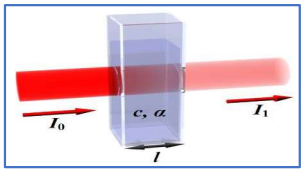
الفصل الثالث:
التحليل الكمي بامتصاص الاشعاع الكهرومغناطيسي
Quantitative Analysis by Absorption of Electromagnetic Radiation



عند توجيه حزمة من إشعاع الى إناء زجاجي يحتوي محلولاً فإن شدة الحزمة النافذة (I_t) تكون أقل من شدة الحزمة الأصلية الساقطة عليه (I_0) .

والسبب يعود الى:

- الانعكاسات التي يسببها التقاء سطح الهواء والسائل والزجاج.
- التشتت الناجم من وجود دقائق عالقة في المحلول، على إن مثل هذا التشتت قد يكون قليلاً جداً يمكن اهماله في السوائل الرائقة.
- أو قد يكون السبب الرئيسي في النقصان هو امتصاص دقائق المحلول للطاقة الاشعاعية اذا كانت للفوتونات المصطدمة بالدقائق مقدار من الطاقة مساو الى ذلك الذي يلزم لأحداث اثارة مكنتمة لتلك الدقائق.

اذا كان الاشعاع الساقط هو الضوء المرئي فأن الحزمة النافذة قد تظهر ملونة بسبب امتصاص المحلول لأحد الوان الضوء المرئي (أحد الاطوال الموجية) أي ان الاشعاع الظاهر للعيان (النافذ) هو متمم للون الممتص في داخل المحلول.

على ذلك فالمحلول الذي يمتص في المنطقة الزرقاء سيظهر اصفرا، وذلك الذي يمتص اللون الاخضر سيظهر ارجوانيا ..... وهكذا.

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

الحدود التقريبية للحزم الموجية مشارا اليها باسماء الالوان المألوفة مع الوانها المتممة (Complementary color)

تكمن أهمية المحاليل الملونة كون امتصاص الاشعاع صفة خاصة بالمحلول الملون، ومن معرفة مقدار الامتصاص يمكن معرفة تركيز المادة الموجودة في المحلول .

من جهة أخرى، يمكن تعيين تراكيز بعض المواد غيرالملونة أو ذات اللون الباهت وذلك بعد إضافة كاشف يتفاعل معها محولاً إياها إلى أنواع ملونة. فعند إضافة زيادة من الأمونيا إلى محلول أحد أملاح النحاس المخففة جداَ ينتج محلول ذا لون أزرق أعمق من لون محلول أيونات النحاس المائية الأصلي (أزرق فاتح) مما يسهل المقارنه والتحليل.

إن معظم الأفكار والطرائق الخاصة بدراسة إمتصاص إشعاع المنطقة المرئية يمكن تطبيقها في كل من منطقتي ما فوق البنفسجية وما تحت الحمراء.

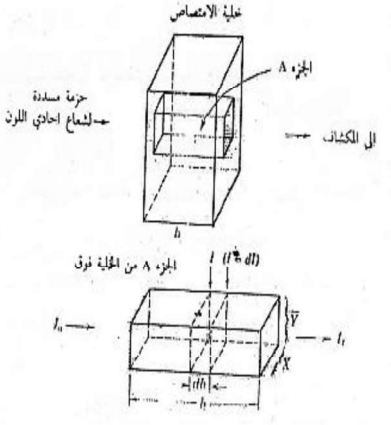
القياس الامتصاصي Absorptiometry هو التحليل الكيميائي المعتمد على قياس الامتصاص في جميع مناطق الطيف الكهرومغناطيسي .

القياس اللوني Colorimetry هو قياس مقدار امتصاص الاشعاع في المنطقة المرئية من الطيف. والقياس اللوني هو جزء من القياس الامتصاصي.

القياس الطيفي Spectrophotometry هو فرع من القياس الامتصاصي ويختص بدراسة وقياس امتصاص الاشعاع الكهرومغناطيسي أو انبعاثه كدالة للطول الموجي باستخدام المطياف (Spectrophotometer) وعليه فهو يصلح للمحاليل المواد الملونة وغير الملونة .

القياس الضوئي Photometry وهو مصطلح واسع يضم القياس الامتصاصي ومطيافية الانبعاث .

