University of Baghdad
College of Education for Pure Science – Ibn Al-Haitham
Department of Chemistry

Instrumental Chemical Analysis
Fourth Grade Cha.(7)

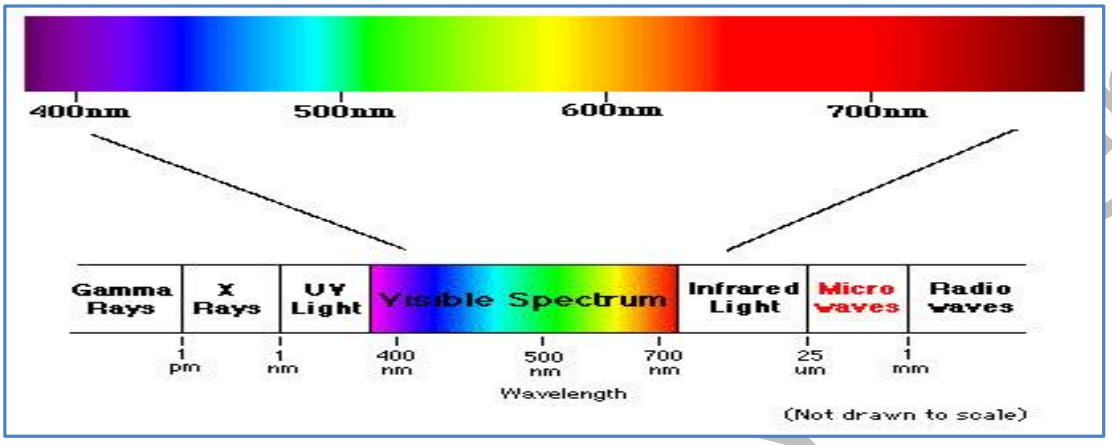
Assist. Prof. Dr. Hamsa Munam Yaseen

2024-2025

(Dr. Ha

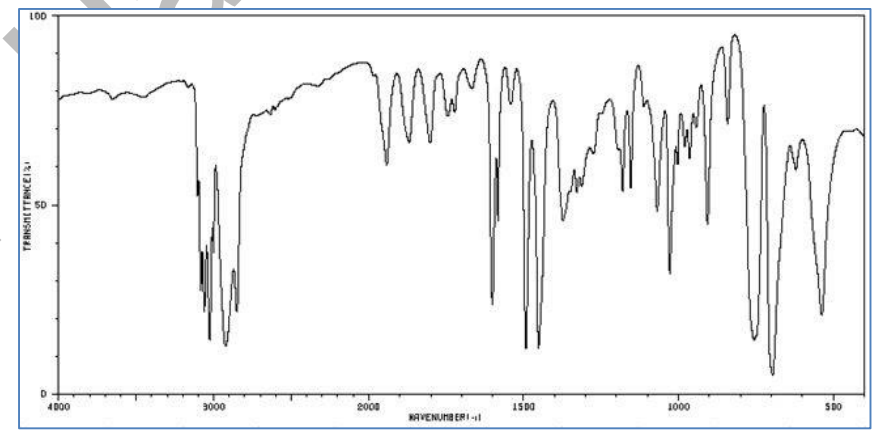
الفصل السابع
مطيافية امتصاص ماتحت الحمراء
Infrared Absorption Spectroscopy

الأشعة تحت الحمراء infrared rays هي المنطقة التي تقع بين الجزء المرئي والجزء المايكروي للطيف الكهرومغناطيسي .



