

الباب الرابع

تقنيات الأشعة تحت الحمراء

Infrared techniques

تمتص معظم المركبات العضوية في منطقة طيف الأشعة تحت الحمراء والمطلوب من خلال المعلومات لطرق شائعة المستخدمة للحصول علي خصائص امتصاصية المادة الخاضعة للتحليل.

من بين المركبات التي لا تمتص عند كل المناطق المرئية وفوق البنفسجية والتي تعتبر مركبات شائعة مثل المذيبات وهو عدد لا بأس به. ونظرا هذه ليست الحالة في منطقة أشعة تحت الحمراء، لذا يجب استنباط طرق لمواجهة الفقد في المعلومات المعتادة التي تلاقي في فحص المواد في المحلول وخصوصا مع الأصلاب. والطرق المستخدمة للتغلب علي هذا النقص يمكن تلخيصه كما يلي: مركبات يمكن أن تدرس في أكثر من مذيب، لأخذ أفضل امتصاص لكل مذيب مستخدم. كما تدرس مواد أخرى بدون مذيبات مثل السوائل، مساحيق، الأفلام، البلورات المفردة، وأخيرا مساحيق يتم طحنها في الزيوت المعدنية أو سوائل ثقيلة الكثافة أو هاليدات غير عضوية (بروميد البوتاسيوم) ويتم ضغطها علي هيئة قرص شفاف، عينات أخرى يمكن ضغطها علي أو امتصاصها علي أفلام مثل عديد ايثلين، الأصلاب غير المتبلره amorphous لتعطي شريحة رقيقة السمك طبقات (رقائق) أو ترسيبات يمكن دراستها بواسطة الانعكاس مفضلا ذلك عن النفاذية. مواد يمكن دراستها بعد تحليلها من ناتج التحلل. كذلك عينات يمكن تكثيفها عند درجات حرارة منخفضة من سطح غازي علي شبك شفاف.

Solid samples

العينات الصلبة

لكي يتم إجراء فحص المواد الصلبة في منطقة الأشعة تحت الحمراء يجب ترقيقها، أو تصهر أو تسخن إلي سائل. وتنتشر أو تنثر في قرص لهايد غير عضوي، أو يسحق ويرش علي سطح دايم ثم يدرس بتقنيه معامل الانكسار أو بإذابته في عدة مذيبات والفحص للمواد المسحقة

غالباً تسبب تشتت للأشعة تحت الحمراء الساقطة، وأما المواد غير الصلبة (اللدنة) غير متبلره يمكن أن ترسب كفيلم من المحلول المنصهر، وعادة لها جزء انكسار مفقود.

تقنية الخلطة (تقنية تدفئه الخلطة) Mulling techniques

وجدت معظم المواد العضوية، الزيت المعدني المكرر (Nujol) يعتبر كسوائل مناسبة لتثبيت العينات المسحوقة العالقة. الزيت المعدني عبارة عن مخلوط لهيدروكربونات مشبعة طويلة السلسلة، لها أربع مناطق امتصاصية تتراوح ما بين 5000Cm^{-1} وحتى 650Cm^{-1} كما هو مبين في الشكل (4-1)، والطيف لمجموعة (C-H) عند 2550cm^{-1} - 3000cm^{-1} ، وشكل الرباط. عند 1468Cm^{-1} ، 1379Cm^{-1} ، وظهور رابطة مفالطة ضعيفة الاهتزاز متأرجحة لمجموعة $-\text{CH}_2-$ عند 720Cm^{-1} ، واهتزازات أخرى غير مرئية وهذه نسبياً امتصاصات ضعيفة وعدم كفاءة معلق الزيت المعدني (نيوجول) يظهر للقارئ مباشرة وليس من الممكن فحص اهتزازات (C-H) الاليفاتية في العينة بسبب الامتصاص في الوسط المعلق وبالنسبة للمواد العطرية (الحلقية) مثل تلك الأوساط هي المستخدمة بشدة للمجموعات الدالة وعندما يتطلب الأمر بالتحليل لمجموعة C-H تستبدل الهيدروكربونات الهالوجينية لنيوجول كوسط عالق وعادة يستخدم سداسي كلورو بيوتادايين كمواد بالتناوب.

والطريقة العامة الأكثر شيوعاً المستخدمة والتي يتم فيها أولاً طحن العينة إلى مسحوق ناعم أما بالاستخدام بين أسطح زجاجية أو مطحنه من العقيق agate mortar مستخدماً مقبض هون Pestle أو مستخدماً أدوات ميكانيكية للسحق يضاف بعض نقاط لعامل معلق، وبالطحن بين أقراص من كلوريد الصوديوم على هيئة شطيرة Sandwiched حيث تضغط الأقراص مع بعضها للحصول على فيلم رقيق (يحذر وجود هواء)، ثم يوضع القرص في حامل لخلية مناسبة مخصصة ثم تجري

عملية المسح الطيفي، وفي بعض الأحيان تستخدم أذابه الصلب في مذيّب طيار ثم بالطحن لعينه الصلب المترسبة، هذه الطريقة في بعض الأحيان تختزل المجهود المطلوب لطحن العينة، والطريقة الثانية في عمليات الطحن نسبيا للمواد اللامتبلره مثل البوليمرات يستخدم الثلج الجاف ولهذا فان حجم صغير كاف يمكن استخدامه وفي معظم الأحيان تلك المواد سهلة الكسر عند درجات حرارة منخفضة عموما كل الطرق ليس لها تحسن أو تقدميه وهذا بسبب أن تلك العينات يمكن أن تمتص رطوبة خلال عملية الطحن.

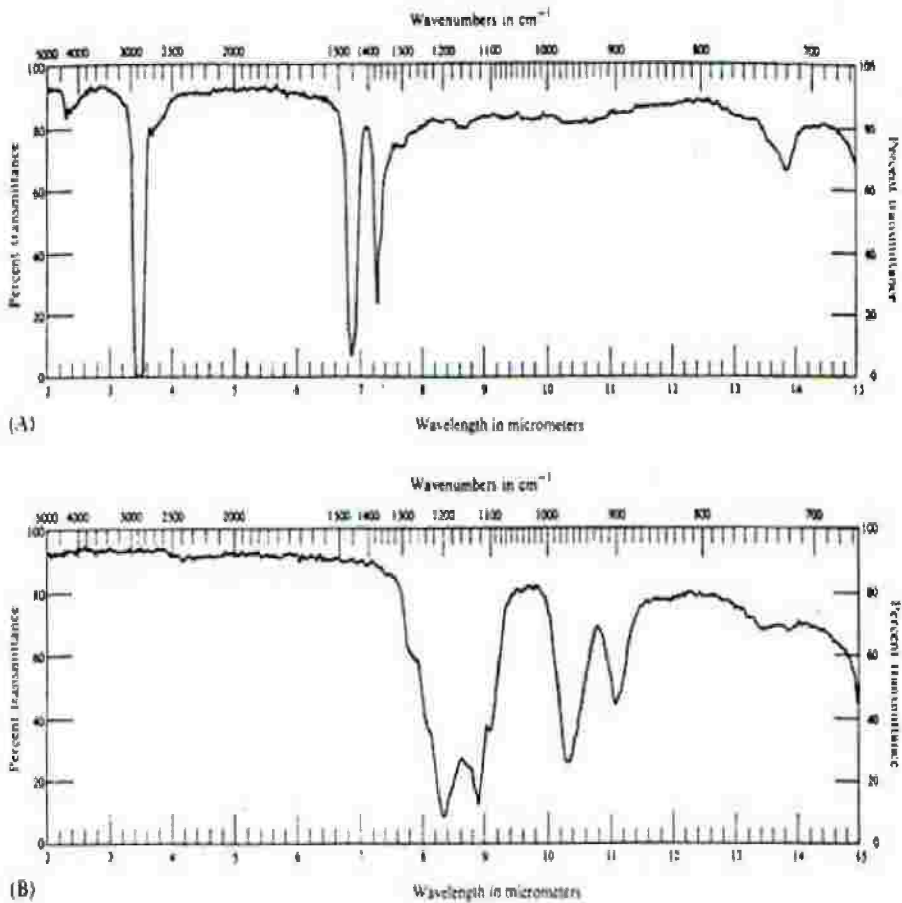


Fig. 4.1 Spectra of (A) Nujol and (B) Fluorolube, the common suspending agents used in mull preparation.

فعملية طحن العينة الضعيف، سوف يؤدي إلى تشتت واسع شامل في منطقة طول الوجه الصغير وهذا يؤدي إلى إخفاق للباحث لاختزال حجم العينة للجسيمات المطلوبة خلال عملية الطحن.

طريقة كرة بروميد البوتاسيوم KBr pellet methods

الطريقة العامة والمستخدمه التابعة هي عبارة عن طحن العينة علي هيئة مسحوق مضافا إليها ملح بروميد البوتاسيوم، ثم الطحن المستمر حتى الوصول لإزالة الهواء.

ثم يضغط المخلوط لعمل قرص شفاف وذلك بتطبيق ضغط ما بين 8 وحتى 20 طن لكل سم²، يلاحظ أن القرص شفاف بشكل صاف انظر الشكل (2-4).

حيث تؤخذ العينة المخلوطة والمطحونة ونضعه في حلقة مجوفة قطرها نصف بوصه انظر الشكل (3-4).

ويتم الضغط علي العينة لمدة دقيقتين علي الأقل عن الضغط المطلوب، ثم توضع مباشرة في الجهاز منعا لتعرضها للتلوث أو تشربها لبخار الهواء ولمنع عملية الترطب يجب الحفاظ علي القرص ووضعه في مجفف أو عبوه ملحومة مفرغة الهواء لحين الاستخدام وإجراء الفحص عليها.

وهذه الطريقة تأخذ أفضلية علي التقنيات الاخرى، ألا إنها لها عدم أفضلية خطيرة يجب أن تؤخذ في الاعتبار من الممكن تغير المواد المستخدمة بمعنى يجب أخذ الأمور الآتية:

النفاذية العالية خلال مدي إجراء عملية الفحص، الاستخدام في عدم وجود رطوبة، أن تكون الماء عالية الثباتية.

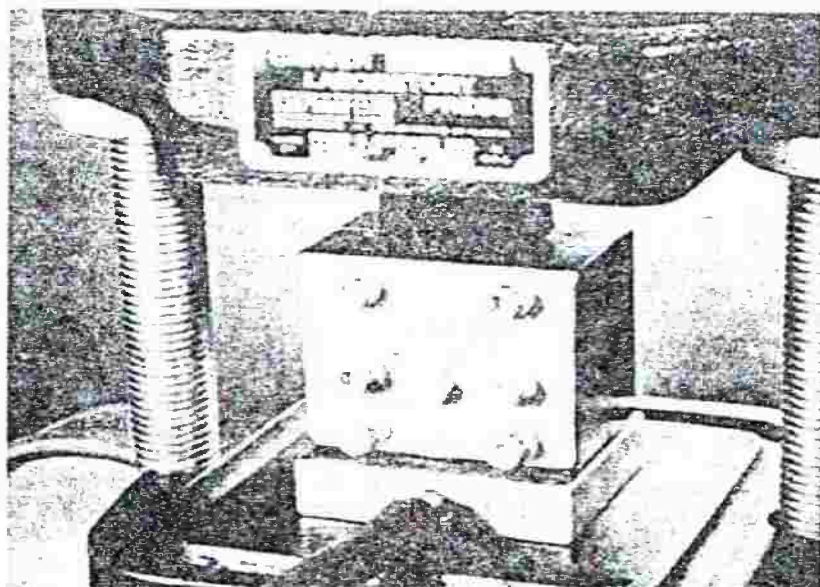
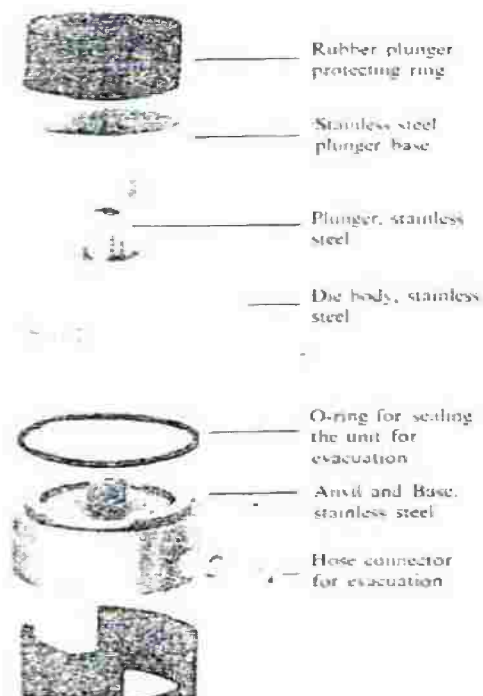


