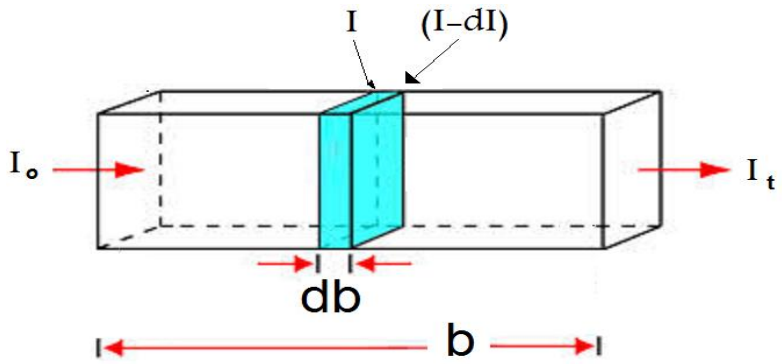
الفصل الثالث/

التحليل الكمي بامتصاص الاشعاع Quantitative Analysis by Absorption of radiation

يمكن معرفة تركيز محلول من معرفة مقدار امتصاصه لإشعاع معين.

القوانين الكمية للامتصاص Quantitative Absorption laws: p71

قانون بير-لامبيرت Beer-Lambert Law: ان الزيادة المتتابعة في عدد الجزيئات المتماثلة الماصة للاشعاع والواقعة في طريق حزمة من اشعاع احادي اللون Monochromatic تمتص أجزاء متساوية من الطاقة الاشعاعية التي تمر بها.



حيث أن:

dI: النقصان في شدة الاشعاع بسبب امتصاصه من طبقة متناهية الرقة db.

يتناسب النقصان في شدة الاشعاع dI مع عدد الدقائق الماصة N وعدد الفوتونات I في وحدة مساحة المقطع في الثانية، أي:

$$dI \propto NI$$

$$\because N = 6.02 \times 10^{23} \left(\frac{Particle}{mmole}\right) \times c \left(\frac{mmole}{mL}\right) \times db.x.y(mL)$$

$$\therefore N = \acute{K}.c.db$$

$$\boldsymbol{as} \qquad \acute{K} = 6.02 \times 10^{20}.x.y(\frac{min.cm^2}{mmole})$$

Prof. Dr. Khalid Waleed Al-Janabi

Prof. Dr. Khalid Waleed Al-Janabi

∴ عدد الاصطدامات يتناسب مع $N.I$، لذا:

$$dI \propto NI = \acute{K}.I.c.db$$

$$dI = -K.I.c.db$$

تشير الإشارة السالبة هنا الى تناقص شدة الاشعاع. وبأخذ التكامل للمعادلة الأخيرة على طول الخلية الكلي، فان:

$$\int_{I_o}^{I_t} \frac{dI}{I} = -k \int_{o}^{b} c.db$$

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

$$\log \frac{I_o}{I_t} = \quad A = \epsilon bc \quad = -\log T$$

الامتصاصية المولية Molar Absorptivity (ϵ): (سابقاً في الادبيات Molar Extinction Coefficient)

وهو ثابت يصف امتصاص المواد معلومة الصيغة الجزيئية، ويكون التركيز بوحدة *mole/L*.

أما في حالة المواد غير معلومة الصيغة الجزيئية، فيستخدم بدلاً عنه الامتصاصية النوعية (a) *Specific Absorptivity* ويعبر عن التركيز هنا بوحدة *g/L*.

