن مهارة المحلل ودقته مطلوبتان فهما عاملان أساسيان للحصول على نتائج دقيقة إلى حد ما.
أما الآن وفي الزمن المعاصر فإن الكيميائي اخذ في اعتماد طرق تحليل آلية تزامن ذلك مع اكتشافه واصطناعه للعديد من المواد التي لا يمكن تحديدها هويتها بالطرق الكلاسيكية [8].

I-4: الطرق الآلية في التحليل:

لقد كانت الماصة، السحاحة و الميزان و... من أهم الأدوات التي استخدمها السيميائي لإجراء معظم تحاليله الكمية. وقد لعبت هذه الأدوات دورا أساسيا على يد السيميائيون الأوائل في وضع السيميائي في قالب كمي بدءا من النصف الثاني من القرن الثامن عشر. أما في مجال التحليل الكيفي البسيط للمركبات العضوية واللاعضوية فغالبا ما استعمل السيميائي (ولا يزال) بعض التفاعلات التي تعتمد على حصول تفاعل معين يكون نتيجة ظهور لون أو تشكّل راسب أو زوالهما.
لكن الأمور أصبحت أكثر تعقيدا مع تقدم الكيمياء والتكنولوجيا، وخصوصا منذ مطلع القرن العشرين فقد اكتشف العلماء واصطنعوا مواد أكثر تعقيدا وهو أمر بالغ الوضوح في آلاف المركبات العضوية و الحيوية معقدة الصيغة الكيميائية والتي ينبغي تحديدها بكل دقة.

ففي مجال التحليل الكمي تطلب الأمر إيجاد طرق سريعة تستطيع القيام بالعديد من التحاليل في وقت قصير إضافة إلى ذلك فإن طرق التحليل الكلاسيكي المعروفة (كميا ونوعيا) تقف عاجزة أمام تحليل كميات صغيرة جدا (أو آثار) سواء كانت نقية أو مزيجا مع مواد أخرى.[9]

إزاء كل هذه المستجدات، تطلب الأمر إيجاد طرق تحليل جديدة تكمل الطرق الكلاسيكية دون أن تلغيها. وقد أمكن تحقيق ذلك بإدخال الطرق الفيزيائية مخبر الكيمياء وأدى دخول هذه الطرق إلى تطور سريع جدا في مجال المعرفة والبحث بحيث أصبحنا لا نجد مخبرا أو مصنعا أو مركزا للأبحاث العلمية إلا ويحتوي على أجهزة أساسها فيزيائي وضعت في خدمة الكيميائي لتسهيل مهمته، وبصورة عامة يمكن تصنيف طرق التحليل الآلي إلى:

✓ الطرق الكهربائية.

✓ الطرق الكروماتوغرافية

✓ الطرق المطيافية وهي الطرق الأكثر استعمالا و التي تعتمد على امتصاص وإصدار الأشعة الكهرومغناطيسية مثل طريقة:- الطنين النووي المغناطيسي، الامتصاص الذري، مطيافية اللهب، الأشعة فوق البنفسجية و الأشعة تحت الحمراء[9]

I-4-1 - مطيافية الراديو:

كان لتجارب العلماء مثل هرتز Hertz وماكسويل Maxwell وفردي فاراداي faraday واختراعات التلغراف بواسطة العالم ماركو ني Marconi الفضل في اكتشاف أمواج الراديو (أشعة الراديو) وفهمها واستخدامها في العديد من التطبيقات حيث تشغل أكبر طول موجي في الطيف الكهرومغناطيسي [10]

I-4-2 - مطيافية فوق البنفسجية والمرئية:

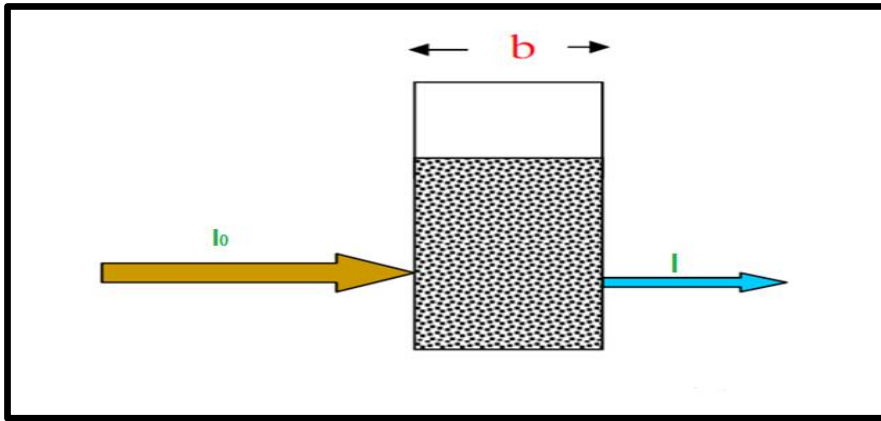
يقع مجال أشعة فوق البنفسجية و المرئية بين طول موجي (190-1100) نانوميتر وتسمى أحيانا بالأطيف الإلكتروني، عندما تسلط الأشعة على جزيء المركب العضوي فإن المركب يمتص جزءا من الأشعة ويعتمد مقدار الجزء الممتص وعلى طول الموجة مما يسبب إثارة أحد إلكترونات الجزيء (إلكترونات الرابطة δ والرابطة π أو الإلكترونات الحرة) من مستوى طاقي أدنا إلى مستوى طاقي أعلى تفيد أطيف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية في التعرف على جزيئات المركبات العضوية التي تحتوي على مجاميع مشبعة وغير مشبعة.[1]

1-2-4-I: العلاقة بين الامتصاص و النفاذية و التركيز قانون بير-لامبرت:

تعتمد التحليلات الكمية الطيفية على قوانين أساسية:

1-1-2-4-I: قانون لامبرت (loi de Lambert):

يدعى هذا القانون بقانون بوكارس أيضا (Loi de Bouguer) و ينص على انه في حالة مرور ضوء أحادي الموجة خلال محلول ذي تركيز ثابت فإن إمتصاص المحلول يتناسب بشكل مباشر مع عرض الخلية التي تحتوي على النموذج شكل(6-1):



الشكل (I - 6) رسم تخطيطي يوضح قانون لامبرت

(مرور شعاع أحادي الموجة (I_0) خلال محلول تركيزه ثابت (C) في خلية عرضها (1سم))
فإذا كان:

I_0 : يمثل شدة الشعاع الساقط.

I : شدة الشعاع النافذ.

b : عرض الخلية ب cm.

T: النفاذية وتساوي $\frac{I}{I_0}$ ، فان قانون لامبرت حسب التعريف، يعبر عنه بالمعادلة التالية:

$$\log \frac{I_0}{I} = A = kb$$

01

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

02

حيث أن:

A: الامتصاص Absorption

k: ثابت الإمتصاص absorption.constant

2-1-2-4-I: قانون بير Loi de Bear

عند مرور ضوء أحادي الموجة خلال محلول في خلية ذات عرض ثابت فإن الإمتصاص من قبل المحلول يتناسب طرذا مع تركيز المحلول ويعبر عن هذا القانون بالمعادلة التالية:

$$\log \frac{I_0}{I} = A = kc$$

03

حيث أن C: تركيز المحلول (mol/l).

1-2-1-2-4-I: قانون بير-لامبرت Loi de Lamber-bear

يدعى هذا القانون بقانون بير أيضا نتيجة إندماج قانوني بير و لامبرت و الذي يوضح إعتماذية النفاذية (T) على عرض الخلية و التركيز معا ويمكن توضيحه بالمعادلة الآتية: [6]

$$A = -\log T = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I} = kbc$$

04

يعرف ثابت التناسب k بمعامل الامتصاص هو مميز للمادة عند طول موجي λ_{max} ويعتمد على: طبيعة المادة، طول الموجة و مسار الأشعة داخل المحلول.

عند استخدام المولارية للتعبير عن التركيز فإن معامل الامتصاص k يسمى في هذه الحالة بمعامل الامتصاص المولاري و يرمز له بالرمز ϵ ووحدته $cm^{-1}.mol^{-1}.l$ وتصبح المعادلة

التالية:

$$A = \epsilon bc$$

05

وبما أن عرض الخلية غالبا $d=1\text{ cm}$ فإن:

$$A = \epsilon c$$

06

ومنه فإن القانون العام بير-لامبرت:

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon . b . c = A$$

07

ملاحظة:

الحيود عن قانون بير-لامبرت المحاليل المخففة تحقق علاقة بير: بينما نلاحظ عادة الحيود عن هذه العلاقة في حالة المحاليل المركزة. [11]

I-4-3 - مطيافية الكتلة:

ظهرت في نهاية القرن (19) وتم الحصول على أطياف الكتلة في عام(1898) على يد العالم(فاين. Wien) . وكان لآستون (Aston) الفضل في تصميم أول مطياف كتلوي و استخدامه في تحديد نظائر العناصر وتعيين أوزانها الذرية وكمياتها النسبية. وهي تسمح بتحليل حزم الشوارد المشحونة إيجابيا ، بفصل الشوارد وفق نسب كتلتها إلى شحناتها الكهربائية، وذلك بفعل الحقول الكهربائية والمغناطيسية [1].

I-4-4 - مطيافية تحت الحمراء :

هي تلك الأشعة التي اقترن اسمها اقترانا وثيقا بالاهتزاز والتي تأخذ الترميز الدولي(IR) حيث تعني كلمة (INFRA) تحت،(red) أحمر، وهذا يعني أننا في منطقة الأشعة تحت الحمراء والتي ترددها أقل تردد للأشعة الحمراء في الطيف الكهرومغناطيسي ، تستخدم لاستخراج معلومات حول بنى المركبات والوظائف المتواجدة في الجزيء تقع في المجال (20-14000) cm^{-1} أسهمت وبشكل كبير في مساعدة الكيميائيين على تحسين استنتاجاتهم وأضفت الكثير على الساحة التجريبية [12].

وهذه التقنية محل دراستنا في هذا البحث وسنتطرق للمزيد من المعلومات و التفاصيل في الفصل الثاني.

الفصل الثاني

مطيافية الأشعة تحت الحمراء

- تمهيد
- الأشعة تحت الحمراء
- الجوانب النظرية لأطياف الأشعة تحت الحمراء
- العوامل المؤثرة في الإهتزاز
- كثافة الإمتصاص
- شدة التردد
- تقدير الإمتصاص
- امتصاص الأشعة من قبل الإهتزازات الجزيئية "قاعدة الإختيار"
- طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء
- تطبيقات طيوف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء

II - مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

II-1- تمهيد:

لقد كان لتطور طرق التحليل الطيفي في نهاية القرن التاسع عشر فوائد عظيمة في تحليل المركبات والكشف عن خواصها، وقد تمكن العلماء الفيزيائيون والكيميائيون من وضع أدلة تحتوي على عدد هائل من أطيف المواد المختلفة مكنتهم من تمييز التركيب الكيميائي للمواد. [13]

ومن أبرز العلماء الذين اهتموا بدراسة التحليل الكيميائي العالم «Frédéric Wilhelm Hershel»

1738-1822 سعى في دمج أساسيات الكيمياء التحليلية وأبحاثه لدراسة الجزيئات للطور السائل، وقد اعتمد المطيافية كجزء هاماً من الطيف الكهرومغناطيسي الذي من خلاله تمكن من التعرف وتحديد بنى المركبات وجزيئاتها. [13]

واستناداً لاكتشافات "Frédéric" وأبحاثه وضع العالم الرياضي الفرنسي (J.P.Fourier)

1768-1830 برنامجاً لمعالجة معطيات الأطياف وذلك سنة 1808م، وعلى إثر ذلك واعتماداً على مبدأ تحويلاته وضع جهاز سمي باسمه "Fourier"، أتخذ كتعديل لأساسيات مطلع القرن. [14]

II-2. الأشعة تحت الحمراء:

تقع الأشعة تحت الحمراء في منطقة الطيف بين الأشعة المرئية و الموجات القصيرة ($1400\text{-}20\text{cm}^{-1}$) ويؤدي امتصاصها في الجزيئات إلى تغير دوري في طول الروابط والزوايا الكيميائية، تستخدم أطيف IR في مجال الكشف عن المواد بتحديد تركيبها أي الزمرة الوظيفية وذلك بتفسير الإمتصاصات التي تعبر عن الاهتزازات الجزيئية الأساسية وتقسم منطقة الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاثة مناطق:

-الأشعة تحت الحمراء القريبة (القصيرة) ($1400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$):

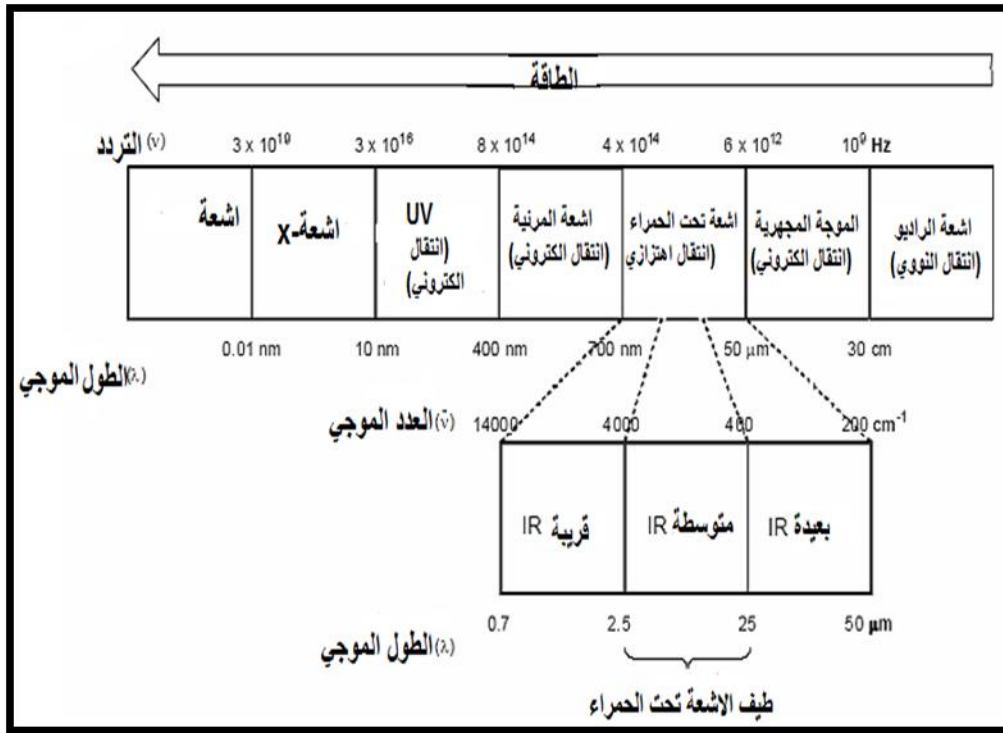
إمتصاصاتها تكون منخفضة بشكل خاص على الرغم من هذا فقد اكتسبت أهمية كبيرة في مخابر المراقبة كمتوسط التحليل الكمي .

-الأشعة تحت الحمراء المتوسطة $4000-650\text{ cm}^{-1}$:

هذه المنطقة عرفت سنة 1924م وهي الأكثر استعمالا في التحليل الطيفي يطلق عليها منطقة البصمة لأنها تحتوي على أغلب الاهتزازات الجزيئية في الغازات والسوائل ويحدث فيها جميع الإمتصاصات المميزة للمجاميع الوظيفية أي المركبات العضوية.

-الأشعة تحت الحمراء البعيدة $650-20\text{ cm}^{-1}$:

تعطي بعض الجزيئات في هذه المنطقة أطيف دورانية اهتزازية و أطيف اهتزازية.



الشكل (1-II) رسم تخطيطي يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء

وعموما إن أغلب التحليلات الطيفية IR، تمكن الباحث من إيجاد كفايته من المعلومات لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة. [15]

II - 3- الجوانب النظرية لأطياف الأشعة تحت الحمراء:

II-3-1 - مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

تهتز الجزيئات طبيعياً تبعاً لجميع أنماط اهتزازاتها حيث يؤدي امتصاص الأشعة تحت الحمراء إلى حركة اهتزازية للذرات المكونة للجزيء.

ينشأ عن الحركة الاهتزازية للذرات بالنسبة لبعضها البعض تغير دوري في :

أ- طول الرابطة الكيميائية.

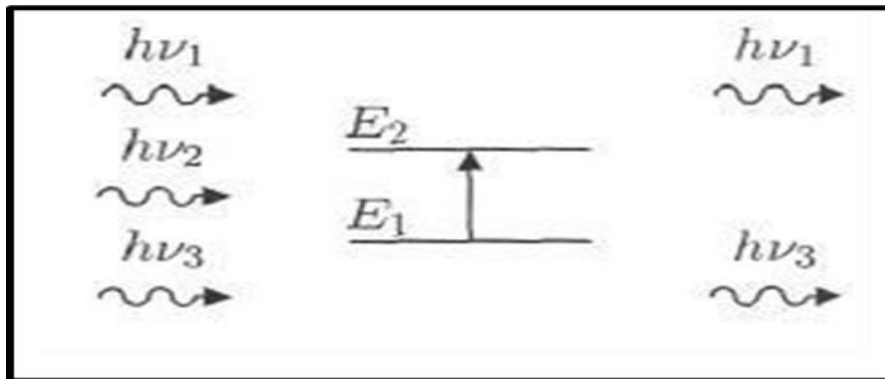
ب - الزوايا بين هذه الروابط.

-تتوقف طاقة الأشعة الممتصة لأي من الحركات الاهتزازية في الجزيء على:

-نوع الذرات ،طبيعة الروابط الكيميائية المتضمنة في الحركة الاهتزازية.

بعبارة أخرى هو تداخل ضوء الطيف تحت الأحمر مع سحابة كهربائية للروابط الكيميائية.

حيث يمتلك الفوتون مركبة كهربائية جيبيه إذا كان تواتر الفوتون يوافق اهتزاز الأنماط العادية للجزيء ،فان الجزيء سوف يدخل في الرنين ويهتز عندئذ بسعة كبيرة جداً،حيث الفوتون الذي تكون طاقته مساوية للطاقة الضرورية للجزيء حتى يمر من حالة طاقة منخفضة إلى حالة مثارة يمتص وتحول طاقته إلى طاقة اهتزاز كما هو موضح في المخطط التالي:



المخطط (2. II) امتصاص الأشعة تحت الحمراء.

