

الكيمياء التحليلية

تأليف

دونالد . ج . بترزيك
وكلايد و . فرانك

ترجمة

الدكتور عبدالمطلب جابر و الدكتور سليمان سعسع

اشرف على الترجمة

الدكتور مروان كمال

منشورات مجمع اللغة العربية الأردني

١٤٠٤ هـ - ١٩٨٤ م

Analytical Chemistry

SECOND EDITION

DONALD J. PIETRZYK

CLYDE W. FRANK

University of Iowa

ACADEMIC PRESS

New York San Francisco London

A Subsidiary of Harcourt Brace Jovanovich, Publishers

منشورات
مجمع اللغة العربية الأردني
(ضمن مشروع تعريب التعليم العلمي الجامعي)

الطبعة الأولى
عمان - الاردن
١٩٨٤ - ١٤٠٤

حقوق الطبع والترجمة محفوظة لمجمع اللغة العربية الأردني
ويمنع تصوير الكتاب أو إعادة طبعه دون اذن من المجمع

محتويات الكتاب

الموضوع

١	مقدمة
١	الفصل الأول
١	مقدمة في الكيمياء التحليلية
١	الى الطالب
١	الكيمياء التحليلية .
٢	الكيمياء التحليلية في المجالات المترابطة .
٩	الكيميائي التحليلي والمحلل .
١١	الفصل الثاني
١١	تطوير طريقة تحليلية
١١	المشكلة التحليلية
١١	اختيار طريقة تحليلية
١٢	أنواع الطرق التحليلية
١٤	طرق التحليل
١٨	المراجع في الكيمياء التحليلية
٢١	الفصل الثالث
٢١	حساب كميات المواد
٢١	مقدمة
٢٣	الوحدات
٢٣	التركيز
٥١	المقاييس
٥٧	اسئلة
٥٨	مسائل

٦١	الفصل الرابع
٦١	التعامل الاحصائي مع النتائج التحليلية
٦١	مقدمة
٦١	تعريف
٦٦	حذف النتائج
٧٢	امتداد الأخطاء
٧٦	اسئلة
٧٦	مسائل
٧٩	الفصل الخامس
٧٩	العمليات التمهيدية في التحليل الكمي
٧٩	مقدمة
٧٩	اخذ العينات
٨٤	التجفيف
٨٥	الوزن
٨٥	الإذابة
٩٠	اسئلة
٩١	الفصل السادس
٩١	مقدمة للتفاعلات الكيميائية في الكيمياء التحليلية
٩١	المجال
٩١	اكتمال التفاعل
٩٢	مفهوم الإتزان
٩٣	معدلات سرعة التفاعل
٩٤	ثابت الاتزان
٩٦	تطبيق مفهوم الاتزان
١٠٠	حالة الاتزان : تعريف اساسي .
١٠٢	ملخص
١٠٢	اسئلة .

الفصل السابع

١٠٤

١٠٤

١٠٤

١٠٦

١١٠

١١١

١١٢

١١٥

١٢٠

١٢٢

١٢٩

١٣٤

١٣٦

١٤٠

١٤٢

طرق الترسيب

مقدمة

القياس بالوزن

تكوين الراسب

خواص الرواسب

الترسيب المصاحب

انواع المفاعلات المرسبة

الدائبية

حاصل الإذابة

أمثلة نموذجية للتحليل الوزني

الترسيب المتجانس

الحسابات

أسئلة

مسائل

الفصل الثامن

١٤٦

١٤٦

١٤٦

١٤٦

١٤٩

١٥٠

١٥١

١٥٢

١٥٢

١٦٣

١٧١

١٨٢

١٨٩

١٩٦

١٩٨

١٩٩

التعادل في الكيمياء التحليلية

مقدمة

نظريات الأحماض والقواعد

قوة الأحماض والقواعد

تأثير التسوية

الرقم الهيدروجيني

مقياس الرقم الهيدروجيني

الرقم الهيدروجيني في محاليل الأحماض والقواعد

المحاليل المنظمة

التعادل كطريقة حجمية

الأحماض والقواعد المتعددة المجموعات الوظيفية

معايرة الأملاح

المعايرة التفاضلية

المقاييس الأولية

التعرف على نقطة نهاية التفاعل

٢٠٥	ملخص لمنحنيات معايرات الأحماض القواعد
٢٠٥	تطبيقات
٢٠٩	الحسابات
٢١٤	اسئلة
٢١٥	مسائل
٢١٩	الفصل التاسع
٢١٩	معايرات الأحماض والقواعد في وسط لامائي
٢١٩	مجال المعايرات
٢٢٠	المذيبات
٢٢٢	الاتزان في المذيب اللامائي
٢٢٣	اختبار المذيب المناسب
٢٢٧	المعايرات
٢٢٩	الكشف عن نقطة النهاية
٢٣٠	تطبيقات
٢٣١	طرق معايرات الحامض - القاعدة غير المباشرة
٢٣٤	الحسابات
٢٣٧	الأسئلة
٢٣٨	المسائل
٢٤١	الفصل العاشر
٢٤١	الاتزان في تفاعلات التأكسد والاختزال
٢٤١	تعريفات
٢٤٣	الخلايا الكهروكيميائية
٢٤٨	الحسابات الخلووية
٢٥٢	معادلة نرنست
٢٥٧	ثابت الاتزان
٢٥٩	قياس الجهد
٢٦٢	أقطاب المقارنة وأقطاب الكشف
٢٦٦	الأنظمة البيولوجية
٢٦٩	الأسئلة
٢٧٠	المسائل

٢٧٣	الفصل الحادي عشر
٢٧٣	معايير التأكسد والاختزال
٢٧٣	مقدمة
٢٧٣	منحنى المعايرة
٢٨٦	معايير المفاضلة
٢٨٨	الكشف عن نقطة النهاية
٢٩٥	الأسئلة
٢٩٦	المسائل
٢٩٩	الفصل الثاني عشر
٢٩٩	العوامل المؤكسدة والعوامل المختزلة كمعايير في الكيمياء التحليلية .
٢٩٩	مقدمة
٢٩٩	المعايير المؤكسدة
٣٠٩	المعايير المختزلة
٣١٣	تعديل حالة التأكسد
٣١٨	الحسابات
٣٢٦	الأسئلة
٣٢٧	المسائل
٣٢٩	الفصل الثالث عشر
٣٢٩	الأقطاب الانتقائية للأيونات
٣٢٩	مقدمة
٣٣٠	أقطاب قياس أيون الهيدرونيوم
٣٣٥	الأقطاب اللا نصف خلوية الانتقائية للأيونات
٣٣٦	قطب غشاء الزجاج
٣٤١	أقطاب أغشية المواد الصلبة وأغشية المواد الراسبة
٣٤٧	قطب أغشية السائل في السائل
٣٤٩	الأقطاب الحساسة للغازات والانزيمات
٣٥١	تعبير الأقطاب الانتقائية
٣٥٣	تطبيقات
٣٥٥	القياسات باستخدام مقياس الرقم الهيدروجيني
٣٥٧	الأسئلة
٣٥٨	المسائل

٣٦١	الفصل الرابع عشر
٣٦١	معايير الترسيب
٣٦١	مقدمة
٣٦١	متطلبات المعايرة
٣٦٢	منحنى المعايرة
٣٧٣	الحسابات
٣٧٥	الأسئلة
٣٧٦	المسائل
٣٧٩	الفصل الخامس عشر
٣٧٩	المعقدات في الكيمياء التحليلية : معايير تكون المعقدات .
٣٧٩	مقدمة
٣٨٢	تصنيف المتصلات
٣٨٥	الاستقرار
٣٨٦	حركية تفاعلات تكون المعقدات
٣٨٧	مزايا المركبات التناسقية وأوجه استخداماتها العملية
٣٩٤	معايير تكون المعقدات
٣٩٤	المعايير
٤٠٣	طرق الكشف عن نقطة النهاية
٤١٢	تطبيقات
٤١٣	الأسئلة
٤١٤	المسائل
٤١٧	الفصل السادس عشر
٤١٧	مقدمة لأنظمة الاتزان متعدد المراحل
٤١٧	مقدمة
٤١٧	تأثير متغيرات التجربة العملية على معايير EDTA
٤٢٩	حسابات منحنى المعايرة
٤٣٢	أمثلة أخرى على حسابات منحنى المعايرة
٤٣٤	الأسئلة
٤٣٥	المسائل

٤٣٧	الفصل السابع عشر
٤٣٧	المبادئ الأساسية للطرق الطيفية الضوئية (المطيافية)
٤٣٧	مقدمة
٤٤٣	قانون بير : قانون القياس الضوئي
٤٤٨	الألات والأجهزة المستخدمة للقياس
٤٥٦	الأسئلة
٤٥٦	المسائل
٤٥٩	الفصل الثامن عشر
٤٥٩	التحليل النوعي : المناطق فوق البنفسجية والمرئية وتحت الحمراء
٤٥٩	مقدمة
٤٥٩	الأطياف الالكترونية : المركبات العضوية
٤٦٤	أطياف المواد غير العضوية
٤٦٦	الأطياف الاهتزازية : التعرف على المركبات نوعياً
٤٧٢	الأسئلة
٤٧٣	المسائل
٤٧٥	الفصل التاسع عشر
٤٧٥	التحليل الكمي بطرق الامتصاص الطيفية
٤٧٥	مقدمة
٤٧٦	التحليل الكمي : المنطقة فوق البنفسجية - المرئية
٤٨١	تحليل المركبات العضوية
٤٨٤	تحليل المركبات غير العضوية
٤٨٩	تحليل مزيج متعدد المكونات
٤٩٢	الأوتوماتية في التحليل بطرق القياس الطيفية الضوئية .
٤٩٤	التحليل الكمي بالأشعة تحت الحمراء
٤٩٥	المعايير الضوئية
٤٩٧	الأسئلة
٤٩٨	المسائل

٥٠٣	الفصل العشرون
٥٠٣	الطرق الطيفية الذرية (مطيافية الذرات)
٥٠٣	مقدمة
٥٠٤	الانبعاث الذري
٥١٢	الامتصاص الذري
٥١٧	التفلور الذري
٥١٨	الأسئلة
٥١٨	المسائل
٥٢١	الفصل الحادي والعشرون
٥٢١	الوميض
٥٢١	الفلورة
٥٢٦	الفسفرة
٥٢٧	الوميض الكيميائي
٥٢٨	تبعثر الضوء
٥٢٩	الأسئلة
٥٣٠	المسائل
٥٣١	الفصل الثاني والعشرون
٥٣١	عمليات الفصل : مقدمة في التحليل الكروماتوغرافي
٥٣١	المجال
٥٣١	تقسيم طرق الفصل
٥٣٣	الكروماتوغرافيا
٥٣٩	مفاهيم عامة
٥٤٧	بعض المفاهيم الأساسية
٥٥٢	ملخص
٥٥٢	أسئلة
٥٥٥	الفصل الثالث والعشرون
٥٥٥	طرق العمود
٥٥٥	مقدمة
٥٥٥	الأعمدة

٥٥٧	الامتزاز أو التجزئة
٥٥٨	الامتزاز
٥٥٨	التجزئة
٥٦٣	الأطوار المرتبطة
٥٦٥	الكشف عن الفيض الخارج من العمود
٥٦٧	جهاز كروماتوغرافيا السائل
٥٦٨	كروماتوغرافيا السائل ذات الأداء العالي
٥٧٠	أسئلة
٥٧١	الفصل الرابع والعشرون
٥٧١	كروماتوغرافيا الغاز
٥٧١	مقدمة
٥٧١	الكروماتوغرام وتفسيره
٥٧٢	الأجهزة
٥٨٠	العوامل التي تؤثر في الفصل
٥٨١	التحليل النوعي
٥٨٢	التحليل الكمي
٥٨٣	تطبيقات
٥٨٩	أسئلة
٥٨٩	مسائل
٥٩٣	الفصل الخامس والعشرون
٥٩٣	طرق الصحائف
٥٩٣	مقدمة
٥٩٣	كروماتوغرافيا الورق
٥٩٦	كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة
٥٩٧	الأساليب التجريبية
٦٠٤	تطبيقات
٦٠٥	أسئلة
٦٠٧	الفصل السادس والعشرون
٦٠٧	التبادل الأيوني
٦٠٧	مقدمة

٦٠٨	خواص التبادل الأيوني
٦١١	أساس عمليات الفصل
٦٢٣	أسئلة
٦٢٥	الفصل السابع والعشرون
٦٢٥	الاستخلاص بالمذيبات
٦٢٥	مقدمة
٦٢٥	قانون التوزيع
٦٢٨	أنواع نظم الاستخلاص غير العضوية
٦٣١	أساليب الاستخلاص ومتغيراتها
٦٣٢	ملخص
٦٣٣	أسئلة
٦٣٥	الفصل الثامن والعشرون
٦٣٥	مقدمة في الكيمياء الكهربائية
٦٣٥	مقدمة
٦٣٥	خلية التحليل الكهربائي
٦٤٢	قانونا فاراداي
٦٤٥	الطرق الكولومترية
٦٥٢	الأسئلة
٦٥٢	المسائل
٦٥٣	الفصل التاسع والعشرون
٦٥٣	البولاروغرافيا (منحنيات استقطابية قطب الزئبق القطري)
٦٥٣	مقدمة
٦٥٣	الأدوات والأجهزة
٦٥٦	الموجة البولاروغرافية
٦٦٠	الاحتياطات في طرق البولاروغرافيا
٦٦١	تطبيقات على البولاروغرافيا
٦٦٦	المعايير الامبيرومترية
٦٦٨	الأسئلة
٦٦٩	المسائل

الفصل الثلاثون

أساليب تقنية التجارب

مقدمة

الكتلة والوزن والأساليب التقنية للوزن

الحجم (الأساليب التقنية لقياس الحجم)

العمليات المخبرية الشائعة

الرسومات البيانية

الأسئلة

التجارب

١ - تعيين السحاحة : التدرب على استعمال الميزان

٢ - أهمية أخذ العينات والتعامل الاحصائي مع النتائج

٣ - التعيين الوزني للكبريتات

٤ - التعيين الوزني للكلوريد

٥ - الترسيب المتجانس للنيكل : تعيين النيكل في خام

النكل

٦ - تعيين حامض الأسيتيك في الخل

٧ - تعيين فثالات البوتاسيوم الهيدروجينية

٨ - تعيين رماد الصودا

٩ - تعيين كمية الملح الكلية

١٠ - تعيين الأمونيا بطريقة كيلدال

١١ - المعايرة اللامائية لأمين في حامض أسيتيك جليدي

١٢ - تعيين الزرنيخ بمعايرته مع اليود

١٣ - تعيين الأكسالات بمعايرتها مع بيرمنجنات البوتاسيوم

١٤ - تعيين النحاس في عينة من النحاس الأصفر بالمعايرة

اليودية

١٥ - تعيين فوق أكسيد الهيدروجين في عينة تجارية

١٦ - تعيين أيون الحديدك والحديد الكلي في

المستحضرات الصيدلانية

١٧ - معايرة الحديد مع دايكرومات البوتاسيوم بطريقة

القياس الجهدية

٧١١	١٨ - معايرة سلفانيلاميد بطريقة القياس الجهدية
٧١٢	١٩ - معايرة حامض عضوي بطريقة القياس الجهدية : تعيين pK_a والوزن الصيغي له .
٧١٣	٢٠ - القياسات بقطب الفلوريد
٧١٤	٢١ - طريقة فاجان : معايرة أيون الكلوريد مع أيون الفضة .
٧١٤	٢٢ - تعيين المغنيسيوم والكالسيوم في الماء العسر وفي قشر البيض
٧١٥	٢٣ - معايرة الحارصين والفلزات الانتقالية الأخرى مع EDTA
٧١٦	٢٤ - تعيين المنجنيز بطريقة القياس الطيفية الضوئية .
٧١٧	٢٥ - تعيين الحديد بطريقة القياس الطيفية الضوئية باستخدام ١ ، ١٠ - فينانثرولين .
٧١٨	٢٦ - تعيين الرصاص بطريقة القياس الطيفية الضوئية باستخدام ثنائي ثيزون .
٧١٩	٢٧ - تعيين الفوسفور في قشر البيض بطريقة القياس الطيفية الضوئية
٧٢٠	٢٨ - تعيين كل من البيرمنجنات والدايكرومات في خليط بطريقة القياس الطيفية الضوئية .
٧٢١	٢٩ - تعيين الجلوكوز في الدم ودراسة أثر المتغيرات على هذه الطريقة
٧٢٢	٣٠ - تعيين الألدهيدات والكيتونات. بطريقة القياس الطيفية الضوئية
٧٢٤	٣١ - تعيين الصوديوم في عدد من العينات بطريقة قياس شدة ضوء اللهب (مطيافية اللهب) .
٧٢٥	٣٢ - تعيين الكينين بطريقة قياس الفلورة
٧٢٦	٣٣ - تفسير الأطياف في منطقة الأشعة تحت الحمراء
٧٢٦	٣٤ - فصل الميثلين الأزرق والفلوريسين بواسطة كروماتوغرافيا العمود
٧٢٧	٣٥ - المعاليم المؤثرة في فصل خليط هيدروكربوني
٧٢٨	٣٦ - فصل الأحماض الأمينية بواسطة كروماتوغرافيا الورق
٧٢٩	٣٧ - فصل الفيتامينات بواسطة الطبقة الرقيقة .

٧٣٠	٣٨ - فصل مكوّن ثانوي في وجود مكوّن رئيسي
٧٣٠	٣٩ - تعيين النحاس بطريقة القياس الوزنية الكهربائية
٧٣١	٤٠ - تعيين الكاديوم بطريقة البولاروغرافيا
٧٣٢	٤١ - تعيين رايونولفين بطريقة البولاروغرافيا
٧٣٥	الملحق ١
٧٣٥	عمليات رياضية
٧٣٩	الملحق ٢
٧٣٩	ثوابت حاصل الاذابة
٧٤٠	الملحق ٣
٧٤٠	ثوابت التآين للأحماض الضعيفة والقواعد الضعيفة
٧٤١	الملحق ٤
٧٤١	جهود الاختزال
٧٤٣	الملحق ٥
٧٤٣	لوغاريتم ثابت التكوّن للمعقدات الفلزية
٧٤٥	الملحق ٦
٧٤٥	أشكال التوزيع لمركبات مختارة
٧٤٧	الملحق ٧
٧٤٧	لوغاريتمات ٤ أرقام

المقدمة وكلمة المترجمين

مقدمة Preface

صمم هذا الكتاب لمساقات تمهيدية في الكيمياء التحليلية ، وخصوصاً المساقات القصيرة التي تدرس للطلاب المتخصصين في الكيمياء وفي علوم الحياة والصحة . وقبل ان نبدأ بالتأليف ناقشنا دور الكيمياء التحليلية مع المشرفين من التخصصات الأكاديمية المتنوعة التي يتعرض طلابها تقليدياً لمساقات في الكيمياء التحليلية . وقد خرجنا بهدفين رئيسيين من هذه المناقشات : الأول ، ان الطلاب يجب ان يصبحوا عارفين بالمبادئ الرئيسية اللازمة لطرق التحليل الكيميائية الحديثة والطرق الآلية للتحليل ، والثاني ، أن الطلاب في حاجة الى ان يفهموا فهماً كاملاً المهارات الكمية الأساسية ، وان يقوموا بإجراء القياسات المخبرية بعناية . وهي نفسها التي يبذل الجهد لتحقيقها ، في مساق للطلاب المتخصصين في الكيمياء .

ولقد حاولنا ، ضمن صفحات هذا الكتاب ، أن نقدم المعلومات التي تلائم كلاً من طلاب تخصص الكيمياء والطلاب المتخصصين في الفروع الأخرى ، دون تضحية بأسس الكيمياء التحليلية . وقد تحقق ذلك باستعمال أمثلة من فروع أخرى متصلة بالكيمياء ، لتصوير الاسس الرئيسية بالإضافة إلى أن معظم التجارب تتضمن طرقاً مشابهة لتلك المستعملة مع طرق حقيقية . ونحن لم نستعمل عينات حقيقية في التجارب ، لأن الطلاب في هذا المستوى يحتاجون لمعرفة ما إذا كانوا قد حصلوا على الاجابة الصحيحة . ويتحقق ذلك بأحسن صورة باستعمال مجاهيل محددة .

يبدأ الكتاب بستة فصول أساسية ، تحتوي على مفاهيم أساسية للكيمياء التحليلية . عندئذ يتم التأكد على خمسة مجالات رئيسية ، وتشمل : التعادل ، وقياس الجهدية ، والطيف ، والكروماتوغرافيا ، وطرق التحليل الكهربائي . وينقسم كل من هذه المجالات إلى ست وحدات . فتغطي الوحدة الأولى ، الأسس اللازمة لهذا المجال ، بينما تتكون الوحدات التالية من مفاهيم إضافية ، وتطبيقات ، وحسابات ، ووصف للأجهزة والتفاعلات الكيميائية الخاصة بهذا المجال . فعند مناقشة تفاعلات التعادل يتم التركيز على المفاهيم ذات العلاقة بمحاليل الأحماض ، والقواعد الضعيفة ، وأملاحها ، والمحاليل المنظمة . ثم تكتب علاقات نهائية ، عندما يناسب ذلك ، في صيغة هندرسون - هاسل باليك . وتعرف جميع التقريبات بوضوح وتناقش كما تقدم المفاهيم الضرورية للحلول الدقيقة غير المقربة في الفصول التي تتعامل مع المعقدات في الكيمياء التحليلية .

وفي فصول عديدة ، تناقش تفاعلات الأكسدة والاختزال ، والقياسات الآلية لهذه التفاعلات ، بواسطة تعيين جهد الخلية . ويصاحب هذا الفصل مقدمة عريضة للمفاهيم الأساسية واستخدام الأقطاب الانتقائية للأيون . كذلك ، نناقش عند الكلام عن الطيف ، أساليب الامتصاص الذري والجزئي ، والانبعاث الذري والجزئي ، والضيائية . ويعطي الفصل الأول من هذه الوحدة المفاهيم الأساسية ، بينما تحتوي الفصول التالية على تفاصيل خاصة لكل أسلوب ، متضمنة مناقشة للمكونات الرئيسية للأجهزة المطلوبة . وقد أشير الى العديد من الأمثلة ؛ فعلى سبيل المثال ، أجريت مقارنة للطرق المختلفة لتطبيق قانون بير .

وقد تمت عمليات الفصل في سلسلة من ستة فصول ، مع التأكيد على الكروماتوغرافيا . حيث يعطى الفصل الأول مسحاً مختصراً لأساليب الفصل ، ومفاهيم عامة لكل الكروماتوغرافيا : وتصف الفصول التالية ، طرق الصحنات والعمود ، وكروماتوغرافيا الغاز ، وكروماتوغرافيا التبادل الأيوني ، والاستخلاص بالمذيب ، وقد اعطيت جميع المبادئ مع التأكيد على الأشكال التشغيلية لكل أسلوب .

كذلك ، قدمت الاساليب الكهروكيميائية ، ولكنها لم تُعالج بعمق . إلا أن المبادئ التي نوقشت تُعتبر كافية لإعطاء خلفية لفهم التحليل الكهربائي والكولومري والبولاروغرافيا .

وُكِّمَل هذه الفصول الخمسة ، فصول مُخصصة لمناقشة الترسيب ، والمعدّات ، في الكيمياء التحليلية . كذلك رُكِّز على مبادئ وتطبيقات هذه التفاعلات ، وعلاقتها بالموضوعات الأخرى .

وقد خصص الجزء الباقي من الكتاب للمختبر . ففي أحد الفصول نوقشت العمليات المخبرية الأساسية مع التأكيد على السلامة . وتبع ذلك سلسلة من التجارب التي صممت لتدعيم المفاهيم التي قدمت في الفصول .

أُجريت تغييرات عديدة على هذه الطبعة الثانية . ومن التغييرات الواضحة تماماً ، حذف الفصل الخاص بالكيمياء الإشعاعية ، وإعادة ترتيب الفصول . وقد أُجِري التغيير الأول ، كحل وسط ، نتيجة للفراغ اللازم للإضافات العديدة ، بينما بُنيَ التغيير الثاني على استجابة الذين استعملوا الكتاب . وهنا يجدر التأكيد بأنه بعد الانتهاء من « قلب » الكتاب المكون من الفصول المقدمة ، يصبح عرض الموضوعات الأخرى مستقلاً بدرجة كافية ، للسماح للأساتذة باعطاء الفصول تبعاً للخطوط العريضة لمساقاتهم .

وتتعامل التغييرات الأخرى في الطبعة الثانية مع التحسينات في العرض ، وإضافة مفاهيم جديدة ، والتوسع في شرح مفاهيم سبق مناقشتها ، وتضمن العديد من المسائل والأمثلة الجديدة ، وفي قلب الفصول المقدمة ، من الفصل الأول حتى السادس ، ثم التوسع في مناقشة مشاكل تطوير الطرق ، والحصول على مقاييس وعينات مناسبة . كذلك ، تجدر ملاحظة التوسع في الفصل الخاص بالتعامل الاحصائي مع النتائج التحليلية ، مع تقديم مفهوم امتداد الخطأ .

وقد قُدِّم العديد من الأمثلة الجديدة في الفصول التي تتعامل مع الترسيب ، والتعادل ، والاكسدة والاختزال في الكيمياء التحليلية (الفصول ٧ - ١٢) وتصور هذه الأمثلة حسابات نموذجية . وفصل (الفصل ١٤) الخاص بمعايير الترسيب عن الفصل الخاص بطرق الترسيب (الفصل ٧) ، وتبع الفصل الخاص بالأقطاب انتقائية الأيون . وبذلك ، يكون تطويرها مرتبطاً بقياسات جهد الخلية . ووسَّع الفصل الخاص بالأقطاب « انتقائية الأيون » لتحتوي على تطبيقات أكثر ، ولتضمن مناقشة الأغشية المنفذة للغاز .

وشملت الإضافات على الطيف أمثلة عملية كثيرة ، ومناقشة للمتطلبات الآلية ، لقياس الانبعاث والأساليب المتعلقة به . وفي الكروماتوغرافيا ، ازداد التأكيد على مناقشة القمة الكروماتوغرافية ، وكيفية استعمالها في العينات الكيفية والكمية . كذلك ، توسع عرض أساليب الكشف الكروماتوغرافية . وقُدِّمَت أمثلة أكثر في الفصول الخاصة بالكيمياء الكهربائية .

وخلال عرضنا للموضوعات المختلفة ، فقد صورنا المفاهيم بالإشارة الى مشاكل بيولوجية ، وطبية ، وصيدلانية ، وبيئية ، وصناعية . وهذه لا تصور فقط كيمياء تحليلية عملية وانما تصور ايضاً الخطوات الحسابية ، والتقريرات . . . الخ التي تُواجه في الكيمياء التحليلية . كذلك تَضُمُّن كل فصل في نهايته الكثير من المسائل العملية الجديدة .