القوانين الكمية للامتصاص Quantitative Absorption Laws



قانون بيير – لمبرت (Beer- Lambert Law) هو أهم القوانين الرياضية التي تتضمن المعالجة الكمية لامتصاص الطاقة الاشعاعية من قبل المادة.

عند توجيه أشعة متوازية أحادية اللون شدتها (I_o) بصورة عمودية على أحد وجهي أناء شفاف ذو وجهين مستويين متوازيين يحتوي على مادة ماصة للإشعاع مذابة في مذيب لايمتص الإشعاع وبعد مرورها مسافة (b) خلال العينة التي تحتوي على (N) من الدقائق الماصة للإشعاع (ذرات أو أيونات أو جزيئات) فإن شدة الإشعاع النافذ من الجهة الأخرى تقل إلى (I_t).

تعتمد شدة الإشعاع النافذ (I_t) على :

- **المسافة التي يقطعها الاشعاع خلال العينه (تناسب عكسي).**
- **تركيز العينه أو عدد الدقائق الماصة للإشعاع (تناسب عكسي).**

النص التعبيري لقانون بيير –لامبرت:

أن الزيادة المتتابعة في عدد الجزيئات المتماثلة الماصة للإشعاع والواقعة في طريق حزمة من إشعاع أحادي اللون تمتص أجزاء متساوية من الطاقة الإشعاعية التي تمر بها.

يمكن التوصل الى الصيغة الرياضية للقانون على النحو الاتي:

dI تمثل النقصان في شدة الإشعاع نتيجة إمتصاصه خلال طبقة متناهية الرقة من العينة سمكها (db) .

وعندما نفترض أن إمتصاص الإشعاع يتطلب مفاعلة بين الفوتون والدقيقة الممتصة، فإن عدد الإصطدامات المحتملة في هذه الطبقة يتناسب مع كل من عدد الدقائق الماصة وكذلك مع عدد الفوتونات المارة بها.

وعليه فإن النقصان في شدة الإشعاع (dI) يتناسب مع عدد الدقائق الماصة (N) ومع عدد الفوتونات (I) في وحدة مساحة المقطع العرضي في الثانية، أي :

$$dI \propto NI$$

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

$$N = (6.02 \times 10^{20} \frac{\text{دقيقة}}{\text{مليمول}}) \times (C \frac{\text{مليمول}}{\text{مللتر}}) \times (db \cdot X \cdot Y)\text{مللتر}$$

حيث إن: **C التركيز**

$(db \cdot X \cdot Y)$ **أبعاد الطبقة الماصة**

وبما أن X , Y ثوابت فيمكن كتابة المعادلة كالاتي: $N = K' Cdb$

حيث أن K' **:**

$$K' = (6.02 \times 10^{20}) \times (X \cdot Y) \frac{\text{سنتيمتر}^2 \cdot \text{دقيقة}}{\text{مليمول}}$$

وبما إن عدد الإصطدامات يتناسب مع حاصل ضرب (N I) :

$$dI \propto NI$$
$$N = K' Cdb$$
$$dI = K' ICdb$$

لذلك:

$$dI = -KICdb$$

حيث ادخلت الاشارة السالبة لتشير الى التناقص في شدة الاشعاع (I) مع ازدياد (K , db)
و K هو ثابت التناسب الجديد

وباخذ تكامل المعادلة الأخيرة عبر طول الخلية الكلي، اي :

$$\int_{I_o}^{It} \frac{dI}{I} = -K \int_0^b Cdb$$

$$\ln \frac{I_t}{I_o} = -KbC$$

وبالامكان تبسيط المعادلة الاخيرة باستبدال الثابت K بالثابت ε ليضم اضافة للثابت K عامل تحويل اللوغاريتم الطبيعي (ln) الى اللوغاريتم الاعتيادي للأساس 10 (والذي يرمز له ب log) ، كما يمكن التخلص من الاشارة السالبة بقلب المقدار $\frac{I_t}{I_\circ}$ وبذلك تصبح العلاقة بالشكل التالي:

$$\log \frac{I_\circ}{I_t} = \varepsilon bC = A$$

ε يسمى بالامتصاصية المولية (Molar absorptivity) وفي الادبيات القديمة يسمى بعامل الاخماد المولي (Molar extinction coefficient) أو عامل الاطفاء المولي. تستخدم الامتصاصية المولية ε في قانون بيير عندما تكون المواد معروفة الوزن الجزيئي أو الصيغة الكيميائية وفي هذه الحالة يعبرعن التركيز ب (مول / لتر) أو (مولاري). وحدة ε (لتر/مول. سم)