Fig. 4.2 Typical units for forming potassium bromide pellets. (A) Component parts of a 1-in. circular die. (B) Rectangular pellet die in press being evacuated prior to application of pressure. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)

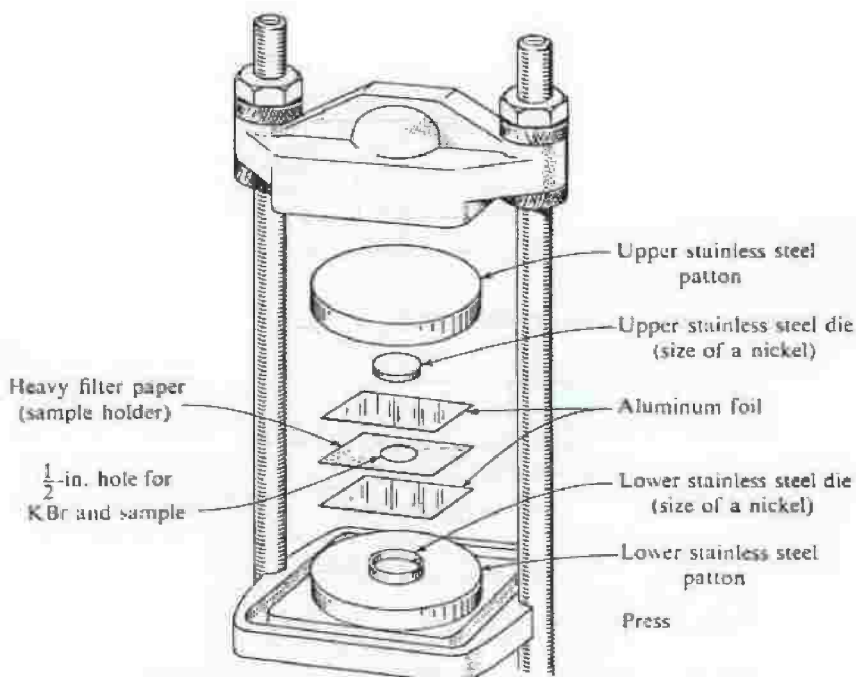


Fig. 4.3 Filter paper "sandwich" technique for forming potassium bromide pellets.
(Courtesy of Sadtler Research Laboratories, Inc.)

وعدم الأفضلية أيضا لهذه الطريقة هي أن بروميد البوتاسيوم شديد التميؤ ومن الصعب التحضير لأقراص خالية من الأبخرة أو الرطوبة الملوثة هذه المعالجة الوصفية في التحاليل لطيف OH أو N-H تعتبر صعبة التحليل في جو من الرطوبة .

Special pelleting methods طرق أقراص خاصة

بالإضافة لوسيلة بروميد البوتاسيوم كمادة صلبة كقالب حامل، يمكن خلط التلفون مع العينة الدقيقة (المسحوقة) هذا النوع من الأقراص يعطي طيف جيد وله أفضلية على بروميد البوتاسيوم ولا يحتمل لوجود امتصاص أبخرة من الجو، وفي نفس الطريق يمكن أخذ رغو عديد الاستايرين الأقل كثافة كحامل أيضا لأغراض الطيف، حيث تشكل الرغو لحجم القرص المتكون، وأيضا مسحوق الايثيلين، والذي يستخدم كفيلم في التحاليل الطيفية.

الانصهار والفيلم

Melt, and films

لو أن العينة المستخدمة المراد فحصها صلبة، منخفضة الانصهار، ففي أحوال كثيرة من الممكن تسخين قرصين نقيان من كلوريد الصوديوم في فرن وتحضير العينة المنصهرة بين الألواح، وعملها من الأفضل تسخين الألواح علي وسادة من مادة الاسبستوس لمنعها من التلف ومعظم المواد المنخفضة الانصهار لا تتبلور سريعا بين ألواح الملح ثم بعد ذلك فحصها كمنصهر حقيقي أفضل الأطياف يتم الحصول عليها هو السماح للعينة بالبرودة والتبلور بين الألواح الملحية

المساحيق والمعلقات

Dispersions and powders

لو أمكن الوصول لحجم الجسيمات لمسحوق يمكن اختزاله إلي أقل من 2um ومن الأفضل عادة الوصول إلي طيف مناسب بواسطة اخذ المادة الترابية علي سطح قرص من كلوريد الصوديوم ويمكن للمسحوق أن يعلق في المذيب وذلك بتقنيه المستحلبات علي النحو التالي: تعلق المادة الدقيقة الحجم في المذيب بإضافة وسط عامل مستحلب حوالي 1% وعموما كلا الطريقتين غير شائعتين؟

تقنية الانكسار

Reflectance technique

نظام نموذج معامل الانكسار انظر المخطط في الشكل (4-4)، يعكس السطح الضوء الساقط عليه للعينة منفصلا ذلك عن النفاذية خلال العينة، لكي نحصل لقياسات انعكاسية حقيقية .
فمع العينة في الشكل (4-5) من الممكن أما الحصول علي انكسار أو نفاذه للطيف معتمدا علي العينة. تقريبا (1, 0 بوصة) لسمك العينة العضوية .

وعموما غير منفذه وتعطي طيف معامل انكسار حقيقي وعلي كل فيلم رفيع جدا علي السطح العاكس يحدث نفاذه للطيف شكل (4-6)

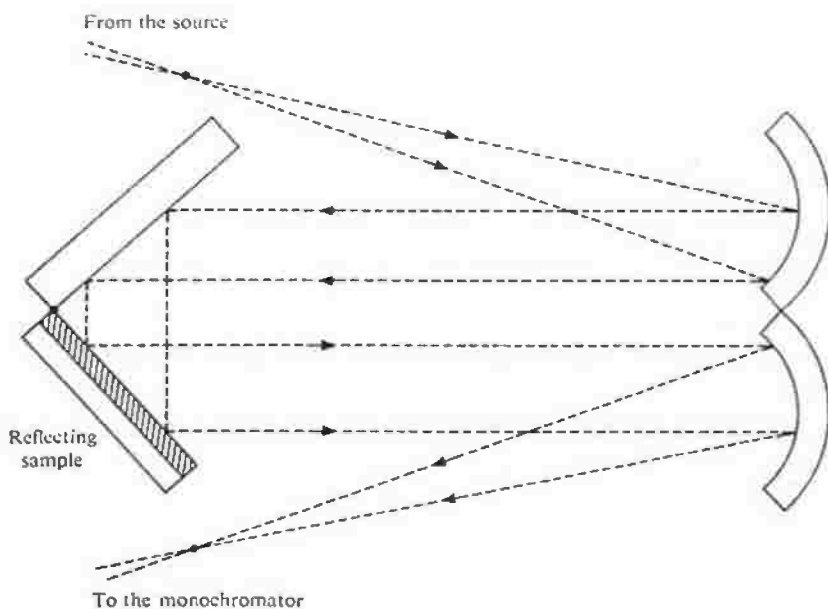


Fig. 4.4 Typical system employed in obtaining infrared reflectance data. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)

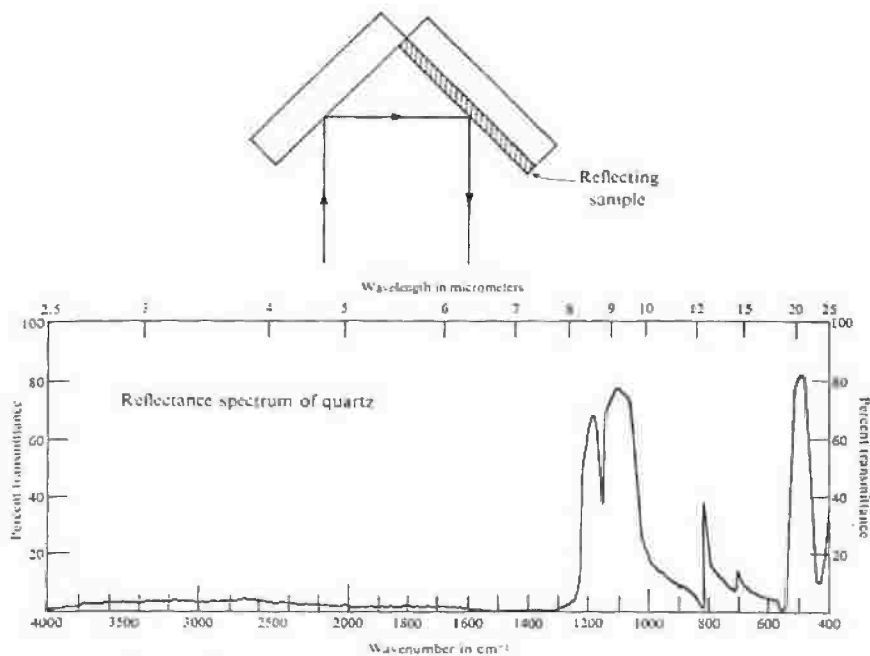


Fig. 4.5 Optical path of the radiant beam in a reflectance unit to produce a reflectance spectrum from the surface of a sample. Note that the spectrum shown is the inverse of the normal transmission curve. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)

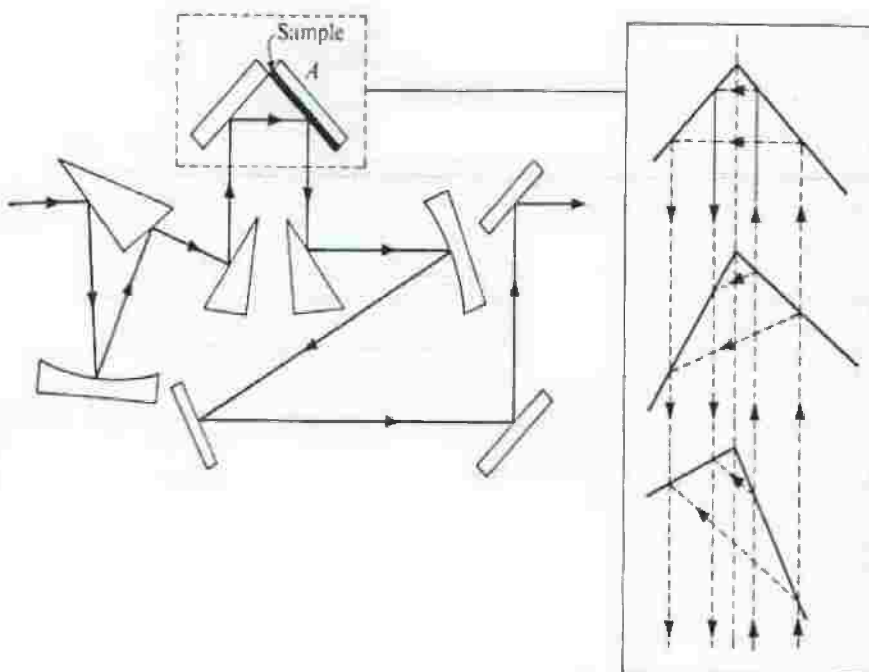


Fig. 4.7 Schematic diagram of a variable-angle reflectance unit. As the reflecting surface is rotated, it can be seen that the incoming and outgoing beams are always parallel to each other and are separated by the same distance no matter what incident angle is chosen. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)

انعكاس لأشعة الطيف بواسطة سلسلة من المرايا، مرآتين عموديتين الزوايا ثم يعكس إلى قطاع أحادي الضوء أو اللون monochromatic، بحيث تعليقه تلك المرايا يمكن أن تلف خلال أي زاوية ما بين 15, 80 درجة بدون تأثر طريق الشعاع الخارج انظر الشكل (4-7) والعمل الكلي للوحدة بسيط، توضع العينة في الماسك (المرآة استبدال A)، يختار معامل الانكسار، يتم عمل ماسح الطيف شكل (4-8) يظهر طبقتين للعينة الأساسي البراقة المجوفة، تؤخذ احدهما عند 45 درجة والشفافية عند 60 درجة. في هذه المنحنيات لاحظ أن زاوية الطيف ما هي إلا معكوس طيف النفاذية المعتاد وان الزاوية عند الطيف المسجل يتغير بوضوح لمعامل كثافة حزم الانكسار.