ونود أن نشكر العديد من الطلاب والزملاء في جامعة إيوا ، لنصائحهم وقرائتهم التصحيحية ونقدمهم البناء . وقد كانت تعليقات الطلاب والاساتذة الذين استعملوا الطبعة الاولى من هذا الكتاب ذات قيمة خاصة .

دونالدج . بيترزك

وكلايد و . فرانك

كلمة المترجمين

يسرنا ان نقدم هذا الكتاب المترجم المتخصص في « الكيمياء التحليلية » لدارس الكيمياء . وقد جاء ذلك نتيجة الجهود الخيرة التي يبذلها مجمع اللغة العربية الاردني في مجال ترجمة العلوم ، لاثراء المكتبة العربية بالكتب العلمية ، حتى يجد الاستاذ العربي ، والطالب العربي ، الحد الأدنى من المراجع العلمية العربية اللازمة لتدريس التخصصات العلمية المختلفة وتعلمها باللغة العربية . ونحن إذ نشارك في هذا العمل ، إنما نشارك منطلقين من إيماننا بضرورة تدريس العلوم باللغة العربية ، لما في ذلك من فائدة أكبر لطلابنا ، ولنمارس حقنا الطبيعي في أن نعلم بلغتنا ، شأننا في ذلك شأن غيرنا من الأمم .

ولعلمنا بافتقار المكتبة العربية الى المراجع العلمية ، فقد تركنا المعادلات الرياضية ، في معظم اجزاء الكتاب ، كما هي دون ترجمة أو ترجمة جزء بسيط منها . إلا أننا كتبناها دائماً من اليمين الى اليسار ، حتى يسهل التعويض فيها بأرقامنا . ونحن قصدنا من ذلك أن تبقى للطلاب نافذة يتطلع منها على نتاج الحضارة الغربية من الكتب التي تطبع كل دقيقة . وفي اعتقادنا أن هذا الكتاب كافٍ لتغطية مساقات الكيمياء التحليلية التي تعطى في الجامعات الاردنية والعربية وفي الكليات المتوسطة . كذلك يحتوي الكتاب على اجزاء يمكن تغطيتها في مساقات التحليل الآلي . ونأمل ان يكون الكتاب لبنة جديدة في بناء المكتبة العلمية العربية ، وأن يجد الدارسون للكيمياء فيه أعظم فائدة .

والله الموفق

المترجمون

الفصل الأول

مقدمة في الكيمياء التحليلية

Introduction to Analytical Chemistry

To The Students

الى الطلاب

سيكون هذا المساق أول خبرة في الكيمياء التحليلية بالنسبة للعديد منكم . ويفترض المؤلفين أنكم تدرسونها بسبب اهتمامكم بالكيمياء ، أو الصيدلة ، أو تكنولوجيا الطب ، أو الدواء ، أو العلوم الحياتية ، أو مجموعة من هذه المجالات ، أو لأنكم تريدون أن تتعلموا كيف ستكون الكيمياء التحليلية ذات فائدة لكم . ولهذا السبب ، فإن طريقة عرض هذا الكتاب ليست مصممة للطالب المتخصص في الكيمياء ، بل هناك تأكيد على المعرفة ، وعلى الأساليب التجريبية للكيمياء التحليلية ، التي تواجه بكثرة في الفروع المشار إليها .

ويشعر المؤلفان بأنه يوجد أربعة مجالات رئيسية في الكيمياء التحليلية ذات أهمية في التطبيق على الفروع العلمية المختلفة . وهذه المجالات هي :

دراسة الطيف (spectroscopy) ، طرق الأحماض - والقواعد (acid-base methods) ، قياس فرق الجهد (potentiometry) ، أقطاب انتقائية للأيونات . . . الخ (ion-selective electrodes-etc.) ، والكروماتوغرافيا (chromatography) . لذلك فإن معظم الكتاب مخصص لدراسة الأسس اللازمة لفهم هذه الطرق التحليلية وإجرائها .

إن هدف المؤلفين في هذا الكتاب هو الإجابة ، بطريقة مختصرة ومنطقية ، على الأسئلة التالية : ما هي الكيمياء التحليلية ؟ ماذا يفعل الكيميائي التحليلي ؟ أين تقع الكيمياء التحليلية بالنسبة للخطة العامة للعلم ؟

Analytical Chemistry

الكيمياء التحليلية

تتعامل الكيمياء التحليلية مع حل المشاكل الكيفية والكمية . ففي التحليل النوعي ، يكون الهدف هو تعيين مكونات العينة ، بينما الهدف في التحليل الكمي هو تعيين كم يوجد من كل مكون في العينة . وبين الجدول (١-١) مسحاً عاماً لأنواع المشاكل التي تواجه في الكيمياء التحليلية

الجدول (١-١) . مسح للمشاكل التحليلية

مشاكل في التحليل

- ١ . التحليل النوعي للعناصر ، والأيونات ، والمجموعات الذرية ، والمجموعات الوظيفية في مخاليط المواد .
 - ٢ . التحليل النوعي لنوع كيميائي واحد أو لكل نوع في خليط منها .
 - ٣ . التحليل الكمي للعناصر ، والأيونات ، والمجموعات الذرية ، والمجموعات الوظيفية في مخاليط المواد .
 - ٤ . التحليل الكمي لنوع كيميائي واحد ، أو مخاليط من الأنواع في العينة ، أو على سطحها .
- يوجد العديد من السبل للحصول على المعلومات المطلوبة ، كما أن العديد من الأساليب يمكن تضمينها في الطريق

المؤدي الى تحليل كامل . ويعتبر اختيار أفضل السبل جزءاً هاماً من عمل الكيميائي التحليلي ، ويؤدي استيعاب المعرفة والخبرة الى تبسيط هذا الاختيار . ولذلك ، فخلال حل المشاكل التحليلية ، قد يتطلب أن يقوم الكيميائي التحليلي بتصميم أو إصلاح أنظمة إلكترونية ، ويرتب أنظمة ضوئية ، ويصمم أجهزة ويفسر أطيافاً ، ونتائج أخرى ناتجة من الأجهزة العلمية ، ويقوم بتحليل تقليدية بكيمياء بسيطة ومحاليل ، ويقدم ويقيم طرقاً جديدة ، أو يطور طرقاً قديمة ، ويفصل مخاليط بسيطة ، ومخاليط معقدة ، ويكتب برامجاً للحاسب الالكتروني . وليس من المتوقع أن أي كيميائي تحليلي ، سيكون متمكناً في جميع هذه المجالات .

تشكل طبيعة الأنظمة الكيميائية والفيزيائية التي يواجهها الكيميائي التحليلي تعقيداً آخر . إذ أن على الكيميائي التحليلي أن مع مخاليط عضوية وغير عضوية ، مكونة من مركبات معدنية وصيدلانية ، ودوائية ، فمثلاً اذابة وفصل شبكة حرارة مرتفعة تحتوي على ١٢ مكوّن ، وفصل خليط من مواد مُبلّمة ، تختلف عن بعضها فقط في الوزن الجزيئي ، وفصل خليط من جميع الأحماض الامينية ، وجميعها تمثل مشاكل نموذجية . فقد يُطلب من الكيميائي التحليلي أن يحلل الهواء الملوّث ، أو المبيدات الحشرية في السمك ، والطيور ، والحيوانات أو أن يقيس معدل التفاعل ، أو أن يعين عدد الالكترونات ، والمواد الوسيطة المتضمنة في تفاعل كهروكيميائي .

Analytical Chemistry In Allied Areas

الكيمياء التحليلية في المجالات المترابطة

يمكن تاريخياً تقسيم الكيمياء بسهولة الى خمس مجالات : التحليلية ، والحيوية وغير العضوية ، والعضوية ، والفيزيائية . أما هذه الأيام ، فمن الصعب جداً عمل مثل هذه التقسيمات بسبب ما يقدمه كل فرع من هذه الفروع للآخر . وقد اجتازت الكيمياء التحليلية فترة نمو وتغيير سريع ، مثل بقية فروع الكيمياء ، وجميع العلوم . ففي الوقت الحاضر نرى مجالات جديدة تتطور تطوراً سريعاً مثل الفيزياء الكيميائية (Chemical Physics) والفيزياء الحيوية (Biophysics) ، والبيولوجيا الجزيئية (Molecular Biology) . وقد حدث العديد من التقدم في هذه المجالات بواسطة النتائج التحليلية .

ويمكن تصوير أهمية الكيمياء التحليلية ، بالنسبة للمجالات العلمية المختلفة ، بالنظر الى تأثيرها في التحاليل الطبية ، وفي مجالات أبحاث الصيدلانيات وضبط الجودة ، وفي تحاليل البيئة .

Clinical Analysis

التحليل الطبي :

كانت مهنة الطب في الماضي ، تستعمل النتائج الطبية نوعياً ، وكان العديد من التشخيصات مبنياً على الأعراض وفحوص الأشعة السينية . وقد كان هذا حقيقياً ، بالرغم من أنه كان معروفاً . إن العديد من الامراض الفسيولوجية مصحوب بتغيرات كيميائية في السوائل الناتجة عن التمثيل الغذائي (Metabolic Fluids) وأخيراً صممت اختبارات كيميائية وآلية حساسة ، للكشف عن المكونات العادية ، وغير العادية ، في السوائل الخارجة من الجسم . وفيما بعد حُسنت هذه الاختبارات ، الى الحد الذي أصبح فيه من الممكن تعيين هذه المكونات كميّاً . ولما تحسنت درجة صحة القياس ، وتحددت المستويات العادية ، أصبح واضحاً انه يمكن استعمال هذه النتائج لأغراض تشخيصية . فالمريض الذي يطلب فحصاً فيزيائياً عاماً أو تشخيص مجموعة من الاعراض ، يُطلب منه غالباً اجراء العديد من الفحوص الكمية على السوائل الخارجة من جسمه . وستصبح مثل هذه الاختبارات في المستقبل أكثر تعدداً . ثم تقدم نتائج الاختبارات الى الطبيب المعالج ، ويكون لها دور رئيسي في التأثير على تشخيصه .

وحالياً ، يتم اجراء اكثر من بليون فحص مخبري في السنة في المختبرات الطبية ، وسيزداد هذا العدد في المستقبل . ويتعامل الجزء الرئيسي من هذه الفحوص مع عينات بول ودم ، ويشمل تعيين الجلوكوز ، ونيتروجين اليوريا ، ونيتروجين البروتين ، والصدوديوم ، والبوتاسيوم والكالسيوم ، ونسبة البيكربونات الى الكربونات HCO_3^-/H_2CO_3 وحامض اليوريك ، والرقم الهيدروجيني pH .

ويدون الجدول (٢-١) مكونات الدم ، والتي يمكن تحليلها جميعا كيميا ، ويبين مدى الكمية الموجودة في الحالات الطبيعية العادية في الدم . ويحتوي البول على عدد أكبر من المكونات ذات المدى الأوسع للمستويات الطبيعية العادية ، بسبب الاعتماد الاكثر على عوامل مثل الغذاء وامتصاص السوائل ، وظروف المسالك البولية .

ويدون الجدول (٣-١) المدى التقريبي للالكتروليت في البول . ويسمح التحديد الدقيق لتركيزات الالكتروليت في البول بتشخيص الاضطرابات العامة المدونة في الجدول (٤-١)

الجدول (٢-١) المدى العادي لمكونات الدم والسائل المخيشوكي (CSF)^١

التعيين	كمية الدم (مل)	المدى الطبيعي
الزلال	٦	Albumin ٣ر٨-٥٠ جم/ ١٠٠ مل
نيتروجين الحامض الاميني	٥	Amino acid nitrogen ٦-٤ مجم/ ١٠٠ مل
الامونيا		Ammonia ١٢٥-٤٠ ميكروجرام/ ١٠٠ مل
اميلاز	٣	Amylase الى ١٥٠ وحدة
باربتيورات	١٠	Barbiturates لا يوجد
بيليروين	٦	Bilirubin المباشر حتى ٠.٤ مجم/ ١٠٠ مل الكلي حتى ١.٠ مجم/ ١٠٠ مل
بروميد	٨	Bromide لا يوجد
بروموسلفالين	٦	Bromosulphalein(BSP) الى ٥٪ في ٤٥ دقيقة
كالسيوم	٣	Calcium ٤ر٥-٥ر٥ مل مكافئ/ لتر
محتوى ثاني اكسيد الكربون	٥	Carbon dioxide content ٢٥ - ٣٢ مل مكافئ/ لتر
كاروتين	١٠	Carotene ٥٠ - ٢٠٠ ميكروجرام/ ١٠٠ مل
تغلبات سيفالين كوليسترول	٣	Cephalin-cholesterol fluctuation الى ٢+ في ٤٨ ساعة
الكلوريد في المصل	٣	Chloride in serum ١٠٠ - ١٠٨ مل مكافئ/ لتر
كلوريد السائل المخيشوكي	٠.٦ (CSF)	Chloride,CSF ١٢٠ - ١٣٠ مل مكافئ/ لتر

١٠٠-٣٥٠ مجم / ١٠٠ مل	٣	Cholesterol ,total	الكوليستيرول الكلي
٧٠ - ٧٥ من الكلي	٦	Cholesterol, esters	استرات الكوليستيرول
صفر	٠.٢ (CSF)	Colloidal gold (CSF)	الذهب الغروي في السائل
٠.٣ - ١.٠ مجم / ١٠٠ مل	١٠	Creatinine	كرياتينين
١٠٠-١٨٠ مل / دقيقة		١٠ Creatinine clearance	تصفية الكرياتينين
٢٠٠ - ٤٠٠ مجم / ١٠٠ مل	١٠	Fatty acids	الاحماض الدهنية
٢٠٥-٣٥٠ جم / ١٠٠ مل	٥	Globulins, total	الجلوبيولينات الكلية
٠.١ - ٠.٤ جم / ١٠٠ مل		Alpha-1	الفا - ١
٠.٣ - ٠.٧ جم / ١٠٠ مل		Alpha-2	الفا - ٢
٠.٤ - ٠.٩ جم / ١٠٠ مل		Beta	بيتا
٠.٦ - ١.٣ جم / ١٠٠ مل		Gamma	جاما
٥٠ - ١٨٠ ميكروجرام / ١٠٠ مل	١٠	Iron,serum	الحديد ، في المصل
٢٥٠ - ٤٠٠ ميكروجرام / ١٠٠ مل	٥	Iron-binding capacity, total (TIBC)	القدرة الكلية للحديد على الربط
الى ١٨٠ وحدة	٣	Lactic dehydrogenase (LDH)	لاكتيك ديهيدروجينيز
الى ٢٣٠ وحدة	٣	Leucine aminopeptidase (LAP)	لوسين امينوبيبتايديز
الى ١٥ وحدة	١٠	Lipase	ليباز
٣٥٠-٨٠٠ مجم / ١٠٠ مل	١٠	Lipids,total	الدهنيات الكلية
١.٥-٢.٥ مل مكافئ / لتر	١٢	Magnesium	المغنيسيوم
صفر-١٥٠ مجم / ١٠٠ مل		Natural fat	الدهن الطبيعي
٢٥ - ٤٠ مجم / ١٠٠ مل	٤	Nonprotein nitrogen(NPN)	النيتروجين اللابروتيني
		Oxygen	أكسجين
٧٣٨ - ٧٤٢		PH (blood)	الرقم الهيدروجيني للدم
الى ٤ وحدات جتمان Cutman units	٦	Phosphatase,acid	الفوسفاتيز ، حامضي
الى ٤ وحدات بودانسكي Bodansky units	٦	Phosphatase, alkaline	الفوسفاتيز ، قلوي
١٠٠ - ٢٥٠ مجم / ١٠٠ مل	١٠	Phospholipids as phosphorous	الدهنيات الفسفورية كفسفور
٤-١٠ مجم / ١٠٠ مل			
٣ - ٤.٥ مجم / ١٠ مل	٥	Phospharous, inorganic	الفسفور غير العضوي
٣.٨ - ٥.٠ مل مكافئ / لتر	٥	Potassium	البوتاسيوم
٦.٥-٨ مجم / ١٠٠ مل	٣	Protein, total serum	البروتين ، في المصل الكلي

٢٠ - ٤٥ مجم / ١٠٠ مل	١١ (CSF)	Protein,CSF	البروتين في السائل المخيشوكي
٣٥ - ٨ ميكروجرام / ١٠٠ مل	١٠	Protein-bound iodine (PBI)	اليود المرتبط بالبروتين
لا يوجد	٦	Salicylate	سالييلات
١٣٨ - ١٤٦ مل مكافئ / لتر	٢	Sodium	الصوديوم
٦٥ - ٩٠ مجم / ١٠٠ مل	٣	Sugar, blood	السكر في الدم
٥٠ - ٧٠ مجم / ١٠٠ مل	١١ (CSF)	Sugar, CSF	السكر في السائل المخيشوكي
لا يوجد	٣	Sulfa	السلفا
الى وحدتين	٣	Thymol turbidity	تكمير الثيمول
الى ٤٠ وحدة	٣	Transaminase (SGO)	ترانس امينيز
الى ٣٠ وحدة	٣	Transaminase (SGP)	ترانس امينيز
١٥ - ٥٥ مل مكافئ / لتر	١٠	Triglycerides	ترايغليسريدات
الى ٢٠ مجم / ١٠٠ مل	٣	Urea nitrogen (BUN)	نيتروجين اليوريا
٣ - ٦ مجم / ١٠٠ مل	٦	Uric acid	حامض اليوريك
٢٠ - ٦٠ ميكروجرام / ١٠٠ مل	١٢	Vitamin A	فيتامين أ
٥٥ - ١٥٠ مجم / ١٠٠ مل	١٠	Vitamin C (ascorbic acid)	فيتامين ج

نقلا عن

J.S Annino, "Clinical Chemistry," 3rd. Little, Brown and CO., Boston, 1964.

الجدول (٣-١) . قيم تقريبية طبيعية للالكتروليتات في البول^١

المادة	التركيز بالملي مكافئ / ٢٤ ساعة
البيكربونات	لا يوجد
الكلوريد	٧٥ - ٢٠٠
الصوديوم	٧٥ - ٢٠٠
البوتاسيوم	٤٠ - ٨٠
الكالسيوم	٥ - ١٥

^١ نقلا عن

J.S Annino, "Clinical Chemistry," 3rd. Little, Brown and CO., Boston, 1964.

ولا يقتصر التحليل الطبي على مثل هذه القياسات ، بل يمكن أن يساعد أيضا على تحديد أمراض خاصة ناتجة عن تفاعلات حيوية . فمثلا ، في ١ من كل ١٠٠٠٠ مولود جديد ، لا يوجد الانزيم فينيل الانين هيدروكسليز (Phenylala-nine hydroxylase) ، مما يسبب حدوث تفاعل حيوي ثانوي . وإذا لم يصحح هذا التفاعل في مرحلة مبكرة من الحياة ، فإنه يؤدي الى مخ غير مكتمل النمو ، وتخلّف عقلي شديد . ويعرف هذا المرض باسم فينيل كيتونيوريا (Phenylketonuria) ، لأن إحدى نتائج التفاعل الحيوي الخطأ هي زيادة الفينيل بيروفات في البول . لذلك ، فالتعرف على الفينيل بيروفات في البول ، لذلك ، فالتعرف على الفينيل بيروفات في البول ، هو اختبار طبي هام ، ويجري بصورة روتينية على الاطفال حديثي المولد ، بمعالجة عينة البول بمحلول كلوريد الحديدك (FeCl₃) ، حيث يؤكد تلون المحلول ، بلون اخضر مزرق ، وجود الفينيل بيروفات . وللقياسات الكمية ، يجب أن يجري كشف اكثر دقة . ولحسن الحظ ، إنه بمجرد التعرف على المرض تتم العناية به ، من خلال تغذية منظمة .

الجدول (٤-١) . الاضطرابات الميئية بواسطة أنماط الالكتروليت في البول (٢٠١)

		pH	K	Na	Cl	CO ₂
Dehydration	نزع الماء	→	→	↑	↑	→
Water intoxication	تسمم الماء	→	→	↓	↓	↓
Metabolic acidosis	الحموضة الناتجة عن التمثيل الغذائي	↓	→	→	↓	↓
Metabolic alkalosis	القلوية الناتجة عن التمثيل الغذائي	↑	↓	→	↓	↑
Respiratory acidosis	الحموضة الناتجة عن التنفس	↓	↑	→	↓	↑
Respiratory alkalosis	القلوية الناتجة عن التنفس	↑	↓	→	→	↓

١ نقلًا عن

J.S. Annino, "Clinical Chemistry", 3rd. Little, Brown and Co., Boston, 1964.

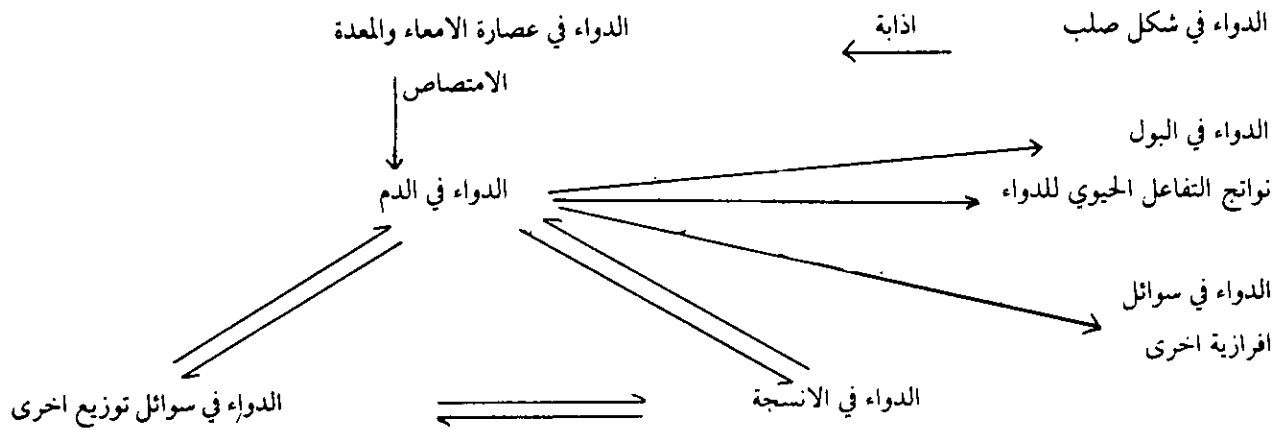
٢
 ↑ = زيادة في التركيز
 ↓ = نقص في التركيز
 → = بدون تغيير

مشاكل صيدلانية :

في الصناعة الدوائية يجب ضبط نوعية الأدوية المصنعة في أقراص ، أو محاليل أو مستحلبات . وذلك لأن تغييرات طفيفة ، في تركيب أو نقاوة الدواء ، يمكن أن تؤثر في قيمته العلاجية . لذا ، فإن طالب الصيدلة ، يجب أن يكون مدركا وقادرا على تقديم وتطوير طرق جديدة لهذا الغرض ، لكي يكون فعالا في الصناعة الدوائية ، ومختبرا التحاليل الحكومية .

وفي الدراسات الصيدلانية الأخرى ، يجب إرساء الخواص والقيمة العلاجية للدواء ، قبل الموافقة عليه ، وطرحه للجمهور . وتحديد مستوى الجرعة المسموح بها من دواء ، يتطلب تعيين نواتج تحليلها وسميتها ، ونواتج تفاعلها الحيوي في المراحل المختلفة . لذلك ، يجب تطوير اختبارات دقيقة وحساسة لأن المستويات التي يجري تعيينها تكون غالبا قليلة لدرجة النانوجرام (10×10^{-9} جم) في العينات البيولوجية المعقدة .

وحاليا ، فإن قوانين حكومة الولايات المتحدة الخاصة بكيفية اختبار دواء جديد هي قوانين صارمة مما يتطلب اتفاق الكثير من الوقت والمال لإرساء نوعية الدواء . وبين الشكل (١-١) المراحل التي يجب أن يتم التحليل فيها . فإذا لم يتم اجراء هذا التقييم الدقيق تكثر المصائب العامة مثل مصيبة عقار الثاليدوميد (Thalidomide) (الذي ووفق عليه في الدول الأجنبية وليس في الولايات المتحدة ، وقد تم وصفه في أوروبا لآلاف من السيدات الحوامل قبل أن يُكشف أنه يؤدي إلى ولادة أطفال مشوهين جدا) .



الشكل (١-١)

مشاكل بيئية :

يهتم علم البيئة بالتغيرات الكيميائية والطبيعية والبيولوجية في البيئة ، الناتجة عن التلوث أو التطور ، وبطبيعة السلوك البيولوجي للهواء والماء والتربة والغذاء والنفايات لأنها تتأثر بالإنسان ، وبتطبيق العلم والتكنولوجيا على ضبط وتحسين النوعية البيئية . وتقدم الطرق التحليلية الأساس لهذه الدراسات .

لننظر إلى مشكلة ملوثات الهواء الشائعة . فقد بينت الطرق التحليلية أن ١٥٪ تقريبا من الغبار الكلي القابل للاستقرار وحوالي ٢٥٪ من الجسيمات الدقيقة للمادة المعلقة في الهواء هي عبارة عن تلوث من أصل طبيعي . (تختلف هذه النسب للملوثات الطبيعية تبعاً لتركيب المنطقة التي أخذت منها العينات) . كذلك ، فقد أظهرت التحاليل وجود العديد من ملوثات أخرى .

وربما قد بذل من الوقت والجهد والمال لدراسة منتجات احتراق الوقود كملوث للهواء أكثر مما بذل على أي مصدر آخر من مصادر التكنولوجيا الصناعية . إلا أن السبابة قد أضافت نوعاً واحداً من الجسيمات الدقيقة ، وفي الحقيقة ، إن تطوير طرق تحليلية للفصل ، والكشف ، والتعيين ، قد أدى إل تزويدنا بالمعلومات ، عن وجود جسيمات ملوثة في الهواء ، مثل الكلس والحجر الجيري ، وغبار الأسمنت الناتج عن عمليات الاحراق في الأفران ، وغبار الفحم والمركبات الاروماتية متعددة الحلقات (Polycyclic aromatics) ، الناتجة عن عمليات تحويل الفحم الى كوك (Coking operations) ، وأكاسيد الحديد الناتجة من عمليات الانصهار ، والفلوريدات من عمليات معالجة المعادن (Metallurgical processes) . كذلك أظهر وجود الاسفلت ، والمذيبات ، والمركبات المصنعة غير المتبلمرة ، ومطاط البيوتيل ، الكربون الاسود (Carbon black) . ومن المواد الملوثة الاخرى ، الرماد المتطاير من الفحم ، ومن مصانع توليد الكهرباء العاملة بالفحم ، والخبث المتطاير ، بفعل الرياح ، والمواد العازلة الناتجة من العمليات الصناعية . وبالإضافة الى هذه القائمة المعقدة من المواد الملوثة ، توجد ملوثات الهواء الجوي الغازية ، والجسيمات الدقيقة المجودة بسبب التلوث المحلي .