فقط الفوتون الذي طاقته $h\nu$ مساوية لطاقة الانتقال (E_2-E_1) هو الذي يمتص ، وبالتالي الفوتون الممتص يحدث خلل في الإشعاع المنبعث [16].

وعلى ذلك فإنه بتحليل طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء يمكن معرفة طاقة الامتصاص ومنها يمكن معرفة نوع الذرات والروابط الموجودة في الجزيء أي المجموعة الوظيفية وعليه يعتبر طيف الأشعة تحت الحمراء أحد الوسائل المألوفة لتشخيص المجاميع الوظيفية [16].

✓ تقاس أطيف الأشعة تحت الحمراء عن طريق معرفة طول الموجة λ التي تمتصها مادة ما ويعتبر الميكرون μm وحدة قياس الطول الموجي.

✓ كما يمكن قياس هذه الأطيف بواسطة وحدات التردد التي يعبر عنها عند دراسة الأشعة تحت الحمراء بالعدد الموجي cm^{-1} .

إنه ليس بإمكان كل الجزيئات الامتصاص في الأشعة تحت الحمراء إذ يتوافق هذا مع الشكل الهندسي للجزيء كما يمكن أن تحدد بواسطة نمط الاهتزاز الموافق لشكل هندسي معين حيث يكون فعال 'نشط' في ذات المطيافية كما تعتمد أيضا على اختلاف الكهروسالبية و كتلة الذرات المكونة للجزيئات لذلك فإن المواد الكيميائية تكون موافقة لمجموعة الحزم الممتصة المميزة لطيف تحت الأحمر لتحديد مركبات المواد [17].

II-3-2 - خواص الأشعة تحت الحمراء:

من خواص الأشعة تحت الحمراء ما يلي:

- غير مرئية أي لا يمكن ملاحظتها بالعين المجردة .
- لها سرعة نفاذية كبيرة خلال بعض الأجسام غير الشفافة بالنسبة للضوء المرئي مثل ورقة سوداء.
- يمكن للأجسام كافة أن تصدرها و تزداد شدة إصدار الأجسام لها بزيادة درجة حرارتها.
- تمتاز بقلة انتشارها في الجو نظرا لكبر طول موجتها [15].

II-3-3- مصدر الأشعة تحت الحمراء:

تنوعت وتعددت مصادر هذه الأشعة إلا أن مجملها ينتج من التسخين الكهربائي لبعض المواد الصلبة إلى درجة (1500c°-2000) ومنها:

II-3-3-1- مصباح الزئبقي القوسي ذو الضغط العالي:

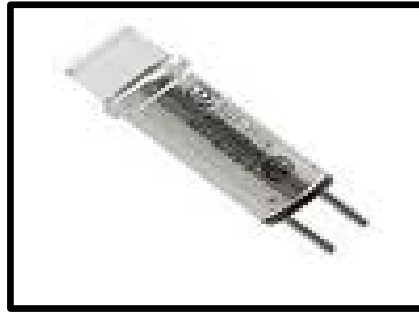
ويستخدم هذا المصباح لإنتاج أشعة في منطقة الأشعة تحت الحمراء البعيدة.



الشكل (II-3) المصباح الزئبقي

II-3-3-2- السلك المتوهج:

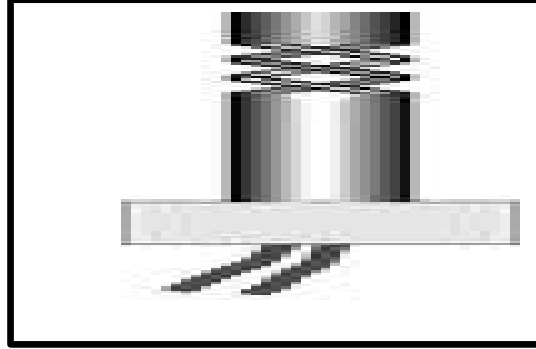
يشبه القضيب المتوهج وينتج أيضا أشعة مستمرة في منطقة الأشعة تحت الحمراء المتوسطة.



الشكل (II-4) السلك المتوهج

II-3-3-3 - القضيب المتوهج:

ويتكون من قضيب من كبريد السليكون (SIS) طوله (50mm) وقطره حوالي (4mm) ويتم تسخينه كهربائيا حتى درجة (1200c°) ليعطي طيف مستمر بين (5000-600cm⁻¹).



الشكل (II-5) القضيب المتوهج

II-4-3-3 - مصباح نرنست المتوهج:

حيث يتكون هذا المصباح من عدة اكاسيد لبعض العناصر للأرض النادرة في صورة قضيب ذا قطر (1-2mm) وطوله (20mm) وعادة يكون من الزركونيوم (Zr) ويتصل القضيب من أحد طرفيه ببلاطين الرصاص (Pt Pb) ليسمح بمرور التيار الكهربائي ، ونظرا لأن مرور التيار الكهربائي يكون صغيرا جدا على درجة حرارة الغرفة فإنه يتم مبدئيا بتسخين القضيب بواسطة مصدر خارجي إلى درجة تسمح بمرور التيار الكهربائي (1500c°) وعند مرور التيار ترتفع حرارة المصباح إلى درجة مناسبة واللازمة لإنتاج الأشعة وينشر هذا المصباح طيف بين (7100-1000cm⁻¹) ولكنه أقل انتظاما من القضيب المتوهج. [18]



الشكل (II-6) مصباح نرنست

II-3-4 نظرية امتصاص مطياف تحت الأحمر:

امتصاص الأشعة تحت الحمراء عبارة عن حالة خاصة من المسألة العامة لتجاوب المادة مع الأمواج الكهرومغناطيسية مرفوقا بتبادل الطاقة يتصل بهذه الظاهرة ثلاثة أفعال أساسية:

- ✓ الطبيعة الموجية والكمية للموجة المغناطيسية
- ✓ احتمالات التجاوب بين الإشعاع و الجزيئية
- ✓ حالات الطاقة للجزيئية

لتوضيح هذه الظاهرة يمكننا التعرف على الأفعال المذكورة سابقا.

- ✓ الطبيعة الموجية والكمية للموجة الكهرومغناطيسية:

الموجة الكهرومغناطيسية ليست شعاع واحد ولكنها تتكون من خليط من الأشعة الكهرومغناطيسية المختلفة والتي يتميز كل شعاع منها بمدى من الأطوال الموجية ومدى من التردد والتذبذب ومدى طاقي يختلف من شعاع إلى آخر يحدث لهذا الشعاع:

- حيود
- انعكاس
- تقوية
- اضمحلال بالتداخل .

(أ) - مفهوم الطول الموجي: (λ wave length)

وهي المسافة بين أي نقطتين متناظرتين على مسار الموجة أي بين قمتين متتابعتين two successive Crest، أو بين قاعين متتاليين للموجة two successive trough. تتناسب كثافة الموجة amplitude مع عدد الفوتونات ذات الطول الموجي λ الواحد وتعرف بمربع السعة [17]

(ب) - مفهوم التذبذب: frequency

وهي عدد وحدات طول الموجة المارة بنقطة معينة في وحدة الزمن، ويعبر عن وحدة الذبذبة بالدورة/ ثانية (cycles/second)، أو هي عدد وحدات طول الموجة في مسافة قدرها يساوي سرعة الضوء أي حوالي 2.9976×10^{10} cm/sec

وقد تعرف الذبذبات على أنها عدد وحدات طول الموجة في مسافة قدرها 1 cm ، وهذا العدد يسمى بالعدد الموجي (wave number) $\bar{\nu}$ وهو مقلوب طول الموجة.

ويعطى بالعلاقة التالية:

$$\bar{\nu} = 1/\lambda$$

08

وحدثها : cm^{-1}

والعلاقة بين الذبذبة وطول الموجة وسرعة الضوء يمكن توضيحها بالمعادلة التالية:

$$\lambda = c/h\bar{\nu}$$

09

حيث :

C : هي سرعة الضوء وتساوي $2.9976 * 10^{10}$ cm/sec.

h : هي ثابت بلانك [17]

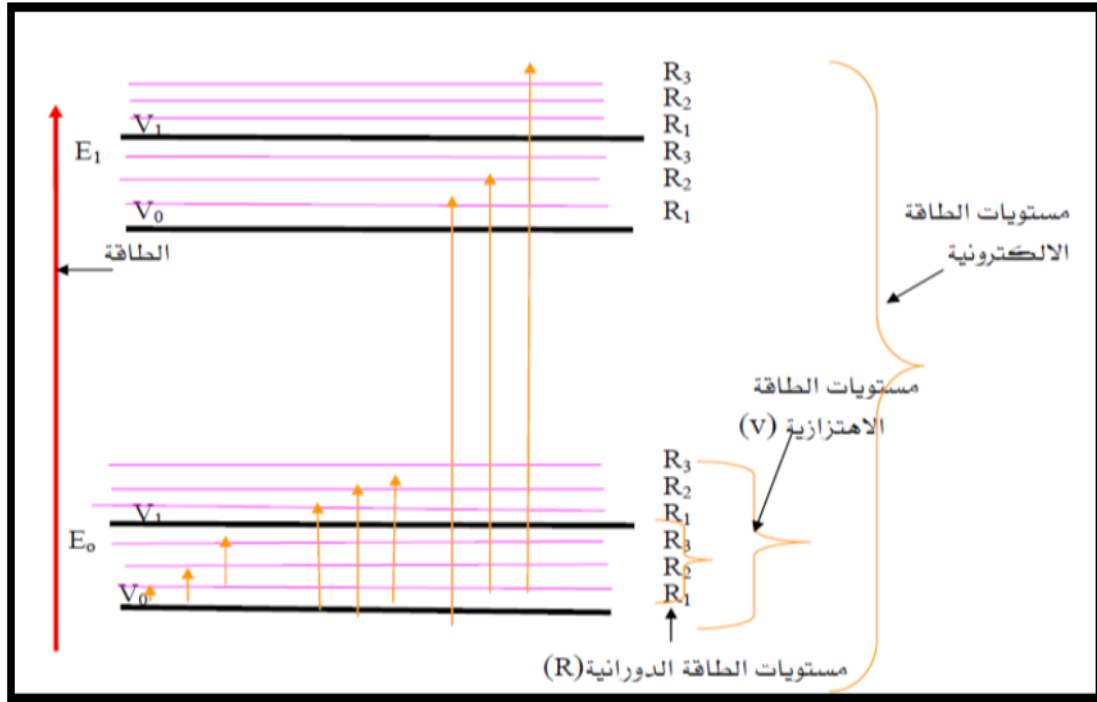
✓ احتمالات التجاوب بين الإشعاع والجزء:

يحدث في الظروف العادية تداخل بين الشعاع والمادة وما يتبعه من تحولات طاقة نتيجة لفعالية الخاصية الكهربائية للشعاع فقط.

✓ حالات الطاقة للجزئية:

تحتوي الذرة على مستويات طاقة إلكترونية (انتقال إلكتروني) فقط. ولأن الجزيء عبارة عن مجموعة من الذرات مرتبطة فيما بينها بروابط كيميائية فإن الجزيء يحوي بالإضافة إلى مستويات الطاقة الإلكترونية مستويات طاقة اهتزازية ودورانية ، ومستويات الطاقة الاهتزازية في الجزيء ظهرت نتيجة ارتباط الذرات في الجزيء بروابط كيميائية وامتصاص الأشعة يؤدي إلى اهتزاز هذه الذرات بالنسبة لبعضها البعض أما المستويات الدورانية فتظهر نتيجة دوران الجزيء حول محوره.

كما هو موضح في الشكل التالي :



الشكل (II - 7) مخطط يوضح مستويات الطاقة للجزيء

حيث يوضح المخطط مستوى الطاقة للجزيء ولكل مستوى طاقة إلكترونية (E) عدة مستويات اهتزازية (V) ولكل مستوى اهتزازي عدة مستويات طاقة دورانية (R) ويتضح أن الانتقالات الإلكترونية أكبر في الطاقة منها للاهتزازية والتي تكون أكبر بدورها من مستويات الطاقة الدورانية. [17]

كما تعطى علاقة طاقة الأشعة بالمعادلة التالي :

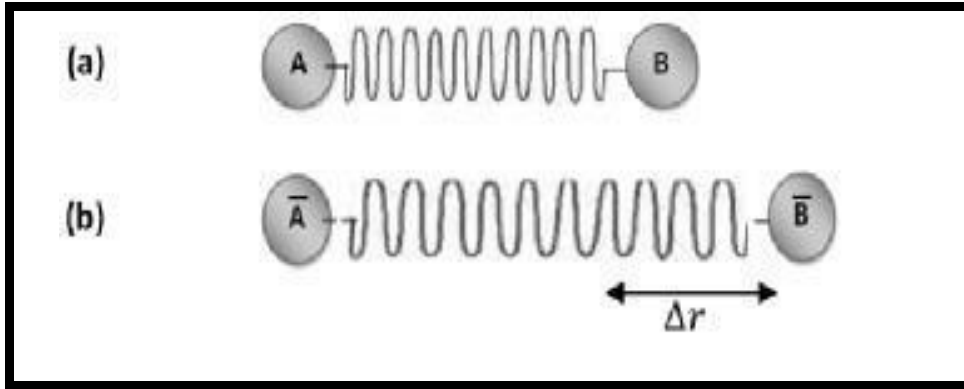
$$E = hc \bar{\nu}$$

II-3-5- نظرية الاهتزاز:

يحدث اهتزاز لذرات جزيء ما بتعرضه لطيف تحت الأحمر بحيث تنتج سلسلة من القمم والذبذبات التي تعتمد على عدد الذرات التي يتشكل منها الجزيء ولتوضيح نظرية الاهتزاز يمكننا التعرف على نماذج لجزيء ثنائي الذرة [19]

II-3-5-1- الإهتزازات التوافقية:

لكي نفهم معنى الاهتزازات التوافقية نأخذ مثلاً جزيئه ثنائية الذرة ونشرح كيف تتم الحركة الاهتزازية لهذه الجزيئة يمكن تمثيل الجزيء المتزن ذي الذرتين بنايوض يربط بين كتلتين A و B كما في الشكل (a-8).



الشكل (II-8) رسم تخطيطي لهزاز توافق

فإذا أزيحت إحداهما عن الأخرى إلى الموضعين الجديدين B و A' كما في الشكل (b-8) فإن هناك قوة ما سترجع النظام إلى الحالة (a-8)، إذا ما رمزنا لهذه القوة ب f فإنها ستتناسب مع المسافة Δr كما هو مبين في المعادلة:

$$f = k\Delta r$$

11

وستكون محصلة الحركة النهائية فيما لو أطلقنا الكتلتين A' و B' حركة توافقية يمكن وصفها بالمعادلة (11) والتي تعرف بقانون هوك (Hook's law).

II-3-5-2: قانون هوك و حساب استطالة الروابط:

يطبق قانون هوك في حساب تردد الاستطالة بين ذرتين [12]

و يعطى قانون هوك بالعلاقة التالية:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

12

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} :$$

13

حيث:

μ : الكتلة المولية المختزلة

m_1 : الكتلة الذرية للذرة X_1

m_2 : الكتلة الذرية للذرة X_2

k : ثابت قوة الرابطة.

يعطى: من اجل الرابطة الأحادية $k = 5 \cdot 10^5$

من اجل الرابطة الثنائية $k = 10 \cdot 10^5$

من اجل الرابطة الثلاثية $k = 15 \cdot 10^5$

II-3-5-3- طاقة الجهد للحركة التوافقية :

طاقة الجهد للكتلة وال نابض تعتبر صفرا عندما تكون الكتلة ساكنة أو عند وضع الاتزان ، وعند استطالة أو انكماش النابض فإن طاقة النظام تزيد بكمية تساوي العمل اللازم لإزاحة الكتلة .

فإذا فرضنا أن الكتلة أزيحت من موضع r إلى $(r+dr)$ فإن التغير في طاقة الجهد يساوي :

$$\Delta E = -Fdr$$

14

بالتعويض قيمة f في المعادلة تصبح العلاقة كالتالي:

$$\Delta E = krdr$$

15

بتكامل المعادلة (15) فإن عبارة الطاقة تصبح كما يلي [15] :

$$E = \int_0^E dE = k \int_0^r r dr$$

16

$$E = \frac{1}{2} r^2$$

17

✓ الجزيء متعدد الذرات:

يزداد عدد الروابط بتعدد الذرات كما تصبح هندستها أكثر تعقيدا. [19] وحسب نظرية الذبذبة فإن الجزيء يحوي

ذرة واحدة ، وتوجد ثلاث درجات حرية من أجل الجزيء الغير خطي ، حيث تصف هذه الدرجات الدوران وثلاثة

أخرى تصف الانتقالية. [20]

يعرف أن الجزيئات الخطية لها درجة حرية للاهتزاز لأن درجتين فقط تصف الانتقالية وهناك جزيئات تحتوي على ثلاث ذرات لها أربع اهتزازات أساسية، ليس باستطاعتها أن تنشط في المطيافية تحت الحمراء لعدم إنتاجها عزم ثنائي القطب للجزيء، مثلا كجزيء ثاني أكسيد الكربون [20]

II-3-5-4- الاهتزازات الجزيئية:

يتوقف عدد الاهتزازات الجزيئية للجزيء على شكله الهندسي و عدد ذراته. حيث يعطى عدد الاهتزازات للجزيء الخطي ب $3n-5$ و $3n-6$ للجزيء غير خطي. تصنف الاهتزازات الجزيئية حسب النمط والحركة إلى نوعين:

II-3-5-4-1- اهتزازات استطالة:

يحدث فيها تغير في طول الروابط بين الذرات و يكون بالزيادة أو بالنقصان دون تغير في الزوايا بين الروابط [15]

II-3-5-4-2- أنواع اهتزازات الاستطالة:

1.1. اهتزاز استطالة بسيط:

يشمل استطالة رابطة واحدة مثل الرابطة الفردية في جزيء حمض كلور الماء.

