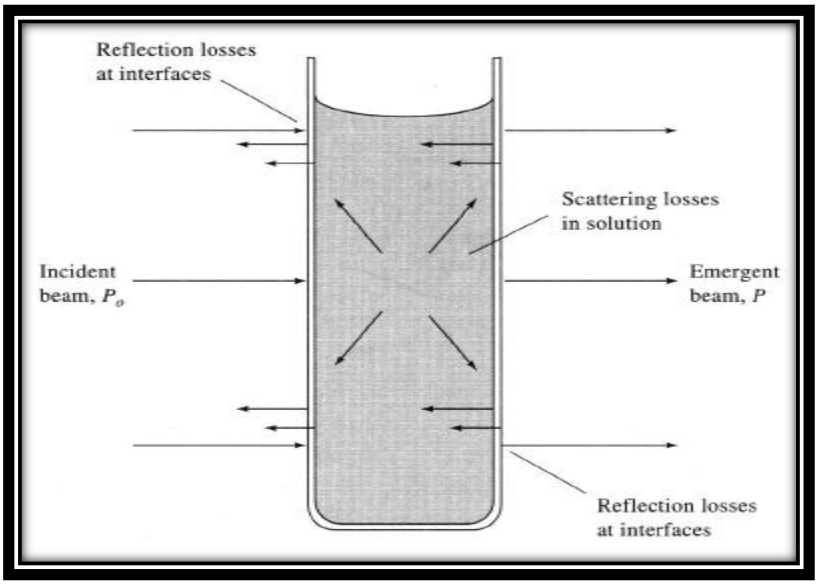
التحليل الكمي بامتصاص الاشعاع الكهرومغناطيسي :

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.



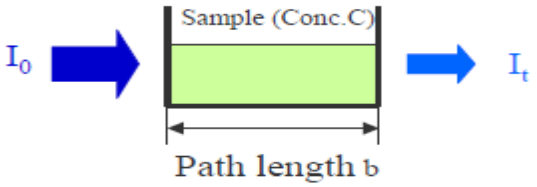
ففي حالة كون الاشعاع الممتص هو الضوء المرئي فان الحزمة قد تظهر ملونه. ويجب معرفة ان الضوء النافذ للعيان هو متمم للون الممتص في داخل المحلول. وفيما يلي جدول يمثل الوان الضوء المرئي ومتمماتها.

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

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

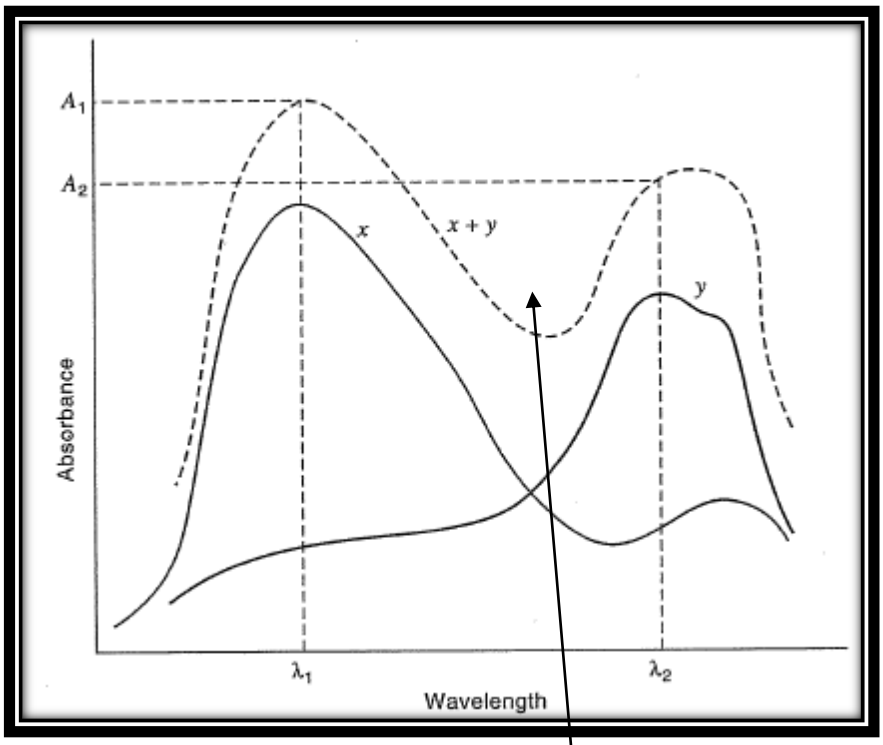
Several spectrophotometers have scales that are read either in absorbance or in percent transmittance. What would be the absorbance reading at 20% T? At 80% T? What would the transmittance reading be at 0.25 absorbance? At 1.00 absorbance?