يدون الجدول (٥-١) بعض الملوثات العضوية التي تظهر في المياه العادمة الصناعية . ومن الواضح أن الماء نظام معقد بقدر تعقيد الهواء الجوي بالنسبة للمراقبة البيئية ، وقد لعبت الكيمياء التحليلية دوراً رئيسياً في علم بيئة الماء .

الجدول ٥-١ : المكونات العضوية للفوائض الصناعية العادمة^١

المصنع	تكوين الفائض العادم
وحدات معالجة المناجم والخامات	مواد عضوية متحللة ، خبث الفحم ، مفاعلات التعويم .
فلوريدات	سيانيدات ، فينول ، مكونات القطران ، خبث الفحم .
معالجة الحديد والصلب	مفاعلات الترطيب ومشحمت ، سيانيدات ، موانع ، هيدروكربونات ، بقايا مذيبات .
انتاج الفحم ، مصانع تحويل الفحم الى كوك	مواد عضوية متحللة ، دقائق فحم ، سيانيدات رودانينز Rodanines ، فينولات هيدروكربونات ، قواعد بيريدين .
انتاج الفحم النباتي	احماض دهنية ، كحولات وبالذات الكحول الميثيلي ، فينولات .
صناعة البترول	مستخلصات زيت ، احماض نفتانك ، فينولات ، سلفونات .
لب الكبريت Sulfite pulp	ميثانول ، سيمول Cymol ، فرفورول Furfurol كربوهيدرات ذائبة
	احماض ليجنوسلفونيك Lignosulfonic acids
حرير اصطناعي وسيلولوز	زانثوجينات Xanthogenates ، هيمي سيلولوز قلوي Alkali hemicelluloses
صناعة الورق	احماض راتنجية Resinic acids

موسين Mucins الياف سيلولوز Cellulose	صناعة النسيج
عوامل مرطبة ومنظفة Scoring and wetting agents	
عوامل تسوية ، مصنفات sizers عوامل لازالة النشاء Desizing agents	
احماض دهنية ، مواد مشطبة ، تريلون Trilon (nitrolotriacetic acid)	
صبغات Dyes	
منظفات ، كاربوكسي ميثيل سيلولوز Carboxymethyl cellulose	المصابغ
انزيمات ، ملمعات ضوئية ، ملونات ، تربة بروتين ، دم ، كاكاو ، قهوة .	
نواتج تحلل البروتين ، صابون ، عوامل الدباغة	صناعة الجلد ودباغته
صابون جيرى مستحلب ، شعر .	
سكر ، احماض نباتية ، بيتاين Pectin بكتين Betaine	تنقية السكر
مكونات ذائبة في الماء (مركبات بروتين ، بكتين ، كربوهيدرات ذائبة) .	مصانع النشا
مكونات الحليب (بروتين ، لاكتوز ، حامض لاكتيك	منتجات الالبان
مستحلبات دهنية) ، عوامل غسل .	
جليسيرين ، احماض دهنية ، مستحلبات دهنية .	مصانع صابون وشحم
مكونات نباتية ذائبة .	مصانع تعليب Canning factories
مكونات نباتية ذائبة في الماء ، بقايا بيرة ، عوامل شطف Rinsing agents	مصانع البيرة
احماض دهنية وامينية ، كحولات . كربوهيدرات غير متخمرة .	صناعة التخمر
دم ، مكونات لحم ذائبة في الماء ومكونات مستحلبة .	المسالخ

نقلا عن

W.Leithe, "The Analysis of Organic Pollutants in Water and Waste Water". Ann Arbor Science publishers, Ann Arbor, Michigan, 1973.

The Analytical Chemist And The Analyst

الكيميائي التحليلي والمحلل

يعتبر مفهوم القياس أساسيا للكيمياء التحليلية . وقد يتضمن القياس البسيط قياس خواص مثل الكتلة ، أو التيار ، أو الجهد ، أو الحجم ، أو الزمن أما قياس خواص ، مثل امتصاص أو انبعاث الطاقة ، أو الدوران الضوئي ، أو الفولتية الزائدة Overtoltage ، أو معامل الانكسار ، أو ثابت الاتزان ، أو ثابت معدل السرعة Rate constant ، أو طاقة التنشيط Activation energy ، أو حرارة التفاعل ، فهي أكثر تعقيدا ، وسواء كانت القياسات سهلة أو

معقدة فإن الاعتماد عليها ، واستخدامها ، وصحة قياسها ، وتفسير نتائجها ، وانتقائيتها جميعها مسؤولية الكيميائي التحليلي . والكيميائي التحليلي ليس معنيا فقط باجراء التحليل بل بفهم كيفية وسبب استعمال القياسات للتحليل ، او للفصل ، او لاستنتاج الكيمياء الاساسية المتضمنة في المشكلة .

أما مسؤولية المحلل فهي إجراء القياسات المبنية عادة على طريقة مجربة ، ثم اختبارها ، وذلك بطريقة روتينية . وبالتالي ، فإن المُحلِّل معني أساسا بالاجابة النهائية .

وتطوير الكيمياء التحليلية في هذا الكتاب ، يزود الخبرة اللازمة للكيميائي التحليلي ، والمُحلِّل . فالتفاصيل الأساسية المقدمة في كل فصل هي الاساس للكيمياء التحليلية ، بينما توضح التجارب ممارسة العمل في الكيمياء التحليلية .

وليس من الممكن في هذا الكتاب تغطية كل مبدأ ، وتفصيل ، وتطبيق ، وتجربة . لهذا السبب ، فانه من المهم ربط موضوع المادة باهتماماتك العلمية الخاصة ، وبالذات فيما يتعلق بالتطبيقات .

الفصل الثاني

تطوير طريقة تحليلية

Development of an Analytical Method

The Analytical Problem

المشكلة التحليلية

ان اول خطوة في حل المشاكل التحليلية هي التعرف عليها . إذ أنه بمعرفة المشكلة فقط ، يمكن وضع طريق منطقي لحلها . وفي هذا الصدد يمكن طرح العديد من الاسئلة . فعلى سبيل المثال ، ما هو نوع العينة ، عضوية او غير عضوية ؟ ما المعلومات التي يُبحث عنها ؟ ما هي درجة الدقة والاتقان المطلوبين ؟ هل العينة كبيرة او صغيرة ؟ هل المكونات المطلوب تعيينها رئيسية او ثانوية ؟ ما هي المواد المتداخلة ؟ ما هي المعايير المتوافرة ؟ كم عدد العينات التي يجب تحليلها ؟ كم تبلغ كلفة التحليل ؟ هل تتوفر الأجهزة المناسبة ، والافراد المؤهلون ؟ .

ومن الواجبات الهامة للكيميائي التحليلي أن يختار الطريقة التحليلية التي تؤدي الى افضل حل للمشكلة . وفي بعض الحالات تكون الاختبارات محدودة . فمثلا ، يجب اجراء تحاليل المياه بطرق ووفق عليها من الجمعية الامريكية للصحة العامة (American Public Health Association (APHA ، او الجمعية الامريكية لاختبار المواد (American Society for Testing Materials (ASTM . اما طرق التعيين الكمي وضبط الجودة للصيدلانيات فتحددها الادارة الفيدرالية للدواء (Federal Drug Administration (FDA . وأما طرق التحليل البيئي فيوافق عليها من قبل إدارة حماية البيئة (Environmental Protection Agency (EPA . وهناك دوائر حكومية وعلمية أخرى تقوم بالارشاد العلمي وتعيين الطرق القانونية ، وفي بعض الاحيان ، يجب ان يحصل المُحلِّل على ترخيص قبل ان يستطيع اجراء التحاليل . الا انه ، لسوء الحظ ، فإن العديد من البلدان لها اداراتها المنظمة ، ولذلك تختلف الطرق الموافقة عليها والنتائج المتوقعة منها من بلد الى آخر .

Choosing An Analytical Method

اختيار طريقة تحليلية

بمجرد التعرف على المشكلة ، تُناقش العوامل التالية الهامة لاختيار الطريقة التحليلية . وهذه العوامل هي : مدى التركيز ، وصحة النتائج والحساسية المطلوبتان ، والاتقائية ، ومتطلبات الوقت ، وأخيراً كلفة التحليل .

مدى التركيز . يصنف الجدول (٢ - ١) العينات تبعاً لكمية المادة في العينة التي يتم تعيينها . وبذلك ، في العينات الماكروية (الكبيرة) Macro-samples توجد المادة المراد تعيينها كمكوّن رئيسي على اساس النسبة المئوية . وبالعكس ، ففي العينات الميكروية (الضئيلة) micro-samples توجد المادة بمستوى مقدار ضئيل جداً ، وبتركيز أقل من النسبة المئوية .

بعض الطرق التحليلية تتناسب مع الكميات الكبيرة بينما البعض الآخر مفيد للمقادير الضئيلة فقط . وبالتالي يمكن تقسيم الطرق التحليلية تبعاً لمناسبتها لحجم العينة . وعموماً ، فإن الطرق الكيميائية هي الافضل لتعيين الكميات

الكبيره والطرق الآلية لتعيين المقادير الضئيلة . وتكتسب القدرة على ملائمة الطريقة لحجم العينة عادة من خلال الخبرة والمعرفة بالطرق المختلفة .

الحساسية وصحة القياس . تُعرّف حساسية طريقة تحليلية معينة بأنها الحد الأدنى للتركيز ، او اقل تركيز للمادة يمكن الكشف عنه بدرجة معينة من الثقة . وغالباً ما يعبر عنها عددياً كحد أدنى للحساسية او للكشف Sensitivity or Detection limit . وتُعطي الطرق التحليلية المختلفة حساسيات متباينة وتعتمد الطريقة المختارة على الحساسية المطلوبة لحل مشكلة معينة . وكلما كانت العينة أصغر ، كأن تكون على مستوى ميكروني ، فإن الطريقة المتبعة للتحليل يجب أن تكون أكثر حساسية ، وتُشير « صحة القياس » "Accuracy" الى صحة النتيجة التي حققتها الطريقة التحليلية . وكما تختلف الحساسية بين الطرق المختلفة كذلك تختلف درجة صحة القياس . وبالممارسة العملية فان الكيميائي التحليلي يختار الطرق التي تعطي المستوى المطلوب من صحة القياس . وقد يتطلب تحقيق هذه الصحة المطلوبة تكاليف أعلى ، واستهلاكاً زائداً للوقت والاجهزة ، وجهوداً بشرية اكبر .

الجدول ٢ - ١ : تقسيم الطرق التحليلية تبعاً لكمية المادة المراد تعيينها في العينة

الاسم	الحجم التقريبي
الطرق الماكروية Macro methods	١٠٠ مجم
الطرق نصف الميكروية Semimicro methods	١٠ مجم
الطرق الميكروية Micro methods	١ مجم
الطرق فوق الميكروية Ultramicro methods	٠.٠٠١ مجم (١ ميكروجرام)
طرق تحت الميكروجرام Submicrogram methods	٠.٠١٠ (ميكروجرام)

الانتقائية (Selectivity) . الانتقائية هي إظهار التفضيل الذي تبينه طريقة معينة تجاه مادة بالنسبة الى مادة اخرى . وكلما ازداد تعقيد العينة فان ذلك يستوجب أن تكون الطريقة المختارة اكثر انتقائية ، اذا كان يراد تعيين مكون واحد في الوقت الذي توجد فيه باقي المكونات . ويستعمل اصطلاح اخر هو الاختصاصية "Specificity" . وبينما تعني الانتقائية التفضيل ، فإن الاختصاصية للطريقة التحليلية تعني استجابة معينة . وعموماً فإن الطرق التحليلية ليست اختصاصية تماماً تجاه مكون معين .

الوقت والتكلفة . ينظر الى الوقت والتكلفة معا ، وهما في العادة انعكاس للاجهزة المطلوبة والجهد البشري والفراغ اللازمين لاكمال عملية التعيين . كذلك ، يؤثر عدد العينات على اختيار الطريقة فاذا كان هناك العديد من العينات المتشابهة كما في حالة ضبط الجودة فان التشغيل الذاتي او الاوتوماتية Automation تصبح مطلوبة . وغالباً ما يكون إختصار وقت التحليل على حساب درجة الاتقان . الا انه في حالات الضرورة تكون مثل هذه التضحية مُبررة .

Types Of Analytical Methods

انواع الطرق التحليلية

يمكن تجميع الطرق التحليلية بطرق عديدة . فمثلاً ، يمكن ان يبنى التقسيم على النوعية او الحالة الفيزيائية للعينة ، او على الغرض من التحليل او على حجم العينة كما في الجدول (٢ - ١) ، او على نوع الطريقة التحليلية ، وستناقش هنا هذه الطريقة الاخيرة فقط .

يمكن تقسيم الطرق التحليلية المختلفة الى طرق كيميائية او آلية . والطرق الكيميائية في هذا الكتاب هي تلك التي

تعتمد على عمليات كيميائية مع استعمال زجاجيات بسيطة وابسط الأجهزة . وعموماً ، فإن قياس الكتلة او الحجم هو الجزء الرئيسي في الطريقة . اما الطريقة الآلية فتشمل استعمال آلات أكثر تعقيداً ، مبنية على اساس الكترونية او ضوئية او حرارية . وفي هذه الحالات تقاس الطاقة وترتبط بتركيب العينة .

وعند الفحص الدقيق للحلول الممكنة للمشكلة فقد يوجد غالباً انه من الافضل الجمع بين طرق كيميائية والية . وقد يكون من المعقول القول بأن الكثير من التقدم الذي تحقق في السنوات الاخيرة في القياسات التحليلية انما هو في المجال العام للآليات .

ولكل من الطرق الكيميائية والآلية مزاياه .

مزايا الطرق الآلية :

- ١ . السرعة (قد تحتاج الاستجابة الى .../١ من الثانية) .
- ٢ . امكانية استعمال عينات صغيرة .
- ٣ . امكانية التعامل مع عينات معقدة التكوين .
- ٤ . الحساسية العالية .
- ٥ . القياسات الناتجة يمكن الاعتماد عليها .

اما مزايا الطرق الكيميائية :

- ١ . البساطة .
- ٢ . صحة القياس .
- ٣ . بشكل عام ، تبنى الطرق الكيميائية على قياسات مطلقة .
- ٤ . عدم ضرورة التدريب الخاص في معظم الاحيان .
- ٥ . الاجهزة المطلوبة ليست غالية الثمن .

وبالرغم من ان الاتجاهات الحديثة في الابحاث هي نحو التحليل الآلي ، الا انه من الخطر استنتاج ان التحليل الآلي قد حل محل الطرق الكيميائية . وقد تحقق عملياً ان الخطوات الكيميائية الاولى هي جزء مكمل للطريقة الآلية ، ويمكن ان تشمل هذه الخطوات عملية اخذ العينات ، والاذابة ، وتغيير حالة للتأكسد ، وازالة المواد المتفاعلة الزائدة ، وضبط الرقم الهيدروجيني ، وازافة معاملات تراكبية ، والترسيب ، والتركيز ، وازالة المواد المتداخلة . وقد تكون ازالة المواد المتداخلة هي اصعب الخطوات وأكثرها تعقيداً . وتحقق هذه الخطوة عادة باستخدام احدى طرق الفصل .

وتعاني كل من الطرق الكيميائية والآلية من تحديدات . وسيبدو العديد منها أكثر وضوحاً عند مناقشة كليهما بتفصيل أكثر .

تحديدات الطرق الكيميائية :

- ١ . نقص في الاختصاصية Specificity
- ٢ . تميل الطرق الى استغراق الكثير من الوقت .
- ٣ . تقل القدرة على صحة القياس مع نقص الكميات .

٤ . ينقصها تعدد الاستعمالات .

٥ . الوسط الكيميائي حرج .

اما تحديدات الطرق الالية :

١ . تحتاج الى تعيير اولى او مستمر .

٢ . تعتمد الحساسية والتعيير على استعمال طريقة آلية او كيميائية كمرجع للتعيير .

٣ . مدى صحة القياس النهائية في حدود $\pm 0.5\%$.

٤ . التكلفة الاساسية ، وتكلفة ابقاء الاجهزة المعقدة عاملة ، تكلفة باهظة .

٥ . مدى التركيز محدود .

٦ . تحتاج عادة الى مساحة كبيرة .

٧ . تحتاج الى تدريب خاص .

إن أهم محك ، لاية طريقة تحليل او قياس ، هو اختيار الطريقة الافضل لحل المشكلة ، سواء أكانت آلية أم كيميائية . ومن المهم والاساسي تكوين شعور مدرك لاختيار الطريق الصحيح . لذلك ، تقدم الطرق والاساليب الكيميائية والآلية في هذا المرجع بنظام يقود في هذا الاتجاه . كما ان المقارنة الانتقادية للطريقة الكيميائية بالطريقة الالية من حيث القدرة على حل نفس المشكلة تعتبر مساعدة جدا . هذا بالإضافة الى ان الطالب يجب ان يرى كيف تكمل كلا الطريقتين بعضهما بعضاً ، بحيث تنتج وسائل اقوى واقدر على حل المشكلات الكيميائية .

Methods Of Analysis

طرق التحليل

يبنى التحليل الكمي على قياس خاصية ترتبط مباشرة ، أو بصورة غير مباشرة ، بكمية المكوّن المطلوب (المادة التي يراد تعيينها) ، الموجودة في العينة . ويعتبر الوضع المثالي الحالة التي لا يضيف أي مكوّن غير المطلوب الى الكمية المقاسة . الا أنه لسوء الحظ ، نادراً ما تتوافر مثل هذه الانتقائية . ويلخص الجدول (٢ - ٢) الخطوات الاساسية في الطريقة التحليلية .

الجدول ٢ - ٢ : خطوات التحليل .

١ . الحصول على عينة ذات معنى ، من الناحية الاحصائية .

٢ . تحضير العينة .

٣ . الاسلوب التحليلي .

اولا الطرق

أ . كيميائية

ب . فيزيائية ، مع تغيير في المادة ، او بدون تغيير في المادة .

ثانيا . الظروف

أ . تتعين بالمشكلة التحليلية .

ب . تتعين بالمادة التي يجري فحصها .

أ . السرعة والدقة ، والاقتصاد .

ب . يمكن تشغيلها بطرق اوتوماتية .

تقييم دقيق للنتائج .

٤

توجد خمسة انواع اساسية للاساليب الهامة في الكيمياء التحليلية : (١) وزنية ، (٢) حجمية (٣) بصوئية (٤) كهربائية (٥) طرق الفصل . وعموما فإن الطريقتين الاولى والثانية طريقتان كيميائيتان (قياسات كتلة / أو حجم) ، والطرق الباقية طرق آلية (تعتمد على علاقات بين الطاقة وتركيب المادة) . وغالبا ما يتم التعامل مع طريقتين او اكثر معا .

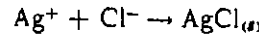
طرق قياس الوزن .

تعتمد طريقة قياس الوزن على القدرة على تحويل المكوّن الى شكل نقي يُمكن وزنه . ويتم عمل ذلك بالترسيب ، والترسيب بالتحليل الكهربائي والتبخير السريع .

والعمليات التي تجري للحصول على عينة نقية بالترسيب هي :

(١) ترسيب المكون المطلوب ، (٢) الترشيح ، (٣) التجفيف ، (٤) وزن الراسب . مثال ذلك الترسيب الكمي ، لايون الكلوريد باستخدام أيون الفضة ، او العكس .

(١ - ٢)



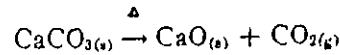
وتكمل العمليات الباقية بعد حدوث التفاعل لفترة مناسبة من الوقت ، ومن معرفة الوزن النهائي لكلوريد الفضة AgCl يمكن حساب كمية ايون الكلوريد (او ايون الفضة) الموجودة اصلا في العينة .

في الترسيب بالتحليل الكهربائي ، يُعزل المكوّن المطلوب عند قطب بتمرير تيار كهربائي . فاذا وُزن القطب قبل عملية الطلاء ثم بعدها ، فإن الفرق في الوزن يُعطي وزن المكوّن المطلوب .

ويشبه التبخير السريع طريقة الترسيب بالتحليل الكهربائي في تسجيل فرق الوزن . ففي هذه الحالة ، تحلل العينة بتفاعل بين كميات متكافئة يتم فيه تبخير سريع لاحد النواتج . عندئذ ، يبين الفرق في الوزن قبل وبعد التبخير السريع كمية المكوّن المتبخّر .

وعموما ، يكون الفقد في الوزن نتيجة تحلل مركب :

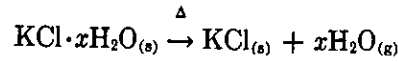
(٢ - ٢)



او الى فقدان المواد سريعة التبخر المرتبطة بالعينة .

* يمكن تسمية طريقة سادسة وسابعة تحت اسم طرق الرنين Resonance methods والطرق الحرارية Thermal methods . ولا يتضمن هذا الكتاب طرق الرنين ولكنه يناقش الطرق الحرارية باختصار في الفصل السابع .

(٢ - ٣)



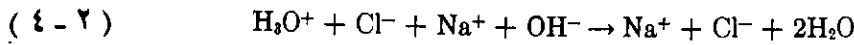
الطرق الحجمية .

تتضمن الطرق الحجمية الطرق التي يقاس فيها حجم غاز او حجم محلول مُعَايِر (بكسر الياء) Titrant ، وتسمى الطريقة الاخيرة بالمعايرة (بفتح الياء) Titration .

في طريقة المعايرة ، يُحضّر أحد المواد المتفاعلة كمحلول معروف التركيز ، ويسمى المحلول المُعَايِر . ثم يضاف المحلول المُعَايِر من السحاحة Buret الى محلول العينة . وتتطلب عملية المعايرة حدوث تفاعل بين كميات متكافئة المحلول المُعَايِر والعينة ، وكذلك تُوفّر طريقة للتعرف على النقطة التي يتم فيها هذا التفاعل . وباستعمال محلول مُعَايِر معلوم التركيز (محلول قياسي) ، وبتعيين حجم المحلول المُعَايِر اللازم لتفاعل تام بوساطة السحاحة يمكن حساب كمية المادة المتفاعلة في العينة .

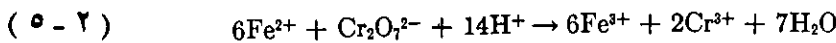
وتوجد أربعة انواع من المعايرات الحجمية يُبنى كل منها على اساس نوع معين من التفاعل : (١) مُعَايِرَات الاحماض والقواعد ، (٢) مُعَايِرَات التأكسد والاختزال ، (٣) مُعَايِرَات الترسيب ، (٤) مُعَايِرَات تؤدي الى تكوين متراكبات معقدة .

وتتضمن مُعَايِرَات الاحماض والقواعد تفاعلات تعادل . وبذلك ، تُعين الاحماض بالمعايرة بمحلول قاعدي قياسي مناسب ، وتُعين القواعد بالمعايرة بمحلول حامض قياسي مناسب . وكمثال نموذجي يكون اما HCl او NaOH محلولاً معايراً ، ويكون المحلول الآخر موجوداً في العينة .



ومن الممكن اجراء مُعَايِرَة حامض مع قاعدة في مذيب آخر غير الماء ، وبالتالي فان اختيار المذيب يمكن ان يُحدد نجاح او فشل التحليل .

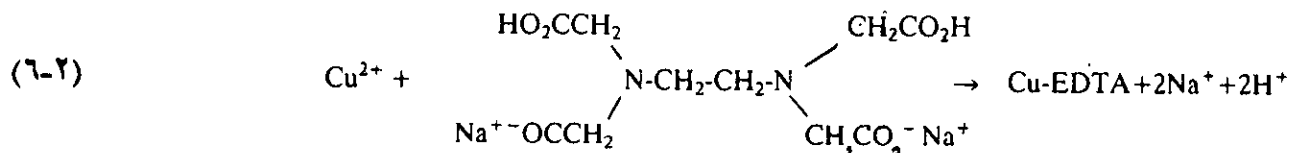
ويتضمن تفاعل التأكسد والاختزال تغيراً في حالة التأكسد للمادة المراد تعيينها والمادة المُعَايِرَة . ومثال ذلك ، معايرة الحديد الثنائي بمحلول ثاني كرومات قياسي .



ومن الحيوي أن تكون العينة والمُعَايِر في حالة التأكسد الصحيحة بكميات متكافئة .

وتشبه مُعَايِرَة الترسيب طريقة قياس الوزن في تكون راسب في كلتا الطريقتين مع فارق انه بدلا من استعمال زيادة من المادة المتفاعلة المرسبة تضاف كمية مكافئة من المادة المرسبة (المُعَايِر) ويقاس الحجم المطلوب للتفاعل . ولما كان محلول المادة المرسبة محلولاً قياسياً لذا يمكن حساب المكوّن المطلوب . وعموما تنطبق طريقة الترسيب فقط على عدد قليل من المواد وتعاني من نقص في الطرق المفيدة السهلة للتعرف على نقطة التكافؤ في المعايرة .

في معايرات تكوّن المعقدات Complexometric titration تكون المادة المعايرة هي عامل تكوين المترابك .
ومثال ذلك معايرة النحاس الثنائي بمادة ملح ثنائي الصوديوم لحمض الايثيلين داي امين تيترا استيك Ethylene-
diacetate sodium salt (EDTA)



وليس جميع مكوّنات المترابكات المعقدة يمكن ان تستعمل كمعايرات . وفي الواقع ، إن معظمها لا تتوافر فيه الشروط ليكون معايراً ناجحاً . وقد أستغل هذا النوع بصورة رئيسية في السنوات الخمسة عشر او العشرين الأخيرة .
ولجميع الطرق الحجمية ، يجب توافر وسيلة لتعيين نقطة التكافؤ في المعايرة . ويمكن ان يتم ذلك باستخدام طريقة كيميائية (كواشف لون) ، او طريقة آلية . وبصرف النظر عن الطريقة المستخدمة ، فإن نظام الكشف المختار يجب ان يُعطي تغيراً مرئياً ، ينطبق مع نقطة تكافؤ التفاعل . وتسمى النقطة المحددة تجريبياً بنقطة النهاية End point ، بينما تسمى النقطة التي يتم عندها تفاعل كميات متكافئة بنقطة التكافؤ Equivalence point والفرق بين النقطتين هو خطأ المعايرة . Titration error

الطرق الضوئية .-

تُبنى الطرق الضوئية على كيفية تصرف العينة تجاه الاشعاع الكهرومغناطيسي Electromagnetic radiation .
والخواص الضوئية النموذجية التي يمكن ربطها بالتركيز هي ؛ امتصاص وانبعث الطاقة الاشعاعية وانحناء الاشعة وتفرق الطاقة الاشعاعية ، والابتعاث المؤخر للطاقة الاشعاعية . ويتضمن انشاء اجهزة للقيام بهذه القياسات استعمال عدسات ومرايا ، ومناشير ، ومحرزات Gratings . ويوجد بعض الاجهزة المشمولة في هذا التقسيم ، ولا تحتوي على اجزاء ضوئية ، واهم الطرق في هذه المجموعة هي طيف الكتلة Mass spectrometry والرنين المغناطيسي النووي Nuc-lear magnetic resonance ، ورنين الدوران لألكترون (اورنن الدوران المغزلي للالكترون) . Electron spin resonance .