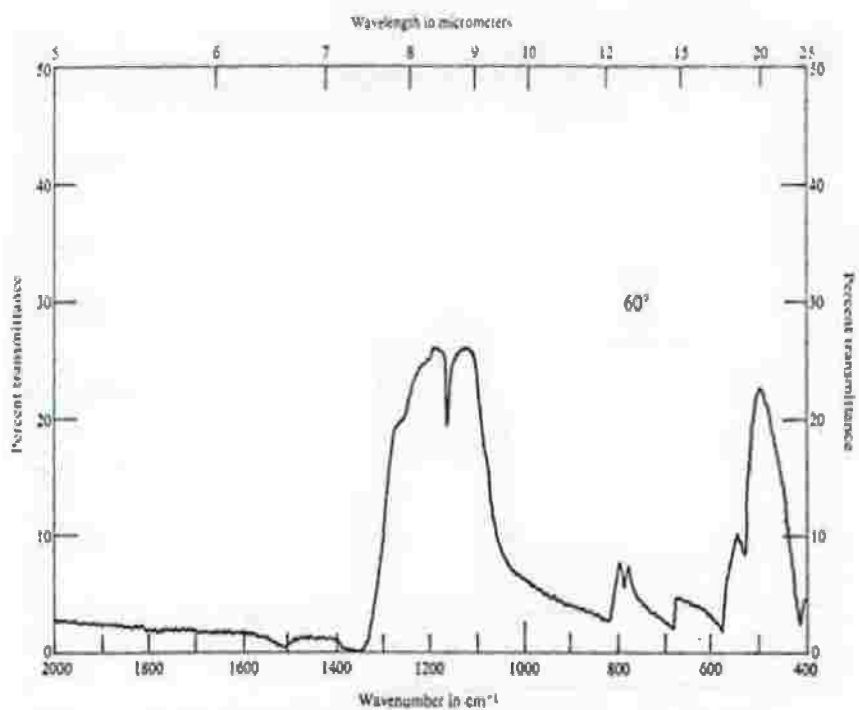
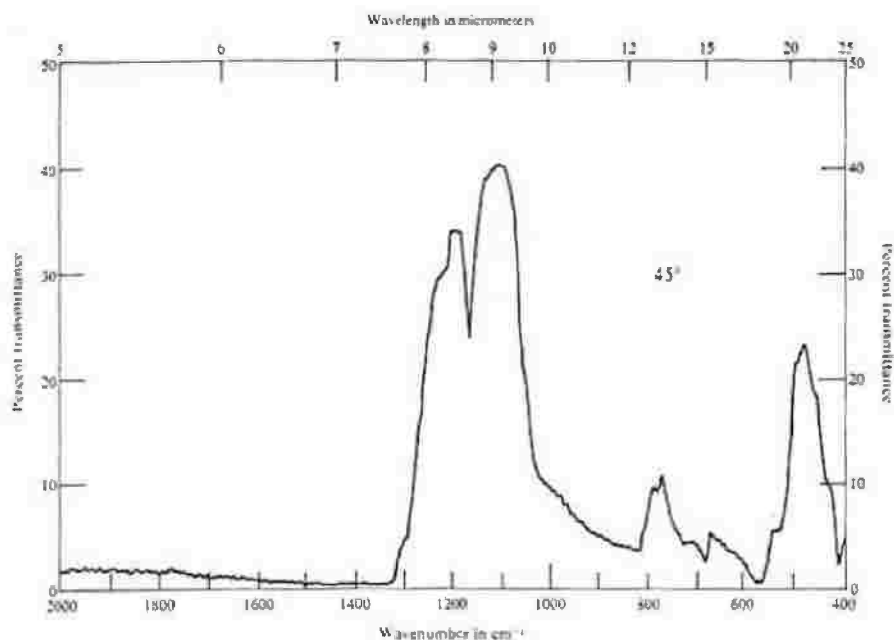


Fig. 4.8 Two reflectance spectra of a geode sample showing typical spectral variations as a function of the angle of reflectance. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)

إجمالي الانكسارات المرققة A Heunted total reflectance

الطريقة المستخدمة لفحص العينة بواسطة تقنيه الانعكاس المرقق والتي تعتبر أكثر حساسية عن تقنيه الانكسار المذكورة في الجزء السالف، وهو الآن أصبح متاحا لفحص العينات التقليدية. ويمكن أن نري عندما تمر أشعة الضوء إلى المنشور، قيم انعكاسية مرة أخرى من الناحية الاخرى الخلفية حيث يتم هروب جزء من الطاقة المنعكس الإجمالي ثم بعد ذلك يعاد إلى المنشور كما في الشكل (4-9) وتوضع العينة في منطقة قريبة جدا من السطح العاكس وبالتالي فإن الطاقة الهاربة باستمرار من المنشور يمكن أن تمتص اختياريًا وهي بالضبط مماثلة مثل الامتصاص بواسطة العينة في نموذج الطيف النافذ. وطيف الامتصاص في هذا الشكل يأخذ أفضليه هامة بعض الشيء لتلك الاعتبارات وهي أولاً: كثافة الحزمة مكافئة وتكون مغلطة بسيطة (حوالي 5um أو أقل) النفاذ في العينة، ثانياً معتمدة على سمك العينة.

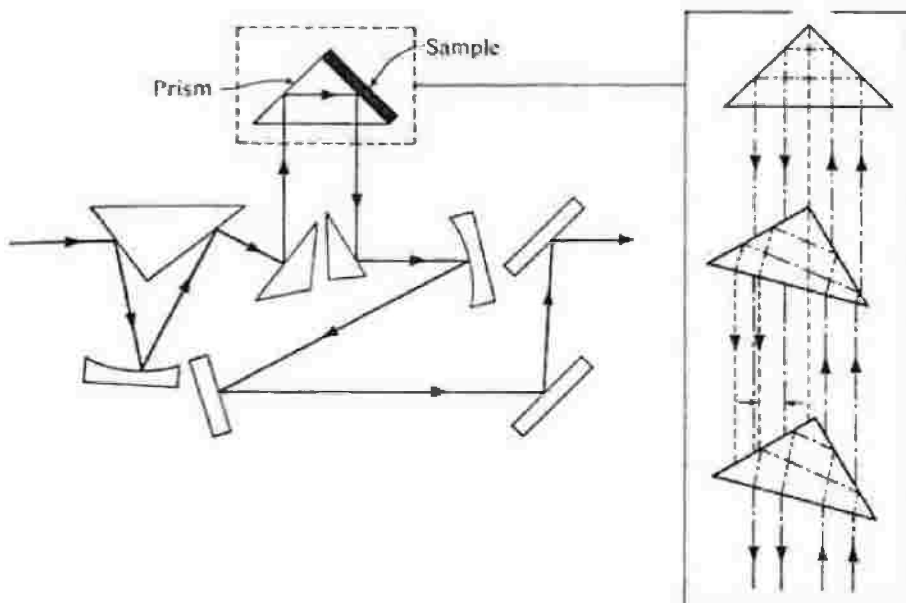


Fig. 4.9 Optical path for a typical attenuated total reflectance unit. Note the similarities between this figure and Fig. 4.7. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)

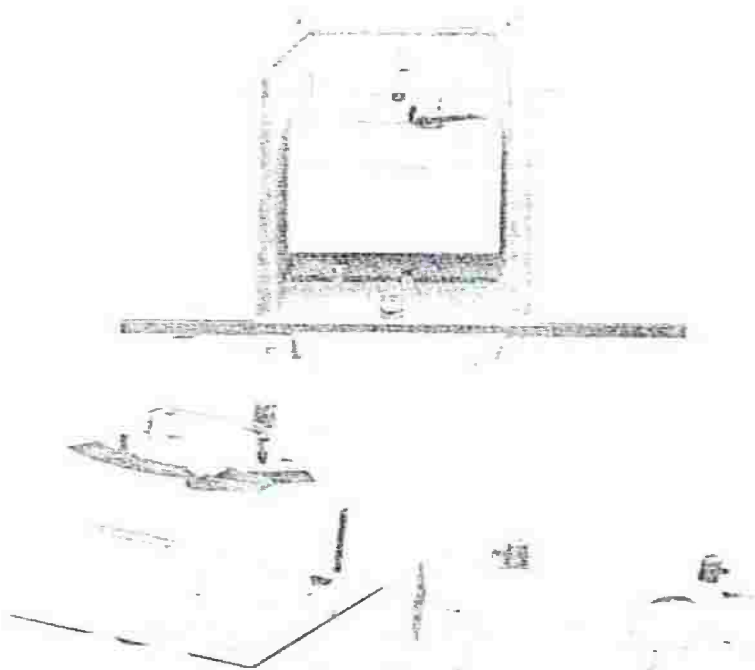


Fig. 4.10 Attenuated total reflectance and variable-angle reflectance unit. (A) ATR unit mounted in the sample compartment of the instrument. (B) The dial for determining and setting the reflectance angle can be seen at the top of the assembly at the left. In the middle is the mirror-sample assembly used for variable-angle reflectance studies. At the right is the prism-sample assembly for ATR studies. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)

ملاحظات طفيفة يمكن حصولها وهو أن هذه التقنية محددة بإحكام ودقيقة الطريق لمسافة الخلية (اقل). وتستخدم هذه التقنية في فحص العينة الصلبة تحت الحمراء ولكن ليست بالضرورة مقيده أو محصورة، نموذج لأنظمة عديدة يمكن أن تستخدم للحصول على طيف إجمالي انكسارات مرفقة مثل النظام للشكل (4-10)

تعتمد دالة التراكب على معامل الانكسار (n) ، θ - زاوية الإشعاع الساقط ومعامل الامتصاص k ومعامل الامتصاص للامتصاصية يمكن تقديمه من العلاقة:

$$\alpha = \frac{4\pi nk}{\lambda}$$

حالياً: يطبق هذا النظام (ATR) جزئياً.

توجد عدة حدود خطرة لوصف عديد العينة مثل عديد الجزيئات العضوية بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء. كما تحول الحالة الفيزيائية للمادة العضوية العديدة الجزيئية عملية التحضير المناسبة، كما وصف سابقا الأفلام المطروحة، الانصهار، التشكيل، التسخين، طريقة التكوير تعتبر مستحيلة في مثل تلك الظروف، حيث أن مثل تلك المواد لا تتصهر مثلاً، عديمة الطرق، لا تطحن. ولمثل تلك العينات يتم فحصها بطريقة التحليل الحراري للمنتج.

فعندما تسخن المادة في الأساس وتحطم يتم حدوث عدة خصائص للنواتج وبنسب محددة، ولو تم جمع هذا الناتج وعين بواسطة الأشعة تحت الحمراء بشرط التحكم بدقة في إجراء التحليل الحراري حيث من المعلوم فبعد عملية التحطيم يتم تغير في الوضع والكثافة كذلك التركيب لوحدة عديد الجزيئات وهذا سوف يؤدي إلى شبه اختلاف في الطيف للأشعة.

