University of Baghdad
College of Education for Pure Science – Ibn Al-Haitham
Department of Chemistry

Instrumental Chemical Analysis
Fourth Grade Cha.(3)

Assist. Prof. Dr. Hamsa Munam Yaseen

2024-2025

ental Chemi

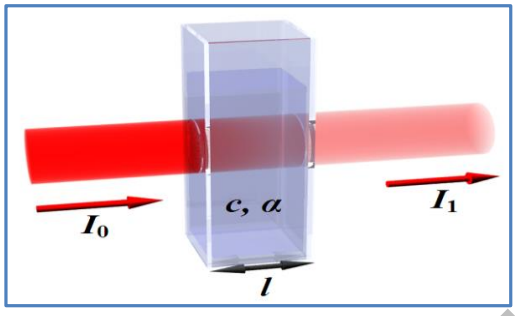
الفصل الثالث

التحليل الكمي بامتصاص الإشعاع الكهرومغناطيسي

Chapter Three

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 شد الحزمة الأصلية الساقطة عليه (I_0) .



Absorption of light by a sample

والسبب يعود الى:

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

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

من جهة أخرى، يمكن تعيين تراكيز بعض المواد غير الملونة أو ذات اللون الباهت بعد إضافة كاشف يتفاعل معها محولاً إياها إلى أنواع ملونة. فعند إضافة زيادة من الأمونيا إلى محلول أحد أملاح النحاس المخففة جداً 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 منطقة مافوق البنفسجية وتحت الحمراء.

تكمن أهمية المحاليل الملونة كون الاشعاع الممتص صفة خاصة بالمحاليل الملونة , ومن معرفة مقدار الامتصاص يمكن معرفة تركيز المادة الموجودة في المحلول .

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 قانون رياضي تضمن المعالجة الكمية لامتصاص الطاقة الاشعاعية من قبل المادة .

التعبير الكمي لهذه العلاقة (نص قانون بيير –لامبرت) والذي محتواه (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).

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

ε يسمى بالامتصاصية المولية (Molar Absorptivity) وفي الادبيات القديمة يسمى بعامل الاطفاء المولي أو عامل الاخماد المولي(Molar Extinction Coefficient) (تستخدم الامتصاصية المولية ε في قانون بيير عندما تكون المواد معروفة الوزن الجزيئي أو الصيغة الكيميائية) ففي هذه الحالة يعبر عن التركيز المستعمل (مول / لتر) أو (مولاري).

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 .

إن الكمية $\log \frac{I_o}{It}$ مهمة وقد أعطيت رمزاً خاصاً هو (A) ويعرف بالإمتصاص أو مايسمى بالأدبيات القديمة بالكثافة البصرية (Optical density).

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

ε يسمى بالامتصاصية المولية (Molar Absorptivity) (لتر/مول.سم).

C: التركيز (مول/لتر).

bطول مسار الشعاع (سم).

أن القيمة ε (وكذلك a) هي صفة مميزة للجزيئة أو الايون الممتص في مذيب معين عند طول موجي ثابت ,ولا تعتمد قيمته على التركيز أو طول مسار الاشعاع وهو يختلف عن الامتصاص A الذي هو صفة لعينة معلومة من المادة متغير بتغير تركيز المادة وطول مسار الاشعاع المار خلالها وكذلك مع تغير المذيب والطول الموجي.

تمثل الكمية $\frac{It}{I_o}$ جزء الاشعة الساقطة و النافذة خلال العينة وتعرف بالنفاذية Transmittance (T), اما النسبة المئوية للنفاذية فتعرف ب (T×100) ويمكن صياغة معادلة بدلالة (T):

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

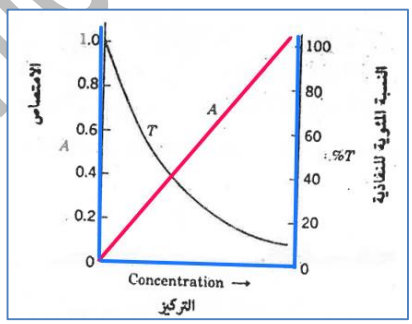
$$\%T = T \times 100$$

$$A = -\log T = -\log (I_t / I_o) = \log 1/T = \varepsilon bc$$

عند اشتقاق قانون بيير – لامبرت صحيحا فمن الضروري اخذ بنظر الاعتبار الامور الآتية :-

1. ان الاشعاع الساقط هو اشعاع احادي اللون .
2. الدقائق الماصة للإشعاع تتصرف بصورة مستقلة فيما بينها في عملية الامتصاص.
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).

