

قياس شدة الضوء النسبية

بالأشعة تحت الحمراء

The Infrared spectrophotometer

أصبح التحليل الطيفي باستخدام الأشعة تحت الحمراء وسيلة من احدي الوسائل لتعيين ماهية التركيب للمركبات العضوية وتطبيقات هذا العلم علي الأنظمة العضوية في منطقتي التحاليل النوعية (الكيفي) أو التقديرية (الكمي). والتحليل الأول اتخذ اعلي تطبيقا إلي حد بعيد عن هذا المجال في الكيمياء العضوية. كما أن معظم الباحثين عموما استخدموا هذه الطريقة المحددة لفحص المواد غير المعلومة التركيب أما وتلك المادة في حالة خام أو في حالة نقيه، وللمجموعات الدالة (أو الوظيفية)، أو تركيبات أخرى.

وتأخذ أجهزة أشعة تحت الحمراء في وقتنا الحالي فائدة عالية في الكيمياء، وهي تعتبر اقل تكلفة في معظم المعامل لإجراء التحاليل وهي للكيميائي جزء هام في عمليات الفحص في معامله اليومية.

والتطبيقات المحتملة للأشعة تحت الحمراء غير محدودة والكيميائي يود أن يصل للهدف بأقل زمن والي المعطيات والبيانات المطلوبة، ويكون علي يقين بالبيانات من تقنيه مناسبة، وعلي يقين أيضا بعده حقائق لمعالجة الأمور بالتفصيل.

ويستخدم الكيميائي العضوي علي العموم الأشعة تحت الحمراء لتقدير المجموعات الموجودة الدالة في مخاليط التفاعل.

مثال: استره حمض فينيل اسيتيك مع الكحول (بطريقة معملية بسيطة قياسية وذلك بأخذ كمية من الحمض في وجود كمية كبيرة من الكحول في حمام مائي في وجود كمية ضئيلة من حمض معدني) عند درجة غليان الكحول (ايثانول)، وفي هذه الحالة وبإجراء الفحص باستخدام الأشعة تحت الحمراء لوحظ وجود حزمه ضوئية مبينه فقط للاسترات المتكون وأما المواد الخام فهي غير موجودة. وبعد إجراء الفحص والشرح نجد أن المنتج النهائي هو ايثيل فينيل اسيتات (استر). ويمكن اخذ الشكل التالي (1 : 1) لعملية تحلل ثلاثي ميثيل اسيتو نتريل لمعرفة المواد الابتدائية والنواتج الخام للأشكال (A, B)

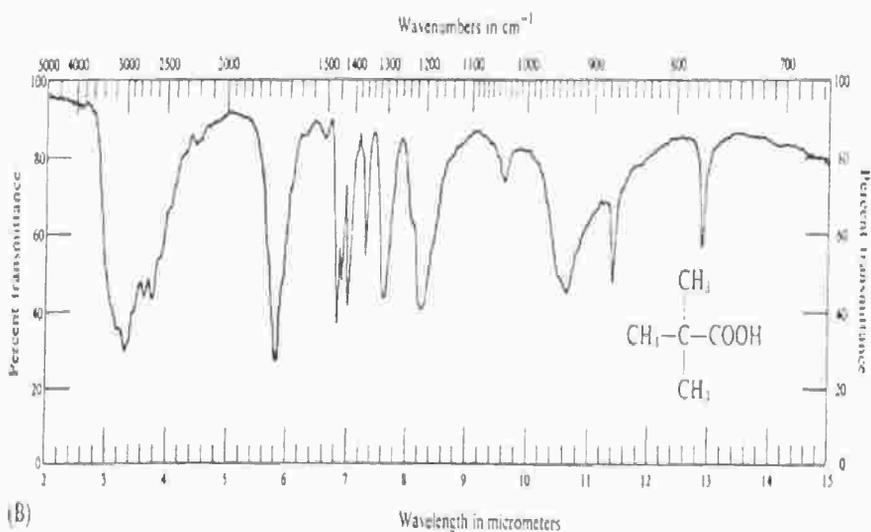
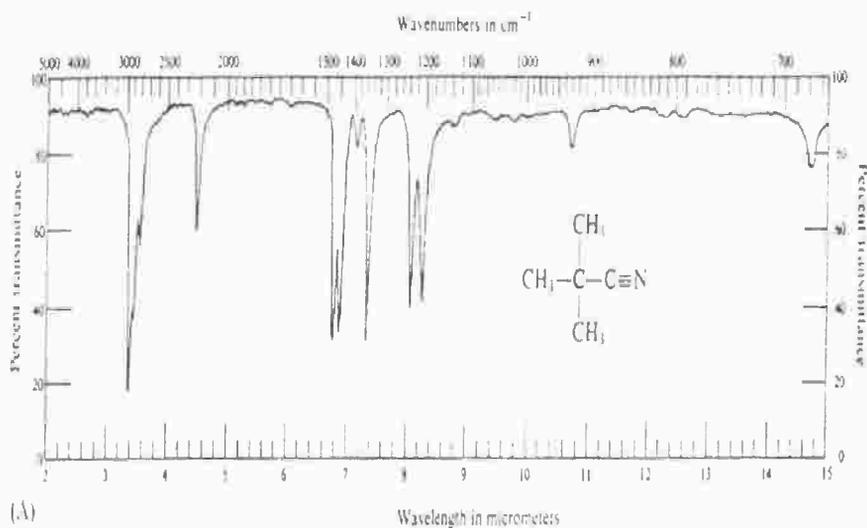