ومن المهم وبالرغم من أننا نستطيع أن نتوقع الحصول على طيف ضعيف بناءً على تعقيدات ناتج المخلوط الحراري، وعدم توضيح طيف ثابت، وبناءً على ناتج الأوزان الجزيئية المختلفة العالية ولكن يجب أن نأخذ في الاعتبار المقارنة بين العديد من المواد الأخرى الثابتة الطيف وهذه الطريقة هي المستخدمة بأفضلية لفحص تلك العينات التي لا يمكن الحصول عليها بواسطة أخرى.

المواد السائلة: السوائل، ومحاليل الأصلاب، السوائل، الغازات ربما تشمل العديد لعدد كبير للعينات الخاضعة للفحص نوعاً ما لطيف تحت الأشعة الحمراء فيكشف عن السوائل النقية بدون الأخذ في الاعتبار لمذبيات وهذا لتجنب تفاعلات امتصاص المذيب ولكي نفحص السائل

الحر لتفاعلات الجزىء الداخلية (البينية) فيكون المحلول للينة المأخوذ مذيى لا قطبى للمواد الهيدروكسيلية وعديدة الجزيئات الوظيفية وبالنسبة للسوائل النقية حيث يؤخذ فيلم رفيع بين ألواح من كلوريد الصوديوم كما هو متبع فى تقنية التدفئة (mull). ومن المناسب للحصول على طيف جيد لتلك المجاميع فى العديد من الحالات يعاد فحص الطيف على نفس العينة مرة أخرى، سواء مرة بالتخفيف للينة أو بالتركيز حتى الحصول على شكل مناسب ثم يقارن كل شكل مستقل عن الآخر وأيهما يكون الأنسب فى إجراء الفحص.

Solution spectra

طيف المحاليل

فى طيف المحاليل المخففة فى وجود المذيبات اللا قطبية تزال معظم التفاعلات الداخلية الجزيئية. ومهما يكن فى بعض التفاعلات الداخلية ربما تكون موجودة، كما فى الرباط الايدروجيني أو فى الأحماض الكربوكسيلية، حيث يتضاعف شكل الجزىء الناتج عن الرابطة الايدروجينية، وعليه لابد من إزالة مثل تلك العقبات. فى حالة المواد التي لا تذوب فى المذيبات اللا قطبية، من الأفضل إيجاد مذيبات قطبية، وفى بعض الأحيان تؤخذ عدة عينات (مذيبات) مختلطة بنسب مختلفة لإجراء الفحص تمثل لتلك العينات الطيفية.

ويوجد جدول (1-4) يبين تلخيص لمعظم المذيبات المختلفة .

وتوضح الأشكال (13، 12، 11، 4) طيف الكلورفورم ورباعي كلوريد الكربون وثاني كبريتيد الكربون، شكل (11، 4) ويعتبر أفضل المذيبات بينما الكلورفورم التجارى على نسبة شوائب (اثنانول مثلاً) وعليه يجب إزالة الشوائب. وتتم بإجراء إمرار المذيب على الومينا نشطة (وجود عموماً الاثنانول مثبت للمذيب) والكلورفورم النقي يتم تخزينه بعد ذلك لمدة أسبوع قبل الكشف عن الفوسجين كمادة شائبة .

فعند اخذ هذا المذيب للكشف عن امتصاص مجموعة الكربونيل ومجموعة الهيدروكسيل فإننا نتذكر أن الكلوروفورم مذيب قطبي نسبيا .

وبالتالي ربما يؤدي إلي تجميع بعض المذيبات الأخرى القطبية وبالتالي ربما يؤدي في بعض الأحيان لبعض الإزاحات النسبية الحزميه لترددات منخفضة كما هو موجود في مذيب CS_2 .

وأما رابع كلوريد الكربون شكل (4-12) يلاحظ طيف جيد في المدى من $4000cm^{-1}$ وحتى $1600cm^{-1}$ - وعلى العموم المجموعة القطبية الدالة مثل مجموعة الكربونيل تكتسب ترددات عالية في الامتصاص في هذا المذيب.

و شكل (4-13) يبين ثاني كبريتيد الكربون ويؤخذ في المنطقة الأدنى ترددا. إذا المعلومات عموما ليست في المتناول من المذيبات الهالوجينية مثل $(CHCl_3, CCl_4)$ ونستطيع الحصول عليها من محاليل كبريتيد الكربون، وعموما هذا المذيب سام جدا ، مادة حارقة. وبالتالي يجب التحفظ عليه عند عملية التعامل والعمل به.

Table 4.1. Common Solvent Absorptions

The listed regions indicate those regions of the spectrum where solvent absorptions are significantly strong, preventing the examination of other absorptions occurring in the same region. Only those solvents of general interest and common usage are recorded here. This table is divided into three sections for convenient examination: 4000- to 2000-cm⁻¹ region (2.5 to 5μm); 2000- to 1000-cm⁻¹ region (5 to 10μm); 1000- to 650-cm⁻¹ region (10 to 15.4μm). The choice of these regions will be clear after the reader becomes familiar with the characteristic bands absorbing in each of the regions (Chap. 5).

Solvent	Cell Thickness (mm)	Regions of Absorption	
		Frequency (cm ⁻¹)	Wavelength (μm)
4000- to 2000-cm ⁻¹ region			
Acetone	0.1	3100-2900	3.23-3.45
Acetonitrile	0.1	3700-3500	2.70-2.86
		2350-2250	4.25-4.44
Benzene	0.1	3100-3000	3.23-3.33
Bromoform	1.0	3100-2900	3.23-3.45
	0.2	3100-3000	3.23-3.33
Carbon disulfide	1.0	2340-2100	4.27-4.76
	0.1	2200-2140	4.54-4.67
Carbon tetrachloride	1.0-0.1	none	none
Chloroform	1.0	3090-2980	3.24-3.35
		2440-2380	4.10-4.20
	0.1	3020-3000	3.31-3.33
Cyclohexane	0.1	3000-2850	3.33-3.51
Diethyl ether	0.1	3000-2650	3.33-3.77
Dimethyl formamide	0.1	3000-2700	3.33-3.70
Dioxane	0.1	3700-2600	2.70-3.85
Isopropyl alcohol	0.1	3600-3200	2.78-3.12
Methanol	0.1	4000-2800	2.50-3.57
Methyl acetate	0.1	3000-2800	3.33-3.57
Methyl cyclopentane	0.1	3000-2800	3.33-3.57
Nitromethane	0.1	3100-2800	3.23-3.57
Pyridine	0.1	3500-3000	2.86-3.33
Tetrachloroethylene	1.0-0.1	none	none
Tetrahydrofuran	0.2	3050-2630	3.28-3.80
Water	0.01	3650-2930	2.74-3.41
2000- to 1000-cm ⁻¹ region			
Acetone	0.1	1800-1170	5.55-8.55
		1100-1080	9.09-9.26
Acetonitrile	0.1	1500-1350	6.66-7.41
		1060-1030	9.43-9.71
Benzene	0.1	1820-1800	5.49-5.55
		1490-1450	6.71-6.89
		1050-1020	9.52-9.80
Bromoform	1.0	1350-1280	7.41-7.81
		1220-1070	8.20-9.35
	0.2	1190-1000	8.40-10.00
Carbon disulfide	1.0	1640-1385	6.10-7.22
	0.1	1595-1460	6.27-6.85

Table 4.1 - Cont.

Solvent	Cell Thickness (mm)	Regions of Absorption	
		Frequency (cm^{-1})	Wavelength (μm)
Carbon tetrachloride	1.0	1610-1500	6.21-6.63
		1270-1200	7.87-8.33
		1020-1000	9.80-10.00
Chloroform	0.1	none	none
	1.0	1555-1410	6.43-7.09
		1290-1155	7.75-8.66
Cyclohexane	0.1	1240-1200	8.06-8.33
	0.1	1480-1430	6.75-6.99
Diethyl ether	0.1	1500-1010	6.66-9.90
Dimethyl formamide	0.1	1780-1020	5.62-9.80
Dioxane	0.1	1750-1700	5.71-5.88
		1480-1030	6.75-9.71
Isopropyl alcohol	0.1	1540-1090	6.49-9.17
Methanol		1500-1370	6.66-7.30
		1150-1000	8.69-10.00
	0.1	1800-1700	5.55-5.88
Methyl acetate		1480-1360	6.75-7.35
		1300-1200	7.69-8.33
		1080-1000	9.26-10.00
Methyl cyclopentane	0.1	1480-1440	6.75-6.94
		1390-1350	7.19-7.41
	0.1	1770-1070	5.65-9.35
Nitromethane	0.1	1620-1420	6.17-7.04
Pyridine		1230-1000	8.13-10.00
		1370-1340	7.30-7.46
		1180-1090	8.47-9.17
Tetrachloroethylene		1015-1000	9.85-10.00
	1.0	1500-1425	6.66-7.02
		1375-1000	7.27-10.00
Tetrahydrofuran	0.2	1750-1580	5.71-6.33
Water	0.01		
1000- to 650- cm^{-1} region			
Acetone	0.1	910-830	10.99-12.05
Acetonitrile	0.1	930-910	10.75-10.99
Benzene	0.1	680-650	14.70-15.38
Bromoform	1.0	880-860	11.36-11.63
		760-650	13.16-15.38
	0.2	710-650	14.08-15.38
Carbon disulfide	1.0	875-845	11.43-11.83
	0.1	none	none
	1.0	1000-960	10.00-10.42
Carbon tetrachloride		860-650	11.63-15.38
	0.1	820-720	12.19-13.89
	1.0	940-910	10.64-10.99
Chloroform		860-650	11.63-15.38
	0.1	805-650	12.42-15.38

Table 4.1 – Cont.

Solvent	Cell Thickness (mm)	Regions of Absorption	
		Frequency (cm^{-1})	Wavelength (μm)
Cyclohexane	0.1	910–850	10.99–11.76
Diethyl ether	0.1	850–830	11.76–12.05
Dimethyl formamide	0.1	870–860	11.49–11.63
		680–650	14.70–15.38
Dioxane	0.1	910–830	10.99–12.05
Isopropyl alcohol	0.1	990–960	10.10–10.42
		830–650	12.05–15.38
Methanol	0.1	1000–970	10.00–10.31
		700–650	14.29–15.38
Methyl acetate	0.1	1000–960	10.00–10.42
		840–650	11.90–15.38
Methyl cyclopentane	0.1	980–960	10.20–10.42
Nitromethane	0.1	925–910	10.81–10.99
		690–650	14.49–15.38
Pyridine	0.1	1000–980	10.00–10.20
		780–650	12.82–15.38
Tetrachloroethylene	1.0	1000–650	10.00–15.38
	0.1	935–875	10.69–11.43
		820–745	12.19–13.42
Tetrahydrofuran	0.2	1000–810	10.00–12.34
		775–742	12.90–13.48
Water	0.01	930–650	10.75–15.38

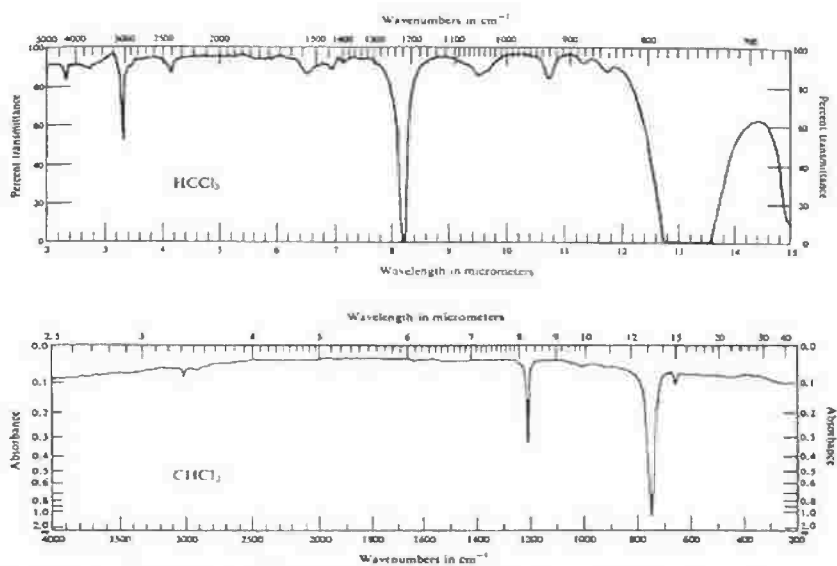


Fig. 4.11 Spectrum of chloroform (as a thin film). (Courtesy of Sadtler Research Laboratories, Inc.)

