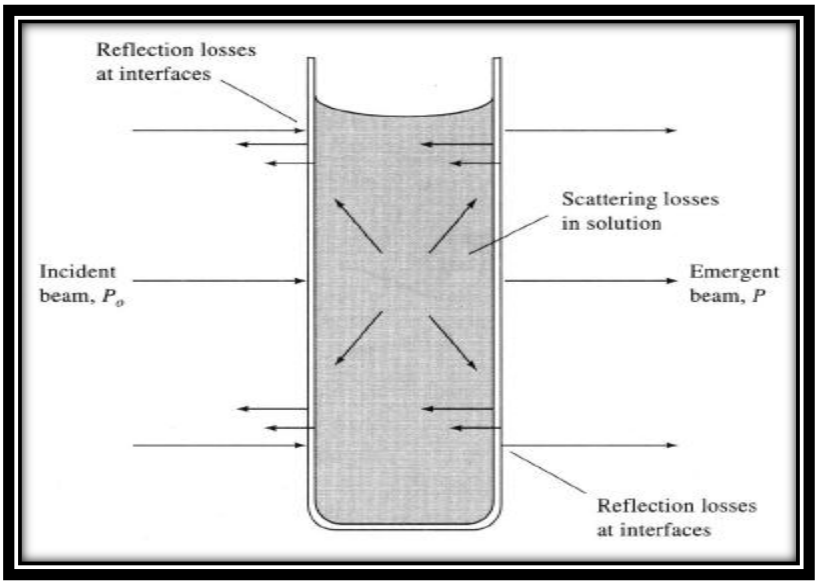
التحليل الكمي بامتصاص الاشعاع الكهرومغناطيسي :

عند توجيه حزمة اشعاع الى اناء زجاجي يحتوي محلولا فان شدة الحزمة النافذة تكون اقل من شدة الحزمة الاصلية الساقطة عليه وسبب النقصان يعود اما الانعكاسات او الاستطارة اما السبب الرئيسي هو امتصاص دقائق المحلول للطاقة الاشعاعي.



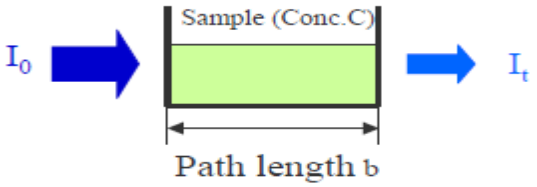
ففي حالة كون الاشعاع الممتص هو الضوء المرئي فان الحزمة قد تظهر ملونه. ويجب معرفة ان الضوء النافذ للعيان هو متمم للون الممتص في داخل المحلول. وفيما يلي جدول يمثل الوان الضوء المرئي ومتمماتها.

Color absorbed	Color observed	Absorbed radiation(nm)
Violet	Yellow-green	400-435
Blue	Yellow	435-480
Green-blue	Orange	480-490
Blue-green	Red	490-500
Green	Purple	500-560
Yellow-green	Violet	560-580
Yellow	Blue	580-595
Orange	Green-blue	595-605
Red	Blue-green	605-750

فمحلول ايونات النحاسيك يكون ازرق اللون لان هذه الايونات تمتص الاشعاع الاصفر وتكون نفاذه للأزرق. لذلك بالإمكان معرفة تركيز محلول احد املاح النحاسيك من مقدار امتصاصه للإشعاع الاصفر تحت ظروف معلومة وبذلك يمكن تعين تركيز اي ماده ملونه بنفس المبدأ. اما اذا كان المحلول عديم اللون فنقوم بإضافة كاشف يتفاعل معها مكوننا لونا ومن ثم يمكن تعين تركيزه.

يطلق على التحليل الكيميائي المعتمد على قياس الامتصاص في جميع مناطق الطيف الكهرومغناطيسي بالقياس الامتصاصي Absorptiometry . اما مصطلح القياس اللوني Colorimetry فيختص في قياس امتصاص الاشعاع في المنطقة المرئية، اما القياس الطيفي Spectrophotometry هو فرع من القياس الامتصاصي يختص بدراسة وقياس امتصاص الاشعاع الكهرومغناطيسي او انبعاثه كدالة للطول الموجي باستخدام المطياف Spectrophotometer ويشمل المواد الملونة وغير الملونة.