الطرق الكهربائية :

تتضمن الطرق الكهربائية الطرق المستعملة لقياس او انتاج ظواهر كهربائية . فسرمان التيار بدلالة الوقت ، والجهد الناتج او المطلوب ، والقدرة على امرار التيار ، والمقاومة ، جميعها خواص ترتبط بالتفاعل الحادث او تسبب حدوث تفاعل . اي ان القياسات الاساسية هي المقاومة ، والجهد ، والوقت ، والتيار .

عمليات الفصل :

كثيراً ما يكون من المهم ازالة المواد المتداخلة قبل اجراء القياس النهائي . وتعرف الاساليب المستخدمة لذلك ، بصورة عامة ، باسم عمليات الفصل . الا انه يجب ان لا ترتبط فكرة الفصل ، التي يمكن ان تكون مبنية على ظواهر

كيميائية او فيزيائية ، بازالة التداخلات فقط . فقد يكون فصل مكونات خليط ذا قيمة نوعية او كمية ، او قد يكون هذا الفصل مطلوباً لتركيز أحد المكونات او جميعها أو قد يكون مفيد للتنقية . وتعتمد العديد من العمليات الصناعية لفصل المعادن والمركبات العضوية ومواد أخرى على خطة للفصل . وبشكل جوهري ، فإن مفهوم الفصل يجعل من الوسائل التحليلية الأخرى أكثر قوة ، بسبب ان الانتقائية الزائدة تصبح ممكنة من خلال عمليات الفصل .

Literature In Analytical Chemistry

المراجع في الكيمياء التحليلية

تتوافر الكتب والمجلات العلمية التي تتعامل مع جميع الاسس والمظاهر العملية للكيمياء التحليلية في المكتبات العلمية ومن خلال المنظمات العلمية .

وتتجه بعض الكتب نحو موضوع كيميائي او آلي معين بينما يكون البعض الآخر أكثر عمومية بما يحتويه من طرق عديدة كيميائية وآلية . كما ان بعض المراجع ترتب الطرق التحليلية تبعاً للعنصر او لفئة المواد التي يتم تعيينها . وعموماً ، تخصص المجلات والدوريات العلمية معظم مساحتها لمقالات البحث الاصيل التي توجز المبادئ والتطبيقات لطرق واساليب مطورة حديثاً ، او لمقالات تعتبر تقييماً انتقادياً لطرق واساليب قديمة . اما الاجزاء الباقية من المجلات العلمية فتتضمن مقالات مراجعة لمشاكل علمية .

والمواد المطبوعة في الكيمياء التحليلية ، كما في غيرها من المجالات العلمية بمثابة الحياة لها . حيث تزود الكتب المبتدئين بما يلزمهم من خلفية علمية ، بينما تزودهم المجلات العلمية بالكثير من المناقشات الانتقادية حول القديم والحديث .

وفيما يلي العديد من الكتب والمجلات العامة ذات الفائدة في ميدان الكيمياء التحليلية .

Books

الكتب

١ . M. Kolthoff, P.J. Elving, and E.B. Sandell, Eds. (1959) "Treatise on Analytical Chemistry." Wiley (Interscience), New York.

وتنقسم هذه السلسلة من الكتب الى اجزاء واقسام ، وتقوم بمسح للكيمياء التحليلية حسب الموضوع والمادة التي يتم تعيينها .

٢ . C.L. Wilson and D.W. Wilson, (1959). "Comprehensive Analytical Chemistry." Elsevier, New York.

وهذه سلسلة من الكتب تقوم بمسح للطرق والاساليب التحليلية .

٣ . L. Meites, Ed. (1963). "Handbook of Analytical Chemistry." McGraw-Hill, New York.

ويركز هذا الكتاب على تدوين الثوابت الفيزيائية والكيميائية المتعلقة بطرق التحليل الكيميائية والالية للعناصر .

كما يتوافر العديد من سلسلات الكتب الأخرى وتشمل علماً كبيراً تنشره الجمعية الأمريكية لاختبار المواد وسلسلة

بعنوان "Advances in Analytical Chemistry and Methods of Biochemical Analysis".

كذلك سلسلة "The National Formulary" وسلسلة "United States Pharmacopeia" تدونان الطرق القياسية للتحاليل المستعملة بشكل روتيني في مجالات الصيدلة .

Journals and Periodicals

المجلات العلمية والدوريات

أ - نشرات الجمعية الكيميائية الأمريكية

١ - المختصرات الكيميائية

Chemical Abstracts

وتزود هذه النشرة الباحثين للمختص مختصر للمقالات والابحاث العلمية ، وهي تقوم باختصار المجلات العلمية الاميركية وغيرها وتغطي جميع مجالات الكيمياء والعلوم المتصلة بها .

Analytical Chemistry

٢ - الكيمياء التحليلية

وتظهر في هذه المجلة الابحاث العلمية الاصلية في جميع مجالات الكيمياء التحليلية .

Environmental Science and Techonology

٣ - علم وتكنولوجيا البيئة

وتتضمن هذه المجلة تطبيقات الطرق التحليلية على البيئة .

ب - نشرات الجمعيات العلمية الاخرى والناشرين الخصوصيين

١ - مجلة جمعية الكيميائيين التحليليين الرسميين Journal of the Association of Official Analytical Chemists

وهذه مجلة تطبيقية مخصصة لطرق تحليل الطعام ، والدواء والعطور والالوان ، والمبيدات الحشرية ، والنباتات ، والاسمدة ، والمشروبات الكحولية ، والمواد المضافة والمواد الخطرة ، والنكهات .

Applied Spectroscopy

٢ -

وتعامل هذه المجلة بالذات مع اساليب امتصاص وابتعاث الاشعة . وهي مميزة عن العديد من المجلات .

Journal of Chromatographic Science

٣ -

وهذه المجلة ايضا مميزة عن العديد من المجلات ، وتعامل بالذات مع اساليب الكروماتوجرافيا .

Analytical Chimica Acta, Analyst, and Talanta

٤ -

٥ - مجلات تحليلية عامة تنشر باللغة الانجليزية .

هذا بالاضافة الى مجموعة متنوعة من المجلات التحليلية التي تنشرها الجمعيات الكيميائية الاخرى بلغات

بلادها .

الفصل الثالث

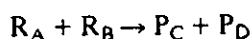
حساب كميات المواد

Stoichiometry

مقدمة

Introduction

تبنى جميع الطرق التحليلية إما على تفاعلات تتفق مع الحسابات الكيميائية أو لا تتفق معها . ففي الطرق التحليلية ، المبنية على تفاعل كميات متكافئة ، يتفاعل العنصر المراد تعيينه مع مادة أخرى ، أو يتحلل ، طبقا لمعادلة محددة ، يمكن كتابتها على شكل مواد متفاعلة (R) ، ومواد ناتجة (P) .



وبقياس أي من المواد الناتجة (P_C أو P_D) ، أو المادة المتفاعلة المستعملة (R_A هي المكون المطلوب و R_B هي المادة المتفاعلة) ، يمكن حساب المكون المطلوب ، باستخدام قوانين النسب الثابتة والمتحدة .

أما الطرق المبنية على تفاعلات بين كميات غير متكافئة ، فهي على العكس تماما ، في ان تفاعلات محددة ليس من الممكن كتابتها دائما . وفي معظم الحالات ، تكون هذه الطرق مبنية على قياس خاصية فيزيائية تتغير بنسبة تركيز المكون المطلوب . ولما كان من السهل قياس العديد من هذه الخواص الفيزيائية بدرجة عالية من الانتقان ، لذا يبقى من الضروري تعيير الطريقة فقط . والتعير يعرف أساسا العلاقة بين تركيز المكون المطلوب وقيمة الخاصية الفيزيائية ، تحت مجموعة معينة من الظروف .

وعموماً ، فان التفاعلات الكيميائية الرطبة مثل الطرق الحجمية والوزنية ، وانواع معينة من طرق الفصل هي تفاعلات محددة تماما وتتم بين كميات متكافئة . بينما معظم الطرق الآلية بما في ذلك الطرق الضوئية والطرق الكهربائية مبنية على تفاعلات غير محددة . وبصرف النظر عن العلاقات غير المحددة فإن الطرق الآلية ، بعد تعييرها ، غالبا ما تتميز بالسرعة والانتقائية والحساسية وصحة القياس .

بالإضافة الى ذلك ، يوجد العديد من التفاعلات الكيميائية الرطبة غير المحددة المفيدة . وفي هذه التفاعلات لا يكفي التعيير وحده ، وانما يجب اعادة كل عملية بعناية ، عند اجراء الطريقة . والتفاعل الكيميائي الرطب غير المحدد ليس مرغوبا فيه ، بل يجب اتخاذ قرار مهم فيما اذا كان الانسب اتباع مثل هذه الطريقة ، أو طريقة تعتمد على تفاعل محدد بدلا منها ، حتى ولو كانت دقة وحساسية الطريقة الأخيرة أقل منها .

الجدول ٣ - ١ : يدون أنواع القياسات المبنية على تفاعلات محددة ، والمبنية على تفاعلات غير محددة .

الجدول ٣ - ١ : طرق القياس التحليلية المبنية على تفاعلات محددة (S) ، والمبنية على تفاعلات غير محددة (N) .

Stoichiometric (S) and Nonstoichiometric (N) Analytical Methods of Measurements

أولاً : الطرق الوزنية . فصل راسب موزون

- ١ . مواد مرسبة غير عضوية (S)
- ٢ . مواد مرسبة عضوية (S)
- ٣ . ترسيب بالتحليل الكهربائي (S)

ثانياً : المعايير . تفاعل محلول مجهول التركيز مع محلول قياسي

- ١ . معايير احماض مع قواعد (S)
- ٢ . معايير ترسيب (S)
- ٣ . معايير تكوين متراكبات معقدة (S)
- ٤ . معايير أكسدة واختزال (S)

ثالثاً : الطرق الضوئية

أ . امتصاص الطاقة . توهين الأشعة بواسطة عينة ممتصة .

- ١ . قياس الألوان (N) Colorimetry
 - ٢ . طيف الأشعة فوق البنفسجية (N)
 - ٣ . طيف الأشعة تحت الحمراء (N)
 - ٤ . قياسات انعكاس الضوء المنعكس عن العينة (N)
- ب . انبعاث الطاقة . إضافة الطاقة (حرارة ، ضوء . . . الخ) تليها ملاحظة انبعاث الفوتونات .

- ١ . الانبعاث باستخدام القوس الكهربائي للاثارة (N)
- ٢ . طيف اللهب ، الاثارة باستخدام اللهب (N)
- ٣ . التفلور Fluorescence الاثارة باستخدام الفوتونات وملاحظة الفوتونات المنبعثة (N)
- ٤ . التفسفر Phosphorescence ، الاثارة بالفوتونات ، وملاحظة الانبعاث المؤخر للفوتونات (N)
- ٥ . الوميض الكيميائي Chemiluminescence . ملاحظة الفوتونات المنطلقة نتيجة تفاعل كيميائي (N)

رابعاً : طرق الرنين : الفعل المتبادل بين موجات الراديو Radiowaves وانبعاث الذرات في مجال مغناطيس قوي (N)

خامساً : تحليل الغاز

- ١ . حجمي . قياس حجم الغاز (S)
- ٢ . مانومترية . قياس ضغط الغاز (S)

سادساً : الطرق الكهربائية

- ١ . قياس الجهد Potentiometry . قياس الجهد الكهربائي لخلية كهروكيميائية (N)
- ٢ . التوصيل Conductivity . قياس مقاومة محلول (N)
- ٣ . الكولومتري Coulometry . قياس كمية الكهرباء المطلوبة لتسبب تفاعلاً كيمياً (S)
- ٤ . البولاروغرافيا Polarography . دراسة مزايا العلاقة بين التيار وفرق الجهد في محلول يحتوي على ايونات يمكن اكسدتها او اختزالها (N)

سابعا : الطرق الحرارية . التغير في خاصية فيزيائية مع تغير درجة الحرارة (N)

ثامنا : طرق اخرى

- ١ . تفلور الأشعة السينية . تتم اثاره العينة بواسطة الأشعة السينية وتلاحظ الأشعة السينية المنبعثة (N)
- ٢ . طيف الكتلة . قياس عدد الأيونات التي لها كتل معينة (N)
- ٣ . قياس الانكسار Refractometry قياس معامل انكسار العينة (N)
- ٤ . قياس دوران الضوء عند مروره في محلول Polarimetry (N)
- ٥ . قياس دوران الضوء عند مروره بالعينة بدلالة طول الموجة Optical Rotatory Dispersion (N)
- ٦ . تبعثر الضوء Light-Scattering Photometry . قياس كمية الضوء المبعثرة بواسطة مُعلَق (N)
- ٧ . تحاليل التنشيط Activation Analysis . تكوين مواد اشعاعية مصنعة وعدّ الجسيمات (N)

Units :

الوحدات

يذون الجدول (٣ - ٢) الوحدات المترية الاساسية الهامة للكيمياء التحليلية ، وهذه الوحدات مأخوذة عن النظام العالمي للوحدات International System of Units, the SI units . وما زال العديد من هذه الوحدات يستعمل بشكل روتيني ، إلا أن بعضها جديد ، وبُدىء في استعمالها حديثاً . كذلك ، يحتوي الجدول على البادئات المعتمدة .

Concentration

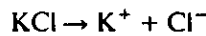
التركيز

إن أكثر الطرق فائدة في التعبير عن التركيز في التفاعلات المحددة هي الجزيئية Molarity ، والعيارية Normality والصيفية Formality . (يعبر عن تركيزات الغاز عادة بضغطه او بالضغط الجزئي . وتدون تعاريف هذه العبارات وتعاريف اخرى في الجدول (٣ - ٣) .

الجزيئية والصيفية . الجزيئية هي وحدة التركيز معبرا عنها بعدد المولات للمادة المذابة في لتر من المحلول . واذا قسم عدد المولات والحجم على ١٠٠٠ فان الجزيئية عندئذ يعبر عنها بعدد المولي مولات في كل مليلتر من المحلول . فلتحضير محلول ١٠٠٠ ج (1.000 M) من كلوريد البوتاسيوم ، يذاب (٧٤.٥٥ جم) في كمية من الماء او مذيب آخر لتعطي ١٠٠٠ لتر تماما من المحلول .

وفي الواقع ، كثيرا ما يساء استعمال وحدة التركيز . فمثلا ، اذا استعمل الماء كمذيب يكون المحلول ١٠٠٠ ج لايون البوتاسيوم K^+ وكذلك ١٠٠٠ ج لايون الكلوريد Cl^- لأن كلوريد البوتاسيوم KCl يتفكك تفككا كاملا .

(٣ - ٢)



الجدول ٣ - ٢: النظام العالمي للوحدات والبادئات المقبولة

وحدات	SI	SI Units	
الطول	متر (م)	meter, m	Length
الكتلة	كيلوجرام (كجم)	Kilogram, kg	Mass
الوقت	ثانية (ثا)	Second, s	Time
التيار الكهربائي	أمبير (أ)	ampere, A	Current,
درجة الحرارة	كلفن (ق)	Kelvin, K	Temperature,
كمية المادة	المول (مول)	mole, mol	Amount of Substance,
شدة الاضاءة	كانديلا (كا)	candela, cd	Luminous intensity,
الضغط	باسكال (با)	Pascal, Pa	Pressure,

البادئات المقبولة	Approved Prefixes		
١٢١٠	تيترا	tetra, T	10^{12}
٩١٠	جيجا	giga, G	10^9
٦١٠	ميغا	mega, M	10^6
٣١٠	كيلو	Kilo, K	10^3
٢١٠	هكتا	hecta, h	10^2
١٠	ديكا	deka, da	10
١-١٠	ديكا	deca, d	10^{-1}
٢-١٠	سنتي	centi, c	10^{-2}
٣-١٠	ملي	milli, m	10^{-3}
٦-١٠	ميكرو	micro,	10^{-6}
٩-١٠	نانو	nano, n	10^{-9}
١٢-١٠	بيكو	pico, p	10^{-12}
١٥-١٠	فيمتو	femto, f	10^{-15}
١٨-١٠	التو	atto, a	10^{-18}

لذلك ، فإن التركيز الجزيئي لكلوريد البوتاسيوم KCl يساوي صفرا . فلو كان KCl متفككا جزئيا فقط لتعين تركيزه بكمية التفكك الحادث .

والعديد من المركبات تتفكك جزئيا فقط . فمثلا ، عند اذابة ١٠٠٠ ر مول او ٩٠٥ ر جم من حامض الاستيك ($\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) في ١٠٠٠ لتر من المحلول (H_2O) ، فإن تركيز H_3O^+ في المحلول يساوي ٠٠٠١٣٤ ر مول/لتر ، وتركيز $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ في المحلول يساوي ٠٠٠١٣٤ ر مول/لتر ، وتركيز $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ غير المتأين يساوي ٠٠٩٨٧ ر مول/لتر . ويمكن تمثيل هذا التفكك الجزيئي كيميائيا بالمعادلة :



ولتفادي اساءة استعمال الجزيئية ، ادخل اصطلاح الصيغة (ص) Formality (F) التي عُرِّفَتْ بأنها عدد الاوزان الصيفية بالجرام من المادة المذابة المأخوذة اصلا عند تحضير المحلول . وتعتبر وحدة التركيز هذه تجميعا لكل اشكال المذاب الموجودة في المحلول . فتركيز محلول كلوريد البوتاسيوم يمكن التعبير عنه بأنه ١٠٠٠ ص KCl . وحيث ان الملح متفكك كليا فيمكن التعبير عن التركيز ايضا بأنه ١٠٠٠ ص K^+ و ١٠٠٠ ص Cl^- .

الجدول ٣-٣ تعبيرات التركيز

الوحدة	الرمز	التعريف	العلاقة
الجزيئية	ج (M)	عدد مولات المذاب في لتر من المحلول	$\text{ج} = \frac{\text{عدد المولات}}{\text{حجم المحلول باللترات}}$
الصيفية	ص (F)	عدد الأوزان الصيفية للمذاب في لتر من المحلول	$\text{ص} = \frac{\text{عدد الاوزان الصيفية بالجرام}}{\text{حجم المحلول باللترات}}$
العبارية أو الأساسية	ع (N)	عدد مكافئات المذاب في لتر من المحلول	$\text{ع} = \frac{\text{عدد المكافئات}}{\text{حجم المحلول باللترات}}$
المولالية	م (M)	عدد مولات المذاب في كيلوجرام من المذيب	$\text{م} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{وزن المذيب بالكيلوجرام}}$
الكسر المولي	س (X)	النسبة بين عدد مولات المذاب الى عدد المولات الكلية للمذاب والمذيب	$\text{س} = \frac{\text{ن}_2}{\text{ن}_1 + \text{ن}_2}$

النسبة المئوية الوزنية	و. % (Wt%) نسبة وزن المذاب الى الوزن الكلي للمذاب والمذيب	$\% = \frac{\text{جم}^2}{\text{جم}^1 + \text{جم}^2} \times 100$
النسبة المئوية الحجمية	ح. % (Vol%) نسبة حجم المذاب الى حجم المذيب والمذاب اللازمة للوصول الى الحجم الكلي	$\% = \frac{\text{ح}^2}{\text{ح}^1 + \text{ح}^2} \times 100$ (الحجم اللازم للوصول الى الحجم الكلي)

* الاعداد السفلية ١ و ٢ تشير الى المذيب والمذاب على التوالي .

اما في حالة محلول حامض الاستيك ، فيوجد ثلاثة انواع مختلفة في المحلول H_3O^+ و $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ و $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ، ولكن إذابة ١٠٠٠ و ٠ مول من $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ في ١٠٠٠ لتر من المحلول تنتج محلولاً تركيزه ١٠٠٠ ر ٠ ص $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$.

يجب ان تستعمل الجزيئية كوحدة تركيز لوصف التركيز الحقيقي للنوع في المحلول . وكثيراً ما يسمى هذا التركيز بالتركيز عند الاتزان Equilibrium concentration اما الصيغة فهي التركيز الذي يمثل الكمية الكلية لنوع معين بصرف النظر عن حالته في المحلول . كما يستعمل مصطلح آخر لوصفه وهو التركيز التحليلي Analytical concentration او تركيز الجزيئات Molecular concentration . (وخلال هذا الكتاب سيستعمل كلا التعبيرين ، الصيغة او) التركيز التحليلي (والجزيئية حسب تعريفهما) .

العيارية . تعرف العيارية بأنها عدد الاوزان المكافئة بالجرام (المكافئات الجرامية) من المادة المذابة في لتر من المحلول . فاذا قسم عدد المكافئات الجرامية والحجم على ١٠٠٠ تصبح العيارية هي عدد الملي مكافئات في مليلتر من المحلول . وبخلاف الجزيئية والصيغة فإن العيارية تختلف تبعاً للتفاعل الذي يشترك فيه المذاب ، وهذا يعني ان الحساب الصحيح للوزن المكافئ بالجرام غير ممكن الا بعد معرفة التغيرات النوعية في الهوية الكيميائية للمذاب في التفاعل الحادث .

وعموماً ، يوجد ن من الجرامات المكافئة في كل مول ، ولما كانت ن دائماً عدداً صحيحاً صغيراً ، فان الوزن المكافئ بالجرام دائماً يساوي الوزن الجزيئي او جزءاً منه :

$$\text{الوزن المكافئ بالجرام} = \frac{\text{الوزن الجزيئي (جم/مول)}}{\text{ن (المكافئات/مول)}} \quad (٣-٤)$$

وبالرغم من ان المعادلة تحتوي على الوزن الجزيئي الا أنه يمكن استعمال العيارية لتعبير عن تركيز الحالة الذرية أو الايونية . وعدد المكافئات الجرامية في أي عدد من جرامات المذاب يحسب من العلاقة :

$$\text{عدد المكافئات الجرامية} = \frac{\text{عدد جرامات المذاب (جم)}}{\text{المكافئ الجرامي للمادة المذابة (جم/مكافئ)}} \quad (3-5)$$

ويعرف تكافؤ التفاعل بالعدد (ن) . وتحدد قيمة (ن) بحالة التأكسد ، أو أيونات H_3O^+ أو أيونات OH^- القابلة للاحلال ، أو بالتغير في حالة التأكسد . والجدول (3-4) يبين العديد من الأمثلة .

الجدول 3-4 : أمثلة للتكافؤ

المذاب	ن
حالة التأكسد	
NaCl	١ (حيث Na^+ ذات الأهمية)
BaCl ₂	٢ (حيث Ba^{2+} ذات الأهمية)
AlCl ₃	٣ (حيث Al^{3+} ذات الأهمية)
Na ₂ SO ₄	٢ (حيث SO_4^{2-} ذات الأهمية)
أيونات الهيدرونيوم والهيدروكسيد القابلة للاحلال	
HCl	١
HNO ₃	١
H ₂ SO ₄	١ (حين يكون الناتج هو HSO_4^-)
	٢ (حين يكون الناتج SO_4^{2-})
NaOH	١
KOH	١
Ba(OH) ₂	٢
التغير في حالة التأكسد	
FeCl ₃	١ (عندما يكون الناتج Fe^{2+})
MnO ₄	٥ (عندما يكون الناتج Mn^{2+})
SnCl ₄	٢ (عندما يكون الناتج Sn^{2+})

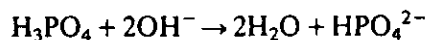
يمكن استعمال العديد من الأمثلة لبيان الحاجة الى معرفة التفاعل المحدد الذي يشترك فيه المذاب . فحامض لفوسفوريك H_3PO_4 ، يحتوي على ثلاثة أيونات هيدروجين قابلة للاحلال ، ويمكن أن يستهلك أيوناً أو اثنين أو ثلاثة

من ايونات OH^- ، في تفاعل عادي لحامض مع قاعدة فاذا أُذيب مول من H_3PO_4 في لتر من المحلول ، فان تركيزه يكون (ع) ، اذا تفاعل طبقاً للمعادلة (٣ - ٦) ، و (٢ ع) اذا تفاعل طبقاً للمعادلة (٣ - ٧) ، و (٣ ع) اذا تفاعل طبقاً للمعادلة (٣ - ٨) :

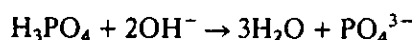
(٣ - ٦)



(٣ - ٧)



(٣ - ٨)

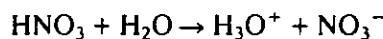


اكسالات البوتاسيوم الهيدروجينية KHC_2O_4 ، مركب مثير للاهتمام ، لأن اذابة (١) مول منه في (١) لتر من المحلول تعطي محلولاً تركيزه (١ ع) ، اذا كانت للاستعمال كحامض (ايون هيدروجين واحد قابل للتحلل) ، وتعطي محلولاً تركيزه (٢ ع) اذا كانت للاستعمال كعامل مختزل حيث التغيير في حالة التأكسد يحدث في تحول الاكسالات $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ الى CO_2 .

(يتغير عدد التأكسد لذرة الكربون الواحدة من + ٣ الى + ٤ اي ان التغير + ١ ، وحيث ان الاكسالات تحتوي على ذرتي كربون يكون التغير الكلي + ٢) .

حامض النيتريك HNO_3 يحتوي على ذرة هيدروجين واحدة قابلة للتحلل ، من خلال التفاعل :

(٣ - ٩) .



ولكن NO_3^- ، يمكن أن تتعرض لتغيرات في حالة التأكسد . لذلك ، فإن محلولاً يحتوي على ١ مول من حامض النيتريك ، في لتر من المحلول ، يكون تركيزه (١ ع) اذا استعمل كحامض ، ولكنه يمكن ان يكون (١ ع) او (٣ ع) او (٨ ع) اذا استعمل كعامل مؤكسد ، حين تكون النواتج هي NO_2 أو NO أو NH_4^+ على التوالي . كما يوجد نواتج أخرى ممكنة ، وبالتالي تؤدي الى عياريات مختلفة .

والتعبير عن تركيز محلول ما بالعيارية ، يجب أن يتم بعناية لأن العيارية ترتبط بسلوك كيميائي محدد ، والانحراف عن هذا السلوك يتطلب إعادة حساب العيارية . وبالرغم من ان هذا غير مريح ، وقد يكون مضللاً ، إلا أن استعمال العيارية كتعبير عن التركيز يطبق عالمياً ، لحساب كميات المواد ، في تفاعلات المحاليل . وذلك لأن مكافئ واحد من مادة متفاعلة يتفاعل دائماً مع مكافئ واحد لمادة متفاعلة أخرى ، مما يجعل من السهل حساب كميات المواد في التفاعل .

