

المرحلة الرابعة

٤

التحليل الآلي

التحليل الكمي بامتصاص الشعاع
الكهرومغناطيسي

3 - التحليل الكمي بامتصاص الاشعاع الكهرومغناطيسي

(1-3) مقدمة :

عند توجيه حزمة من اشعاع الى اناء زجاجي يحتوي محلولاً فان شدة الحزمة النافذة تكون اقل من شدة الحزمة الاصلية الساقطة عليه. وقد يعزى النقص في شدة الحزمة في بعض جوانبه الى الانعكاسات التي يسببها التقاء سطح الهواء والسائل والزجاج او التشتت الناجم عن وجود اية دقائق عالقة في المحلول، على ان مثل هذا التشتت قد يكون قليلاً جداً يمكن اهماله في السوائل الراكدة. وقد يكون السبب الرئيس في نقصان شدة الحزمة النافذة هو امتصاص دقائق المحلول للطاقة الاشعاعية اذا كان للفوتونات المصطنعة بالدقائق قدر من الطاقة مساوياً الى ذلك الذي يلزم لاحداث اثاره مكنمة لتلك الدقائق.

وفي حالة كون الاشعاع هو الضوء المرئي، فان الحزمة النافذة قد تظهر ملونة بسبب امتصاص المحلول لاحد الوان الضوء المرئي (احد الاطوال الموجية)، وبعبارة اخرى فان الاشعاع الظاهر (النافذ) للعيان هو متم للون الممتص في داخل المحلول. (الجدول 1-3) يبين الحدود التقريبية للحزم الموجية مشاراً اليها بأسماء الالوان المألوفة مع الوانها المتممة (Complementary colours)، وعلى ذلك فالمحلول الذي يمتص في المنطقة الزرقاء سيظهر اصفرًا، وذلك الذي يمتص اللون الاخضر سيظهر ارجوانياً.. وهكذا...

الجدول (1.3) : ألوان الضوء المرئي ومتمباتها

الحدود التقريبية للطول الموجي nm	اللون الممتص	اللون المتم (الظاهر)
400-435	بنفسجي	اصفر - اخضر
435-480	ازرق	اصفر
480-490	اخضر - ازرق	برتقالي
490-500	الازرق - الخضر	احمر
500-560	اخضر	ارجواني
560-580	اصفر - اخضر	بنفسجي
580-595	اصفر	ازرق
595-610	برتقالي	اخضر - ازرق
610-750	احمر	الازرق - الخضر

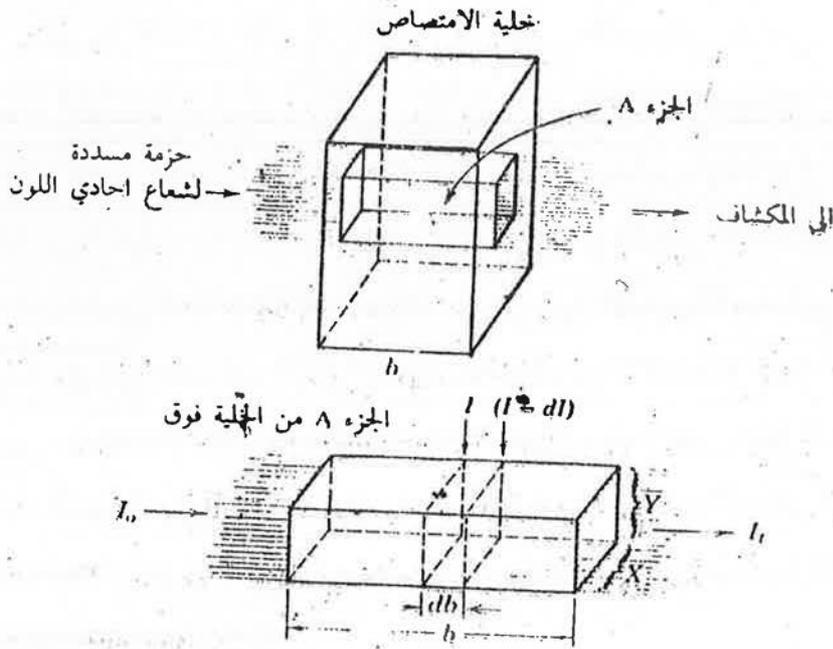
وتكمن أهمية المحاليل الملونة في حقيقة كون الأشعاع الممتص صفة خاصة بالمحلول الملون، فمحلول أيونات النحاسيك يكون أزرق اللون لأن هذه الأيونات تمتص الأشعاع الأصفر وتكون نفاذة للأزرق، ولذلك يصبح بالإمكان معرفة تركيز محلول أحد أملاح النحاسيك من معرفة مقدار امتصاصه للأشعاع الأصفر تحت ظروف معلومة. ويمكن قياس تركيز مادة ملونة في محلولها بالاستناد إلى نفس المبدأ، من جهة أخرى يمكن تعيين تراكيز بعض المواد غير الملونة أو ذات اللون الباهت بعد إضافة كاشف يتفاعل معها ويحولها إلى أنواع ملونة. فعند إضافة زيادة من الأمونيا إلى محلول أحد أملاح النحاس الخفيفة جدا ينتج محلول أزرق أعمق لونا من لون أيونات النحاس المائية الأصلي (أزرق فاتح) مما يسهل المقارنة والتحليل. إن معظم الأفكار والطرائق الخاصة بدراسة امتصاص أشعاع المنطقة المرئية يمكن تطبيقها في كل من منطقتي ما فوق البنفسجية وما تحت الحمراء كذلك.