اما المواد التي تكون طبيعتها ووزنها الجزيئي غير محددين فيعبر عن تركيزها ب(غم / لتر) ويستعاض في هذه الحالة عن الثابت ε بالثابت a وهو الامتصاصية النوعية (Specific absorptivity) أو يسمى بالامتصاصية فقط احيانا. وحدة a (لتر/غم. سم)

إن الكمية $\log \frac{I_\circ}{It}$ مهمة وقد أعطيت رمزاً خاصاً هو (A) يعرف بالإمتصاص أو مايسمى بالأدبيات القديمة بالكثافة البصرية (Optical density). ان الامتصاص A يكون بدون وحدات.

C التركيز ويكون غالبا بالمولاري (مول/لتر) أو قد يكون بوحدات اخرى.

b طول مسار الشعاع (سم).

ε وكذلك a	A
تعتمد على: ○ نوع الجزيئة أو الايون الممتص ○ المذيب ○ الطول الموجي لا تعتمد على: ❖ التركيز ❖ طول مسار الشعاع ❖ شدة الإشعاع الساقط	يعتمد على: ○ نوع المادة ○ تركيز المادة ○ طول مسار الشعاع ○ المذيب ○ الطول الموجي

$$\log \frac{I_o}{I_t} = \varepsilon bC = A$$

تمثل الكمية $\frac{I_t}{I_o}$ نسبة الاشعة الساقطة الى الأشعة النافذة خلال العينة وتعرف بالنفاذية (T) (Transmittance)، اما النسبة المئوية للنفاذية $\%T$ فتعرف ب (T×100) ويمكن صياغة معادلة بيير – لمبرت بدلالة (T) لتصبح بالشكل الاتي:

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

$$\%T = T \times 100$$

$$A = - \log T$$

$$= - \log (I_t / I_o)$$

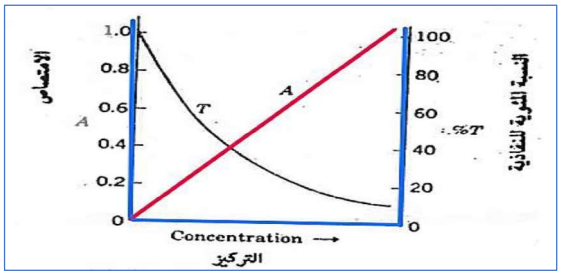
$$= \log 1/T$$

$$= \varepsilon \, b \, c$$

اشتقاق قانون بيير – لامبرت يكون صحيحا عند الاخذ بنظر الاعتبار الامور الآتية :-

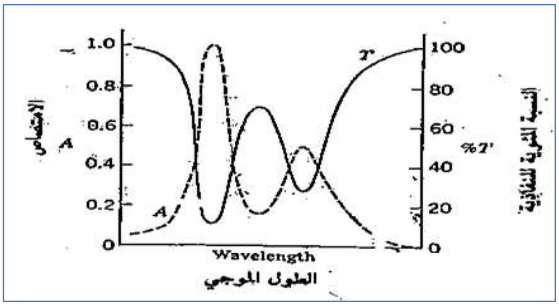
1. ان الاشعاع الساقط هو اشعاع احادي اللون (اي له طول موجي واحد فقط).
2. الدقائق الماصة للإشعاع تتصرف بصورة مستقلة فيما بينها في عملية الامتصاص (اي لا يوجد تاثر بينها).
3. الامتصاص يحدث في حجم ذي مقطع عرضي منتظم.
4. الانحلال الطاقي سريع جدا بحيث لا يحصل تفلور.
5. معامل انكسار المحلول لا يتوقف على التركيز (وهو امر غير صحيح في التراكيز العالية).