2.1. اهتزاز استطالة مزدوج:

عبارة عن استطالة رابطتين أو أكثر في نفس الوقت مثل استطالة الرابطتين لكاربون متصل بذرتي هيدروجين وهنا يحدث نوعين من الاستطالة المزدوجة.

✓ استطالة مزدوجة متماثلة:

يحدث في هذا النمط استطالة أو انكماش للرابطتين في نفس الوقت.

✓ استطالة مزدوجة غير متماثلة:

وفيه تستطيل إحدى الروابط بينما تنكمش الأخرى وذلك في نفس اللحظة وبشكل متزامن [8]

II-3-5-4-2- اهتزازات انحناء :

تقترب الذرات فيها من بعضها البعض ثم تبتعد مما يؤدي إلى تغير في الزوايا دون تغير في طول الروابط وهناك عدة أنماط . [15]

II-3-5-4-2-1- أنواع اهتزازات الانحناء:

وتصنف هذه الاهتزازات حسب الحركات أحدهما داخل المستوى ، والأخرى خارج المستوى كما يلي:

أ)- الحركات داخل المستوى:**أ) -1- حركة اهتزاز انحناء متأرجحة:**

تقوم الوحدة التركيبية بالتأرجح إلى الخلف والأمام في نفس مستوى الاتزان.

أ) - 2 - حركة اهتزاز انحناء مقصية:

يحدث للذرتين الغير المرتبطتين تقارب وتباعد في المستوى الاتزان بالنسبة لبعضهما بشكل يشبه حركة المقص.

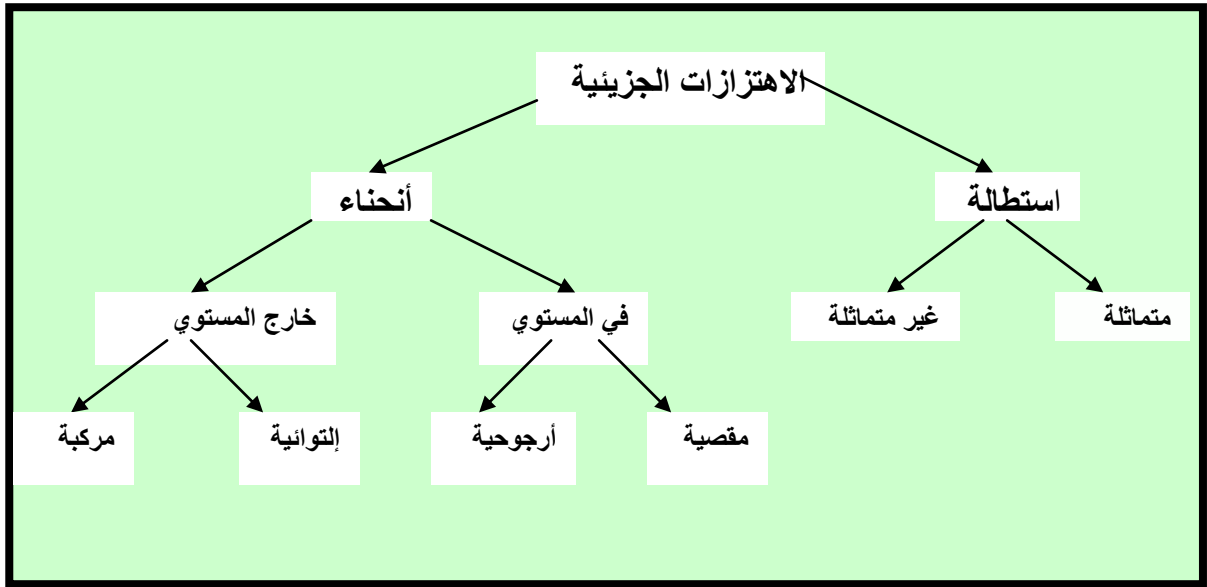
ب) - الحركات خارج المستوى:**ب) -1- حركة اهتزاز انحناء مركبة:**

تتأرجح الوحدة التركيبية (الغير خطية) ثلاثية الذرة إلى الخلف والأمام خارج مستوى الاتزان المشكل للذرة وروابطها.

ب) - 2- حركة اهتزاز انحناء إلتوائية:

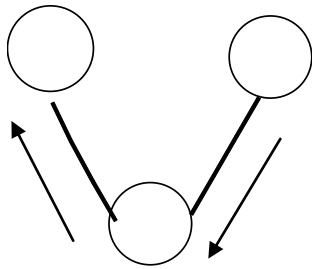
تقوم الذرات بالالتفاف حول الرابطة بينها وبين باقي الجزيء خارج مستوى الاتزان. [8]

يسمح المخطط التالي بالتحديد جميع أنواع الاهتزازات حسب نمط الحركة والمستوى:

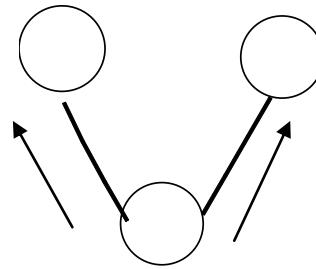


الشكل (II-9) مخطط يمثل أنواع اهتزازات الاستطالة و الانحناء

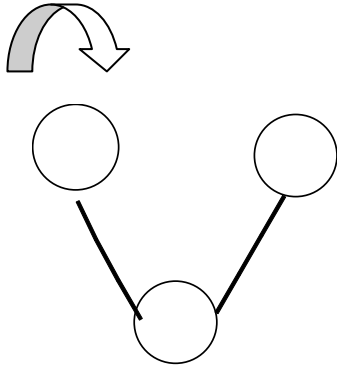
(ج) - نماذج توضيحية تمثل أنماط الاهتزازات المذكورة سابقاً [15]



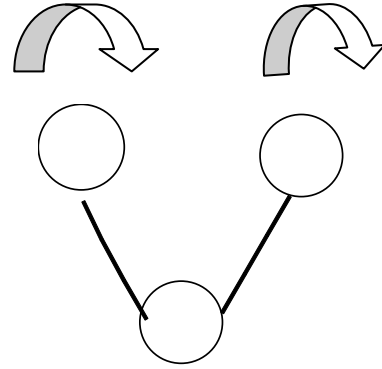
استطالة غير متماثلة



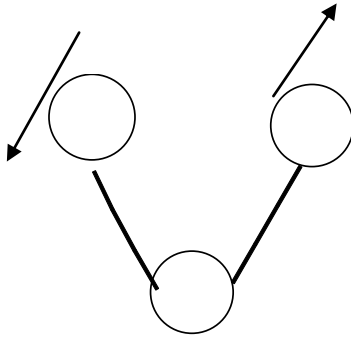
استطالة متماثلة



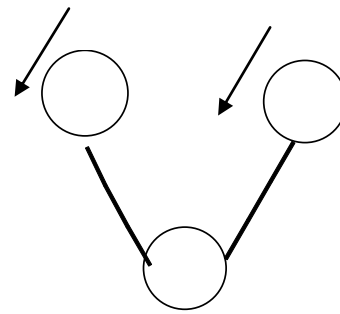
انحناء مقصي



انحناء أرجوحي



انحناء إلتوائية



انحناء مركب

د- حركة اهتزاز دوران:

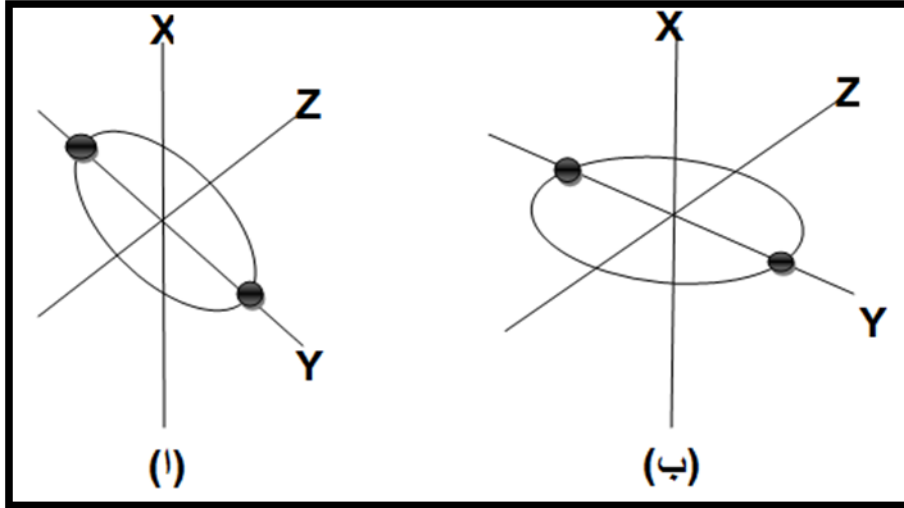
في درجة حرارة $K(0)$ تكون الذرات في حركة مستمرة ولكل منها ثلاث درجات حرية وثلاث إحداثيات كارتيزية (X;Y;Z) ينتج عن هذه الحركات طاقة ميكانيكية كلية لكل جزيء معزول بتوفر شروط دوران الطاقة المستقلة تسمى بطاقة الدوران E_R و طاقة الاهتزاز E_V ،

و يعبر عن الطاقة الإلكترونية للجزيء E_e حسب العلاقة التالية:

$$E_T = E_R + E_V + E_e$$

18

قيم هذه الطاقات مختلفة بشكل مستقل فيما بينها وفق تقريبات بور. [8]



الشكل (10- II) الحركات الدورانية في الجزيئات الخطية (جزيء ثنائي)

II-3-5-5- عدد الحركات الاهتزازية:

II-3-5-5-1- الحركة الانتقالية :

تعتبر الحركات الانتقالية عن حركة الجزيء كوحدة في الوسط الذي يوجد فيه، حيث ينتقل الجزيء من موضع إلى آخر في الفراغ . ويحدد موضع الجزيء بالنسبة لمركز كتلته بثلاث دالات (إحداثيات) و بذلك يمكن أن تأخذ أي قيمة من قيمة الطاقة. [12]

II-3-5-2- الحركة الدورانية :

وهي حركة الجزيء حول أحد الإحداثيات الأساسية بشكل دائري حيث تمر بمركز الكتلة .

تمثل جميع الاتجاهات الدورانية مستويات طاقة معينة ومختلفة كذلك معدل الدوران يعبر عن مستوى طاقة في نفس الإحداثيات [12].

تمثل مستويات الطاقة الدورانية مستويات كمية ومنه فإن الانتقال من مستوى طاقة دوراني إلى مستوى طاقة آخر أعلى منه ، يحدث بامتصاص كمية محددة من الطاقة ويمكن ملاحظة أن طاقة الدوران للانتقال تكون مماثلة لطاقة الفوتون للأشعة القصيرة [12].

II-3-5-3- ا لتغير في طاقة الدوران:

ينتج امتصاص الإشعاع في مجال الأشعة تحت الحمراء تغيرات في مستوى الطاقة الدورانية فقط، ولا يحدث ذلك إلا عند حدوث تغير في عزم الاستقطاب أثناء الدوران ومنه لا بد أن يمتلك الجزيء عزمًا استقطابيًّا دائمًا، تسجل الانتقالات الدورانية النقية (الصرفة) إلا في حالة الغازات فقط حيث يقل تحديد الانتقالات الدورانية للمواد الصلبة والسوائل [8].

II-4- العوامل المؤثرة في الاهتزاز:

إن أهم العوامل التي تؤثر على ترددات الاهتزاز و المعتمدة أساساً على قانون هوك وإنه لمن الصعب الربط ببساطة بين الخصائص الهندسية و الإلكترونية للرابطة وهناك تأثيرات خارجية وداخلية سنطرق لمناقشتها:

II-4-1- التأثير الخارجي :

للرابطة الثنائية ينقص قيمة k و بالتالي قيمة v تكون اصغرية فمن اجل الكربونيل مثلاً $v_{c-c} = 40\text{cm}^{-1}$ [21].

II -2-4- التآثير الداخلي:**II-2-4-1 - تآثير K ثابت القوة:**

فعلى سبيل المثال لا الحصر من أجل اهتزازات الاستطالة كلما كانت الذرات مشدودة أكثر كلما كان ثابت القوة أكبر الرابطة (O-H) $\lambda = 3300\text{cm}^{-1}$ التطبيق العددي لقانون هوك $K=605\text{N.m}^{-1}$ (حيث k ثابت القوة) .

II-2-4-2 - تآثير التضاعف :

زيادة K تستلزم زيادة التضاعف $v_{c-c} > v_{c=c} > v_{c\equiv c}$ تقريبا النسبة بينها تساوي الوحدة.

II-2-4-3 - تآثير μ الكتلة المختزلة:

تآثيره مماثل لتآثير K حيث زيادة هذا الأخير تستدعي منطقيا زيادة v أدنى ما يمكن.

II-2-4-4 - تآثير الرابطة الهيدروجينية:

تواجد الرابطة الهيدروجينية يخفض من تواتر اهتزاز الاستطالة (O-H) و يزيد من سمك الحزمة فنجدها عند الامتصاص واضحة و عريضة [21].

II-2-4-5 - التغير فى العزم القطبي:

يتم امتصاص الأشعة تحت الحمراء من قبل الجزيئات المستقطبة أي التي تملك عزم قطبي مثل: (NO.CO) محدثا بذلك حركة اهتزازية كنتيجة للتغير في العزم القطبي. فإذا كان تواتر الإشعاع مساويا للتواتر الاهتزازي الطبيعي للجزيء حصل انتقال للجزيء من مستوى طاقة اهتزازي أدنى إلى مستوى اهتزازي أعلى طاقة و هذا مع مراعاة قاعدة الاختيار. [15]

يمكن حساب العزم القطبي للرابطة القطبية من العلاقة:

$$\mu=q \ell$$

$$19$$

q : الشحنة في الذرات المكونة للرابطة

l : طول الرابطة

وعلى ذلك فإن التغير الدوري في طول الرابطة سوف يؤدي إلى التغير في العزم القطبي بصورة دورية وبذلك ينشأ تيار كهربائي متذبذب نتيجة للتغير في العزم القطبي.

أما في الجزيء غير القطبي مثل جزيء الهيدروجين فإنه لا يحتوي على عزم قطبي وبذلك لا ينشأ تيار كهربائي نتيجة لتمدد الرابطة ولا يحدث امتصاص.

وتتوقف كثافة الامتصاص لأي حركة اهتزازية في الجزيء على حجم التغير في العزم القطبي المرتبط بهذه الحركة [8].

II-5- كثافة الامتصاص:

تتوقف قيمة كثافة الامتصاص على حجم التغير في العزم القطبي للجزيئات المهتزة. حيث تكون قيمتها كبيرة في حالة الجزيئات القطبية و ضعيفة في الجزيئات غير قطبية. بصفة عامة فإن كثافة الامتصاص لأي حركة اهتزازية تتناسب طرداً مع مربع التغير الحادث في قطبية الجزيء [15].

II-6- شدة التردد:

تعتمد على:

- (1) - نوع الروابط بين الذرات المكونة للجزيء.
- (2) - وزن الذرات المتضمنة في الجزيء.

يجب ملاحظة أن المركبات العضوية تمتص الأشعة تحت الحمراء عندما يكون تردد إهتزاز روابط هذه الجزيئات للأشعة الساقطة.

كما وأن الجزيئات العضوية لا يمكن أن تمتص كلها من طرف الأشعة تحت الحمراء [11].

II-7- تقدير الامتصاص:

التقدير الكمي بهذه الطريقة لا يختلف كثيرا عن طريقة التقدير الكمي في منطقة فوق البنفسجية والمرئية ، ولكن هناك بعض الاعتبارات التي يجب مراعاتها وهي:

7-1- في المنطقة البنفسجية والمرئية يقاس الامتصاص بمقارنة كثافة الأشعة الخارجة من المذيب مع كثافة الأشعة الخارجة من العينة ، والذي يعطى بالعلاقة التالية:

$$A = \frac{P}{P''}$$

20

حيث:

P : هي كثافة الأشعة للمذيب .

P'' : هي كثافة الأشعة للعينة .

واستخدام خلية المذيب في هذه الحالة يعمل على إزالة الفقد في الأشعة الناتج من الانعكاس وتشتت الأشعة على جدار الخلية أو من المحلول ، وكذلك الامتصاص الناتج من المذيب نفسه وجدار الخلية ، ولا تستخدم هذه الطريقة في الامتصاص في المنطقة تحت الحمراء ، فقد سبقت الإشارة إلى أن سمك الخلايا المستخدمة في امتصاص الأشعة تحت الحمراء يكون صغيرا جدا ومن الصعب الحصول على خليتين لهما نفس السمك ، وفضلا عن ذلك فإن نوافذ الخلايا معرضة للتغير بتأثير الجو ومن المذيب ، وعلى ذلك فإن خواصها للإمرار الضوئي تتغير مع الاستعمال، ولهذه الأسباب فإنه عادة لا تستخدم إلا خلية واحدة مع استبعاد الخلية المقارنة .

7-2- يلاحظ أن جميع أجهزة الامتصاص في المنطقة تحت الحمراء تستخدم وحدة تسجيل ويجب في هذه الحالة إجراء عملية معايرة لتدرج وحدة التسجيل من الصفر إلى المئة إمرار ضوئي.

7-3- لإجراء التقدير يوضع المذيب في الخلية ويضبط الإمرار الضوئي على 100% ثم يزال المذيب و يوضع محلول العينة في نفس الخلية حيث جرى تسجيل الامتصاص لأحد الحركات الاهتزازية في الجزيء كما تم توضيحه سابقا.

ويحسب الإمرار الضوئي من المعادلة التالية :

$$A = \log \frac{p}{p''}$$

21

حيث " p , p'' يمكن تقديرهما من منحنى الامتصاص .

8-II- امتصاص الأشعة من قبل الاهتزازات الجزيئية "قواعد الاختيار":

1-8-II- القاعدة الأولى:

لكي تمتص جزيئة ما الأشعة تحت الحمراء كطاقة اهتزازية مهيجة لابد وأن يحدث في الجزيئة تغير في عزم الاستقطاب حال اهتزازها.

وطبقا لذلك فإننا لا نتوقع في جزيئة مكونة من ذرتين متشابهتين ($H_2, N_2, Cl_2, O_2 \dots$) أن يحدث فيها امتصاص للأشعة تحت الحمراء نتيجة مط (سحب) الذرتين عن بعضهما.