لقد درجت الأجهزة الحديثة أما لقياس النسبة المئوية للنفاذية (%T) 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)

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:

أ- ماقيمة إمتصاص هذا المحلول؟

ب- ماقيمة الإمتصاصية المولية لكرومات البوتاسيوم عند λ=372nm؟

ت- ماالنسبة المئوية للنفاذية عندما يصبح خلية الإمتصاص 3.00سم؟

الحل:

أ -log T=A

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

ب $A = \varepsilon bc$

$0.145=\varepsilon 1\times 3\times 10^{-5}$

$\varepsilon = 4.83\times 10^{3}$ Liter/mole.cm

-log T=A
log 1/T=A
log 1/T= εbc
log 1/T= 4.83×10^{3} (Liter/mole.cm) ×3(cm)×3×10^{-5}(mole/liter)
log 1/T= 0.435
$T=10^{-0.435}=10^{0.565}\times 10^{-1}=0.362$
%T=0.362×100=36.7%

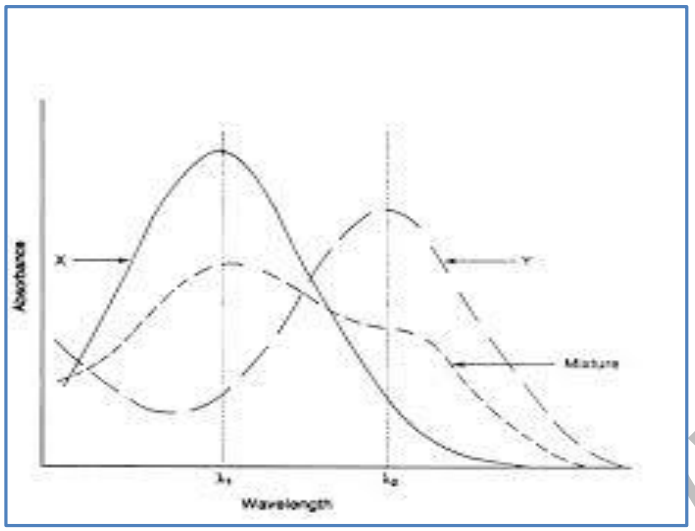
مثال: يظهر المركب X إمتصاصية مولية مقدارها 2.45×10^{3} (Liter/mole.cm) عند λ=372nm. ماتركيز المركب X في المحلول الذي يسبب نقصاً قدره 25% من قسمة الإشعاع عند هذا الطول الموجي عندما يوضع محلول المركب في خلية إمتصاص بطول 1.00cm؟

الحل:

T%=75% عندما يكون النقص 25% ستكون قيمة
75/100=0.75
1/T=1/0.75=1.33
log 1/T= εbc
log 1.33= 4.83×10^{3} (Liter/mole.cm) ×1(cm)×C
0.124= 2.45×10^{3} (Liter/mole.cm) ×1(cm)×C
C= 5.06×10^{-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 بشرط 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 كل على حدة عند طول موجي محدد)).



