

قانون بير – لامبرت

قانون بير لامبرت (Beer–Lambert law) هو علاقة رياضية تربط امتصاص الضوء بخصائص المادة التي يعبر الضوء من خلالها.

تم اكتشاف القانون من قبل الفرنسي بيير بوغير قبل 1729. وغالبا ما يسند القانون إلى جوان لامبرت، الذي استشهد بـ«تجربة بوغير الضوئية عن توهين الضوء» [1] في كتابه "Photometria" في عام 1760. لاحقا قام أوغست بير بتوسيع قانون الامتصاص الآسي في عام 1852 ليتضمن تركيز المحاليل في «معامل الامتصاص»

ينص القانون على وجود ارتباط لوغاريتمي بين نفاذية، T ، الضوء خلال المادة وحاصل ضرب معامل امتصاص المادة، α ، والمسافة التي يقطعها الضوء خلال المادة ℓ . ويمكن لمعامل الامتصاص بدوره أن يكون حاصل ضرب إما الامتصاصية المولية ϵ ، وتركيز c للمواد الماصة في المادة، أو مساحة المقطع العرضي للامتصاص، σ ، وكثافة (عدد) N جزيئات المادة الماصة.

في حالة السوائل تكتب هذه العلاقة بالشكل:

$$A = -\log_{10} (I_0/I) = \alpha \ell c$$

بينما تكتب في حالة الغازات، وخصوصًا من أجل المطيافية والطيفية الضوئية (spectrophotometry) بالشكل التالي :

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha' \ell} = e^{-\sigma \ell N}$$

حيث I_0 و I هي شدة الضوء الساقط قبل وبعد عبوره للمادة، بالترتيب.

يعبر عن النفاذية (transmission or transmissivity) بمصطلح الامتصاصية (absorbance) والذي يعرف بالنسبة للسوائل بالشكل:

$$A = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right)$$

بينما يعرف عادة في الغازات بالشكل:

$$A' = -\ln \left(\frac{I}{I_0} \right)$$

هذا يعني أن الامتصاصية تصبح بعلاقة خطية مع التركيز بحسب العلاقة:

$$A = \epsilon l c = \alpha l$$

و

$$A' = \sigma l N = \alpha' l$$

لكلا الحالتين وبالترتيب.

وهكذا، إذا عرفت المسافة المقطوعة والامتصاصية المولية (أو مساحة مقطع الامتصاص)، وقيست الامتصاصية، يمكن استنتاج تركيز المادة .

بالرغم من أن عدة من المعالجات السابقة تستخدم كقانون بير لامبرت، إلا أن الاسم يجب أن يخص بالذات المعادلتين الأخيرتين. السبب تاريخي، وذلك لأن قانون لامبرت نص على أن الامتصاص يتناسب مع طول المسلك الضوئي، بينما نص قانون بير على أن الامتصاص يتناسب مع تركيز الجزيئات الماصة في المادة.

إذا تم التعبير عن التركيز كجزء مولي، أي بدون وحدات ، فتأخذ عندها الامتصاصية المولية ϵ نفس وحدات معامل الامتصاص، أي مقلوب الطول cm^{-1} . وعلى أية حال، إذا تم التعبير عن التركيز بالمول في وحدة الحجم، تستخدم من أجل الامتصاصية المولية ϵ وحدة $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ، وأحياناً تحول الوحدة إلى $\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^2$.

الاشتقاق :

إذا كانت عندنا مادة ذات جزيئات لها مساحة مقطع الامتصاص (σ) متعامدة على مسار الضوء المسلوك خلال محلول ما، فعندها يتم امتصاص فوتون من الضوء إذا اصطدم بإحدى الجزيئات، أو ينفذ إذا لم يصطدم . سنفترض أن z محور موازي لاتجاه تحرك فوتونات الضوء، و A المساحة، و dz سماكة (على طول المحور z) الشريحة ثلاثية الأبعاد من مسلك الضوء. سنفترض أن dz صغيرة جداً بحيث لا يحجب أي جسيم جسيماً آخر عن التعرض للضوء باتجاه المحور z . ويكون تركيز الجسيمات في الشريحة ممثلاً بـ N .

