บทที่ 7
อินฟราเรด สเปกโทรสโกปี
INFRARED SPECTROSCOPY

สเปกตรัมอินฟราเรดของสารประกอบอินทรีย์ส่วนมากให้แถบดูดกลืน (absorption bands) ที่คมชัด แถบดูดกลืนเหล่านี้ เกิดจากอะตอมและหมู่อะตอมที่อสมมาตรเกิดการสั่น แถบนี้อยู่ในช่วงความยาวคลื่น 2 ถึง 200 ไมโครเมตร ซึ่งตรงกับการสั่นแบบยืดหดและงอ (stretching and bending vibration) ของพันธะต่าง ๆ ของหมู่ฟังก์ชันนัล ที่มีสองอะตอม แถบดูดกลืนที่เกิดจากช่วงความยาวคลื่น 7-15 ไมโครเมตรเกิดจากการสั่นของอะตอมหลายอะตอมและโมเลกุล

หน่วยที่ใช้ในอินฟราเรด นักเคมีวิเคราะห์นิยมใช้ความยาวคลื่นเป็นไมครอนหรือมิลลิไมครอน ส่วนนักฟิสิกัลเคมีนิยมใช้ความยาวคลื่นเป็นอังสตรอม ทางทฤษฎีนิยมใช้ความถี่

เนื่องจากค่านี้สัมพันธ์กับพลังงานมากกว่าความยาวคลื่น อีกหน่วยที่นิยมใช้ ได้แก่ เลขคลื่น $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{C}$ มีหน่วยต่อเซนติเมตร เลขคลื่นมีความถูกต้องเหมือนกับความยาวคลื่นเนื่องจากค่านี้ไม่ขึ้นกับความเร็วของแสง

$$\text{ความยาวคลื่น} = \frac{10^4}{\text{เลขคลื่น (ต่อเซนติเมตร)}}$$

เครื่องอินฟราเรดประกอบด้วย แหล่งกำเนิดแสง เครื่องตรวจหาความเข้มแสง ตัวทำแสงเอกรงค์และที่ใส่สารตัวอย่าง

แหล่งกำเนิดแสงอินฟราเรดได้จากเนินซ์โกเออร์

เครื่องตรวจหาความเข้มแสงวัดความเข้มแสงที่มีปริมาณต่ำมากจึงใช้เครื่องตรวจหาที่เป็นแบบการนำความร้อน

ตัวทำแสงเอกรงค์อยู่หลังที่ใส่สารตัวอย่างเนื่องจากแสงอินฟราเรดมีพลังงานต่ำ ตัวทำแสงเอกรงค์เป็นแบบเกรตติง

เซลล์ที่ใส่สารตัวอย่าง หน้าต่างเซลล์ต้องโปร่งแสงต่อแสงอินฟราเรด เซลล์นี้ทำจากโซเดียมคลอไรด์

การทดลอง 7.1

อินฟราเรดสเปกโทรโฟโตเมตรี

Infrared Spectrophotometry

จุดประสงค์ของการทดลอง

ศึกษาหมู่ฟังก์ชันนัลของสารอินทรีย์ที่ทราบ หาสูตรของสารตัวอย่างอินทรีย์และหาปริมาณของสารตัวอย่าง

อุปกรณ์

- อินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์แอคคูแลบ 4 และ Jasco IR Report -100
- เซลล์โพแทสเซียมโบรไมด์เพลเล็ด พร้อมเครื่องอัดความดัน เครื่องดูดอากาศ
- เซลล์โซเดียมคลอไรด์
- เซลล์โซเดียมคลอไรด์สำหรับใส่สารตัวอย่างของเหลวพร้อมที่ฉีดสารตัวอย่างของเหลว แก๊สไนโทรเจนแห้ง กระดาษเช็ด
- แผ่นฟิล์มมาตรฐานสารโพลีสไตรีน
- ปิเปตต์ 1, 2, 5 ลูกบาศก์เซนติเมตร
- ขวดปริมาตร 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร 5 ใบ

สารเคมี

กรดเบนโซอิก

เบนซีน

คาร์บอนเททราคลอไรด์

โพแทสเซียมโบร์ไมด์ (200 เมช)

มินเนอรัลออยล์

คลอโรฟอร์ม

สารเคมีที่ใช้ในการทดลองตอน I

หมู่ที่ 1	เบนซัลอะซีโทฟีโนล	แอซีโทน
	เมทิลเอทิลคีโทน	ไซโคลเฮกซะโนล
	เบนซัลดีไฮด์	แอซีตัลดีไฮด์
	ไอโซ-บิวทีรัลดีไฮด์	แอซีโทฟีโนล
หมู่ที่ 2	นอร์มาล-บิวทิลแอลกอฮอล์	เบนซิลแอลกอฮอล์
	แอลกอฮอล์ทุติยภูมิ	แอลกอฮอล์ตติยภูมิ
หมู่ที่ 3	เบนโซไนไทร	พาราไนโทรโทลูอีน
	ไนโทรเบนซีน	2-, 4-, 6-ไนโทรโทลูอีน
	ออโธไนโทรโทลูอีน	
หมู่ที่ 4	เอทิลเบนโซเอต	เอทิลแอซีเตต
	เอทิลมาโลเนต	โพรไพโอนิลแอนไฮไดรด์
	แอซีติกแอนไฮไดรด์	พทาลิกแอนไฮไดรด์
หมู่ที่ 5	อะเซททาไมด์	ไดเมทิลฟอร์มาไมด์
	อะเซททานีลีด	

ทฤษฎี

ช่วงอินฟราเรด

ความยาวคลื่นอินฟราเรดยาวกว่าช่วงวิสิเบิล การดูดกลืนแสงช่วงอินฟราเรดทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานในการสั่นของโมเลกุล ช่วงใกล้ไออาร์ (near IR) แถบดูดกลืน (absorption band) ส่วนใหญ่เกิดจากโอเวอร์โทน (overtone) ช่วงนี้เริ่มต้นที่เลขคลื่น 12,500 ต่อเซนติเมตร (0.8 ไมโครเมตร) ใช้ในการทำปริมาณวิเคราะห์ ช่วงกลางไออาร์ (middle IR) หรือช่วงหลักมูล (fundamental) เริ่มจาก 4,000 ถึง 650 ต่อเซนติเมตร ใช้ประโยชน์ในการทำคุณภาพและปริมาณวิเคราะห์หาข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างของโมเลกุล ช่วงฟันดาเมนทัลแบ่งออกเป็น หมู่ความถี่ (group frequency) 4,000 ถึง 1,300 ต่อเซนติเมตร และช่วงพิมพ์ลายนิ้วมือ (fingerprint) 1,300 ถึง 650 ต่อเซนติเมตร ช่วงหมู่ความถี่ขึ้นกับหมู่ฟังก์ชันนัลที่ให้แถบดูดกลืน ช่วงพิมพ์ลายนิ้วมือขึ้นกับโครงสร้างของโมเลกุลและชี้พืดนี้ยาก ช่วงไกลไออาร์ (far IR) ให้ข้อมูลการแทรนซิชันเกี่ยวกับการหมุน รวมทั้งโมดของการสั่นของ

การจัดตัวของผลึกและโครงสร้างของการสั่น (skeleton vibration) ของโมเลกุลขนาดใหญ่ ช่วงไกลไออาร์ เริ่มจาก 650 ถึง 25 ต่อเซนติเมตร

จุดกำเนิดของสเปกตราอินฟราเรด

โมเลกุลหนึ่ง ๆ มีอะตอมเคลื่อนที่ได้หลายแบบ เช่น การเคลื่อนที่ในแนวเส้นตรงของโมเลกุล (straight-line translation motion) การเคลื่อนที่ของการหมุน การเคลื่อนที่ในการสั่นเป็นจังหวะรอบจุดศูนย์ถ่วง การเคลื่อนที่เกิดจากแรงสองแรงที่ขัดกัน แรงผลักกันระหว่างนิวคลีไอกับอิเล็กตรอนซึ่งอยู่ในวงที่เต็มและอันตรกิริยาของนิวคลีไอเนื่องจากอิเล็กตรอนวงนอกสุด การเคลื่อนที่ของอะตอมในนิวเคลียสมีการเคลื่อนที่ทั้งสามแนวแกน (X, Y, Z cartesian coordinates)

เราอาจใช้แบบจำลองของลูกบอลล์และสปริงแทนแบบจำลองของโมเลกุลโดยให้ลูกบอลล์แทนนิวเคลียสหรืออะตอมของธาตุ และสปริงแทนพันธะเคมีระหว่างอะตอม ถ้าให้แบบจำลองอยู่ในที่ว่าง เมื่อเคาะแบบจำลองด้วยของแข็งจะทำให้เกิดการเคลื่อนไหวแบบเดาสุ่ม (random) ของแบบจำลอง เรียกว่า มีโมดของการสั่นแบบหลักมูลที่มีความถี่ต่าง ๆ กัน

จำนวนแบบของการเกิดการสั่นแบบหลักมูลตามทฤษฎีของโมเลกุลคำนวณได้จากสูตรทั่วไปของโมเลกุล

แบบของการสั่น

การคำนวณแบบของการสั่นของโมเลกุลที่มีหลายอะตอมคำนวณได้จากสูตร

3 N-6 แบบสำหรับโมเลกุลที่มีโครงสร้างไม่เป็นเส้นตรง

3 N-5 แบบสำหรับโมเลกุลที่มีโครงสร้างเป็นเส้นตรง

เมื่อ N คือจำนวนอะตอมทั้งหมดที่มีอยู่ในโมเลกุล สูตรทั้งสองได้จากการคิดระดับขั้นความเสรีของโมเลกุลในที่ว่างโดยใช้ 3 แกน X, Y และ Z อธิบายตำแหน่งของแต่ละอะตอม ถ้ามี N อะตอมในโมเลกุลจะมีระดับขั้นความเสรีของการเคลื่อนไหวเป็น 3 N แบบ จากค่านี้ หักลบ 3 ดีกรีสำหรับการเคลื่อนที่ในแนวเส้นตรงของโมเลกุล และหักลบอีก 3 ระดับขั้นสำหรับการหมุนของโมเลกุล ดังนั้น การสั่นของโมเลกุล (โมดปกติ) ที่มีโครงสร้างแบบไม่เป็นเส้นตรงจะมี 3 N-6 แบบ สำหรับโมเลกุลที่มีโครงสร้างแบบเป็นเส้นตรงถ้ามี N อะตอม ในโมเลกุลจะมีระดับขั้นความเสรีของการเคลื่อนไหวเป็น 3 N แบบ และหักลบ 3 ระดับขั้นสำหรับการเคลื่อนที่ใน

แนวเส้นตรง และหักลบ 2 ระดับขั้นสำหรับการหมุนของโมเลกุล จึงเหลือเพียง 3 N-5 ระดับขั้นความเสรี สำหรับการสั่นของโมเลกุล (โมดปกติ) ที่เป็นเส้นตรง