درجت الأجهزة الحديثة أما لقياس النسبة المئوية للنفاذية أو الإمتصاص أو كليهما. إن العلاقة بين الإمتصاص او النسبة المئوية للنفاذية والتركيز يبينها الشكل :



شكل يوضح علاقة الإمتصاص أو النسبة المئوية للنفاذية مع التركيز عند طول موجي معين وطول مسار شعاع محدد.
(Calibration Curve)

اما الشكل التالي فيبين طيف نموذجي بالتدريجين:



شكل يوضح نموذج بياني لطيف الإمتصاص بدلالة الإمتصاص والنسبة المئوية للنفاذية.
(Absorption Spectrum)

مثال: تظهر كرومات البوتاسيوم (K_2CrO_4) في المحيط القاعدي أعلى إمتصاص عند λ=372nm، فإن سمح محلول قاعدي يحتوي على 3×10^{-5} مولاري (K_2CrO_4) بنفاذ 71.6% من شدة الإشعاع الساقط عند 372nm عند وضعه في خلية قياس إمتصاص طولها 1.00سم:

1. ما قيمة إمتصاص هذا المحلول؟
2. ما قيمة الإمتصاصية المولية لكرومات البوتاسيوم عند λ=372nm؟
3. ما النسبة المئوية للنفاذية عندما يصبح طول خلية الإمتصاص 3.00 سم؟

$$A = \log 1/T$$
$$A = \log (1 / 0.716)$$
$$A = \log (1.396)$$
$$A = 0.145$$

$$A = \varepsilon\ b\ c$$
$$0.145 = \varepsilon \times 1 \times 3\times10^{-5}$$
$$\varepsilon = 4.83\times10^{3}\ \text{liter/mole.cm}$$

$$\log 1/T = \varepsilon\ b\ c$$
$$\log 1/T = 4.83\times10^{3}\ (\text{liter/mole.cm}) \times 3(\text{cm}) \times 3\times10^{-5}\ (\text{mole/liter})$$
$$\log 1/T = 0.435$$
$$T = 10^{-0.435}$$
$$= 10^{0.565} \times10^{-1}$$
$$= 0.367$$
$$\%T = 0.367 \times 100$$
$$\%T = 36.7\ \%$$

مثال: يظهر المركب X إمتصاصية مولية مقدارها(2.45×10^3 (liter/mole.cm عند λ=372nm. ماتركيز المركب X في المحلول الذي يسبب نقصاً قدره 25% من قيمة الإشعاع عند هذا الطول الموجي عندما يوضع محلول المركب في خلية إمتصاص بطول 1.00cm؟

عندما يكون النقص 25%

ستكون T%= 75%

75/100 = 0.75

1/T = 1/0.75 = 1.33

$\log 1/T = \varepsilon\, b\, c$

$\log 1.33 = 2.45\times10^3\,(liter/mole.cm) \times 1(cm) \times C$

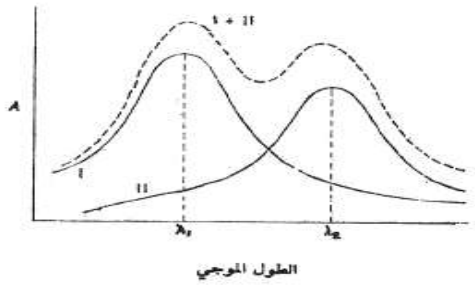
$0.124 = 2.45\times10^3\,(liter/mole.cm) \times 1(cm) \times C$

$C = 5.06\times10^{-5}\,mole/liter$

تطبيق قانون بيير – لمبرت على الانظمة ذوات المكونات المتعددة

من الممكن تطبيق قانون بيير على المحلول الذي يحتوي على اكثر من مادة ممتصة للإشعاع شرط أن لايوجد تاثير متبادل بينها. وذلك استنادا الى حقيقة أن الدقائق الماصة للإشعاع ((تتصرف بصورة مستقلة فيما بينها وان ما يمتصه المزيج هو نتاج مجموع امتصاص المواد كل على حدة عند طول موجي محدد)).

وهو مايتفق وبيانات الشكل (3-4) الذي يبين اطياف الامتصاص للمكونيين I وII وكذلك لمزيج منهما (I+II) الممثل بالمنحني 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 عتد الطول الموجي λ_2.