وتمتاز هذه المنطقة بمايلي:

1. **هي منطقة واسعة من الطيف الكهرومغناطيسي.**
2. **تتضمن اشعاعات تتراوح اطوالها الموجية بين (1000um-0.78um) او بدلالة اعدادها الموجية ($10-12800cm^{-1}$).**
3. **ولسعة منطقة ماتحت الحمراء تصنف اشعاعتها الى :-**
   منطقة ما تحت الحمراء القريبة والوسطية والبعيدة.
4. **تعتمد معظم التطبيقات العملية على المنطقة الوسطية.**
5. **تحدث فيها إنتقالات طاقية إهتزازية ودورانية ولاتحدث فيها إنتقالات الكترونية.**
6. **تستخدم في التحليل الكمي والنوعي للمركبات.**
7. **يمثل طيف الإمتصاص لها العلاقة بين % للنفاذية مقابل العدد الموجي.**



شكل يوضح طيف إمتصاص ماتحت الحمراء ل (Polystyrene)

مناطق الأشعة ماتحت الحمراء

لسعة منطقة ماتحت الحمراء تصنف اشعاعتها الى ثلاث مناطق هي :

1. ما تحت الحمراء القريبة Near infrared :

وهذه الأشعة هي الأقرب إلى الأشعة المرئية وبالتحديد الطيف الأحمر في النطاق المرئي وتعمل هذه الأشعة في المدى التالي:

$$0.75 - 2.5\ \mu m \quad or \quad 12800 - 4000\ cm^{-1}$$

2. الأشعة تحت الحمراء الوسطى Mid infrared

وهذه الأشعة تقع بين الأشعة تحت الحمراء القريبة والأشعة تحت الحمراء البعيدة وتعمل في المدى التالي:

$$2.50 - 50.00\ \mu m \quad or \quad 4000 - 200\ cm^{-1}$$

3. الأشعة تحت الحمراء البعيدة Far infrared

وهذه الأشعة هي الأبعد من الأشعة المرئية ولكنها الأقرب إلى أشعة المايكروويف وتعمل في المدى التالي:

$$50 - 1000\ \mu m \quad or \quad 200 - 10\ cm^{-1}$$

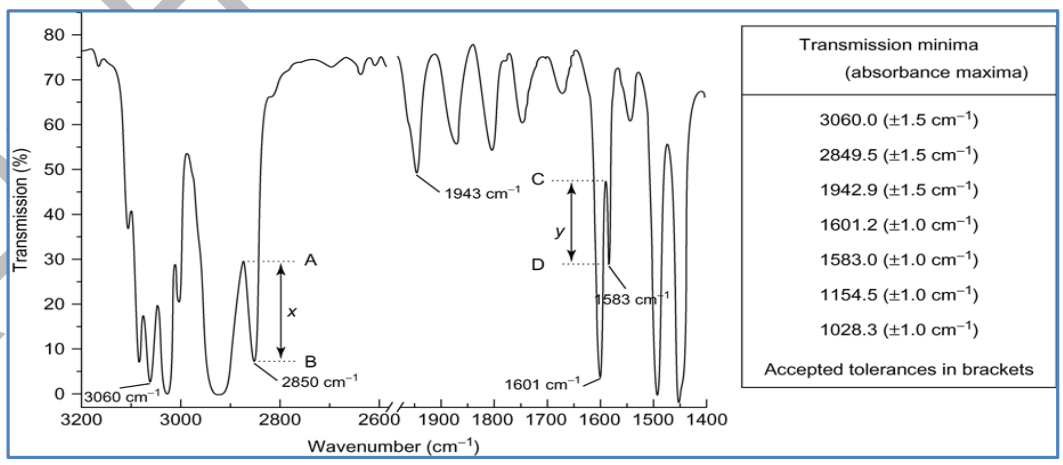
ملاحظة:إن المنطقة الأكثر استخداماً بين هذه المناطق الثلاث والمفيدة في تطبيقات الأشعة ماتحت الحمراء تبدأ من المنطقة الوسطية وجزء من المنطقة البعيدة التي تتراوح أطوالها الموجية (2.5-15) µm أو بدلالة العدد الموجي (4000-667) cm^{-1}.