Fig. 1.1 Typical spectral data obtained in the routine examination of the course of an organic reaction. (A) The spectrum of trimethylacetone nitrile (pivalonitrile), the starting material before attempted hydrolysis. (B) The spectrum of trimethylacetic acid (pivalic acid), the reaction product obtained after the treatment of trimethylacetone nitrile (A) with hot mineral acid.

يلاحظ للمادة (A) في الشكل 1 : 1 أن طيف ثلاثي ميثيل اسيتو نتريل وطيف (B) وبين ناتج التحلل للاستر . وكذلك تبين للكيميائي وجود وعدم وجود المجموعة الدالة

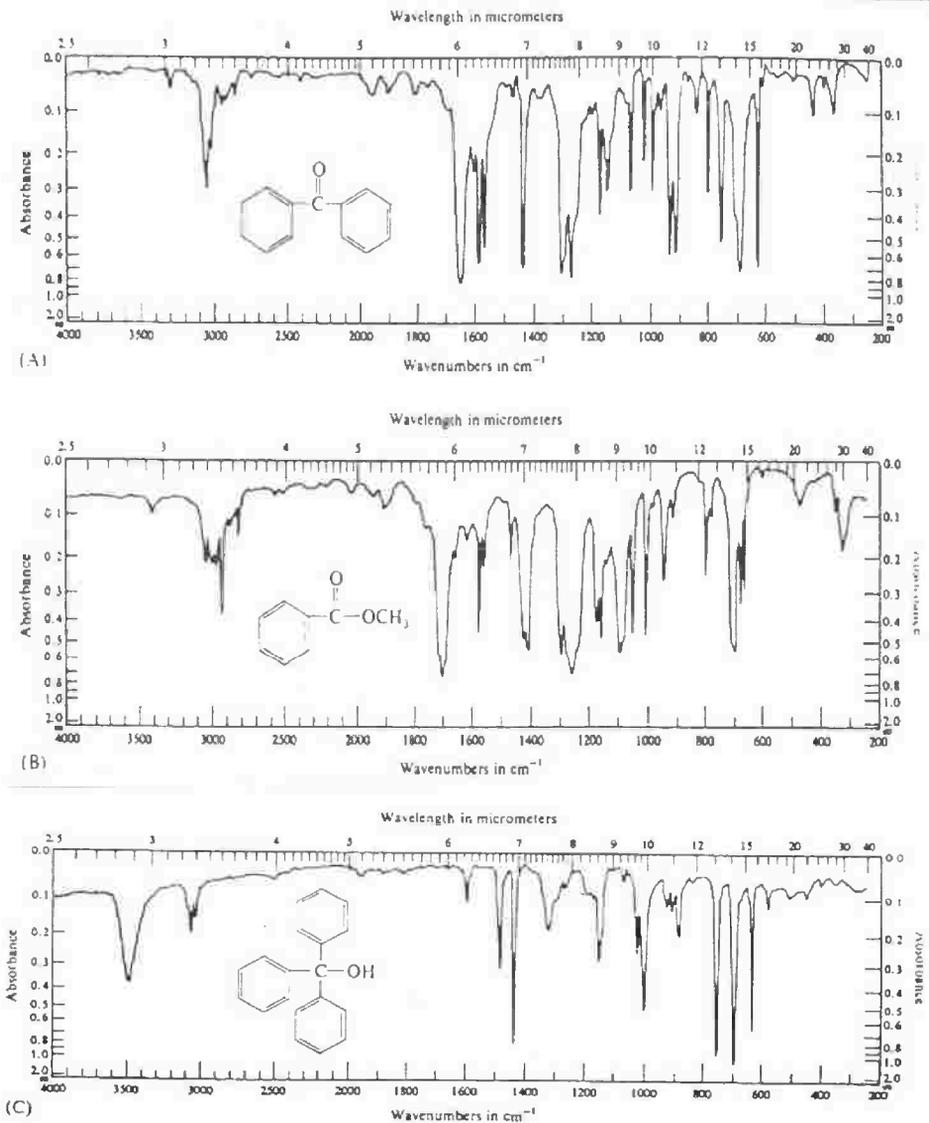


Fig. 1.2 Typical spectral data obtained in the routine examination of organic reactions. (A) The spectrum of benzophenone. (B) The spectrum of methyl benzoate. (C) The spectrum of triphenylcarbinol. (Courtesy of Sadtler Research Laboratories, Inc.)

والشكل (1:2) يكون أكثر فائدة لطيف الأشعة تحت الحمراء للتقييم السريع لنواتج تفاعلات كل المجموعات الفعالة (الوظيفية) ومماثلة الناتج الموجود الجائز من حيث إما بنزوفينون (طيف A) أو ميثيل بنزوات (طيف B) عندما يتم معالجته مع كمية فائضة من بروميد فينيل مغنسيوم وفي وجود إثير جاف ليعطي ناتج عال لمركب ثلاثي فينيل كربينول (طيف C) الذي يتم الحصول عليه بعد فصل ناتج التفاعل الخام.