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

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

التحديدات في تطبيق قانون بيير والانحراف عنه

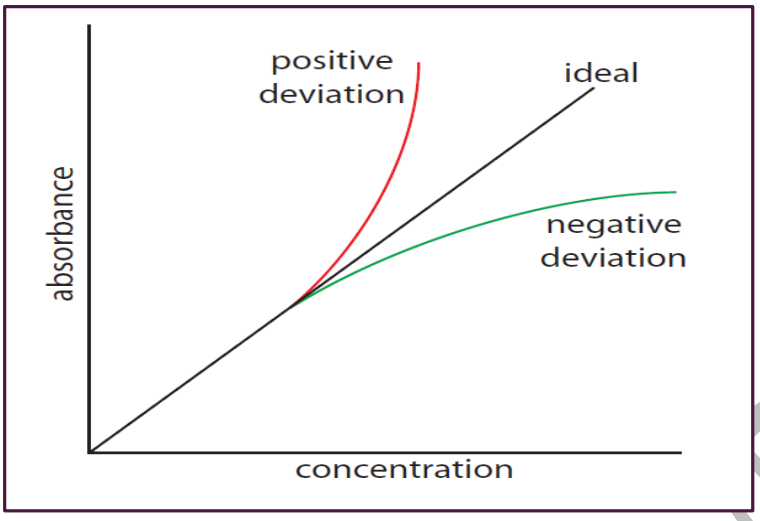
Limitation to the Applicability and the Deviation from Beers Law

ان التعبير الرياضي لقانون بيير (A = ε . C. b) يظهر ان ε مقدار ثابت للمادة لا يعتمد على تركيزها أو على طول مسار الإشعاع أو شدة الإشعاع الساقط , الا ان القانون لا يشير الى تأثير درجة الحرارة وطبيعة المذيب . لكنه وجد عمليا لتغير درجة الحرارة تأثير كبير أو صغير على قيمة ε اعتمادا على حالة التوازن الموجودة بين الفصائل الماصة للإشعاع والاشكال المرفقة لها في المحلول مثل الايونات والرواسب 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 الملية للفصائل الماصة للإشعاع المذابة فيه. (في بعض الاحيان يكون اختيار المذيب اجباريا وليس طوعيا لتخلص من التداخلات في القياس)

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

وجد عمليا ان العلاقة بيت الامتصاص وطول مسار الاشعاع (طول الخلية)عند التركيز ثابت هي علاقة خطية دائما , ولكن وجد في بعض الاحيان انحراف عن الخطية عند رسم بين 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)



شكل يوضح مطاوعة قانون بيير والإنحراف عنه (الموجب والسالب)

س/ يعتبر قانون بيير ناجحا في وصف 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 تؤثر على توزيع الشحنة للفصائل الاخرى المجاورة وهذا بدوره يؤدي الى تغيير قابلية الفصائل على امتصاص الاشعاع بطول موجي معين بسبب الاعتماد على التركيز مما يسبب في الانحراف عن الخطية بين A و c , وكذلك ارتفاع التركيز يؤدي الى تغيير في قيم معامل الانكسار لان (ε) تعتمد ايضا على معامل الانكسار.

العوامل المسببة للانحراف عن قانون بيير هي :-

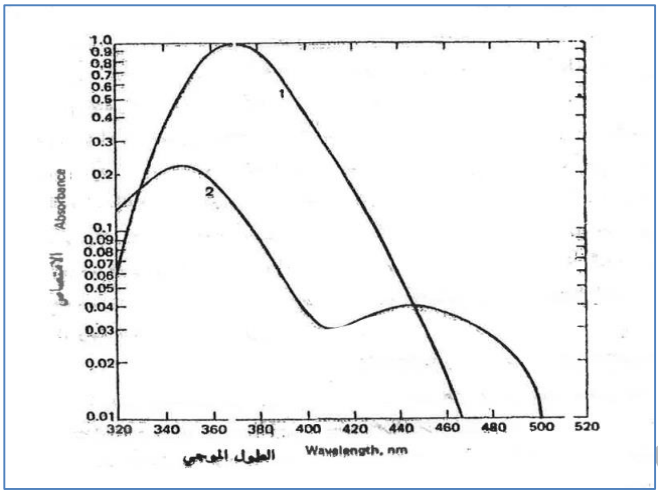
(1) عوامل كيميائية:

إن تغير تركيز الدقائق الماصة للإشعاع (المذاب) في المحلول تؤدي الى الانحراف عن قانون بيير ,وأن هذه الظاهرة تعود الى :-