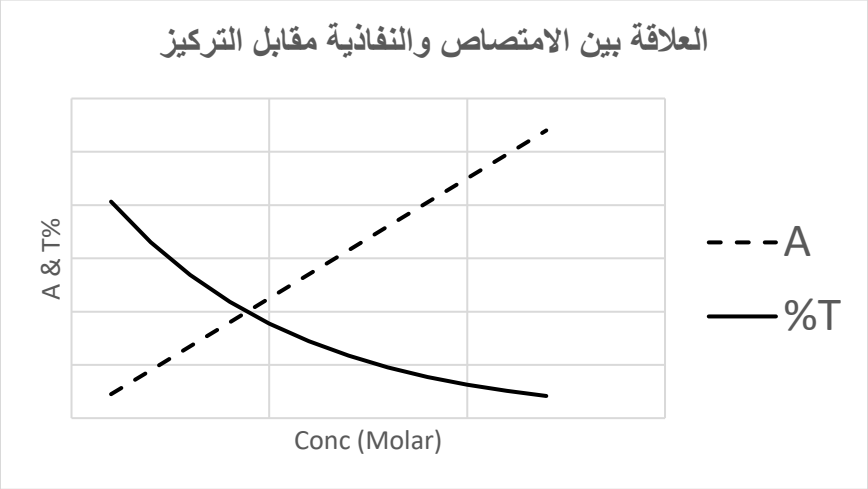
ان كلا من ϵ و a صفة مميزة للدقيقة الممتصة لإشعاع في مذيب معين عند طول موجي محدد ولا تعتمد قيمته على التركيز c او طول المسار b.

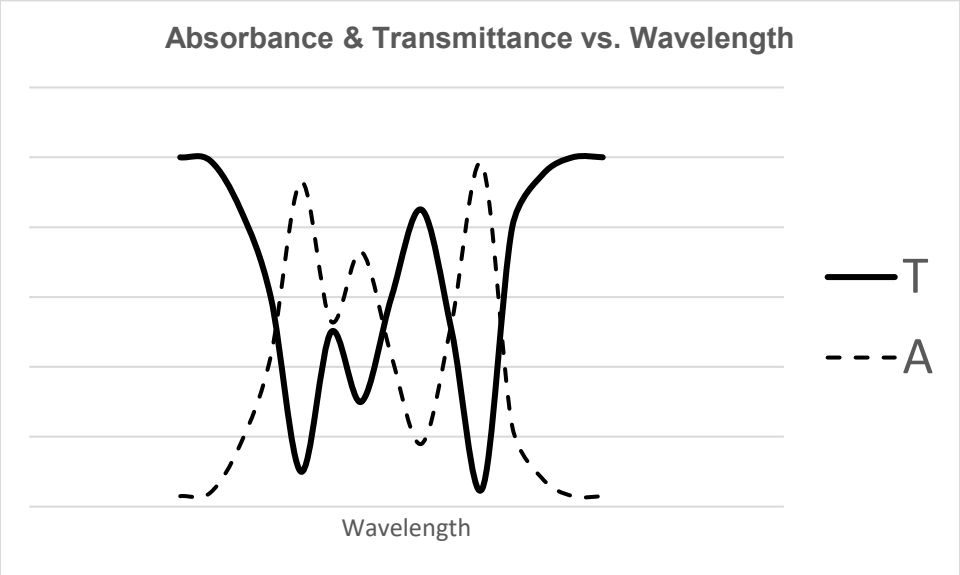
شروط تطبيق قانون بير: *p75*

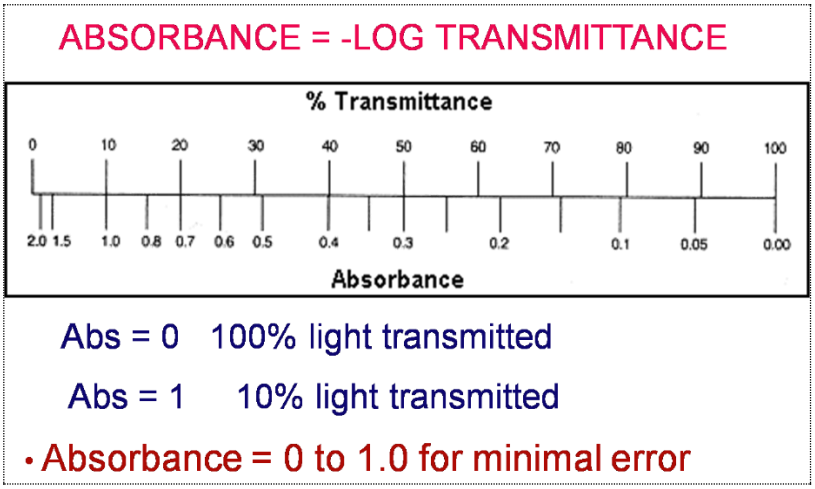
١. يكون الاشعاع الساقط أحادي اللون.
٢. تتصرف الدقائق الماصة بصورة مستقلة عن بعضها.
٣. يحدث الامتصاص في حجم ذي مقطع عرضي منتظم.
٤. الانحلال الطاقي سريع جداً بحيث لا يحدث تفلور.
٥. معامل انكسار المحلول لا يتأثر بالتركيز (يجب ان يكون المحلول مخفف).