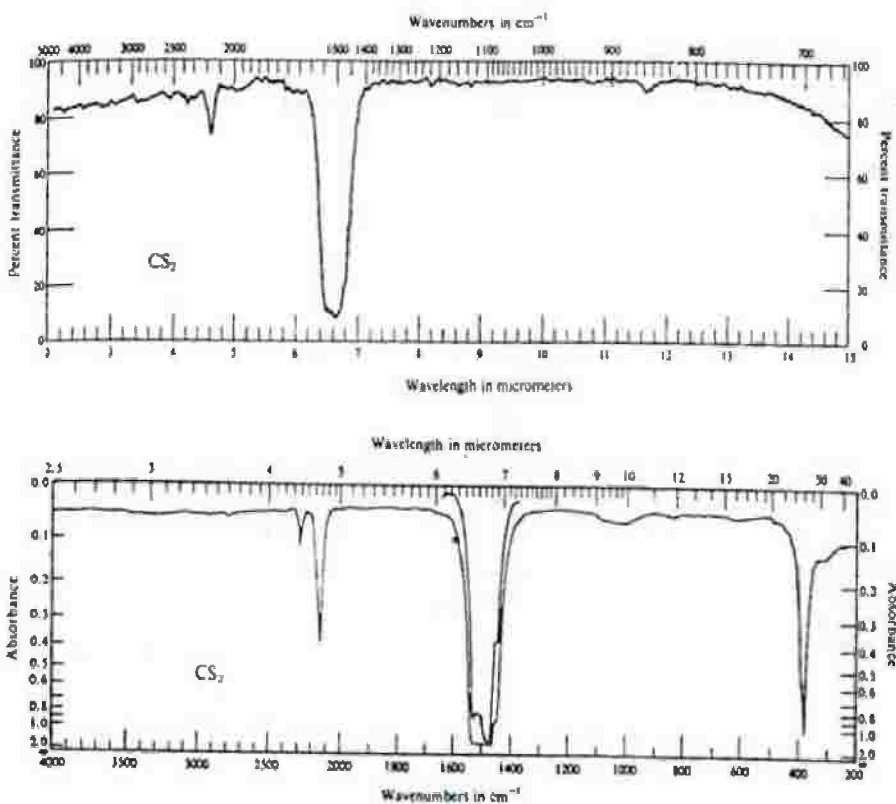


Fig. 4.13 Spectrum of carbon disulfide (as a thin film). (Courtesy of Sadtler Research Laboratories, Inc.)

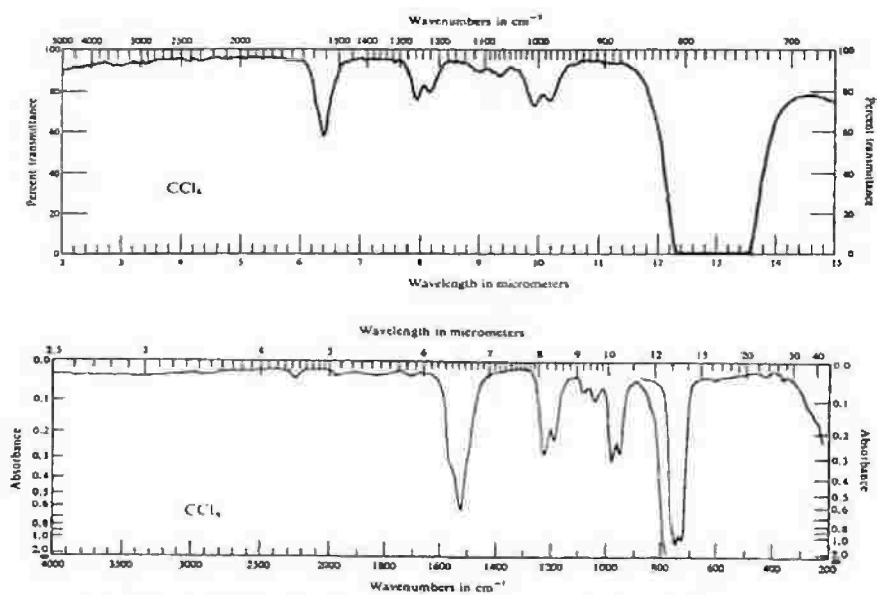


Fig. 4.12 Spectrum of carbon tetrachloride (as a thin film). (Courtesy of Sadtler Research Laboratories, Inc.)

تعويض الشعاع المرجعي Reference beam compensation

كما نوقش سابقا: أحد الأفضلية لأجهزة الطيف المزدوجة الشعاع هو إزالة أحزمة الامتصاص الجوي.

وعلى نفس الطريق بعض الأجهزة الثنائية الطيف لها المقدرة أن تزيل أحزمة الامتصاص الناتجة عن المذيب.

مثال: الأحزمة الموجودة في رابع كلوريد الكربون شكل (11-4) الأحزمة الامتصاصية عند 1010, 1070, 1117, 1220, 1563 وأخيرا 980Cm^{-1} .

يمكن إزالتها وذلك بوضع خلية في طريق الشعاع لجهات الطيف تحتوي على رابع كلوريد الكربون .

وأما الامتصاص عند الحزم 813, 735Cm^{-1} لا يمكن إزالتها ولو تم فحص طيفي عند تلك الترددات لا يحدث امتصاص عندها ولا يلاحظ والسبب يعود إلى تقنيه أداء الجهاز وحركة القلم للجهاز غير نشطة .

الخلايا السائلة، الأنواع والتركيب

liquid cells, construction and types

مثل هذا النوع من الخلايا في المتناول تجاريا ولأنواع مختلفة في الشكل والنوع والطول، وعموما يوجد نوعان يمكن استخدامها وهما الخلايا المانعة للتسرب أو المتحركة (الحرّة) .

أولاً: الخلايا المانعة للتسرب (الملحومة) بسدادة محكمة **Sealed cells**

هذا النوع من الخلايا المحكمة الطول والتي تتراوح ما بين 0.001 وحتى 4mm وهذه الأنواع متاحة.

ومثل تلك الأنواع المحكمة الفراغ بملغم رصاص فاصل تتطلب محافظة عالية القدرة .

ولهذا عندما يفسد ملح الشباك أو تتعري أو تنتهي مدة صلاحيتها في الأجهزة العملية تستخدم الخلية "الملحومة" متى يعين طيف المحلول .

وفي هذه الحالة يستخدم زوج من الخلايا للسائل الخاضع والثانية التي تحتوي علي المحلول المرجعي لجهاز الطيف.

شكل (4-14) والذي يبين أجزاء المكونات للخلايا المحكمة السداد .

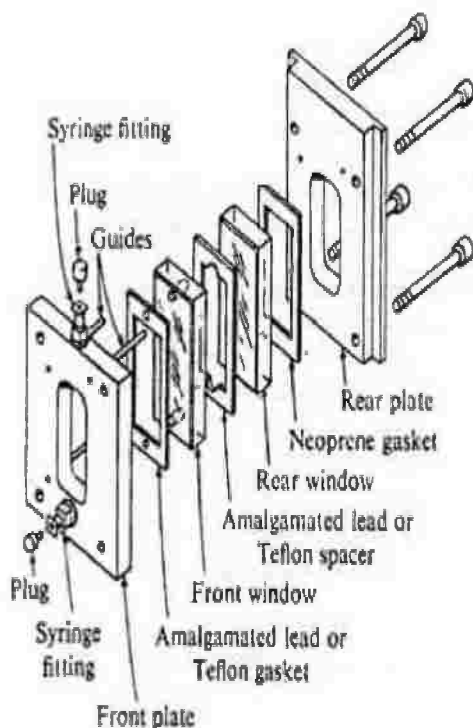
والأنواع المختلفة من الخلايا المستخدمة في أجهزة الطيف هي:

- 1- خلايا متحركة Demountable cells
- 2- خلايا متغيره المسافة variablele path cells شكل (4-15)
- 3- خلايا مكبره وفوق الميكرو micro and ultra micro cells شكل (4-16)
- 4- الخلايا المجوفة cavity cells شكل (4-17)

خلايا السائل: العناية وطريقة المعالجة

liquid cells& handling and care

في بعض الأحيان تترسب المواد من المحلول، أو في حالة المذابات العالية الغليان حدوث ترسيبات علي شباك الخلية ناتج عن تبخير المذيب، وبالتالي يجب المحافظة عليها النظافة بعناية فائقة للخلية، ويمكن بعض الشئ يلاحظ أن عملية النظافة ليست بالقدر الكافي أو تزال كاملا. الرطوبة من المذيبات العامة المستخدمة في التحليل تحت الأشعة الحمراء. ولذا عادة الخلايا تظهر بعض التشويشات بعد عدة عينات وضعت في الخلية لإجراء المسح.



Step 1

Step 2

Step 3

Step 4

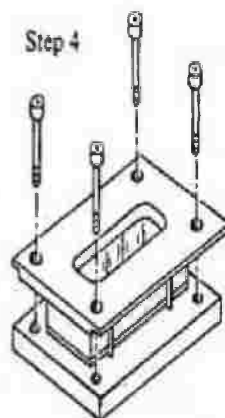
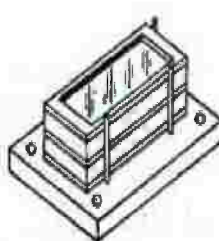
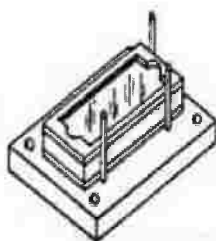
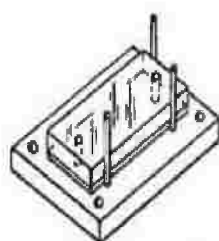


Fig. 4.14 Component parts and assembly of a typical sealed cell unit. Step 1: With the front plate inverted, place the gasket and the front window in position. Step 2: Select a spacer of proper thickness and place it on the front window (be sure the filling holes are not obstructed). Step 3: Install the rear window and the gasket as shown. Step 4: Install the rear plate and press it into position. Complete the cell assembly by tightening the retainer screws firmly and evenly. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)

