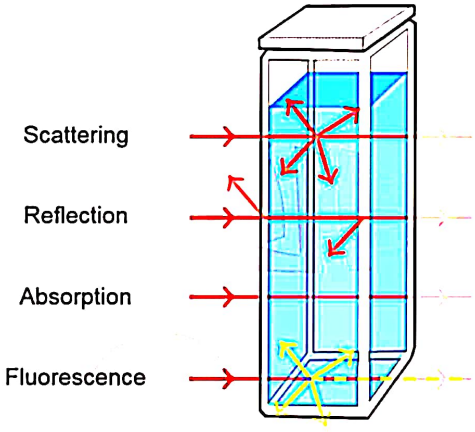
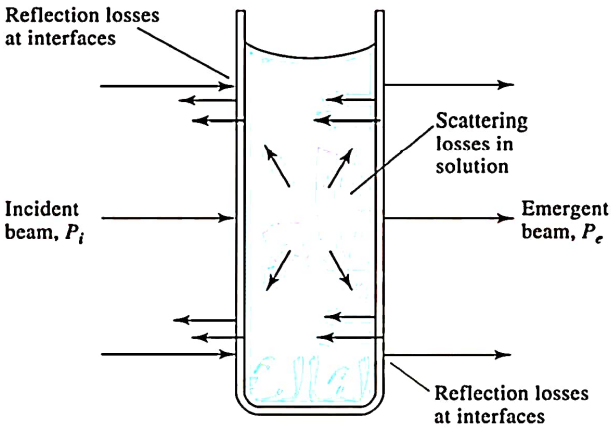
التحليل الكمي بامتصاص الاشعاع الكهرومغناطيسي:

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.





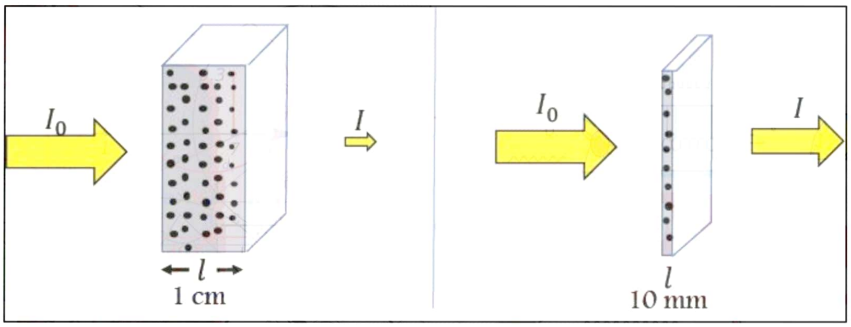
ففي حالة كون الاشعاع الممتص هو الضوء المرئي فان الحزمة قد تظهر ملونه. ويجب معرفة ان الضوء النافذ للعيان هو متمم للون الممتص في داخل المحلول. وفيما يلي جدول يمثل ألوان الضوء المرئي ومتمماتها.

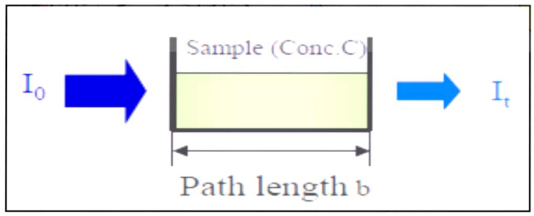
Colour of light absorbed	Approx. λ ranges / nm	Colour of light transmitted
Red	700-620	Green
Orange	620-580	Blue
Yellow	580-560	Violet
Green	560-490	Red
Blue	490-430	Orange
Violet	430-380	Yellow

فمحلول ايونات النحاسيك يكون ازرق اللون لان هذه الايونات تمتص الاشعاع الاصفر وتكون نفاذه للأزرق. لذلك بالإمكان معرفة تركيز محلول أحد املاح النحاسيك من مقدار امتصاصه للإشعاع الاصفر تحت ظروف معلومة وبذلك يمكن تعين تركيز اي ماده ملونه بنفس المبدأ. اما إذا 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 أحد اوجه اناء وبعد مرورها مسافة (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:

$$A = \epsilon\, b\, C$$

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

$$\mathbf{A = a\ b\ C}$$

اما النسبة المئوية للشعاع النافذ فيعرف بالمعادلة التالية:

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

حيث ان (T) النفاذية وتساوي

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

ويمكن ربط A مع T من خلال المعادلة التالية:

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

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

$$\mathbf{A = 2 - \log \%T}$$

سؤال ماهي وحدات (ϵ) و (a)؟

هناك تحديدات عند استخدام قانون بير- لمبرت وهي:

1- لا يزيد تركيز النموذج عن 0.01 M لأنه يؤدي الى الانحراف.

2- عدم حدوث تفلور او تفسفر للنموذج.

3- لا يتغير معامل الانكسار عند التراكيز العالية للمادة المحللة.

4- الشعاع الضال.

5- ان الاشعاع الساقط هو اشعاع احادي الطول الموجي.

سؤال: تظهر كرومات البوتاسيوم (K_2CrO_4) في المحيط القاعدي اعلى امتصاص عند طول موجي أعظم يساوي **372nm**. فان سمح محلول قاعدي يحتوي على K_2CrO_4 **3×10^{-5} M** بنفاذ **%71.6** من شدة الاشعاع الساقط عند نفس الطول الموجي إذا كانت خلية الامتصاص طولها **1.00 cm** اجب عما يلي:

1- ما قيمة امتصاص هذا المحلول؟

2- ما الامتصاصية المولية لكرومات البوتاسيوم عند **372 nm**؟

3- ما انسبة المئوية للنفاية عندما يصبح طول خلية الامتصاص **3.00 cm**؟

سؤال: يظهر المركب **X** امتصاصية مولية مقدارها **2.45×10^3 M^{-1} cm^{-1}** عند طول موجي أعظم يساوي **450nm**. ما تركيز المركب **X** في محلول الذي يسبب نقصا قدره **%25** من قيمة الاشعاع عند نفس الطول الموجي إذا علمت ان المحلول موضوع في خلية قياس طولها اسم.

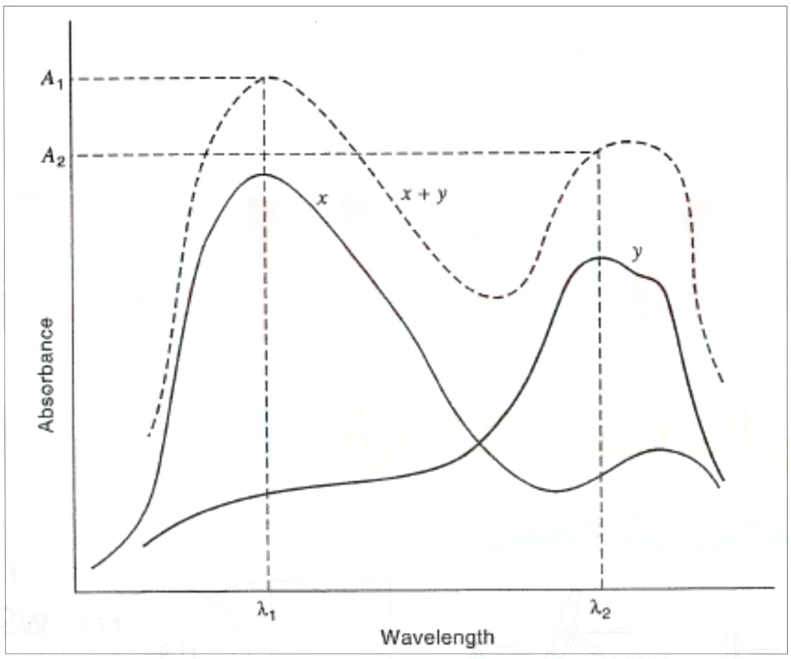
(5 - 3) اسئلة وتمارين:

(1) استخدم المعلومات المعطاة ادناه لغرض حساب الكميات الناقصة مع افتراض أن الوزن الجزيئي يساوي الى **280** عند الحاجة:

No.	A	T	ϵ	b (cm)	C (mol/L)	C(mg/L)	a
1	0.296			2.5	4.41×10^{-4}		
2		43.2		0.1		4.11	
4			6.42×10^{3}	1.1	7.84×10^{-5}		

تطبيق قانون بير- لمبرت على الأنظمة ذوات المكونات المتعددة:

من الممكن تطبيق **قانون بير- لمبرت** على المحلول الذي يحتوي على أكثر 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 الموجي (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:

$$A_{total} = A_1 + A_2 + A_3 \ldots\ldots\ldots\ldots + A_n$$

$$A_{total} = \epsilon_1 \, b \, C_1 + \epsilon_2 \, b \, C_2 + \epsilon_3 \, b \, C_3 \ldots\ldots\ldots\ldots + \epsilon_n \, b \, C_n$$

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

$$A_{total} = A_{x_1} + A_{y_1} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots \lambda_1$$

$$A_{total} = A_{x_2} + A_{y_2} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots \lambda_2$$

$$A_{total} = \epsilon_{x1}\ b\ C_{x1} + \epsilon_{y2}\ b\ C_{y2} \quad \ldots\ldots\ldots \lambda_1$$

$$A_{total} = \epsilon_{x1}\ b\ C_{x1} + \epsilon_{y2}\ b\ C_{y2} \quad \ldots\ldots\ldots \lambda_2$$

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 (ε_{X1} , ε_{X2}) معاملا الامتصاص المولاري للمادة **X** عند الطولين الموجيين (λ_1 , λ_2) على التوالي. وان (ε_{Y1} , ε_{Y2}) معاملا الامتصاص المولاري للمكون **Y** عند الطولين الموجيين (λ_1 , λ_2) على التوالي. وان (C_X,C_Y) تركيز المكونان **X** و**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 (ε_{Y1},ε_{Y2} , ε_{X1},ε_{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
0.01 M (Z)	0.15	0.65
(Z + Y)	1.65	1.65

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

$$A_Y^{475} = \varepsilon_Y^{475}\ b\ C_Y$$

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

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

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

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

وللمزيج مجهول التراكيز

$1.65 = 900 \times 1 \times C_Y + 15 \times 1 \times C_Z$ ..... at 475 nm (1)

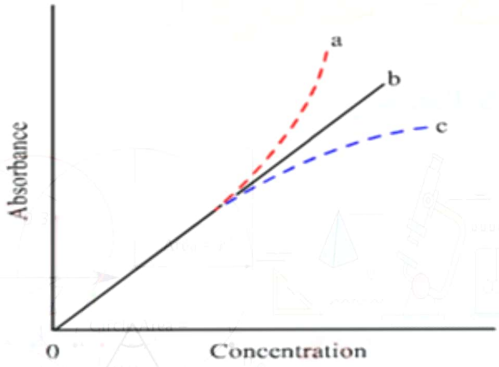
$1.65 = 200 \times 1 \times C_Y + 65 \times 1 \times C_Z$ ..... at 670 nm (2)

بحل المعادلتين أعلاه آنيا:

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

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

وطبقا لقانون بير فان رسم العلاقة بين A وb او A وC يجب ان تكون خطيه تمر بنقطة الاصل. وعمليا وجد ان العلاقة بين A وb علاقة 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 **(0.001M)** فيحصل انحراف وسببه هو ان معدل المسافة بين الفصائل المسؤولة 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:

1- 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:

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

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

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 حرارة ثايوسيانات التنكستن.

2- عوامل آليه:

1- تصميم الجهاز

2- ثبات وشدة مصدر الاشعاع

3- الاشعاع الضال الذي يصل المكشاف (المجس)

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 الأنموذج والمذيب وأية مواد اخرى أو كواشف مع مذيب

8- انعكاس بعض الاشعة المبعثرة داخل الجهاز ووصولها الى المكشاف

9- حساسية الجهاز

10- التذبذب في قوة مصدر الاشعة

11- تأثير الاشعة المتعددة الطول الموجي

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.