Prof. Dr. Khalid Waleed Al-Janabi

Prof. Dr. Khalid Waleed Al-Janabi







Prof. Dr. Khalid Waleed Al-Janabi

Prof. Dr. Khalid Waleed Al-Janabi

✓ **تمرين (١):** أعلى امتصاص لكرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ عند 372nm. فاذا علمت ان محلوله بتركيز $3 \times 10^{-5}M$ يسمح بنفاذ ٧١,٦٪ من الاشعاع الساقط وطول خلية النموذج هو *1cm*فما هو:

a) قيمة امتصاص المحلول.

b) الامتصاصية المولية لمحلول الكرومات عند هذا الطول الموجي.

c) النسبة المئوية للنفاذية عند خلية نموذج طولها *3cm*.

$$T = 0.716$$

$$A = -\log T = \log\frac{1}{T} = 0.145$$

$$A = \epsilon bc$$

$$\epsilon = \frac{A}{bc} = \frac{0.145}{1 \times 3 \times 10^{-5}} = 4.83 \times 10^3 L/mole.cm$$

$$A = \epsilon bc = 4.83 \times 10^3 \times 3 \times 3 \times 10^{-5} = 0.4347$$

$$T = 10^{-A} = 0.3675$$

$$\therefore \%T = 36.75\%$$

✓ **تمرين (٢):** ما هو تركيز مركب امتصاصه المولي $\epsilon = 2.45 \times 10^3 L/mole.cm$ عند طول موجي 450nm في محلول يسبب نقصاً في الامتصاص مقداره 25% (b=1cm)؟

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

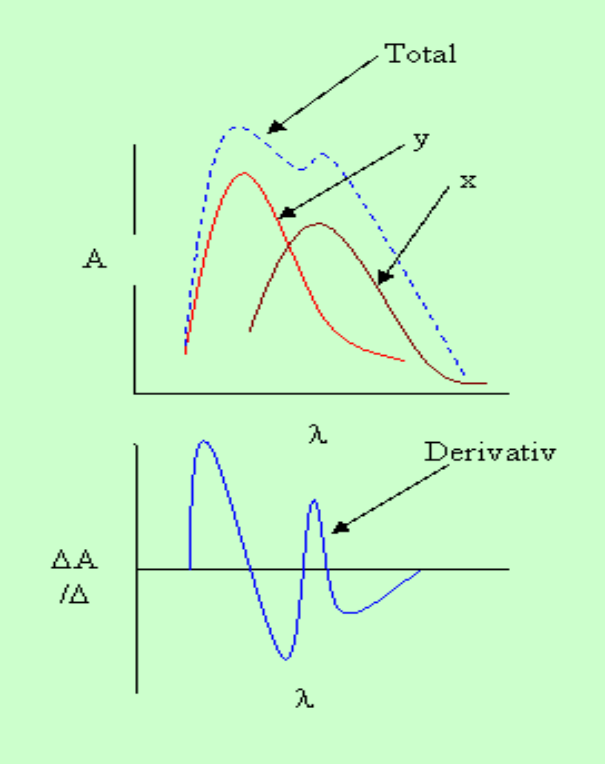
$$c = \frac{\log 1.33}{1 \times 2.45 \times 10^3} = 5.06 \times 10^{-5}M$$