س/ يتم دراسة مطيافية منطقة ماتحت الحمراء كوحدة مستقلة من حيث الأسس النظرية والعملية؟

ج/وذلك لأن دراسة إمتصاص إشعاعات ماتحت الحمراء تخضع إلى أسس فيزيائية تختلف تماماً عن تلك التي تعود الى امتصاص اشعاعات مافوق البنفسجية والمرئية ولعدم توفر مطياف موحد يغطي قياسات المناطق الثلاث مافوق البنفسجية والمرئية وماتحت الحمراء.

طيف امتصاص ماتحت الحمراء IR Absorption Spectrum :-

هو رسم للعلاقة بين النسبة المئوية للنفاذية (المحور الصادي) مقابل الطول الموجي او العدد الموجي (المحور السيني). وتظهر فيه قمم إمتصاص (Peaks) عليا ودنيا متعددة ، على عكس عدد القمم في أطياف إمتصاص مناطق مافوق البنفسجية والمرئية التي تكون قليلة نسبياً.



(Dr. Hamsa M. Yaseen)

يمكن تحويل من وحدات العدد الموجي الى وحدات الطول الموجي وبالعكس بالعلاقة التالية:-

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

العدد الموجي (cm^{-1})×الطول الموجي (µm) = 10000

س) لماذا يفضل التعبير عن مواقع الامتصاص بدلالة العدد الموجي عن التعبير عنها بدلالة الطول الموجي ؟

ج) يعزى هذا الى التناسب المباشر بين العدد الموجي وكل من الطاقة والتردد , وكذلك الى المدى الواسع لتدريجات هذا القياس مما يتيح التمييز بين الامتصاصات بدقة اكبر مما لو استخدم مقياس الطول الموجي .

نظريةامتصاص الأشعة تحت الحمراء:

أشرنا سابقا ان الانتقالات الكترونية تتطلب امتصاص طاقات ضمن منطقتي UV – Vis من الطيف الكهرومغناطيسي, في حين امتصاص الجزيئات لطاقة IR فانها تودي الى زيادة الطاقة الاهتزازية(Vibration energy) والدورانية(Rotation Energy) المرتبطة بالالكترونات المكونة للاواصر التساهمية للجزيئات (او يطلق عليها بالانتقالات transitions الاهتزازية والدورانية وهذه تتطلب طاقة اقل مما تتطلبها الانتقالات الالكترونية .

ولكي تمتص الجزيئة طاقة اشعاع ماتحت الحمراء يجب ان تعاني الجزيئة تغير في قيمة عزم ثنائي القطب(dipole moment) كنتيجة للحركات الاهتزازية والدورانية مما يتولد عنه مجال كهربائي له تردد يضاهي تردد المجال الكهربائي لاشعاع ماتحت الحمراء المسلط وبذا يمكن ان يحصل تأثير متبادل بين المجالين مسببا تغيرا في سعة احدى الحركات الاهتزازية والدورانية (اي يحصل امتصاص) . وتبعاً لذلك فإن غالبية الجزيئات التي تتضمن ذرات مختلفة مرتبطة بأواصر تساهمية تظهر درجات متفاوتة من الإمتصاص الإنتقائي لهذه الأشعة ، وفي اللحظة التي يحصل فيها لإمتصاص طاقي سوف تنتقل الكترونات الآصرة من مستوى إهتزازي أو دوراني واطئ الى مستوى إهتزازي أو دوراني على . وعند فقدان الطاقة ورجوع الكترونات الآصرة الى مستوى اهتزازها الأصلي يحصل إنبعاث طاقة ينتج عنه إشارة كهربائية يتحسسها المكشاف وتسجل من قبل المسجل على ورق بياني تمثل صورة لطيف أشعة ماتحت الحمراء.

مثل جزيئة كلوريد الهيدروجين. حيث يلاحظ أن توزيع الشحنة حول الجزيئة يكون غير متماثل حيث أن للكلور كثافة الكترونية أعلى مما للهيدروجين ، وبذا يكون له عزم ثنائي قطب ملحوظ ذي تردد منتظم وينشأ عن ذلك مجال كهربائي يكون له تأثير متبادل مع المجال الكهربائي لإشعاع ماتحت الحمراء المار مؤديا إلى حدوث إمتصاص لإشعاع ماتحت الحمراء .ويعين عزم ثنائي القطب من مقدار(الفرق في الشحنة والمسافة بين مركزي الشحنتين).