النسبة المئوية للمذاب . وهي تعبير غامض قد يشير الى النسبة المئوية بالوزن او النسبة المئوية بالحجم . ففي الحالة الأولى هي الجزء الذي يسهم به المذاب من الوزن الكلي للمحلول . فمثلاً ، ٣٪ بالوزن لمحلول H_2O_2 ، تعني ٣ جم من H_2O_2 في ١٠٠ جم من المحلول ، أو ٣ جم من H_2O_2 ممزوجة مع ٩٧ جم من الماء . ويلاحظ أن أوزان المذاب والمذيب تضاف لبعضها بعضاً . الا ان هذا ليس صحيحاً ، في حالة استعمال الحجم . فاذا حُضر محلول ليكون ٣٪ بالحجم

H_2O_2 ، فإن هذا يعني أن ٣ مل من H_2O_2 قد خففت الى حجم كلي يساوي ١٠٠ مل . ولكنه لا يعني ان ٣ مل من H_2O_2 قد خلطت مع ٩٧ مل من H_2O ، لأن تأثيرات الإماهة Hydration ، والتذواب Solvation تسبب تغيرات في الحجم ، اي إن المحلول ، بالنسبة المثوية الحجمية الصحيحة ، لا يتم الحصول عليه بخلط ٣ مل مع ٩٧ مل . وفي الواقع ، يحدث تمدد او تقلص ومدى حدوثها يتوقف على طبيعة المذاب ، وكذلك على حالته الطبيعية (صلب ، او سائل او غاز) .

الفعالية . توجد ثلاثة أنواع من التفاعلات في محاليل المواد اللاكتروليتية . فمثلا ، في محلول كحول في الماء ، تحدث تفاعلات بين جزيئات الكحول مع بعضها بعضاً ، وبين جزيئات الماء مع بعضها بعضاً ، وبين جزيئات الماء وجزيئات الكحول . فتتأثر الصفات المختلفة للمحلول ، التي تعتمد على التركيز في هذه التفاعلات ، ومن هذه الخواص ؛ الضغط البخاري ، وخفض درجة التجمد ، وارتفاع درجة الغليان ، والذوبانية وغيرها من الخواص الفيزيائية والكيميائية . ويؤدي ذلك الى ملاحظة الابتعاد عن قيمة « التركيز الحقيقي » .

أما في محاليل الإلكتروليتات مثل NaCl في الماء ، فتكون التفاعلات ذات تأثير اكبر ، لأنها تشمل الشحنات الالكتروستاتية . وتتضمن هذه التفاعلات ، التجاذب بين الايونات مختلفة الشحنة ، وبين الايونات وجزيئات المذيب ، وبين جزيئات المذيب مع بعضها بعضاً ، والتنافر بين الأيونات متشابهة الشحنة .

وكنتيجة لهذه الانواع المختلفة من التفاعلات ، يمكن أن يكون عدد أيونات أو جزيئات المذاب التي تؤثر على خاصية معينة للمحلول ، مختلفة عما أضيف اصلا . وبذلك ، تكون التركيزات المثالية هي الأنواع المذكورة سابقا (ج ، ع . . . الخ) وتشير الى ما أضيف اصلا . اما التركيز الحقيقي او الفعال والذي يأخذ في الاعتبار هذه التفاعلات فيسمى الفعالية Activity .

تكون الفعالية متناسبة مع تركيز المذاب في معظم المحاليل متوسطة التركيز :

$$\frac{\text{الفعالية}}{\text{التركيز}} \propto a \quad (3-10)$$

حيث يعبر عن فعالية المذاب وتركيز المحلول بوحدات الجزئية ، فاذا تضمنت المعادلة ثابت تناسب تصبح :

$$\text{الفعالية} = \text{ثابت التناسب} \times \text{التركيز}$$

$$\gamma_c = a$$

حيث ثابت التناسب هو معامل الفعالية (Activity coefficient) ، وليس له وحدات .

ومن المهم ان ندرك انه في الطرق الوزنية وطرق المعايرة ، وفي معظم الطرق التحليلية الأخرى ، ما يُعَيَّن هو التركيز الجزئي والتركيز التحليلي للمادة وليس الفعالية . لذلك ، فالمحلول المحضر بتخفيف . . . ٠.١ مول من HCl الى ١.٠ لتر عند تحليله يكون تركيزه ٠.١ مول H_3O^+ و ٠.١ مول Cl^- . فمثلا يمكن معايرة ايون الهيدرونيوم مع قاعدة قياسية ، ومعايرة أيون الكلوريد بمحلول $AgNO_3$ قياسي . وليس للأنواع المختلفة من التفاعلات والتنافرات ، رغم وجودها ، تأثير قوي بدرجة كافية للتداخل في تفاعلات المعايرة .

ويجب ألا يُستنتج مما سبق ، أن مفهوم الفعالية لا معنى له . فمن الممكن دائماً عند قياس خاصية فيزيائية معينة لمحلول ، أن تكون لقوى التجاذب أو التنافر بين الأيونات والجزيئات قيمة كافية لتؤثر على القياس . وعموماً يجب أن يؤخذ في الاعتبار ، إلى جانب تركيزات المواد المذابة ، التفاعلات الكيميائية المتضمنة لهذه المواد . وتصبح مثلاً هذه التفاعلات أقل أهمية ، كلما أصبح المحلول أكثر تخفيفاً ، لأن جزيئات المادة المذابة تتباعد ، وبالتالي يقل تأثيرها على بعضها بعضاً .

pX . تواجه عادة ، في الكيمياء التحليلية ، الكثير من القيم العددية الصغيرة مثل ثوابت الإتزان ، والتركيزات الأيونية ، أو الجزيئية . والطريقة المريحة للتعبير عن هذه الأعداد الصغيرة هي باستعمال pX ، والتي تعرف :

$$\begin{aligned} pX &= -\log X \\ pX &= \log \frac{1}{X} = -\log X \end{aligned} \quad (3-12)$$

حيث X هي تركيز جزيئي أو ثابت اتزان . ولما كانت pX هي اللوغاريتمات بالقاعدة ١٠ ، فإن المعادلة (٣-١٢) يمكن أن تكتب :

$$\begin{aligned} 10^{-pX} &= X \\ X &= 10^{-pX} \end{aligned} \quad (3-13)$$

ولجميع الأعداد الأقل من ١ تمتاز قيم pX بكونها موجبة ، بينما قيم pX السالبة ، والتي تمثل أعداداً أكبر من ١ ، نادراً ما تقابل .

وقد يكون أوسع استعمال لـ pX هو عندما تكون $X = [H_3O^+]$ ، وبذلك تأخذ الشكل

$$pH = -\log [H_3O^+] \quad (3-14)$$

$$pH = \log \frac{1}{[H_3O^+]} = -\log [H_3O^+]$$

حيث تعني الأقواس [] مولات/لتر . والتعريف الأكثر دقة يتضمن فعالية أيون الهيدروجين ، إلا ان الفارق بين العلاقة (٣ - ١٤) وتلك المبينة على الفعالية طفيف جدا ، ولذلك يمكن استعمال هذه العلاقة لجميع الأغراض العملية والتطبيقات العامة تقريبا .

وبالتالي ، فإن pOH التي تبين تركيزا أيون الهيدروكسيل ، يمكن ان تستعمل :

$$pOH = -\log [OH^-] \quad (٣ - ١٥)$$

$$pOH = \log \frac{1}{[OH^-]} = -\log [OH^-]$$

فاذا تغيرت قيمة تركيز H_3O^+ او تركيز OH^- عشر مرات ، تتغير قيمة pH (أو pOH) بوحدة واحدة ، وبمجموع pH و pOH لنفس المحلول يساوي ١٤ ، أو :

$$pH + pOH = 14 \quad (٣ - ١٦)$$

العيار الحجمي . يعرف العيار الحجمي Titer لمحلول ، بأنه وزن المادة النقية التي تكافئ كيميائيا ، أو تتفاعل مع حجم ثابت من المحلول (عادة ١ مل) . وسيقدم مثال للحساب باستعمال العيار الحجمي ، في المثال (٣ - ٨) في هذا الفصل .

اجزاء في الألف واجزاء في المليون . يمكن التعبير أيضاً عن النسبة المئوية للتركيز على اساس وزن في وزن كأجزاء في الألف (ppt) Parts per thousand ، او اجزاء في المليون (ppm) Parts per million . فبالعبر بوحدة الوزن يكون الجزء في الألف هو مليجرام في الجرام (مجم/جم) (mg/g) ، بينما الجزء في المليون هو مليجرام في الكيلوجرام (مجم/كجم) (mg/kg) ، او ميكروجرام في الجرام (ميكروجم/جم) ($\mu g/g$) . فمثلا ، جزء في الألف من نحاس في سبيكة يعني ان السبيكة تحتوي على جزء واحد بالوزن في ١٠٠٠ جزء بالوزن من السبيكة . فلو كانت جزءاً في المليون لكان ذلك يعني جزءاً واحداً من Cu في مليون جزء بالوزن من السبيكة .

يجب التعامل مع المحاليل بالطريقة نفسها . لذلك ، فالمحلول الذي تركيزه جزء في المليون نحاس ، يحتوي على جزء Cu بالوزن في مليون جزء بالوزن من محلول العينة . ولما كانت الاجزاء في المليون تستعمل للتعبير عن تركيز المقادير الضئيلة ، في محاليل مخففة ، فان استعمال مليجرامات في الكيلوجرام يعتبر تقريبا جيدا ، مساويا للمليجرامات في اللتر .

Calculations

الحسابات

حسابات مبنية على الجزئية . يمكن التعامل مع الحسابات في الطرق التحليلية ، باستخدام تعبيرات مبنية على المولات ، والمحاليل الجزئية . ولأجراء حسابات بهذه الطريقة ، يجب معرفة حساب كميات المواد في التفاعل . والمعادلات المفيدة هي :

$$\text{ج} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{حجم المحلول (بالتر)}} \quad (١٧ - ٣)$$

$$\text{او ج} = \frac{\text{عدد ملي مولات المذاب}}{\text{حجم المحلول بالمليتر}} \quad (١٨ - ٣)$$

ويمكن حساب عدد المولات او الملي مولات بواسطة العلاقة :

$$\text{عدد المولات} = \frac{\text{وزن المذاب بالجرام (جم)}}{\text{الوزن الصيغي (جم / مول)}} \quad (١٩ - ٣)$$

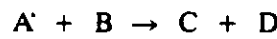
$$\text{عدد الملي مولات} = \frac{\text{وزن المذاب بالملي جرام (مجم)}}{\text{الوزن الصيغي (مجم / ملي مول)}} \quad (٢٠ - ٣)$$

وبذلك ،

$$\text{عدد مولات المذاب} = \text{ج} (\text{مول / لتر}) \times \text{الحجم (لتر)} \quad (٢١ - ٣)$$

$$\text{وعدد ملي مولات المذاب} = \text{ج} (\text{ملي مول / مل}) \times \text{الحجم (مل)} \quad (٢٢ - ٣)$$

ففي تفاعل محدد مثل :



يكون الحساب مباشرا حيث A و B تتفاعلان على اساس نسبة مول الى مول . اي ان :

$$\text{ج} (\text{مول / لتر}) \times \text{حجم المحلول A بالتر} = \text{ج} (\text{مول / لتر}) \times \text{حجم المحلول B بالتر} \quad (٢٤ - ٣)$$

و.ج. (ملي مول/مل) × حجم المحلول A بالمليتر = ج. (ملي مول/مل) × حجم المحلول B بالملي لتر (٢٥-٣)
 مما يقرر أنه عند النقطة التي تتحد عندها كميات متكافئة في التفاعل يكون :

$$(٢٦-٣) \quad \text{عدد مولات A} = \text{عدد مولات B}$$

$$(٢٧-٣) \quad \text{وعدد ملي مولات A} = \text{عدد ملي مولات B}$$

وعند دمج المعادلتين (٢٠-٣) و (٢٢-٣) ينتج :

$$\text{وزن A} = \frac{\text{حجم المحلول B بالمليتر} \times \text{ج. (ملي مول/مل)}}{\text{الوزن الصيغي للمادة A (مجم/ملي مول)}}$$

$$(٢٨-٣) \quad \frac{\text{وزن B (مجم)}}{\text{الوزن الصيغي للمادة B (مجم/ملي مول)}} =$$

(٢٩-٣) ووزن A (ملي جم) = حجم B (مل) × ج. × الوزن الصيغي A
 فإذا كانت A تمثل جزءا من العينة يمكن حساب %A في العينة بناء على وزن العينة المأخوذ :

$$(٣٠-٣) \quad \%A = \frac{\text{وزن A (مجم)}}{\text{وزن العينة (مجم)}} \times 100$$

وبالتالي ، يمكن دمج المعادلتين (٢٩-٣) و (٣٠-٣) لتعطي :

$$(٣١-٣) \quad \%A = \frac{\text{حجم B (مل)} \times \text{ج. B (ملي مول)}}{\text{وزن العينة (ملي جرام)}} \times \frac{\text{الوزن الصيغي للمادة A (مجم)}}{\text{ج. A (ملي مول)}} \times 100$$

إلا أن العديد من التفاعلات لا يحدث على اساس العلاقة ١ : ١ لذلك ، يجب تطوير المعادلات السابقة ، بحيث تأخذ في الاعتبار ، نسبة مولات المواد المتفاعلة المتضمنة في التفاعل المحدد . فإذا فرضنا ، أن التفاعل (٢٣-٣) يأخذ الصيغة العامة .



حيث a مولات (او ملي مولات) المادة A المتفاعلة مع b مولات (او ملي مولات) المادة B ، فالتعبير (٢٦ - ٣) يجب أن يطور ليراعي النسبة المولية التي تربط A و B في التفاعل الموزون . وبذلك ، فإن :

$$\text{عدد مولات A} = \text{عدد مولات B} \times \frac{a}{b} \quad (٣٣ - ٣)$$

حيث a هي النسبة المولارية ، A هي العينة التي تُحلَّل (Analyte) و B هي المادة المُعايرة (Titrant) او المادة المتفاعلة المعلومة التركيز . وكذلك يمكن كتابة العلاقة :

$$\text{عدد ملي مولات A} = \text{عدد ملي مولات B} \times \frac{a}{b} \quad (٣٤ - ٣)$$

وبالتعويض بالمعادلتين (٢٠ - ٣) و (٢٢ - ٣) في المعادلة (٣٤ - ٣) :

$$\text{وزن A (مجم)} = \frac{\text{مل B} \times \text{ج B} \times \frac{a}{b}}{\text{الوزن الصيغي A}} \quad (٣٥ - ٣)$$

$$\text{وزن A (مجم)} = \text{مل B} \times \text{ج B} \times \frac{a}{b} \times \frac{\text{الوزن الصيغي للمادة A}}{\text{وزن العينة (مجم)}} \quad (٣٦ - ٣)$$

وللنسبة المئوية (% A) يكون التعبير :

$$\% A = 100 \times \frac{\text{مل B} \times \text{ج B} \times \left(\frac{a}{b} \right) \times \left(\frac{\text{ملي مول}}{\text{مل}} \right) \times \frac{\text{الوزن الصيغي للمادة A (مجم)}}{\text{ملي مول}}}{\text{وزن العينة (مجم)}} \quad (٣٧ - ٣)$$

وفيما يلي العديد من الأمثلة ، التي توضح استعمال هذه المعادلات ، وتُصور حسابات نموذجية في التحليل الكمي . وحيث أن الأمثلة تتعامل مع تركيزات تحليلية ، فسيستبدل الرمز المولارى (الجزيئية) بالصيغية (ص) . و هذا لا يغير اطلاقاً من التعبيرات المشتقة :

المثال ٣-١ . كم عدد ميليترات محلول ٠.٥١٠٠ ص HCl ، اللازم استعمالها لتحضير ٦٠٠ مل من محلول HCl ، تركيزه ٠.١٠٠ ص ؟

$$\text{ص الأصلية} \times \text{مل الأصلية} = \text{ص النهائية} \times \text{مل النهائية}$$

$$٠.٥١٠٠ \text{ ص} \times \text{مل} = \text{مل} \times \text{ص} = \text{مل} \times \text{مل} / \text{مل} = ٠.١٠٠ \text{ ص} \times \text{مل} / \text{مل} \times ٦٠٠ \text{ مل}$$

$$\text{مل} = ١١٧٦ \text{ مل}$$

لذلك ، يجب تخفيف ١١٧٦ مل من محلول HCl ٠.٥١٠٠ ص ، الى حجم كلي مقداره ٦٠٠ مل للحصول على تركيز ٠.١٠٠ ص .

المثال ٣-٢ . احسب صيغة محلول HCl ، الذي وزنه النوعي يساوي ١.١٨٨ ، ويحتوي على ٣٧.٥٠ % HCl بالوزن .

$$\text{جم HCl} / \text{مل من المحلول} = \text{الوزن النوعي} \times \text{الكثافة} \times \% \text{ HCl}$$

$$١.١٨٨ \times ١٠٠٠ \text{ مل} / \text{جم} \times ٣٧.٥٠ \% = ٤٤٥٥ \text{ جم} / \text{مل}$$

$$\text{وزن HCl (جم)} = \frac{\text{عدد مولات HCl}}{\text{الوزن الصيغي HCl (جم / مول)}}$$

$$٤٤٥٥ \text{ جم} / \text{مل} = \frac{٠.١٢٢٢٢ \text{ مول} / \text{مل} \times ١٠٠٠ \text{ مل} / \text{لتر} = ١٢٢٢ \text{ ص}}{٣٦٤٧ \text{ جم} / \text{مول}}$$

المثال ٣-٣ . احسب تركيز Na^+ بالجرام / لتر ، لمحلول حضر بخلط ١٠٠.٠ مل من محلول ٠.١٢٠٠ ص NaCl ، و ٢٠.٠ مل من محلول ٠.٥٠٠٠ ص NaOH . افترض أن الحجم جمعي Additive .

$$\text{مل NaCl} \times \text{ص NaCl} = \text{عدد ملي مولات } \text{Na}^+$$

$$١٠٠.٠ \text{ مل} \times ٠.١٢٠٠ \text{ ص} = \text{ملي مول} / \text{مل} = ١٢.٠٠ \text{ ملي مول}$$

$$\text{مل NaOH} \times \text{ص NaOH} = \text{عدد ملي مولات } \text{Na}^+$$

$$2000 \text{ مل} \times 0.0500 \text{ مل مول/مل} = 100.0 \text{ مل مول } \text{Na}^+$$

$$\text{عدد ملي مولات } \text{Na}^+ \text{ الكلي} = 2200$$

$$\text{الحجم الكلي} = 3000 \text{ مل}$$

$$2200 \text{ مل مول}$$

$$= \frac{2200 \text{ مل مول}}{3000 \text{ لتر}} = 0.7333 \text{ ملي مول } \text{Na}^+ / \text{لتر}$$

$$0.300 \text{ لتر}$$

$$1 \text{ ملي مول } \text{Na}^+ = 0.2299 \text{ جم}$$

$$\text{جم } \text{Na}^+ / \text{لتر} = 7333 \text{ ملي مول/لتر} \times 0.2299 \text{ جم/ملي مول} = 1686 \text{ جم/لتر}$$

المثال ٣ - ٤ . احسب حجم محلول 0.2500 ص HCl ، اللازم لعمل 500 مل بالضبط من محلول 0.0800 ص HCl .

ص HCl .

$$\text{عدد ملي مولات HCl} = \text{ص HCl} \times \text{مل HCl}$$

$$0.0800 \text{ مل} \times 0.0800 \text{ ص} = 0.0064 \text{ ملي مول HCl}$$

$$\frac{\text{ملي مولات HCl}}{\text{ص HCl (ملي مول/مل)}} = \text{مل HCl}$$

$$0.0064 \text{ ملي مول} = \frac{0.0064 \text{ ملي مول}}{0.2500 \text{ ص (ملي مول/مل)}} = 0.0256 \text{ مل}$$

0.0256 مل من 0.2500 ص تخفف الى 0.0800 مل لتعطي محلول حامض HCl 0.0800 ص HCl .

المثال ٣ - ٥ . كم عدد جرامات NaOH ، التي يجب وزنها ، لعمل 1000 لتر من محلول NaOH 0.1 ص تقريباً .

تقريباً .

$$1000 \text{ مل} \times \frac{0.1 \text{ ملي مول}}{\text{مل}} = 100 \text{ ملي مول من هيدروكسيد الصوديوم في المحلول}$$

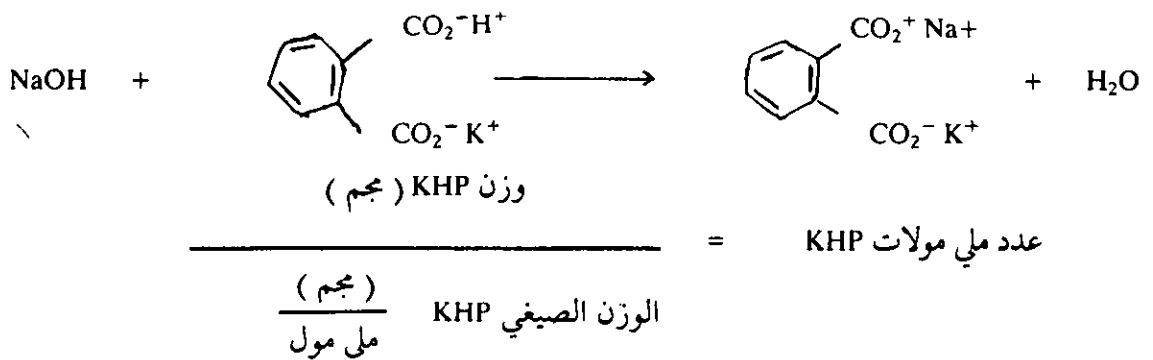
وزن هيدروكسيد الصوديوم (مجم)

$$\text{عدد ملي مولات NaOH} = \frac{\text{الوزن الصيغي لهيدروكسيد الصوديوم (مجم)}}{\text{ملي مول}}$$

$$\text{وزن هيدروكسيد الصوديوم (مجم)} = \frac{100 \text{ ملي مول}}{4.00 \text{ مجم}} \times \text{ملي مول}$$

وزن هيدروكسيد الصوديوم = 4000 مجم او 40 جم

المثال ٣-٦ . ما هي صيغة محلول هيدروكسيد صوديوم ، إذا احتجنا لحجم يعادل ٢٦٤٥ مل منه لتتفاعل تفاعلات تاما مع ٥٦٤٤ جم من فثالات البوتاسيوم الهيدروجيني النقي [KHP (KHC₈H₄O₄)] (الوزن الجزيئي = ٢٠٤٢ جم) ، في المحلول ؟



$$\text{عدد ملي مولات KHP} = \frac{5644 \text{ مجم}}{2042 \text{ مجم/ملي مول}}$$

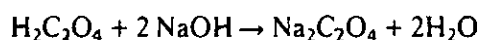
عدد ملي مولات KHP = ٢٧٦٤ ملي مول

وحيث ان التفاعل يتم على اساس نسبة ١ مول : ١ مول ، لذا ، يمكن القول بأنه عند النقطة التي تتفاعل عندها كميات متكافئة :

$$\begin{aligned} \text{عدد ملي مولات KHP} &= \text{عدد ملي مولات NaOH} \\ \text{مل NaOH} \times \text{ص NaOH} &= \text{عدد ملي مولات KHP} = \text{عدد ملي مولات NaOH} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 26.45 \text{ مل} \times \text{ص NaOH} &= 27.64 \text{ ملي مول} \\ \text{ص NaOH} &= 0.1045 \text{ ص} \end{aligned}$$

المثال ٣-٧ . ما هي النسبة المثوية لنقاوة حامض الاكساليك ، اذا تعادلت 0.1683 جم منه في المحلول تماما مع 34.65 مل من محلول هيدروكسيد صوديوم 0.1045 ص .



$$\text{عدد ملي مولات H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{عدد ملي مولات NaOH} \times \frac{1}{2}$$

$$\begin{aligned} \text{عدد ملي مولات H}_2\text{C}_2\text{O}_4 &= \text{مل NaOH} \times \text{ص NaOH} \times \frac{1}{2} \\ \text{عدد ملي مولات H}_2\text{C}_2\text{O}_4 &= 34.65 \text{ مل} \times 0.1045 \text{ ص} \times \frac{1}{2} = 1.811 \text{ ملي مول} \end{aligned}$$

$$\text{وزن H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ (جم)} = \frac{\text{عدد ملي مولات H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times \text{الوزن الصيغي H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ (جم/ملي مول)}}{1}$$

$$\begin{aligned} \text{وزن H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ (جم)} &= \frac{1.811 \text{ ملي مول} \times 90.04 \text{ جم/ملي مول}}{1} \\ &= 163.0 \text{ جم} \end{aligned}$$

$$\text{وزن H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 163.0 \text{ جم} \text{ (0.1630 جم)}$$

$$\% \text{ النقاوة} = \frac{\text{وزن H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ (جم) الموجود}}{\text{وزن H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ (جم) المأخوذ}} \times 100$$

$$\% \text{ النقاوة} = \frac{100 \times \text{جم } 0.1630}{0.1683 \text{ جم}} = 96.85\%$$

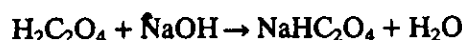
وبطريقة اخرى .

$$\% \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \frac{\text{مل NaOH} \times \text{ص NaOH} \times \text{الوزن الصيغي } 100 \times \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{\text{وزن العينة (مجم)}}$$

$$\% \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \frac{3460 \text{ مل} \times 0.1045 \text{ مل/مول} \times 90.04 \text{ مجم/مل مول} \times 100}{0.1683 \text{ مجم}}$$

مجم 0.1683

$$\% \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 96.85\%$$



لو كان التفاعل :

لكانت العمليات الحسابية أبسط ، لأن الحامض والقاعدة هنا يتفاعلان على أساس نسبة ١ : ١ . وبذلك تكون نسبة التفاعل (النسبة بين المواد المتفاعلة) Reaction ratio تساوي ١ . وتكون النسبة المثوية للنقاوة ايضا 96.85% لعينة $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ، لأن حجم محلول القاعدة اللازم للتفاعل ، طبقا لهذه المعادلة ، يساوي 1733 مل .

وكثيراً ما يتم التعامل مع العيار الحجمي ، والأجزاء في المليون في التحاليل الروتينية وتحليل المقادير الضئيلة . وتصور الأمثلة ٣ - ٨ الى ٣ - ١٢ استعمال وحدات التركيز هذه في الحسابات .

المثال ٣ - ٨ . عبر عن تركيز المحلول القياسي لهيدروكسيد الصوديوم في المثال ٣ - ٦ بالعيار الحجمي بالنسبة للمادة KHP .

$$\text{ص NaOH} = 0.1045 \text{ ص، و} = \frac{\text{مجم KHP}}{\text{العيار الحجمي}} = 10 \text{ مل NaOH}$$

في النقطة التي يتفاعل عندها كميات متكافئة تكون

$$\text{ملي مولات NaOH} = \text{ملي مولات KHP}$$

$$\frac{\text{KHP حجم}}{\text{الوزن الصيغي KHP}} = \text{ص NaOH} \times \text{مل NaOH}$$

$$\text{KHP حجم} = \frac{\text{الوزن الصيغي KHP} \times \text{ص NaOH}}{\text{مل NaOH}}$$

$$\text{مل جم KHP} = \frac{20.42 \text{ جم}}{\text{مل مول}} \times 0.1045 \times \frac{\text{مل مول}}{\text{جم}} = \frac{21.34 \text{ جم}}{\text{مل NaOH}}$$

المثال ٣-٩ . عينة غير نقية من KHP تزن ٥٠٠٠ جم ، تمت معايرتها حتى نقطة نهاية التفاعل بـ ١٠٠ مل من محلول ٠١٠٤٥ ص NaOH . استعمل الارقام المعطاة في المثال (٣-٨) لحساب نسبة (%) KHP في العينة .