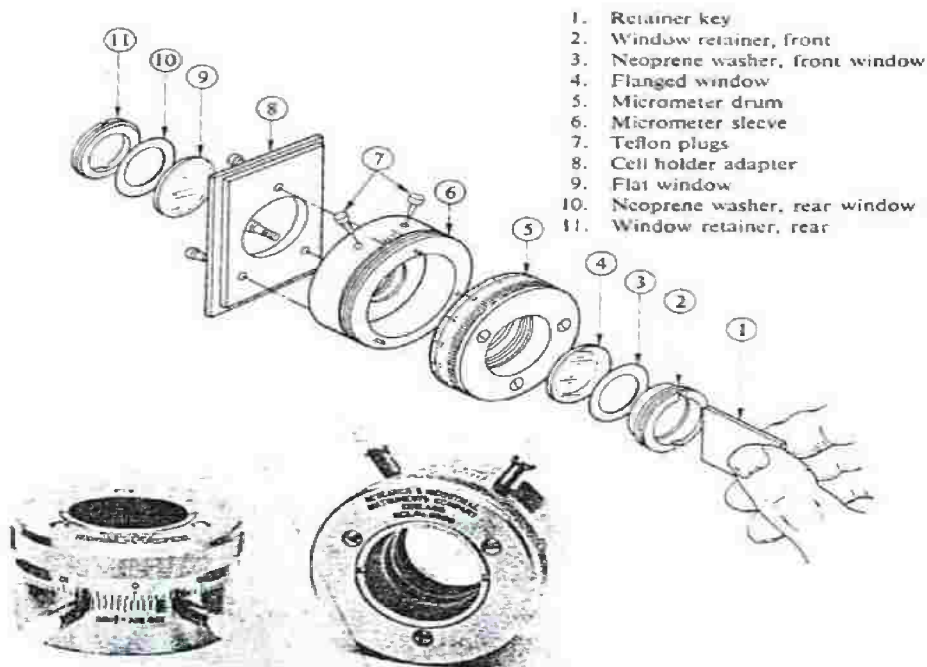


Fig. 4.15 Typical variable path cell. Such units provide a wide range of path lengths in a single cell. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)

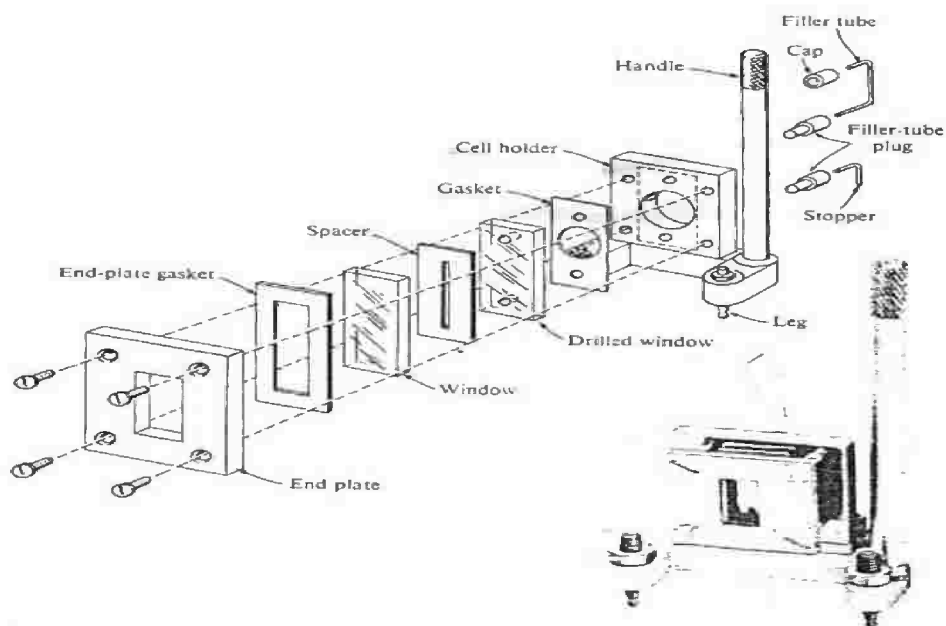


Fig. 4.16 Typical microcell unit for examining small amounts of sample. The liquid cell has a usable area of 1×7 mm, and it is filled by capillary action. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)

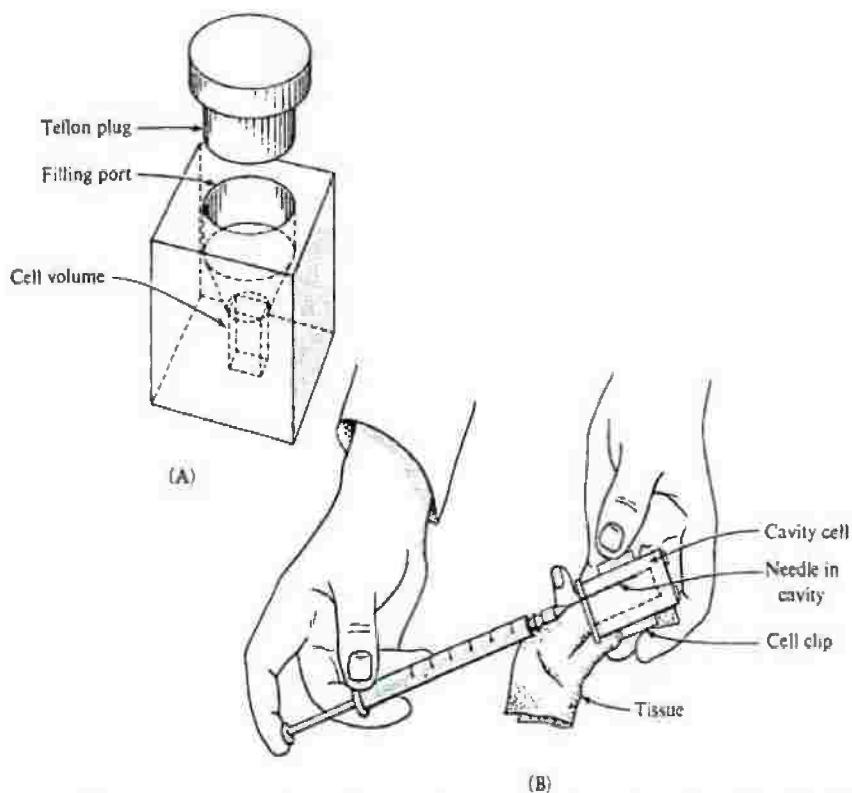


Fig. 4.17 A cavity cell for microsamples. Part (A) shows the cavity cell, and part (B) illustrates the technique for cleaning it.

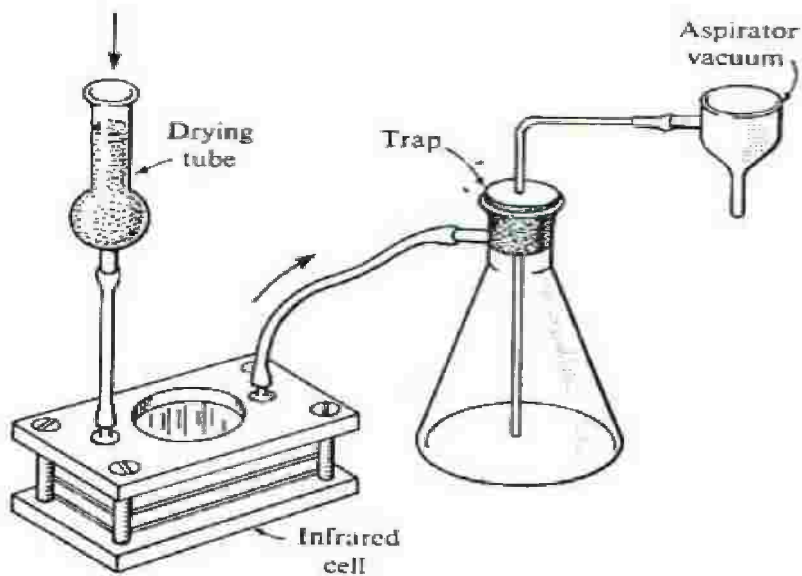


Fig. 4.18 Technique for removing solvent and drying infrared cells.

عمليا: من المفروض بعد كل إجراء عملية قياسية للطيف يجب أن تتم عملية النظافة للخلية، لإزالة المذيبيات بواسطة إجراء تفريغ هوائي باستخدام انظر الشكل (4-18)

خلايا السائل: قياس طول الطريق

باستخدام التداخل الإضافي بسبب التغير في قائمة الانكسار لشباك كلوريد الصوديوم والفراغ الهوائي بين الشباك والخلية المحكمة السدادة، يمكن لنا تعيين طول الطريق. شكل (4-19) الذي يبين حدود التداخل الإضافي (أو الشراريب) (fringes) لثلاث خلايا سائل فارغة، ويتم الحصول على التداخل الإضافي (الشراريب) بواسطة تسجيل الطيف للخلايا الفارغة مقابل الهواء، وسمك الخلية له علاقة بعدد الشراريب (الأهداب) - التداخل الإضافي المعينة بين أي طولين موجيين بالعلاقة الآتية:

$$b = \frac{n}{2} \left(\frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \right) \quad 4-1$$

b - سمك الخلية بالميكرومتر n - عدد الأهداب λ_1, λ_2 و λ_1, λ_2 الطول الموجي ومثل تلك العلاقة تستخدم لحساب الأهداب :
وفي جزئية التردد تصبح العلاقة (4-1)

$$b^* = \frac{n^*}{2(v_1 - v_2)} \quad 4-2$$

حيث (b) ، (n) هي نفس الترددات v_1 ، v_2 يبين كلا الهدين المأخوذين والقيم الأكثر دقة لطول طريق الخلية يمكن تعيينها بواسطة عدد القمم والأحواض على التوالي (الحواف والبطون) و برسم العلاقة لتلك الإعداد على المحور الصادي والعدد الموجي على المحور السيني تعطي خط مستقيم بميل قدره $4b$ ، $-b$ بالسنتيمتر.

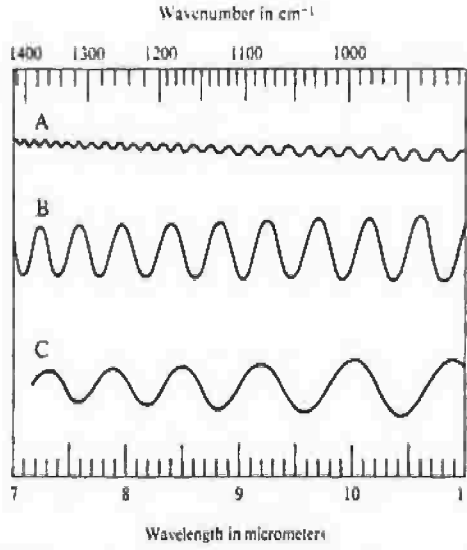


Fig. 4.19 Typical fringe patterns obtained by scanning the spectrum of the empty cell.

نماذج حسابية

احسب طول الطريق بالسنتيمتر من الأهداب من الطيف A شكل (4-19) مستخدماً العلاقة (4-1) اختار الأهداب بين λ_1, λ_2 في الشكل (4-20) يلاحظ أن $n=16$ وبالتالي:

$$b = \frac{16(8.05) \times 10.8}{2(10.8 - 8.05)} = 252.9 \text{ } \mu\text{m}$$

$$= 0.253 \text{ mm}$$

احسب طول الطريق بالمليمتر من الأهداب المبينة في الطيف β في الشكل (4-19) في المعادلة (4-20) اختار الأهداب ما بين ν_2, ν_1 $940\text{cm}^{-1}, 1430\text{cm}^{-1}$ علي التوالي ($n=9$) شكل (4-21) ولذا

$$b = \frac{9 \times 1}{2(1430 - 940)} = 0.0092 \text{ cm}$$

$$= 0.092 \text{ mm}$$

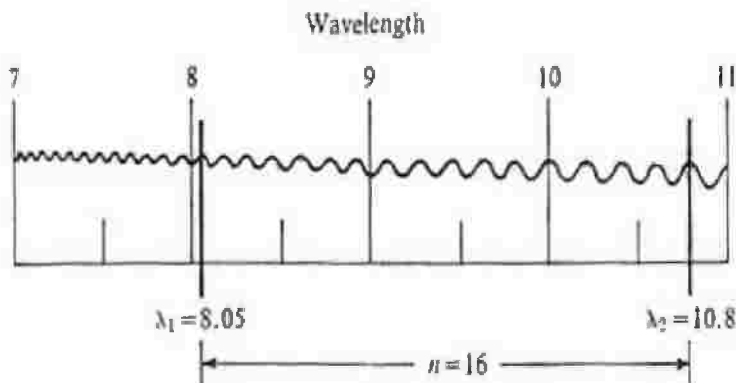


Fig. 4.20 Typical fringes used in the calculation of path length (from Fig. 4.19, spectrum A).