1. تداخل جزيئات المذاب مع بعضها أو الى تفككها.
2. تداخل جزيئات المذاب مع جزيئات المذيب.
3. ما يحدث من انحراف لداي كرومات البوتاسيوم($K_2Cr_2O_7$)التي لا تحتوي على محلول منظم .

$$Cr_2O7^{2-} + H_2O \longleftrightarrow 2HCrO_4^- \longleftrightarrow 2CrO4^{2-} + 2H^+$$

كل مركب يمتص بطول موجي معين , حيث تختلف قيم الامتصاصية المولية للفصائل الثلاثة والتي هي Cr_2O7^{-2} و$HCrO_4^-$ وCrO_4^{-2} وكذلك اطياف امتصاصها .



شكل يوضح أطياف الإمتصاص :

K_2CrO_4 in 0.05N NaOH

$K_2Cr_2O_7$ in 3.5 N H_2SO_4

وعليه يعتمد الإمتصاص الكلي على النسبة بين تركيزي الكروم بصيغة الدايكرومات والكرومات التي تعتمد بدورها على درجة التخفيف . إن التخفيف التدريجي للدايكرومات سيغير الإمتصاص تدريجياً من المنحني (2) إلى المنحني (1) مسبباً إنحرافاً ملحوظاً عن الإستقامة بين الإمتصاص والتركيز الكلي للكروم السداسي . من ناحية أخرى إذا كان المحلول حامضياً قوياً فسيكون جميع الكروم على هيئة الدايكرومات (البرتقالي اللون) ويسري قانون بيير. أما إذا كان المحلول قاعدياً قوياً فإن الكروم يكون على هيئة الكرومات (الأصفر اللون)، ويسري قانون بيير أيضا.

ان محاليل بعض الحوامض والقواعد والأملاح لا تطاوع قانون بيير عند تخفيفها وذلك لأن تأين هذه المواد يزداد بازدياد التخفيف. وعند ذلك فأن الجزيئات غير المتأينة تمتص في طول موجي يختلف عن الطول الموجي الذي يمتص فيه الأيونات الناتجة منها .

مثال : $HNO_3 \Longrightarrow NO_3^- + H^+$

فأن حامض النتريك المركز يظهرإمتصاص جزيئات الحامض (HNO_3) غير المتأينة . أما الحامض المخفف فيظهرإمتصاص أيونات النترات (NO_3^-) .

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

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

4. التوازن بين 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.

$$4C_6H_5CH_2OH \leftrightarrow (C_6H_5CH_2OH)_4$$

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

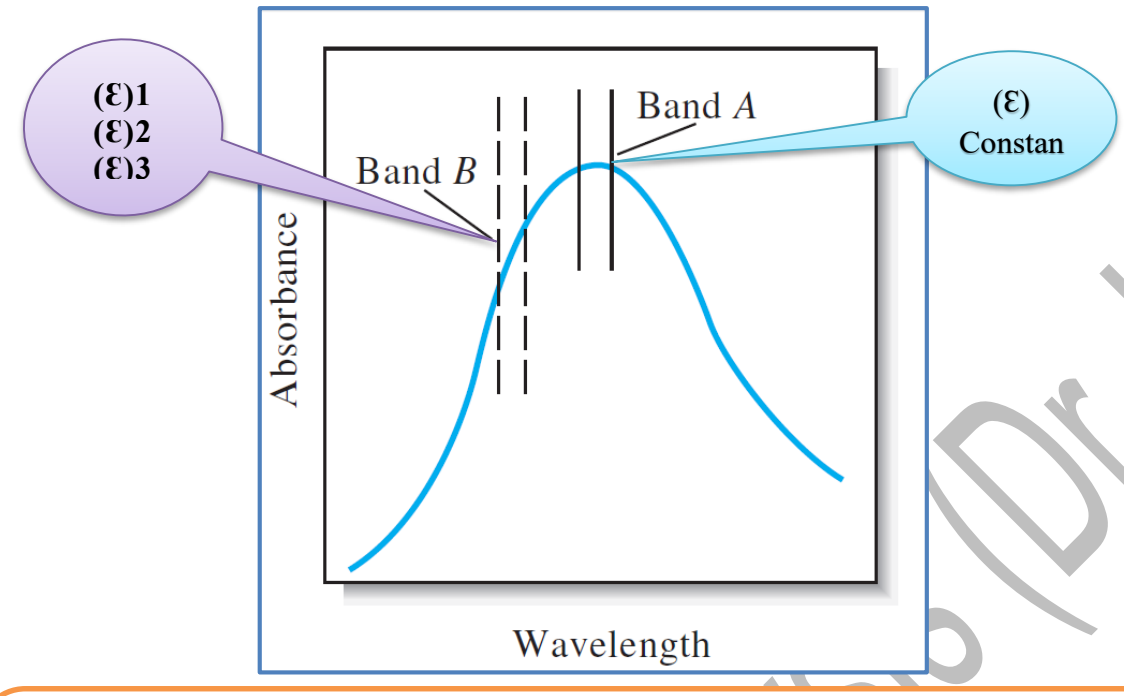
الحال في إزدياد قيم الإمتصاص (A) بشكل ملحوظ مع إرتفاع درجة حرارة محلول ثايوسيانات التنكستن.