يطلق على التحليل الكميائي المعتمد على قياس الامتصاص في جميع مناطق الطيف الكهرومغناطيسي بالقياس الامتصاصي (Absorptiometry). ويختص اصطلاح القياس اللوني (Colorimetry) بقياس مقدار امتصاص الاشعاع في المنطقة المرئية من الطيف، ولذلك فان القياس اللوني جزء من القياس الامتصاصي. اما القياس الطيفي (Spectrophotometry) هو فرع من القياس الامتصاصي يختص بدراسة وقياس امتصاص الاشعاع الكهرومغناطيسي او انبعائه كدالة للطول الموجي باستخدام المطياف (Spectrophotometer) وعليه فهو يصلح للمحاليل والمواد الملونة وغير الملونة. وتورد بعض المراجع مصطلح القياس الضوئي Photometry وهو اصطلاح واسع يضم القياس الامتصاصي ومطيافية الانبعاث (Emission spectroscopy).

ستتضمن الفقرات التالية هذا الفصل القوانين الكمية للامتصاص التي يمكن تطبيقها في مناطق ما فوق البنفسجية والمرئية وما تحت الحمراء وتقنية الامتصاص الذري.

(2-3) القوانين الكمية للامتصاص Quantitative Absorption Laws

تتضمن المعالجة الكمية لامتصاص الطاقة الاشعاعية من قبل المادة مجموعة قوانين رياضية اهمها المعروف بقانون بير-لمبرت (Beer-Lambert Law). ولتتبع خطوات هذه المعالجة نستعين بالشكل (1-3) الذي يمثل القسم العلوي فيه اناء شفاف ذي وجهين مستويين متوازيين يحتوي على مادة ماصة لاشعاع احادي اللون (Monochromatic) مذابة في مذيب لا يمتص الاشعاع. اما القسم السفلي من الشكل المذكور (الجزء A) فيمثل جزء محدد الابعاد من العينة (المادة) الكلية. عندما توجه اشعة متوازية احادية اللون شدتها I_0 بصورة عمودية على احد وجهي الاناء وبعد مرورها مسافة b خلال العينة التي تحتوي على N من الدقائق الماصة للاشعاع (ذرات او ايونات او جزيئات) تقل شدة الاشعاع الناقذ من الجهة الاخرى الى 1.



الشكل (1.3) : عملية الامتصاص

من الواضح ان شدة الاشعاع تتناقص كلما نفذ الى مسافة ابعد داخل الاناء، وكذلك كلما كان عدد الدقائق الماصة للاشعاع (تركيز المادة) اعلى. ان التعبير الكمي لهذه العلاقة هو ما عرف بقانون بير-لمبرت والذي محتواه «ان الزيادة المتتالية في عدد الجزيئات المتماثلة الماصة للاشعاع والواقعة في طريق حزمة من اشعاع احادي اللون تمتص اجزاء متساوية من الطاقة الاشعاعية التي تمر بها».

يمكن التوصل الى الصيغة الرياضية للقانون على النحو الاتي: عندما تمثل dl في مصطلحات التفاضل الحسائية النقصان في شدة الاشعاع نتيجة امتصاصه خلال طبقة متناهية الرقة من العينة سمكها db ، وعندما نفترض بأن امتصاص الاشعاع يتطلب مفاعلة بين الفوتون والدقيقة الممتصة، فان عدد الاصطدامات المحتملة في هذه الطبقة يتناسب مع كل من عدد الدقائق الماصة وكذلك مع عدد الفوتونات المارة بها. وعليه فان النقصان في شدة الاشعاع dl يتناسب مع عدد الدقائق الماصة N ومع عدد الفوتونات I في وحدة مساحة المقطع العرضي في الثانية، اي:

$$dl \propto NI$$

$$\dots (1.3)$$

وبما ان عدد الدقائق الماصة (N) ضمن الطبقة db يساوي :

$$N = (6.02 \times 10^{22} \frac{\text{دقيقة}}{\text{مليون}}) (C \frac{\text{مليون}}{\text{ملتر}}) (\text{ملتر} \cdot X \cdot Y) \quad \dots (2-3)$$

وتشير C الى التركيز، وحيث ان Y و X و db تمثل ابعاد الطبقة الماصة وان X و Y ثابتان. يمكن كتابة المعادلة (2-3) كالآتي:

$$N = K' Cdb \quad \dots (3-3)$$

$$\text{حيث } K' \text{ ثابت يعوض عن } (6.02 \times 10^{20}) (X \cdot Y) \frac{\text{دقيقة} \cdot \text{سنتر}^2}{\text{مليون}}$$

وبما ان عدد الاصطدامات يتناسب مع حاصل ضرب $N \times I$ كما ذكرنا وبربط المعادلة (1-3) مع المعادلة (3-3):

$$dI \propto NI = K' ICdb \quad \dots (4-3)$$

لذلك

$$dI = -KICdb \quad \dots (5-3)$$

حيث ادخلت الاشارة السالبة لتشير الى التناقص في شدة الاشعاع ا مع ازدياد db، و K هو ثابت التناسب الجديد. وبأخذ تكامل المعادلة الاخيرة عبر طول الخلية الكلي، اي:

$$\int_{I_0}^{I_t} \frac{dI}{I} = -K \int_0^b Cdb$$

نحصل على :

$$\ln \frac{I_t}{I_0} = -Kbc \quad \dots(6-3)$$

وبالامكان تبسيط المعادلة الاخيرة باستبدال الثابت K بالثابت ϵ ليضم اضافة للثابت K عامل تحويل اللوغاريتم الطبيعي ln الى اللوغاريتم الاعتيادي للاساس 10 (الذي يرمز له بـ log)، كما يمكن التخلص من الاشارة السالبة بقلب المقدار $\frac{I_t}{I_0}$ وبذا تصبح العلاقة الجديدة:

$$\log \frac{I_0}{I_t} = \epsilon bc \quad \dots(7-3)$$

يسمى الثابت ϵ بالامتصاصية المولية (Molar Absorptivity) (والذي تسميه الاديبيات القديمة بعامل الاطفاء المولي او عامل الاخاد المولي (Molar Extinction Coefficient) وفي هذه الحالة يعبر عن التركيز المستعمل بمول/ لتر (او مولاري)، ويستعمل غالبا لوصف امتصاص المواد معروفة الصيغة الكيميائية او الوزن الجزيئي. اما المواد التي تكون طبيعتها ووزنها الجزيئي غير محددتين فيعبر عن تركيزها بـ غم/لتر ويستعاض في هذه الحالة عن الثابت E بالثابت ϵ وهو الامتصاصية النوعية (Specific Absorptivity) او يسمى بالامتصاصية فقط احيانا. ان الكمية $\log \frac{I_t}{I_0}$ مهمة وقد اعطيت رمزا خاصا هو A ويعرف بالامتصاص (Absorbance) او ما يسمى بالاديبيات القديمة بالكثافة البصرية (Optical density)، وعليه يمكن كتابة المعادلة (7-3) على النحو الآتي:

$$\log \frac{I_0}{I_t} = A = \epsilon bc \quad \dots(8-3)$$

ان قيمة E (وكذلك a) هي صفة مميزة للجزيئة او الايون الممتص في مذيب معين عند طول موجي ثابت، ولا تعتمد قيمته على التركيز او طول مسار الاشعاع، وهو يختلف بذلك عن الامتصاص (A) الذي هو صفة لعينة معلومة من المادة متغير بتغير تركيز تلك المادة وطول مسار الاشعاع المار خلالها وكذلك مع تغير المذيب والطول الموجي.

تمثل الكمية $\frac{I_t}{I_0}$ جزء الاشعة الساقطة والنافذة خلال العينة وتعرف بالنافذية (Transmittance) ويرمز لها بـ T . اما النسبة المئوية للنافذية (Percent of Transmittance) فتعرف بـ $100 \times T$. ويمكن صياغة المعادلة (8.3) بدلالة T على النحو:

$$-\log T = A = \epsilon bc \quad \dots (9-3)$$

وتدعى هذه المعادلة بقانون بيري واهيانا بقانون بيري-لمبرت لمساهمة لمبرت في تطويرها، ومنها يتضح امكانية حساب التركيز من قياس الامتصاص اذا كانت E و b معلومتين.

لأجل ان يكون اشتقاق قانون بيري صحيحا فمن الضروري اخذ الامور الاتية بنظر الاعتبار:

(1) ان الاشعاع الساقط هو اشعاع احادي اللون.. *Monochromatic Radiation*

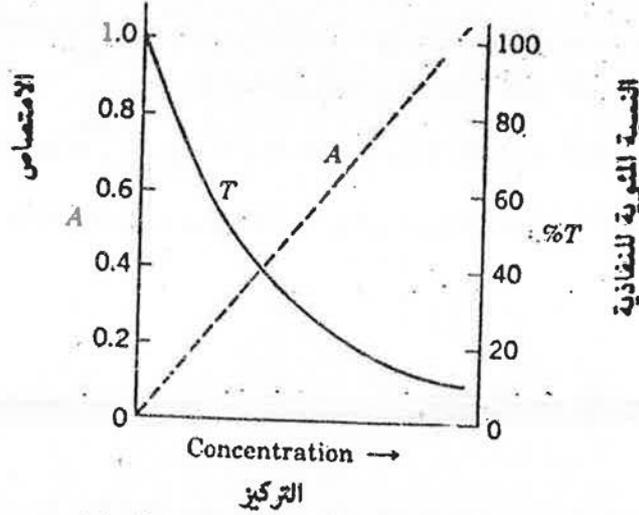
(2) الدقائق الماصة للاشعاع تتصرف بصورة مستقلة فيما بينها في عملية الامتصاص. *should not affect each other*

(3) الامتصاص يحدث في حجم ذي مقطع عرضي منتظم. *the other should be take place*

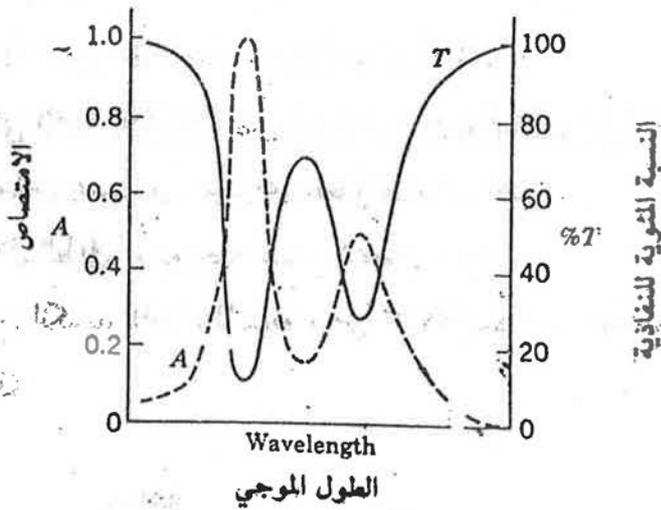
(4) الانحلال الطاقى سريع جدا بحيث لا يحصل تفلور. *Symmetrical Section*

(5) معامل انكسار المحلول لا يتوقف على التركيز (وهو امر غير صحيح في التراكيز العالية).