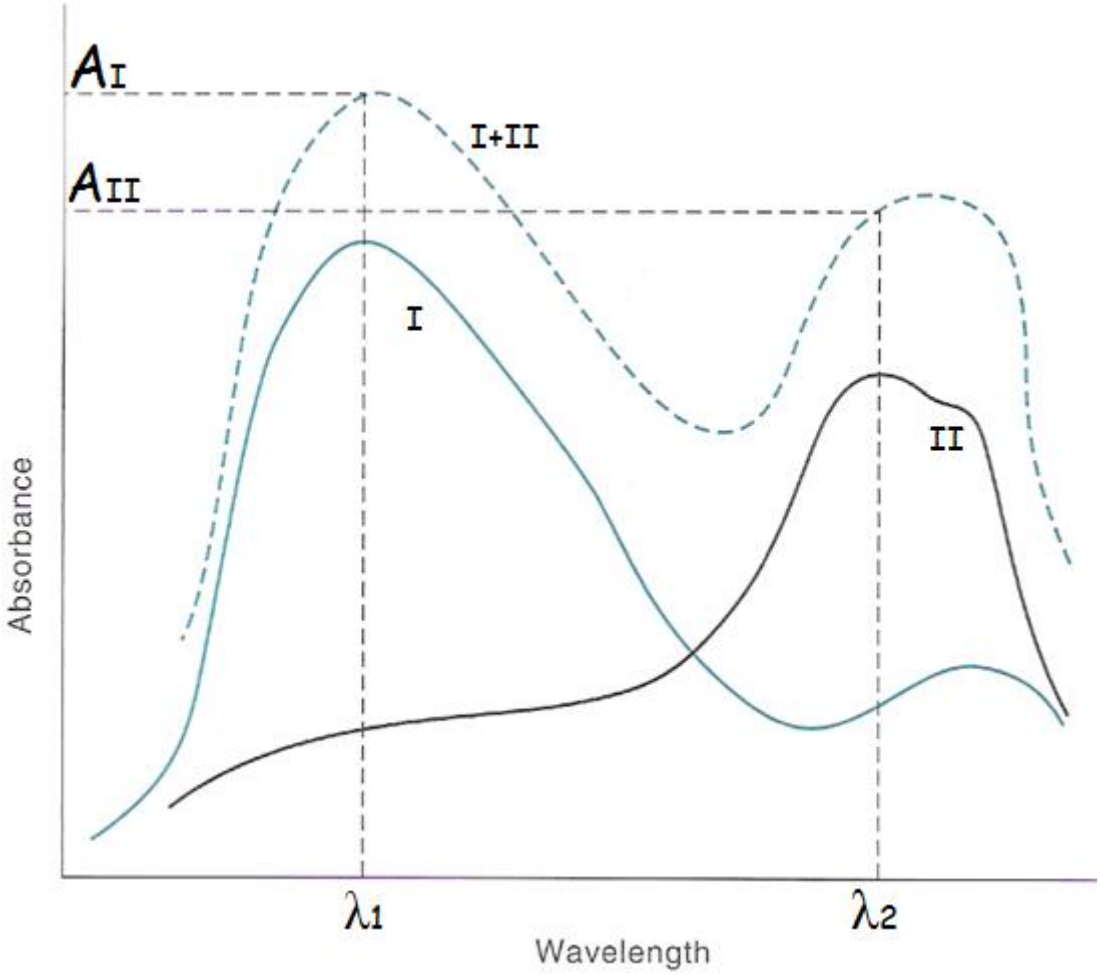
Prof. Dr. Khalid Waleed Al-Janabi

Prof. Dr. Khalid Waleed Al-Janabi

تطبيق قانون بير-لامبرت على أنظمة متعددة المكونات:

ما يمتصه مزيج يمثل ما يمتصه مجموع مكوناته كل على حدة عند طول موجي معين. لذا يمكن تطبيق القانون على هذا المزيج شرط ان لا يكون هناك تأثير متبادل للدقائق الماصة المختلفة فيما بينها.





Prof. Dr. Khalid Waleed Al-Janabi

Prof. Dr. Khalid Waleed Al-Janabi

يمكن التعبير رياضياً عن الإمتصاص الكلي للمركبين (I ، II) في الشكل السابق عند طولين موجيين مختلفين كما فيما يلي:

$\underline{@\ \lambda_1}$

$$A_I^{\lambda_1} = \epsilon_I^{\lambda_1}.b\ c_I \quad , \quad A_{II}^{\lambda_1} = \epsilon_{II}^{\lambda_1}.b\ c_{II}$$

$$A^{\lambda_1} = A_I^{\lambda_1} + A_{II}^{\lambda_1} = \epsilon_I^{\lambda_1}.b\ c_I + \epsilon_{II}^{\lambda_1}.b\ c_{II} \quad \ldots\ldots(1)$$