الشكل (3-4) : طيفان متراكبان للمكونين I وII وطيف مزيجهما

لذلك فان طيف امتصاص مزيجهما هو ببساطة مجموع المنحنيين المنفردين، وبذلك يمكن وضع معادلات للامتصاص الكلي عند كل من الطولين الموجيين وكما ياتي:

عند λ_1

$$A_I^{\lambda_1} = \varepsilon_1^{\lambda_1} bc_1$$

$$A_{II}^{\lambda_1} = \varepsilon_{II}^{\lambda_1} bc_{II}$$

$$A^{\lambda_1} = A_I^{\lambda_1} + A_{II}^{\lambda_1} = \varepsilon_I^{\lambda_1} bc_I + \varepsilon_{II}^{\lambda_1} bc_{II} \qquad (1)$$

عند λ_2

$$A_I^{\lambda_2} = \varepsilon_1^{\lambda_2} bc_1$$

$$A_{II}^{\lambda_2} = \varepsilon_{II}^{\lambda_2} bc_{II}$$

$$A^{\lambda_2} = A_I^{\lambda_2} + A_{II}^{\lambda_2} = \varepsilon_I^{\lambda_2} bc_I + \varepsilon_{II}^{\lambda_2} bc_{II} \qquad (2)$$

حيث إن A^{λ_1} و A^{λ_2} مقدار الإمتصاص المقاس للمزيج عند الطولين الموجيين λ_1 و λ_2 على التوالي.

و $A_I^{\lambda_1}$ $A_I^{\lambda_2}$ مقدار الإمتصاص المقاس للمكون I عند الطولين الموجيين λ_1 وλ_2 على التوالي.

و$A_{II}^{\lambda_1}$ $A_{II}^{\lambda_2}$ مقدار الإمتصاص المقاس للمكون II عند الطولين الموجيين λ_1 وλ_2 على التوالي.

أما $\varepsilon_1^{\lambda_1}$ و$\varepsilon_1^{\lambda_2}$ و$\varepsilon_{II}^{\lambda_1}$ و$\varepsilon_{II}^{\lambda_2}$ مقادير الإمتصاصية المولية للمكونين I و II عند الطولين الموجيين λ_1 وλ_2 على التوالي.

أما c_1 وc_{II} تركيز المكونين I و IIفي المزيج على التوالي.

قيم الإمتصاصية المولية $\varepsilon_1^{\lambda_1}$ و$\varepsilon_1^{\lambda_2}$ و$\varepsilon_{II}^{\lambda_1}$ و $\varepsilon_{II}^{\lambda_2}$ فتحسب من قياسات مستقلة تتضمن تعيين طيف الامتصاص لمحلول ذي تركيز معلوم لكل مكون من مكونات المزيج.

وعليه يمكن أيجاد التراكيز المجهولة للمكونين في المزيج c_1 وc_{II} بحل المعادلتين 1 و2 آنياً بعد قياس أمتصاص المزيج عند الطولين الموجيين λ_1 وλ_2 على التوالي.

$$A^{\lambda_1} = A_I^{\lambda_1} + A_{II}^{\lambda_1} = \varepsilon_I^{\lambda_1} bc_I + \varepsilon_{II}^{\lambda_1} bc_{II} \qquad (1)$$

$$A^{\lambda_2} = A_I^{\lambda_2} + A_{II}^{\lambda_2} = \varepsilon_I^{\lambda_2} bc_I + \varepsilon_{II}^{\lambda_2} bc_{II} \qquad (2)$$

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 الآتي :-

$$A^{\lambda} = \sum_n A_n^{\lambda} = b \sum_n \varepsilon_n^{\lambda} c_n$$

في هذه الحالة يجب اجراء عدد n من قياسات الامتصاص عند عدد n من الاطوال الموجية المختلفة لتعيين تركيز n من المكونات في المزيج. وهذا يعني الحصول على عدد من المعادلات الآنية المستقلة فيها عدد n من التراكيز المجهولة.

عمليا يجب انتخاب اطوال موجية لا تمتص فيها كل مكونات المزيج ما عدا واحد منها ان كان ذلك ممكنا وبهذا يختزل عدد الحدود في المعادلة الاخيرة. كما يفضل ان تكون الاطول الموجية المنتخبة تختلف فيها قيم الامتصاص اكثر ما يمكن.