لقد درجت الاجهزة الحديثة اما لقياس النسبة المئوية للنفاذية (%T) او الامتصاص او كليهما. ان العلاقة بين الامتصاص او النسبة المئوية للنفاذية والتركيز يبينها (الشكل 2.3). اما (الشكل 3.3) فيبين طيف نموذجي بالتدريج:



الشكل (2.3): علاقة الامتصاص او النسبة المئوية للنفاذية مع التركيز عند طول موجي معين وطول مسار شعاع محدد



الشكل (3.3): نموذج بياني لطيف الامتصاص بدلالة الامتصاص والنسبة المئوية للنفاذية

تفسيرين :

تظهر كرومات البوتاسيوم (K_2CrO_4) في المحيط القاعدي أعلى امتصاص عند $372nm$. فإن سمح محلول قاعدي يحتوي على 3.00×10^{-5} مولاري K_2CrO_4 بنفاذ %71.8 من شدة الأشعاع الساقط عند $372nm$ عند وضعه في خلية قياس امتصاص طولها 1.00 سم:

- أ - ما قيمة امتصاص هذا المحلول؟
ب - ما الامتصاصية المولية لكرومات البوتاسيوم عند $372nm$ ؟
ج - ما النسبة المئوية للنفاذية عندما يصبح طول خلية الامتصاص 3.00 سم؟

الحل :

أ - بما ان النسبة المئوية للنفاذية $T = 71.8\%$ فان $T = 0.716$ وبتطبيق قانون

$$A = \log \frac{1}{T} \text{ بيير-لمبرت}$$

$$A = \log \frac{1}{0.716} = \log 1.396 = 0.145 \text{ يكون}$$

$$A = \epsilon bc$$

ب - بتطبيق قانون بيير - لمبرت

$$0.145 = \epsilon (1.00 \text{ cm}) (3.00 \times 10^{-5} \text{ mole/liter})$$

$$\epsilon = 4.83 \times 10^3 \text{ liter/mole.cm}$$

لذلك تكون

ج - تستخرج قيمة T من تطبيق قانون بيير - لمبرت:

$$\log \frac{1}{T} = \epsilon bc$$

$$\log \frac{1}{T} = (4.83 \times 10^3 \text{ liter/mole.cm}) (3.00 \text{ cm}) (3.00 \times 10^{-5} \text{ mole/liter})$$

$$\log \frac{1}{T} = 0.435$$

$$T = 10^{-0.435} = 10^{0.565} \times 10^{-1} = 0.367$$

$$\%T = 0.367 \times 100 = 36.7\%$$

تسرين :

يظهر المركب X امتصاصية مولية مقدارها $2.45 \times 10^3 \text{ liter/mole.cm}$ عند $\lambda = 450 \text{ nm}$. متركيز المركب X في المحلول الذي يسبب نقضا قدره 25% من قيمة الاشعاع عند هذا الطول الموجي عندما يوضع محلول المركب في خلية امتصاص بطول 1.00 cm ؟

الحل :

عندما يكون النقص 25% ستكون قيمة $T\% = 75\%$

$$\log \frac{I}{I_0} = Ebc$$

$$\log \frac{I}{I_0} = \log 1.33 = (2.45 \times 10^3 \text{ liter/mole.cm}) (1.00 \text{ cm}) C$$

$$0.124 = (2.45 \times 10^3 \text{ liter/mole}) C$$

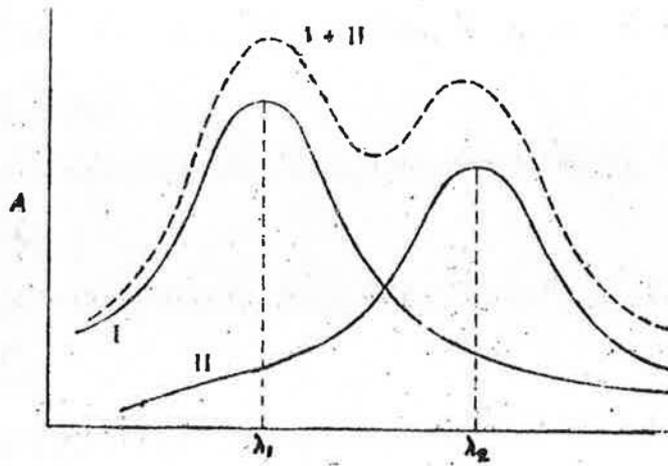
$$C = 5.06 \times 10^{-5} \text{ mole/liter.}$$

او

(3-3) تطبيق قانون بير-لمبرت على الانظمة ذوات المكونات

المتعددة:

من الممكن تطبيق قانون بير-لمبرت على المحلول الذي يحتوي على اكثر من مادة ممتصة للاشعاع شرط ان لا يوجد تأثير متبادل بينها، وذلك استنادا الى حقيقة ان الدقائق الماصة للاشعاع تتصرف بصورة مستقلة فيما بينها. وان مايمتصه المزيج هو نتاج مجموع امتصاص المواد كل على حدة عند طول موجي محدد. وهو مايتفق وبيانات الشكل (4-3) الذي يبين اطياف الامتصاص للمكونين I و II وكذلك لمزيج منها (I+II) الممثل بالمنحنى المتقطع. عندما يكون اقصى امتصاص للمكون I في الطول الموجي λ_1 فان المكون II سيكون له ايضا مقدار من الامتصاص في هذا الطول الموجي. وسيكون نفس القول صحيحا بالنسبة للمكون II، الذي يكون اقصى امتصاص له عند الطول الموجي λ_2 ، لذلك ان طيف امتصاص مزيجها هو



الطول الموجي

الشكل (4.3): طيفان متراكبان للمكونين I وII وطيف مزيجها

ببساطة مجموع المنحنين المنفردين، وبذلك يمكن وضع معادلات للامتصاص الكلي عند كل من الطولين الموجيين وكما يأتي:
عند λ_1

$$A_1^{\lambda_1} = \epsilon_1^{\lambda_1} bc_1, \quad A_{11}^{\lambda_1} = \epsilon_{11}^{\lambda_1} bc_{11}$$

$$A^{\lambda_1} = A_1^{\lambda_1} + A_{11}^{\lambda_1} = \epsilon_1^{\lambda_1} bc_1 + \epsilon_{11}^{\lambda_1} bc_{11} \quad (10-3)$$

وعند λ_2

$$A_1^{\lambda_2} = \epsilon_1^{\lambda_2} bc_1, \quad A_{11}^{\lambda_2} = \epsilon_{11}^{\lambda_2} bc_{11}$$

$$A^{\lambda_2} = A_1^{\lambda_2} + A_{11}^{\lambda_2} = \epsilon_1^{\lambda_2} bc_1 + \epsilon_{11}^{\lambda_2} bc_{11} \quad (11-3)$$

حيث ان A^{λ_1} و A^{λ_2} = مقدار الامتصاص المقاس للمزيج عند الطولين الموجيين λ_1 و λ_2 على التوالي.