فعند توجيه اشعه متوازية احادية اللون شدتها (I_o) على احد اوجه اناء وبعد مرورها مسافه (b) خلال العينة التي تحتوي على (N) من الدقائق الماصة للإشعاع تقل شدة الاشعاع النافذ من الجهة الاخرى الى (I_t).



تتناسب شدة الإشعاع الممتص تناسبا طرديا مع سمك الخلية (b) وتركيز الفصائل الماصة للإشعاع (C). اعطيت هذه العلاقة من قبل العالمان **بير ولمبرت** لذا تدعى العلاقة التالية بقانون بير-لامبرت **Lambert –**

Beer's Law:

$$A = \varepsilon bc$$

حيث ان (A) الامتصاص Absorbance (Ɛ) الامتصاصية المولي Molar absorptivity و(C) تركيز المادة بوحدة مول/لتر (مولاري)، هذا بالنسبة للمواد معروفة الوزن الجزيئي اما المواد الغير معروفة الوزن الجزيئي فيعبر عن التركيز بوحدة غم/لتر ويستعاض عن(Ɛ)بالثابت (a) ويعرف بالممتصية Absorptivity. فتصبح العلاقة كما يلي:

$$A = abc$$

اما النسبة المئوية للشعاع النافذ فيعرف بالمعادلة التالية:

$$T\% = \frac{I_t}{I_0} * 100$$

حيث ان (T) النفاذية وتساوي

$$T = \frac{I_t}{I_0}$$

ويمكن ربط A مع T من خلال المعادلة التالية:

$$A = -\log T = log\frac{1}{T} = log\frac{I_0}{I_t} = abc = \in bc$$

اذن يمكن كتابة المعادلة التالية: **(واجب اشتقاق)**

$$A = 2.00 - \log \% T$$

***** ان وحدات (a) و (ε) هي**

هناك تحديدات عند استخدام قانون بير- لمبرت وهي :

١- لا يزيد تركيز النموذج عن0.01 لأنه يؤدي الى الانحراف.
٢- عدم حدوث تفلور او تفسفر للنموذج.
٣- لا يتغير معامل الانكسار عند التراكيز العالية للمادة المحللة.
٤- الشعاع الضال.
٥- ان الاشعاع الساقط هو اشعاع احادي الطول الموجي.

A sample in a 1.0-cm cell is determined with a spectrometer to transmit 80% light at a certain wavelength. If the absorptivity of this substance at this wavelength is 2.0, what is the concentration of the substance?

Solution

The percent transmittance is 80%, and so $T = 0.80$:

$$\log \frac{1}{0.80} = 2.0 \text{ cm}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ L} \times 1.0 \text{ cm} \times c$$

$$\log 1.25 = 2.0 \text{ g}^{-1} \text{ L} \times c$$

$$c = \frac{0.10}{2.0} = 0.050 \text{ g/L}$$

A 5.00×10^{-4} M solution of an analyte is placed in a sample cell that has a pathlength of 1.00 cm. When measured at a wavelength of 490 nm, the absorbance of the solution is found to be 0.338. What is the analyte's molar absorptivity at this wavelength?

SOLUTION

Solving equation 10.5 for ε and making appropriate substitutions gives

$$\varepsilon = \frac{A}{bC} = \frac{0.338}{(1.00 \text{ cm})(5.00 \times 10^{-4} \text{ M})} = 676 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$$

Several spectrophotometers have scales that are read either in absorbance or in percent transmittance. What would be the absorbance reading at 20% T? At 80% T? What would the transmittance reading be at 0.25 absorbance? At 1.00 absorbance?

واجب

A solution containing 1.00 mg ion (as the thiocyanate complex) in 100 mL was observed to transmit 70.0% of the incident light compared to an appropriate blank. (a) What is the absorbance of the solution at this wavelength? (b) What fraction of light would be transmitted by a solution of iron four times as concentrated?