น้ำและโทลูอีนมีโครงสร้างแบบไม่เป็นเส้นตรง การสั่นแบบหลักมูล

H_2O 3N-6 = $3\times3-6$ = 3 แบบ

C_7H_8 3N-6 = $3\times15-6$ = 39 แบบ

คาร์บอนไดออกไซด์และกรดไฮโดรไซยานิกมีโครงสร้างเป็นเส้นตรง การสั่นแบบหลักมูล

CO_2 3N-5 = $3\times3-5$ = 4 แบบ

HCN 3N-5 = $3\times3-5$ = 4 แบบ

จำนวนแบบของการสั่นแบบหลักมูลที่ได้จากสเปกตรัมอินฟราเรดจริงมักไม่เท่ากับจำนวนแบบที่คำนวณจากสูตร จำนวนแบบของการสั่นแบบหลักมูลที่ได้จากสเปกตรัมอาจมีมากกว่า เนื่องจากเกิดการสั่นแบบโอเวอร์โทน การสั่นแบบคอมบิเนชัลโทน (combination tone) และการสั่นแบบดิฟเฟอเรนซ์โทน (difference tone) โอเวอร์โทนเป็นจำนวนเท่าของความถี่ที่ใช้ในการเกิดแทรนซิชันเช่น 2ν เรียก โอเวอร์โทนที่หนึ่ง 3ν เรียก โอเวอร์โทนที่สอง การสั่นแบบคอมบิเนชัลโทนเกิดจากผลรวมของความถี่ที่มีค่าต่างกันตั้งแต่สองค่าขึ้นไป เช่น ν_1 และ ν_2 ให้แถบความถี่ดูดกลืน $\nu_1+\nu_2$ เพิ่มขึ้นจากแถบ ν_1 และ ν_2 การสั่นแบบดิฟเฟอเรนซ์โทนเกิดจากผลต่างระหว่างความถี่สองค่า เช่น $\nu_1-\nu_2$ เป็นแถบดูดกลืนที่เพิ่มขึ้นจาก ν_1 และ ν_2

ส่วนมากสเปกตรัมอินฟราเรดมีแถบดูดกลืนน้อยกว่าที่คำนวณได้เนื่องจาก

1. โมเลกุลทั้งหลายที่ดูดกลืนแสงอินฟราเรด จะต้องมีการเปลี่ยนโมเมนต์ขั้วคู่ในโมเลกุลนั้นระหว่างที่เกิดการสั่น และการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของการสั่นที่เป็นไปตามกฎการเลือกเฟ้น (selection rule) ถ้าโมเลกุลมีสมมาตรมาก กฎนี้ห้ามไม่ให้ความถี่ของสเปกตรัมอินฟราเรดบางความถี่ปรากฏ เรียกอินฟราเรดอกัมมันต์ (ไม่มีการเปลี่ยนโมเมนต์ขั้วคู่)

2. การสั่นบางแบบที่ต่างชนิดกันอาจให้สเปกตรัมเกิดขึ้นที่ความถี่เดียวกันเนื่องจากโมเลกุลมีสมมาตรมาก การสั่นแบบนี้เรียกดีเจเนอเรต (มีระดับพลังงานเท่ากัน) จึงเห็นแถบดูดกลืนที่เดียวกัน

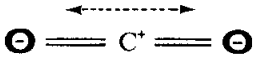
3. การสันแบบที่ต่างกันอาจมีความถี่ใกล้เคียงกันทำให้เครื่องสเปกโทรแยกแถบดูดกลืนออกจากกันไม่ได้

4. แถบหลักมูลบางแบบมีความถี่ในการดูดกลืนแสงน้อยจึงทำให้ไม่เห็นสเปกตรัมนี้

5. แถบหลักมูลบางแบบเกิดที่เลขคลื่นต่ำมาก เช่น เกิดการสั่นแบบงอ และสเกเลตัน (bending, skeleton) เครื่องอินฟราเรดแบบธรรมดาวัดไม่ได้

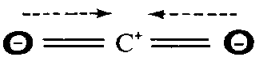
การสั่นแบบหลักมูลของโมเลกุล

ก. ยืดหด (stretching) หรือวาเลนซี (valency) การสั่นแบบยืดหด (stretching) ทำให้ระยะห่างระหว่างสองอะตอมแปรไปกับเวลา มี 2 ชนิด สมมาตร (symmetry) และอสมมาตร (unsymmetry) โมเลกุลที่มีการยืดหดแบบสมมาตรเป็นอินฟราเรดอกัมมันต์เพราะการสั่นแบบนี้โมเมนต์ขั้วคู่เป็นศูนย์ เช่น CO_2 ออกซิเจนสองอะตอมเคลื่อนที่ออกจากอะตอมคาร์บอนที่อยู่ตรงกลางตามแนวแกนนอนมีระยะห่างมากสุด แล้วจึงเคลื่อนเข้าหาอะตอมคาร์บอน



ไออาร์อกัมมันต์

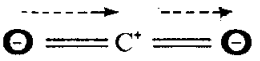
$\mu = 0$



ไออาร์อกัมมันต์

$\mu = 0$

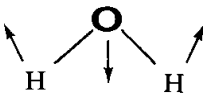
โมเลกุลที่มีการยืดหดแบบอสมมาตรเป็นอินฟราเรดกัมมันต์ เช่น CO_2 อะตอมคาร์บอนเข้าใกล้อะตอมออกซิเจนหนึ่งขณะที่ออกห่างจากอีกอะตอมออกซิเจน



ไออาร์แอคทีพ

$\mu \neq 0$

ข. งอหรือการสั่นแบบผิดรูป (bending or deformation) โมเลกุลที่มีตั้งแต่สามอะตอมขึ้นไปจะเกิดการสั่นแบบยืดหดและงอได้ เมื่อเกิดการสั่นแบบเปลี่ยนรูปมีผลทำให้มุมระหว่างอะตอมเปลี่ยนไปกับเวลา



ค. การสั่นที่เกี่ยวกับหมู่โครงสร้างทั้งหมด

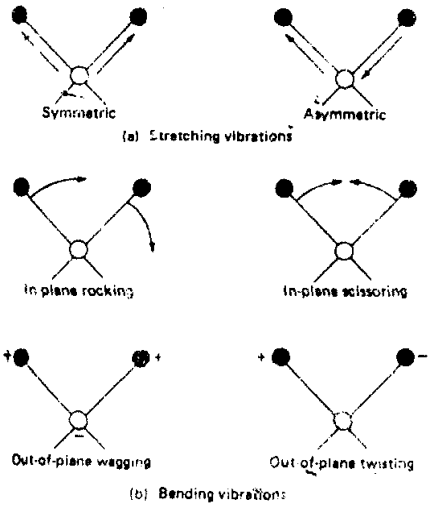
การสั่นแบบนี้จะมีอะตอมที่ถูกยึดแน่นกับส่วนของโมเลกุลและมีอะตอมที่เคลื่อนที่ได้ต่อกับอะตอมนี้ทำให้เกิด

1. แวจจิง (Wagging) เกิดจากอะตอมที่เคลื่อนที่ได้ (structural unit) แกว่งไปข้างหลังและข้างหน้านอกระนาบของโมเลกุล

2. ร็อคกิง (Rocking) เกิดจากอะตอมที่เคลื่อนที่ได้แกว่งไปด้านข้างในระนาบของโมเลกุล

3. ทวิสทิง (Twisting) เกิดจากอะตอมที่เคลื่อนที่ได้หมุนรอบพันธะที่เชื่อมส่วนที่เหลือของโมเลกุล (แบบนอกระนาบโมเลกุล)

4. ซิสซอริงจ์ (Scissoring) เกิดจากอะตอมที่เคลื่อนที่ได้เคลื่อนที่เข้าหากันหรือออกจากกันในระนาบของโมเลกุล



รูป 7-1 *ชนิดการสั่นแบบงอของโมเลกุล*

การปรากฏของแถบสเปกตรา

สเปกตรัมอินฟราเรดเกิดขึ้นเมื่อ

1. รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าต้องมีพลังงานแน่นอนและเท่ากับพลังงานที่ใช้ในการเกิดการแทรนซิชันของสารนั้นพอดี

2. ต้องมีการทำปฏิกิริยาหรือคัพพลิง (coupling) ระหว่างอินฟราเรดกับสาร

พลังงานของการแทรนซิชันแบบการสั่นของโมเลกุลอยู่ในช่วง 0.6 ถึง 0.06 อิเล็กตรอนโวลต์ (ตรงกับการดูดกลืนแสง 2 ถึง 20 ไมโครเมตร หรือ 500-5,000 ต่อเซนติเมตร) พลังงานของการแทรนซิชันแบบการหมุนของโมเลกุลอยู่ในช่วง 0.01 อิเล็กตรอนโวลต์หรือน้อยกว่านี้ ความถี่ของการสั่นเพียงอย่างเดียวมีค่าต่างจากความถี่ของการสั่นกับการหมุน (เพราะพลังงานที่ใช้ในการหมุนมีค่าน้อยมาก) เมื่อเกิดมีการแทรนซิชันแบบการสั่นมักมีการแทรนซิชันแบบการหมุนด้วย ทำให้เห็นการดูดกลืนแสงไม่เป็นเส้น (line) เดียวแต่จะกว้างขึ้นหรือเห็นเป็นแถบ

หมู่ความถี่ (Group frequency)

แบบปกติของการสั่นส่วนใหญ่เกิดจากโมเลกุลที่มีสองอะตอมที่ยึดกันด้วยพันธะทางเคมีและเกิดการสั่นตามธรรมชาติ ความถี่ของการสั่นแบบนี้ขึ้นกับน้ำหนักของอะตอมสองอะตอมที่สั่นและแรงคงที่ของพันธะที่ต่อระหว่างสองอะตอม ความถี่นี้ไม่ค่อยมีผลกับอะตอมอื่นที่ต่อกับสองอะตอมนี้ ดังนั้นแบบของการสั่นจึงเป็นลักษณะจำเพาะของหมู่ในโมเลกุล และใช้ประโยชน์ในการชี้สารประกอบ ความถี่นี้เรียกหมู่ความถี่

ความถี่ของการสั่นหาได้จากสมการการแกว่งกวัดแบบฮาร์โมนิก (Harmonic oscillation)

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{C}{\lambda} \text{ เฮิรตซ์} \qquad 7\text{-}1$$

เมื่อหาร 7-1 ด้วย C ได้

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi C}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ ต่อเซนติเมตร} \qquad 7\text{-}2$$

ความถี่มีหน่วยต่อเซนติเมตร C ความเร็วแสง μ มวลรีดิวซ์ $\left(\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)$ k ค่าคงที่ของสปริงหรือพูดว่า k คือความแรงของพันธะเมื่ออยู่ตำแหน่งสมดุล ทางปฏิบัติการแกว่งกวัดไม่ได้เป็นแบบฮาร์โมนิกอย่างเดียว ดังนั้นต้องมีเทอมอื่นใส่เข้าไปเพื่อสอดคล้องกับการทดลองและทฤษฎี แต่เทอมเหล่านี้เราอาจตัดทิ้งได้เมื่อไม่ต้องการผลละเอียดมากนัก เมื่อแทนค่า

$C = 3\times10^{10}$ เซนติเมตรต่อวินาที และมวลหารด้วยเลขอะโวกาโดรได้

$$\bar{\nu} = 1307\sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ ต่อเซนติเมตร} \qquad 7\text{-}3$$