(2) عوامل آلية

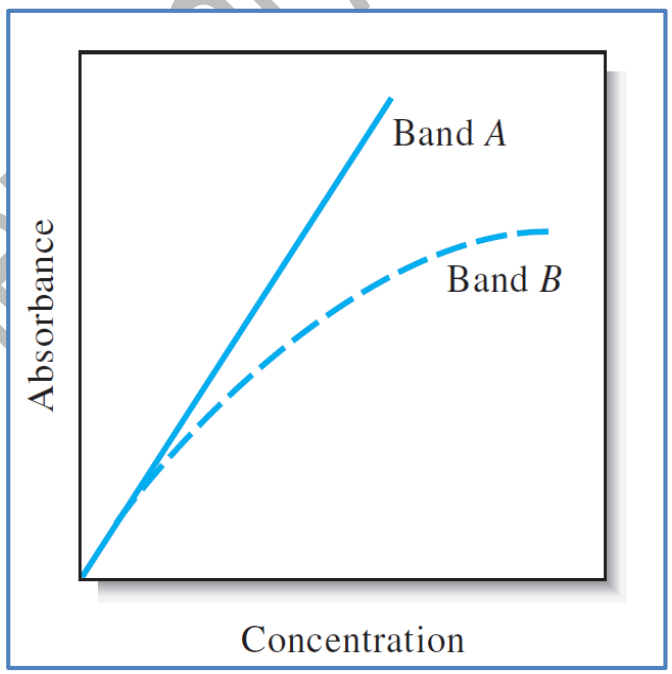
(1) تصميم الجهاز.
(2) ثبات وشدة مصدر الاشعاع.
(3) الاشعاع الضال الذي يصل المكشاف (المجس).
(4)التغير في حساسية المكشاف.
(5) اللادقة في تنظيم موقع الخلية.
(6)عرض الشق الخاص بدخول الاشعاع.
(7) النقص في شدة الاشعاع الناتج عن خلية الأنموذج والمذيب وأية مواد اخرى أو كواشف مع المذيب. يمكن تلافي هذا النقص بإجراء تجربة معايرة للمحلول الخلب (Blank) قبل أجراء قياس المادة.
(8)تأثير الاشعة المتعددة الطول الموجي (Polychromatic Radiation).