والحقيقة هي أن كلا التفاعلين يعطيا نفس الحاصل المبين من الفحص للمركب (A) وحتى (C).

ولو حدثت إضافة إلي بنزوات ميثيل طيف (A) يتم الحصول عليه من الناتج المتوقع، وبالفحص للطيف (C) فإنه لا يشير لأي حزمه للبنزوفينون (طيف A) مشيرا إلي أن التفاعل الوسيطى المنتج في تكوين البنزوفينون، هو الأكثر نشاطيه عن بنزوات ميثيل.

وبالتالى فان ناتج التفاعل هو ثلاثي فينيل كربينول في كلا التفاعلين.

هذه بعض الاقتراحات في تلك التقنية للكشف عن المجموعات الفعالة الموجودة، وبمعنى آخر يكون الكشف عنها غير ممكن باستخدام مجموعات اختبار كيميائية.

منطقة الأشعة تحت الحمراء The infrared region

يعتبر طيف الكهربية المغناطيسية المساعد لكل كيميائي. فالمنطقة الأولية تدلنا لمعلومات مفادها أن المنطقة تتكون من عدة طاقات متوجهه لأطوال موجية عالية طفيفة عن تلك المتلازمة للضوء المرئي شكل (3:1)، والذي يتضمن شكل وثيق الصلة للطيف الكهرومغناطيسي، مشتملا منطقة أشعة (X)، فوق البنفسجية والمنطقة المرئية وكذلك المنطقة تحت الحمراء وتشمل دراسة الطاقة تحت الحمراء وتفاعلاتها مع الأشياء مجال واسع جدا .

والأطوال الموجية في هذه المنطقة تتطلب تقنيات معملية للتطبيق والقياس.