เมื่อต้องการหาความถี่ของการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของพันธะใช้สูตร 7-2 คำนวณได้ เช่น การหาความถี่ของการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของพันธะ C—H ในมีเทน k และ μ มีค่า 5×10^5 ไดน์ต่อเซนติเมตร และ 1×10^5 ไดน์ต่อเซนติเมตร

$$C-H = 1307\sqrt{\frac{5\times10^5}{1\times10^5}}$$

$$= 2900 \text{ ต่อเซนติเมตร}$$

เมื่อหาความถี่การดูดกลืนแสงอินฟราเรดของพันธะ C–O ในเมทิลแอลกอฮอล์ กำหนด $k = 5\times10^5$ ไดน์ต่อเซนติเมตร μ มีค่า 6.85×10^5 ไดน์ต่อเซนติเมตร

$$C-O = 1307\sqrt{\frac{5\times10^5}{6.85\times10^5}}$$

$$= 1110 \text{ ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร}$$

เมื่อหาความถี่ของการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของพันธะ C = O ในแอซีโทน กำหนด $k = 12\times10^5$ ไดน์ต่อเซนติเมตร $\mu = 6.8\times10^5$ ไดน์ต่อเซนติเมตร

$$c = 0 = 1307\sqrt{\frac{12\times10^5}{6.8\times10^5}}$$

$$= 1729 \text{ ต่อเซนติเมตร}$$

เมื่อหาความถี่การดูดกลืนแสงอินฟราเรดของพันธะ C = N ในพันธะกรดไฮโดรไซยานิก กำหนด $k = 16\times10^5$ ไดน์ต่อเซนติเมตร $\mu = 6.5\times10^5$ ไดน์ต่อเซนติเมตร

$$C = N = 1307\sqrt{\frac{16\times10^5}{6.5\times10^5}}$$

$$= 2025 \text{ ต่อเซนติเมตร}$$

สเปกตราอินฟาเรดของสารประกอบทั้งสี่ดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 2,915, 1,034, 1,744 และ 2,089 ต่อเซนติเมตร ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่คำนวณได้ นอกจากนี้ โมเลกุลที่มีอนุพันธ์อื่นมาต่อกับพันธะเหล่านี้ก็ยังคงให้ค่าแถบดูดกลืนแสงใกล้เคียงกับค่านี้จริง ๆ แล้ว เมื่อโมเลกุลหนึ่งมีการสั่นจะเกิดการสั่นทั้งโมเลกุลไม่ใช่เฉพาะสองอะตอมที่สั่น ดังนั้น จึงมีแถบการสั่นหลายอันปนกัน

แฟกเตอร์ที่มีอิทธิพลต่อความถี่การสั่นและรูปร่างของแถบสเปกตรัม

1. ผลที่เกิดจากสมบัติทางไฟฟ้าของหมู่อะตอม ค่าคงที่ของแรง (force constant) ระหว่างอะตอมต่าง ๆ ในโมเลกุลนี้ขึ้นกับการกระจายของอิเล็กตรอนภายในโมเลกุลนั้น ค่าคงที่ของแรงจะเปลี่ยนแปลงเมื่อโมเลกุลมีการสลับกันของพันธะมากกว่าหนึ่งกับพันธะหนึ่ง การเรโซแนนซ์และอินดัคทีพ (ความสามารถของอะตอมหรือหมู่อะตอมในการเกิดอันตรกิริยาหรือผลักอิเล็กตรอน) การสลับกันของพันธะมากกว่าหนึ่งกับพันธะหนึ่ง พันธะมากกว่าหนึ่งจะให้ไพอิเล็กตรอนแก่พันธะหนึ่งที่คั่นอยู่กลางมีผลทำให้ความถี่การดูดกลืนของพันธะมากกว่าหนึ่งลดลง ส่วนพันธะหนึ่งความถี่การดูดกลืนเพิ่มขึ้น

เรโซแนนซ์คือปรากฏการณ์ทางควอนตัมเมแคนิกทำให้โครงสร้างของโมเลกุลมีเสถียรภาพสูงขึ้นเนื่องจากระบบมีพลังงานลดลง หมู่อะตอมข้างเคียงมีผลต่อความยาวคลื่นของการยืดหดของพันธะ เช่น โมเลกุลมีพันธะคู่เมื่อมีหมู่อะตอมที่ให้อิเล็กตรอนมาต่อ โมเลกุลที่มีพันธะคู่จะเกิดการเรโซแนนซ์และตัวเองเป็นพันธะเดี่ยวมีผลทำให้ความถี่ในการดูดกลืนลดลง ส่วนหมู่ที่ดึงอิเล็กตรอนมาต่อพันธะคู่จะเกิดการเรโซแนนซ์ โดยตัวที่มีสภาพไฟฟ้าลบสูงจะเป็นลบ ส่วนตัวที่มีอิเล็กโทรเนกาติวิตีต่ำจะเป็นบวกมีผลทำให้ความถี่ในการดูดกลืนเพิ่มขึ้น

ความสามารถของอะตอมหรือหมู่อะตอมที่มีอันตรกิริยาหรือผลักอิเล็กตรอนคล้ายเรโซแนนซ์ใช้อธิบายผลเกี่ยวกับขนาดของการเปลี่ยนไปของความถี่โดยใช้ข้อมูลจากสมบัติกายภาพอธิบาย เช่น สภาพไฟฟ้าลบของอะตอมและค่าคงที่การแตกตัวของกรด

2. ผลจากพันธะไฮโดรเจน พันธะไฮโดรเจนเป็นปฏิกิริยาที่เกิดจากหมู่ที่ให้โปรตอนกับหมู่ที่รับโปรตอนโดยอะตอมของไฮโดรเจนทำหน้าที่เป็นสะพานเชื่อมระหว่างอะตอมทั้งสองที่เกิดพันธะไฮโดรเจน อะตอม X ในหมู่ให้โปรตอน XH อาจเป็นออกซิเจน ไนโทรเจน หรือฟลูออรีน แถบดูดกลืนของหมู่ที่ให้โปรตอนจะกว้างกว่าเดิม และตำแหน่งของแถบจะปรากฏที่ความถี่ต่ำกว่าเดิม เพราะพันธะไฮโดรเจนทำให้พันธะ XH อ่อนแอ

พันธะไฮโดรเจน มี 2 แบบ

แบบ 1 พันธะที่เกิดระหว่างโมเลกุลต่างชนิด (intermolecular)

แบบ 2 พันธะที่เกิดภายในโมเลกุลเดียวกัน (intramolecular) แบบ 1 เกิดได้มากกว่าแบบ 2 แบบ 1 ความเข้มข้นมีผลต่อการเลื่อนไปของความถี่การดูดกลืน แบบ 2 การเลื่อนไปของความถี่ไม่มีผลจากความเข้มข้น

3. ผลของความเครียดจากโครงสร้างแบบวง (ring strain)

แรงเครียดจากมุมระหว่างพันธะมีผลต่อความถี่การดูดกลืนแสงอินฟราเรด

สำหรับสารอินทรีย์ที่มีโครงสร้างแบบวง ความถี่ของการยืดหดระหว่างอะตอมที่อยู่ในวงมีค่าลดลงเมื่อแรงเครียดของระบบเพิ่มขึ้น แต่ความถี่การยืดหดระหว่างอะตอมที่เกาะกับวงมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อแรงเครียดเพิ่ม เช่น ไซโคลเฮกซะโนล ไซโคลเพนทาโนล และไซโคลบิวทาโนล ความถี่ของ C = O เพิ่มจาก 1,710 เป็น 1,740 และ 1,755 ต่อเซนติเมตร

คุณภาพวิเคราะห์

คุณภาพวิเคราะห์ของสเปกตราอินฟราเรดใช้ทำนายว่ามีสารประเภทใดบ้าง และยังใช้ทำนายว่ามีหมู่ฟังก์ชันนัลอะไรบ้างในโมเลกุล

คุณภาพวิเคราะห์ของสาร

ความถี่ของการสั่นของโมเลกุลขึ้นกับ จำนวน น้ำหนัก การจัดตัวของอะตอมและแรงคงที่ของพันธะระหว่างอะตอมแต่ละอะตอม ถ้าแฟกเตอร์เหล่านี้เปลี่ยนทำให้สเปกตราอินฟราเรดของโมเลกุลเปลี่ยน ดังนั้นถ้าสารสองชนิดมีสเปกตราเหมือนกันแสดงว่าสารสองชนิดเหมือนกัน แต่การวิเคราะห์นี้มีขีดจำกัด เช่น สเปกตรา อินฟราเรดของโมเลกุล $CH_3(CH_2)_xCH_3$ เมื่อ X = 15, 17 เมทิลีนที่เพิ่มขึ้นไม่ทำให้แถบดูดกลืนเพิ่มขึ้น

คุณภาพวิเคราะห์สำหรับหมู่ฟังก์ชันนัล

สเปกตราอินฟราเรดใช้หาหมู่อะตอมในโมเลกุล

ช่วงความถี่ 3,700-3,100 ต่อเซนติเมตร (2.7-3.2 ไมโครเมตร) มีความเข้มสูงเกิดจากการยืดหดของพันธะเคมีระหว่างอะตอมของไฮโดรเจนกับธาตุอื่น การเคลื่อนไหวเกิดจากอะตอมของไฮโดรเจนเพราะเป็นธาตุที่มีน้ำหนักเบากว่าธาตุอื่น เช่น หมู่ C–H O–H และ N-H ตำแหน่งการดูดกลืนช่วงนี้ไม่ขึ้นกับองค์ประกอบอื่นของโมเลกุล ถ้าเกิดพันธะไฮโดรเจนทำให้แถบดูดกลืนกว้างขึ้นและพีคเลื่อนไปปรากฏที่ความถี่น้อยลง

ช่วงความถี่ 2,700-1,850 ต่อเซนติเมตร (3.7-5.4 ไมโครเมตร) มีการยืดหดของพันธะสาม หมู่อะตอมจำนวนไม่มากนักดูดกลืนแสงในช่วงนี้ ดังนั้น ถ้ามีแถบดูดกลืนในช่วงนี้แสดงว่าสารมีพันธะสาม

หมู่ $-C \equiv N$ ให้พีคที่ 2,250-2,225 ต่อเซนติเมตร

หมู่ $-N \overset{+}{\equiv} C-$ ให้พีคที่ 2,180-2,120 ต่อเซนติเมตร

หมู่ $-C \equiv C-$ ให้พีคที่ 2,260-2,190 ต่อเซนติเมตร

หมู่ S H ให้พีคที่ 2,600-2,550 ต่อเซนติเมตร

หมู่ PH ให้พีคที่ 2,440-2,350 ต่อเซนติเมตร

หมู่ Si H ให้พีคที่ 2,260-2,090 ต่อเซนติเมตร

ช่วงความถี่ 1,950-1,550 ต่อเซนติเมตร (5.1-6.5 ไมโครเมตร) มีการยืดหดของพันธะสอง

หมู่ C = O ของคีโทน แอลดีไฮด์ กรดคาร์บอกซีลิก เอไมด์ ให้พีคที่ 1,700 ต่อเซนติเมตร

หมู่ C = 0 ของเอสเทอร์ กรดคลอไรด์ และกรดแอนไฮไดรด์ ให้พีคที่ 1,770-1,725 ต่อเซนติเมตร ถ้าเป็นกรดยังพบพีคที่ 3,300 ต่อเซนติเมตร

หมู่ C = 0 ที่มีการสลับกันของพันธะเดี่ยวและคู่ให้พีคเลื่อนไปต่ำกว่าเดิม 20 ต่อเซนติเมตร

