جامعة البصرة
كلية التربية للعلوم الصرفة
قسـم الكيمياء

التحليل الكمي بامتصاص الإشعاع الكهرومغناطيسي

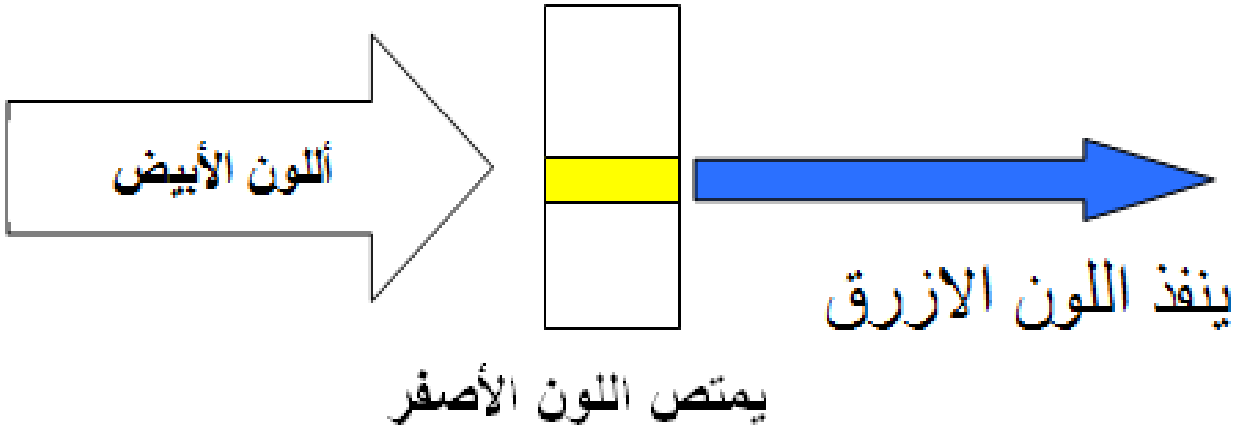
Quantitative Analysis By Absorption Of Electromagnetic Radiation

أ.د. كامل حسين السوداني
قسم الكيمياء – كلية تربية للعلوم الصرفة
جامعة البصرة

2023

Kamail.alwane@uobasarah.edu.iq

سؤال : - ما هو اللون المتمم ؟



سؤال : - ماهو سبب رؤيتنا للأشياء ملونة ؟

ببساطة , بسبب رؤية الأطوال الموجية

- النافذة
- المنعكسة

لماذا شده الضوء الساقط لا تساوي شدة الضوء النافذ

بسبب امتصاص بعض الأطوال الموجية أو انعكاسها أو تشتتها في المحاليل الغروية .يمكن التخلص من السببين الأخيرين من حلال استخدام خلايا مستطيلة شفافة ومحاليل حقيقية (غير غروية) .

شروط اشتقاق قانون بيير

شروط اشتقاق قانون بيير :

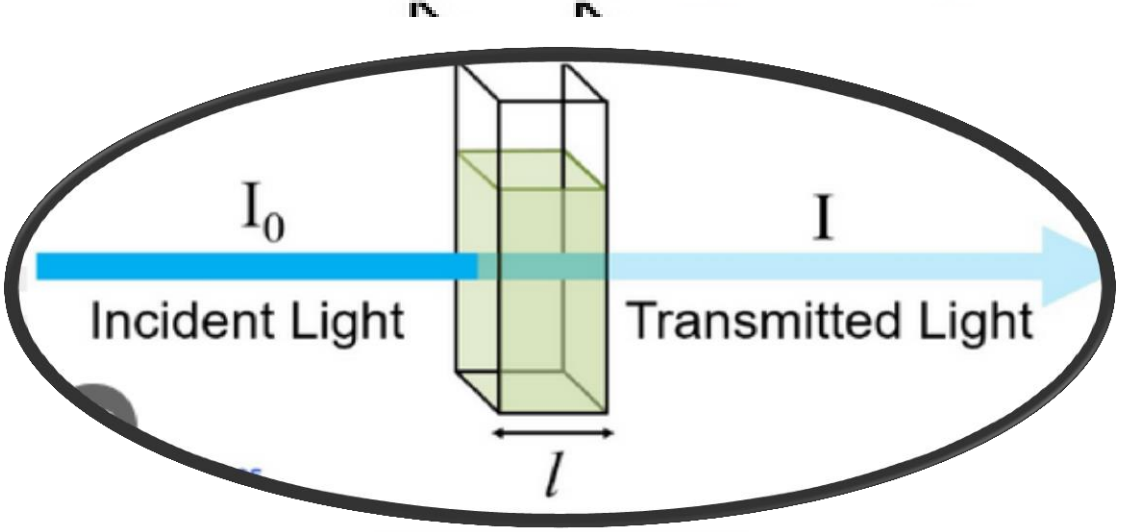
i. الاشعاع الساقط أحادي الموجة
ii. الاصناف الممتصة تعمل بصوره مستقلة فيما بينها في عملية الامتصاص
iii. الامتصاص يحدث في حجم ذي مقطع عرضي منتظم
iv. انحلال الطاقة يكون سريعا (لا يوجد تألق)
v. معامل الانكسار لا يعتمد على التركيز (غير صحيح عند التاكيز العالية)