إن الفوتونات الممتصة أثناء عبورها من هذه الشريحة يكون مساوياً لمساحة العتامة الكلية للجسيمات في الشريحة $\sigma AN dz$ ، مقسومة على مساحة الشريحة A ، فينتج $\sigma N dz$. إذا كتبنا

عدد الفوتونات الممتصة في الشريحة dI_z ، والعدد الكلي للفوتونات الساقطة على الشريحة I_z ، تعطى عندها كمية الفوتونات الممتصة في الشريحة بالصيغة:

$$\frac{dI_z}{I_z} = -\sigma N dz.$$

يمكن الحصول على حل هذه المعادلة التفاضلية البسيطة بمكاملة الطرفين للحصول على I_z كتابع لـ z :

$$\ln(I_z) = -\sigma N z + C.$$

اختلاف الشدة في الشريحة من أجل السماكة الحقيقية l هو I_0 عند $z = 0$ ، و I_1 عند $z = l$. باستخدام المعادلة السابقة، يكتب الفرق في الشدة كما يلي:

$$\ln(I_0) - \ln(I_1) = (-\sigma 0 N + C) - (-\sigma l N + C) = \sigma l N$$

بإعادة ترتيب المعادلة تصبح بالشكل:

$$T = \frac{I_1}{I_0} = e^{-\sigma l N} = e^{-\alpha' l}.$$

وهذا يعني أن:

$$A' = -\ln\left(\frac{I_1}{I_0}\right) = \alpha' l = \sigma l N$$

و

$$A = -\log_{10}\left(\frac{I_1}{I_0}\right) = \frac{\alpha' l}{2.30} = \alpha l = \epsilon l c$$

من الضروري الأخذ بنظر الاعتبار الأخطاء في الافتراض الموجود في هذا الاشتقاق، وخصوصًا بأن كل جسيم ماص يتصرف بشكل منفصل مع الضوء. يحدث الخطأ عندما تتموضع الجسيمات على طول المسلك الضوئي بحيث تصبح الجسيمات مختبئة ومحجوبة بالجسيمات الأخرى. يقترب الافتراض من الصحة فقط في بعض المحاليل الممددة، ويصبح غير دقيق مع زيادة تركيز المحاليل، أو بزيادة طول المسلك الضوئي.

ومن الناحية العملية، فإن دقة الافتراض هو أفضل من دقة معظم القياسات المطيافية حتى قيمة امتصاصية مساوية 1 (أو: $I/I_0 = 0.1$) وبتقريب جيد، فقياسات الامتصاصية في هذا المجال تكون على علاقة خطية مع تركيز المواد الماصة في المحلول. عند قيم كبيرة

للامتصاصية، ستقل قيمة التركيز المقدرّة بسبب تأثير حجب الجزيئات ما لم يتم تطبيق علاقة غير خطية بين الامتصاصية والتركيز.

شروط قانون بير – لامبرت:

يوجد على الأقل خمسة شروط يجب توفيرها لنتمكن من تطبيق قانون بير، وهي:

1. يجب على المواد الماصة في المحلول أن تكون منفصلة عن بعضها.
 2. يجب أن يكون وسط الامتصاص متجانساً في الحجم الكلي ويجب أن لا يشتت الإشعاع.
 3. يجب على الإشعاع الساقط أن يتألف من أشعة متوازية، كل منها تقطع نفس المسافة في الوسط الماص.
 4. يجب على الضوء الساقط أن يكون أحادي اللون (مونوكروماتي)، أو أن يكون على الأقل ذو عرض أضيق من الوسط الماص.
 5. يجب أن لا يؤثر الضوء الساقط على الذرات أو الجزيئات، يجب أن يكون فقط لسير الجسيمات المدروسة. وبشكل خاص، يجب على الضوء المستخدم أن لا يسبب إشباع ضوئي (optical saturation) أو ضخ ضوئي (optical pumping) ، لأن هذا سيستنزف الإشعاع وقد يرفع من الإصدار المحفز.
- فإذا أخل بأي من هذه الشروط ، سيكون هناك انحراف عن قانون بير.

المصادر :

1- (Claude Jombert, Paris, 1729)

2- J. D. J. Ingle and S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Prentice Hall, New Jersey (1988)