หมู่ C = C และ C = N ให้พีคที่ 1,690-1,600 ต่อเซนติเมตร

ช่วงความถี่ 1,650-1,450 ต่อเซนติเมตร (6.1-6.9 ไมโครเมตร) เป็นการสั่นของวงอะโรมาติก (aromatic ring) สารประกอบอะโรมาติกที่มีการแทนที่น้อยให้สี่พีค 1,600, 1,580, 1,500 และ 1,460 ต่อเซนติเมตร ช่วงความถี่นี้ไม่ขึ้นกับชนิดของหมู่ที่เข้าไปแทนที่

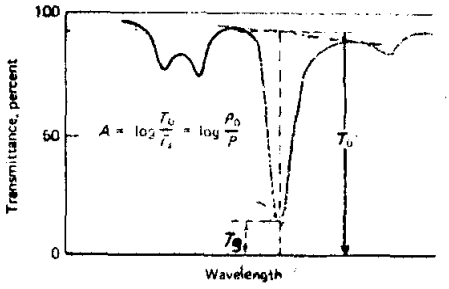
ช่วงพิมพ์ลายนิ้วมือ 1,500-400 ต่อเซนติเมตร (9.7-25 ไมโครเมตร) โครงสร้างและองค์ประกอบของโมเลกุลที่ต่างกันเพียงเล็กน้อยจะปรากฏในช่วงนี้ สารที่มีพันธะเดี่ยวให้แถบดูดกลืนในช่วงนี้เพราะการแทรนซิชันของสารที่มีพันธะเดี่ยวมีค่าใกล้เคียงกัน

ความถี่ของหมู่อะตอมให้แถบดูดกลืนช่วงพิมพ์ลายนิ้วมือ การสั่นแบบยืดหดของหมู่ C-O-C เอสเทอร์ อีเทอร์ ให้พีคที่ 1,200 ต่อเซนติเมตร และหมู่ C-C1 ให้พีคที่ 700-800 ต่อเซนติเมตรกลุ่มสารอนินทรีย์ เช่น ซัลเฟต ฟอสเฟต ไนเทรต และคาร์บอเนตให้พีคที่เลขคลื่นต่ำกว่า 1,200 ต่อเซนติเมตร

ปริมาณวิเคราะห์

การหาปริมาณสารโดยวิธีอินฟราเรดมักมีปัญหาเกี่ยวกับการเบี่ยงเบนไปจากกฎของเบียร์ เพราะพีคอินฟราเรดมีลักษณะแหลมและคม จึงต้องเปิดช่องเล็กยาวให้กว้างเพื่อเพิ่มพลังงานแสงให้เพียงพอต่อการวัดความเข้มข้น ดังนั้น แสงที่ผ่านมาจึงมีหลายความยาวคลื่น นอกจากนี้ยังมีแสงที่หลงมาจากที่อื่น (stray light) หรือแสงที่เกิดจากการกระเจิงจากที่อื่น

การปรับ 0 เปอร์เซ็นต์ T และ 100.0 เปอร์เซ็นต์ T ทำได้ยากจึงไม่วัดความสูงของพีค แต่ใช้วิธีลากเส้นที่ฐาน (base line)



รูป 7-2 *การหาค่าเปอร์เซ็นต์ความส่งผ่านกับความยาวคลื่นที่ใช้โดยวิธีลากเส้นที่ฐาน*

การเตรียมสารตัวอย่าง

สารตัวอย่างที่เป็นของแข็ง

1. สเปกตราอินฟราเรดของตัวอย่างที่เป็นของแข็งเตรียมได้หลายวิธี แต่ที่นิยมมีสี่วิธี

ก. เทคนิค มัลล์ (mull technique) เป็นวิธีการเตรียมสารโดยบดสารในมิเนอรัลออยล์ (mineral oil) เช่น นูจอ (Nujol) ซึ่งเป็นชื่อทางการค้าของบริษัทหนึ่ง การเตรียมสารที่เป็นของแข็งมักมีปัญหาเกี่ยวกับการกระเจิงแสง จึงแก้ปัญหาโดยบดตัวอย่างให้เป็นผงละเอียดและให้แขวนลอยในของเหลวที่มีดรรชนีหักเหใกล้เคียงกับของแข็งเพื่อลดการกระเจิงของแสง

บดสารตัวอย่างที่เป็นของแข็งกับมัลลิงเอเจนต์ (mulling agent 1 : 10 ของแข็ง : มิเนอ-รัลออยล์) โดยให้ของแข็งแขวนลอยในพาราฟินเหลวที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ใส่ของผสมที่มีลักษณะเป็นยาสีฟันสองสามหยดบนแผ่นเซลล์ แล้วเอาแผ่นเซลล์อีกอันปิด หมุนแผ่นเซลล์อันที่ปิดพร้อมกับออกแรงกดแผ่นเซลล์จนได้ตัวอย่างหนาตามต้องการ ความเข้มข้นของสารตัวอย่างและความหนาของเซลล์ดูได้จากแสงที่ผ่านไปสู่เครื่องตรวจหาแสง ถ้าฟิล์มของสารตัวอย่างเป็นสีน้ำตาลในช่วงวิสิเบิล แสดงว่าต้องบดตัวอย่างให้ละเอียดมากกว่านี้เพื่อลดการกระเจิงแสง และกันไม่ให้สารตัวอย่างขีดข่วนหน้าต่างเซลล์ เมื่อต้องการเอาสารออกให้เลื่อนแผ่นเซลล์อันใดอันหนึ่งไปด้านข้างจนหลุดจากกัน การเตรียมสารแบบนี้ทำได้ง่ายและรวดเร็ว แต่บางอนุภาคที่เตรียมโดยวิธีนี้ต้องให้มีการกระเจิงแสงน้อย และให้แถบดูดกลืนคมชัด จึงต้องใช้ความชำนาญในการเตรียม ข้อเสียการเตรียมสารโดยวิธีนี้ คุมความหนาของเซลล์

ไม่ค่อยได้ การทำปริมาณวิเคราะห์จึงต้องใช้อินเทอร์นัลสแตนดาร์ด มัลลิงเอเจนต์ที่นิยมใช้ได้แก่ มิเนอรัลออยล์หรือนูจอ สารนี้ดูดกลืนแสงช่วงความถี่ 2,900, 1,450 และ 1,375 ต่อเซนติเมตร เนื่องจากพันธะ C–H ซึ่งเป็นข้อเสียอีกอย่างหนึ่งของวิธีนี้ ถ้าไม่ต้องการให้สารตัวอย่างดูดกลืนแสงที่ความถี่เหล่านี้ต้องใช้มัลลิงเอเจนต์พวกเฮกซะคลอโรบิวทาไดอินและเปอร์ฟลูออโรคาร์บอนออยล์

ข. วิธีอัดเป็นเม็ด (Pellet method) วิธีนี้ให้ของแข็งแขวนลอยในเม็ดโพแทสเซียมโบรไมด์ซึ่งถูกอัดด้วยความดันสูง ใช้สารตัวอย่างอินทรีย์สองสามมิลลิกรัมผสมกับโพแทสเซียมโบรไมด์ 0.5 ถึง 1 กรัม (KBr ไม่ดูดกลืนแสงอินฟราเรด) บดให้เข้ากัน นำของผสมนี้ใส่ในพิมพ์แล้วอัดด้วยความดันสูงด้วยเครื่องอัดไฮโดรลิก เม็ดของสารตัวอย่างโปร่งแสงจึงใช้วิเคราะห์คุณภาพและปริมาณได้ วิธีนี้เตรียมสารตัวอย่างได้ง่ายและรวดเร็ว แต่ก็มีข้อเสีย เม็ดของสารที่เตรียมได้ไม่แข็งพอ ดูดความชื้น ทำให้สเปกตรัมที่ได้ไม่ดี เนื่องจากมีความถี่ของพันธะ O–H รบกวน สเปกตรัมนี้ได้รับผลจากการรบกวนของพันธะ O–H น้อยกว่าสเปกตรัมที่เกิดจากการรบกวนของพันธะ C–H โดยวิธีมัลล์

ค. เทคนิคแผ่นฟิล์ม (Film technique) ตัวอย่างของแข็งที่มีลักษณะเป็นฟิล์มที่มีขนาดพอเหมาะทำได้โดยใช้เครื่องตัดให้เป็นแผ่นบาง ๆ (microtome) หรือหลอมสารตัวอย่างแล้วทิ้งให้แห้งจนได้แผ่นฟิล์ม หรือระเหยสารละลายจนได้แผ่นฟิล์ม การเตรียมสารตัวอย่างให้เป็นแผ่นฟิล์มทำได้ยาก แถบดูดกลืนที่ได้มักมีการรบกวนเนื่องจากมีริ้วรอยหลาย ๆ ริ้วเสริมกัน (interference fringes) ทำให้มีแถบดูดกลืนมากกว่าปกติ

ง. วิธีเตรียมสารตัวอย่างให้เป็นของเหลว ตัวอย่างของแข็งเมื่อต้องการวิเคราะห์ในสภาพสารละลาย นำของแข็งมาละลายในตัวทำละลายที่เหมาะสม โดยมีของแข็งประมาณ 5 เปอร์เซ็นต์ วิธีนี้เหมือนกับการเตรียมสารตัวอย่างที่เป็นของเหลว

2. ตัวอย่างที่เป็นของเหลว

ตัวอย่างที่เป็นของเหลววิเคราะห์ได้ในสภาพของเหลวบริสุทธิ์โดยเตรียมใส่เซลล์ที่มีความหนาพอเหมาะ (ประมาณ 0.02 มิลลิเมตร) หรือใส่สารตัวอย่างลงในเซลล์ยาว 0.5 มิลลิเมตร ถ้าใช้ตัวทำละลายต้องเลือกตัวทำละลายพวกไม่มีขั้ว เพื่อป้องกันไม่ให้ตัวทำลายดูดกลืนแสงอินฟราเรด ตัวทำละลายพวกนี้ได้แก่ ของเหลวที่ไม่มีไฮโดรเจน เช่น คาร์บอนไดซัลไฟด์ CS_2 คาร์บอนเททราคลอไรด์ ตัวทำละลายที่มีขั้ว เช่น $CHCl_3$ ก็ใช้ได้แต่ต้องไม่ดูสเปกตรัมช่วงการสั่นแบบยืดหดของ C–H

เซลล์ของเหลวแตกง่ายต้องจับด้วยความระมัดระวังขณะที่ใส่สารหรือเอาสารออก

เซลล์ที่ใช้กับของเหลวมีทางเดินแสงแคบต้องมีไซริงจ์ (syringe) ฉีดสารตัวอย่างลงไปไซริงจ์ที่ใช้ต้องแห้ง เมื่อใช้ไซริงจ์เสร็จให้ล้างด้วยตัวทำละลายและผ่านแก๊สไนโทรเจนแห้งจนกระทั่งตัวทำละลายระเหยหมด

3. ตัวอย่างที่เป็นแก๊ส

ตัวอย่างที่เป็นแก๊สใส่ในเซลล์บรรจุแก๊สที่เป็นหลอดแก้วคล้ายท่อมีหน้าต่างทำด้วยโซเดียมคลอไรด์ โพแทสเซียมโบรไมด์ หรือแคลเซียมฟลูออไรด์ ความหนาของเซลล์เปลี่ยนไปจาก 10 เซนติเมตร จนถึงหลายเมตร