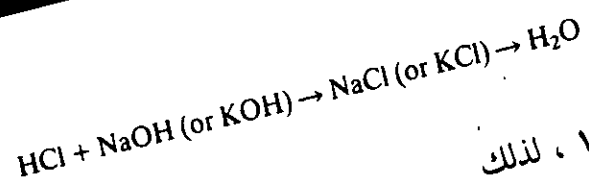
$$\text{عدد ملي جرامات KHP} = \text{العيار الحجمي} \left(\frac{\text{KHP حجم}}{\text{مل NaOH}} \right) \times \text{مل NaOH}$$

$$\text{عدد ملي جرامات KHP} = \frac{21.34 \text{ جم KHP}}{\text{مل NaOH}} \times 10.01 \text{ مل NaOH}$$

$$= 213.6 \text{ جم}$$

$$\text{KHP \%} = \frac{213.6 \text{ جم}}{500.0 \text{ جم}} \times 100 = 42.72\%$$

المثال ٣-١٠ . أُضيف ٥٠٠٠ مل من محلول ٠١٢٠٠ ص HCl الى ٤٠٠٠ مل من محلول KOH ، ثم عوبرت الزيادة من الحامض باضافة ٢٣٥٠ من محلول NaOH ٠٩٩١٠ ص . احسب صيغة محلول KOH .



نسبة التفاعل للتفاعلين = ١ ، لذلك

$$\text{مل HCl} \times \text{ص HCl} = \text{عدد ملي مولات HCl (المضافة)}$$

$$٥٠٠٠ \text{ مل} \times ٠.١٢٠٠ \text{ ص} = ٦٠٠٠ \text{ ملي مول}$$

$$\text{مل NaOH} \times \text{ص NaOH} = \text{عدد ملي مولات NaOH (المتفاعلة في المعايرة)}$$

$$٢٣٥٠ \text{ مل} \times ٠.٠٩٩١٠ \text{ ص} = ٢٣٢٩ \text{ ملي مول}$$

$$\text{عدد ملي مولات KOH} = \text{عدد ملي مولات HCl} - \text{عدد ملي مولات NaOH}$$

$$٣٦٧١ \text{ ملي مول} = ٦٠٠٠ \text{ ملي مول} - ٢٣٢٩ \text{ ملي مول}$$

$$\frac{\text{عدد ملي مولات KOH}}{\text{مل KOH}} = \left(\frac{\text{ملي مول}}{\text{مل}} \right)_{\text{KOH}} \text{ ص}$$

$$\text{ص KOH} = \frac{٣٦٧١ \text{ ملي مول}}{٤٠٠ \text{ مل}} = ٠.٩١٧٨ \text{ ص}$$

المثال ٣-١١ . احسب تركيز محلول NaOH ص ٠.٠٠١٠٠٠ ، معبراً عنه بالاجزاء في المليون (ppm) .
اجزاء في المليون (ppm) = $\frac{\text{مجم NaOH}}{\text{لتر}} \times \frac{\text{الوزن الصيغي (جم/مول)}}{\text{مجم ١٠٠٠}}$

$$\text{مجم NaOH} = \frac{\text{لتر}}{\text{ص NaOH}} \times \left(\frac{\text{مول}}{\text{لتر}} \right) \times \frac{\text{الوزن الصيغي (جم/مول)}}{\text{مجم ١٠٠٠}}$$

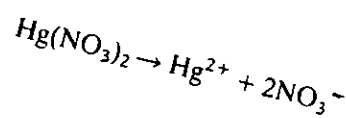
$$\frac{\text{مجم 1000}}{\text{جم}} \times \frac{\text{مجم 4000}}{\text{مول}} \times \frac{\text{مول}}{\text{لتر}} \times 10^{-1} \times 1000 = \frac{\text{مجم NaOH}}{\text{لتر}}$$

$4000 \text{ مجم/لتر} = 4000 \text{ جزء في المليون (ppm)}$

المثال ٣-١٢ . احسب تركيز ايونات Hg^{2+} و NO_3^- معبرا عنه بالحجم/مل و ppm (الاجزاء بالمليون) في محلول $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ تركيزه $415 \times 10^{-5} \text{ ص}$.

$$\text{Hg}^{2+} : 415 \times 10^{-5} \times \frac{\text{مول}}{\text{لتر}} \times \frac{\text{مجم 201}}{\text{مول}} = \frac{201 \text{ جم}}{\text{مول}} \times 10^{-1} \times 1000 = \frac{201 \text{ جم}}{\text{لتر}}$$

$$\begin{aligned} & 415 \times 10^{-5} \times \frac{\text{جم}}{\text{لتر}} \times \frac{\text{مجم 1000}}{\text{جم}} \times \frac{\text{لتر}}{\text{مجم}} = \frac{415 \times 10^{-5} \times 1000}{\text{لتر}} \times \frac{\text{مجم}}{\text{مل}} \\ & = \frac{415 \times 10^{-5} \times 1000}{\text{لتر}} \times \frac{\text{مجم}}{\text{مل}} = \frac{415 \times 10^{-5} \times 1000}{\text{لتر}} \times \frac{\text{مجم}}{\text{مل}} \end{aligned}$$



NO_3^-

$$415 \times 10^{-5} \times \frac{\text{جم}}{\text{لتر}} = 2 \times \frac{\text{جم}}{\text{مول}} \times \frac{\text{مول}}{\text{لتر}} \times 10^{-1} \times 1000 = \frac{415 \times 10^{-5} \times 1000}{\text{لتر}} \times \frac{\text{مجم}}{\text{مل}}$$

$$415 \times 10^{-5} \times \frac{\text{جم}}{\text{لتر}} = \frac{415 \times 10^{-5} \times 1000}{\text{لتر}} \times \frac{\text{مجم}}{\text{مل}} = \frac{415 \times 10^{-5} \times 1000}{\text{لتر}} \times \frac{\text{مجم}}{\text{مل}}$$

$$15 \times 10^{-3} \times \frac{\text{مجم}}{\text{مل}} \times 1000 = \frac{\text{مل}}{\text{لتر}} = 15 \text{ مجم / لتر}$$

$$15 \text{ ppm} = 15 \text{ جزء في المليون (جزء في المليون)}$$

الحسابات المبينة على العيارية . انه لمن المفيد تعريف العيارية مرة اخرى لأنه يمكن ايضا حساب التفاعلات المحددة في المحاليل بهذه الطريقة . والمعادلات المفيدة هي :

$$ع = \frac{\text{عدد مكافئات المذاب}}{\text{حجم المحلول باللتر}} \quad (3-38)$$

$$N = \frac{\text{eq of solute}}{\text{liter}}$$

$$ع = \frac{\text{عدد ملي مكافئات المذاب}}{\text{حجم المحلول بالمليتر}} \quad (3-39)$$

$$N = \frac{\text{m Eq of solute}}{\text{ml}}$$

ويمكن اعادة كتابة هذه المعادلات بالصيغة :

$$ع \left(\frac{\text{مكافئ}}{\text{لتر}} \right) \times \text{الحجم (لتر)} = \text{عدد مكافئات المذاب} \quad (3-40)$$

$$N (\text{eq/liter}) \times \text{liters} = \text{number of equivalents of solute}$$

$$(3-41) \quad \text{ع} \left(\frac{\text{ملي مكافئ}}{\text{مل}} \right) \times \text{الحجم (مل)} = \text{عدد ملي مكافئات المذاب}$$

$$N (\text{m Eq/ml}) \times \text{ml} = \text{number of milliequivalents of solute}$$

ففي تفاعل محدد ، مثل : $A + B \rightarrow C + D$

يتفاعل مكافئ واحد من المادة المتفاعلة A تفاعلا تاما مع مكافئ واحد من المادة B ، او ثمان مكافئات من المادة A مع ثمان مكافئات من المادة A ، وهكذا . وسيتضمن التفاعل دائما عددا متساو من المكافئات ، حتى في حالة وجود أحد المواد المتفاعلة بكمية زائدة . ويمكن حساب عدد مكافئات او ملي مكافئات المذاب A ، في محلول معلوم التركيز ، بوحدات العيارية ، بواسطة المعادلتين (3 - 40) او (3 - 41) ، شريطة معرفة حجم المحلول . وكذلك بالنسبة للمادة B . واذا اعطى التفاعل وقتا كافيا فستتفاعل A و B على أساس نسبة مكافئ الى مكافئ ، ولذلك يمكن كتابة المعادلة (3 - 43) :

$$(3-43) \quad \text{حجم A (بالتر)} \times \text{عيارية A} = \text{حجم B (بالتر)} \times \text{عيارية B}$$

$$\text{Liter}_A \times N_A = \text{Liter}_B \times N_B$$

وهذه المعادلة تقرر ان :

$$(3-44) \quad \text{عدد مكافئات A} = \text{عدد مكافئات B}$$

$$\text{number of eq A} = \text{number of eq B}$$

وذلك عند نقطة التكافؤ . وبطريقة اخرى ، يمكن كتابة ما يلي :

$$(3-45) \quad \text{حجم A (مل)} \times \text{عيارية A} = \text{حجم B (مل)} \times \text{عيارية B}$$

$$\text{ml}_A \times N_A = \text{ml}_B \times N_B$$

(٤٦-٣)

عدد ملي مكافئات A = عدد ملي مكافئات B

$$\text{number of mEq A} = \text{number of mEq B}$$

ويمكن حساب عدد ملي مكافئات A (او B) اذا عرف وزنها ووزنها الملي مكافئ . ولتعيين الوزن الملي مكافئ ، يجب معرفة التفاعل الحادث بين A و B بالضبط . والمعادلة التي تستعمل لهذا الغرض :

$$\frac{\text{وزن A (مجم)}}{\text{الوزن الملي مكافئ (مجم)}} = \text{عدد ملي مكافئات A}$$

(٤٧-٣)

$$\text{mEq A} = \frac{\text{Wt of A (mg)}}{\text{mEq Wt (mg/mEq)}}$$

او ، اذا كان المطلوب هو حساب عدد المكافئات :

$$\frac{\text{وزن A (جم)}}{\text{الوزن المكافئ (جم)}} = \text{عدد مكافئات A}$$

(٤٨-٣)

$$\text{eq A} = \frac{\text{Wt of A (g)}}{\text{eq Wt (g/eq)}}$$

ولحساب الوزن الملي مكافئ للمادة A ، تستعمل المعادلتان (٤-٣) و (٥-٣) . ويمكن دمج المعادلتين (٣-٣) و (٤٥) و (٤٧-٣) لتعطي :

$$(٤٩-٣) \quad \frac{\text{وزن B (مجم)}}{\text{الوزن الملي مكافئ B (مجم/ملي مكافئ)}} = \text{حجم B (مل)} \times \text{ع B} = \frac{\text{وزن A (مجم)}}{\text{الوزن الملي مكافئ A (مجم/ملي مكافئ)}}$$

و

$$(٥٠-٣) \quad \text{وزن A (مجم)} = \text{مل B} \times \text{ع B} \times \text{الوزن الملي مكافئ A}$$

ولحساب النسبة المئوية للمادة A في العينة ، توزن كمية منها ، وبعد إجراء الخطوات التجريبية المناسبة بالمفاعلات المناسبة وعمل القياسات الدقيقة اللازمة ، يمكن حساب وزن A . لذلك

$$(٥١-٣) \quad 100 \times \frac{\text{وزن A (مجم)}}{\text{وزن العينة (مجم)}} = A\%$$

$$\%A = \frac{\text{Wt of A (mg)} \times 100}{\text{wt of sample (mg)}}$$

او بدمج المعادلتين (٥٠-٣) و (٥١-٣) ، نحصل على المعادلة (٥٢-٣) .

$$(٥٢-٣) \quad \frac{100 \times \left(\frac{\text{مل مكافئ}}{\text{مل}} \right) \times \text{الوزن الملي مكافئ A (مجم/ملي مكافئ)}}{\text{وزن العينة (ملي جم)}} = A\%$$

يعتبر اكثر الاجزاء أهمية هو تعيين الوزن المكافئ الصحيح . ولهذا السبب ، فانه من المهم معرفة نوع التفاعل الحادث ، وقياس المواد المشتركة . وفيما يلي العديد من الأمثلة التي تصور الحسابات ، وهذه الأمثلة ، هي نفسها ، مثل الأمثلة ٣-٥ الى ٣-٧ ، فيما عدا أن العيارية هي المستعملة .

المثال ٣ - ١٣. احسب عدد جرامات NaOH التي يجب وزنها لعمل ١٠٠٠ لتر من محلول ٠.١ ع تقريبا .

$$١٠٠٠ \text{ مل} \times ٠.١ \text{ ع} = ١٠٠ \text{ ملي مكافئ من هيدروكسيد الصوديوم في المحلول}$$

وزن هيدروكسيد الصوديوم (جم)

$$\frac{\text{وزن هيدروكسيد الصوديوم (جم)}}{١٠٠ \text{ ملي مكافئ NaOH}} = \text{الوزن الملي مكافئ لهيدروكسيد الصوديوم (جم / ملي مكافئ)}$$

ولنفترض أن NaOH ستستعمل في تفاعل حامض مع قاعدة ، لذلك ، يحتوي الجزيء على OH^- واحدة قابلة للإحلال .

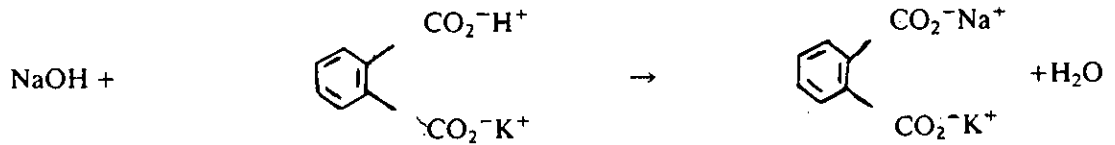
$$\frac{٤٠.٠٠ \text{ جم / مول}}{١ \text{ مكافئ / مول} \times ١٠٠٠ \text{ ملي مكافئ / المكافئ}} = \frac{٠.٤٠٠ \text{ جم / ملي مكافئ}}{١٠٠ \text{ ملي مكافئ}} = \text{وزن هيدروكسيد الصوديوم}$$

$$\text{وزن هيدروكسيد الصوديوم} = ١٠٠ \text{ ملي مكافئ} \times ٠.٤٠٠ \text{ جم / ملي مكافئ} = ٤٠.٠ \text{ جم}$$

أي أن ٤٠.٠ جم من هيدروكسيد الصوديوم تخفف الى لتر واحد من المحلول .

المثال ٣ - ١٤ . ما هي عيارية محلول NaOH ، إذا لزم ٢٦.٤٥ مل منه ، لتتفاعل تفاعلا تاما مع ٠.٥٦٤٤ جم

من فثالات البوتاسيوم الهيدروجيني في المحلول (KHP وصيغتها $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ، ووزنها الجزيئي ٢٠٤.٢) ؟



$$\frac{\text{وزن KHP}}{\text{عدد ملي مكافئات KHP}} = \text{الوزن الملي المكافئ للمادة KHP}$$

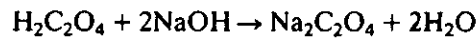
$$\frac{٠.٥٦٤٤ \text{ جم} \times ١٠٠٠ \text{ مجم / جم}}{٢٠٤.٢ \text{ مجم / ملي مكافئ}} = \frac{٢٧.٦٤ \text{ ملي مكافئ}}{\text{عدد ملي مكافئات KHP}} = ٢٧.٦٤ \text{ ملي مكافئ}$$

عدد ملي مكافئات KHP = عدد ملي مكافئات NaOH (عند نقطة التكافؤ)
 مل $\text{NaOH} \times \text{ع} \text{NaOH} = \text{عدد ملي مكافئات NaOH} = \text{عدد ملي مكافئات KHP}$

$$26.45 \text{ مل} \times \text{ع} \text{NaOH} (\text{ملي مكافئ/مل}) = 27.64 \text{ ملي مكافئ}$$

$$\text{ع} \text{NaOH} (\text{ملي مكافئ/مل}) = 0.1045 \text{ ع}$$

المثال ٣ - ١٥ . ما هي النسبة المئوية لنقاوة حامض الاكساليك ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ، وزنه الجزيئي = 90.04) ، إذا
 تعادلت 0.1683 جم منه في المحلول تماما ، بالتفاعل مع 34.65 مل من محلول 0.1045 ع هيدروكسيد صوديوم ؟



$$\text{عدد ملي مكافئات NaOH} = \text{عدد ملي مكافئات H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{مل} \text{NaOH} \times \text{ع} \text{NaOH}$$

$$\text{عدد ملي مكافئات H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 34.65 \text{ مل} \times 0.1045 \text{ ع}$$

$$\text{عدد ملي مكافئات H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 3.621 \text{ ملي مكافئ}$$

الوزن الجزيئي $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (جم / مول)

$$\frac{\text{الوزن الملي مكافئ H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{\text{ملي مكافئ}} = \frac{\text{الوزن الجزيئي H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{\text{ن (مكافئ/مول)}} \times 1000$$

$$\frac{\text{الوزن الملي مكافئ H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{1000 \times 2} = \frac{90.04}{\text{ن (مكافئ/مول)}} \quad (\text{ذري هيدروجين قابلتين للاحلال})$$

$$\text{الوزن الملي مكافئ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 0.0502 \text{ جم/ملي مكافئ}$$

$$= 45.02 \text{ ملي جم/ملي مكافئ}$$

$$\frac{\text{وزن } H_2C_2O_4 \text{ (جم)}}{\text{عدد ملي مكافئات } H_2C_2O_4} = \text{الوزن الملي مكافئ } H_2C_2O_4$$

$$3621 \text{ ملي مكافئ} = \frac{\text{وزن } H_2C_2O_4}{0.4502 \text{ جم/ملي مكافئ}}$$

$$\text{وزن } H_2C_2O_4 = 0.1630 \text{ جم}$$

$$\% \text{ للنقاوة} = \frac{\text{وزن } H_2C_2O_4 \text{ (جم) الذي وجد}}{\text{وزن } H_2C_2O_4 \text{ (جم) المأخوذ}} \times 100$$

$$\% \text{ للنقاوة} = \frac{100 \times 0.1630}{0.1683} = 96.85\%$$

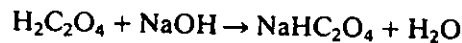
وبطريقة أخرى ،

$$100 \times \frac{\text{ملي مكافئ } H_2C_2O_4 \text{ (مجم)}}{\text{وزن العينة (مجم)}} \times \frac{\text{مل } NaOH \times \text{ع } NaOH}{\text{ملي مكافئ}} = \% H_2C_2O_4$$

$$\% H_2C_2O_4 = \frac{100 \times 3465 \text{ مل} \times 0.1045 \text{ ع} \times 0.4502 \text{ جم/ملي مكافئ} \times 100}{0.1683 \text{ مجم}}$$

$$= 96.86\%$$

إذا كان التفاعل :



يكون الوزن الملي مكافئ للحامض $H_2C_2O_4$:

$$\frac{90.04 \text{ جم/مول}}{1 \text{ مكافئ/مول} \times 1000 \text{ مل مكافئ/مكافئ}} = \text{الوزن الملي مكافئ } H_2C_2O_4$$

$$\text{الوزن الملي مكافئ } H_2C_2O_4 = 90.04 \text{ مجم/ملي مكافئ}$$

لأن التفاعل يتضمن إحلال ذرة هيدروجين واحدة . وتبقى نقاوة $H_2C_2O_4$ ٩٦.٨٥٪ لأن حجم NaOH اللازم طبقاً لهذا التفاعل يساوي ١٧.٣٣ مل فقط .

المثال ٣-١٦ . أذيب قرص وزنه ٢.٢١٢ جم ، ثم تمت معايرة المحلول الحامض الناتج بإضافة ٢٤.١٢ مل من محلول ٠.١١٠٩ ص NaOH . إحسب عدد ملي مكافئات الحامض و٪ H^+ ، في القرص الواحد .

$$\text{مل NaOH} \times \text{ص NaOH} = \text{عدد ملي مكافئات NaOH}$$

$$\begin{aligned} 24.12 \text{ مل} \times 0.1109 \text{ ص} &= 2.675 \text{ مل مكافئ} \\ \text{عدد ملي مكافئات NaOH} &= \text{عدد ملي مكافئات الحامض} \\ 2.675 \text{ مل مكافئ/القرص} & \end{aligned}$$

$$100 \times \frac{\text{مل NaOH} \times \text{ص NaOH} \times \text{ملي مكافئ } H^+}{\text{وزن العينة (مجم)}} = H^+ \%$$

$$100 \times \frac{24.12 \text{ مل} \times 0.1109 \text{ ص} \times 1.008 \text{ مجم/ملي مكافئ}}{2.212 \text{ مجم}} = H^+ \%$$

$$= 122.0 \%$$

استعمال حسابات الجزئية والعيارية .

سيستعمل مفهوم الجزئية في جميع الأمثلة والمناقشات خلال بقية هذا الكتاب . فالكيمياء التحليلية الآن في مرحلة انتقال يتم خلالها تدريجياً إسقاط كلمات « العيارية » و « التكافؤ » من الاصطلاحات المستعملة . وأحد الأسباب الهامة

لذلك ، هو أن العلاقات الأساسية ، والحسابات في دراسة الاتزان ، وحركات التفاعل ، جميعها مبنية على استعمال المولات والجزئية والصيغة .

وانه لمن المهم ، طبعا ، فهم العيارية والتكافؤ لأنها يستعملان حتى الآن . فمثلا ، يستخدم مفهوم المكافئات في قياسات المقاومة ، وفي قانون فاراداي للتحليل الكهربائي . كذلك ، لا يزال من المعتاد تسجيل العديد من النتائج الكمية للتحاليل المخبرية الطبية والتحاليل الصناعية ، وخصوصا في تحاليل الأحماض والقواعد ، على شكل مكافئات وملي مكافئات .

المقاييس Standards

انه لمن المهم جدا تثبيت معيار او نقطة مرجع لأي نوع من القياسات . فلقياس الخواص الفيزيائية يكون المعيار الاساسي او النقطة المرجع النهائية عبارة عن وحدة قياس مُعرّفة بدقة بالغة . وفي الكيمياء قد تكون المادة المحققة النقاوة مقياساً أساسياً (Primary standard) . ويعطى الجدول (٣ - ٥) أمثلة لوصاف معايير أساسية لوحدات استعملت لقياس الكتلة ، والطول والوقت ، وطول الموجة .

ولما كانت المقاييس الرئيسية غير متوافرة دائما ، لذلك تستعمل مراجع اخرى قورنت بالمادة التي هي المرجع الأصلي ، أو تحقق تقريبا متطلبات المقياس الرئيسي . وتسمى هذه المواد بالمقاييس الثانوية Secondary standards .

وقد تولت القيادة العديد من المجموعات العلمية الدولية بتأييد كامل من المجتمع العلمي لارساء مقاييس عالمية . ففي الولايات المتحدة ، يعتبر المكتب القومي للمعايير (National Bureau of Standards) مساهما هاما ، وخصوصا في تقديم مقاييس كيميائية .

تختلف متطلبات المقياس باختلاف الخاصية الكيميائية ، أو الفيزيائية المقاسة . فمثلا ، قد تكون المواد التالية مقاييس مناسبة لأنواع معينة من القياسات ، بوليمر معروف وزنه الجزيئي او ربطه التشابكي ، او سبيكة ذات قوة توتر معينة ، او ليفة Fiber معروفة المرونة . ومن الواضح أن تسمية مادة كمعيار قرار هام جدا .

الجدول ٣ - ٥ : مقاييس أساسية لخواص فيزيائية

الخاصة الفيزيائية الوحدة	تعريف الوحدة
الكتلة	١. من كمية المادة الموجودة في النموذج الاولي الدولي للكيلوجرام .
الطول	٢. من طول النموذج الاولي الدولي للمتر (باريس) عند درجة صفراً م ، او ١٣٦٤١٥٥٣ رضعاف طول موجة خط الكادميوم الاحمر في الهواء الجوي عند ضغط ٧٦٠ مم زئبق ودرجة حرارة ١٥° م .
الزمن	٣. ثانية فلكية ٧٤٧٩٧٥٩٢٥٣١٥٥ ر من السنة الاستوائية لعام ١٩٠٠ يناير الساعة الفلكية ١٢ . واليوم الفلكي يساوي ٨٦٤٠٠ ثانية فلكية .

طول الموجة أنجستروم ٦٤٣٨ر٤٦٩٦ أنجستروم ، وهي طول موجة الاشعاع الاحمر المنبعث من الكاديوم بالنسبة للمتر (تم اتخاذ هذا التعريف عام ١٩٠٧) .

وتجدر الاشارة الى أن كلمة « معيار » كثيرا ما تستعمل بطريقة مختلفة عما كنا نتحدث عنه . « فالمعايير » توضع للحد الاعلى للكميات المسموح بها للملوثات الهواء الجوي ، او للشوائب في الطعام أو الدواء ، او لبقايا المبيدات الحشرية في المنتجات الزراعية . وقد تكون إحدى المشاكل المطروحة على الكيميائي التحليلي أن يعين ما اذا كان انتاج معين قد صنع بطريقة وُفّق « المعايير » الموضوعه لهذا النوع .

المقاييس الكيميائية . ان نجاح جميع الاساليب التحليلية مبني على اختيار « المادة المقياس » ، كمرجع يستعمل لتعير الاسلوب . لذا يجب البحث عن مقياس أساسي . الا انه قد لا يتوافر الا مرجع ثانوي ، أو مادة اتفق على تسميتها كمقياس ، وتحققت صحة ذلك بواسطة الاطراف المعنية .

والمتطلبات الأساسية التي يجب ان تتحقق في المادة لتكون مقياساً أساسياً هي :

- ١ - ان تتوافر تجارياً بسعر معقول .
 - ٢ - أن تكون نسبة نقاوتها معروفة وان لا تقل عن ٩٩٪ ، ومن الافضل الا تقل عن ٩٩ر٩٩٪ .
 - ٣ - أن تكون قابلة للذوبان في المذيب المستعمل .
 - ٤ - أن تتميز بالثبات وعدم التميع .
 - ٥ - أن تتفاعل تفاعلات محددة .
 - ٦ - أن وزنها الجزيئي مرتفع .
- ولسوء الحظ ، فإن عدد المواد التي تحقق كل هذه المتطلبات محددة .