س/الجزيئات المتناظرة مثل O_2, H_2, CI_2, N_2 غير فعالة في منطقة ماتحت الحمراء ولا تمتص أشعاع ماتحت الحمراء في الظروف الإعتيادية؟

ج/ان الجزيئات المتماثلة النويات مثل O_2, H_2, CI_2, N_2 فلا يحصل لها تغير في قيمة عزم ثنائي القطب اثناء اهتزاز عناصر جزيئاتها ولذلك لا يحصل تداخل للمجال الكهربائي لاشعاع IR ومثل هذه الجزيئات لا يمكنها ان تمتص اشعاع ماتحت الحمراء في الظروف الاعتيادية (اي تعتبر غير فعالة اتجاه IR), اما عند وجود هذه الجزيئات تحت ضغوط عالية وتصادمها مع بعضها مما يتسبب في حصول تشويهات في تناظرها وبالتالي يودي الى استقطابها وقابليتها على امتصاص اشعاع ماتحت الحمراء .

(Dr. Hamsa M. Yaseen)

الإنتقالات الدورانية والإنتقالات الإهتزازية

الانتقالات الدورانية	الانتقالات الاهتزازية
الطاقة اللازمة لحدوث مثل هذا الانتقال قليلة جدا,تتوفر في IR البعيدة للاطوال الموجية	الطاقة اللازمة لحدوث مثل هذا الانتقال اعلى,تتوفر في IR الوسطية للاطوال الموجية
تمييزاطياف امتصاص الغازات في هذه المنطقة بظهور خطوط واضحة مميزة بين هذه المستويات الدورانية النقية بسبب كونها مستويات مكنتمة.	تمييزاطياف امتصاص الغازات في هذه المنطقة بظهور سلسلة من الخطوط ذات المسافات المتقاربة جدا
اما في حالة السوائل والمواد الصلبة فنلاحظ اتساع في عرض خطوط الامتصاص بسبب التصادم الجزيئي الداخلي والتأثيرات المتبادلة	اما في حالة المواد السائل والصلبة ونتيجة لتقيد الدوران لذلك تختفي الخطوط الاهتزازية الدورانية المتقطعة مخلفة قمما عريضة نوعا ما في اطياف الامتصاص.

أنواع الاهتزازات الجزيئية Types of molecular vibrations

وتقع الإهتزازات ضمن صنفين أساسيين:

1. الاهتزاز (الامتطاطية) Stretching vibrations

وهي الإهتزازات التي تتضمن تغيراً مستمراً للمسافة الداخلية بين الذرات على طول محور التآصر بينهما، اي تزداد المسافة بين الذرات المتذبذبة أو تنقص مع بقاء الذرات على محور التآصر نفسه وبدون أن يؤثر ذلك على زاوية التآصر.

وينقسم الاهتزاز الإمتطاطي على نوعين:

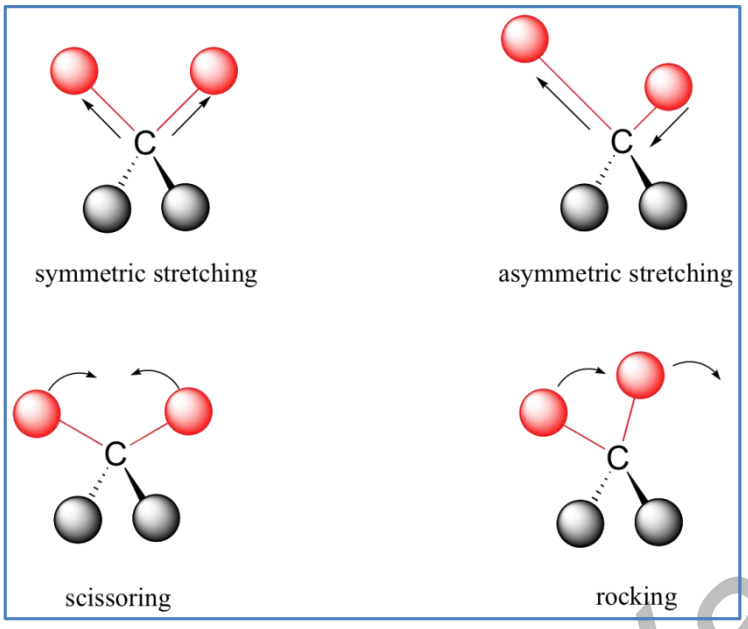
1- اهتزاز أمتطاطي منفصل Isolated stretching