รายงานส่งก่อนทำการทดลอง

คำถามต่อไปนี้ให้ตอบ ในสมุดวางแผนงานก่อนปฏิบัติการทดลอง

ก. ใส่ตารางนี้ให้ครบทุกช่อง

	เครื่องตรวจหาสี	**สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ช่วงวิสิเบิล**	**สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ช่วงอัลตราไวโอเลต**	**สเปกโทรโฟโตมิเตอร์ช่วงอินฟราเรด**
แหล่งกำเนิดแสง	หลอดมีไส้			
โมโนโครมาเตอร์ (ตัวทำแสงเอกรงค์)	ไม่ใช้หรือใช้ฟิลเตอร์สี			
ที่ใส่สารตัวอย่าง	แก้วหรือพลาสติก			
เครื่องตรวจหาความเข้มแสง	ตาหรือเซลล์วัดแสง			
ช่วงความยาวคลื่น	400-800 นาโนเมตร			
ความหนาสารตัวอย่าง	1-10 เซนติเมตร			

ข. 1. คำนวณช่วงอินฟราเรด 5 ไมโครเมตรตรงกับความยาวคลื่นเท่าใด โดยตอบในเทอม (ก) เลขคลื่น (ข) ความถี่ (ค) อังสตรอม (ง) มิลลิไมครอน

2. แปลงเลขคลื่น 3,333 ต่อเซนติเมตร เป็นไมโครเมตร

ค. 1. ถ้าสารประกอบอินทรีย์เป็นเอสเทอร์ สารนี้ดูดกลืนอินฟราเรดเท่าใด

2. ถ้าสารประกอบอินทรีย์ดูดกลืนแสงอย่างมากที่ 6.2 และ 6.74 ไมโครเมตร สารนี้มีหมู่ฟังก์ชันนัลหรือแบบโครงสร้างอะไร

วิธีการทดลอง

ข้อควรระวัง อุปกรณ์ใส่สารตัวอย่างอินฟราเรดทำจากโซเดียมคลอไรด์เมื่อถูกความชื้นทำให้เป็นรอยขีดข่วน

ข้อควรระวังในการใช้และบำรุงรักษาเซลล์

ห้ามถูกหน้าต่างเซลล์เมื่อต้องการจับหน้าต่างเซลล์เพื่อเตรียมสารตัวอย่างให้จับที่ขอบเซลล์หรือสวมถุงมือก่อนจับ

ห้ามหายใจรดเซลล์

ห้ามนำเซลล์ออกจากห้องทดลองและตั้งทิ้งไว้ถูกอากาศนาน

ห้ามวางใกล้ของเหลวและตัวทำละลายที่ดูดความชื้น

ห้ามใช้กับวัสดุใด ๆ ที่ดูดความชื้น

เมื่อต้องใช้กับตัวอย่างที่ดูดความชื้นให้ใช้เซลล์พิเศษ

ตอน I บันทึกสเปกตราของสาร

วิเคราะห์สเปกตราอินฟราเรดจากแผ่นพอลีสไตรีน หนา 0.0015 นิ้ว เปรียบเทียบกับอากาศเพื่อตรวจสอบความแม่นของเครื่องตรวจหาความยาวคลื่น วิเคราะห์สารตัวอย่างที่ให้เปรียบเทียบกับเซลล์โซเดียมคลอไรด์หรือตัวทำละลาย สารตัวอย่างที่ให้ ให้วิเคราะห์ในสถานะของเหลวบริสุทธิ์ สารละลาย ของแข็งในโพแทสเซียมโบรไมด์ หรือใช้เทคนิคมัลล์

ถ้าสเปกตรัมของสารตัวอย่างที่ให้ดูดกลืนแสงมากเกินไป (ดูดกลืนมากกว่า 0 เปอร์เซ็นต์ T) หรือดูดกลืนแสงน้อยไป (เปอร์เซ็นต์ T อยู่ในช่วง 100) ให้เพิ่มการดูดกลืน (เพิ่มความยาวทางเดินแสง) หรือลดการดูดกลืนแสง (ลดความยาวทางเดินแสงหรือเจือจางสารตัวอย่างด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสม)

เมื่อวิเคราะห์เสร็จ ล้างเซลล์ด้วยคาร์บอนเททราคลอไรด์ และทำให้แห้งโดยผ่านแก๊สไนโทรเจนแห้งอย่างช้า ๆ เก็บเซลล์ที่แห้งแล้วไว้ในโถดูดความชื้น

ตอน II บันทึกสเปกตรัม และหาปริมาณสารตัวอย่าง

หาสเปกตรัมของเบนซีนบริสุทธิ์ และคาร์บอนเททราคลอไรด์บริสุทธิ์ จากเลขคลื่น 4,000 ถึง 650 ต่อเซนติเมตร และสเปกตรัมของเบนซีนที่มีคาร์บอนเททราคลอไรด์

ก. 30 โมลเปอร์เซ็นต์เบนซีน

ข. 50 โมลเปอร์เซ็นต์เบนซิน

ค. 70 โมลเปอร์เซ็นต์เบนซีน

วิเคราะห์สารตัวอย่างเบนซีนและคาร์บอนเททราคลอไรด์ คำนวณปริมาณสารทั้งสองโดยวิธีลากเส้นที่ฐาน

พล็อต $\log I_O/I$ กับความเข้มข้น

ตอน III วิเคราะห์สารตัวอย่างที่เป็นของแข็ง

การวิเคราะห์นี้ใช้เทคนิคทำให้สารตัวอย่างเป็นเม็ด

ถอดเซลล์ชิ้นส่วนที่ได้จากอาจารย์ผู้ควบคุมออก วางชิ้นส่วนที่ถอดบนผ้า ปัดฝุ่นที่ติดอยู่ที่ผิวหน้าเซลล์ออกโดยใช้แปรงขนอูฐ เซลล์นี้แข็งแรงแต่ต้องระวังไม่ให้ผิวหน้าถูกขีดข่วน เพราะจะทำให้การวิเคราะห์ผิดพลาด นำสารตัวอย่างที่ได้มาชั่งหนัก 0.1 กรัม ใส่โกร่งบดจนละเอียดเติมโพแทสเซียมโบรไมด์ 1 กรัม และบดให้เข้ากันจนกระทั่งของผสมเข้ากัน ปัจจุบันแนะนำให้หยดเบนซีนบริสุทธิ์ 2-3 หยด แล้วบดเบนซีนเพื่อให้ของผสมเป็นเนื้อเดียวกัน

นำเซลล์ที่ใส่ตัวอย่างมาประกอบเข้า ใส่ตัวอย่างนี้ลงไป 0.5 กรัม ปิดฝาเซลล์แล้วกดฝาเซลล์อย่างระวัง ต่อช่องว่าง (ท่อ) ของเซลล์กับเครื่องดูดอากาศ หลังจากภายในเซลล์เป็นสุญญากาศ เพิ่มความดันจนถึง 90,000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ปิดเครื่องดูดอากาศทิ้งไว้นาน 10 นาที (ยังคงใช้ความดันกดอยู่) ค่อย ๆ ปล่อยความดัน

ถอดแบบออกอย่างระมัดระวังเพื่อไม่ให้ตัวอย่างที่เป็นของแข็งแตก ถ้าแผ่นนี้แตกต้องเตรียมใหม่ นำสารตัวอย่างไปวางในที่ใส่เซลล์ หาสเปกตรัมของสารนี้

การวิเคราะห์ข้อมูล

ตอน I จากข้อมูลที่ได้จากการทดลอง ใส่ความถี่และหมู่ฟังก์ชันนัลลงบนกระดาษหาความแตกต่างของสเปกตราทั้งสี่แผ่น โดยเฉพาะแผ่นที่สองมีอะไรเป็นพิเศษ

หาข้อมูลทุกช่วงความยาวคลื่นของสารตัวอย่างที่ดูดกลืนแสงอย่างเห็นได้ชัด โดยเลือกช่วงความยาวคลื่น 2 ถึง 7 ไมโครเมตร ใช้ข้อมูลจากรูป 7-2 และสารอ้างอิงทั้งสี่ (แผ่น) ช่วยหาโครงสร้างหรือหมู่ฟังก์ชันนัล ใช้หนังสืออ้างอิงช่วยหาโครงสร้างของสารตัวอย่างที่ให้ พร้อมทั้งให้เหตุผลว่าทำไมสารตัวอย่างที่ให้จึงมีสูตรนี้

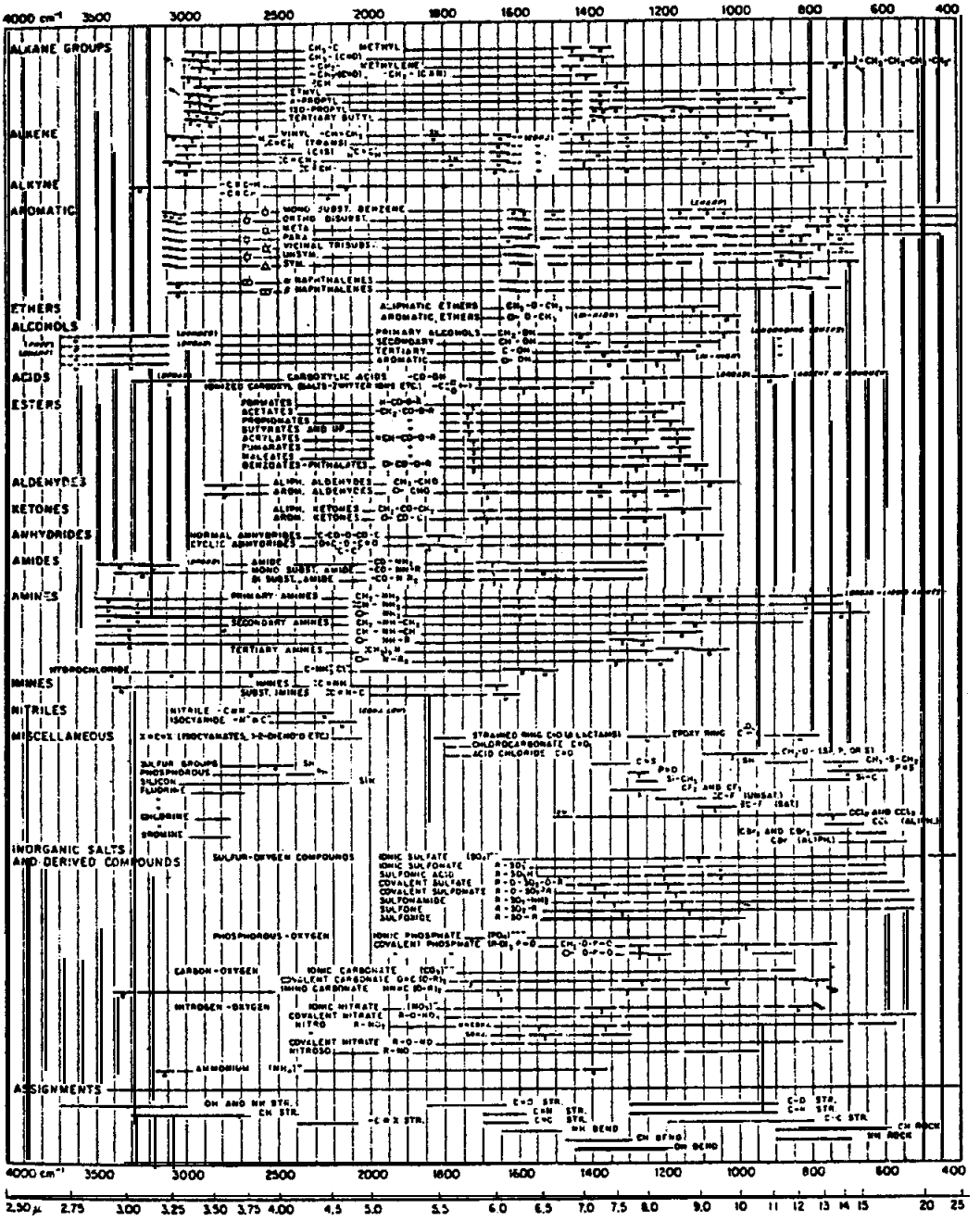
ข้อมูลที่ได้จากอินฟราเรดสเปกตราไม่เพียงพอในการวิเคราะห์คุณภาพ (หาโครงสร้างของโมเลกุล) ต้องได้ข้อมูลจากแหล่งอื่นช่วย ค่าคงที่ทางกายภาพ เช่น จุดหลอมเหลว จุดเดือด และดรรชนีหักเห ปริมาณวิเคราะห์ของธาตุ C, H, N และธาตุอื่น ๆ ว่ามีจำนวนเท่าใด โดยใช้หนังสืออ้างอิงช่วย