ومن الناحية الفعلية ، فان جميع الطرق التحليلية تتطلب مقياساً كيميائياً ، وتُصوّر هذه النقطة بوضوح ، بالنظر الى واحدة من أبسط الاساليب التحليلية ، وهي طرق التحليل العياري (الحجمي) ، حيث تتضمن إضافة حجم معلوم لمفاعل معلوم التركيز ، الى محلول المادة المراد تعيينها . وتستمر إضافة هذا المفاعل حتى تضاف كمية تكون كيميائياً مكافئة لكمية المادة المراد تعيينها (نقطة التكافؤ) . ولكي يمكن حساب كمية المادة في المحلول يجب معرفة تركيز محلول المفاعل تماماً . ويسمى مثل هذا المحلول المعلوم التركيز بالمحلول القياسي Standard solution .

لتحضير محلول قياسي أساسي ، تؤخذ كمية من المادة المصنّعة كمقياس أساسي ، وتوزن بدقة بالميزان التحليلي ، ثم تذاب ، وتخفف الى حجم معلوم في دورق محدود السعة . وبذلك ، يتم الحصول على محلول معلوم التركيز ، ويمكن التعبير عن هذا التركيز بالجزيئية ، أو العيارية ، او اي شكل آخر مطلوب . فاذا كان المعيار الاساسي حامضياً ينتج محلول قياسي معلوم الحامضية ، واذا كان قاعدياً ينتج محلول قاعدي معلوم القاعدية .

لنفترض أن المطلوب تحضير محلول قياسي لهيدروكسيد الصوديوم . فليس من الممكن تحضيره بوزن اقراص NaOH مباشرة لانه لا تنطبق عليها مواصفات المقياس الاساسي . وبالتالي يحضر محلول يحتوي على تركيز تقريبي ، ثم تؤخذ كمية معلومة بدقة من محلول قياسي أساسي حامضي ، أو توزن بدقة كمية من مقياس أساسي حامضي ، وتعابير حتى نقطة التكافؤ بمحلول هيدروكسيد الصوديوم . وحيث ان حساب الكميات للتفاعل معروف ، يحسب تركيز المحلول المجهول بسهولة ، وذلك بمعرفة كمية المعيار الاساسي المتفاعلة . وقد تم ايضاح طريقة هذا الحساب بالامثلة (٣ - ٦) و (٣ - ١٤) . وبعد معرفة تركيز محلول هيدروكسيد الصوديوم ، فقد أصبح قياسيا ، ويمكن أن يشار اليه الآن بأنه محلول قياسي ثانوي . وبالإمكان الحصول على محاليل حامضية قياسية بمقارنتها مع محلول NaOH هذا .

وماذا عن تركيز Na^+ ؟ وهل يعطى المحلول المحضر بهذه الطريقة تركيزا معلوما لأيون الصوديوم Na^+ ؟ فإذا كانت اقراص NaOH نقية بالنسبة لهيدروكسيد الصوديوم NaOH ، ولكنها غير نقية بالنسبة لماء التميع ، يكون المحلول قياسيا بالنسبة للصوديوم Na^+ . ومن ناحية أخرى إذا احتوى NaOH على Na_2O أو NaCl ، أو مادة قاعدية أخرى ، كشوائب ، فلا يكون المحلول قياسيا بالنسبة للصوديوم Na^+ .

أما الطريقة الافضل لتحضير محلول يحتوي على تركيز معروف للصوديوم Na^+ فهي باستعمال معيار أساسي يحتوي على Na^+ أو بتعبير محلول هيدروكسيد الصوديوم بتفاعل يتضمن Na^+ . والطريقة الأولى هي الأفضل حيث NaCl مقياس أساسي مناسب ، اما الطريقة الثانية فرغم انها ممكنة الا انها اكثر صعوبة لأنه لا يوجد العديد من التفاعلات الكمية الملائمة التي تتضمن Na^+ .

إن جميع انواع التفاعلات الكمية المستعملة في التحليل ، تحتاج الى مقاييس اساسية ، ولذلك ، يجب أن تتضمن قائمة المقاييس الاساسية عوامل مؤكسدة ، وعوامل مختزلة ، ومركبات حامضية وقاعدية ، وأملاح متعادلة ، وأملاح تعطى كاتيونات أو أنيونات معينة . ويحتوي كل فصل ، على مناقشة للمقاييس الأساسية المستعملة ، لتعبير الطرق المعنية ، المشروحة في ذلك الفصل .

وهناك حاجة أكيدة ، لتحسين وتطوير مقاييس جديدة . فالذي كان يعتبر « نقيا » ، منذ عدة سنوات ، قد لا يكون نقيا بمقاييس اليوم . وفي الولايات المتحدة ، لا زال المكتب القومي للمقاييس مستمرا في تطوير مراجع قياسية Standard Reference Materials (SRMs) ، ويمكن الحصول بسهولة على معلومات عن نوع وكيفية الحصول على هذه المراجع (انظر الملاحظة المكتوبة على الشكل ٣ - ١) .

وقد أدركت الجمعيات العلمية الأخرى الحاجة الى تطوير وتحسين المراجع القياسية . فمثلا ، نجد أن لجنة الكيمياء التحليلية ، فرع الكيمياء وفرع التكنولوجيا الكيميائية ، والأكاديمية القومية للعلوم ، التابعة لمجلس البحوث القومي ، قد كونت لجنة فرعية ، في عام ١٩٦٨ ، خاصة « بالمواد المراجع » . وستستمر هذه اللجنة الفرعية الممثلة للكيمياء التحليلية ، بالتعاون مع اللجان الأخرى المعروفة ، في تقييم حالة « المواد والمراجع » .

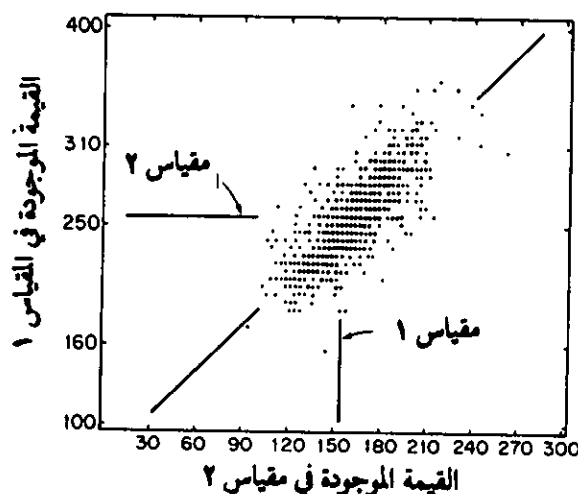
المعايير الطبية والبيئية . مع نمو الكيمياء التحليلية ، أمكن تحليل عينات أكثر تعقيدا ، بدرجة أعلى من الدقة والاتقان ، وشمل ذلك عينات تحتوي على كميات ضئيلة جدا من المواد . وقد استفاد من هذا النمو مجالان علميان هما ، الكيمياء

الطبية وكيمياء البيئة . ولكي تتحقق احتياجات هذين الفرعين كان يجب أن يكون هناك تطور مواز في المعايير الطبية والبيئية .

ففي عام ١٩٦٢ ، قامت لجنة المعايير ، التابعة لكلية الباثولوجيين الاميركيين ، بمسح للمختبرات الكيميائية ، بتقديم عينتين من مصل ، تحتوي كل منهما على تركيز معلوم من مادة الكوليستيرول Cholesterol . فتلفت اللجنة اكثر من ١٠٠٠ اجابة مفيدة ، تشمل اخطاء تصل الى ٣٥ - ٥٠ % ، ونتيجة للعديد من مصادر الخطأ التي من اهمها الفارق في نوعية الكوليستيرول الذي استخدمه كل مختبر كمعيار لتعبير طريقة التحليل . كذلك . اكّد العديد من التقييمات المماثلة الحاجة لتطوير معايير مناسبة .

يتضمن معظم التطور في التحاليل ، في هذين المجالين ، تقدماً في مَكْنَنَة الطرق التحليلية ، والتحكم بها بواسطة الحاسب الالكتروني . وتتطلب مثل هذه الطرق تعبيراً مستمراً وواعياً ودقيقاً لمنع انتاج اعداد لا معنى لها .

وقد أولى المكتب القومي الاميركي للمعايير اكبر الاهتمام لتطوير المراجع المعيارية المناسبة للمختبرات الطبية والبيئية . والجدول (٣ - ٦) يدون العديد من المراجع المعيارية للمختبر الطبي ، بينما يدون الجدول (٣ - ٧) المراجع المعيارية التي تحتوي على مقادير ضئيلة من مكونات ، ومعظمها مفيدة في مختبرات التحاليل البيئية .



الشكل (٣ - ١) . مسح لقيمة الكوليستيرول على مستوى الأمة في عام ١٩٦٢ . رسمت نتائج احد المقاييس مقابل نتائج المقياس الثاني لكل موقع اختبار . وقد كان المقياس عبارة عن ٢٥٠ مجم كوليستيرول / ١٠٠ مل ، والمقياس ١٥٢٢ مجم / ١٠٠ مل . (اعيدت طباعة الشكل بإذن من

W.W. Meinke, Anal. Chem. 43 (6), 28 A (1971)

حقوق الطبع محفوظة للجمعية الكيميائية الأمريكية .

الجدول ٣ - ٦ : مواد المراجع المعيارية للقياسات الطبية والمتوفرة لدى المكتب القومي للمعايير .

الرقم SRM No.	الاسم	نسبة النقاوة (%)	الخاصية المضمونة
84 h	بثالات البوتاسيوم الحامضية ٩٩٩٩٣		معياري حامضي
186 Ic	ثنائي هيدروجين فوسفات البوتاسيوم	٩٩ر٩	pH
186 Ic	هيدروجين فوسفات ثنائي الصوديوم	٩٩ر٩	pH
911	كوليستروول	٩٩ر٤	الهوية والنقاوة
912	يوربا	٩٩ر٧	الهوية والنقاوة
913	حامض اللوريك	٩٩ر٧	الهوية والنقاوة
914	كريثاتين	٩٩ر٨	الهوية والنقاوة
915	كربونات الكالسيوم	٩٩ر٩	الهوية والنقاوة
916	بيليروبين Bilirubin	٩٩	الهوية والنقاوة
917	جلوكوز (د) (D-Glucose)	٩٩ر٩	الهوية والنقاوة
922	تريس - (هيدروكسي ميثيل) امينوميثان	٩٩ر٩	pH
1571	اوراق اشجار البساتين		مكونات رئيسية ومكونات موجودة بمقادير ضئيلة
2201	كلوريد صوديوم NaCl	٩٩ر٩	pNa
			pCl
2202	كلوريد البوتاسيوم KCl	٩٩ر٩	pK
			pCl

توجه الطلبات لمعلومات عن هذه المراجع المعيارية الى العنوان التالي :

Office of Standard Reference Materials, National Bureau of Standards, Washington, D.C. 20234.

W.W.Meinke, Anal. Chem. 43 (6) , 28A (1971).

انظر

وفي السبائك وفي الحبوب وفي الخميرة ، كذلك ، معايير للمقادير الضئيلة من العناصر في سبائك الحرارة المرتفعة ، وفي النظارات ، وفي الماء ، وفي العديد من الانظمة ذات العلاقة بالتلوث الصناعي .

يوجد هناك العديد من المقاييس في مراحل مختلفة من التطوير . تتضمن هذه مقاييس مثل الزئبق في الماء ، الرصاص في البنزين ، انواع اخرى من الاوراق (مثل اوراق اشجار البساتين) ، انايب مختلفة لتمرير الغازات (تعطي هذه الانايب مستوى محدد من الغاز على معدل سيلان معلوم) ، معايير لقياس الترسبات في الانهر ، الهيدروكربونات في المواد ، كلوريد قبيل في الهواء ، العناصر النزرة في لحم المحاد .

الجدول ٣ - ٧ : المراجع المعيارية لتحليل المقادير الضئيلة وللتحاليل البيئية والمتوفرة لدى المكتب القومي

للمعايير .

الرقم	الاسم	مضمون لاجل
SRM No.		
١٥٧١	اوراق اشجار البساتين Orchard leaves	١٤ من عناصر نزرة ، ٥ عناصر رئيسية وثانوية .
١٥٧٧	كبد بقرى Bovine liver	٩ من عناصر نزرة ، ٣ عناصر رئيسية وثانوية .
(٦٠٨ - ٦١٨)	عناصر نزرة في النظارات Trace element in glass	٣٥ من عناصر نزرة (ليست جميعها مضمونة)
١٦٣٢	عناصر نزرة في الفحم Trace elements in Coal	١٤ من عناصر نزرة تشمل Cd, Hg, Pb
١٦٣٣	عناصر نزرة في الرماد المتطاير Trace elements in fly ash	١٢ من عناصر نزرة
١٦٣٠	الزئبق في الفحم Mercury in coal	Hg بتركيز ٠.٠٣ جزء في المليون
١٦١٠ - ١٦١٣	الهيدروكربونات في الهواء Hydrocarbons in air	الميثان في الهواء (٠.٠٠٠١ - ٠.١ مول %)
١٦٠٤ - ١٦٠٨	الاكسجين في النيتروجين Oxygen in nitrogen	(١٥ - ٩٧٨) جزء في المليون من الاكسجين .
١٦٠١ - ١٦٠٣	ثاني اكسيد الكربون في النيتروجين Carbon dioxide in nitrogen	CO ₂ (٣٠٠ - ٤٠٠) جزء في المليون
١٦٧٧ - ١٦٨١	اول اكسيد الكربون في النيتروجين Carbon monoxide in nitrogen	CO (١٠ - ١٠٠٠) جزء في المليون
١٦٦٥ - ١٦٦٩	بروبان في الهواء Propane in air	بروبان (٢٨ - ٤٧٥) جزء في المليون

معدل نفاذ SO ₂ ٥٦ - ٣ ميكروجم/دقيقة	انابيب نفاذ SO ₂	١٦٢٧ - ١٦٢٥
	SO ₂ permeation tubes	
محتوى الروبيديوم Rb والسترانشيوم ، Sr ، نسبة نظائر In, Fe, Cu	بوتاسيوم فلويسبار Potassium feldspar	٦٠٧
	الذهب عالي النقاوة	٦٨٥
	High purity gold	
١٢ من عناصر نذرة	البلاتين عالي النقاوة	٦٨١ - ٦٨٠
	High purity platinum	
٦ من عناصر نذرة .	الحارصين عالي النقاوة	٦٨٣ - ٦٨٢
٢٤ من عناصر نذرة .	السيلينيوم متوسط النقاوة	٧٢٦

١

انظر

P.D. La Fleur, Ed., "Accuracy in Trace Analysis: Sampling, Sample Handling, Analysis, "Vol. 1 and 2.

National Bureau Standards publication 422, Washington, D.C. 1974.

Questions

اسئلة

- ١ - ما هي الخواص التي تميز التفاعل المحدد ، والتفاعل غير المحدد ؟
- ٢ - ما هو منحني المعايرة ؟
- ٣ - اشرح لماذا يجب تعيير الطرق الآلية غير المحددة ؟
- ٤ - اشرح الفرق بين الجزئية والصيفية .
- ٥ - ما هو الوزن الصيغي الجرامي والوزن المكافئ الجرامي ؟
- ٦ - اقترح اين يمكن ان تكون المولارية والكسر المولي مفيدتين كتعبيرين عن التركيز .
- ٧ - اشرح الفرق بين النسبة المئوية بالوزن والنسبة المئوية بالحجم .
- ٨ - اثبت ان $pH + pOH = 14$
- ٩ - عرف الاجزاء في المليون ppm . اين تكون وحدة التركيز هذه مفيدة ؟
- ١٠ - لماذا من الضروري وجود معايير ؟
- ١١ - ما الفرق بين المعيار الاساسي والمعيار الثانوي ؟
- ١٢ - دون الخواص التي يجب ان تكن للمادة الكيميائية القياسية الاساسية
- ١٣ - دون بعض المعايير الاساسية الفيزيائية المفيدة للكيميائي التحليلي .
- ١٤ - ما الفرق بين نقطة التكافؤ Equivalence point ونقطة النهاية End point في طرق المعايرة الحجمية .
- ١٥ - ميز بين المحلول القياسي الاول والثانوي ؟

- ١ - احسب صيغة كل من المحاليل الآتية
 - أ* - ١٠ر٠٠ جم من H_2SO_4 في ٥٠٠ مل من المحلول .
 - ب - ٤ر٠ جم من NaOH في ٢٥٠ مل من المحلول .
 - ج* - ٦ر٠٠ جم من $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ في ١٠٠٠ مل من المحلول .
 - د - ١ر٥٠ جم من NH_3 في ٧٥٠ مل من المحلول .
- ٢ - احسب حجم الماء اللازم اضافته الى المحاليل التالية ليعطى الصيغة المطلوبة . افترض ان الحجم جمعيّة Additive .
 - أ* - ٢٥٠ مل من ١٥١١ر٠ ص الى ١٠٠٠ر٠ ص .
 - ب* - ٥٠٠ مل من ٢٠٠٠ر٠ ص الى ١٢٥٠ر٠ ص .
 - ج - ١٠٠ مل من ١٠٠٠ر٠ ص الى ١٥٠٠ر٠ ص .
 - د - ٢٠ مل من ٢٠٠×١٠^{-٣} ص الى ٢٠٠×١٠^{-٤} ص .
- ٣ - احسب وزن كل مادة اللازم لتحضير المحاليل التالية .
 - أ* - ٥٠٠ مل من ٢٥٠٠ر٠ ص NaOH .
 - ب* - ١٠٠٠ مل من ١٠٠٠ر٠ ص $FeCl_3 \cdot 6H_2O$.
 - ج - ٢٥٠ مل من ١٢٥٠ر٠ ص $K_2Cr_2O_7$.
 - د - ٧٠٠ مل من ٢١١١ر٠ ص I_2 .
- ٤ - احسب وزن المادة اللازم لتحضير المحاليل التالية .
 - أ* - ٥٠٠ مل من محلول ١٪ بالوزن NH_4Cl في الماء .
 - ب - ١٠٠٠ مل من محلول ١٠٪ بالوزن $NaC_2H_3O_2$ في الماء .
 - ج - ٢٥٠ مل من محلول ٥٪ بالوزن NaCl في الماء .
 - د - ٥٥٠ مل من محلول ١٠٪ بالحجم ايثانول في الماء .
 - هـ - ١٠٠٠ مل من محلول ٢٪ بالحجم $HC_2H_3O_2$ في الماء .
- ٥ - احسب ما يلي خليط مكون من ١٠٠ مل ١٠٠ر٠ ص $NaNO_3$ ، ٥٠ مل ١٠٠ر٠ ص KCl . افترض ان الحجم جمعيّة .
 - أ* - احسب عدد ملي مولات Na^+ في الخليط .
 - ب* - احسب التركيز الصيغي للصوديوم Na^+ في الخليط .
 - ج - احسب مليجرامات Na^+ في الخليط .
 - د - احسب التركيز الصيغي للكلوريد Cl^- في الخليط .
 - هـ - احسب عدد مولات Cl^- في الخليط .

*اجابات المسائل المميزة بهذه العلامة موجودة في نهاية الكتاب .

و - احسب عدد جرامات K^+ في الخليط .

٦ - احسب الصيغة لكل مما يلي :

أ* - $37\% \text{ HCl}$ وزنه النوعي ١٨١ .

ب - $70\% \text{ HClO}_4$ وزنه النوعي ٦٧١ .

ج - $96\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ وزنه النوعي ٨٤١ .

٧* - احسب حجم كل من الاحماض المذكورة في المسألة ٦ واللازم لتحضير ٥٠٠ مل من محلول تركيزه ١٠٠٠٠ ص .

٨ - احسب تركيز ايون الفلز بالجرام / مل للمحاليل التالية :

أ* - ١٠٠ جم $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ في ١٠٠٠ مل من محلول .

ب* - ٢٠٠ مل من محلول ١٢٥٠ ص NaCl .

ج - ١٠٠٠ مل من محلول كلوريد الصوديوم تركيزه ١٠ أجزاء في المليون .

د - ٢٠٠ جم $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ في ٥٠٠ مل من محلول .

٩* - اذا خفف كل من المحاليل المذكورة في المسألة ٨ الى ٢٠٠٠ لتر تماما ، احسب التركيز الحديد بالاجزاء في المليون .

١٠ - احسب حجم الماء اللازم لتحضير المحاليل التالية :

أ* - ١٠٠ مل محلول ٢٠ ص H_2SO_4 من محلول ٦٠ ص H_2SO_4 .

ب - ١ لتر محلول ١٠ ص HCl من $37\% \text{ HCl}$ والذي كثافته ١٨١ جم / مل .

ج - ٥٠٠ مل ١٠ ص NaOH من ٦٠ ص NaOH .

د* - ٢٥٠ مل ١٠ ص ZnCl_2 من ٢٥ ص ZnCl_2 .

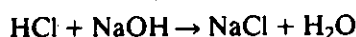
هـ - ٥٠٠ مل ١٠ ص NaOH من ٥٥ ص NaOH .

١١* - احسب عدد الملى مولات من كل مذاب موجود في المحاليل المدونة في المسألة رقم ١ .

١٢* - احسب عدد الملى مولات من كل مذاب موجود في المحاليل المدونة في المسألة رقم ١٠ .

١٣ - مزجت (٥٠٠) مل من محلول ١٠ ص NaOH ، مع ٤٠٠ مل من محلول ٥٠٠ ص NaNO_3 ، مع

٤٠٠ مل من محلول ١٠ ص HCl . احسب مايلى للخليط آخذا في الاعتبار ان التفاعل الذي يحدث هو :



وأن الحجم جمعيّة :

أ - عدد ملي مولات Na^+ الموجودة .

ب - عدد ملي مولات Cl^- الموجودة .

ج - عدد ملي مولات NO_3^- الموجودة .

د - عدد ملي جرامات NO_3^- الموجودة .

هـ - صيغة NO_3^- .

و - عدد ملي مولات OH^- الموجودة .

الفصل الرابع

المعالجة الاحصائية للنتائج التحليلية

Statistical Treatment Of Analytical Data

Introduction

مقدمة

لنفترض أن طريقة تجريبية معينة قد اختيرت لحل مشكلة تحليلية ، عندئذ يجب ان تفحص الطريقة لتحديد اين تكون الاخطاء أكثر احتمالا ، أو اين يجب أن يكون الاهتمام الخاص بالطريقة . ومن الحيوي أيضا معرفة تحديدات الاوعية الزجاجية والاجهزة ، وكيفية استعمالها ، وماذا نتوقع منها . وبمجرد الحصول على الاجابة النهائية ، فإن السؤال الذي يجب ان يطرح هو : هل الاجابة مقبولة ، واذا كانت كذلك فالى أي مدى يمكن الاعتماد عليها ؟ ان كل قياس فيزيائي معرض لدرجة من الشك أو « عدم التأكد » Uncertainty . ويؤدي تعديل الطريقة والاجهزة المستخدمة في القياس الى تخفيف هذا « الشك » ولكن لا يمكن حذفها تماما .

ويتضمن تعيين اي « نتيجة مقبولة يعتمد عليها » العديد من العوامل باستخدام الحكم البشري :

- ١ - عند استعمال اجهزة القياس ، فإنه يجب الحصول على الرقم الاخير في القياس ، بتقدير أصغر جزء في جهاز القياس .
 - ٢ - يتم عادة اجراء عدد من القياسات ، ويؤخذ متوسط هذه القياسات . وغالبا ما تستبعد نتائج معينة لكونها لا يعتمد عليها في رأي المحلل .
 - ٣ - تختلف درجة « الشك » في الانواع المختلفة من التجارب . فعند حساب النتيجة النهائية ، يؤخذ متوسط النتائج المنفصلة مع اعطاء اهمية أكبر للتجارب الأكثر دقة .
 - ٤ - يتدخل الخطأ في الحكم البشري في كل العناصر المذكورة سابقا . وبالرغم من توافر قواعد معينة للتوجيه الا انها هي نفسها مبنية على اقتراحات اختيارية وتتأثر بالأراء .
- وفي هذا الفصل ، ستوصف باختصار نماذج لانواع من الاخطاء التي تواجه في التحليل الكمي ، ثم يلي ذلك ، تقييم للطرق الرياضية لتقدير قيم الاخطاء .

Definitions

تعريف

صحة القياس Accuracy :

هي مقياس لبعد القيمة المقاسة عن القيمة المضبوطة أو الحقيقية . وهذا يعني ضمنا ان القيمة الحقيقية معروفة ، الامر الذي لا يتحقق عادة . وانما المعروف هو تلك القيمة التي قورنت بمقياس مقبول ، وهي التي تستعمل كقيمة مضبوطة أو حقيقية .

والدقة Precision :

هي مقياس لتكرار قيمة القياس . فكلما ازداد الفارق بين القياسات المتكررة كلما نقصت الدقة . الا ان الدقة الجيدة لا تعني صحة قياس جيدة ، لانه من الممكن تكرار الخطأ نفسه مرة تلو الاخرى . وفي العادة ، وبالنسبة للعالم

المجرب ، فإن الدقة الجيدة يمكن ان تستخدم كدليل على صحة القياس . وعلى كل حال ، فإن العالم الحكيم والمجرب لن يقبل هذا الدليل قبولاً قطعياً وبشكل صارم .

ان الهدف في اية عملية قياس هو الحصول على دقة واتقان مقبولين .

الشك « عدم التأكد » Uncertainty :

هي تعبير عن مدى الخطأ في القياس . وتعين احصائياً او بامتداد الاخطاء المقدرة . « والقيمة الحقيقية » لاية كمية فعلية تجريبياً ليست معروفة أبداً . لذلك ، فالقيمة المعطاة والتي هي غالباً قيمة متوسطة لمجموعة قياسات ، هي في الواقع « أفضل قيمة » .

وعند تسجيل « أفضل قيمة » ، فمن المفيد تقدير الاخطاء والتعبير عنها كمقدار شك باستعمال اشارة ($\pm$) . فهذا يعطي المدى الذي يعتقد أن القيمة الحقيقية تقع ضمنه . فاذا اعتبرنا 0.1106 ± 0.0007 ج محلول HCl ، فإن هذا يعني ان المحلول يحتوي على ما لا يزيد عن 0.1113 . وما لا يقل عن 0.1099 . مول HCl في اللتر . فتكون « أفضل قيمة » هي 0.1106 ج ومقدار الشك أو عدم التأكد هو ± 0.0007 ، حيث 0.0007 هي 0.63% من 0.1106 . فيكون مقدار « عدم التأكد » المطلق أو الخطأ المطلق هو ± 0.0007 ج و « عدم التأكد » النسبي أو الخطأ النسبي هو $\pm 0.63\%$ أو ± 0.0007 . كذلك ، جرت العادة على التعبير عن الشك النسبي أو الخطأ كأجزاء في الألف .

الأرقام المعنوية Significant figures :

هي عدد من الأرقام ضروري للتعبير عن قياس لدرجة صحة القياس التي اجري بها . فاذا اعطى الرقم بعض الدرجة من الوثوقية فهو رقم معنوي . اما « الصفر » فقد يكون رقماً معنوياً أو قد يستعمل لتحديد وضع العلامة العشرية .