القانون العام للامتصاص
لامبرت - بيير

عند سقوط حزمة من الأشعة ذات شدة I_o وطول موجة واحدة λ على العينة فإن جزء منها قد يعكس بواسطة جدران وعاء العينة وجزء آخر ربما يبعثر بواسطة الحبيبات المعلقة في المحلول إن وجدت وجزء يمتص I_a بواسطة جزيئات المادة المذابة والجزء المتبقي من الأشعة الساقطة بعد هذه العمليات I_t ينفذ (transmitted) خلال وعاء العينة ويسقط على الكاشف كما في الشكل المقابل. بالنسبة للمحاليل الحقيقة (true solution) فإن جزء الأشعة المفقود بواسطة التبعثر يكاد لا يذكر. عند استعمال أوعية زجاجية لاحتواء العينة فإن نسبة الأشعة المنعكسة ضئيلة جدا لذا يمكن الافتراض بالنسبة للمحاليل الحقيقية أن:

$$I_o = I_a + I_t$$

Beer-Lambert's Law in spectrophotometry



ونظرا لأننا لا نستطيع قياس القيم المطلقة لكل من I_o , I_t ، لذا لا يمكن معرفة القيمة المطلقة لشدة الأشعة الممتصة I_a • وللتغلب على هذه المشكلة فإن المقدر يقيس نسبة شدة الأشعة الساقطة إلى شدة الأشعة النافذة I_o/I_t أو العكس I_t/I_o • وتعاير آله العرض حيث تعطى مباشرة $\log I_o/I_t$ أو $I_t/I_o \times 100$ • ويطلق على لوغاريتم النسبة $\log I_o/I_t$ أسم الامتصاص (absorbance) ويرمز له بالرمز A:

$$A = \log I_o/I_t$$

ويمكن فهم الامتصاص بشكل أوضح إذا عبرنا عنه بالعلاقة:

$$A = \log I_o - \log I_t = \log I_o/I_t$$

وأما بالنسبة I_t/I_o فتسمى النفاذية (transmittance) ويرمز لها بالرمز T ولذلك فإن $I_t/I_o \times 100$ تسمى النسبة المئوية للنفاذية ويرمز لها بالرمز T% •

Beer-Lambert's Law in spectrophotometry

$$T\% = I_t/I_o \times 100$$

لقد وجد العلم لامبرت Lambert أن الامتصاص يتناسب طرديا مع طول مسار الأشعة داخل المحلول (L) بالسنتيمتر:

$$A \alpha L$$

بينما وجد العالم بيير Beer أن الامتصاص يتناسب طرديا مع التركيز:

$$A \alpha C$$

وبدمج العلاقتين السابقتين نحصل على القانون الأساسي في كرق التحليل الطيفي والذي يعرف بقانون بيير- لامبرت أو اختصارا قانون بيير هكذا:

$$A = aLC$$

Beer-Lambert's Law in spectrophotometry

ويعرف ثابت التناسب a بمعامل الامتصاص (absorptivity) وهو مميز للمادة عند طول موجة معينة (في الغالب عند λ_{max}) وظروف معينة حيث يعتمد على طول موجة الأشعة الممتصة وطول مسار الأشعة داخل المحلول L ونوع المذيب، نستنتج من ذلك أن قانون بيير ينطبق فقط على الأشعة أحادية الموجة (monochromatic radiation) والقيمة العددية لمعامل الامتصاص تعتمد على الوحدة المستخدمة لقياس التركيز حيث يعبر عن التركيز كما نعلم بجزء من مليون ppm أو ملجم/لتر أو المولارية ، وعند استخدام المولارية للتعبير عن التركيز فإن معامل الامتصاص