هذا النوع يشمل تمدد رابطة واحدة فقط ، مثل: الرابطة الفردية في جزيء حمض الهيدروكلوريك H-Cl أو الرابطة الكربونيلية C=O- في الأسيتون.

2- اهتزاز أمتطاطي مزدوج (مثل $-CH_2$) coupled stretching

هذا النوع يشمل تمدد رابطتين أو أكثر في نفس الوقت ، مثل: تمدد الرابطتين في جزيء المثلين H-C-H حيث نجد ذرة كربون ترتبط بذرتي هيدروجين أي رابطتين.

(Dr.Hamsa M. Yaseen)



وهنا يحدث نوعين من التمدد والانكماش الاهتزازي المزدوج:

- اهتزاز أمتطاطي مزدوج متماثل symmetrical stretching (ν_s)
وفيه يحدث تمدد أو انكماش للرابطتين في نفس الوقت .
- اهتزاز أمتطاطي مزدوج غير متماثل Asymmetrical stretching (ν_{As})
وفيه تتمدد احدى الروابط بينما تنكمش الأخرى في نفس اللحظة وبطريقة متزامنة كما يتضح من شكل

2. الاهتزازات الانحنائية Bending vibrations او الاهتزازات التشويهية
وتتميز بالتغير المستمر للزاوية بين آصرتين ، أي أن يتغير موقع الذرة بالنسبة الى محور التآصر .
وينقسم الاهتزاز بالانجناء الى أربعة أنواع:

(I) تقع ضمن مستوى التوازن للذرات وهي نوعين:-

أ - حركة مقص (اهتزازات مقصية) Scissoring
حيث تتقارب وتتباعد الذرتان الغير مرتبطتان سويا بالنسبة لبعضهما بحركة تشبه حركة المقص في نفس مستوى الاتزان,يرمز لها(S).

ب - اهتزاز التأرجحيه Rocking

حيث تتأرجح الوحدة التركيبية الى الخلف والى الأمام في نفس مستوى الاتزان,ويرمز لها (ρ).