$A_1^{\lambda_1}$ و $A_1^{\lambda_2}$ = مقدار الامتصاص المقاس للمكون I عند الطولين الموجيين λ_1 و λ_2 على التوالي.

$A_{11}^{\lambda_1}$ و $A_{11}^{\lambda_2}$ = مقدار الامتصاص المقاس للمكون II عند الطولين الموجيين λ_1 و λ_2 على التوالي.

$\epsilon_1^{\lambda_1}$ و $\epsilon_1^{\lambda_2}$ و $\epsilon_{11}^{\lambda_1}$ و $\epsilon_{11}^{\lambda_2}$ = مقادير الامتصاصية المولية للمكونين I و II عند λ_1 و λ_2 على التوالي.

C_1 و C_{11} = تركيز المكونين I و II في المزيج على التوالي.

وعليه يمكن إيجاد التراكيز المجهولة للمكونين في المزيج (اي C_1 و C_{11}) بحل المعادلتين (10.3 و 11.3) حلاً أنياً بمد قياس امتصاص المزيج عند λ_1 و λ_2 (اي الحصول على قيم A^{λ_1} و A^{λ_2} عملياً). اما قيم الامتصاصية المولية الاربع ($\epsilon_{11}^{\lambda_1}$ و $\epsilon_{11}^{\lambda_2}$ و $\epsilon_1^{\lambda_1}$ و $\epsilon_1^{\lambda_2}$) التي يقتضيها حل المعادلتين فيتم حسابها من قياسات مستقلة تتضمن تعيين طيف الامتصاص لمحلول ذي تركيز معلوم لكل مكون من مكونات المزيج.

وبصورة عامة يمكن القول ان التعبير عن الامتصاص الكلي لمزيج (A^{λ})

يتكون من عدد n من المكونات عند طول موجي معين هو λ يكون على الشكل الاتي:

$$A^{\lambda} = \sum_n A_n^{\lambda} = b \sum_n \epsilon_n^{\lambda} C_n \quad \dots (12-3)$$

وكقاعدة عامة، يجب اجراء عدد n من قياسات الامتصاص عند عدد n من الأطوال الموجية المختلفة لتعيين تركيز n من المكونات في المزيج. وهذا يعني الحصول على عدد من المعادلات الآتية المستقلة فيها عدد n من التراكيز المجهولة.

وعمليا تنتخب اطوال موجية لا تمتص فيها كل مكونات المزيج ماعدا واحد منها ان كان ذلك ممكنا وبهذا يختزل عدد الحدود في المعادلة (123)، كما ويفضل ان تكون اطوالا موجية تختلف فيها قيم الامتصاص اكثر مما يمكن.

تقريين :

تم قياس الامتصاص لمحاليل ثلاثة كل لوحدة هي (Y) و (Z) والحلول الثالث هو مزيج منها. المطلوب حساب تركيز كل من (Y) و (Z) في المزيج بفرض استعمال خلية امتصاص طولها 1.00 سنتيمتر من المعلومات المدرجة ادناه:

الحلول	A ⁴⁷⁵	A ⁶⁷⁰
0.001 M (Y)	0.90	0.20
0.010 M (Z)	0.15	0.65
المزيج (Y+Z)	1.63	1.65

الحل :

من الحلول القياسيين لـ (Y) و (Z)

$$A_Y^{475} = \epsilon_Y^{475} b c_Y$$

$$\epsilon_Y^{475} = 0.90 / 0.001 = 900 \text{ liter/mole.cm}$$

كذلك وبنفس الطريقة :

$$\epsilon_Y^{670} = 200 \quad , \quad \epsilon_Z^{475} = 15 \quad , \quad \epsilon_Z^{670} = 65$$

وللمزيج المجهول التراكيز

$$1.65 = 900 \times 1 \times C_Y + 15 \times 1 \times C_Z \quad \text{عند } 475 \text{ nm}$$

$$1.65 = 200 \times 1 \times C_Y + 65 \times 1 \times C_Z \quad \text{عند } 670 \text{ nm}$$

يعطي حل هاتين المعادلتين الآتيتين :

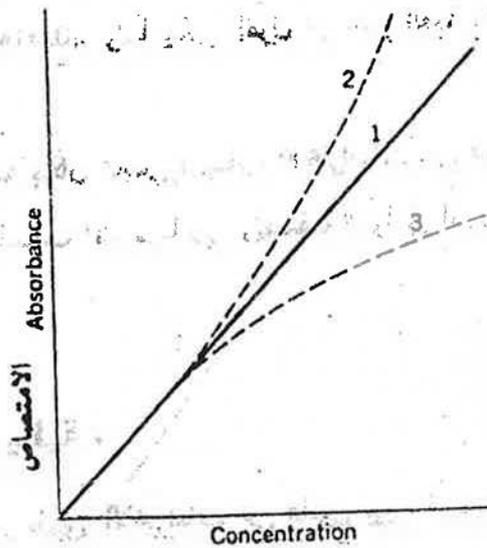
$$C_Y = 2.45 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$C_Z = 1.78 \times 10^{-2} \text{ M}$$

(4.3) **التعديلات في تطبيق قانون بير والانحراف عنه :** (Limitations to the Applicability and the Deviation From Beer's Law):