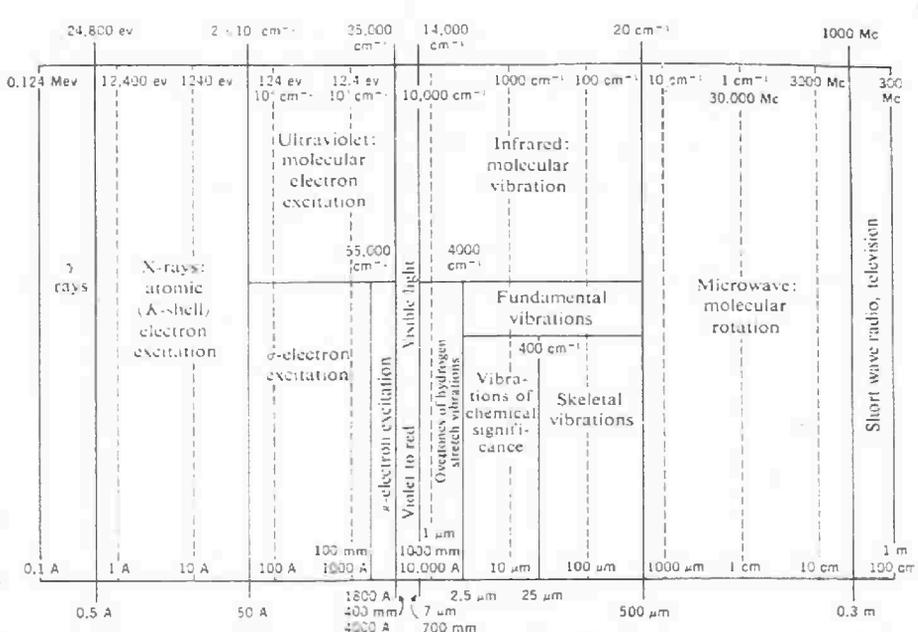


Fig. 1.3 The electromagnetic spectrum.

فوحدة الطول الموجي (λ) المبينة في الشكل (1:3) بالانجستروم A والميكروميتر (μm). والتعريف للطول الموجه هو بالميكروميتر، الذي يمكن أخذه في وحدة المسافة مثل سنتيمتر أو الانجستروم حيث واحد طول موجي هو المسافة بين عقدتين للموجه وان واحد ميكروميتر (μm) مساويا 10^{-4} سم أو 10.000 انجستروم (A) بالنسبة لكل الأطوال الموجيه، ووحدة التردد (ν) التردد - الدورة الموجيه لكل ثانية، ويمكن استخدامها أيضا لتمييز الإشعاع. والسرعة هي سرعة الضوء C وتساوي 3×10^{10} Cm/ Sec، تتخذ لكل الأطوال الموجيه، والتردد يتغير

$$\nu = \frac{C}{\lambda}$$

انعكاسيا مع الطول الموجي

ويجب أن نلاحظ للحالة الملائمة لتلك الوحدات وعلاقتها بالعرض الطيفي، أن الأطوال الموجيه الطويلة تمتلك ترددات قليلة. وعمليا يستخدم العدد الموجي (عدد الموجات لكل سنتيمتر) أكثر من التردد الفعلي، وكلاهما يعتمد علي الطاقة (التردد وعدد الموجه) (E) طبقا

لأساس معادلة بلانك وهي $E = hc/\lambda$, $E = hv$ ، حيث h ثابت بلانك
 $6.6239 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{Sec}^{-1}$ والتردد والعدد الموجي هما متعلقان للطول
 الموجي انظر الشكل (4 - 1)

والوحدة المألوفة للعدد الموجي هي معكوس (مقلوب) سنتيمتر Cm^{-1}
 وفي جزئية تلك الوحدة فان العدد الموجي هو مقلوب الطول الموجي (λ) ،
 عندما نعبّر عنها بالسنتيمتر.