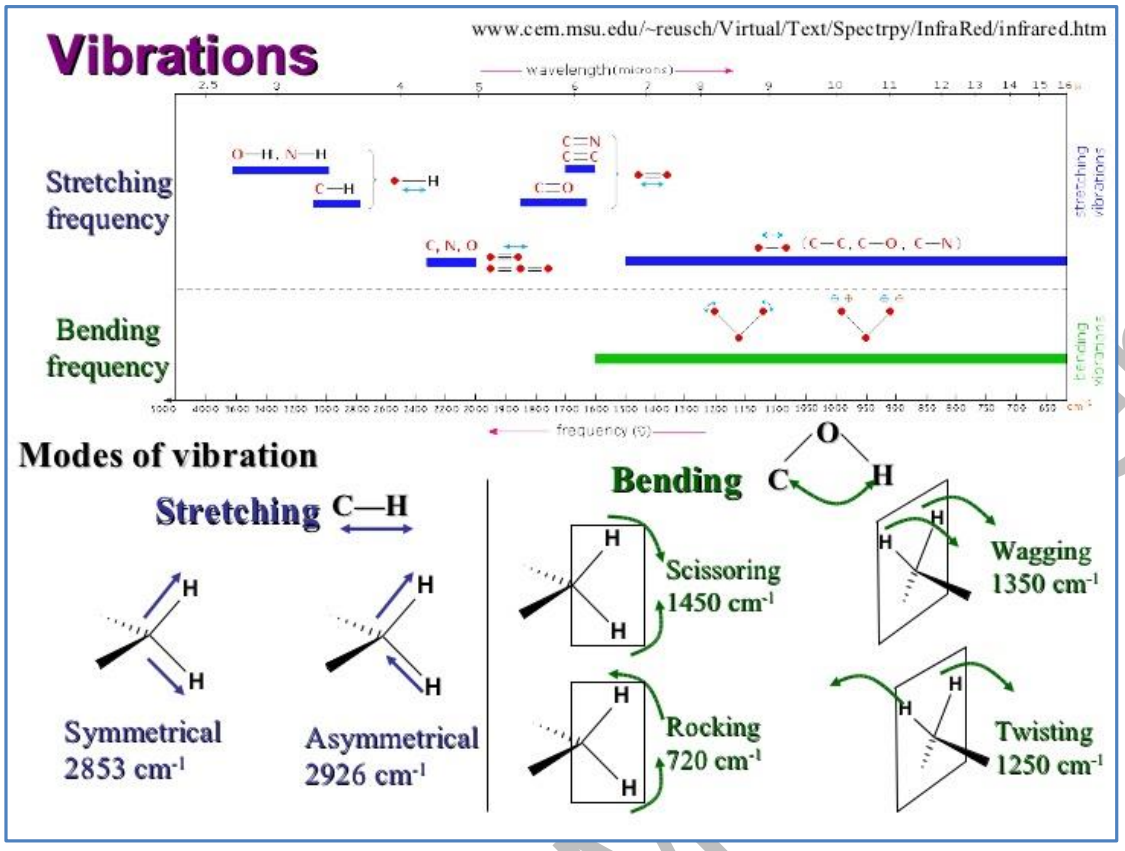
(II) تقع خارج مستوى التوازن :-

ا - اهتزازات الارتجاحية Wagging يرمز(ω)
حيث تتأرجح الوحدة التركيبية (الغير خطية) ثلاثية الذرة الى الخلف والى الأمام خارج مستوى الاتزان المشكل من الذرة وروابطها.

ب - اهتزازات التوائية Twistingيرمز (τ)
حيث تلف الذرات حول الرابطة بينها وبين باقي الجزيء خارج مستوى الاتزان .

A.3.3 Explain what occurs at a molecula

(Dr.Hamsa M.Yaseen)



حساب طاقة الاهتزاز الامتطاطي

يمكن حساب تردد الاهتزازالإمتطاطي للاصرة بين ذرتين بصورة تقريبية من العلاقة الاتية :-

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

حيث ان:

V= التردد (sec^{-1}).

π : النسبة الثابته 3.14 .

K= ثابت قوة الاصرة بوحدات (dynes/cm) ,

μ=الكتلة المختزلة

ويمكن حساب قيمة الكتلة المختزلة والتي تمثل المتوسط التوافقي لكتلتي الذرتين m_1 و m_2 المعنيتين بالاصرة كل على حدا من العلاقة الاتية :-

$$\mu = \frac{m1 \times m2}{m1+m2}$$

حيث إن: m_1,m_2 هما كتلة الذرة الاولى والثانية بالغرام.

ان التعبير عن مواقع الامتصاص في طيف IR يكون بدلالة العدد الموجي وهو الشائع لذا تصبح العلاقة اعلاه :-

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

(Dr. Hamsa M...)

حيث إن C سرعة الضوء في الفراغ $3\times10^{10}cm/sec$.

نستنتج من العلاقة ان طاقة اهتزاز الاصرة تزداد بزيادة قوة الاصرة (علاقة طردية) وتقل بزيادة الكتلة المختزلة للنظام (علاقة عكسية).