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?

تطبيق قانون بير- لمبرت على الأنظمة ذوات المكونات المتعددة:

من الممكن تطبيق قانون بير-لمبرت على المحلول الذي يحتوي على اكثر من ماده ممتصه للإشعاع شرط ان لا يوجد تأثير متبادل بينهما. وان ما يمتصه المزيج هو ناتج مجموع امتصاص المواد كل على حده عند طول موجي محدد كما مبين في الشكل التالي:



حيث عندما يكون اقصى امتصاص للمكون (x) في الطول المجي (λ_1) فان المكون (y) سيكون له ايضا مقدار من الامتصاص في هذا الطول الموجي وكذلك بالنسبة للمكون (y). لذا فان طيف امتصاص مزيجهما هو ببساطه مجموع المنحنيين المنفردين. وبذلك يمكن كتابة المعادلات التالية:

$$A_{Total} = A_1 + A_2 + A_3 ..... + A_n$$

or

$$A_{Total} = \varepsilon_1 b_1 c_1 + \varepsilon_2 b_2 c_2 + \varepsilon_3 b_3 c_3 ..... + \varepsilon_n b_n c_n$$

المعادلات اعلاه تمثل مجموع الامتصاصات للمكونات عند طول موجي معين. ومن خلال الشكل اعلاه يمكن كتابة معادلتي الامتصاص عند طولين موجيين

$$A_1 = A_{x1} + A_{y1} = \epsilon_{x1} bc_x + \epsilon_{y1} bc_y \quad \lambda_1$$
$$A_2 = A_{x2} + A_{y2} = \epsilon_{x2} bc_x + \epsilon_{y2} bc_y \quad \lambda_2$$

حيث ان (A_1,A_2) تمثل الامتصاص للمزيج عند الطول الموجي (λ_1,λ_2). وان (A_{X1},A_{X2}) يمثلان امتصاص المكون X عند الطولين الموجيين (λ_1,λ_2) على التوالي. وان (A_{Y1},A_{Y2}) امتصاص المكون Y عند الطولين الموجيين (λ_1,λ_2) على التوالي. وان $(\varepsilon_{X1},\varepsilon_{X2})$ معاملا الامتصاص المولاري للمادة X عند الطولين الموجيين (λ_1,λ_2) على التوالي. وان $(\varepsilon_{Y1},\varepsilon_{Y2})$ معاملا الامتصاص المولاري للمكون Y عند الطولين الموجيين (λ_1,λ_2) على التوالي . وان (C_X,C_Y) تركيز المكونان X,Y في المزيج على التوالي.

لذا يمكن ايجاد تركيز المكونان X,Y بحل المعادلتين آنيا بعد قياس امتصاص المزيج عند (λ_1,λ_2) . (اي الحصول على قيم A_1,A_2 عمليا).

اما قيم الامتصاصية المولية الاربعة $(\varepsilon_{Y1},\varepsilon_{Y2}$ ، $\varepsilon_{X1},\varepsilon_{X2})$ التي نحتاجها لحل المعادلتين فيتم حسابها من قياسات مستقله تتضمن تعيين طيف امتصاص لتركيز معلوم لكل من مكونات المزيج.