واستنادا للقاعدة فإن أي تغير في اتجاه أو قيمة الاستقطاب (ثنائية القطب Dipôle) خلال الاهتزاز يؤدي بذلك إلى اهتزاز مستقطب يتفاعل مكونه المجال الكهربائي المهتز للأشعة تحت الحمراء مؤديا بذلك إلى امتصاص الإشعاع.[7]

2-8-II- القاعدة الثانية:

تنص على أن امتصاص الأشعة تحت الحمراء تحدث انتقالات التي يكون فيها ($\Delta v = +1$) فقط.

وطالما أن أغلب الجزيئات تكون في مستوى الاهتزازي v_0 في درجة حرارة الغرفة، فأغلب هذه الانتقالات تحدث من حالة ($v_1 \leftarrow v_0$) وأن التردد الموافق لطاقة هذا الانتقال يسمى بالتردد الأساسي واستنادا للقاعدة - 2- فإن الأشعة التي يكون فيها ($\Delta v = 2, 3 \dots$).[7]

إن أغلب الجزيئات ليست ذات اهتزاز توافقي تام فإن الانتقالات ($\Delta v = 2$) تحدث بترددات ضعف التردد الأساسي ($\Delta v = 1$) وإن الانتقال ($\Delta v = 3$) يكون ثلاثة أضعاف التردد الأساسي وغالبا ما يطلق عليها اسم:الضعف الأول،الضعف الثاني..... كما أن الضعف الأول شدته اكبر من الضعف الثاني وهكذا.[12]

II-9- طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء :

يطلق على مجموعة الإمتصاصات الجزيئية في منطقة الأشعة تحت الحمراء و التي تعبر عن الحركات الاهتزازية الأساسية طيف الأشعة تحت الحمراء . يمثل أفقيا بالعدد الموجي و عموديا بالنفاذية A أو الامتصاصية T . غالبا لا يظهر في الطيف عدد الإمتصاصات الجزيئية مساويا $3n-5$. $3n-6$ للجزيئات الخطية و اللاخطية على التوالي و يعود ذلك لعدة عوامل منها :

- 1- تغير صغير في قطبية الجزيء و بالتالي امتصاص ضعيف يصعب تمييزه في الطيف.
- 2- قرب بعض الإمتصاصات من بعضها البعض بحيث تظهر كامتصاص واحد.
- 3- عدم ظهور امتصاصات لبعض الحركات الاهتزازية نظرا لعدم قطبية الجزيء أو لوجود استطالة تماثل لا تؤدي إلى تغير في العزم القطبي. [12] · [15]

II-10- تطبيقات طيوف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء:.

يمكن الاستفادة من دراسة الطيوف الاهتزازية للجزيئات بعد معرفة درجة عدم تشبعها في :

- 1- تعيين ثابت قوة الرابطة الكيميائية الذي يبين مدى قساوة هذه الرابطة و يحدد قابليتها للتشوه و هذا بقانون هوك.
- 2- معرفة شكل الجزيء و تحديد عناصر التناظر (الاهتزاز التناظري الذي لا يرافقه تغير في العزم القطبي).
- 3- البرهان على وجود مركب في عينة تحتوي هذا المركب وفي معرفة مدى نقاوة مركب ما و ذلك بمقارنة طيف العينة بطيف المركب.
- 4- التعرف وجود زمر معينة مثل: $C=O$ ، $O-H$. فالروابط و الزمر ضمن الجزيء تهتز أحيانا بتواتر معين. فإذا امتص المركب إشعاعا يوافق تواتر معين مميز لمجموعة ما كان ذلك دليلا على وجود تلك المجموعة فيه.
- 5- التعرف على الفرق بين سويتي طاقة متجاورتين مثل $V=0$ و $V=1$ و التي تعطى بالعلاقة التالية:

$$E = h/2p. (k/M)^{1/2}$$

11-II-علاقة المجاميع الوظيفية بامتصاصات الأشعة تحت الحمراء:

لدراسة العلاقة بين المجاميع الوظيفية والأشعة IR يجب التطرق إلى أهم الامتصاصات المميزة لها:

11-II-1 - الهيدروكربونات الفحوم الهيدروجينية:**11-II-1.1-الألكانات:**

يكون الطيف عامة بسيط ويحتوي على بعض القمم:

الرابطه (C-H) تعطي إمتطاط حوالي 3000cm^{-1} (3.33u)

-في الألكانات ماعدا الحلقات شديدة الإجهاد، يقع الامتصاص دائما إلى اليمين (13000cm^{-1} -3.33u)

(CH₃)-لمجموعات المثل امتصاص مميز حوالي (7.27u) ، (1375cm^{-1})

-مجموعات المثلين امتصاص مميز حوالي (6.90u) ، (1450cm^{-1})

(C-C)-لا تعطي إمتطاط يمكن الاستفادة منه ويحتوي على عدد كبير من القمم.

11-II-2.1-اللكنات:

(=C-H)-يعطي إمتطاط على يسار (3.33u) ، (3000cm^{-1})

(=C-H)-يعطي إنحناء خارج السطح ($1000-650\text{cm}^{-1}$) ، (10-15u)

(C=C)يعطي إمتطاط في. ($1660-1600\text{cm}^{-1}$)، (6.02-6.25 u)

وفي كثير من الأحيان يؤدي وجود الترافق الضعيف إلى انزياح انحناء C=C إلى اليمين ويسبب زيادة في شدة

العصابة.

II-11-3-1-3-الالكينات:

C-H-إمتطاط يقع عادة في حوالي. (3300cm^{-1}). (3.0u).

C=C-إمتطاط بالقرب من (2150 cm^{-1}) (4.65u) ، علما بأن الترافق يزيح إمتطاط C=C إلى اليمين.

بالنسبة للروابط الثلاثية ذوات المجموعات الثنائية أو المتناظرة فهي لا تعطي أي امتصاص أو امتصاص ضعيف.

II-11-2- الحلقات العطرية الاروماتية:

C-H-الامتطاط يكون دائما إلى اليسار. (3000 cm^{-1}), (3.33u)

C-H-الانحناء خارج السطح في. (11.1-14.5u) ($900-690\text{ cm}^{-1}$)

ويمكن استخدام هذه العصابات بسهولة لتحديد نمط الاستبدال في الحلقات.

C=C-تقع امتصاصات الامتطاط للحلقة غالبا بشكل ازواج ثنائية في (1600cm^{-1}) , (6.25u) و (6.78u) (1475 cm^{-1}).

العصابات الاتحادية والتوافقية : تظهر ما بين. ($2000-1667\text{ cm}^{-1}$) , (5-6u)

ويمكن استخدام هذه الإمتصاصات الضعيفة لتحديد نمط الاستبدال في الحلقة.

✓ الحلقات وحيدة التبادل:

يؤدي هذا النمط من المركبات إلى امتصاص شديد بالقرب من (690 cm^{-1}) , (14.5u) وتظهر عادة عصابة ثنائية قوية بالقرب من. (750 cm^{-1}) (13.3u)

✓ الحلقات ثنائية التبادل الاورثو:

وتعطي عصابة قوية بالقرب من (750 cm^{-1}) , (13.3u) ويمكن ملاحظة هذا النموذج في طيف أورثو-كلور التولوين.

✓ الحلقات ثنائية التبادل الميتا:

تعطي هذه المركبات عصابة قرب (690 cm^{-1}) , (14.5u) بالإضافة إلى أخرى قرب (780 cm^{-1}) , (12.8u) وفي كثير من الأحيان يمكن ملاحظة عصابة ثالثة ذات حدة متوسطة قرب. (880 cm^{-1}) , (11.4u)

✓ الحلقات ثنائية التبادل البار:

تبدى عصابة قوية في المنطقة ما بين ($800 - 850 \text{ cm}^{-1}$)، ($12.5 - 11.8 \text{ u}$)

11-II-3 - الكحولات و الفينولات:

O-H-بيدي الامتطاط الحر لهذه الرابطة قمة حادة في ($3650-3600 \text{ cm}^{-1}$), ($2.74-2.78\text{u}$),

C-O-يقوع اهتزاز الامتطاط هذا عادة في مجال ($1250-1000 \text{ cm}^{-1}$), ($8-10\text{u}$),

11-II-4 - الايترات:

C-H-إن من أهم العصابات تلك التي تعود للامتطاط ($7.7-10.0\text{u}$) , ($1300-1000 \text{ cm}^{-1}$)

ولا بد من غياب C=O و O-H وذلك للتأكد من أن الامتطاط لا يعود إلى وجود الغول أو الاستر تعطي ايترات الفينيل و الفينيل عسابتين قويتين في كل من طرفي هذه المنطقة، الايترات الاليفاتية تعطي عصابة قوية إلى يمين هذه المنطقة^[1].

12-II- تفسير طيوف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء:

12-II-1-التفسير النوعي:

- 1 - تفسر أطياف الامتصاص على أساس إيجاد المجموعات الوظيفية المرافقة لعصابات الامتصاص الاهتزازية. تقسم المنطقة الوسطى من الأشعة تحت الحمراء إلى أربعة مناطق يوافق كل منطقة اهتزازات معينة للروابط لا بد وأن تعرف مسبقا المعلومات المتوفرة حول المادة قبل الشروع بتفسير طيفها مثل:
 - ✓ العناصر الكيميائية المعروفة (المشخصة) والموجودة في تركيبها.
 - ✓ العناصر الكيميائية غير الموجودة بالتركيب.
 - ✓ الحالة الفيزيائية واللون.
 - ✓ نقاوة المادة سواء كانت مركبا واحدا أو مزيجا.
 - ✓ المكونات الممكنة.

2- قسم منطقة ($5000-500\text{cm}^{-1}$) إلى منطقتين:

أ - منطقة المجاميع الوظيفية المميزة في ($5000-1350\text{cm}^{-1}$).

ب - منطقة التركيب الدقيق في ($1350-650\text{cm}^{-1}$)

- 1- /ركز أولا في المنطقة الأولى ($1000-5000\text{cm}^{-1}$) ولاحظ الإمتصاص القوي ثم المتوسطة (و الضعيفة إذا كانت عملية التشخيص سهلة).
- 2- /نعين نوع الإهتزازات بالنسبة لـ $C-H$ في حالة وجودها ونذكرها في حالة غيابها.
- ✓ ترددان $C-H$ تحدث بين ($2500-3000\text{cm}^{-1}$).
 - ✓ إذا كانت فوق (2800cm^{-1}) فإن ذرة الكربون غير مشعة أو يوجد مركب ذو هالوجينات كثيرة.
 - ✓ إذا كانت اقل من (2800cm^{-1}) فإن ذرة الكربون مشعة.
 - ✓ إذا كانت اكبر و اقل من (2800cm^{-1}) فإن ذرة الكربون مشعة وغير مشعة في آن واحد.
 - ✓ حزمة امتصاص في حدود (1500cm^{-1}) تعني (CH_3) أو (CH_2).
 - ✓ حزمة إمتصاص في حدود (1300cm^{-1}) تعني ($C - CH_3$).
- نستخدم جداول الأطياف لتحديد فيما إذا كانت مجموعة ايثيل، n بروبييل، ايزوبروبييل، t -بيوتيلي
 - حزمة الإمتصاص متوسط الشدة في حدود (800cm^{-1}) تعني سلسلة من أربعة أو أكثر من مجموعة الميثيلين.
- 3- /نعين إن أمكن ذلك نوع المركب أو المركبات الموجودة.
- وجود أو غياب حزمات امتصاص متوسط الشدة في ($1500-1600\text{cm}^{-1}$) وهذا يشير إلى وجود أو غياب المواد الأروماتية.
- ✓ وجود حزمة امتصاص متوسط في ($1600-1650\text{cm}^{-1}$) تعني وجود الأولفينات (وبغياب هذه الحزمة قد توجد كذلك الأولفينات).
 - ✓ وجود حزمة امتصاص ضعيفة في حدود (2000cm^{-1}) أو حزمة امتصاص متوسطة في (2000cm^{-1})، وحزمة امتصاص متوسطة في (2100cm^{-1})، يعني وجود مشتقة اسيتيلينية وبغيابها قد تبقى المجموعة الاسيتيلينية موجودة.
 - ✓ إذا كانت (CH_2 أو CH_3) موجودة وليست الأروماتية أو الأوليفينية (سلسلة ذات أواصر مزدوجة) أو الاسيتيلينية (سلسلة ذات أواصر ثلاثية فتوقع وجود المركبات الأليفاتية (سلسلة أحادية الأواصر).
 - ✓ بعد تحديد نوع المركب، نستمر بمعرفة نوع الأوليفين، عدد ومواقع المجاميع المعوضة في المركب الأروماتي (حلقة غير مشعة رمزها الإعتيادي حلقة بنزن).
 - ✓ إذا وجدت حزمات امتصاص من ($1000-3300\text{cm}^{-1}$) تتخللها حزمات امتصاص عريضة وإذا لم تحدد هذه الحزمات للمركبات العضوية فنعتبرها مركبات لا عضوية.

4/- نواصل في تفسير حزمات الإمتصاص القوية ثم المتوسطة فإذا عينت حزمة ما لمجموعة وظيفية، فنستمر في ملاحظة فيما إذا كانت كل حزمات الإمتصاص لهذه المجموعة موجودة أم لا؟ ثم نرصنفها بأدق ما يمكن مثلا هل هي استر أم أميد أو أمين.

✓ نركز بعد ذلك على المنطقة من $(600-1300\text{cm}^{-1})$ ابتداء من الحزمة القوية ثم المتوسطة.

✓ عندما نصل المرحلة في تفسير الطيف لمعرفة المركب فيجب مقارنة هذا الطيف مع أطياف أخرى معروفة وذلك للتشخيص النهائي.

وإذا أسفرت هذه المقارنة عن وجود أكثر من مكون واحد نشر على امتصاص هذا المكون المشخص ثم نستمر بتحليل باقي الحزمات الطيفية.

تجدد الإشارة إلى عدة اعتبارات يجب للتقني تذكرها وهي:

- ❖ إن غياب حزمة طيفية معينة يعطي دليلا مقنعا بوجود مجموعة وظيفية معينة أكثر مما لو ظهرت تلك الحزمة الطيفية كدليل على وجود المجموعة الوظيفية أي أن ظهور الحزمة لا يعني وجود المجموعة.
- ❖ لا يمكن تفسير كل الحزمات الطيفية، فإن بعضها يميز الجزيئة ككل وبعضها يكون مدمج لحزمات أخرى وبعضها هو أضاف التردد الأساسي.
- ❖ ثمانية إلى عشرة من مكونات مزيج ما يمكن تشخيصها (وبعض الأحيان يكون أقل وذلك يعتمد على تماثلها وعلى تعقيد تركيبها الجزيئي).
- ❖ ظهور حزمات طيفية بين $3 - 6.1\text{nm}$ غالبا ما يعني وجود ماء في النموذج.

وعلى الرغم من أن الطيف يعطي الصفات التركيبية للجزيئة إلا أنه من الضروري الإعتماد على قياسات أخرى لتحديد التركيب، فالصفات الفيزيائية كدرجة الغليان ودرجة الإنصهار ومعامل الإنكسار، تعطي أدلة وبراہين قوية لتحديد مركب ما. وإن تحليل العناصر و الذرات الطيفية الأخرى كذلك يمكن الإستفادة منها في البت في تحديد نوع المركب. [12]

II-12-2: التفسير الكمي:

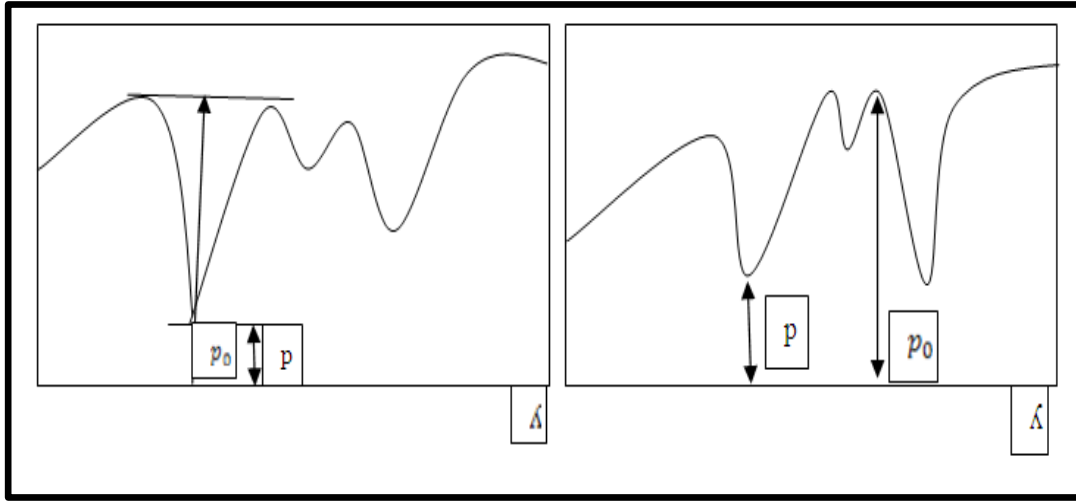
إن تفسير أطياف تحت الحمراء كمي يخضع لقانون بير ولكن هناك نقطتان معيقتان تمنعان من تطبيقه وهما:

(1)- معرفة طول المسار بصورة دقيقة.

(2)- معرفة الانتماء بشكل دقيق.

حيث أن كلاهما يعتمد وبشكل مباشر عن طريق تهيئة النموذج الذي لا يمكن السيطرة عليه. بالنسبة للمشكلة الأولى فإن سمك النموذج في المطيافية تحت الحمراء يتغير من $(0.01 - 0.1\text{ mm})$.

وأما بالنسبة للمشكلة الثانية وهي تعيين الانتماء فإنها تعتمد وبشكل مباشر على مفردات ومكونات الجهاز وكذلك فإن قيمة الانتماء تختلف من جهاز إلى آخر وعلى أي حال فإن الانتماء يمكن حسابه لمادة معينة في طول موجي معين بأخذ نسبة P إلى P_0 وهناك طريقتان لحساب هذه النسبة ويمكن توضيح ذلك في الشكل (11-II). [15]



الشكل (11- II) طرق حساب النسبة $\left(\frac{P}{P_0}\right)$

إن طول المسار والانتفاء يمكن تجنبهما بإستخدام نفس الخلية وبذلك فإن المسار والانتفاء يبقيان خلال سلسلة القياسات.