Q- ما هو العدد الموجي والطول الموجي التقريبي لقمة الامتصاص الاساسية للاهتزازات الامتطاطية لمجموعة الكاربونيل (C=O) علما ان قيمة قوة الاصرة C=O يساوي $1\times1O^{6}dyne/cm$ تقريبا وان كتلة ذرة الكاربون تساوي

$(2\times10^{-23})g$ وكتلة الاوكسجين $(2.7\times10^{-23})g$ ؟

الحل:

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

$$\mu = \frac{m1\times m2}{m1+m2}$$

$$\mu = \frac{2\times10^{-23}\times2.7\times10^{-23}}{2\times10^{-23}+2.7\times10^{-23}} = \frac{5.4\times10^{-46}}{4.7\times10^{-23}} = 1.149\times10^{-23}$$

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

$$\dot{\nu} = \frac{1}{2\times3.14\times3.0\times10^{10}}\sqrt{\frac{1\times10^{6}}{1.149\times10^{-23}}}$$

$$\dot{\nu} = 1.566\times10^{3}cm^{-1}$$

$$\lambda = \frac{1}{\dot{\nu}} = \frac{1}{1.566\times10^{3}} = 6.386\times10^{4}cm$$

$$\lambda = 6.386\times10^{-4}\times10^{4} = 3.686\mu m$$

تقنيات التعامل مع الانموذج

1-النماذج الغازية:

يتم الحصول على طيف IR للنموذج الغازي او بخار لسائل ذي درجة غليان واطئة يجعل النموذج يتمدد في خلية امتصاص الغاز المفرغة من الهواء .وتكون خلايا الامتصاص على شكل انبوب زجاجي اسطواني ذي نوافذ من مادة شفافة لإشعاع IR مثل اقراص $NaCI, KBr, CaF_2$

(Dr. Hamsa M. Yaseen)

2-المحاليل والسوائل النقية

ان استخدام النماذج السائلة (المحاليل)شائع في هذه التقنية اذ يمكن التعرف على حزم الامتصاص للمذاب بشكل دقيق بعد التحكم بالتركيز وطول مسار الاشعاع وعادة يكون تركيز المذاب من نصف الى عشرة بالمائة وزنا. ولا يستعمل الماء او الكحولات كمذيب لانه يمتص الاشعة ما تحت الحمراء بشدة وكذلك يتلف الماء خلايا الانموذج لان جدران هذه الخلايا مصنوعة من هاليدات الاتربة القلوية .ويستعمل لهذا الغرض رابع كلوريد الكاربون او ثاني كبريتيد الكاربون او الكلوروفورم كمذيب .

س/لا يستعمل الماء او الكحولات كمذيب عند دراسة طيف IR للمواد؟

ج/لانه يمتص الاشعة ما تحت الحمراء بشدة وكذلك يتلف الماء خلايا الانموذج لان جدران هذه الخلايا مصنوعة من هاليدات الاتربة القلوية .ويستعمل لهذا الغرض رابع كلوريد الكاربون او ثاني كبريتيد الكاربون او الكلوروفورم كمذيب .

3-المواد الصلبة: وتوجد ثلاث طرائق لفحصها:-

طريقة عمل المسحوق او العجينة: وذلك يتم بسحق(5-2 غم)من الانموذج بواسطة هاون مع قطرة من النوجل الذي هو زيت هايدروكاربوني ثقيل ويتم حصر العجينة بين قرصي خلية الامتصاص الاعتيادية

طريقة قرص بروميد البوتاسيوم

وتتم بسحق 1- 5مليغرام من المادة الصلبة مع كمية مناسبة من بروميد البوتاسيوم النقي جدا ومن ثم عمل قرص شفاف من العالق المتكون بعد كبسه باستخدام جهاز خاص لهذا الغرض

طريقة الافلام الصلبة

وذلك عن طريق ترسيب فلم من محلول مادة مذيبها متطاير على اقراص خلية الامتصاص ويضاف المحلول قطرة فقطرة الى القرص وتركها لتجف قبل القياس حتى يتكون فلم رقيق صلب من المادة قيد الفحص