ตอน II หาปริมาณสารตัวอย่างจากเคอร์ฟมาตรฐาน

ตอน III หาว่าสารตัวอย่างคืออะไรจากสเปกตรัม

คำถาม

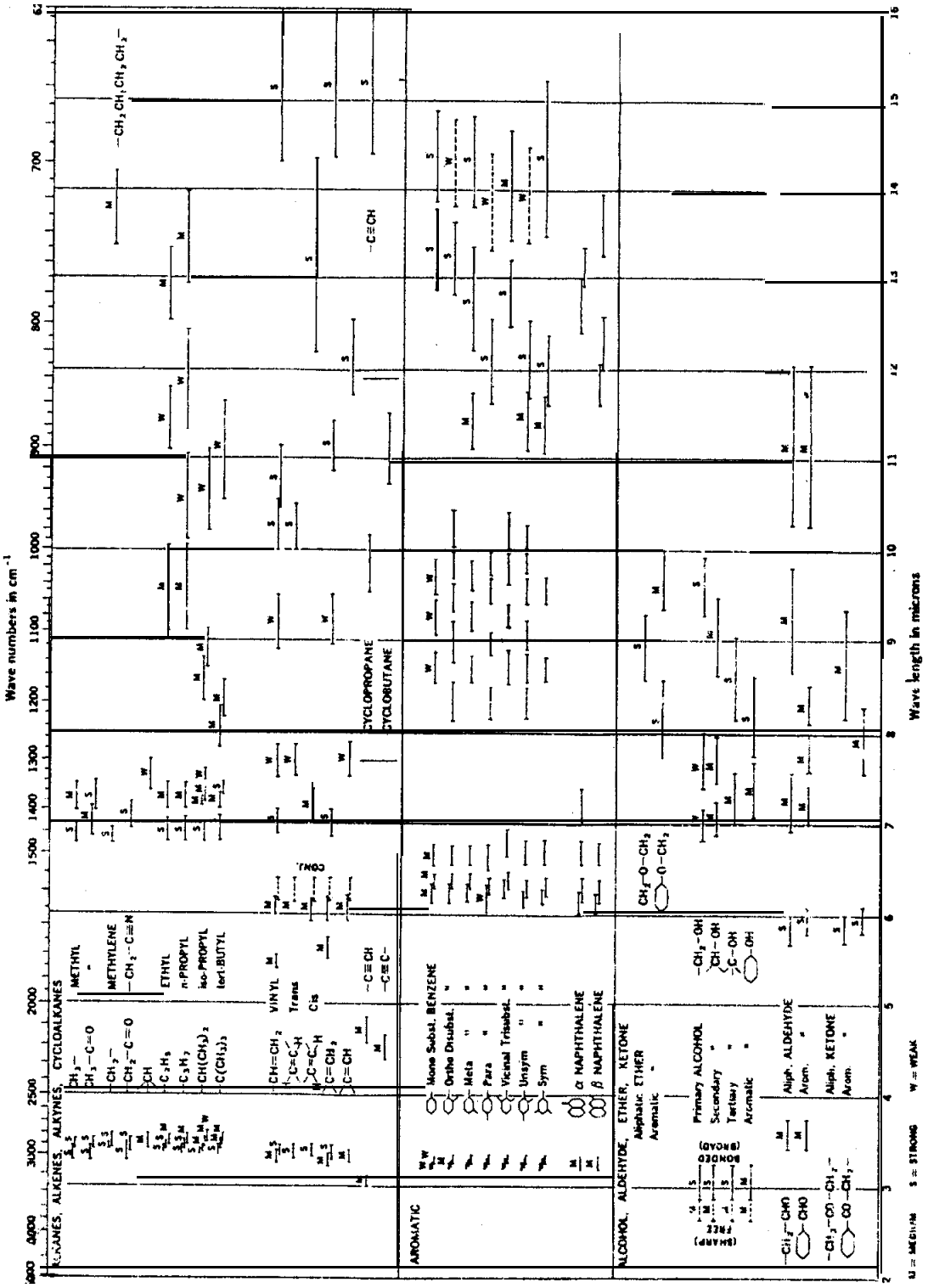
1. อธิบายการหาสารประกอบที่ละลายน้ำโดยวิธีอินฟราเรด โดยเน้นถึงเทคนิคที่เกี่ยวข้องการเตรียมสารตัวอย่างและขีดจำกัดที่ใช้ตรวจหา
2. บอกข้อดีและข้อเสียของอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ แบบลำแสงคู่เมื่อเปรียบเทียบกับลำแสงเดี่ยว
3. อธิบายข้อดีของอุปกรณ์ต่อไปนี้ NaCl, KBr, CaF_2, LiF, $CaBr_2$ และควอร์ตซ์ที่ใช้เป็นปริซึมสำหรับอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ โดยเปรียบเทียบคุณภาพของปริซึมเหล่านี้ว่าใช้ประโยชน์และแยกได้ดีในช่วงความยาวคลื่นเท่าใด
4. ทำไมถึงแยกช่วงฟันดาเมนทัลของอินฟราเรดที่มีพลังงานสูงเป็นช่วงพิมพ์ลายนิ้วมือ อธิบายการแยกนี้ในเทอมของความแรงพันธะ น้ำหนักสัมพัทธ์ของอะตอมที่สั่นและอันตรกิริยาระหว่างหมู่ที่สั่นกับโมเลกุลส่วนที่เหลือ



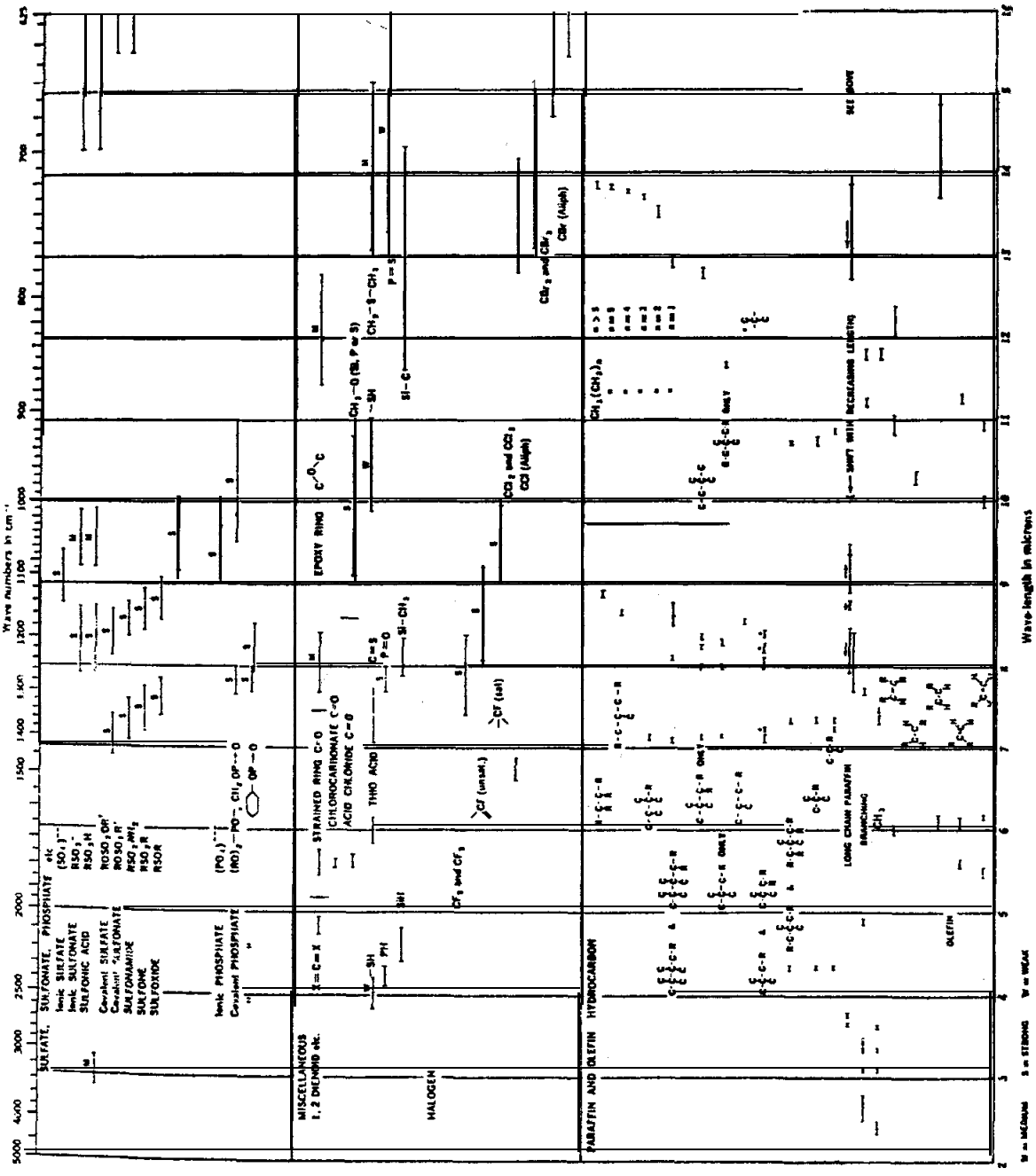
รูป 7-3 (ก) *แผนภูมิอินฟราเรดสเปกตรา*[*]

* (a) by permission fron N.B. Colthup, American Cyanamid Company;