يوضح الجدول (01) بالملحق بعض الزمر الرئيسية في مركبات العضوية و تواترات الاهتزازات المميزة

لها. [1]

الفصل الثالث

دراسة تقنية لجهاز IR

- أجهزة التحليل الطيفي IR وتطوراتها عبر الأزمنة
- التطور المتسلسل للأجهزة
- جهاز FTIR المتواجد بمخبر VTRS
- وحدات الجهاز

III-1-1- أجهزة التحليل الطيفي IR وتطوراتها عبر الأزمنة:

تتكون جميع أجهزة التحليل بالأشعة تحت الحمراء من نفس الوحدات المتواجدة في أجهزة الامتصاص للمنطقة المرئية والمنطقة فوق البنفسجية من الطيف، لكنها تختلف في بعض التركيبات للوحدات ، ولقد تم تطوير هذه الأجهزة عبر الزمن لتحسين مردودها وللحصول على نتائج دقيقة.

III-1-1-أول جهاز طيفي:

حيث أن أول جهاز تم استخدامه هو Melloni's Thermomultiplicateur سنة 1851م من طرف

العالم Macedonio Melloni [22].



الشكل (III-1) أول جهاز
طيفي

III-1-2-التطور المتسلسل للأجهزة:

لقد تعاقب تطور أجهزة IR عبر السنوات إلا أنها اعتمدت مبدأ واحدا رغم اختلاف تصاميمها والشكل التالي يظهر تطورها من سنة 1958 إلى غاية 2008 .



الشكل (III-2) تطور الأجهزة عبر الأزمنة

كما سبق وذكرنا أن أجهزة التحليل تختلف في تصاميمها إلا أنها تشترك في مبدأ واحد ألا وهو كيفية الحصول على الطيف .

III-3-1- الحصول على الطيف:

الشرط الأساسي لتحليل الفعل المتبادل بين الموجة الكهرومغناطيسية والمادة هو الحصول على الطيف ، وهذا يخضع أساسا إلى عاملين :

✓ الشدة وعرض الإشارة :

حتى نستطيع أن نلاحظ خط طيفي ، يجب أن تكون شدته أعظم ما يمكن وعرضه أصغر ما يمكن ، هذه العوامل يمكن أن نحسنها بتحسين القدرة التجريبية ، ومهما يكن لا يمكن أن نتجاوز حدود الآلة أو حدود المادة.

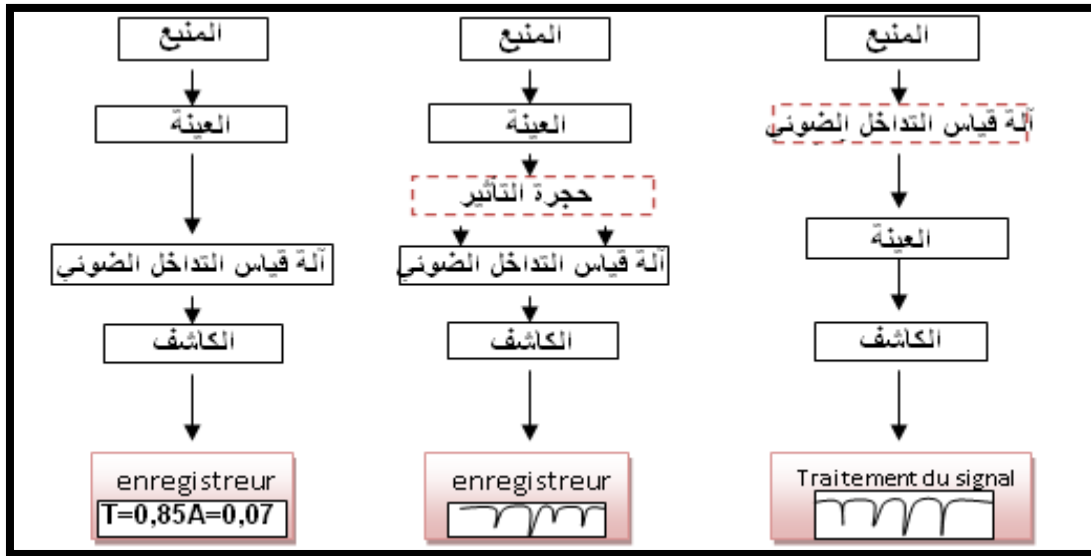
✓ عرض العصابة وشدة الخطوط:

- عرض العصابة: تجريبيا لا نلاحظ خطوط دقيقة، ولكن قمم تمثل عرض معين ، هذا العرض الطبيعي يأتي من أن مستويات الطاقة لجملة ذرية أو جزيئية ليست محددة بدقة.
- مبدأ الشك لهيزنبرغ: من أجل جزيئه (أو ذرة) معزولة في حالة استقرار ، فإن مستويات الطاقة ليست متناهية في الصغر. [23]

✓ شدة الخطوط الطيفية:

تتعلق ب:

- احتمال انتقال يتحدد بطبيعة الموجتين للحالتين (حسب قاعدة الاختيار).
- تهافت الحالات الانتقالية (قانون بولتزمان).
- تتعلق أيضا بتركيز العينة حسب (قانون بير، لامبير). [23]



الشكل (III-3) مخطط المطيافية وتحليل الأشعة تحت الحمراء

III-2- جهاز FTIR المتواجد بمخبر VTRS:

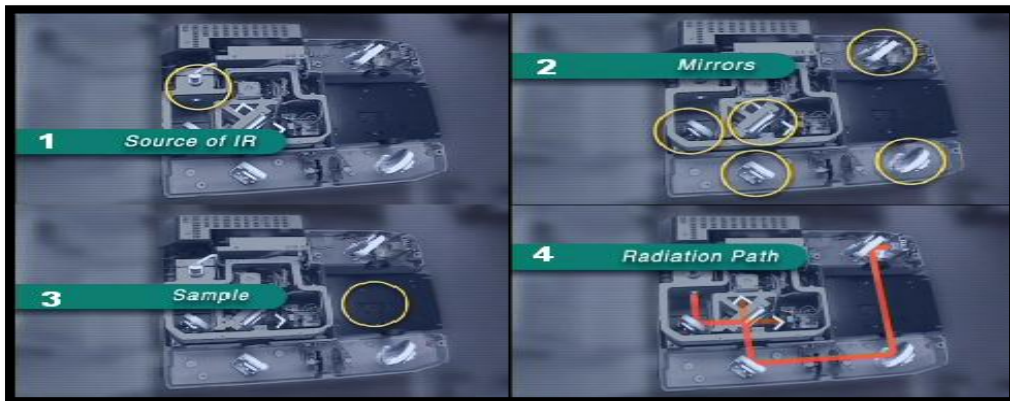
يختلف جهاز FTIR (جهاز الأشعة تحت الحمراء بتحويلات فوري) في أن مصدر الطاقة يكون مصدر الليزر أحادي اللون "Monochrome Laser source" كما أنه لا يحتوي على موحد للموجات وعلى ذلك فإن الشعاع الساقط يحتوي على كل أطوال الموجات الأشعة تحت الحمراء المتوسطة $5000-400\text{cm}^{-1}$ كما أن الجهاز مزود بمحول **analog-digital converter** لكي يسهل دمج مع أجهزة التحليل الكروماتوغرافي كما يتميز جهاز FTIR بأنه يقوم بتحليل العينات الصغيرة الحجم وبدرجة أسرع وأدق من الجهاز العادي كما أنه يعطي درجة تمييز عالية جدا [8].



الشكل (III-4) صورة جهاز FTIR المتواجد بمخبر VTRS

III-2- وحدات الجهاز:

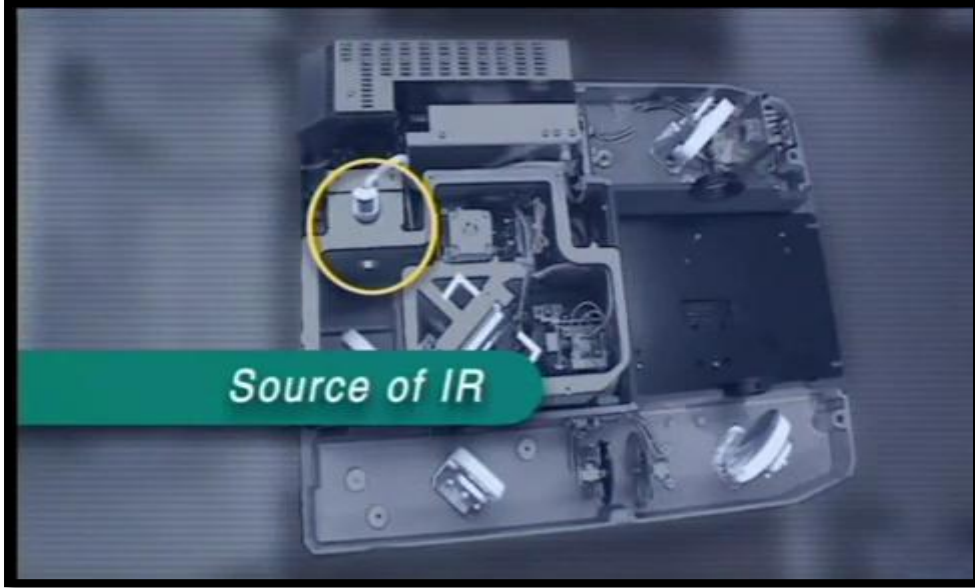
يحتوي الجهاز FTIR على وحدات وأجزاء غاية في الأهمية لضمان دقة عمله كما هو موضح في الشكل التالي:



الشكل (III-5) صورة توضيحية لوحدات الجهاز الداخلية

III-2-1-مصدر الأشعة:

تعددت مصادر الأشعة وتعددت الأطوال الموجية لها، إذا فاستخدام المصدر اختياري (حسب الحالة).



الشكل (III-6) صورة مصدر الأشعة تحت الحمراء

III-2-2-وحدة وضع العينة:

يمكن استخدام عينات سائلة ، صلبة و غازية ، وتختلف شكل الخلايا المستخدمة لوضع العينة عن تلك في باقي أجهزة القياس حيث يجب أن يكون سمك العينة صغير جدا ولذلك تستخدم خلايا دقيقة غالبا ما تكون معدنية لها نافذتان لمرور الأشعة من خلال العينة- [8]

وتختار المادة التي تصنع منها النوافذ بحيث لا تمتص الأشعة تحت الحمراء في منطقة القياس وعادة تستخدم هاليدات العناصر كما يوضح الجدول التالي:

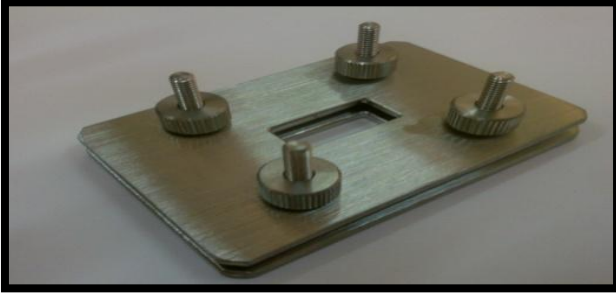
المادة المصنعة منها نوافذ الخلايا	الطول الموجي للأشعة التي تمر بدون امتصاص
<i>NaCl</i>	$40.000 - 625cm^{-1}$
<i>KBr</i>	$40.000 - 400cm^{-1}$
<i>AgCl</i>	$25.000 - 435cm^{-1}$
<i>CsBr</i>	$10.000 - 270cm^{-1}$
<i>CsI</i>	$10.000 - 200cm^{-1}$
<i>Germanium</i>	$20.000 - 600cm^{-1}$
<i>Polyethylene</i>	$625 - 33cm^{-1}$

وعند تعرض هذه المواد للرطوبة يؤدي إلى حدوث تغيير في سطحها وتصبح قادرة على الإمرار الضوئي

لكل الأشعة ويكون من الضروري في هذه الحالة إعادة صقل جميع أسطح هذه المواد.[15]

III-2-3-تهينة العينات:

إن خلايا الامتصاص المستخدمة في المنطقة تحت الحمراء صممت بحيث لا تمتص طاقة الأشعة تحت الحمراء وأغلب ما يجري من تحلل بهذه المطيافية يتم في المنطقة ولكن بعضها يجرى إلى حد ، وفي هذه المناطق تستخدم الخلايا من أملاح سبق ذكرها كما تعتبر هذه الأملاح ممتصة للرطوبة لذلك يجب حفظها في وعاء التجفيف في حالة عدم استعمالها ، وعلى عكس ذلك فإنها تتضيب ولأجل استعمالها يجب مسحها بصورة دائمة. وفي حالة استخدام محلول مائي فإلى أفضل اختيار يكون للخلية المصنوعة من $AgCl$ أما إذا كانت :



III-2-3-1-العينات السائلة:

توضع السوائل كغشاء رقيق للمركب النقي بسمك

حوالي 0.1 cm وفي هذه الحالة تكون في حدود 1-10 mg

وقد يوضع محلول المادة بين قرصين من ملح

الشكل(III-7) صورة وحدة العينة السائلة

كلوريد الصوديوم (Na Cl) أو بروميد الكالسيوم (CaF) أو

بروميد البوتاسيوم (KBr) وتفصل الأقراص منطقة 1-0.05cm من السائل النقي أو 1-10cm من المحلول وبذلك

يجب الحفاظ على خلايا الجهاز نظيفة من الماء أو العرق أثناء تداولها بالأيدي. ويلاحظ أنه في حالة تقدير المواد

السائلة النقية (بدون مذيب) تستخدم خلية مقارنة لا تحتوي على أي مادة أما في حالة المحاليل فيوضع في خلية

المقارنة نفس المذيب المستخدم في إذابة العينة ويراعى في المذيب أن يسمح بمرور الأشعة دون امتصاص في

منطقة القياس وألا يتفاعل مع المادة المذابة أو يكون معها روابط هيدروجينية.

وعندما تكون العينة صغيرة جدا تستخدم خلايا دقيقة تسمى بـ ultra micro cavity cells مكثف للشعاع

[8]-beam condenser

III-2-3-2-العينة الغازية:

توضع العينة الغازية داخل خلية خاصة سبق

تفريغها من الهواء إذ يختلف طول الخلية حوالي

بضعة سنتيمترات (بواسطة تعدد الانعكاسات في الخلية)

حيث نجد خلايا اسطوانية مصنوعة من زجاج البيركس

طولها 10 cm أما نوافذها تكون مصنوعة من

كلوريد الصوديوم (NaCl) أو فلوريد الكالسيوم (CaF) أو بروميد

البوتاسيوم (KBr) أما في حالة التركيزات الضئيلة من الغاز يمكن استخدام خلية ذات إمرار ضوئي كبير يصل إلى

40 cm بسبب تعدد الانعكاسات في الخلية وذلك باستخدام خلية قصيرة تحتوي على عدة مرايا عاكسة تعكس الأشعة

المسلطة بطريقة تزيد من الإمرار الضوئي إلى الحد المطلوب.



الشكل(III-8) صورة وحدة العينة الغازية



الشكل (9-III) صورة وحدة العينة الصلبة

III-2-3-3-العينة الصلبة

فهناك طريقتان لتهيئته للتحليل وفي كلتيهما تستخدم مادة ماسكة للنموذج منفذة للأشعة وهما:

III-2-3-2-1-1-طريقة السحق:

وفي هذه الطريقة تستخدم مادة سائلة مثل النوجل (Nugol) وهو زيت معدني، حيث يؤخذ قليل من النموذج

ويمزج مع النوجل الذي تظهر له ثلاث حزمات امتصاص في $(2850 \text{ و } 1380 \text{ cm}^{-1})$. ويسحقان بشدة إلى أن تتكون منهما عجينة ثم يأخذ القليل من هذه الأخيرة وتوضع بين دفتي الخلية لغرض التحليل.

III-2-3-2-2-1-طريقة الحبة:

حيث يمزج النموذج (10 mg) مع مادة منفذة للأشعة مثل (KBr أو CsBr) (حوالي 200 mg) ويتم مزجها بشدة بواسطة الهاون ثم يضغط المزيج بواسطة مكبس تحت ضغط شديد ليكون قرصا قطره 1 cm وبسمك 0.5 cm [15].

تكون المادة المكونة لوحدات القياس الحراري ذات سعة حرارية صغيرة جدا حتى يمكن الكشف عن التغيرات الصغيرة في طاقة الأشعة المنخفضة، كما يجب أن تكون وحدة القياس الحراري معزولة تماما عن المحيط الخارجي

III-4-2-4-وحدة قياس طاقة الأشعة: Detector

يحتاج تقدير طاقة الأشعة تحت الحمراء إلى أجهزة قياس خاصة نظرا لانخفاض طاقة فوتونات هذه الأشعة وكذلك انخفاض كثافة الأشعة المنتجة من المصادر الموجودة لهذه الأشعة، لذلك لا يمكن استخدام الخلايا الضوئية في قياس طاقة هذه الأشعة ولكن تستخدم أجهزة القياس الحراري Thermal detectors.

وعند امتصاص هذه الأشعة بواسطة وحدة القياس الحراري ترتفع درجة الحرارة بقدر يتناسب مع طاقة الأشعة، وعلى ذلك يمكن تقدير الانخفاض في طاقة الأشعة الناتجة عن الامتصاص نتيجة مرورها على العينة. ويجب أن حتى لا تحدث تأثيرات حرارية (انتقال حراري) من الوسط المحيط. [8]

وتوجد ثلاثة أنواع من أجهزة القياس الحراري:

III-2-4-1- المزدوجة الحرارية:

وهي الأكثر استخداما وتعتمد على تكوين جهد بين نقطة اتصال معدنين مختلفين نتيجة لاختلاف درجة الحرارة بينهما، فالمعدن الأول يتكون من شريحة معدنية من الذهب (Au) أو البلاتين (Pt) تستقبل أشعة IR أما المعدن الثاني فيتكون من عنصر سعته الحرارية مرتفعة ومعزولة عن الأشعة، وعلى ذلك فإن ارتفاع درجة الحرارة في المعدن الأول (الذهب) نتيجة لاستقبالها الأشعة يؤدي إلى تكوين فرق جهد بينها وبين المعدن الثاني وهذا الفرق في الجهد يمكن تقديره بواسطة دائرة خاصة، أنه يتم تقدير فرق الجهد كدالة للتغير في درجة الحرارة.