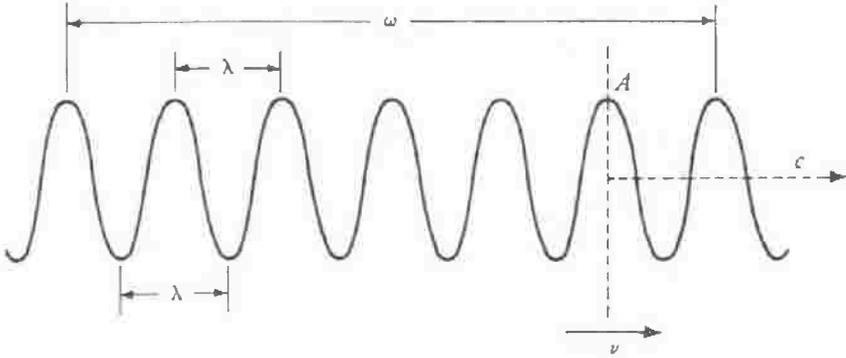


Fig. 1.4 The relationship of wavenumber and frequency to wavelength where:
 λ = wavelength; ν = number of waves passing point A per second; ω = number of waves
 per centimeter (wavenumber); c = velocity of light.

والتذيلة (1) تبين العدد الموجي والطول الموجي مبتداء من (2) وحتى
 $20 \mu\text{m}$ (5000 to 500 Cm^{-2}) ويمكن اخذ العدد الموجي كوحدة
 للطاقة إذا أن كل 1 Cm^{-1} يقابله $1.9855 \times 10^{-16} \text{ erg} \cdot \text{molec}^{-1}$ أو
 $11.959 \times 10^7 \text{ ergmol}^1$ أو تحول لطاقة مقدارها :

$$2.858 \text{ call / mole} 10^{-16} \text{ erg} \cdot \text{mole}$$

$$\lambda = \frac{C}{\nu} \quad \omega = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

وبناءً علي أساس التقنية العملية والتطبيق، فكل منطقة تحت
 الحمراء يمكن تقسيمها انظر الجدول (1 - 1)

Table 1.1. Common Subdivisions of the Infrared Region

Region	Frequency Range (cm^{-1})	Wavelength Range (μm)
Near-infrared (overtone)	13,300-4000	0.75-2.5
Fundamental rotation-vibration	4,000-400	2.5-25
Far-infrared (skeletal vibration)	400-20	25-500

وتعالج المنطقة ما بين 5000 to 400 Cm^{-1} كل المناطق الثلاث
 (2 to $25 \mu\text{m}$) بالتفصيل الشامل. ومن هنا نجد دراسة متأنية جيدة انظر
 الشكل (5 - 1) الذي يبين عقدتين لعرض طيف في جزئية الطول
 الموجي أو تدرج التردد المستخدم كإحداثي لخط سيني