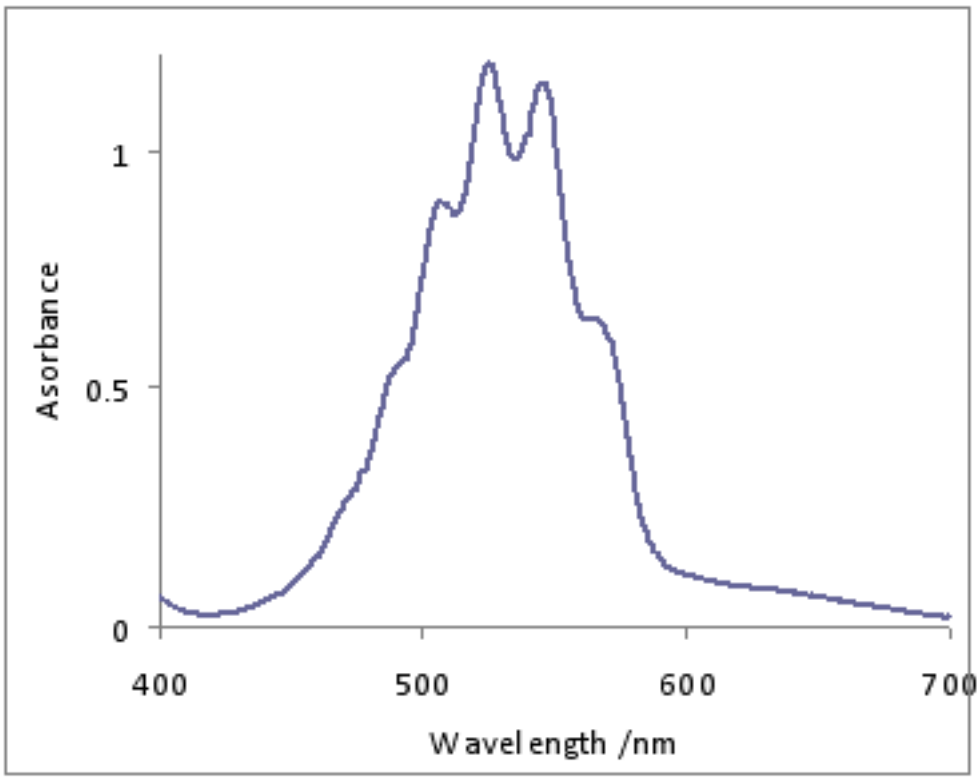
وهذا العامل يفوق العوامل السابقة, نلاحظ خضوع تام لقانون بيير عندما يكون الاشعاع المستخدم احادي الطول الموجي (Monochromatic Radiation)ولكن بعض الاجهزة التي تمرر حزمة اشعاع متعددة الطول الموجي (حزمة عريضة) تسبب انحراف عن قانون بيير ويزداد هذا الانحراف بازدياد عرض الحزمة ويعزى ذلك الى الاسباب التالية :-
ان الامتصاص المقاس لا يمكن ان يكون هو المعدل الحقيقي للامتصاص ضمن مدى الاطوال الموجية المارة ما لم تكن قيم الامتصاصية المولية ((εثابتة ضمن هذا المدى المستعمل.
ومن ناحية اخرى فأن اجهزة القياس التي تمرر حزمة متعددة الطول الموجي تقيس الاشعة النافذة لجميع الاطوال الموجية مجتمعة وهذا كثيراً مايؤثر في قيمة الإمتصاص المقاس .

Instrumental Chemical Analysis (Dr. Ham



الشكل يوضح تاثير عرض حزمة الاشعاع على قانون بيير . Band Aتحقق افضل امتصاص للاشعاع لسببين:
الاول: ان قيمة الامتصاصية المولية ε ثابتة نسبيا ضمن هذا المدى من الاطوال الموجية. ويتم الحصول على منحني معايرة مستقيم كما في الشكل الثاني .
الثاني: ان التغير في قيمة الامتصاص مع التركيز يكون على اعظمه .
اما Band B فان الامتصاصية المولية ε تكون متغيرة ضمن نفس المدى ، ولن يطاوع النظام قانون بيير لامبرت ويحدث انحرافا سالبا في منحني المعايرة.





شكل يوضح طيف امتصاص برمنكنات البوتاسيوم في الماء
افضل طول موجي لدراسة محلول برمنكنات البوتاسيوم nm(521-522)