Beer-Lambert's Law in spectrophotometry

يسمى في هذه الحالة بمعامل الامتصاص الجزيئي (molar absorptivity) ويرمز له بالرمز ε ووحدته $Lmol^{-1}cm^{-1}$.

$$A = \varepsilon LC \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(*)$$

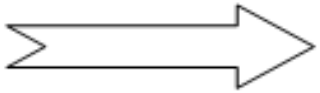
$$\varepsilon = A/LC$$

على الرغم من أن الصيغة (*) لقانون بيير هي الأكثر استخداما إلا أنه يمكن استبدال الامتصاص A بالنفاذية T هكذا:

$$A = \log I_o/I_t = -\log I_t/I_o = -\log T = \varepsilon Lc$$

$$A = -\log T = -\log T\%/100$$

$A = abc$



ألقانون العام للأمتصاص

يعبر عن التركيز ب :

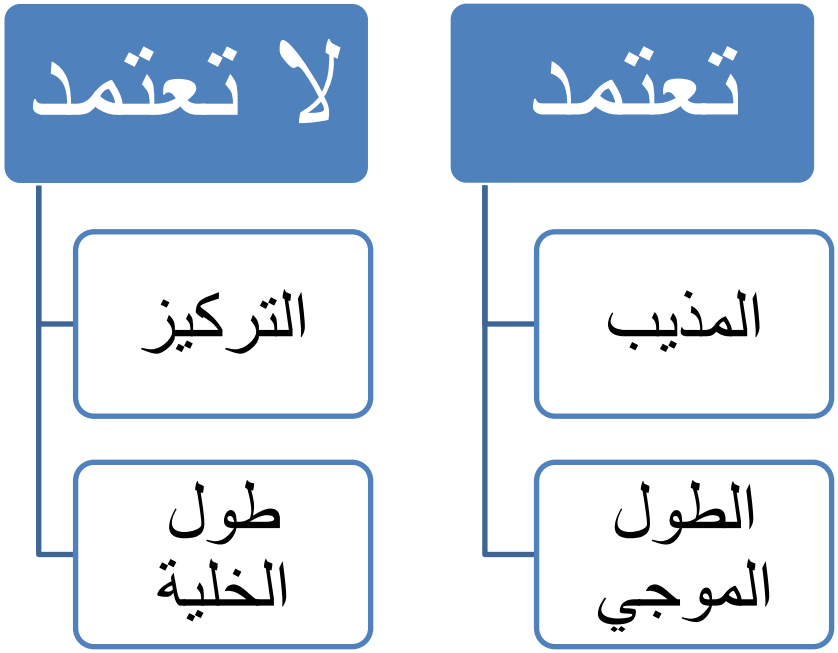
a = absorbtivity

$a = cm^{-1}\ g^{-1}\ L$

ε = Molar absorptivity

$\varepsilon = a \times f.wt = cm^{-1}\ mol^{-1}\ L$.

أن قيمة a أو e : - هي صفة فيزيائية مميزة للجريئة الممتصة أو ألأيون في المذيب المعين عند λ_{max} :-



Compound	معامل الامتصاص المولاري
$Mn(H_2O)^{+2}{}_6$	0.2
MnO_4^-	2×10^{-3}
Complex - Metallic	1×10^{-3}- 1×10^{-4}

أمثلة على قانون بيير

مثال 1 :- أثبت أن (T % = Antilog(2.00 – A

الجواب : -

$$\%T = \frac{p}{p0} \times 100$$

$$T\% = \%\frac{T}{100}$$

$$A = \text{Log}\frac{100}{\%100} = \text{Log}100 - \text{Log}\ \%T$$

$$A = 2.00 - \text{Log}\ \%$$

$$A = \text{Anti}\ (\ 2.00 - A\ )$$

أحسب امتصاص محلول أذا عرفت أن النسبة المئوية للنفاذيه ذلك المحلول 89 = T % عند 500 nm ؟ (A =0.05)