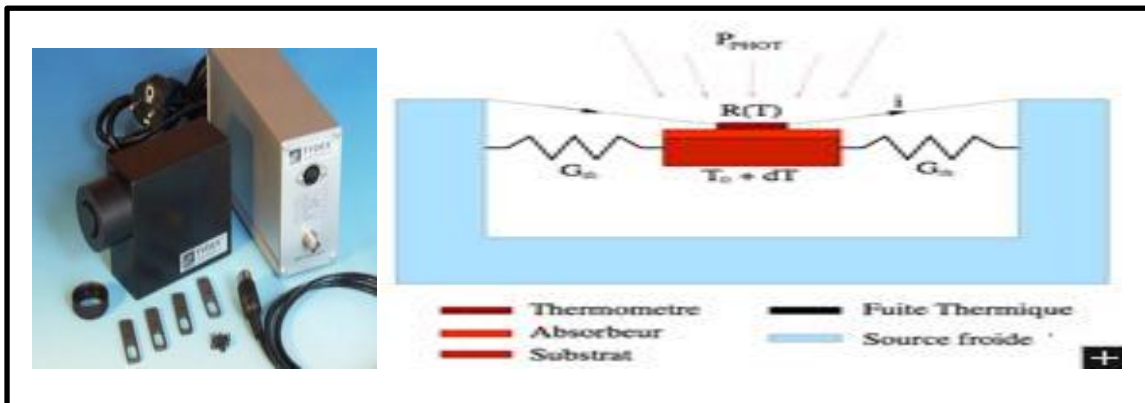
III-2-4-2- خلية جولاي Cellule de Golay:

تعتبر ترمومتر غازي حراري و هي عبارة عن خلية مملوءة بغاز ، وعند سقوط الأشعة على الخلية ترتفع درجة حرارة الغاز نتيجة امتصاص الأشعة وينتج عن ذلك ارتفاع في الضغط الذي يمكن تحويله إلى إشارات كهربائية، أي أنه يتم تقدير الارتفاع في ضغط الغاز كدالة للتغير في درجة الحرارة.

III-2-4-3- مقياس الطاقة الحرارية الإشعاعية:

يتركب من معدن أو مادة شبه موصلة و التي تبدي تغيير كبير في المقاومة الكهربائية كدالة لدرجة الحرارة. أي أنه يتم تقدير التغير في المقاومة كدالة للتغير في درجة الحرارة.

و أجهزة القياس الثلاث تستخدم لقياس IR Moyenne بالإضافة إلى أن خلية جولاي يمكنها أيضا قياس IR Loin، أما بالنسبة للكشف عن أشعة IR Pra فإنه يمكن قياس الخلية الضوئية المكبرة PMT لأن طاقتها أعلى من طاقة IR Moyenne و IR Loin [8].



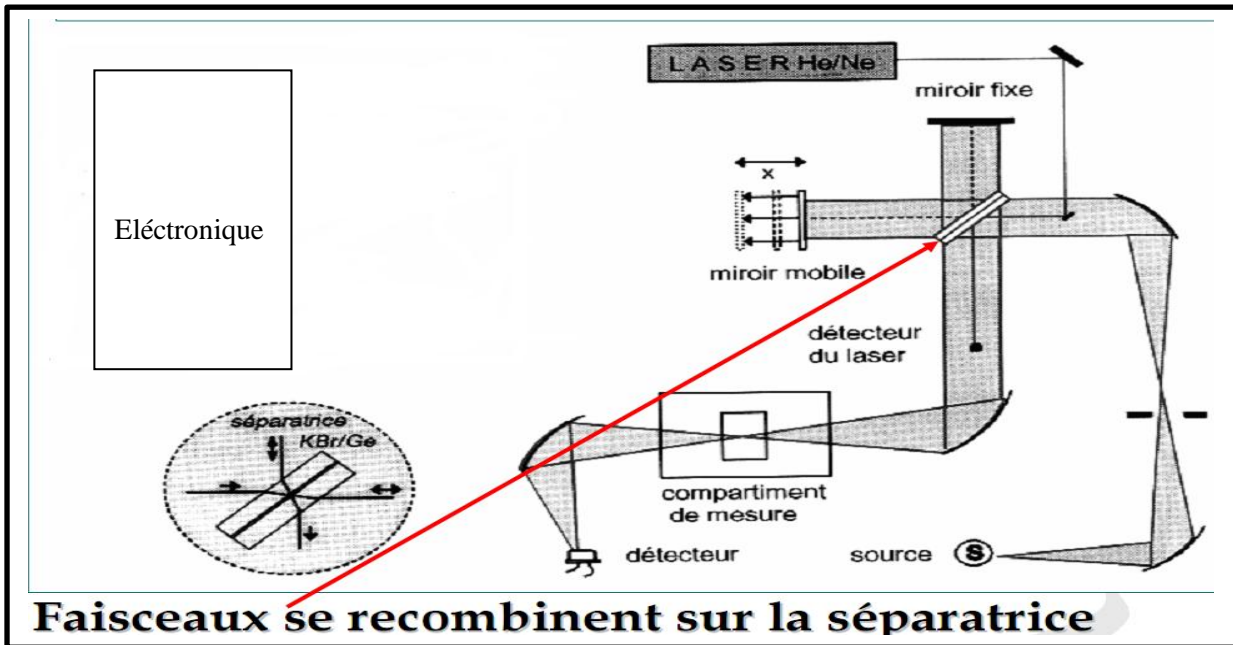
الشكل (III-10) صور لوحدات قياس طاقة الأشعة

III-2-5- وحدة التسجيل:

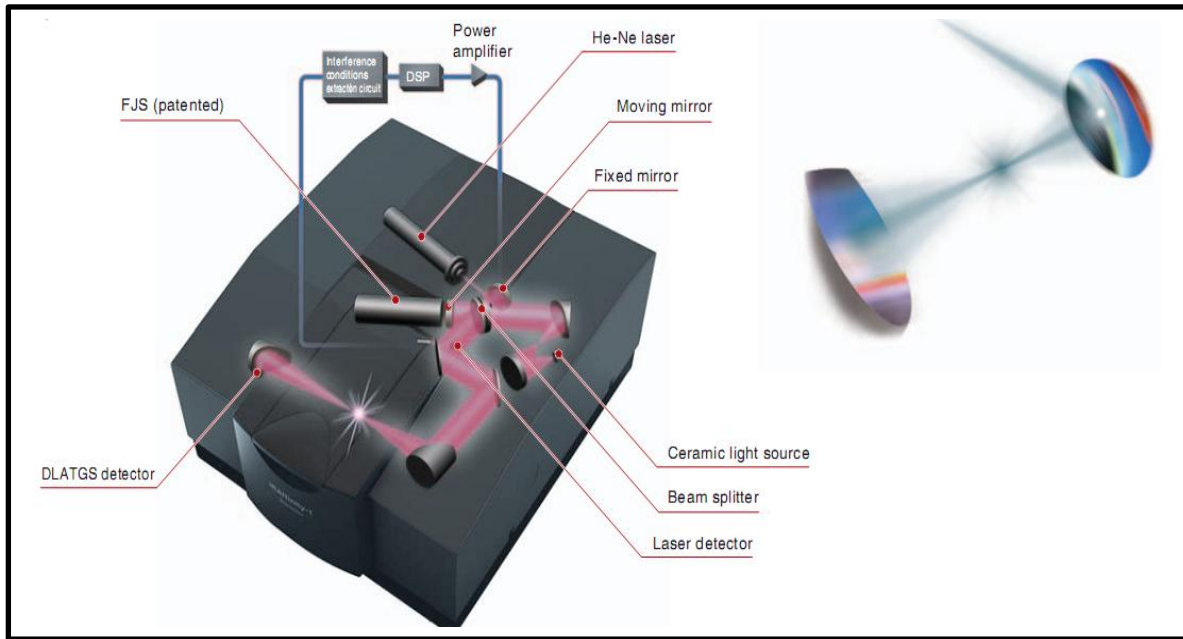
تستخدم وحدة التسجيل في أجهزة IR spectrophotometer لتقدير الامتصاص Absorbance عند الأطوال الموجية المختلفة (cm) different wave lengths أو عند الأعداد الموجية المختلفة numbers of different wave lengths (cm^{-1}) وبذلك يمكن تسجيل طيف الامتصاص في المدى، وبذلك نجد أن وحدات التسجيل هنا تشبه تلك المستخدمة في أجهزة UV-VL-spectrophotometers.

ومعظم أجهزة IR spectrophotometers ذات حزمتين لأن انخفاض طاقة الأشعة تحت الحمراء وعدم ثبات المصدر الضوئي ووحدة القياس وضرورة تكبير الإشارات الكهربائية الضعيفة الناتجة يجعل من التصميم ذي الحزمتين أمراً ضرورياً لهذه الأجهزة.

ويتم فصل أشعة المصدر إلى حزمتين متساويتين بواسطة مرآة متحركة وقاطع للضوء حيث تتأرجح أشعة المصدر بالتناوب بين خلية العينة والخلية المرجعية أو (Black) وفي النهاية يمر شعاع العينة بالتناوب إلى وحدة تحليل الأشعة كما هو موضح في الشكل (11). [8]



الشكل (11-III) رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل جهاز IR لتحويل فورييه



الشكل (III-12) صورة توضح مبدأ عمل جهاز IR لتحويل فورييه

الفصل الرابع

العمل التطبيقي

• الأجهزة المستعملة

• المواد المستعملة

• العينات المدروسة

• خطوات العمل

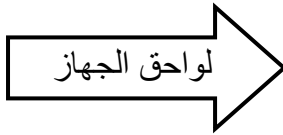
• نتائج وتفسير

تعليمات عامة

IV-1-1- الأجهزة المستعملة:

IV-1-1-1- جهاز Shimadzu IR Affinty1 المتواجد بمخبر VTRS:

Model	IR Affinity-1
CAT.NO	206-73500-38
SERIAL.N ^o	NO.A21374801642S1
MODE	Japon

IV-1-1-1- لواحق الجهاز:

المضخة



المكبس

✓ حامل العينة (سائلة - صلبة - غازية) كما هو موضح في الصورة والجدول التاليين :



صورة لوحات وضع العينات

Description	P/N
1)Base	202-35247
2)Barrel	202-35251
3)Spring	202-35252
4)Plunger	204-21049
5)Mandrel	202-35248
6)Die frame	202-35250
7)Pellet holder	202-35258
8)Punching	202-35256
9)Punching	202-35255
10)Plug	202-35257
11)Sieve	202-35261
12)Exhaust port	202-35254

KARN:الميزان-2-1-1-IV

Nom	KARN
Model	ALSZ20-AW
الدقة	Max× 220g – 0.1mg

Lab Teckh:المجفف-3-1-1-IV

Nom	Lab Teckh
Model	LDO-150N
MODE	Japan

IV-1-2- المواد المستعملة:

الشركة المصنعة	النقاوة	المادة المستعملة
SHIMADZU CORATION KYOTO JAPAN	يأخذ الشكل البلوري 100%	KBr
BiochemChemopharma	99.72%	L'acétone

IV-1-3- العينات المدروسة:

المصدر	اسم العينة
Biochemchemopharma نقية مصنعة من طرف	العينة 01 Acide Benzoïque (كمراجع)
متحصل عليها بالعمل التطبيقي بمخبر VTRS	العينة 02 Acide Benzoïque (المصنعة)
مصنعة في مخبر البحث العلمي VTRS	العينة 03 Acétanilide (المصنعة)

IV-2- خطوات العمل:IV-1-2- تحضير العينة:

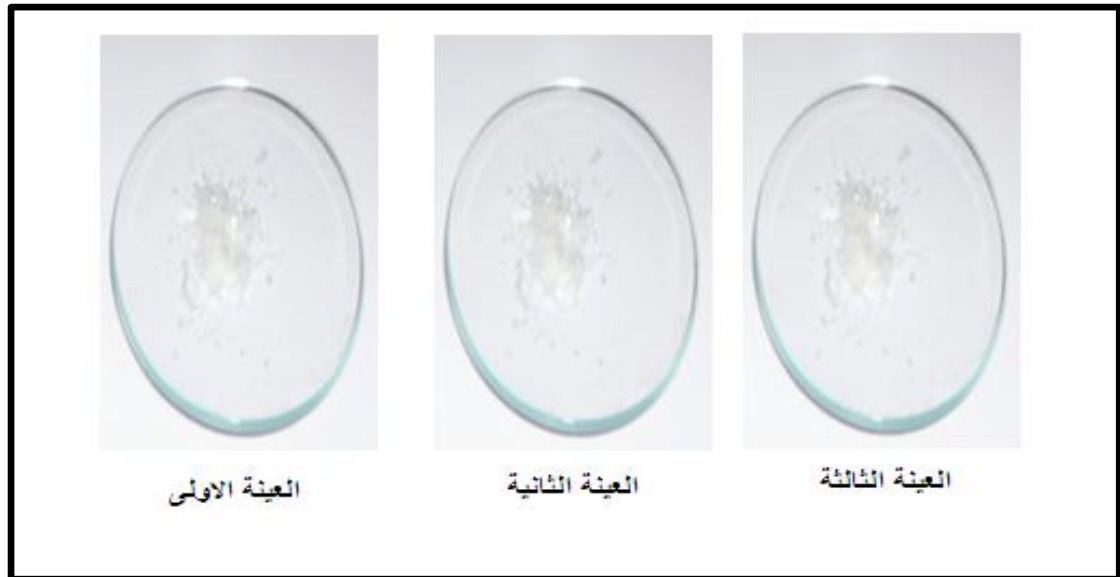
✓ قمنا بسحق عينة صلبة من الKBr بواسطة هاون لعدة دقائق حتى تكسب النعومة المطلوبة.



- ✓ للتأكد من إزالة الرطوبة كلياً من العينة، قمنا بوضعها بمجفف لمدة 24 ساعة
- ✓ قمنا بوزن كمية 200 mg منها.



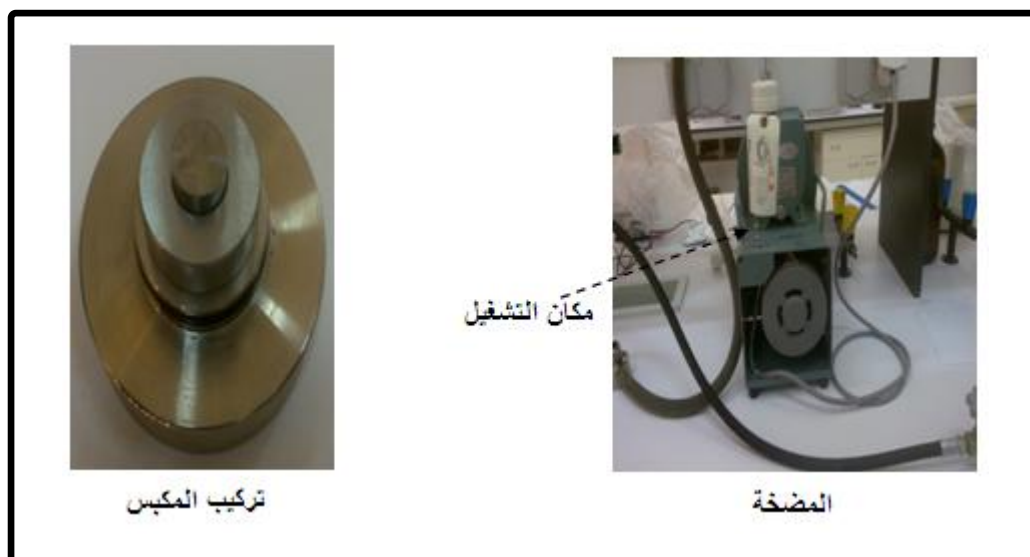
- ✓ أخذنا عينات من المواد المراد دراستها (العينة: 1، 2، 3)، بكميات متساوية وذلك بوزن 0,02 mg:



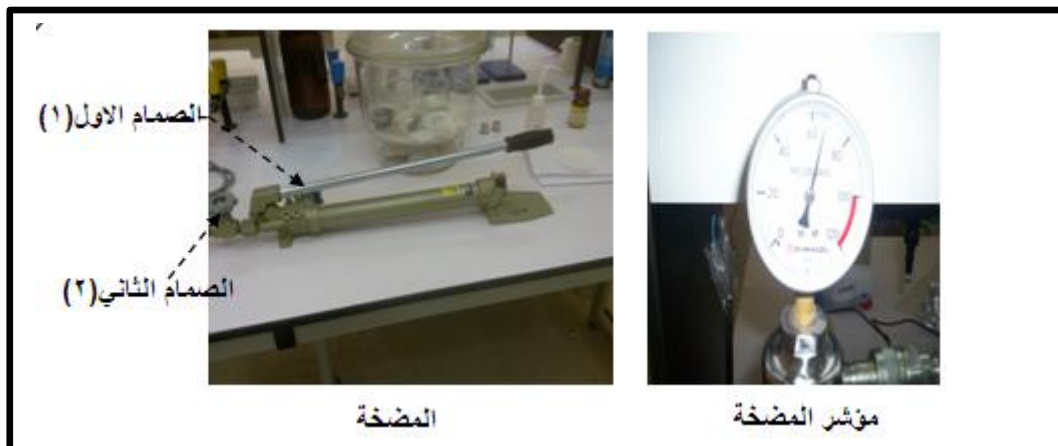
✓ للحصول على عينة متجانسة وأكثر شفافية نأخذ إحدى العينات الموزونة سابقا ونقوم بخلطها في هاون مع عينة الKBr ثم نطحنها في القاع بشكل دائري ومن ثم نقلنا المزيج إلى الجزء المخصص للمكبس ووزعناه على السطح بشكل متساوي (نكرر العملية في الحالات الثلاث).