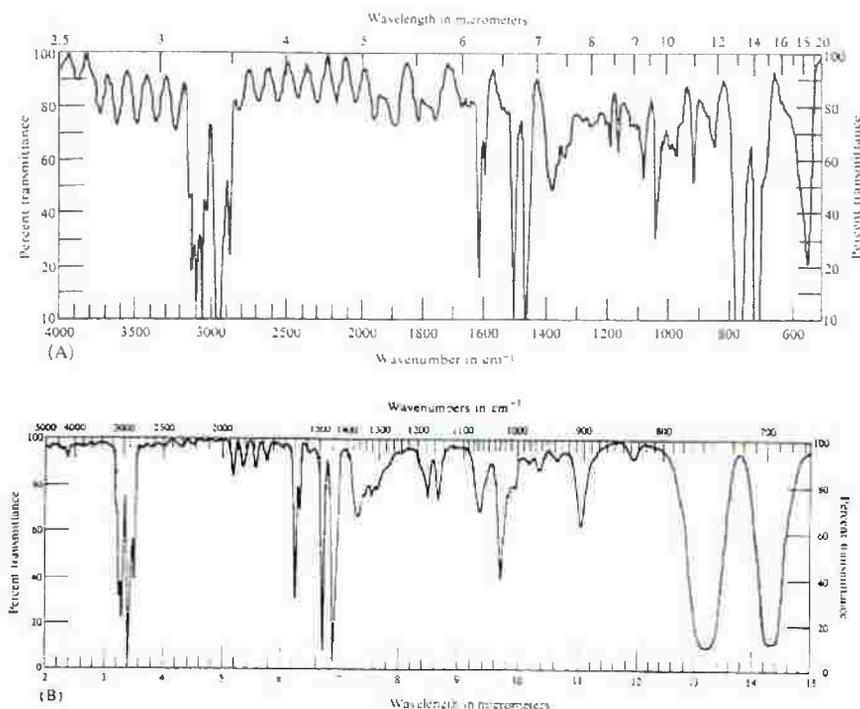


Fig. 1.5 Typical presentation of spectral data in terms of linear wavenumber scale and linear wavelength scale. (The spectrum is of polystyrene, and the reader should note the differences in appearance of the bands caused by each form of presentation.) (A) Linear in wavenumber measured in cm^{-1} . (B) Linear in wavelength measured in microns.

قبل الدخول في الاعتبار النظرية لطيف الأشعة تحت الحمراء، من الأفضل أن نصف أموراً بسيطة كلما أمكن وهي عن كيفية حدوث الطيف وما هي العوامل الأساسية العامة لطيف الأشعة تحت الحمراء المؤدية إلى معلومية التركيب.

ومن المعلوم أنه كلما ارتفعت درجة حرارة المادة فإنها تبدأ في تشعيع أشعة لها طاقة، وكمية الإشعاع المنبعث من المادة يعطي منحنى كدالة للطول الموجي أو التردد معتمداً على كمية الحرارة الممتصة بواسطة المادة وعلى إشعاعها.

فلو إننا رسمنا عملية الإشعاع المنبعث (التوهج) مقابل الطول الموجي، انظر الشكل (6 - 1) كخطوط متقطعة تم الحصول عليها. فلو أخذنا أبخره الأسيتون إلى طريق الإشعاع، فالمنحنى يظهر وكأنه خط واضح ثقيل مبيناً تغير متخلف الصفات. لاحظ حزم الإشعاع التي تم إزاحتها من طيف انبعاث المواد الساخنة والاستنتاج هو أن الأسيتون امتص طاقة محددة من الإشعاع المعرض، بالأحرى ذات ترددات خاصة أو أطوال موجية خاصة.

وباستبدال مواد مختلفة عضوية في الإشعاع، فمن الممكن يلاحظ وجود أطوال موجية محددة ومرتبطة بتغير المركز أو الجزئ الماص هنا، ويكون ناتج المنحنى يمكن توضيحه من واحد لآخر، بوجود أو عدم وجود حزم خاصة، ونلاحظ مواد عديدة مختلفة أعطت تقريباً منحنى الامتصاص الواحد، والامتصاصات المحددة الموجودة هي مقياس لتركيز تلك المواد في المخلوط.

وهذا يعني أيضاً أن منحنى الامتصاص للمركبات هو المقابل لمجموع المواد المستقلة في المركبات.