تمرين: تم قياس الامتصاص لمحاليل ثلاث كل لوحده هي (Y) و (Z) والمحلول الثالث هو مزيج منهما. المطلوب حساب تركيز كل من (Y) و (Z) في المزيج بفرض استعمال خلية امتصاص طولها 1.00 سنتيمتر من المعلومات المدرجة ادناه :

المحلول	A^{475}	A^{670}
0.001 M (Y)	0.90	0.20
0.001 M (Z)	0.15	0.65
المزيج (Y+Z)	1.65	1.65

الحل:

من المحلولين القياسيين لـ (Y) و (Z)

$$A_Y^{475} = \varepsilon_Y^{475}\, b\, c_Y$$

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

كذلك وبنفس الطريقة:

$$\varepsilon_z^{670} = 65\,, \quad \varepsilon_Y^{670} = 200\,, \quad \varepsilon_z^{475} = 15$$

وللمزيج المجهول التراكيز

عند 475 nm: $1.65 = 900 \times 1 \times C_y + 15 \times 1Cz$

عند 670 nm: $1.65 = 200 \times 1 \times C_y + 65 \times 1Cz$

يعطي حل هاتين المعادلتين الانيتين:

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

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

التحديدات في تطبيق قانون بيير والانحراف عنه:

ان التعبير الرياضي لقانون بيير ($A = \varepsilon \cdot c \cdot b$) يظهر ان ε مقدار ثابت للمادة لا يعتمد على تركيز المادة أو على طول مسار الإشعاع أو شدة الإشعاع الساقط.

الا ان القانون لا يشير الى تأثير درجة الحرارة وطبيعة المذيب.

وجد عمليا ان لتغير درجة الحرارة تأثير كبير أو صغير على قيمة ε اعتمادا على حالة التوازن الموجودة بين الفصائل الماصة للإشعاع والاصناف الاخرى الموجودة في المحلول كأيوناتها والمترسب منها وغيرها .

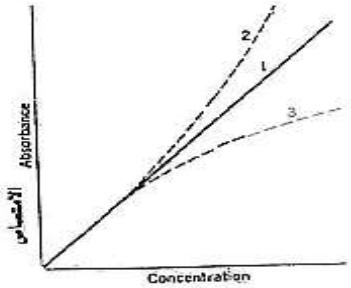
ولغرض التخلص من تأثير درجة الحرارة يتم قياس الامتصاص للمادة المجهولة التركيز والمادة القياس في نفس درجة الحرارة.

اما المذيب فلا يمكن وضع قواعد خاصة لمعرفة تأثيره على الامتصاصية المولية للفصائل الماصة للإشعاع المذابة فيه (في بعض الاحيان يكون اختيار المذيب اجباريا وليس طوعيا للتخلص من التداخلات في القياس).

طبقا الى تعبير بيير الرياضي فان رسم العلاقة بين (A و b) أو بين (A و C) يجب ان تكون علاقة خطية تمر بنقطة الاصل. وجد عمليا ان العلاقة بين الأمتصاص وطول مسار الأشعاع (طول الخلية) عند تركيز ثابت هي علاقة خطية دائما ودونما استثناء او انحراف.

من ناحية أخرى يمكن حصول انحراف عن التناسب المباشر بين الأمتصاص المقاس والتركيز مع ثابت مسار الاشعاع، بما يعني عدم مطاوعة قانون بيير أو الانحراف عنه، حينئذ تنحرف القيمة الحقيقية انحرافا موجبا (Positive Deviation) أو انحرافا سالبا (Deviation Negative) كما يوضحة الشكل (3-5).

في حالة رسم العلاقة بين (A وC) أو بين (b وC) يجب ان تكون علاقة خطية تمر بنقطة الاصل (نظريا).



الشكل (3-5): قانون بيير (1) المطاوعة (2) انحراف موجب (3) انحراف سالب

وجد عمليا ان العلاقة بين الامتصاص وطول مسار الاشعاع (طول الخلية) عند تركيز ثابت هي علاقة خطية دائما. ولكن وجد في بعض الاحيان انحراف عن الخطية عند رسم الامتصاص المقاس (A) والتركيز (C) مع ثبات مسار الإشعاع (b) وهذا يعني عدم مطاوعة قانون بيير أو انحراف عنه، وتنحرف القيمة انحراف موجب (Positive deviation) أو انحراف سالب (Negative deviation)

ان خضوع امتصاص محلول لقانون بير ليس بالضرورة شرطا لكي يكون النظام الماص مفيدا في التحليل الكمي. فبرسم منحني 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 المنحني الذي تم الحصول عليه اذا ما عين امتصاص المحلول المجهول.