مثال / تم قياس الامتصاص لثلاثة محاليل هي (z) و(y) والمحلول الثالث هو مزيج منهما. المطلوب حساب تركيز (z) و(y) في المزيج بفرض استعمال خليه امتصاص طولها واحد سنتمتر من المعلومات المدرجة في الجدول ادناه:

المحلول	A^{476}	A^{670}
0.001 M (Y)	0.9	0.7
0.O1 M (Z)	0.15	0.65
(Z + Y)	1.65	1.65

الحل / نقوم بحساب ε لكل من Y,Z في الطولين الموجيين

$A_Y^{475}=\varepsilon_Y^{475}\, bc_Y$

$\varepsilon_Y^{475}=\frac{0.9}{0.001*1}=900$

$\varepsilon_Y^{670}=\frac{0.2}{0.001*1}=200$

$\varepsilon_z^{475}=\frac{0.15}{0.01*1}=15$

$\varepsilon_z^{670}=\frac{0.65}{0.01*1}=65$

وللمزيج مجهول التراكيز

$1.65= 900*1*C_Y +15*1*C_Z$ …… at 475 nm……1

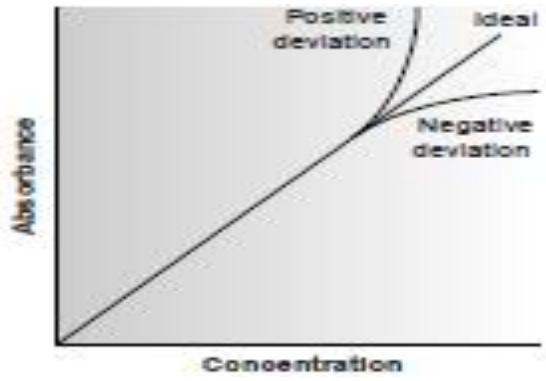
$1.65=200*1*C_Y + 65*1*C_Z$ ……..at 670 nm……..2

بحل المعادلتين أعلاه آنيا

$C_Y=2.45*10^{-3}$ M & $C_Z=1.78*10^{-2}$ M

الانحراف عن قانون بير- لمبرتDeviation from Lambert – Beer's Law:

وطبقا لقانون بير فان رسم العلاقة بين A وb او A وCيجب ان تكون خطيه تمر بنقطة الاصل. وعمليا وجد ان العلاقة بين A وbعلاقه خطيه عند تركيز ثابت دائما وبدون انحراف . اما في علاقة A مع C يمكن حدوث انحراف عن قانون بير اي لا يكون بشكل خط مستقيم ويمكن أن يكون **الانحراف موجب** او **الانحراف سالب** وكما موضح في الشكل التالي :



يعتبر قانون بير ناجحا في المحاليل المخففة فقط ففي التراكيز العالية التي تزيد عن (0.001 M) فيحصل انحراف **وسببه هو ان معدل المسافة بين الفصائل المسؤلة عن الامتصاص يقل الى حد يجعل كل فصيله من الفصائل تؤثر في توزيع الشحنة للفصائل الاخرى المجاورة وهذا بدوره يؤدي الى تغيير قابلية**

الفصائل على امتصاص الاشعاع بطول موجي معين وبسبب ذلك يحصل الانحراف وكذلك **فان زيادة التركيز تؤدي الى تغير في معامل الانكسار حيث ان (ε) تعتمد على معامل الانكسار.**

وتصنف العوامل المسببة للانحراف الى:

١- **عوامل كيميائية:**

وهي نتيجة تغير تركيز الدقائق الماصة للإشعاع بسبب اما تداخل جزيئات المذاب مع بعضها البعض او تفكك هذه الجزيئات او تفاعلها مع جزيئات المذيب. ومن امثلتها المحلول المائي لداي كرومات البوتاسيوم

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2HCrO_4^- \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 2H$$

حيث تختلف قيم (ε) للفصائل الثلاث CrO_4^{2-}, $HCrO_4^-$, $Cr_2O_7^{2-}$ عند معظم الاطوال الموجية وكذلك اطياف امتصاصها.