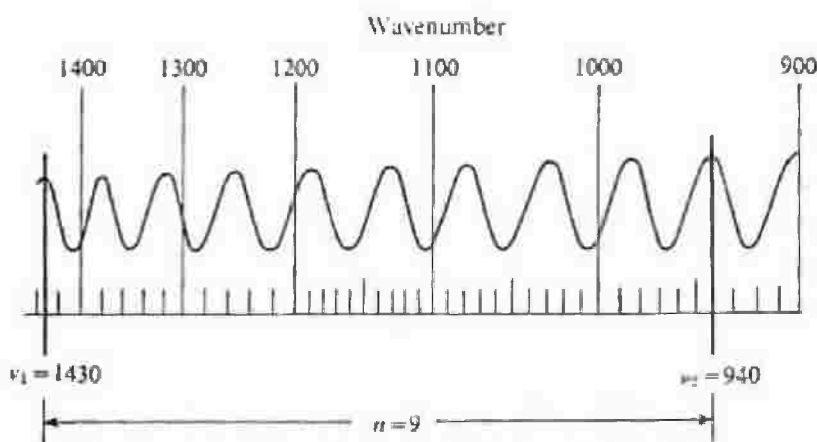


Fig. 4.21 Typical fringes used in the calculation of path length (from Fig. 4.19, spectrum B).

احسب باستخدام بيانات الأهداب الشكل (4-19) - (c) سمك
الخلية بواسطة أعداد القمم والأحواض (الحواف والبطون) ثم ارسم ذلك
مقابل الترددات علي التوالي:

كما هو مبين في شكل (4-22) لرسم القمم والأحواض مقابل
الترددات لها، حيث قيمة الميل $b = 0.0217$ ولهذا فان طول الطريق
مساويا 0.0054 mm

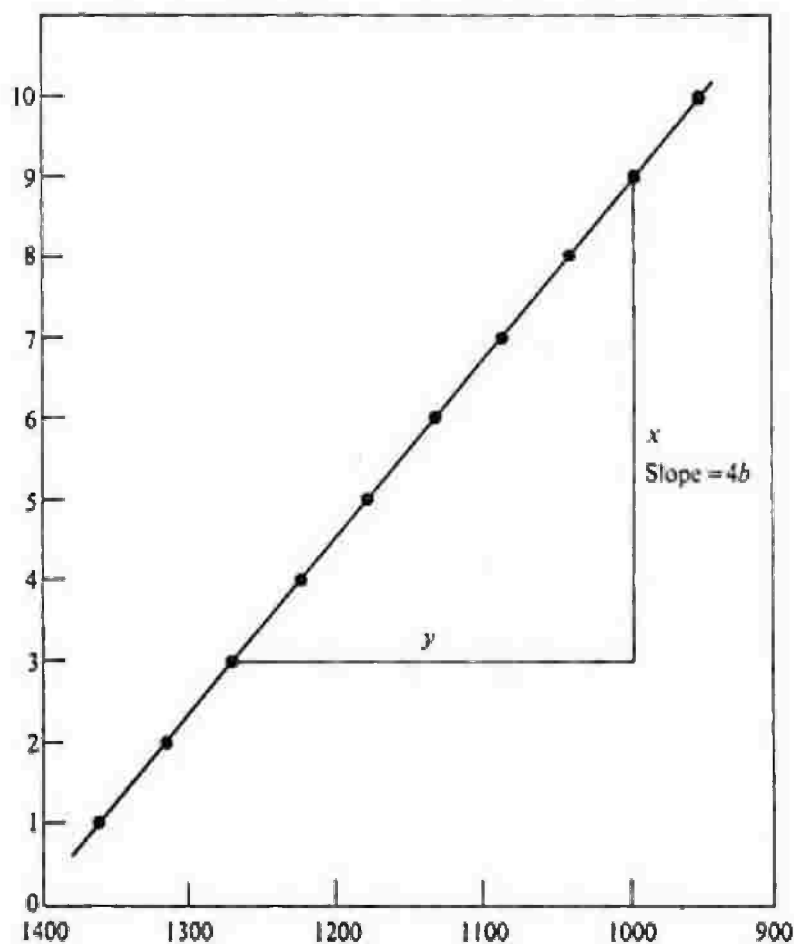
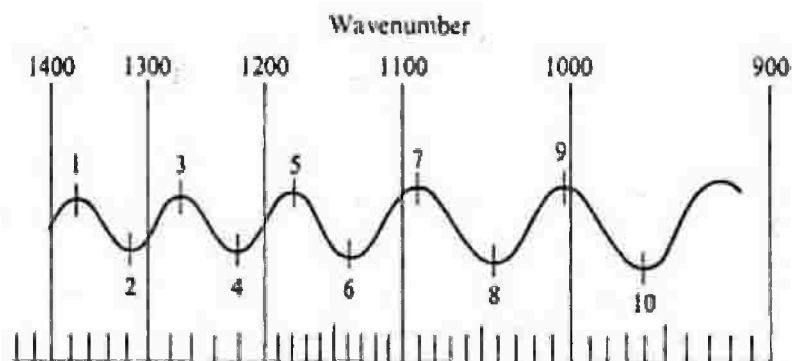


Fig. 4.22 Peak and trough method for determining path length (from Fig. 4.19, spectrum C).

Calibrating cavity cells

تحديد الخلية المجوفة

حيث أن السطح الداخلي للخلية المجوفة ليس لامعا ولا سطح، وبالتالي لا تحدث أهداب متداخلة، ومن هنا طريقة الأهداب لتحديد سمك الخلية لا نستطيع استخدامها والطريقة المناسبة المستخدمة هو عمل لاستخدام مواد معلومة الحزم الامتصاصية وعادة البنزين هو المفضل حيث يمتلك عدد لا بأس به من الحزم الضوئية المختلفة الامتصاص .

مثال: بالنسبة لخلية لها سمك يقع في المدى 0.1 mm وحتى 0.5 mm والحزمة المأخوذة 850Cm-1 الأفضل في الاستخدام وجد التعيين التجريبي لكل 0.1 mm للسمك تعطي امتصاصا 0.22 وحده .

تقريبات أخرى يمكن إضافتها وهو اخذ عينات معلومة التركيز ذات امتصاص معلوم وبقياس وحساب النسبة لتلك المواد مع المواد الأخرى غير المعلومة وهذه العملية تستخدم لإزالة سمك الخلية ووضع اعتبار لتلك الحسابات .

Cleaving

التشقيق

لو أن شبك الهاليد مصنوع من قرص عريض فمن الضروري شق القرص (القضيب) إلى قطع متساوية لسمك مناسب ومن الصعب شق شبك رقيق من قرص عريض، ولهذا يقسم القرص بعناية إلى أجزاء (ذو سمك) قطع صغيرة متعاقبة. مثال قرص 100mm، يشق إلى قسمين 50mm وكل 50mm يقسم إلى أقسام أخرى مناصفة حتى الوصول إلى أجزاء مناسبة أخرى. انظر الطريقة المستخدمة لشق القرص وذلك بواسطة استخدام موس ذو شفرة حادة لامعه أو بسكين انظر الشكل 4.23، كما هو ملاحظ يمرر بالموس حول القرص عدة مرات حتى ينفلق إلى قطعة صغيرة وهكذا.

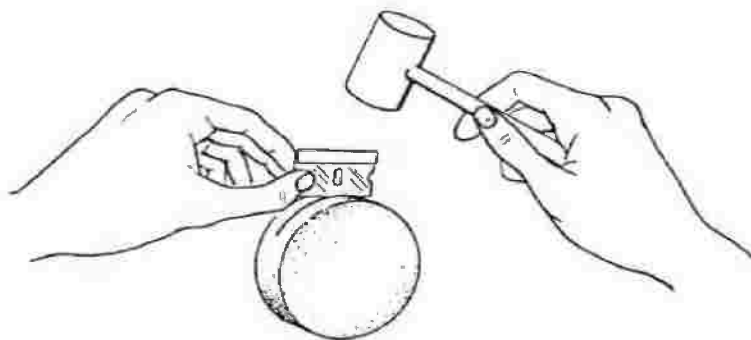


Fig- 4.23 Cleaving a sodium chloride plate.

Grinding

الطحن

تجري عملية الطحن المفضلة بواسطة ورقة خشنة مقاس 200 أو ورقة رمل مبللة أو جافة، وربما يزال الملح المعلق في تجويف سطح الورقة وذلك بواسطة الغسيل البسيط، وبالتالي يمكن إعادة الورقة مرة أخرى للاستخدام وعملية الطحن تتم طولياً وليست في الشكل الدائري، ويمكن استخدام ورقة أخرى أكثر نعومة وعموماً تلك الأوراق ذات نسب معينه وبالمقاس والنعومة تصل إلي مقاس 600 .

Rough polishing

عملية التلميع

تتم عملية التلميع أو التنظيف باستخدام لوح فضه silver sheets لو تمت عملية التلميع لأسطح كلوريد الصوديوم فلا بد من استخدام لوح مبلل من الفضة وتتم عملية التلميع بطريقة لحركة دائرية. ومع بروميد البوتاسيوم، تتم نفس الطريقة ولكن بدون بلل اللوح الفضة، ويمكن أخذ مذيب البروبانول بدلاً من الماء .

Finishing

الصقل

يزاح الملح من لوح الفضة ويلمع، باستخدام أداة ضرب طوليه علي جزء لبيه الملف للصقل وتكرر عدة مرات بالغسيل. وبعد صقل احد الجوانب للوح، تجري العملية علي الناحية الاخرى للسطح (اللوح)

Gaseous samples

العينات الغازية

يختلف طيف تحت الحمراء للحالة الغازية عن الحالة السائلة أو الحالة الصلبة والفرق انظر الشكل (4-24).

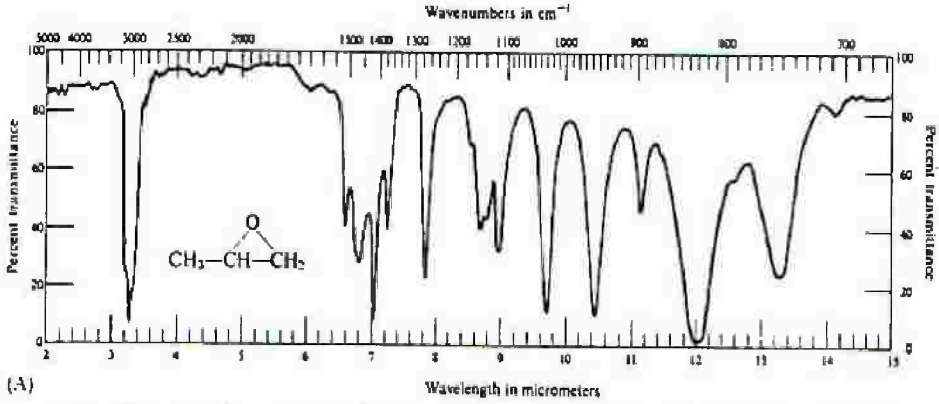


Fig. 4.24 Spectrum obtained from a liquid sample compared with that obtained from a sample in the gaseous state. The spectrum of propylene oxide as a thin liquid film is shown in spectrum A.

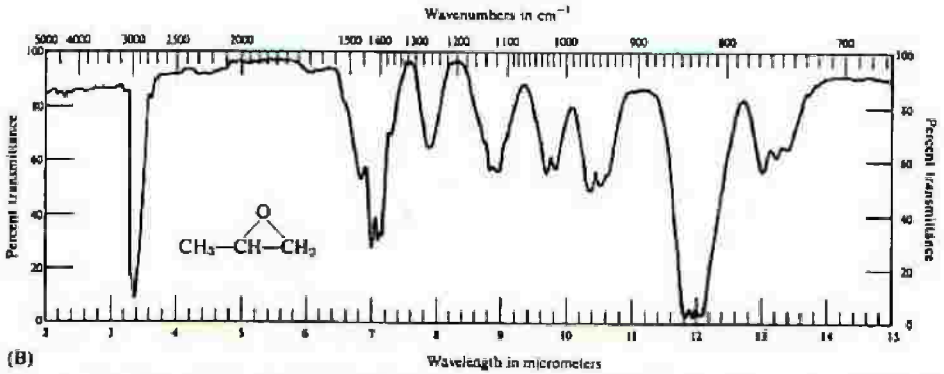


Fig. 4.24—cont. Spectrum obtained from a liquid sample compared with that obtained from a sample in the gaseous state. Spectrum B depicts propylene oxide as a gas.

