

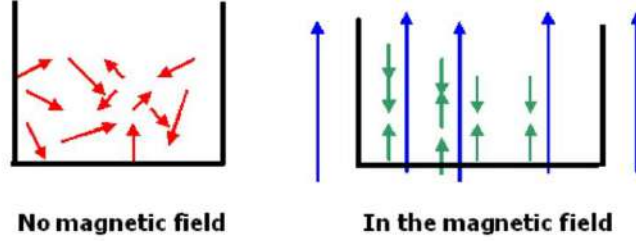


الكيمياء

التحليل الطيفي باستخدام
طيف الرنين النووي المغناطيسي

2024 / 2023 م

م 2



شكل (2-6): اتجاه عزم الأنوية عند وضعها في مجال مغناطيسي

وقيمة العزم المغناطيسي تعبر قيمة ثابتة بالنسبة للنوع الواحد من الأنوية ، وقد وجد أنه عند وضع تلك الأنوية ذات الخواص المغناطيسية في مجال مغناطيسي خارجي شدته 14.000 جاوس على درجة حرارة الغرفة (300 K) يكون 1.000010 نواة في مستوى الطاقة المنخفض ، بينما نجد 1.000000 نواة فقط في مستوى الطاقة العالي وبذلك يكون الفرق في عدد الأنوية في كلا المستويين هو عشر أنوية وهي التي تكون مستنولة عن عملية الأمتصاص للطاقة في الرنين النووي المغناطيسي.

وبزيادة شدة المجال المغناطيسي ، يزداد الفرق في الطاقة بين المستويين ، وبالتالي يؤدي إلى زيادة عدد الأنوية الموجودة في مستوى الطاقة المنخفض بالنسبة لعدد الأنوية الموجودة في مستوى الطاقة المرتفع.

وتختلف أجهزة NMR عن بعضها في شدة المجال المغناطيسي المستخدم ، وبزيادة شدة المجال المغناطيسي نحصل على فصل جيد للامتصاصات الناتجة من الأنوية المختلفة في الجزيئات.

عملية الإسترخاء Relaxation process

عندما يحدث امتصاص لطاقة موجات أشعة الراديو ، تنتقل الأنوية من مستوى الطاقة المنخفض إلى مستوى الطاقة الأعلى ، وينتج عن ذلك إنحراف النظام عن الإنزان الحرارى وإذا لم يتم رجوع الأنوية من المستوى العالى فى الطاقة إلى المستوى المنخفض مرة أخرى فإن عملية الإمتصاص لا يمكن أن تستمر وهذا ما يطلق عليه التشبع saturation ويكون الامتصاص فى هذه الحالة صغير جداً وقد لا يمكن الكشف عنه عمليا ، ولكن الذى يحدث فى الأنظمة الكيميائية أن الطاقة الممتصة عادة ما تفقد بسرعة وبذلك تستمر عملية الأمتصاص ويمكن الكشف عنها ، وعملية فقد الطاقة المكتسبة فى هذه الحالة تسمى عملية الإسترخاء relaxation process أما الوقت الذى يستغرق لفقد هذه الطاقة يسمى relaxation time

وتتم عملية الإسترخاء relaxation process بطريقتين هما:

أولاً: الإسترخاء الطولي Longitudinal or spin-lattice relaxation

يتم الإسترخاء عن طريق فقد الطاقة من النواة إلى بقية الجزيء. وكفاءة هذه الطريقة يعبر عنها بالزمن الذى يستغرق فى عملية نقل الطاقة من النواة وهى فى مستوى الطاقة العالى إلى مستوى الطاقة المنخفض ، وكلما كان هذا الزمن صغير يدل على كفاءة نقل الطاقة وينتج عن ذلك إتساع منحنى الإمتصاص broadening ، وتحدث هذه العملية فى حالة السوائل والمحاليل والغازات.

ثانياً: الإسترخاء المستعرض Transverse or spin- spin relaxation

يتم الإسترخاء عن طريق تأثير الحركات المغزلية للأنوية المجاورة ، وتحدث هذه العملية بإنتقال الطاقة من النواة وهى فى مستوى الطاقة العالى إلى نواة أخرى مجاورة توجد فى مستوى الطاقة المنخفض ، وهذه الطريقة ذات أهمية فى حالة المواد الصلبة.