✓ ولسحب الغازات والرطوبة نشغل المضخة لمدة دقيقتان وذلك بعد إتمامنا لتركيب المكبس.



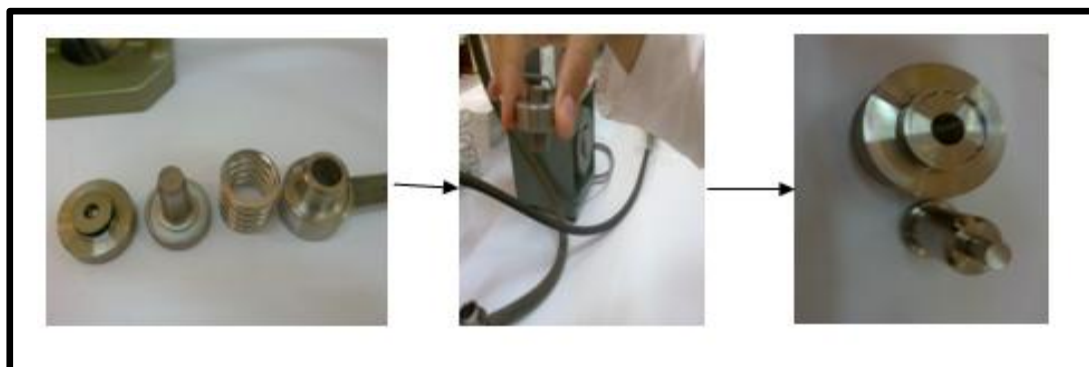
✓ أغلقنا الصمام الجانبي (1) وفتحنا الصمام الجانبي (2) وضغطنا حتى وصول المؤشر الدرجة (60).



✓ خفضنا الضغط حتى (0) أعدنا الحامل إلى المكبس وضغطنا حتى سقوط العينة بين الطرفين .



✓ نخرج القرص برفق باستخدام الملعقة مع الحذر من لمس القرص باليد .
❖ في حال عدم انفتاح حامل العينة نفتح أنبوب المضخة و نعيد الحامل إلى المكبس باستعمال مايلي:

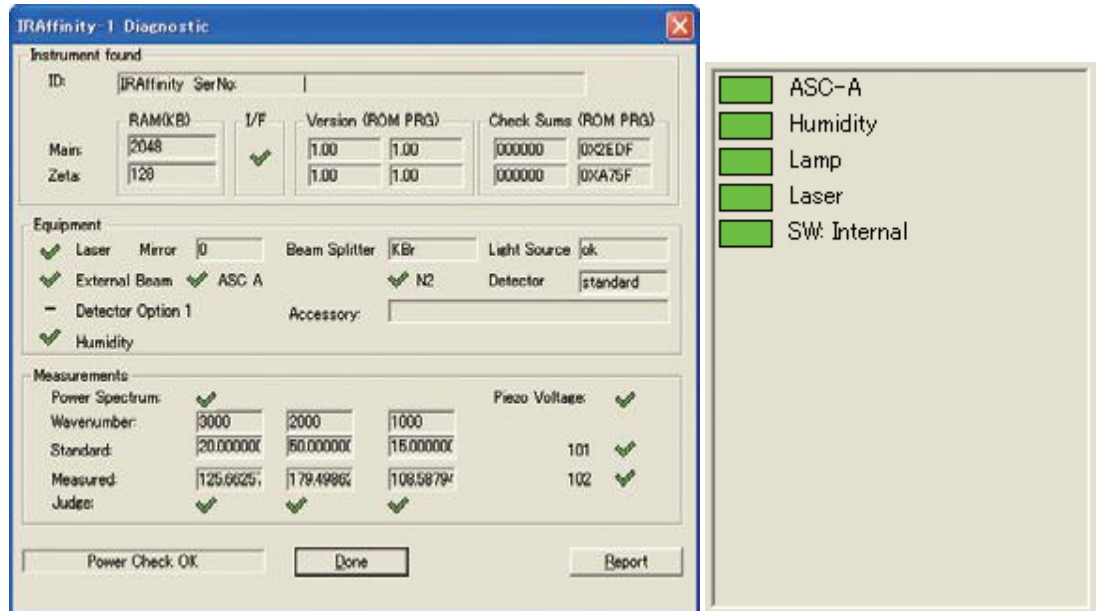


✓ وضعنا القرص في حامل العينة الصلبة .

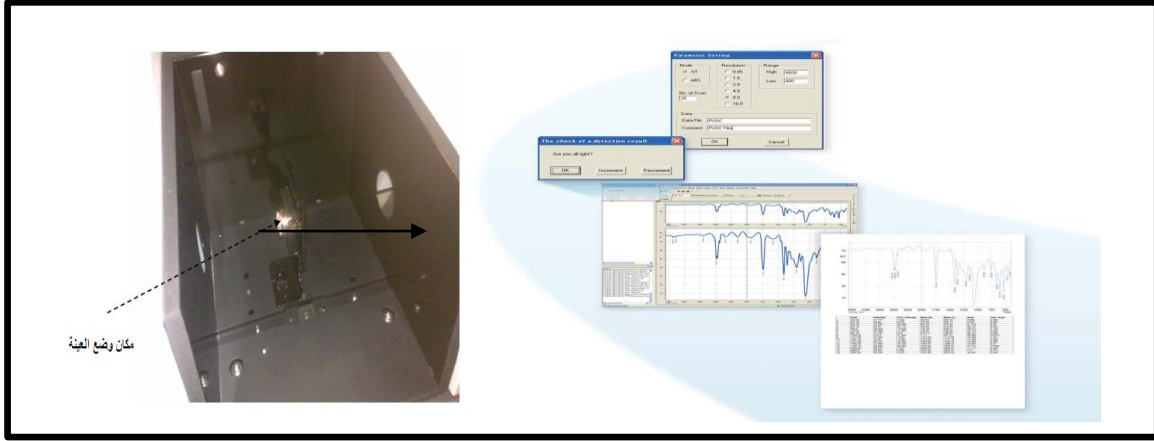


IV-2-2- التعرف على المجموعات الوظيفية:

- ✓ شغلنا الجهاز قبل تشغيلنا للحاسوب بغية تعرف الحاسوب على الجهاز.
- ✓ ولتهيئة الجهاز قمنا بالمراقبة والتعديل باستخدام المحاذاة الآلية لكل من الأشعة، الرطوبة والليزر وكل المعلومات المتعلقة بالبرامج الملحقة.



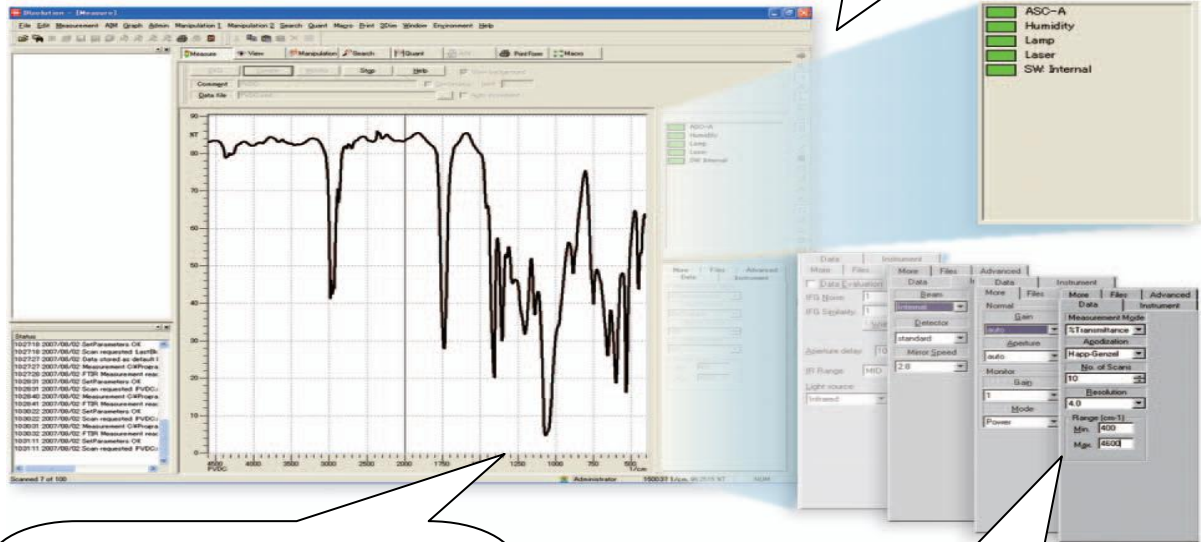
وضعنا الحامل المعدني للشاهد "KBr" فتوصلنا على طيف خاص بعد النقر على ("Measurement").



✓ قمنا باستبدال الحامل المعدني للشاهد بالحامل المعدني للعينة فحصلنا على الطيف الخاص بالعينة فقط.

ملخصة في الأيقونة التالية :

مراقبة كل من الأشعة ، الليزر
و الرطوبة

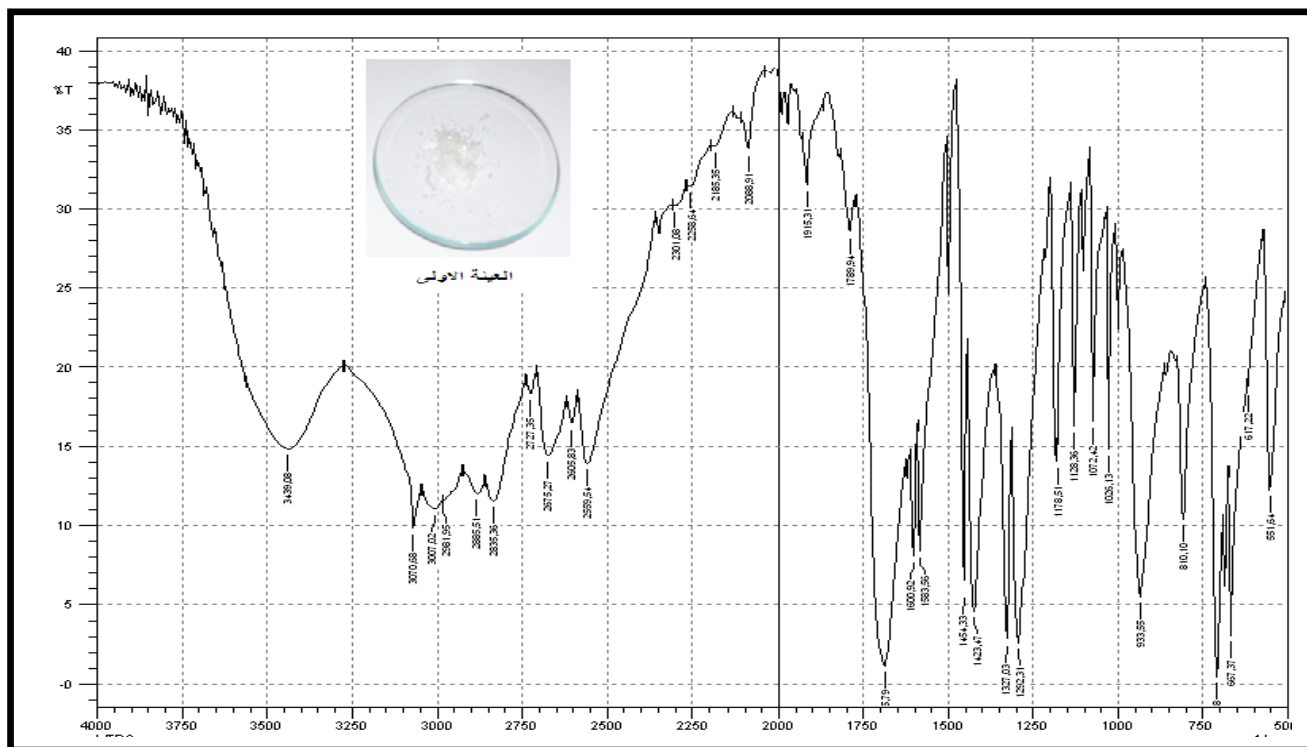


عرض الأطياف
يمكن تنفيذ ذلك ببساطة عن طريق قياس
الضغط على "القياس" زر في أعلى
النافذة. يبدأ بعد القياس ، يتم العرض في إطار
الطيف في الوقت المناسب.

القوائم لقياس الضغط
يتم عرض معلومات قياس الضغط

IV-3- نتائج و تفسير:

IV-3-1- العينة الأولى:

❖ تفسير النتيجة:

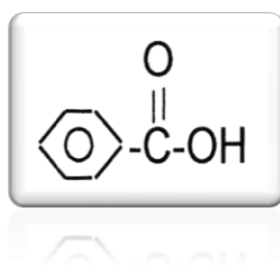
حسب معلومات الأستاذ المسؤول عن المخبر VTRS أن هذه المادة عضوية تجارية ونفسر طيفها كما يلي:

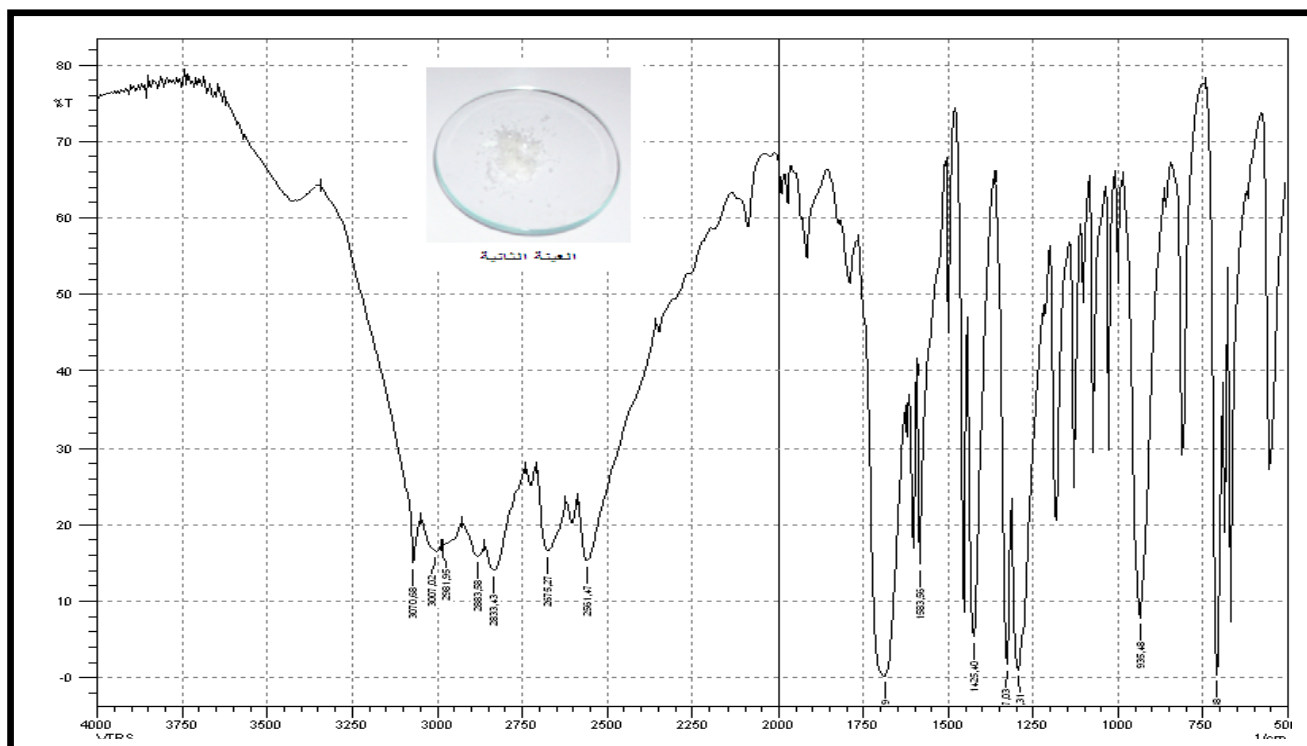
نلاحظ امتصاص واضح لحزمة OH عند الطول الموجي (3400 cm^{-1})، وامتصاص مميز للوظيفة الكربونيلية C=O عند الطول الموجي (1735 cm^{-1}) إضافة إلى امتصاص للرابطة C-H المرتبطة بحلقة البنزن عند (3050 cm^{-1}) ورابطة مميزة للألسانات الحلقية C=C عند الطول الموجي (1575 cm^{-1})، ومع أن المركب عضوي حلقي فهو يحوي وظيفة CH_2 بامتصاصية ذات طول موجي (2870 cm^{-1}).