وكذلك فان بعض الجزيئات الغير متأينة تمتص في طول موجي يختلف عن الطول الموجي الذي تمتص فيه الايونات الناتجة منها. فحامض النتريك المركز يظهر امتصاص جزيئات حامض HNO_3 غير المتأينة اما الحامض المخفف فيظهر امتصاص ايونات النترات .

وهناك عوامل اخرى تؤدي لحصول تغيرات كيميائية وبالتالي عدم مطاوعته لقانون بير منها الزمن حيث يتغير لون بعض المحاليل مع الزمن مثل معقد الحديد مع الثايوسيانيد $[Fe(SCN)_n]^{3-n}$ وكذلك تأثر بعض المواد بدرجات الحرارة كما هو الحال بازدياد قيم A بشكل ملحوظ مع ارتفاع درجة حراره ثايوسيانات التنكستن .

٢- **عوامل آليه :**

أ- تصميم الجهاز

ب- ثبات وشدة مصدر الإشعاع .

ت- الاشعاع الضال الذي يصل المكشاف .

ث- اللادقة في تنظيم موقع الخلية .

ج- عرض الشق الخاص بدخول الإشعاع .

غير ان هناك عاملا يفوق بقية العوامل التي ذكرت وهو تأثير الاشعة المتعددة الطول الموجي، حيث عندما يكون الاشعاع الساقط احادي الطول الموجي نلاحظ خضوع تام لقانون بير ولكن الاجهزة التي تمرر حزمه اشعاع متعددة الطول الموجي تسبب انحراف عن قانون بير ويزداد الانحراف مع زيادة عرض الحزمة.

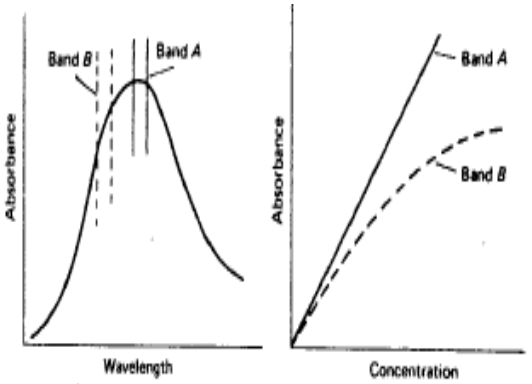


FIGURE 6-4 The effect of polychromatic radiation upon the Beer's law relationship. Band *A* shows little deviation since ε does not change greatly throughout the band. Band *B* shows marked deviations since ε undergoes significant changes in this region.

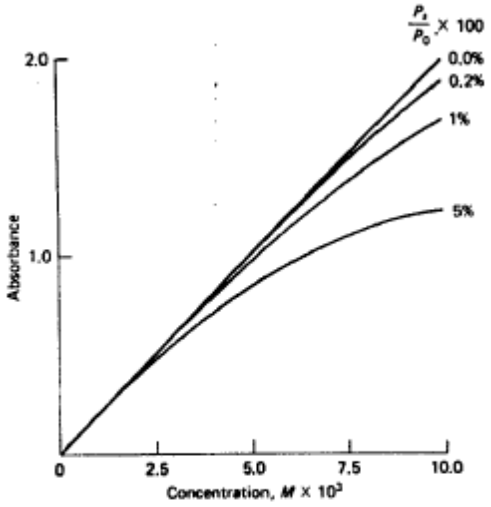


FIGURE 6-5 Apparent deviation from Beer's law brought about by various amounts of stray radiation.