مثال :- محلول ذو تركيز 4.5 ppm لمادة ملونة يعطي امتصاص A =0.30 عند 520 nm وباستخدام وعاء ذو مسار داخلي l = 2.00 أحسب معامل ألامتصاص (a) ؟

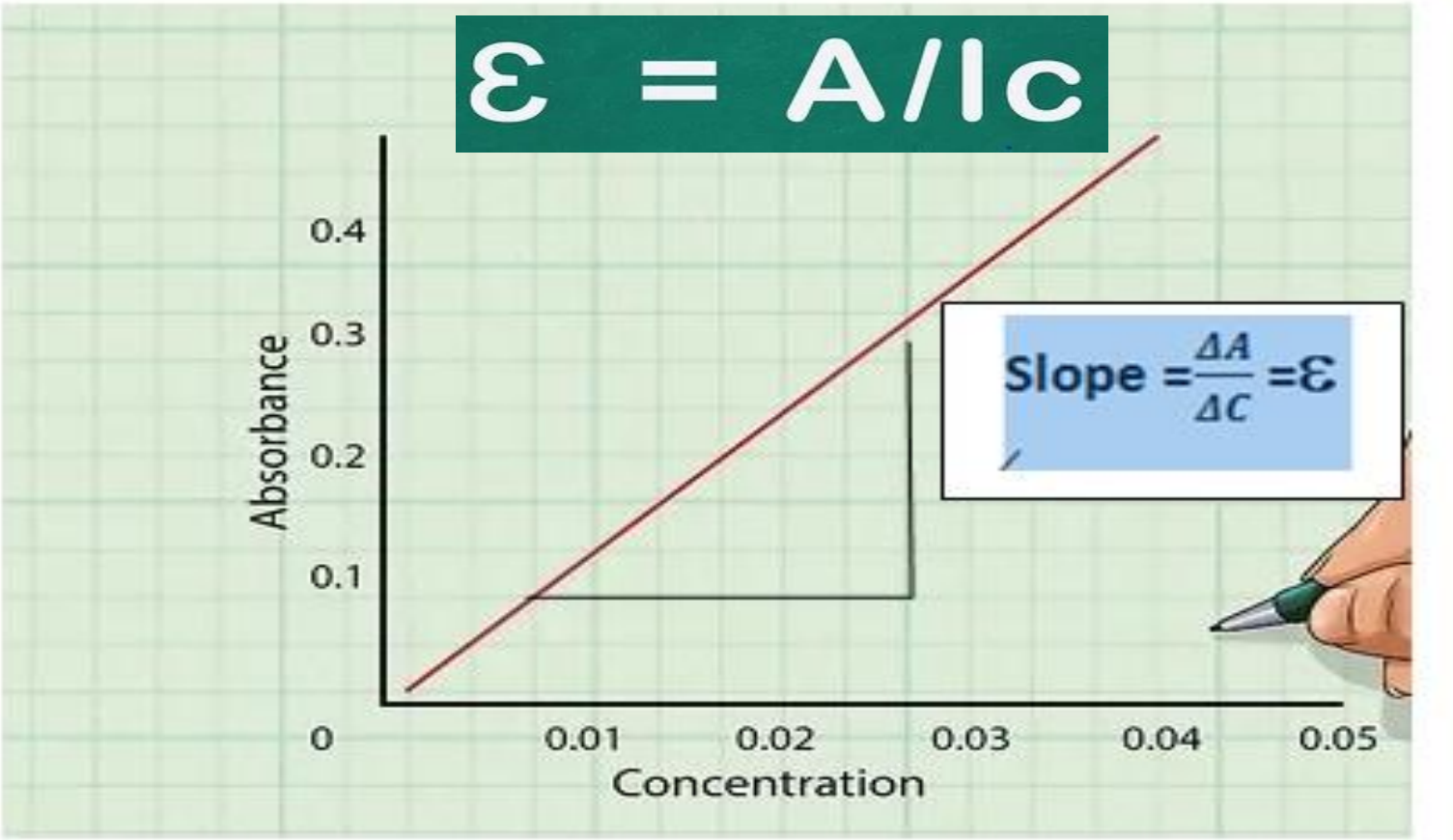
$$A = \frac{.20}{2.00\ cm\ )(4.5 mg/L\ )}$$

$$A = 3.3 \times 10^{-2}\ L\ mg^{-1} cm^{-1}$$

مثال 2 :

من الرسم أدناه احسب قيمة معامل الامتصاص المولاري

أذا علمت أن 1 = b or l



أوجد قيمة الأمتصاصية المولارية من الجدول أدناة بأستخدام Excel ؟

Conc. (mol/L)	A
0.0375	0.19
0.0700	0.38
0.1500	0.76

الأجابة : - (0.15 cm^{-1} mol L) .