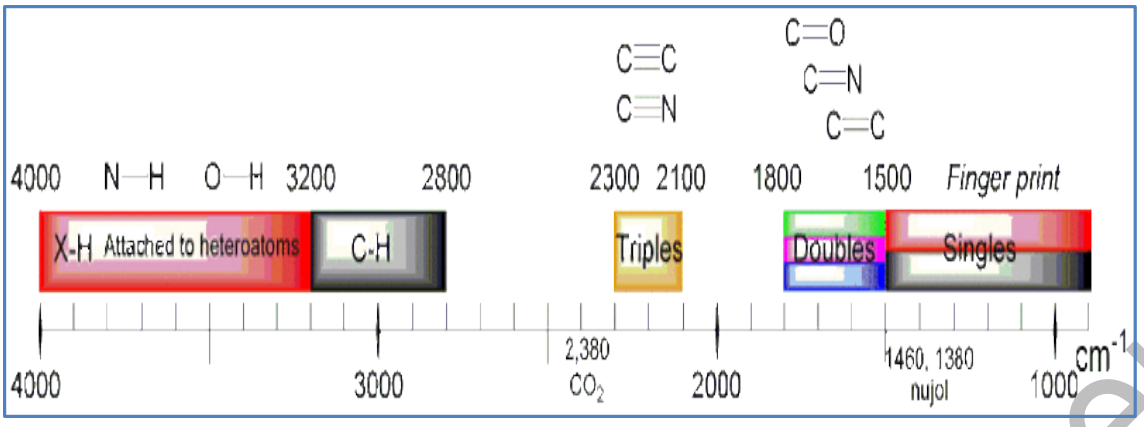
استخدامات التحليل الطيفي في منطقة ما تحت الحمراء :-

1- التحليل النوعي

a) منطقة المجاميع الفعالة:- تقع عند العدد الموجي $(1400\text{-}4000)cm^{-1}$ويكون الامتصاص ناتجا عن مجاميع تتكون من ذرتين فقط وليس امتصاص الجزيئة ككل وهذه الاهتزازات تكون من النوع الامتطاطي وتستخدم للكشف عن هذه المجاميع ويمكن ان يتأثر موقع المجموعة الواحدة في هذه المنطقة حسب موقع المجموعة او المجاميع المجاورة لها وكذلك العوامل الفراغية .

b) منطقة طبع الاصابع :- تقع عند العدد الموجي $(1500\text{-}650)cm^{-1}$ وهي اهتزازات انحنائية ويكون الامتصاص الناتج عن اهتزاز الجزيئة ككل وتستخدم هذه المنطقة لاثبات هوية الجزيئة او المركب كليا .

(Dr. Hamsa M. Yaseen)



2- التحليل الكمي :-

تعتبر استخدامات ال IR مهمة بسبب انتقائية الطريقة التي تجعل اجراء الحسابات الكمية للمادة في خليط معقد دون اجراء عملية الفصل , كما في تحليل الملوثات الجوية الناتجة من العمليات الصناعية .

س/مالاسباب التي تجعل التحليل الكمي لمطيافية ما تحت الحمراء (الوسطية والبعيدة) ليس بدقة وسهولة المنطقة المرئية او فوق البنفسجية :

1- التعقيد الكبير لاطياف ما تحت الحمراء في هذه المنطقة مما يؤدي الى صعوبة اجراء القياسات الطيفية الدقيقة التي تقود الى الانحراف عن قانون بيير.

2- عدم توفر عدد من المذيبات الملائمة لعموم المنطقة مما يتحتم على استخدام خلايا ذات ممر صغير جدا وزيادة تراكيز النماذج.

3-لا يمكن قياس الامتصاص A بشكل دقيق بسبب امتصاص الخلفية المتسببة من المذيب والخلية.

(Dr. Hamsa M. Yaseen)