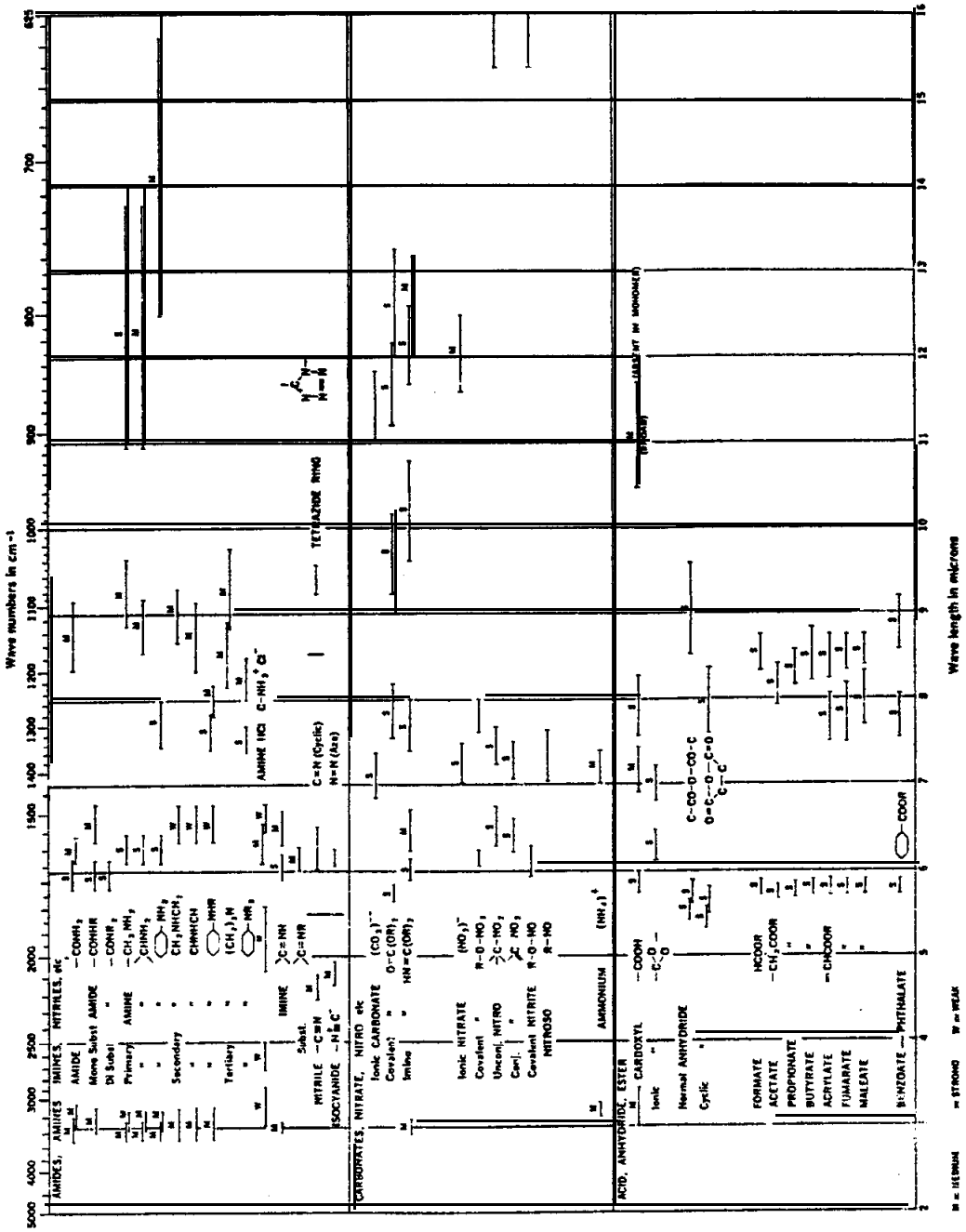
(b-e) from L.E. Kuentzel, Wyandotte Chemicals Corporation


Wave numbers in cm⁻¹
Wave length in microns
ALKANES, ALKENES, ALKYNES, CYCLOALKANES
AROMATIC
ALCOHOL, ALDEHYDE, ETHER, KETONE
METHYL
METHYLENE
ETHYL
n-PROPYL
iso-PROPYL
tert.BUTYL
VINYL
Trans
Cis
Mono Subst. BENZENE
Ortho Disubst.
Meta
Para
Vicinal Trisubst.
Unsym
Sym
α NAPHTHALENE
β NAPHTHALENE
CYCLOPROPANE
CYCLOBUTANE
Aliphatic ETHER
Aromatic
Primary ALCOHOL
Secondary
Tertiary
Aromatic
Aliph. ALDEHYDE
Arom.
Aliph. KETONE
Arom.
W = WEAK
M = MEDIUM
S = STRONG

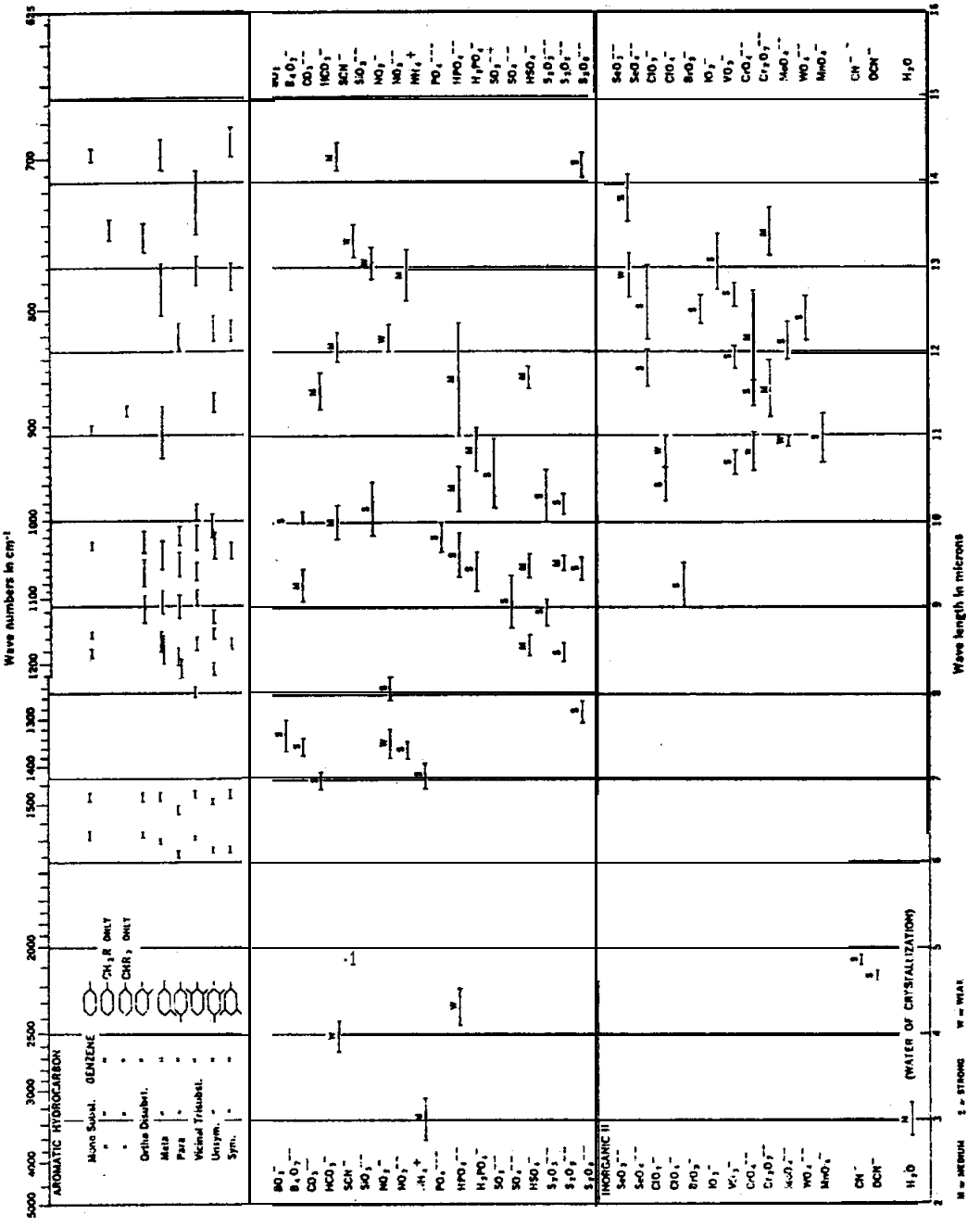
รูป 7-3 (ข)


Wave numbers in cm⁻¹
Wave-length in microns
SULFATE, SULFONATE, PHOSPHATE etc
Ionic SULFATE
Ionic SULFONATE
SULFONIC ACID
Covalent SULFATE
Covalent SULFONATE
SULFONAMIDE
SULFONE
SULFOXIDE
Ionic PHOSPHATE
Covalent PHOSPHATE
MISCELLANEOUS
1, 2 DIENOID etc.
HALOGEN
STRAINED RING C=O
CHLOROCARBONATE C=O
ACID CHLORIDE C=O
THIO ACID
EPOXY RING
PARAFFIN AND OLEFIN HYDROCARBON
LONG CHAIN PARAFFIN
BRANCHING
OLEFIN
SHIFT WITH DECREASING LENGTH
SEE BOVE
W = MEDIUM
S = STRONG
W = WEAK

รูป 7-3 (ค)


Wave numbers in cm-1
Wave length in microns
AMIDES, AMINES, IMINES, NITRILES, etc
CARBONATES, NITRATE, NITRO etc
ACID, ANHYDRIDE, ESTER
TETRAZIDE RING
AMMONIUM
M = MEDIUM
= STRONG
W = WEAK

รูป 7-3 (ง)


Wave numbers in cm⁻¹
Wave length in microns
AROMATIC HYDROCARBON
Mono Subst.
BENZENE
Ortho Disubst.
Meta
Para
Vicinal Trisubst.
Unsym.
Sym.
CH₂R ONLY
CHR₃ ONLY
INORGANIC II
(WATER OF CRYSTALLIZATION)
S = STRONG
M = MEDIUM
W = WEAK

รูป 7-3 (ข)

การทดลอง 7.2

การหาโมโนเมอร์และพอลีเมอร์

วัตถุประสงค์ของการทดลอง

เตรียมแผ่นฟิล์มสารอินทรีย์และศึกษาสเปกตราลายพิมพ์นิ้วมือ หาหมู่ฟังก์ชั่นและโครงสร้างสารจากแถบดูดกลืน

อุปกรณ์

อินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์พร้อมเครื่องบันทึก

หลอดแก้วเส้นผ่าศูนย์กลาง 6 ถึง 8 มิลลิเมตร ยาว 20 ถึง 30 เซนติเมตร โค้งเป็นมุม 90 ถึง 120 องศา

หลอดทดสอบ 2 หลอด

จุกยางเจาะรู 1 สำหรับใส่ท่อนำแก๊ส

บีกเกอร์ 400 ลูกบาศก์เซนติเมตร

ตะเกียงบุนเซน

ที่จับแบบวงแหวน

กระดาษแข็งที่ใช้วางฟิล์ม

สารเคมี

ผลึกโซเดียมคลอไรด์หรือโพแทสเซียมโบรไมด์ (ขนาดใหญ่พอที่จะขวางทางเดินแสง)

กระป๋องสเปรย์ที่มีแลคเคอร์ เรซิน น้ำมันชักเงา พลาสติกอะคริลิกใส

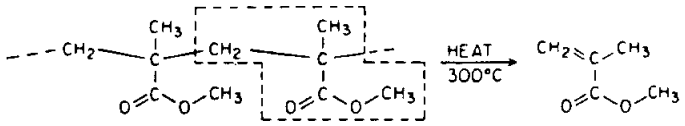
เพลกซิกลาสหรือลูไซท์ Plexiglas หรือ Lucite ประมาณ 1 กรัม

เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ 10 มิลลิกรัม

สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (ละลายเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ออก)