: أخذت عينة من نترات حجمها (2 ml) وخففت الى (100 ml)قيست الأمتصاصية الى (25 ml) منها ووجد أنها تساوي (0.428) . أخذت (25 ml) أحرى وأضيف لها (1 ml) من محلول يحتوي على 0.05 mg من النترات وكانت الأمتصاصية تساوي (0.517) أحسب تركيز النترات في العينة الأصلية بوحدات (mg / ml).

تطبيقات قانون بيير
Applications of Beer's Law

- **أيجاد تركيز : -**

1. **مادة واحدة . تطبيق مباشر لقانون بيير**

التقدير تركيز ماده واحدة

مادة واحدة ملونة تقدير مباشر مثل البرمنكنات , الكرومات و نترات الكوبلت	مادة ملونة خفيفة مثل ايون النحاس 11 يتم مفاعلتة مع ايون الامونيا ليكون معقد ازرق غامق	مادة غير ملونة مثل الحديد الثلاثي يتم مفاعلته مع الثايوسانات ليعطي معقد احمر

مادتين أو أكثر في مزيج

من أجل أن نقيس أكثرمن مكون في نظام بقياس الطيف بدون الجؤ الى طرق الفصل بقياس الفصل المملة والتي يمكن أن تلوث االعينة يجب أن تتوفر الشروط الاتية :-

1- أن كل الأصناف الكيميائية المطلوب تقديرها في مزيج العينة لا تتفاعل مع بعضها.

2- كل صنف يتبع قانون بير ضمن مدى معين من الأطوال الموجية.

3- أن منحنيات الأمتصاص للأصناف الموجودة في مزيج العينة يجب أن لاتتطابق كلياً .

عندما تتحقق هذه الصفات بأي طول موجي معين فأن امتصاص المحلول عندها تكون صفة جمعية (قابلة للجمع Additive) وتساوي مجموع ألامتصاص لكل مكون من مكونات العينة .

$$A = Ai = b \sum EiCi$$

بصورة عامة : -

أن التعبير عن الأمتصاص الكلي لمزيج (A^{λ}) يتكون من عدد (n) من القياسات الأمتصاص من عدد (n) من λ المختلفة لتعين تركيز (n) من المكونات في المزيج .

مثال

تم قياس الامتصاص لمحاليل ثلاثة كل لوحدة 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 سنتمتر من المعلومات المدرجة ادناه:

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

الحـــل :

من المحلولين 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

عند 475 nm : $1.65 = 900 \times 1 \times C_Y + 15 \times 1 \times C_Z$

عند 670 nm : $1.65 = 200 \times 1 \times C_Y + 65 \times 1 \times C_Z$

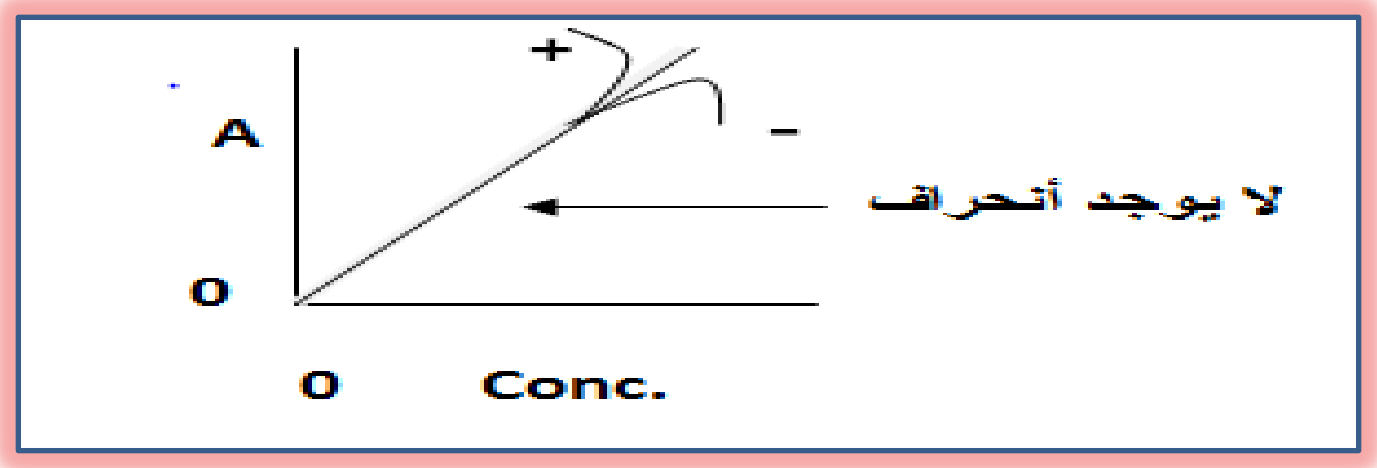
يعطي حل هاتين المعادلتين الآنيتين :