حيث الشكل (n) - يمثل فيلم سائل أكسيد بروبيلين، بينما طيف (B) - نفس المركب في الحالة البخارية. والفرق إنما يعود إلي أن الجزيئات في الحالة البخارية تتحرك بحرية (تدور)، بينما الحركة في الحالة السائلة صغيرة عن الحالة الأولى كما أن الشكل (4-25) يظهر الحالة لكل من الامونيا والميثان كحالات غازية.

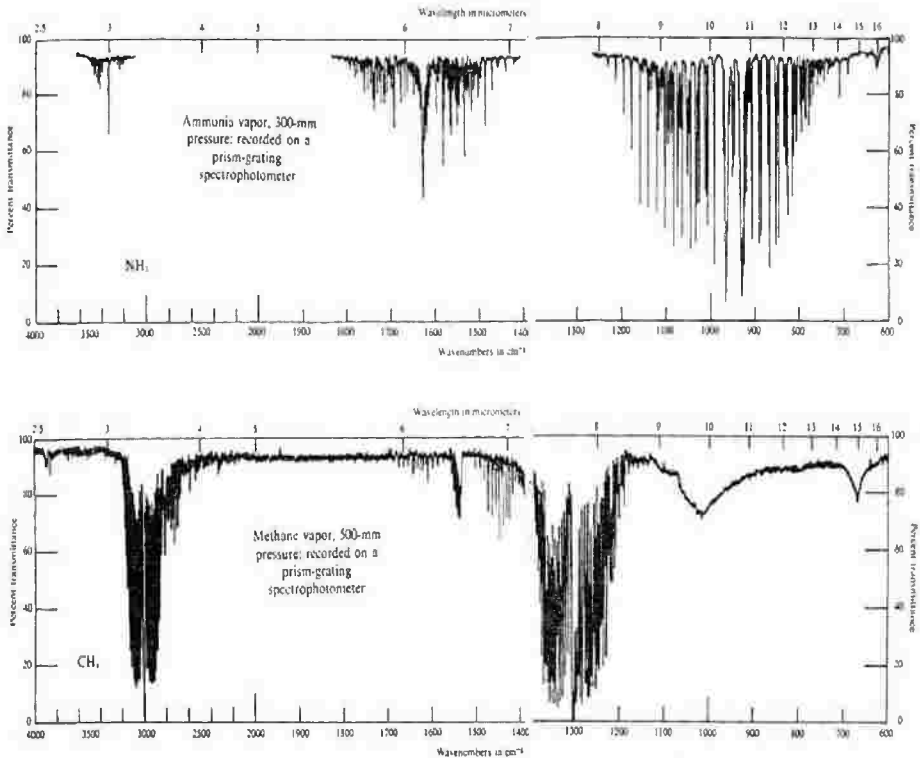


Fig. 4.25 Typical spectra of gaseous samples.

وعموما لا نحتاج معمليا طيف الحالة الغازية إلا انه ربما يحدث لمثل تلك العينة لمركبات ضئيلة جدا في المركبات العضوية.

Gas sampling technique

تقنيات عينه الغاز

تقنيات عديدة خاصة يجب اتخاذها بحذر لوزن كمية من غاز في الظروف العامة ويمكن إجراء مثل التقنيات ببساطة ، وهو أن كمية الغاز المعلومة تؤخذ من المستودع متخذاً محكم الضغط - الحجم (منظّم). تملأ أولاً الخلية بالغاز أولاً وتفرغ ثم تملأ مرة أخرى بالغاز. وفي عديد من الحالات عينه الغاز تؤخذ مباشرة من مستودع الغاز. وعلي العموم لإيجاد طيف عينة عند ضغط منخفض أو مخاليط لغازات من حيث كميات لشوائب غازية يتم تعيينها وفي تلك التقنية تؤخذ خلية ذات طريق - طويل.

الخلايا الغازية أنواعها وتركيبها

Gas cells: construction and type

شكل (4-26) يبين نموذج لهذه الأنواع من الخلايا. في هذا النوع من الخلايا محدودة الطول والأبعاد. والشكل (4-27). خلايا يمكن استخدامها معمليا :

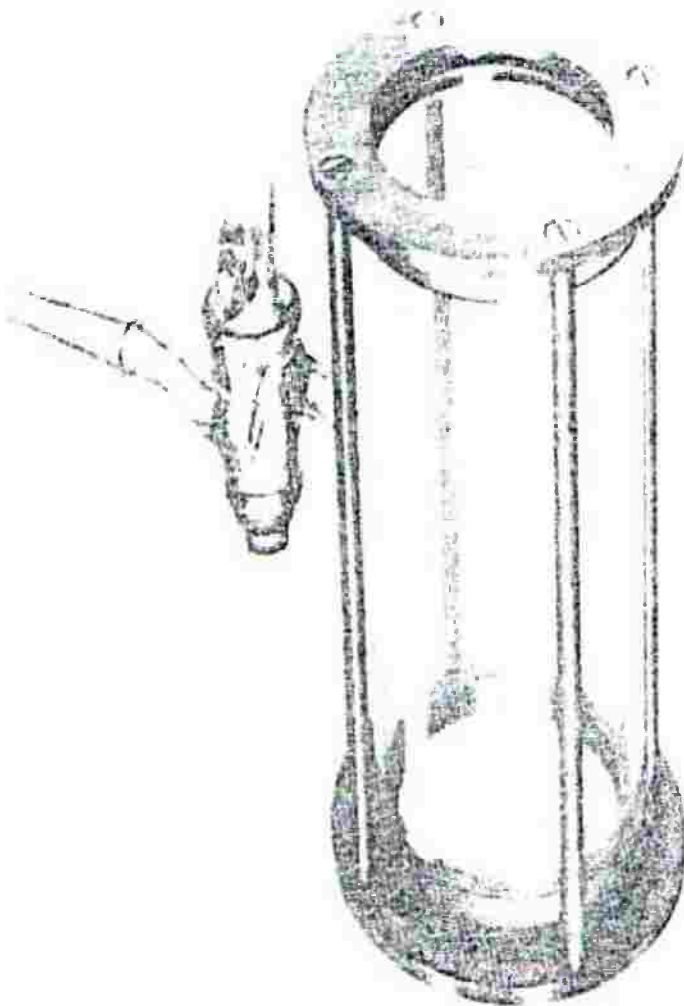
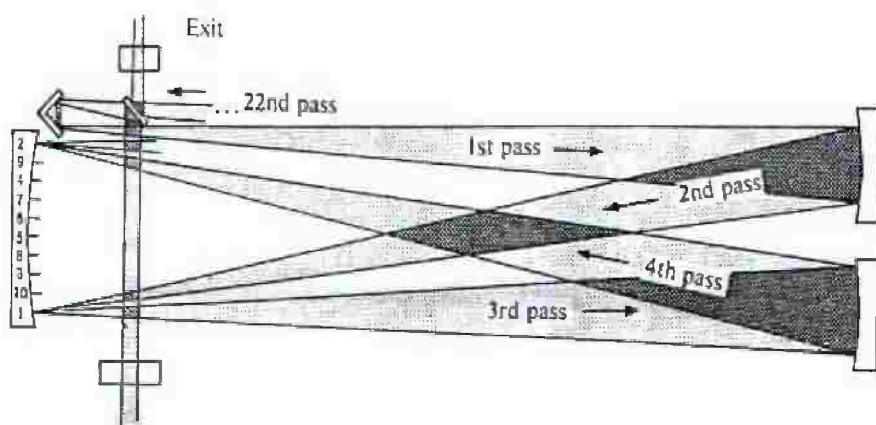
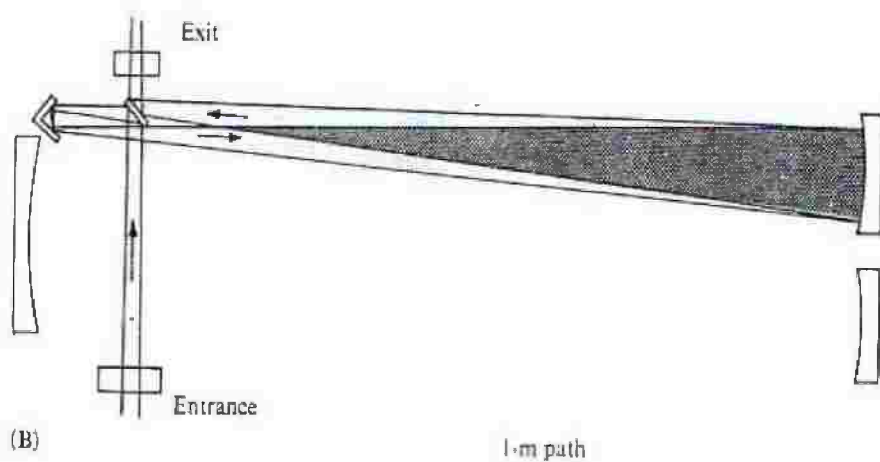
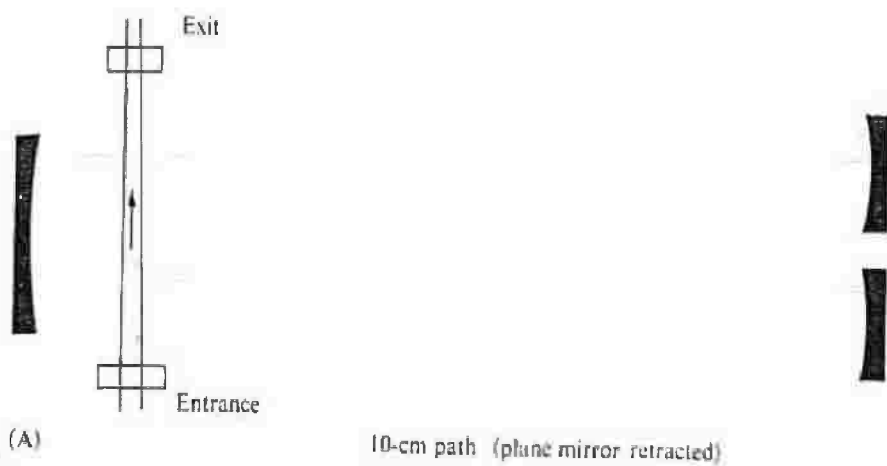


Fig. 4.26 Typical cell for examining gaseous samples. (Courtesy Beckman Instruments, Inc.)



Entrance

(C)10- m path showing first four passes and foci of remaining traversals on single mirror

Fig 4.27 Schematic diagram for a multipass gas cell. Note that the beam is passed either directly through the cell (A) or it is reflected by the mirror system two or more times the length of the cell. Which is perpendicular to the normal traverse of the radiant beam. (Courtesy Bachman Instruments. Inc.)

SUGGESTED READING

- 1- W. J. Potts, JR., Chemical infrared spectroscopy, Vol. I, Techniques. Wiley, New York, 1963.
- 2- R.P. Bauman, Absorption spectroscopy. Wiley, New York, 1962.
- 3- W. BRUGEL. An introduction to infrared spectroscopy, Wiley, New York. 1962.
- 4- A. D. CROSS, introduction to practical infrared spectroscopy, Butters worth, London (1961).
- 5- J. FAHRENFORT, " Attenuated total reflection – A New principle for production of Useful infrared reflection spectra of organic compounds." Spectrochim acta , 17 (1961), 698