طيف الرنين النووي المغناطيسي NMR spectrum

يتم تسجيل طيف امتصاص الرنين النووي المغناطيسى لأنوية نوع واحد من العناصر التى لها خواص مغناطيسية داخل نفس الجزيء الواحد. وذلك لأن كل نوع من أنوية ذرات العناصر يمتص طاقة الأشعة على تردد مختلف ، كما أن جهاز NMR يتميز بقدرته على تمييز نوع واحد من أنوية العناصر بالنسبة للظروف المحيطة بهذه الأنوية فى الجزيء.

نواة ذرة الهيدروجين (البروتون):

عند حدوث إمتصاص واحد لأنوية ذرات الهيدروجين ، فإنه لن نتحصل على أى معلومات مفيدة بالنسبة لتركيب الجزيئات ولكن وجود أنوية ذرات الهيدروجين فى الجزيء يؤدي إلى وجود هذه الأنوية فى ظروف أليكترونية مختلفة بالنسبة لتوزيع الأليكترونات فى الرابطة بين نواة الهيدروجين والذرة الأخرى. وهذا التباين فى التوزيع الأليكترونى حول أنوية الهيدروجين فى الجزيء يؤدي إلى إمتصاص هذه الأنوية على ترددات مختلفة وعلى ذلك فإن عدد الإمتصاصات يعبر عن الأنواع المختلفة من ذرات الهيدروجين فى الجزيء.

فنجذ أن الهيدروجين فى كلا من $-CH_3$ & $-CH_2$ & $-OH$ - يختلف من ناحية الظروف الأليكترونية المحيطة، وبذلك يحدث إمتصاص لكل نوع من البروتونات على تردد مختلف ، كما أن كثافة الإمتصاص فى كل مجموعة ، يتناسب مع عدد البروتونات فى هذه المجموعة وبذلك نحصل على معلومات مفيدة بالنسبة للتركيب الجزيئى.

وتختلف أجهزة الرنين النووي المغناطيسى (شكل 3-6) عن أجهزة التحليل الطيفى الأخرى حيث يعتمد وجود مستويات الطاقة المغناطيسية التى تحدث بينها عملية الانتقال على وجود مجال مغناطيسى خارجى قوى ، بينما فى طرق التحليل الطيفى الأخرى يعتبر وجود مستويات الطاقة الخاصة بها (مستويات الطاقة الأليكترونية والأهتزازية) خاصية ذاتية قائمة فى الجزيئات. الأشعة الكهرومغناطيسية EMR المستخدمة فى أجهزة NMR ذات طول موجى كبير جداً radiowave . وعلى ذلك فإن الوحدات المستخدمة فى إنتاج هذه الأشعة والكشف عنها تختلف عن أجهزة التحليل الطيفى الأخرى.

فى أجهزة التحليل الطيفى - السابق ذكرها - UV - VL & IR - يمكن إحداث إمتصاص بتغيير طاقة الأشعة (الطول الموجى أو التردد) ويحدث الإمتصاص عند الطول الموجى الذى تكون فيه طاقة الأشعة مساوياً للفرق فى الطاقة بين مستويات الطاقة، ولكن وجد أنه من الصعب التحكم فى تغيير الطول الموجى فى منطقة radiowave المستخدمة فى أجهزة NMR بدقة كافية وعلى ذلك فإن أجهزة NMR تستخدم حزمة ثابتة من أشعة الراديو ، بينما يغير من شدة المجال المغناطيسى وبذلك يحدث الإمتصاص للشعاع عندما تتساوى مع طاقة الأشعة.

مطياف الرنين النووي المغناطيسي

وحيث أن كل بروتون (نواة ذرة الهيدروجين) في الجزيء له طاقة خاصة به فتحدث الامتصاصات للبروتونات المختلفة في الجزيء وذلك بتغيير شدة المجال المغناطيسي في وجود حزمة ثابتة ذات تردد مناسب من أشعة الراديو.



شكل (3-6): مطياف الرنين النووي المغناطيسي

مكونات مطياف الرنين النووي المغناطيسي:

تتكون أجهزة الرنين النووي المغناطيسي من خمسة أجزاء رئيسية كما هو موضح لاحقاً بشكل (4-6).