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

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

التحيدات في تطبيق قانون بيير و الانحراف عنه :

Limitation of the Applicability and Deviation from Beer's Law : -



حسب قانون بير ان العلاقة خطية بين A , وC يجب أن تكون خطية (للمحاليل القياسية) وأن القطع يجب أن يكون صفر (أي أن اخط المستقيم يجب أن يمر بنقطة الأصل 0 ، 0). وأن الميل هو ab أو Ɛb .

لكن في حالات عديدة نلاحظ أن أنحراف عن الخطية ، سوف ندرس اسباب والوسائل المتبعة لتلافيها :-

يعزى سبب الأنحراف الى : -

الأنحراف الكيميائي Chemical Deviation

قد يحدث عندما تكون المادة الممتصة مشتركة بتفاعل أتزان,

$$K_2Cr_2O_7 + H_2O \rightleftharpoons 2HCrO_4^- \rightleftharpoons 2CrO_4^{-2} + 2H^+$$

برتقالي — أصفر

التحلل المائي لمحلول ثنائي كرومات البوتاسيوم , في هذه الحالة توجد ثلاثة أصناف ماصة (أي ثلاثة قيم الى معامل الامتصاصية ولكل منها طولة الموجي) (أي عند كل λ_{max} قيمة الى ϵ) . لذا يجب العمل بصنف واحد فقط ويمكن تحقيق ذلك من خلال السيطرة على الدالة الحامضية (pH) .

كيف يمكن التخلص من تأثير الانحراف الكيميائي بالمثال السابق

حامضي قوي تكون الصيغة الماص ($Cr_2O_7^{-2}$) فقط ينطبق قانون بير

pH قاعدي قوي تكون الصيغة الماصة (CrO_4pH^{-2}) فقط هنا ينطبق قانون بير كذلك .

pH متعادل لاينطبق قانون بير بسبب وجود ثلاثة أصناف ماصة.

تأثير pH

حامضي قوي تكون الصيغة الماصه ($Cr_2O_7^{-2}$) ينطبق قانون بير

قاعدي قوي تكون الصيغة الماصة ($CrO_4 pH^{-2}$) ينطبق قانون بير كذلك

متعادل لا ينطبق قانون بير بسبب وجود ثلاثة أصناف ماصة.

مثال 2

$CuCl_2$ Dilution $\longrightarrow$ Cu^{+2}

أخضر أزرق

مثال 3

(تجربة تقدير الحديد الثلاثي بواسطة ثايوسيانيد التي نأخذها في الجانب العملي) .

$Fe^{+3} + SCN^{-1} \longrightarrow [Fe(SCN)_6]^{-3}$

Red Complex

هنا انطباق قانون بير يعتمد على تركيز (SCN^{-1}) :

- أذاكان واطئ فأن المعقد المتكون يمكن ان يعطي صيغ مختلفة من واخد الى ستة وبالتالي يحدث أنحراف عن قانون بير.
- أما أذا كان التركيزعالي وهو المستخدم فان التفاعل يتجة مباشرةالى تكوين المعقد اعلاة مباشرتاً وبالتالي ينطبق قانون بير.

أ.د. كامل حسين السوداني

قسم الكيمياء – كلية التربية للعلوم الصرفة

جامعة البصرة

kamail.alwane@uobasrah.edu.iq