ทฤษฎี

สเปกตรา อินฟราเรด "ช่วงลายพิมพ์นิ้วมือ" ใช้ศึกษาชนิดของฟิล์มพอลีเมอร์ พอลีเมอร์หนึ่งเมื่อเกิดการสลายพอลีเมอร์ (depolymerized) เป็นโมโนเมอร์ (สเปกตราอินฟราเรดต่างไป) สามารถรวมโมโนเมอร์เหล่านี้กลายเป็นสารเดิมได้ เช่น พอลีเมทิลเมทาครีเลตสลายพอลีเมอร์เป็นเมทิลเมทาครีเลต ดังสูตร

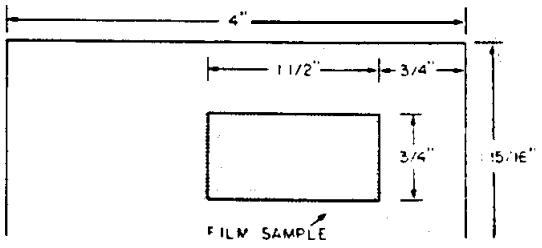


POLYMER METHYLMETHACAYLATTE

โมโนเมอร์นี้เปลี่ยนกลับเป็นพอลีเมอร์ได้โดยใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ สเปกตราอินฟราเรดของพอลีเมอร์เดิมและพอลีเมอร์ใหม่ที่เตรียมได้เหมือนกัน แผ่นฟิล์มจากสเปยร์อะไครลิกให้สเปกตราอินฟราเรดเหมือนพอลีเมอร์นี้

วิธีการทดลอง

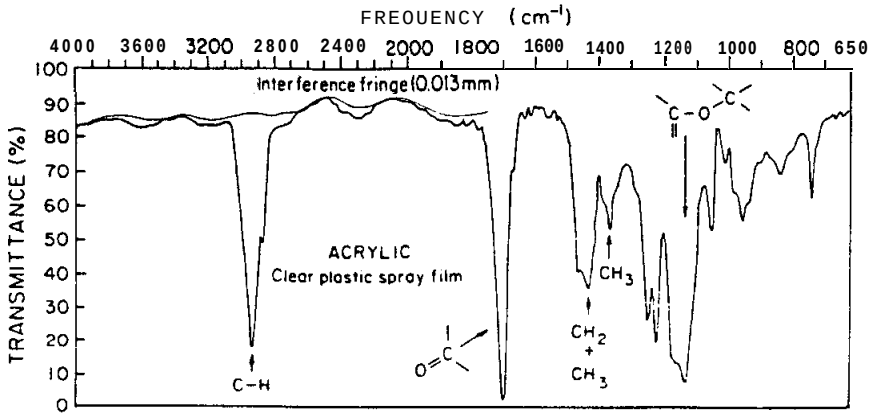
เตรียมที่ยึดฟิล์มโดยนำกระดาษแข็งขนาด 2 นิ้ว×4 นิ้ว ตัดกระดาษนี้ให้มีขนาด 3/4 นิ้ว×$1\frac{1}{2}$ นิ้ว ดังรูป 7-3 ตัดแผ่นฟิล์มที่ครูให้ ให้มีขนาดใหญ่กว่าหน้าต่าง ติดแผ่นฟิล์มนี้กับ



รูป 7-3 *ที่ยึดแผ่นฟิล์มพอลีเมอร์ (สารตัวอย่าง)*

หน้าต่างด้วยเทปใส หาสเปกตรัมของสารชี้จากเลขคลื่น 4000 ถึง 650 ต่อเซนติเมตร ศึกษาฟิล์มสารตัวอย่างแต่ละอันโดยเปรียบเทียบกับสเปกตราที่ได้จากครู (ดูจากช่วงพิมพ์ลายนิ้วมือ) ฟิล์มเหล่านี้มีโครงสร้างดังตาราง 7-1

เตรียมแผ่นฟิล์มจากพอลีเมอร์เหล่านี้ แลคเคอร์ น้ำมันชักเงา เรซิน อะไครลิกพลาสติกสเปยร์สารเหล่านี้บนด้านหนึ่งของเซลล์เก่า โซเดียมคลอไรด์หรือโพแทสเซียมโบรไมด์ ทิ้งให้สารแห้ง บันทึกสเปกตรัมของสารเหล่านี้ในช่วง 4000 ถึง 650 ต่อเซนติเมตร เมื่อทำการทดลองเสร็จให้ล้างฟิล์มออกโดยใช้เมทิลีนคลอไรด์ อะไครลิก (พอลีเมอร์ของเมทิลเมทาครีเลต) เช่น สูไซท์ และเพลกซิกลาสให้สเปกตราคล้ายรูป 7-4 สูตรของพอลีเมทิลเมทาครีเลตอยู่ในตาราง 7.1



รูป 7-4 *สเปกตรัมอินฟราเรดของอะไครลิก*

$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$ ของพอลีเมอร์ให้พีคใหญ่ที่ 1735 และ 1150 ต่อเซนติเมตร

พอลีเมอร์นี้สลายเป็นโมโนเมอร์ได้โดยนำพอลีเมอร์มาใส่หลอดทดสอบ ใช้เพลกซิกลาสหรือลูไซท์ 1 กรัมใส่ในหลอดทดสอบ ปิดจุกยาง เสียบหลอดนำแก๊ส จับหลอดทดสอบ กับที่ยึดดังรูป 7-5 ใช้หลอดทดสอบที่สองรับไอของสาร (เมทิลเมทาครีเลตจุดเดือด 100 ถึง 101 องศาเซลเซียส) สารนี้จะกลายเป็นของเหลวเมื่อเย็นลง เผาหลอดทดสอบที่ใส่พอลีเมอร์โดยการเพิ่มความร้อนทีละน้อย ควรเลื่อนตะเกียงไปตามหลอดที่เผาเพื่อกันไม่ให้สารควบแน่นข้างหลอด เมื่อได้ของเหลวในหลอดทดสอบสอง ประมาณ 1 ลูกบาศก์เซนติเมตรให้หยุดเผา

หยดของเหลวที่กลั่นได้ลงบนเซลล์โซเดียมคลอไรด์สองหยด บันทึกสเปกตรัม

เมื่อต้องการพอลีเมอไรซ์อีก (เปลี่ยนโมโนเมอร์เป็นพอลีเมอร์) นำเอาเมทิลเมทาครีเลตมาเติมเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ 10 มิลลิกรัม (ทำในหลอดทดสอบ)

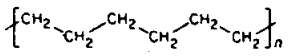
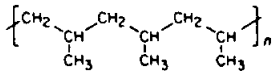
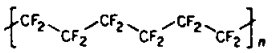
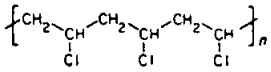
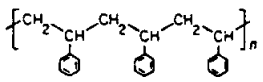
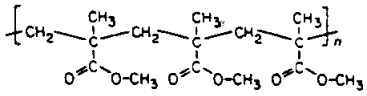
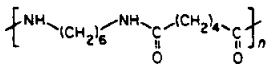
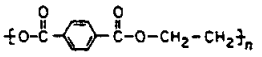
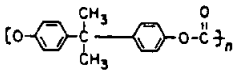
ปิดจุกยางบนหลอดทดสอบให้หลวมไว้ (แน่นไม่มาก) ให้ความร้อนหลอดนี้โดยใช้เครื่องอังน้ำ(water bath) เวลาผ่าน 20 ถึง 25 นาที ของเหลวจะหนืด หลังจากนั้นอีก 5 ถึง 10 นาที ของเหลวจะใสและมีของแข็งสีเหลืองแยกออกมา (เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์) ขณะที่ให้ความร้อนเตรียมแผ่นฟิล์มของสารเดิมโดยละลายชิ้นสารชิ้นเล็ก ๆ ด้วยเมทิลีนคลอไรด์ 5 ถึง 10 หยด หยดสารละลายนี้ลงบนแผ่นโซเดียมคลอไรด์สองสามหยด เขี่ยให้สารเต็มแผ่น รอเวลาให้แห้ง 5 นาที บันทึกสเปกตรัมของสารนี้กับสารที่พอลีเมอไรซ์

การวิเคราะห์ข้อมูล

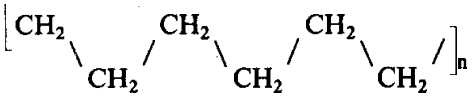
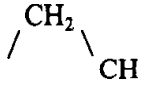
เปรียบเทียบสเปกตราของแผ่นฟิล์มที่ทำบริเวณช่วงพิมพ์ลายนิ้วมือกับสเปกตราที่ได้จากครู หาตำแหน่งความถี่ของพีคที่สำคัญและบอกว่าควรเป็นหมู่ใด

เปรียบเทียบสเปกตราพอลีเมอร์ที่ได้และพอลีเมอร์ที่ได้จากการพอลีเมอไรซ์กับสเปกตรัมที่ได้จากสาร

ตาราง 7.1 โครงสร้างของพอลีเมอร์ที่พบเห็นมาก

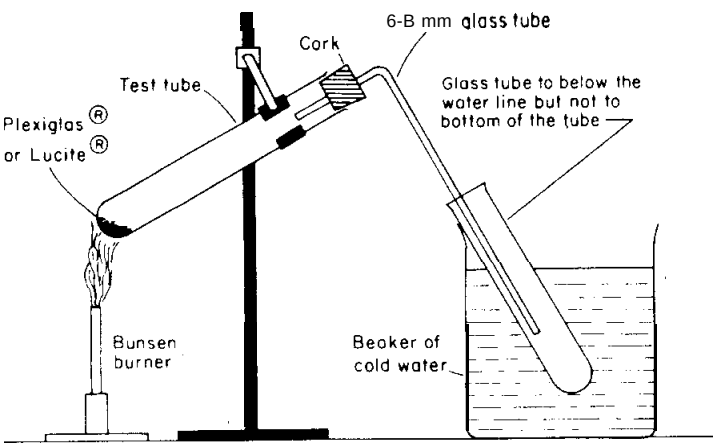
Name	Polymers	Structure
	Polyethylene	
	Polypropylene	
Teflon	Polytetrafluoroethylene	
PVC	Polyvinyl chloride	
	Polystyrene	
Lucite Plexiglas	Polymethylmethacrylate	
Nylon	Several polyamide types (6-6 nylon shown)	
Dacron	Polyethyleneglycol-terephthalate	
Lexan	Polybisphenol A carbonate	

ตาราง 7-1 โครงสร้างของพอลีเมอร์บางตัว

ชื่อ	พอลีเมอร์	โครงสร้าง
	พอลีเอทิลีน	
	พอลีพรอไพลีน	

ข้อควรระวัง

ใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์อย่างระวัง สารนี้สลายตัวเมื่อร้อนและเกิดการระเบิดอย่างแรง ถ้ามีความร้อนเกินจุดหลอมเหลว 103.5 องศาเซลเซียส เบนโซอิลคลอไรด์ควรเก็บในกล่องกระดาษแข็งหรือพลาสติก ไม่ควรเก็บในขวดแก้วหรือกระป๋องโลหะ ห้ามบดสารนี้ ห้ามปิดหรือเปิดภาชนะที่ใส่สารนี้อย่างแรง เบนโซอิลคลอไรด์ที่ไม่ต้องการ (เหลือจากปฏิกิริยา) ให้ทำลายโดยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ถ้าเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ลุกติดไฟให้ดับด้วยน้ำ



รูป 7-5 การจัดอุปกรณ์สำหรับการดีโพลีโมไรซ์ พอลีเมทิลเมทาคริเลต