س/ يعتبر قانون بيير ناجحا في وصف سلوكية الامتصاص للمحاليل المخففة فقط ؟

ج/ لأنه في 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 A و c ، وكذلك تظهر الانحرافات عند ارتفاع التركيز والذي يؤدي الى تغيير في قيم معامل الانكسار لان (ε) تعتمد ايضا على معامل الانكسار. ان التغيير في معامل الانكسار نادرا ما يكون مهما عند التراكيز اقل من (0.01M) ، ولذا يمكن القول ان هذه القيم تمثل تحديدا لتركيز في هذا القانون.

معرفة اسباب الانحرافات عن قانون بيير يساعد في معرفة الحدود الكمية لقياسات الامتصاص.

العوامل المسببة للانحراف أو الحيود عن قانون بيير هي :-

(أولا) عوامل كيميائية:

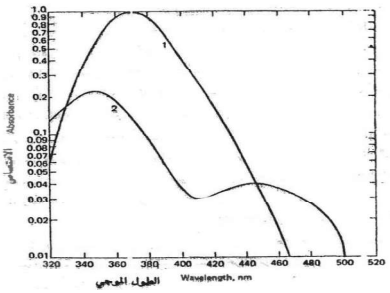
1. تغير تركيز الدقائق الماصة للإشعاع (المذاب) في المحلول يؤدي الى ظهور الانحراف عن قانون بيير، وأن هذه الظاهرة قد تعود الى :-
   - تداخل جزيئات المذاب مع بعضها أو الى تفككها.
   - تداخل جزيئات المذاب مع جزيئات المذيب.

مثال: ما يحدث من انحراف لداي كرومات البوتاسيوم ($K_2Cr_2O_7$) التي لا تحتوي على محلول منظم، والذي يتمثل في حالة التوازن التالية:

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

كل مركب يمتص بطول موجي معين، حيث تختلف قيم الامتصاصية المولية للفصائل الثلاثة (CrO_4^{2-} و $HCrO_4^-$ و Cr_2O7^{2-})

وكذلك اطياف امتصاصها، كما يتضح ذلك في الشكل،



شكل يوضح أطياف الإمتصاص : (1) K_2CrO_4 in 0.05N NaOH
(2) K_2CrO_4 in 3.5 N H_2SO_4

وعليه يعتمد الإمتصاص الكلي لاي محلول على النسبة بين تركيزي الكروم بصيغة الدايكرومات والكرومات التي تعتمد بدورها بشكل واضح على درجة التخفيف. إن التخفيف التدريجي للدايكرومات سيغير الإمتصاص تدريجياً من المنحني (2) الى المنحني (1) مسبباً إنحرافاً ملحوظاً عن الإستقامة بين الإمتصاص والتركيز الكلي للكروم السداسي . من ناحية أخرى إذا كان المحلول حامضياً قوياً فسيكون اساسا جميع الكروم على هيئة الدايكرومات (البرتقالي اللون) ويسري قانون بيير.

أما إذا كان المحلول قاعدياً قوياً فإن الكروم يكون على هيئة الكرومات (الأصفر اللون)، وكذلك يسري قانون بيير أيضا.

كذلك محاليل بعض الحوامض والقواعد والأملاح لا تطاوع قانون بيير عند تخفيفها وذلك لأن تأين هذه المواد يزداد بازدياد التخفيف. المهم في هذه الحالة ان الجزيئات غير المتأينة تمتص في طول موجي يختلف عن الطول الموجي الذي تمتص فيه الأيونات الناتجة منها . مثال 1 :

$$HNO_3 \rightleftharpoons NO_3^- + H^+$$

حامض النتريك المركز يظهر إمتصاص جزيئات الحامض (HNO_3) غير المتأينة. أما الحامض المخفف فيظهر إمتصاص أيونات النترات (NO_3^-).

مثال 2 : كلوريد النحاسيك المركز($CuCl_2$) يكون أخضر وعند تخفيفه يتحول الى اللون الازرق (Cu^{2+}) لون ايونات النحاسيك.

في كلا المثالين يحصل إختلاف في قيمة امتصاص المركب الاصلي وايوناته.