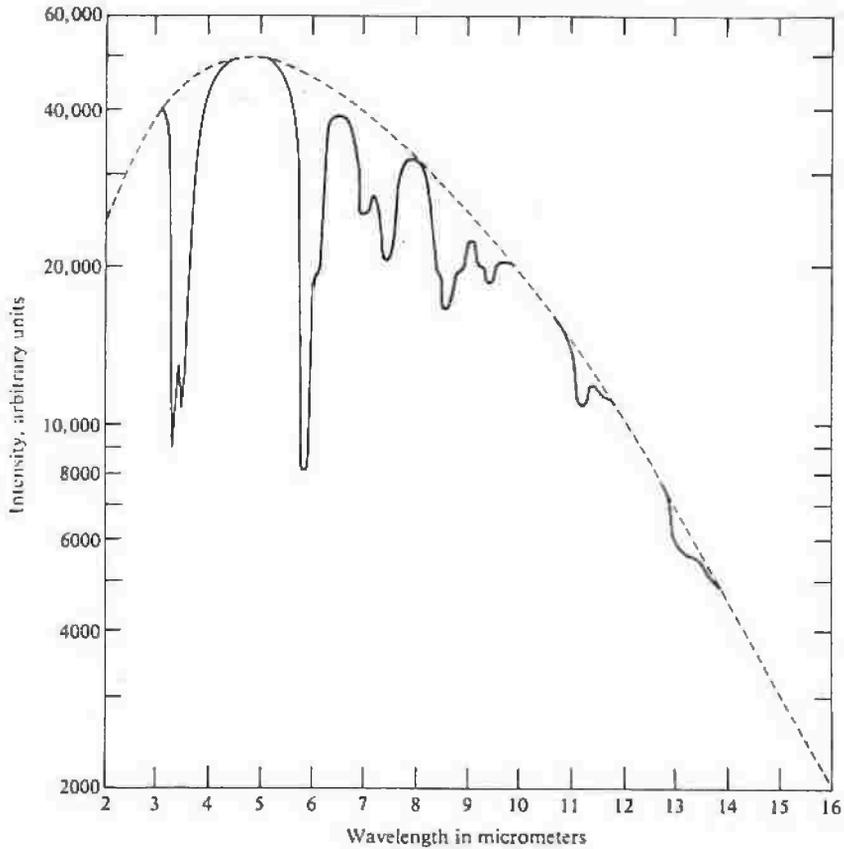


Fig. 1.6 Diagrammatic illustration of emitted infrared radiation as a function of wavelength and sample absorption. Solid line; the absorption of infrared energy by acetone; Dashed line; the infrared energy emitted by the source at elevated temperature.

هذه الحقائق توضح أساس منطقي، وهو أن الكيميائي اعتمد علي استخدام طيف الأشعة تحت الحمراء في تعيين بيانات التركيب، وباختصار:

- 1- تكتسب المواد العضوية ترددات لمجموعات خاصة في المنطقة تحت الحمراء.
- 2- طيف الامتصاص لأي مادة عموماً ما هو إلا يعتبر مميز خاص لتلك المادة فقط.
- 3- طيف الامتصاص لمخاليط يعتبر إضافة ضوئية overtone بمعنى مجموع الطيف المتجزأ لتلك المكونات.

4- تعتبر كثافة حزمة الامتصاص مبينه لتركيز تلك المادة الماصة للأشعة الساقطة.

تلك الملاحظات يمكن أن نصف أجزاء تركيب الجزئ وتلك الأربطة التي تربط الجزئ ببعضه وكتل المكونات تعتبر أيضا لها علاقة للمركب والذي يقابله احد الترددات الاهتزازية من الشعاع الساقط، وهذه الحزم الممتصة في طيف الأشعة تحت الحمراء يقابلها ترددات اهتزازية للجزئ المحدد. تلك الترددات الملاحظة إنما تعتمد أيضا علي العلاقات الداخلية الخاصة للذرات في وحدة الجزئ. ومن الواضح أن طيف الأشعة تحت الحمراء، عبارة عن قياس مباشر للفروق في التركيب الجزئي الذي يعين تركيب الجزئ من المواد الاخرى.

Nomenclature

التعاريف

الامتصاص A: (ليست الكثافة الضوئية، الممتصة، الانطفاء)

لوغاريتم الأساس 10 لمقلوب النفاذية (Transmittance) $A = \log_{10} \frac{1}{T}$

حزم الامتصاص: المنطقة الخاصة بالامتصاص الطيفي من حيث أن

الامتصاص يمر خلال قيمة عظمي.

طيف الامتصاص: عبارة عن رسم الامتصاص أو أي دالة للامتصاص

مقابل الطول الموجي أو أي دالة للطول الموجي

الامتصاصية: (a) (ليست k ولا قائمة الماصية، الانطفاء النوعي، المص

النوعي، معامل المص)، هو مقسوم الامتصاص علي حاصل تركيز المواد

(بالجرام لكل لتر) وطول طريق العينة بالسم، ويؤخذ القانون $A = \frac{A}{bc}$

الامتصاصية: عبارة عن حاصل الممتصة (a) والوزن الجزيئي للمادة

(مولار) تحليل الطول الموجي، التردد: هو أي طول موجي أو تردد عند أي

قياس ممتص موجود لفحص تعيين مكونات العينة.