صحيح ان التعبير الرياضي لقانون بير ($A=Ebc$) يظهر ان E بمقدار ثابت للمادة لا يعتمد على تركيزها او على طول مسار الاشعاع او شدة الاشعاع الساقط، الا ان القانون لا يشير الى تأثير درجة الحرارة وطبيعة المذيب. وقد وجد عمليا ان لتغير درجة الحرارة تأثيرا كبيرا او صغيرا على قيمة E اعتمادا على حالة التوازن الموجودة بين الفصائل الماصة للاشعاع والاشكال الاخرى المرافقة لها في المحلول كأيوناتها والترسب منها. وللتخلص من تأثير التغير في درجة الحرارة يعتمد في مقارنة قياس الامتصاص للمادة المجهولة التركيز والمادة القياس بنفس درجة الحرارة. اما المذيب فلا يمكن وضع قواعد خاصة لمعرفة تأثيره على الامتصاصية المولية للفصائل الماصة للاشعاع المذابة فيه، ولذلك ينحصر اهتمام المحلل بالاختصار على استعمال مذيبات محددة يمكن ان تذوب فيها المادة قصد التخلص من مدخلات هذا العامل. وتجدر الإشارة هنا الى ان اختيار المذيب يكون اجباريا احيانا وليس طوعيا خاصة عند العمل ضمن حدود موجية تراد الدراسة والقياس فيها.

وطبقا الى تعبير بير الرياضي فان رسم العلاقة بين A و b أو بين A و c يجب ان تكون علاقة خطية تمر بنقطة الاصل، وعمليا وجد ان العلاقة بين الامتصاص وطول مسار الاشعاع (طول الخلية) عند تركيز ثابت هي علاقة خطية دائما ودونما استثناء، او انحراف. من ناحية اخرى يمكن حصول انحراف عن التناسب المباشر بين الامتصاص المقاس والتركيز مع ثبات مسار الاشعاع، مما يعني عدم خطية قانون بير او الانحراف عنه، وحينئذ تنصرف القيمة الحقيقية للانحراف موجبا (Positive Deviation) او انحرافا سالبا (Negative Deviation) كما يوضحه الشكل (5.3):



الشكل (5.3): قانون بير (1) الخطية (2) الانحراف الموجب (3) الانحراف سالب

ان خضوع امتصاص محلول لقانون بير ليس بالضرورة شرطا لكي يكون النظام الماص مفيدا في التحليل الكمي. فبرسم منحنى معايرة لمحاليل مختلفة التركيز لنفس المادة المذابة في مذيب معين وتحت نفس الظروف، من الممكن ايجاد تركيز المادة في محلول مجهول التركيز في نفس المذيب من المنحنى الذي تم الحصول عليه اذا ما عين امتصاص المحلول المجهول.

يعتبر قانون بيير ناجحا في وصف سلوكية الامتصاص للحاليل المنخفضة فقط. ففي التراكيز العالية التي تزيد عن (0.01M) يقل معدل المسافة بين الفصائل المسؤولة عن الامتصاص الى حد يجعل كل فصيلة من الفصائل تؤثر على توزيع الشحنة للفصائل الاخرى المجاورة، وهذا بدوره يؤدي الى تغيير قابلية الفصائل على امتصاص الاشعاع بطول موجي معين وبسبب اعتماد التأثير على التركيز، فان ظهور هذه الظاهرة يسبب الانحرافات عن العلاقة الخطية بين الامتصاص والتركيز، كذلك تظهر الانحرافات عن قانون بيير في الانظمة التي يكون فيها ارتفاع التراكيز سببا في تغيرات ملحوظة في معامل انكسار المحلول بسبب اعتماد قيم (E) على معامل الانكسار. ان التغير في معامل الانكسار نادرا ما يكون مهما عند تراكيز اقل من (0.01M)، ولذا يمكن القول ان هذه القيمة تمثل تحديدا للتركيز في هذا القانون.

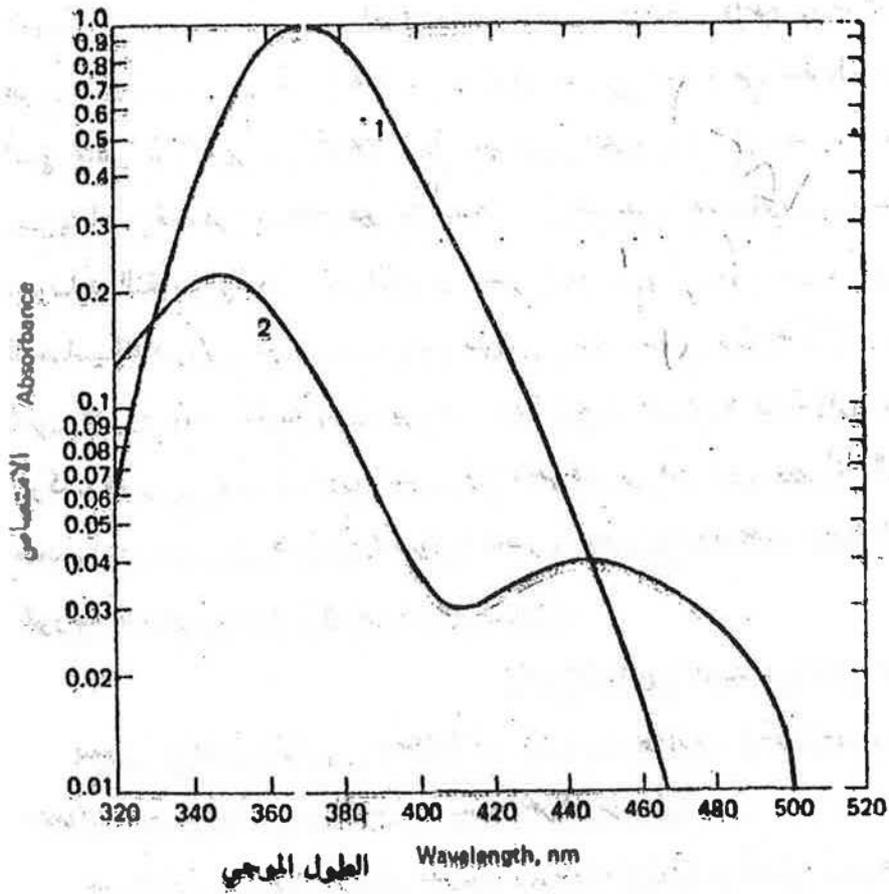
انه لمن الاهمية بمكان فحص اسباب الانحرافات عن قانون بيير بغية معرفة الحدود الكمية لقياسات الامتصاص. وتصنف العوامل المسببة للانحراف في قانون بيير الى:

(1) عوامل كيميائية :

غالبا ما يعتبر ظهور الانحرافات عن قانون بيير كنتيجة لتغير تركيز الدقائق الماصة للاشعاع (المذاب) في المحلول. ان هذه الظاهرة قد تعود الى تداخل جزيئات المذاب مع بعضها او الى تفككها او الى تفاعل جزيئات المذاب مع جزيئات المذيب. ومن الامثلة التقليدية للانحراف الظاهري عن قانون بيير هو ما يحدث في المحلول المائي لدايكرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ التي لا تحتوي على محلول منظم (Buffer solution) والممثل في حالة التوازن الاتية:



تختلف قيم الامتصاصية المولية (ε) للفصائل الثلاث CrO_4^{2-} و $HCrO_4^-$ و $Cr_2O_7^{2-}$ عند معظم الأطوال الموجية، وكذلك أطراف امتصاصها كما يتضح ذلك في الشكل (6-3)، وعليه يعتمد الامتصاص الكلي لأي محلول على النسبة بين تركيزي الكروم بصيغة الدايكرومات والكرومات التي تعتمد بدورها بشكل واضح على درجة التخفيف. ان التخفيف التدريجي للدايكرومات سيغير الامتصاص تدريجياً من المنحني (2) الى



الشكل (6-3) : أطراف الامتصاص

0.05N KOH في K_2CrO_4 (1)

3.5N H_2SO_4 في $K_2Cr_2O_7$ (2)

المنحني (1) مسببا انحرافا ملحوظا عن الاستقامة بين الامتصاص والتركيز الكلي للكروم السفاسي. من ناحية اخرى اذا كان المحلول حامضيا قويا فسيكون اساسا جميع الكروم على هيئة الدايكرومات (البرتقالي اللون) ويسري قانون بيير. اما اذا كان المحلول قاعديا قويا فان الكروم يكون على هيئة الكرومات (الاصفر اللون)، وكذلك يسري قانون بيير ايضا.

كذلك ان محاليل بعض الحوامض والقواعد والاملاح لاتطوع قانون بيير عند تخفيفها، وذلك لان تأين هذه المواد يزداد بازياد التخفيف. والمهم في هذه الحالة هو ان الجزيئات غير المتأينة تمتص في طول موجي يختلف عن الطول الموجي الذي تمتص فيه الايونات الناتجة منها. فحامض النتريك المركز يظهر امتصاص جزيئات الحامض HNO_3 غير المتأينة. اما الحامض الخفف فيظهر امتصاص ايونات النترات NO_3^- . وانطلاقا من نفس المبدأ، فان لون محلول كلوريد النحاسيك المركز يكون اخضرا (هو لون $CuCl_2$)، لكن لون المحلول يتغير الى اللون الازرق عند تخفيفه (لون ايونات النحاسيك Cu^{++}). كما ان التوازن بين بولر المركب ومونيمره قد تكون السبب في الانحراف عن قانون بيير اذا كان لها منحنيات امتصاص مختلفة. فمحلول الكحول البنزيلي (Benzyl alcohol) في رابع كلوريد الكربون الموجود في توازن مع بوليمرة:



يمتص في الطول الموجي (7.76 μ m)، بينما يمتص بوليمره في طول موجي قدره (3.00 μ m). ولهذا فان هذا التحول يسبب انحرافا موجيا.

وهناك عوامل اخرى تؤدي لحصول تغييرات كيميائية وبالتالي عدم مطاوعة قانون بيير، منها تأثير الزمن على ثبات اللون بغض محاليل المعقدات الماصة للاشعاع كما هو الحال مع معقد الحديد مع الثايوسيانييد $[Fe(SCN)_n]^{3-n}$ ، وكذلك تأثر بعض المواد بدرجة الحرارة كما هو الحال بازياد قيم A بشكل ملحوظ مع ارتفاع درجة حرارة محلول ثايوسيانات التنكستن.

ان الامثلة التي نوقشت سلفا توضح اهمية فهم النظام الكيميائي موضوع
الدراسة ومراعاة بعض الامور لكي تكون قياسات الامتصاص الكمية ذات معنى.

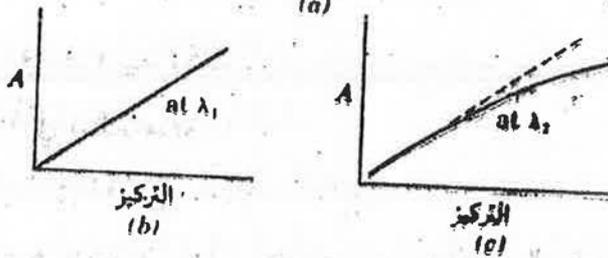
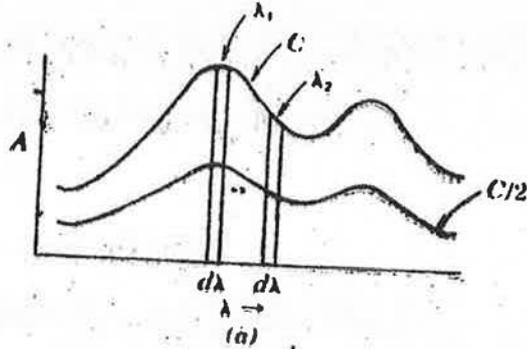
(2) عوامل آلية :