2. التوازن بين بوليمر المركب ومونيمره قد يكون السبب في الإنحراف عن قانون بيير أذا كان لهما منحنيات امتصاص مختلفة. مثال: محلول الكحول البنزيلي (Benzyl alcohol) في رابع كلوريد الكاربون الموجود في حالة توازن مع بوليمره، يمتص في الطول الموجي (7.76µm) بينما يمتص بوليمره في طول موجي (3.00 µm) وإن هذا التحول يسبب إنحرافاً موجباً عن قانون بيير.

$$4C_6H_5CH_2OH \rightleftharpoons (C_6H_5CH_2OH)_4$$

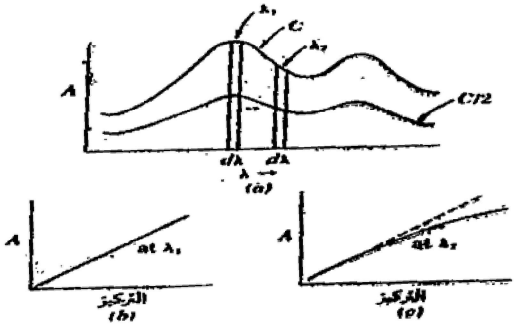
3. هنالك عوامل اخرى تؤدي الى حصول تغييرات كيميائية وبالتالي عدم مطاوعة قانون بيير، منها تأثير الزمن على ثبات ألوان بعض محاليل المعقدات الماصة لإشعاع كما هو الحال مع معقد الحديد مع الثايوسيانات $[Fe(SCN)_n]^{3-n}$

4. كذلك تأثر بعض المواد بدرجة الحرارة كما هو الحال بإزدياد قيم الإمتصاص (A) بشكل ملحوظ مع إرتفاع درجة حرارة محلول ثايوسيانات التنكستن.

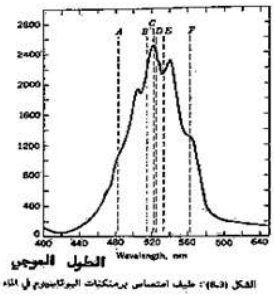
(ثانيا) عوامل آلية

(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 المذيب. يمكن تلافي هذا النقص بإجراء تجربة معايرة للمحلول الخلب (Blank) قبل أجراء قياس المادة.
(8) تأثير الاشعة المتعددة الطول الموجي (Polychromatic radiation). وهذا العامل يفوق العوامل السابقة، نلاحظ خضوع تام لقانون بيير عندما يكون الاشعاع المستخدم احادي الطول الموجي (Monochromatic radiation) ولكن بعض الاجهزة التي تمرر حزمة اشعاع متعددة الطول الموجي (حزمة عريضة) تسبب انحراف عن قانون بيير ويزداد هذا الانحراف بازدياد عرض الحزمة ويعزى ذلك الى الاسباب التالية :-

- ان الامتصاص المقاس لا يمكن ان يكون هو المعدل الحقيقي للامتصاص ضمن مدى الاطوال الموجية المارة ما لم تكن قيم الامتصاصية المولية (ε) ثابتة ضمن هذا المدى المستعمل.
- أن اجهزة القياس التي تمرر حزمة متعددة الطول الموجي تقيس الاشعة النافذة لجميع الاطوال الموجية مجتمعة وهذا كثيراً مايؤثر في قيمة الإمتصاص المقاس .



شكل يوضح تأثير عرض حزمة محدودة على الإمتصاص المقاس:
a) مكون واحد بتركيزين.
b) منحني معايرة خطي عند λ_1.
c) منحني معايرة غير خطي عند λ_2.
تشير λ_1 وλ_2 الى مديين متساويين من الاطوال الموجية المارة ضمن طيف الامتصاص.



ان افضل طول موجي للتحليل الكمي هو λ_1 وذلك لسببين:
1- الطول الموجي الذي تكون عنده الامتصاصية المولية ثابتة نسبيا ضمن هذا المدى من الاطوال الموجية وفي هذه الحالة نحصل على منحني معايرة مستقيم.
2- 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 لايطاوع قانون بيير وانما يحدث انحرافا سالبا في منحني المعايرة كما في الشكل (c7-3).
وتبعا لما سلف من توضيح فان افضل طول موجي لدراسة محلول برمنكنات البوتاسيوم كميا هو (521-522nm) كما يبينه طيف امتصاصه

ملاحظه :- لغرض رسم علاقة خطية للامتصاص مع التركيز لنظام معين يجب استعمال جهاز قادر على فصل حزمة اشعاعية ضيقة جدا من ناحية الطول الموجي، ومثل هذا الجهاز يسمى بالمطياف Spectrophotometer.