الانجستروم: (A) (ليس A^0) وحدة طول مساوية للمقدار واحد علي

المقدار (6438,4696) للطول الموجي أو الخط الأحمر لعنصر Cd

وللأغراض العملية، ليعتبر مساويا للمقدار 10^{-8} cm

الخلفية القياسية: عبارة عن الامتصاص الحاصل بواسطة شئ قياسي ومعلوم غير تلك المادة الواقعة تحت الاختبار والتي بها تتم المقارنة

خط الأساسي (خط القاعدة): عبارة عن خط مرسوم لشدة سقوط الإشعاع علي العينة عند أي تردد أو طول موجي .

قانون بيير (ويعرف بقانون بيير - لامبرت) هو يتناسب الامتصاص العينة المتجانسة المتضمنة مواد الامتصاص ويتناسب تناسباً طردياً لتركيز المادة الماصة .

التركيز: (C) كمية المادة في كمية وحدة العينة ويعبر عنها بالجرام أو بالمول لكل لتر .

التردد: عدد الدورات لكل ثانية أو لكل وحدة زمنية .

الأشعة تحت الحمراء: هي المنطقة لطيف الكهرومغناطيسي الواقعة في المدى ما بين 0.75 to 300 um .

المتر المصغر (um) وحدة طول = 10^{-6} متر وليست ميكرون .

النانو متر (n.m) وحدة طول مساوية لالف ميكرون متر (ليست مليميكرون mu) وغالبا ليست مساوية 10 انجستروم بالضبط .

الطاقة الإشعاعية (المتوهجة) عبارة عن طاقة متقلبة كموجات كهرومغناطيسية .

طول طريق العينة (b) ليست (L) أو (d) طول العينة في الخلي أو المسافة ما بين جداري الخلية من الدخل .

موضع الطيف: عبارة عن الطول الموجي المؤثر أو العدد الموجي أو الشعاع الأساسي الأحادي للطاقة الإشعاعية .

مرسمه الطيف (Spectrograph) أداة متضمنة فتحات (شقوق طولية) بأداة تشتت بواحد أو أكثر، والتي نقيس عندها أطول موجيه معينه أو ترددات خلال مدي الطيف أو بواسطة المسح علي المدى والكمية المبينة عبارة عن وظيفة أو دالة لقوة الإشعاع .

مقياس الطيف: هو فرع للعلوم الفيزيائية يعالج قياسات الطيف أداءه
قياس شدة الطيف: مقياس الطيف يلحقه أجهزة، تردد الوظيفة النسبية
لقوة الإشعاع

العينة القياسية: العينة ذات التركيبة المحددة كيميائياً وفيزيائياً
وتتخذ كمرجع

النافذية T. هي النسبة لقوة الإشعاع النافذ عن العينة إلى قوة الشعاع
الساقط من المنبع علي العينة .

فوق البنفسجية: منطقة الطيف الكهرومغناطيسي وهي تقريبا في
المدى من 10 وحتى 380 nm هي جزئية بدون ادني كفاءة وعادة تشير
للمنطقة 200- 380 nm .

المرئية: تناسب طاقة الإشعاع في الطيف الكهرومغناطيسي للمدى
المرئي للنظر العادي وهي تقريبا في المدى (380 70 789 nm) .

الطول الموجي: المسافة المقاسه علي طول خط التوالد بين نقطتين في
الفراغ علي مماس المماس ووحداتها A ، nm ، um .

العدد الموجي: عدد الموجات لكل وحدة طول ووحداتها عبارة عم
مقلوب سم (cm^{-1}) وفي تلك الجزئية لتلك الوحدة هي مقلوب الطول
الموجي بينما الأخير بالسم في الفراغ .

Suggested Reading

- 1- R.P. Bauman, Absorption spectroscopy. Wiley, New York, 1962.
- 2- W.J.Potts, Jr., Chemical infrared spectroscopy, Vol. 1, Techniques. Wiley, New York, 1963.
- 3- R.N. Jones and C.Sandorfy in Technique of Organic Chemistry, Vol. IX, Chemical Applications of Spectroscopy. Ed. W. West. Interscience, New York, 1956
- 4- R.C. Gore and E.S. Waight indetermination of Organic structures by physical methods, eds. E. A. Braude and F.C.Nachod, Academic, New York, 1955