ويمكننا تلخيص هذا التفسير في الجدول التالي:

الإهتزاز و الحزمة	الطول الموجي	الوظيفة
حزمة واضحة وعريضة	3400	O-H
إستطالة واضحة وعريضة	1735	C=O
إستطالة متوسطة	3050	C-H
إستطالة متغيرة	1575	C=C
استطالة متناظرة قوية	2870	CH ₂

✓ من خلال تحليل تقريبي لجملة الوظائف المكونة للعينة يمكن القول أن المركب يحوي وظيفة أساسية COOH مرتبطة بحلقة بنزن ومنه نقدر أن يكون المركب ذو الصيغة العامة C₆H₇O₂ والصيغة المفصلة التالية:



IV-2-3-العينة الثانية:**❖ تفسير النتيجة:**

حسب معلوماتنا عند تحضير هذه العينة تبين أنها مادة عضوية ويمكن تفسير طيفها كما يلي:

نلاحظ إمتصاص واضح لحزمة OH عند الطول الموجي (3425 cm^{-1}) ، وإمتصاص مميز للوظيفة الكربونيلية عند الطول الموجي (1700 cm^{-1}) إضافة إلى إمتصاص للرابطة C-H عند الطول الموجي (3100 cm^{-1}) المرتبطة بحلقة بنزن ، ورابطة مميزة للألسانات الحلقية C=C عند الطول الموجي

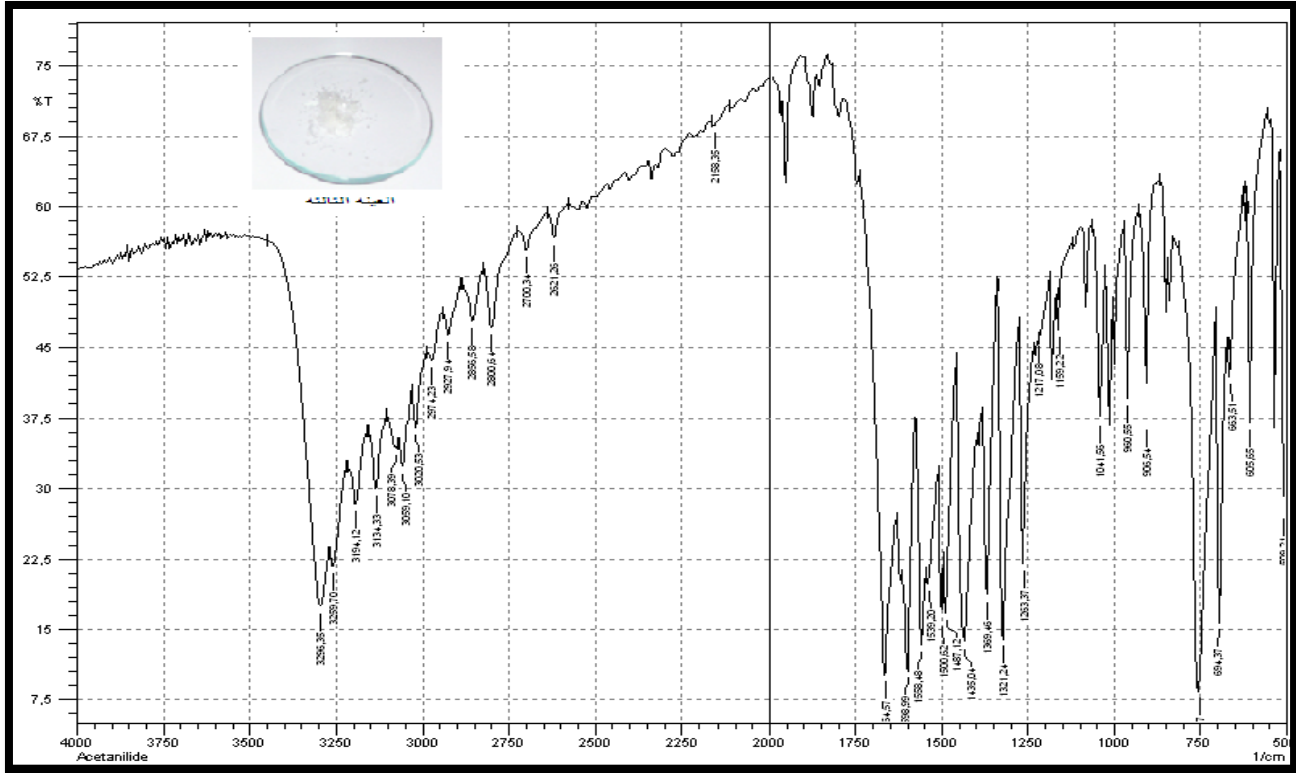
(1600 cm^{-1}) ومع أن المركب عضوي حلقي فهو يحوي CH_2 بإمتصاصية ذات الطول الموجي (2850 cm^{-1})

ويمكننا تلخيص هذا التفسير في الجدول التالي:

الإهتزاز والحزمة	الطول الموجي	الوظيفة
حزمة واضحة وعريضة	3425	O-H
إستطالة قوية	1700	C=O
إستطالة متوسطة	3100	C-H
إستطالة متغيرة	1600	C=C
استطالة متناظرة قوية	2850	CH ₂

✓ من خلال تحليل تقريبي لجملة الوظائف المكونة للعينة يمكن القول أن المركب يحوي وظيفة أساسية COOH مرتبطة بحلقة بنزن، رغم الإنزياحات الملحوظة في بعض الإمتصاصات للوظائف التي سببها عدم نقاوة المادة مقارنة بالعينة المرجع، ومنه نقدر أن يكون المركب ذو الصيغة العامة C₆H₇O₂.

IV-3-3- العينة الثالثة:

❖ تفسير النتيجة:

حسب معلوماتنا عند تحضير هذه العينة تبين أنها مادة عضوية ويمكن تفسير طيفها كما يلي:

نلاحظ إمتصاص واضح للرابطة N-H عند الطول الموجي (3295cm^{-1}).

وإمتصاص مميز للحزمة C-H متفاوتة ما بين الطول الموجي ($3021\text{-}3195\text{cm}^{-1}$).

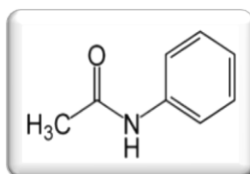
بإضافة إلى إمتصاص لرابطة حلقيه C=C (aromatique) عند الطول الموجي ($1598\text{-}1500\text{cm}^{-1}$).

ورابطة الألسانات الحلقيه C=O عند الطول الموجي (1665cm^{-1}).

ويمكننا تلخيص هذا التفسير في الجدول التالي :

الإهتزاز والحزمة	الطول الموجي	الوظيفة
إستطالة متناظرة	3295	N-H
إستطالة واضحة	3021-3195	C-H
إستطالة متغيرة	1598-1500	C=C
إستطالة قوية	1665	C=O

✓ من خلال التحليل التقريبي لجملة الوظائف المكونة للعينة (03) يمكن القول أن المركب يحوي وظيفة أساسية السيتونية C=O مرتبطة بحلقة بنزن ومنه نقدر أن يكون المركب ذو الصيغة العامة C_8H_9NO والصيغة المفصلة التالية :



الخلاصة

ساهمت الطرق الآلية في التحليل كمطيافية الأشعة تحت الحمراء في تحسين مردود الأبحاث العلمية منذ اكتشافها في عدة ميادين خاصة الفيزيائية و الكيميائية، بعد المعرفة التي إكتسبناها من خلال الإطلاع على جميع الجوانب النظرية لهذه التقنية "المطيافية" سعينا إلى القيام بدراسة عملية وذلك بتحليل مركبات عضوية كيميائية صلبة بغية تحديد مجاميعها الوظيفية وحسب معلوماتنا أن العديد من المجاميع لها إمتصاصات خاصة فقط تطابقت أوجه المقارنة بين القسم العملي والقسم النظري.

وتبعاً لإمتصاصات بعض الزمر الوظيفية في جدول التصنيف الخاص تبين أن إمتصاصات المجاميع الوظيفية مثل $-CH_3$ ، $-CH_2$ ، و $(C=O)$: يمكنها الإمتصاص في المجالات الطيفية لجهاز الأشعة تحت الحمراء بحيث توافقت النتائج التجريبية مع معطيات القسم النظري ومكننا هذا من تحديد الوظائف للمركبات المدروسة وكذا المركبات المجهولة دون صعوبات.

الملحــق

جدول(01): أهم المجموعات الوظيفية

المجموعة	الرابطة	العدد الموجي	الإهتزاز	الحزمة
كحول أولي	O-H	3640	استطالة	واضح و عريض
كحول ثانوي	O-H	3630	استطالة	واضح و عريض
كحول ثالثي	O-H	3620	استطالة	واضح و عريض
حمض	O-H	2500-3300	استطالة	واضح و عريض
	C=O	1700-1730	استطالة	واضح و عريض
	C-O	1210-1320	استطالة	واضح و عريض
أمين أولي	N-H	3500	استطالة لا متناظرة	ضعيفة
		3410	استطالة متناظرة	ضعيفة
أميد أولي	N-H	3500	استطالة لا متناظرة	ضعيفة
		3400	استطالة متناظرة	ضعيفة
أمين ثانوي	N-H	3350-3310	استطالة	ضعيفة
أميد ثانوي	N-H	3400-3300	استطالة	ضعيفة
السينات C-H	C-H	3400-3300	استطالة	متوسط ورقيقة
حلقي	C-H	3080-3300	استطالة	متوسطة
السينات = CH ₂	C-H	3080	استطالة لا متناظرة	متوسطة
		2975	استطالة متناظرة	متوسطة

قوية	استطالة لا متناظرة	2960	C-H	الكانات -CH ₃
متوسطة	استطالة متناظرة	2870		
قوية	استطالة لا متناظرة	2925	C-H	
قوية	استطالة متناظرة	2850		
ضعيفة	استطالة	2890	C-H	C-H-
ضعيفة	استطالة لا متناظرة	2830-2720	C-H	الدهيدات
متوسطة	استطالة متناظرة	2650		
متوسطة الى ضعيفة	استطالة	2260-2210	C-N	مجموعة النترو
ضعيفة	استطالة	2150-2100	C-C	C-C
ضعيفة	تشوه توافقي C-H	2000-1660	C-H	حلقي
قوية	استطالة	1740-1720	C=O	الدهيدات خطية
قوية	استطالة	1715-1695	C=O	الدهيدات حلقيه
قوية	استطالة	1725-1705	C=O	سيتونات خطية
قوية	استطالة	1800-1740	C=O	أحماض
قوية	استطالة	1750-1730	C=O	أسترات خطية
قوية	استطالة	1700-1670	C=O	سيتونات حلقيه
قوية	استطالة	1700-1630	C=O	اميدات ثانوية
قوية	استطالة	1690-1620	C=O	اميدات
متوسطة	استطالة	1645	C=C	C=C

متغيرة	استطالة	1500-1600	C=C	حلقية
قوية الى متوسطة	تشوه بلوري	1640-1560	N-H	أمينات أولية
جد ضعيفة	تشوه	1580-1490	N-H	أمينات ثانوية
متوسطة	تشوه	1650-1590	N-H	اميدات أولية
	تشوه	1570-1510	N-H	اميدات ثانوية
قوية قوية	استطالة استطالة	1830-1800 1300-900	C=O C-O	الانهدريد
متوسطة قوية	تشوه استطالة	2100-2140 700-600	C ≡ C	الانسائينات
قوية قوية قوية قوية	تشوه تشوه تشوه تشوه	1000-1350 750-850 500-860 200-500	R-F R-Cl R-Br R-I	الهالوجينات
متوسطة	استطالة	1070-1150	C-O	الاينثر

ملحق النظام الدولي للوحدات (UMA)

الجدول 1:- أسماء الوحدات الأساسية للنظام الدولي للوحدات ورموزها:

الرمز العربي	الرمز الدولي	وحدة النظام الدولية الأساسية	الكمية
م	M	المتر	الطول
كغ	Kg	الكيلوغرام	الكتلة
ثا	s	الثانية	الزمن
ا	A	الأمبير	شدة التيار الكهربائي
ك	K	لكلفن	درجة الحرارة الترموديناميكية
مول	mol	المول	كمية المادة
قد	Cd	القنديلة	شدة الإضاءة
راد	Rad	الراديان	الزاوية المستوية
ستيراد	Sr	استيراديان	الزاوية المجسمة

الجدول 2:- أسماء بعض الوحدات المشتقة للنظام الدولي للوحدات ورموزها:

تعريف الوحدة	الرمز الدولي	اسم الوحدة	الكمية (المقدار)
كغ.م/ثا	N	النيوتن	القوة
نيوتن/م = كغ/م.ثا	Pa	لباسكال	الضغط
كغ*م/ثا	J	الجول	الطاقة
جول /ثا = كغ*م/ثا	W	الواط	الاستطاعة
ا*ثا	C	الكولون	الشحنة الكهربائية
جول /ا*ثا	V	الفولط	فرق الكمون الكهربائي
فولط /ا	Ω	الاووم	المقاومة الكهربائية
ثا (اهتزازة/ثا)	Hz	الهرتز	التواتر

المراجع

- [1] : المطيافية العضوية والإصناع الكيماوي، تأليف : د - وفائي حقي ود يحي قدسي، نشر من طرف الديوان الوطني للمطبوعات الجامعية ، 10.1992 ، الفصل-04-01، ص 251-348.
- [2]: الليزر وتطبيقاته، تأليف : د - أسعد عبد المجيد الأوسي، نشر من طرف : الدار العربية للعلوم بيروت لبنان 1988 ، الفصل 02: ص 17-23.
- [3]: الكيمياء العضوية، ترجمة: د-أحمدي عبد العزيز ياسين وجمال حسن تمام، نشر من طرف الدار الدولية للنشر والتوزيع 1996، الفصل 05: ص 144-148.
- [4]: **J.F.GAL**, laboratoire des spectroscopie, matièreusc organique et métallique, page9.
- [5]: **F.GUDIR**, coure de spectroscopie:chaputre 01 ,page 2.
- [6]: تقنيات في التحليل الكيماوي ، تأليف : د - أنور زيب محمد الذيب ، د - مؤيد قاسم العباجي و د - محمد صالح الحافظ : نشر من طرف دار الميسرة للنشر والطباعة والتوزيع ، ص 67-69 و 85-87.
- [7]: التحليل الوزني الحجمي في الكيمياء التحليلية ، تأليف : د - خيرية الأحمري ، الفصل 01،02،03، ص2 و39-35.
- [8]: أجهزة التحليل الكروماتوغرافي: تأليف: د - أحمد خميس محمد سلامة، نشر من طرف : مكتبة بستان المعرفة 2002، ص53-55 و61-62.
- [9]: التحليل الآلي : تأليف : د - وفائي حقي ود - يحي قدسي ، نشر من طرف : الديوان الوطني للمطبوعات الجامعية ، ص 01،02.
- [10]: الطاقة الكهرومغناطيسية ، تأليف : د - عيسى محمد الجوشي ، نشر من طرف : دار الصفاء للطباعة و النشر والتوزيع عمان - الأردن، ص 55-57.
- [11]: طرق التحليل الطيفي "النظري"، نشر من طرف المؤسسة العامة للتدريب التقني و المهن ، المملكة العربية السعودية ، الإدارة العامة لتطوير المناهج ، ص 2-5، 40 و48.
- [12]: الطرق الآلية في التحليل الكيماوي، تأليف : د - أحمد الصفار ، نشر من طرف الديوان الوطني للمطبوعات الجامعية - الساحة المركزية - بن عكنون - الجزائر 1991- 11 ، ص 103 - 113 و120.

[13]: **Dr JEAN – CHRISTOPHE POUILLU**, spectroscopie IR et spectrométrie de mobilité ionique appliquées aux structures de systèmes chargés isolés d'intérêt pharmaceutique ,page 20.

[14]: **FRANS .ROUESSAC-ANICK ROUSSAC** ,avec la collaboration de Daniel Guché,Analyse chimie " méthode technique instrumentales modern"
,page 175-182

[15]: التحليل الطيفي للأنظمة كيميائية و بيوكيميائية ، تأليف : د - عبد المنعم السيد الأعسر ، نشر من طرف :
الدار العربية للنشر والتوزيع الطبعة الثانية 1997،الفصل 02، ص 59-67.

[16]: vincentmaget (2005) ,développement de methodes de traitement de signaux spectroscopique: estimation de linge de base et du spectre de raie , univ Henri poicré Nancy 1:page 20-21.

[17]:**GARYD-CHRISTIAN**, Analutical chemistry: chaputer 14, page:398-409.

[18]: **PHILLIPPE GALEZ** ,Techniques spectroscopiques d'analyse:
spectrophotométre UV/Visible, Mesures physiques Annecy-MPH2 SE ME3-2011 ,page 01.

[19]:**MHAMED ESSENDOUBI** , Identification et tupage par (Micro) spectroscopie IRTE délavures du genre cadidaorgine chimique, page 17-22.

[20]: **Dr SILVERSTONE –WEBSTER et KIEMLE** , Identification spectrométrie de composés organique Se Boeck et parcier S 2007 édition de Boeck université, page 72-76.

[21]: **JOHN L .SMITH** ,Diabéte Analyse glycemique non intrusive , page 135.

[22]: **MEHDI HAFFAR** , Etude Et Réalisation de Matrices de Micro capteurs Infrarouge en technologie Silicun pour imagerie basse Résolution ,page 7.

[23]: التحليل الطيفي باستعمال أطياف الأشعة فوق البنفسجية وتحت الحمراء ، تأليف : د - عبد الحميد زغداوي و
د - وليد قصار ، نشر من طرف ديوان المطبوعات الجامعية :2010/04، الفصل 01، ص 27-30.

الملخص

استعرضنا في بحثنا عن الطرق الآلي للكشف عن المجاميع الوظيفية للمركبات العضوية الصلبة دراسة تفصيلية لمطيافية الأشعة تحت الحمراء حيث تضمنت دراستنا شقين، الشق النظري تطرقنا من خلاله إلى تاريخ ظهور ونشأة وتطور هذه الطرق مع التركيز على أهم المبادئ والأسس والنظريات.

التي قامت عليها هذه المطيافية كما تعرضنا إلى مزاياها وحدود ومجالات استخدامها في تحديد هوية بنى المركبات العضوية.

ودعمنا هذه الدراسة بالشق التطبيقي الذي تم في مخبر VTRS

Valorization Technologies Resource Saharienne

باستعمال الجهاز FTIR (تحويلات فوري) ولواحقه هذا الأخير الذي كان محل الدراسة التقنية و قمنا من خلاله بتحليل عينات كيميائية مختلفة. حيث ظهرت المجاميع الوظيفية في مناطق على شكل حزم امتصاص تمايزت بتمايز المركبات التي وضعت قيد الدراسة.

وبالتالي استوفينا في هذه الدراسة جهاز التحليل بإستعمال الأشعة IR الذي نستطيع بواسطته تحديد بنى المجاميع الوظيفية للمركبات العضوية.

الكلمات الدالة: المطيافية ، امتصاص الأشعة IR ، المجاميع الوظيفية ، حمض البنزويك ، الأسيتانيليد.

Abstract

In our work we complete Our study spectrophotometry (IR) that we focused on Theoretical party of analysis instrumental innovation then the important initiation which contribute on these technics developing. After that the application of this technical in (VTRS) laboratory (**V**alorization **T**echnologies **R**esource **S**aharienne)

Using different chemical samples by "TFIR" machine (instrumental). subject of a technical study and in which we analyze the different chemical samples.

Where the Functional groups presented as an areas as absorption packages varied as the variation of the compound under study

Finally , we completed our study about the analysis machine with which we can determine the functional groups of organic compounds by using it

Key words:

Spectroscopy, IR radiation absorption, functional groups ,Benzoic acid, Asytanilid.