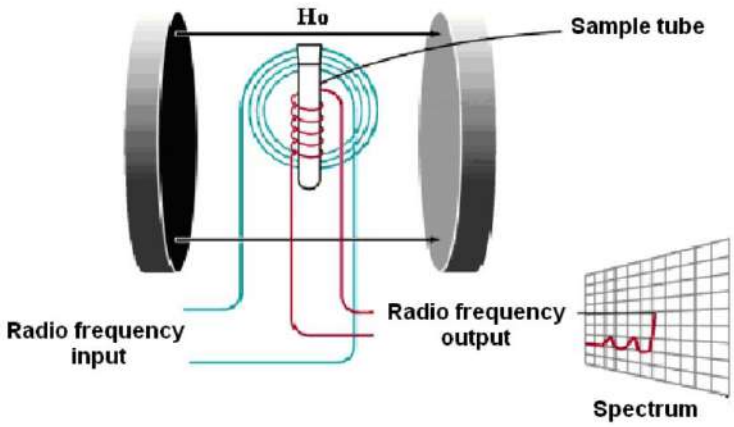
الكيمياء
كلية التربية للعلوم الصرفة
جامعة تكريت
التحليل الطيفي باستخدام
طيف الرنين النووي المغناطيسي
2024 / 2023 م
م 3



شكل(6-4): رسم تخطيطي لمطياف الرنين النووي المغناطيسي

(1) المغناطيس Magnet

يستخدم المغناطيس لفصل مستويات الطاقة المغناطيسية للأنوية المختلفة ، ويمكن إستخدام مغناطيس دائم permanent mangnet أو مغناطيس كهربى electromangnet ، وتوضع العينة في الجهاز بين قطبى المغناطيس الذى يشترط فيه أن يعطى مجالاً مغناطيسياً متجانسا Homogeneous field وأن يكون ثابتاً بدرجة مناسبة.

(2) وحدة تغيير شدة المجال Magnetic Field Sweep Generator

يتم تغيير شدة المجال المغناطيسي بواسطة ملف coil فى مواجهة قطبى المغناطيس وهذا الملف متصل بمولد كهربى متغير sweep generator فعند تغيير شدة التيار الكهربى المستمر DC فى الملف يتغير شدة المجال المغناطيسى فى منطقة العينة فى حدود طفيفة وهذا التغيير يكون فى حدود 1000 هرتز فى مطياف الرنين النووي المغناطيسي الذي يستخدم أشعة ترددها 60 MHz والذي يسمي 60 MHz NMR

(3) مصدر إنتاج موجات أشعة الراديو Radiofrequency Transmitter

تنتج أشعة الراديو من متذبذب أشعة الراديو radiofrequency oscillator حيث تغذى فى سلك مزدوج coil ملفوف حول العينة والذى يسمى ملف الأرسال transmitter coil ويكون محوره عمودياً على اتجاه المجال المغناطيسي.
ويتم اختيار وحدة إنتاج أشعة الراديو على حسب تردد الأشعة المطلوب والتى تتوقف بالتالى على شدة المجال المغناطيسى المستخدم فى الجهاز ، على سبيل المثال فى حالة إستخدام مغناطيسى 14 كيلو جاوس يكون تردد الأشعة المطلوب 60 MHz

(4) وحدة وضع العينة Sample Holder and Probe

تستخدم أنابيب من الزجاج قطرها الداخلى 5mm لوضع العينات وهذه الأنبوبة تكون متصلة بتربين turbine يدار بالهواء ، يمكن بواسطته دوران الأنبوبة حول محورها الرأسى عدة مئات من الدورات فى الدقيقة x cycle / min ، وهذا الدوران يقلل من التأثير الناتج عن عدم التجانس فى المجال المغناطيسى الخارجى.

(5) وحدة الكشاف Radiofrequency Receiver or Detector

يمكن الكشف عن إمتصاص أشعة الراديو بواسطة ملف آخر من السلك يحيط بالعينة أيضاً ويكون عمودياً على كل من ملف الإرسال والمجال المغناطيسي ويطلق عليه ملف الإستقبال receiver coil ويتولد فيه فيض كهربى ينتقل إلى المستقبل receiver حيث يتم تكبيره وتسجيله.

وحدة التكامل الأيكترونية Electronic Integrator

تحتوى جميع أجهزة الرنين النووي المغناطيسي على وحدة لقياس المساحة تحت كل منحنى إمتصاص وتسمى وحدة تكامل أليكترونية Electronic Integrator وهذه المساحة تتناسب طردياً مع عدد البروتونات المسئولة عن هذا الامتصاص.
وكما ذكرنا سابقاً تختلف أجهزة NMR عن بعضها فى شدة المجال المستخدم وبالتالى فى تردد أشعة الراديو المستخدمة ، وتميز الأجهزة المختلفة بناء على تردد الأشعة المستخدمة فى الجهاز.