$\underline{@\ \lambda_2}$

$$A^{\lambda_2} = A_I^{\lambda_2} + A_{II}^{\lambda_2} = \epsilon_I^{\lambda_2}.b\ c_I + \epsilon_{II}^{\lambda_2}.b\ c_{II} \quad \ldots\ldots(2)$$

وبالحل الآني للمعادلتين أعلاه يمكن معرفة التراكيز المجهولة للمكونين (I ، II)، وإيجاد قيم ϵ من خلال قياس الامتصاص A عند اطوال موجية وتراكيز معلومة.

يمكن احتساب مقدار الامتصاص الكلي لمزيج من n من المركبات بالمعادلة ادناه:

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

يجب ملاحظة/

- أننا سنحصل على عدد n من المعادلات التي تحل آنياً.
- نختار اطوال موجية يمتص فيها أحد المركبات فقط في كل مرة.
- نختار اطوال موجية التي يحدث عندها تغير كبير في الامتصاص.

تمرين (ص٨١): تم قياس امتصاص مركبين z و y عند طولين موجيين مختلفين، كلاً على حدة وايضاً لمزيجهما. احسب تركيز كل منهما في المزيج من خلال المعلومات في الجدول التالي:

A^{475}	A^{670}	المحلول
0.9	0.2	Y (0.001M)
0.15	0.65	Z (0.010M)
1.65	1.65	Z + Y

$$\epsilon_Y^{475} = \frac{A_Y^{475}}{b.C_Y} = \frac{0.9}{0.001} = 900\,\frac{Litre}{mole}.sec$$

Prof. Dr. Khalid Waleed Al-Janabi

Prof. Dr. Khalid Waleed Al-Janabi

وبنفس الطريقة نحصل:

$$\epsilon_Y^{670} = 200$$

$$\epsilon_z^{475} = 15$$

$$\epsilon_z^{670} = 65$$

$$1.65 = 900 \times 1 \times C_Y + 15 \times 1 \times C_z \qquad @\ 475nm$$

$$\underline{1.65 = 200 \times 1 \times C_Y + 65 \times 1 \times C_z} \qquad @\ 670nm$$

من الحل الآني للمعادلتين نحصل على:

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

$$\therefore C_z = 1.78 \times 10^{-2} M$$

Prof. Dr. Khalid Waleed Al-Janabi

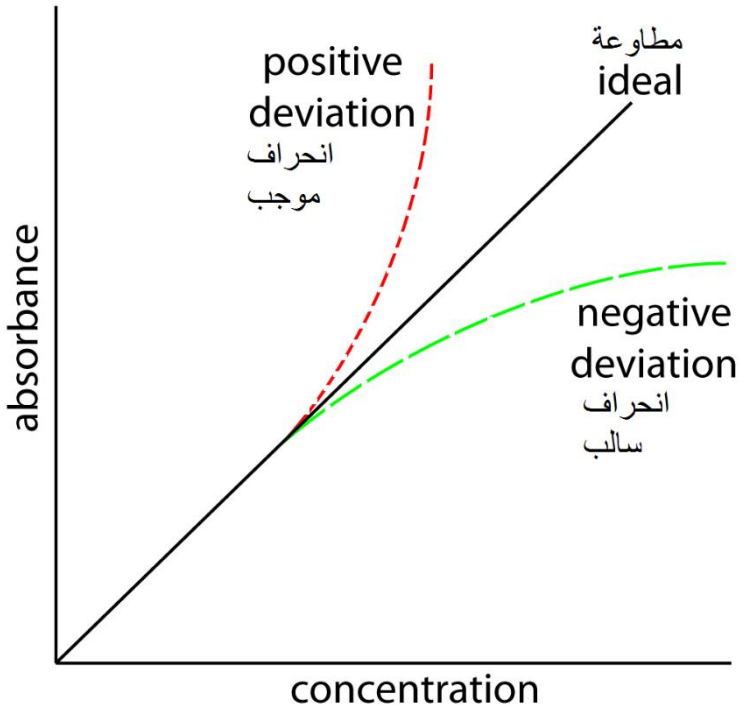
Prof. Dr. Khalid Waleed Al-Janabi

محددات تطبيق قانون بير والانحراف عنه:

Applicability limitations & the deviation from Beer's law

تبدوا ε من القانون A=Ebc وكأن مقدارها ثابت ولا يعتمد على قيمة التركيز او طول مسار الاشعاع او شدته.