قد يكون الانحراف عن قانون بيير سببه اخطاء عشوائية ترافق عملية قياس
الامتصاص، ولهذا الاخطاء عدد من الاسباب:

- 1 - تصميم الجهاز.
 - 2 - ثبات وشدة مصدر الاشعاع.
 - 3 - الاشعاع الضال الذي يصل المكشاف (المس).
 - 4 - التغير في حساسية المكشاف.
 - 5 - اللادقة في تنظيم موقع الخلية.
 - 6 - عرض الشق الخاص بدخول الاشعاع.
 - 7 - النقص في شدة الاشعاع الناتج عن خلية (اناء) النموذج والمذيب وأية مواد
اخرى او كواشف مع المذيب.
- ويمكن تلافي هذا النقص باجراء تجربة معايرة للمحلول الخلب (Blank) قبل
اجراء قياس المادة.

غير ان هناك عاملا يفوق بقية العوامل التي ذكرت بهذا الصدد هو تأثير
الاشعة المتعددة الطول الموجي (Polychromatic Radiation). نلاحظ خضوعا تاما
لقانون بيير عندما يكون الاشعاع المستخدم احادي الطول الموجي
(Monochromatic Radiation). ولكن الاجهزة التي تمرر حزمة اشعاع متعددة
الطول الموجي (حزمة عريضة) تسبب انحرافا عن قانون بيير. ويزداد هذا
الانحراف بازدياد عرض الحزمة. يعزى هذا الانحراف الى اسباب من اهمها: ان
الامتصاص المقاس لا يمكن ان يكون هو المعدل الحقيقي للامتصاص ضمن مدى
الاطوال الموجية المارة مالم تكن قيم الامتصاصية المولية (E) ثابتة ضمن هذا المدى

المستعمل، من ناحية اخرى ان اجهزة القياس التي تمرر حزمة متعددة الطول
الموجي تقيس الاشعة النافذة لجميع الاطوال الموجية مجتمعة وهذا كثيرا ما يؤثر في
قيمة القياس.



الشكل (7-3) : تأثير عرض حزمة عبودية على الامتصاص المقاس:

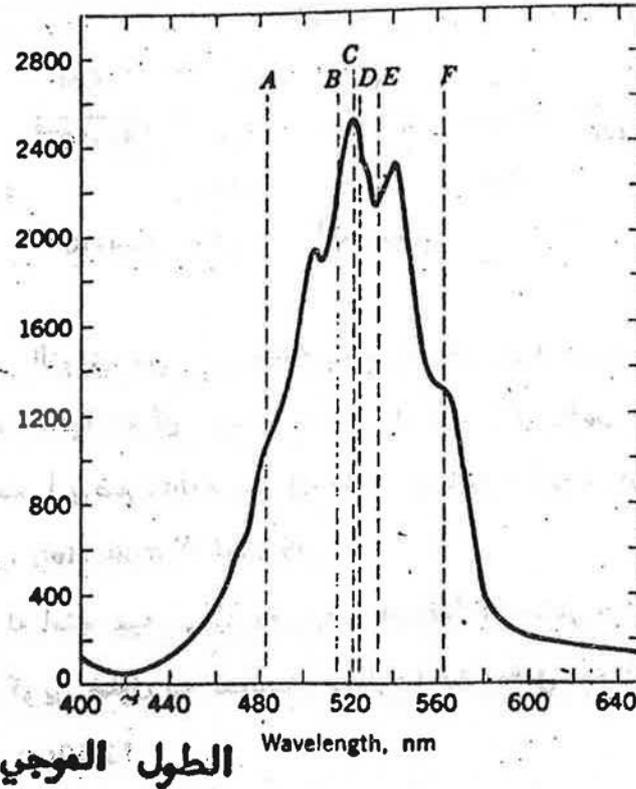
(a) مكون واحد بالتركيزين.

(b) منحنى معايرة خطي عند λ_1

(c) منحنى معايرة غير خطي عند λ_2

الشكل (7-3) يوضح تأثير عرض حزمة الاشعاع على قانون بير. تشير λ_1 و
 λ_2 الى مديين متساويين من الاطوال الموجية المارة ضمن طيف الامتصاص. ان
افضل طول موجي للتحليل الكمي هو λ_1 لسببين: اولهما ان الامتصاصية المولية
(E) ثابتة نسبيا ضمن هذا المدى من الاطوال الموجية. ويتم الحصول على منحنى
معايرة مستقيم كما مبين في الشكل (7-3b). وثانيهما ان التغير في قيمة الامتصاص
مع التركيز يكون على اعظمه. اما عند اختيار الطول الموجي λ_2 فان

الامتصاصية المولية ستتغير ضمن المدى، وبذا فان النظام لا يطاوع قانون بير وانما يحدث انحرافا سالبا في منحنى المعايرة كما في الشكل (8-3). وتبعاً لما سلف من توضيح فان افضل طول موجي لدراسة محلول برمنكنات البوتاسيوم كيا هو (521-522nm) كما يبينه طيف امتصاصه (الشكل 8-3).



الشكل (8.3) : طيف امتصاص برمنكنات البوتاسيوم في الماء

يتضح من الشرح السابق انه لغرض رسم علاقة خطية للامتصاص مع التركيز لنظام معين يجب ان يستعمل جهاز قادر على فصل حزمة اشعاعية ضيقة جدا من ناحية الطول الموجي ومثل هذا الجهاز يتوفر في انواع الاجهزة المسماة بالمطياف (Spectrophotometer).

المصادر

1- التحليل الكيميائي الآلي \ الدكتور عبد المحسن عبد الحميد الحيدري

2- Analytical Chemistry / Skoog and Douglas