جهاز 60 MHz NMR : هو الجهاز الذى يستخدم أشعة ترددها 60 MHz وللحصول على هذا التردد يستخدم شدة مجال مغناطيسى حوالى 14 كيلو جاوس وهذا المجال المغناطيسى يعمل على فصل مستويات الطاقة بحيث تكون فى مدى طاقة أشعة الراديو المستخدمة فى الجهاز.

ومن الأجهزة الأخرى المستخدمة: 90, 100, 220, 300, 360 and 500 MHz وبزيادة شدة المجال نحصل على هذه الترددات العالية لأشعة الراديو.
وفى بعض الأجهزة نجد أنه يثبت شدة المجال Fixed Magnetic Field مثلاً عند 14 كيلو جاوس ثم يغير فى التردد Vary the Frequency حتى يعمل Location للرنين Resonance وهذه هى الأكثر شيوعاً ، حيث أن كل نواة - مثلا الهيدروجين ^{1}H أو الفلور ^{19}F أو الفوسفور ^{31}P أو الكربون ^{13}C - لها تأرجح Resonance عند تردد مختلف.

أما في الأجهزة الأعلى 300 MHz والتي تتطلب مجال قوي جدا يتم غمر مغناطيس قوي في حمام من الهليوم المسال liquid helium ويطلق عليه superconducting magnet لأن له مجال قوي high field بمعنى أن ملف المغناطيس هنا يوصل التيار الكهربي بالكامل بحيث تكون المقاومة تساوي صفرا.

ولكي يوصل ملف المغناطيس magnet coil التيار الكهربي بكفاءة عالية يجب أن يحفظ على درجة حرارة منخفضة جدا تصل الى درجة برودة الهليوم المسال ، أما اذا ارتفعت درجة حرارة ملف المغناطيس فان المقاومة تزداد وينطلق حرارة ويبدأ الهليوم في الغليان (درجة غليان الهليوم 4.3 درجة مطلقة) ويحدث اعاقة quenching للمجال المغناطيسي.

ويطلق على هذه الأجهزة

- Fourier transform nuclear magnetic resonance (FT NMR spectrometer).
- Magnetic resonance imaging (MRI) machine.

تحضير العينات Sample handling

يمكن عمل ^{1}H-nmr للعينات السائلة أو الصلبة بعد عمل محلول منها افى مذيب مناسب حيث يذاب وزنه من العينة فى حدود 30 mg فى المذيب ويشترط ألا يحتوى المذيب على هيدروجين فى تركيبه.

وفى حالة المركبات القطبية والتي تتطلب مذيب قطبى مثل الماء أو الايثانول يجب استخدام مذيب يحتوى على نظير الهيدروجين وهو الديوتريوم حيث أنه ليس له

إمتصاص فى الـ ^{1}H-nmr وتسمى مثل هذه المذيبات Deuterated solvents وهي غالية الثمن.

ومن أمثلة المذيبات الشائعة الاستخدام في هذا المجال:

Deuterated water (D_2O)

Deuterated Ethanol C_2D_5OD

Deuterated chloroform $CDCl_3$

Deuterated benzene C_6D_6

ولتحضير العينة للتحليل بواسطة جهاز الرنين النووي المغناطيسي نحتاج حوالي 20-30 ملليجرام من المادة الصلبة أو 50 ميكروليتر من العينة السائلة وتذاب العينة الصلبة أو تخفف العينة السائلة بحوالى 0.5 مل من المذيب المناسب ، ثم توضع العينة فى أنبوبة التحليل (5mm i.d. glass tube) ، وإذا كان هناك عكارة يجب ترشيح العينة حتى تكون شفافة ، ويجب أن يكون إرتفاع المحلول فى الأنبوبة حوالي 3-7 سم ، ويضاف إلى العينة مادة قياسية reference substance وهى غالباً عبارة عن مادة رابع ميثيل سيلان Tetra methyl silan ويطلق عليها (TMS) ثم تغطى الأنبوبة بغطاء بلاستيك ثم توضع الأنبوبة داخل الـ turbine ثم فى المكان المخصص لها وهو بين قطبى المغناطيس ويدفع تيار من الهواء من خلال مضخة pump فتدور الأنبوبة بسرعة عالية ثم نعمل location لمادة TMS عند الصفر ثم نعمل scan للعينة على chart خاصة برسم طيف الامتصاص للعينات (شكل 6-5).