ولكن القانون لا يشير الى ان لدرجة الحرارة تأثير كبير على الامتصاصية لذا تثبت عند قياس المادة القياسية ومجهولة التركيز لتلافي ذلك. ولطبيعة المذيب ايضاً تأثير على الامتصاصية ومن المهم ان يذيب المادة المراد تحليلها.



نلاحظ/

- ان العلاقة بشكل خط مستقيم يمر بنقطة الأصل.
- ان القانون ينطبق بشكل جيد في التراكيز الواطئة جداً، اقل من 0.01M

أسباب الانحراف عن قانون بير: p84

١. **عوامل كيميائية:** بسبب التغير في تركيز المذاب الذي يمتص الاشعاع (تداخل فيما بينها، تفككها، بلمرة، تفاعلها مع المذيب..).

مثالها: محلول Potassium Dichromate الغير منظم un-buffered

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

فنلاحظ هنا صيغ مختلفة للكرومات والداي كرومات وتعتمد نسبها على درجة تخفيف المحلول.

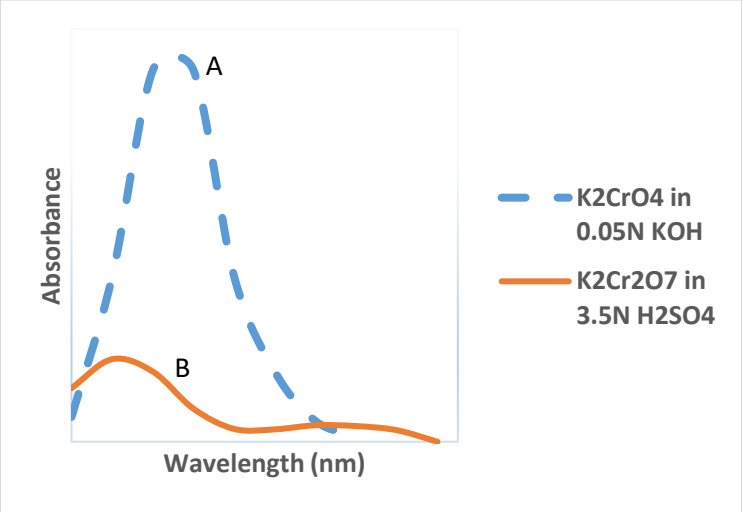
فالتخفيف التدريجي هنا سيحول الامتصاص من منحنى الداي كرومات الى الكرومات (فينحرف عن القانون).

وفي محلول حامضي قوي سيكون معظم الكروم بصيغة الداي كرومات (المنحنى B).

اما في محلول قاعدي قوي فمعظم الكروم سيكون بصيغة الكرومات (المنحنى A).

Prof. Dr. Khalid Waleed Al-Janabi

Prof. Dr. Khalid Waleed Al-Janabi



٢. **عوامل آلية:** فقد يكون سبب الانحراف عن تطبيق القانون أخطاء عشوائية في الامتصاص مثل:

- تصميم الجهاز.
- ثبات وشدة مصدر الاشعاع.
- الاشعاع الضال الذي يصل المكشاف.
- التغير في حساسية المكشاف Detector.
- لادقة في تنظيم موقع الخلية.
- عرض الشق الخاص بدخول الاشعاع.
- نقص شدة الاشعاع بسبب خلية النموذج او المذيب... ويعالج بمعايرة محلول الخلب blank.
- **تأثير الاشعة متعددة الاطوال الموجية polychromatic radiation. في حين monochromatic تظهر مطاوعة عالية مع القانون.**

ملاحظة: عند λ_{max} تكون العلاقة خطية بسبب ثبات قيمة الامتصاصية المولية ϵ وان التغير في الامتصاص مع التركيز كبير ايضاً.

Prof. Dr. Khalid Waleed Al-Janabi

Prof. Dr. Khalid Waleed Al-Janabi