وبشكل عام ، تقدم النتائج بحيث يكون الرقم الاخير فقط رقماً « غير مؤكد » . ويتضح ذلك من المثال التالي : وجد ان جسماً ما يزن 3.45 جم على الميزان العادي حيث لا يمكن وزن هذا الجسم باستخدام هذا النوع من الموازين الى درجة اعلى من صحة القياس . فاذا كانت قابلية الاستعادة Reproducibility لهذا الميزان هي ± 0.2 جم يكون الرقم الثاني بعد العلامة العشرية « غير مؤكد » . ويعتبر من الجهد الضائع ، باستخدام هذا الميزان إن نحاول تعيين الرقم الثالث بعد العلامة العشرية ، كأن نقول مثلاً 3.457 جم ، فهذا استعمال غير صحيح لقابلية التكرار لهذا الميزان . وبذلك ، فإن وزن الجسم سيكون في مدى بين 3.43 الى 3.47 جم ، ويسجل الوزن 3.45 ± 0.2 جم . اما اذا وزن نفس الجسم باستخدام ميزان تحليلي له قابلية تكرار تساوي ± 0.002 جم ، فانه يمكن تعيين الوزن بانه 3.4557 جم . وفي هذه الحالة يكون الرقم 7 غير مؤكد ويمكن تسجيل الوزن بانه 3.4557 ± 0.002 جم .

ويمكن توضيح استعمال الصفر كرقم معنوي باستعمال جسم مختلف ونفس الميزانين كما في المثال السابق . فكان وزن الجسم على الميزان العادي مساوياً 4.52 جم وتصادف ان وزنه باستخدام الميزان الحساس يساوي 4.5200 جم . فاذا سجلت هذه الأرقام بالمليجرامات فسيكون الرقم الاول مساوياً 4.520 جم ، والرقم الثاني 4.5200 جم . ولدى النظرة الاولى سوف لا يبدو أن هناك فارقاً كبيراً بين الرقمين . إلا أنه ، بالرغم من تسجيل الأرقام بالمليجرامات ، فإن الرقم 2 هو الرقم غير المؤكد في وزن الميزان العادي ، بينما الصفر الأخير هو الرقم غير المؤكد في وزن الميزان التحليلي . وبالنظر الى قابلية تكرار الميزانين تكتب الاوزان 4.520 ± 0.2 جم و 4.5200 ± 0.2 جم . ففي الحالة الاولى استعمل الصفر لتحديد موقع العلامة العشرية . ولتفادي الارتباك ، يمكن كتابة هذا العدد بشكل 4.52×10^3 جم .

ولن يكون صحيحا كتابة ٤٥٢٠ر٠ مجم على شكل ٤٥٢ × ٣١٠ مجم لان ذلك يعني اختصار عدد الارقام المعنوية من خمسة الى ثلاثة .

ان قوى العشرة مفيدة جدا في تمييز الارقام المعنوية . الا انه تبقى هناك امكانية الالتباس في استعمال الاصفار ، لذلك فمن المهم معرفة مدى دقة الاجهزة المختلفة المستعملة في القياسات وقدرات التفاعل اذا تضمنت القياسات خطوة كيميائية .

ويتطلب استعمال الارقام المعنوية في القياسات حكما شخصيا . ففي العديد من الحالات قد تؤدي القواعد الافتراضية الصلبة غالبا الى استعمال سيء للارقام . وكقاعدة ، في الضرب والقسمة ، يتحدد عدد الارقام المعنوية في الاجابة النهائية بالعدد الذي يحتوي على أقل عدد من الارقام المعنوية . أما في الجمع والطرح ، فيتحدد عدد الارقام المعنوية ، بموقع العلامة العشرية ، وبمعلومات صريحة ، تبين ما اذا كانت الاصفار معنوية ، أو موجودة فقط لتبين موقع العلامة العشرية . ويوضح المثال التالي الارقام المعنوية ، باستعمال حاسب بثمان ارقام ، لاجراء العمليات الحسابية .
المثال ٤ - ١ : احسب ما يلي واعط الاجابة النهائية بارقام معنوية .

أ	ب	ج	د
١٤٦		١٤١	
٣١٢×	٤٢٠٤ ÷ ١٤١٠٦	١٢+	١٤٠٥٠
	٣٣٥٥٣٧٥٨=	١١٢١٤+	١٢١-
٤٥٥٥٢			
		١٢٧٤٤	١٣٩٢٩
الجواب ٤٥٦	الجواب ٣٣٥٥	الجواب ١٢٧٤	الجواب ١٣٩٢٩

الخطأ Error : ويُعرّف بأنه (١) الفرق بين قيمة مقاسة وقيمة حقيقية ، أو (٢) مقدار « عدم التأكد » المقدّر في التجربة معبرا عنه بكميات احصائية . ولو ان كلمة خطأ تستعمل لوصف الفارق بين قيمتين مقاستين (مثلا ، الفرق بين النتائج التي حصل عليها طالبان) ، الا ان هذا يعتبر غير صحيح فنيا ، وانما يجب تسمية مثل هذا الفارق بالاختلاف Discrepancy . ويمكن ان تكون الاخطاء ، اخطاء عرضية Random Errors ، او اخطاء رتيبة Systematic Errors ، أو اخطاء غير مجازة Illegitimate Errors .

اما الاخطاء العرضية فتعرف عندما يتكرر قياس ما ولا تتفق النتائج المنفردة تماما . واسباب عدم الاتفاق بين القياسات بعضها مع بعض ، يجب ان تكون هي نفس الاسباب لعدم اتفاق هذه النتائج مع النتيجة الحقيقية . وقد تكون الاخطاء العرضية تجريبية أو بالصدفة وتشمل اخطاء في التقدير ، وظروف تجريبية متبدلة وتبدلات آلية ، ونقص في عمليات القياس .

والاخطاء الرتيبة فتعرف عندما تحتوي جميع النتائج المنفردة على اخطاء بنفس المقدار . وهذه نتيجة اخطاء في تغيير الجهاز أو الطريقة ، وأخطاء شخصية بسبب عادات شخصية ، وأخطاء في ظروف تجريبية تتغير بالنسبة لظروف التعبير ، وأخطاء بسبب مواضع نقص في الطريقة المستعملة .

توجد الاخطاء العرضية والرتبية في معظم التجارب ، وقد ينشأ كلا النوعين احيانا من نفس المصدر . فاذا كانت طريقة تجريبية معينة تعاني فقط من اخطاء عرضية بسيطة فانها تعطي درجة عالية من الدقة . واذا كانت الاخطاء الرتبية بسيطة يقال انها على درجة عالية من الاتقان .

ويستعمل تعبيران آخران أيضا هما : أخطاء محددة Determinate Errors واططاء غير محددة Indeterminate Errors والاولى تعني الاخطاء التي يمكن تقييمها بطريقة منطقية نظريا أو تجريبيا . وهذه أخطاء عرضية . أما الثانية فلا يمكن تقييمها منطقيا وهي اخطاء رتبية .

اما الاخطاء غير المجازة فيمكن تفاديها بوضوح ولا مكان لها في التجربة . وتشمل اخطاء كاملة في قراءة الاجهزة أو الموازين ، أو الفشل في ضبط ظروف التجربة ، أو الفشل في اجراء الحسابات بالطريقة الصحيحة . ويعرف المتوسط Mean بأنه القيمة العددية الناتجة من قسمة مجموع عدد من القياسات المتكررة على عدد هذه القياسات . كما يمكن استعمال تعبير المتوسط الحسابي Arithmetic mean بنفس المعنى .

بحسب المتوسط ، م ، من مجموع القياسات المنفردة :

$$M = \frac{\sum M_n}{n} \quad (١-٤)$$

حيث م هي القياس المنفرد و n العدد الكلي للقياسات .

الوسطي Median هي القيمة التي تتجمع حولها جميع القيم الاخرى بالتساوي . فتكون نصف القيم اكبر والنصف الاخر اقل من قيمة الوسطي . وقد يكون للمتوسط والوسطي نفس القيمة او قيم مختلفة .

وكمثال لتوضيح الخطأ المطلق والخطأ النسبي لنأخذ الرقمين ٢٠٠ و ٤٠٠ حيث الخطأ المطلق أو الشك المطلق ± ٠.١ فيكون مدى القيم المقبولة ١٩٩ الى ٢٠١ و ٣٩٩ الى ٤٠١ على التوالي . ومن ناحية اخرى ، اذا كان مقدار الشك النسبي لنفس الاعداد هي ± ٠.١ (أو جزء في العشرة) ، فان القيم المقبولة الآن ستكون في مدى ١٨٠ الى ٢٢٠ و ٣٦٠ الى ٤٤٠ . لذلك ، يتضح ضرورة توضيح طريقة التعبير عن مقدار الشك بعناية .

معدل الانحراف Average deviation هو معدل الانحرافات عن المتوسط المحسوب بصرف النظر عن الإشارة .

$$\bar{d} = \frac{\sum |M_n - m|}{n} \quad (٢-٤)$$

حيث $|m - M|$ هي القيمة المطلقة لانحراف القيمة م عن المتوسط .

كمثال ، لنفترض ان جساما ما قد وزن خمس مرات وتم الحصول على النتائج التالية :

الوزن (جم)	الانحراف (م - م)
٠.١٠١٠	٠.٠٠٠٦
٠.١٠٢٠	٠.٠٠٠٤
٠.١٠٠٥	٠.٠٠١١
٠.١٠٣٠	٠.٠٠١٤
٠.١٠١٥	٠.٠٠٠١
$\Sigma م = ٥٠.٨٠$	$\Sigma م - م = ٠.٠٠٣٦$
$م = ١٠.١٦$	منح = ٠.٠٠٠٧

لاحظ انه عند كتابة قيمة منح وضع الرقم ٢ تحت الخط وذلك للدلالة على ان ٢ ليس رقما معنويا .

الانحراف المعياري * (عنح) Standard deviation

يمكن الحصول عليه من الانحرافات عن المتوسط باستخدام المعادلة :

$$(٣-٤) \quad \frac{1}{2} \left[\frac{\Sigma (م - م)^2}{ن - ١} \right] = \text{عنح}$$

$$S = \left[\frac{1}{ن - ١} \Sigma (M_n - m)^2 \right]^{1/2}$$

ويفضل الانحراف المعياري عن معدل الانحراف لانه يمكن تفسيره احصائيا .

ويتضح حساب الانحراف المعياري بالنظر الى مجموعة الاعداد السابقة .

الوزن (جم)	الانحراف	(ن - م)
٠.١٠١٠	٠.٠٠٠٦	٣٦ × ١٠ - ٧
٠.١٠٢٠	٠.٠٠٠٤	١٦ × ١٠ - ٧
٠.١٠٠٥	٠.٠٠١١	١٢١ × ١٠ - ٧
٠.١٠٣٠	٠.٠٠١٤	١٩٦ × ١٠ - ٧
٠.١٠١٥	٠.٠٠٠١	١ × ١٠ - ٧
	$\Sigma م - م = ٠.٠٠٣٤$	٣٧٠ × ١٠ - ٧

* الانحراف المعياري ، س ، هو شكل احصائي اكثر دقة ويعطي بالمعادلة :

$$س = \left[\frac{1}{ن} \Sigma (م - م)^2 \right]^{1/2}$$

$$س = \left[\frac{1}{ن} \Sigma (M_n - m)^2 \right]^{1/2}$$

وتعني هذه المعادلة ضمنا انه قد تم اجراء عدد كبير من القياسات . اما من الناحية العملية فعدد القياسات الذي

يجري أقل بكثير من هذا ، ولذلك يعبر عن الانحراف المعياري كما عبر عنه (عنح) .

$$\text{منح} = 0.0006$$

$$\text{منح} = \left(\frac{370 \times 10^{-6}}{4} \right) \frac{1}{2} = 0.0009$$

Elimination Of Data

حذف النتائج

يفترض في العادة انه كلما ازداد عدد القياسات على عينة معينة تزداد الثقة بان متوسط هذه الاعداد هو الاجابة الحقيقية . لذلك ، من المستحسن اجراء اكبر عدد ممكن من القياسات . الا انه هناك حد عملي تفرضه طريقة القياس نفسها ، أو كمية العينة المتوفرة . ويبقى السؤال هو أي القياسات يجب ان تقبل ؟ وايها يجب ان ترفض ؟ لهذا الغرض ، توجد عدة اختبارات يمكن استعمالها . ويعتمد الاختبار أو الاختبارات المختارة على درجة صحة القياس المتوقعة في القياسات .

معدل الانحراف :

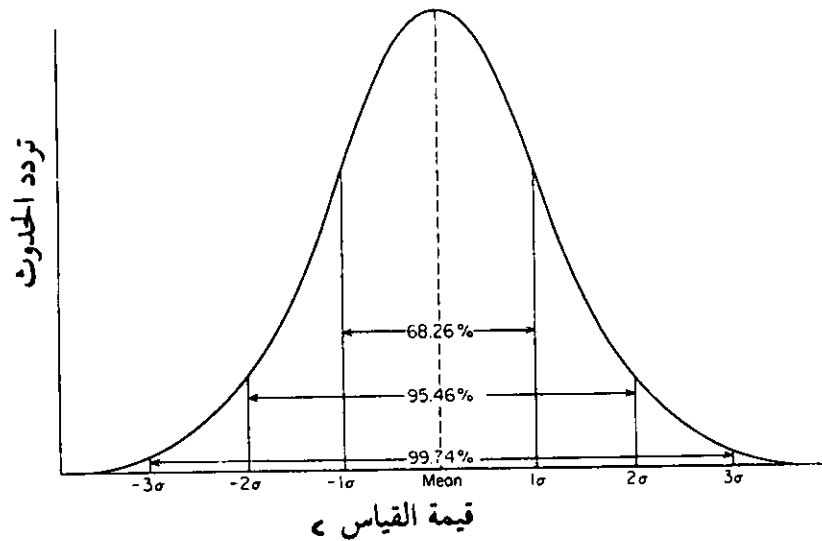
بعد الحصول على معدل الانحراف لمجموعة من القياسات ، يمكن اختبار النتائج كما يلي . فاذا كان القياس ينحرف عن المتوسط بمقدار اربعة اضعاف معدل الانحراف فمن الممكن استبعاد هذا القياس من المتوسط الاصيل . ويستعمل هذا الاختبار فقط اذا زاد عدد القياسات عن ثلاثة .

الانحراف المعياري :

اذا اجريت عدة قياسات على عينة واحدة فان النتائج ستقترب من منحنى التوزيع العادي (انظر الشكل ٤ - ١) ، حيث العلاقة بين تردد حدوث القياس وقيمة القياس قد رسمت . ويبين المنحنى انه بأخذ قياس آخر يكون هناك فرصة بنسبة ٦٨٪ ان يقع هذا القياس بين ± 1 ، انحراف معياري من المتوسط . اما اذا اخذنا ± 2 ، انحراف معياري من المتوسط فان الفرصة تزداد الى ٩٥٪ ، بينما ± 3 ، انحراف معياري تعني فرصة ٩٩٪ لان تقع الاجابة في هذا المدى . وعادة ، عند استعمال الانحراف المعياري كمعيار لرفض قياس تستخدم القيمة

* اقرأ الملاحظة المدونة في ذيل صفحة ٦٥

٣ ، فإذا وقعت قيمة قياس معين خارج هذا المدى ، يمكن رفضها .
 ويعتمد استخدام قيم (٤ منح) أو (٣ منح) للرفض على العدد الكلي المتوافر لقياسات كمية ما . فإذا توافرت نتائج كافية ، يمكن بيان أن كلا اختباري الرفض متساويان .



الشكل (٤ - ١) توزيع احصائي مثالي

اختبار Q :

يمكن اجراء اختبار Q لرفض قياس ما اذا كان عدد القياسات لكمية معينة يساوي ٣ الى ١٠ . وقد يجري اختبار Q عند اي مستوى ثقة ، الا انه ، في الظروف العادية ، يستعمل مستوى ثقة ٩٠٪ . وهذا يعني انه اذا بين الاختبار ان قياسا ما يجب ان يرفض فقد يهدف بنسبة ٩٠٪ ثقة . ولكي يطبق هذا الاختبار ترتب قيم القياسات بترتيب تصاعدي مما يؤدي الى وضع اكثر القيم حيودا عند قمة أو أسفل الجدول .

ويحسب المدى (أ١ - أ٢) ونواتج القسمة Q ، للقيم الاعلى والاسفل :

$$(٤- ٤) \quad \frac{أ١ - أ٢}{أ١ - أ٢} = Q_1$$

$$Q_1 = \frac{M_2 - M_1}{M_n - M_1}$$

$$Q_n = \frac{A_n - A_{n-1}}{A_n - A_1} \quad (٥-٤)$$

$$Q_n = \frac{M_n - M_{n-1}}{M_n - M_1}$$

ولأن القيمتين المحتملتين حذفهما إما A_1 أو A_n ، فإن اختبار Q يطبق عليهما . ويتم الحصول على نواتج القسمة Q_1 و Q_2 بقسمة الفارق بين A_1 و A_n والقيم المجاورة لها على المدى . ثم تقارن هذه القيم بجدول Q (الجدول ٤ - ١) . فإذا كانت Q_1 أو Q_2 أكبر من القيمة المعطاة في الجدول يمكن رفض القياس عند حدود ثقة معينة . فمثلا ، إذا كانت قيمة $Q_1 = ٠.٦٠$ وعدد القياسات $n = ٧$ ، يمكن حذف القيمة في حدود ٩٠٪ ثقة .

الجدول ٤-١ : قيم Q لرفض الاعداد بمستوى ٩٠٪ ثقة :

عدد الملاحظات	$Q_{90\%}$
٣	٠.٩٤
٤	٠.٧٦
٥	٠.٦٤
٦	٠.٥٦
٧	٠.٥١
٨	٠.٤٧
٩	٠.٤٤
١٠	٠.٤١

The t Distribution

توزيع ت :

إذا أُجري عدد كاف من القياسات لكمية ما فسيتم الحصول على توزيع مماثل لذلك المبين في الشكل (٤-١) . إلا أنه ، ولسوء الحظ ، ليس من الممكن إجراء عدد كبير من القياسات في معظم التعينات . فتكون النتيجة ان المتوسط المحسوب قد يختلف عن متوسط التوزيع . توزيع (ت) يتنبأ بالحدود التي ضمنها يجب ان يتفق المتوسط المحسوب مع متوسط التوزيع .

ولكي نعين حدود الثقة يُعين الانحراف المعياري للقياسات ونحصل على قيمة (ت) لمستوى احتمال مُعين من الجدول (٤-٢) . وعندئذ نحسب الحدود لمستوى ثقة مُعين من العلاقة :

$$\frac{\text{ت.ع.نح}}{\sqrt{n}} \pm \text{المتوسط} \quad (٦-٤)$$

$$\text{average} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

الجدول ٢-٤ : قيم ت لمستويات احتمال مختلفة

عدد القياسات	مستوى الثقة			
	%٩٩	%٩٥	%٩٠	%٨٠
٣	٩٩٢	٤٣٠	٢٩٢	١٨٩
٤	٥٨٤	٣١٨	٢٣٥	١٦٤
٥	٤٦٠	٢٧٨	٢١٣	١٥٣
٦	٤٠٣	٢٥٧	٢٥٢	١٤٨
٧	٣٧١	٢٤٥	١٩٤	١٤٤
٨	٣٥٠	٢٣٦	١٩٠	١٤٢
٩	٣٣٦	٢٣١	١٨٦	١٤٠
١٠	٣٢٥	٢٢٦	١٨٣	١٣٨

حيث يمكن الحصول على ت من جداول ت ، منح الانحراف المعياري ، ن هي عدد القياسات على عينة معينة .
وكمثال ، لنفترض اجراء ستة قياسات على عينة معينة فكان المتوسط ٩٤٦٪ بانحراف معياري قدره ١٧٪ .
وهذا يعني ان هناك ثقة بنسبة ٩٠٪ وأنه اذا اجرى عدد كبير من القياسات فان المتوسط سيكون ضمن حدود ٩٤٦٪ ± ١٤٪ .

المثال ٢-٤ . اجريت مجموعة من القياسات لتعيين الحديد فكانت النتائج التالية لنفس العينة . قدر احصائيا اي النتائج التالية لنفس العينة ، قدر احصائيا اي النتائج يجب حذفها .

(أ) حساب معدل الانحراف والانحراف المعياري

Fe %	(م-م)	م-م ٢
١٤٢٨	٠٣٠	٠٠٩٠
١٤٢٠	٠٢٢	٠٠٤٨
١٣٩٩	٠٠١	٠٠٠١
١٣١٨	٠٨٠	٠٦٤
١٣٩٢	٠٠٦	٠٠٣٦
١٤٣٠	٠٣٢	٠١٠٢
المتوسط = ١٣٩٨	منح = ٠٢٨٥	منح = ٠٤٢٠

فاذا لم تحذف اية اعداد ، تكون الاجابة هي :

$$\text{Fe \%} = 1398 \pm \text{معدل انحراف } 0.285$$

$$\text{Fe \%} = 1398 \pm \text{انحراف معياري } 0.420$$

(ب) تطبيق معدل الانحراف والانحراف المعياري . عمليا ، ليس من الضروري تطبيق كليهما لانه اذا توافرت قياسات كافية لكمية ما فان كلا التطبيقين سيؤديان الى نفس النتيجة ، وستجرى كل من العمليتين الحسابيتين لتصوير الطريقة .

Average Deviation

(١) معدل الانحراف

معدل الانحراف ± 0.285 قد تم حسابه بالنظر الى جميع النتائج . فاذا اهملت اقل نتيجة (١٣١٨٪) فالمتوسط الجديد ومعدل الانحراف الجديد هما :

$$\text{المتوسط} = 1414 \%$$

$$\text{(منح) معدل الانحراف} = 0.146$$

$$0.60 = 0.15 \times 4 = \text{منح} \times 4$$

والحد اللازم للقبول الان يصبح

$$\text{Fe \%} = 1414 \pm 0.60 \%$$

ومن الواضح ان القيمة ١٣١٨٪ الان ليست ضمن هذه الحدود ويمكن اهمالها . تعاد هذه العملية على ثاني اقل قيمة ، ١٣٩٢٪ ، وبحسب معدل الانحراف الجديد . اذا فعلت ذلك ، فستجد ان هذه النتيجة تقع ضمن الحدود المقبولة ، ولذلك يحتفظ بها .

Standard deviation

(٢) الانحراف المعياري

تم حساب الانحراف المعياري (± 0.420) بالنظر لجميع النتائج . فاذا حذفت اقل قيمة ، ١٣١٨٪ يصبح المتوسط الجديد والانحراف المعياري هما :

$$\text{المتوسط} = 14.14\%$$

$$\text{عنح (الانحراف المعياري)} = 0.17\%$$

$$\text{و } 3 \times \text{عنح} = 0.51 = 0.17 \times 3$$

فيصبح الحد المقبول الان

$$\% \text{ Fe} = 14.14 \pm 0.51\%$$

ومن الواضح ان القيمة 13.18% لا تقع ضمن هذه الحدود ويمكن اهمالها . تعاد هذه العملية مع ثاني اقل قيمة ، 13.92% ، وتحسب قيمة الانحراف المعياري الجديد . اذا فعلت ذلك فستجد ان النتيجة تقع ضمن الحدود المقبولة ، ولذلك يحتفظ بها .

(ج) اختبار Q

$$13.18\%$$

$$13.92\%$$

$$13.99\%$$

$$14.20\%$$

$$14.30\%$$

$$\text{المدى } A_1 - A_2 = (13.18 - 14.30) = 1.12$$

ومن المعادلتين (4-4) و (5-4)

$$Q_1 = \frac{13.18 - 13.92}{1.12} = \frac{A_1 - A_2}{A_1 - A_2} = 0.66$$

$$Q_2 = \frac{14.28 - 14.30}{1.12} = \frac{A_2 - A_3}{A_1 - A_2} = 0.18$$

ففي حدود 90% ثقة $Q_{0.90} = 0.56$ (الجدول 4 - 1) . لذلك ، فالقيمة الاولى لا تقع ضمن هذا الحد فيمكن حذفها . باعادة الحساب يتبين ان جميع الاعداد الباقية مقبولة لذلك فالمتوسط هو :

$$\% \text{ Fe} = 14.14\%$$

(د) توزيع ت

باستخدام المعادلة (4-6) ومستوى احتمال 95% (انظر الجدول 4-2) ، يكون حد الثقة هو :

$$\frac{\text{ت} \times \text{عنح}}{\sqrt{n}} \pm \text{المتوسط}$$

$$\frac{0.172 \times 2.057}{\sqrt{6}} \pm 13.98$$

$$13.98 \pm 0.42 = \text{Fe}\%$$

القيمة 13.18٪ خارج هذا المجال لذلك يجب حذفها . يصور المثال (٤-٢) الاساليب الاحصائية لحذف النتائج . اما كيفية تقرير النتيجة النهائية فستعتمد على الاختبار الاحصائي المستخدم . وفي اغلب الاحيان اما ان يستخدم اختبار معدل الانحراف (٤ منح) او اختبار الانحراف المعياري (٣ عنح) . وبالتالي ، في المثال (٤-٢) تسجل النتيجة 14.14 Fe% بمعدل انحراف $0.60 \pm$ أو 14.14 Fe% بانحراف معياري قدره $0.51 \pm$.

في بداية المختبر التحليلي يواجه الطالب بوجوب إتخاذ قرارات بعدد قليل من القياسات على عينة واحدة مثلا . فلحذف نتيجة ، تكون الخطوة الاولى هي النظر في امكانية وجود اخطاء رتيبية او غير مشروعة . ومن الواضح ان الاعداد المحتوية على النوع الثاني من الأخطاء يجب ان تحذف . اما الاعداد الباقية (٣ او اكثر) فيمكن تقييمها باختبارات معدل الانحراف المعياري او اختبار Q . الا انه من المهم ان ندرك ان تطبيق الاختبارات الاحصائية المبنية على عدد كبير من النتائج على اعداد صغيرة من النتائج يُفضل الحصول على مقدار «عدم التأكد» بتقييم الأخطاء في الطريقة المستخدمة للوصول لهذا القياس . ويسمى هذا الاسلوب بامتداد الأخطاء .

Propagation Of Errors

امتداد الأخطاء

طريقة امتداد الأخطاء يتم فيها دمج قيم «عدم التأكد» التقديرية لكميات مقاسة (متغيرات مستقلة) لتعطي قيمة «عدم التأكد» لكمية محسوبة منها (متغير تابع) . ويمكن ان يقارن هذا التقدير «لعدم التأكد» بمعدل الانحراف لايجاد ما اذا كانت جميع المصادر التي تساهم بشكل ملموس في قيمة «عدم التأكد» الكلية معروفة ام لا .

اذا اجريت تجربة واحدة او عدد قليل من التجارب فإن مقدار الشك او «عدم التأكد» التقديري من امتداد الأخطاء يمكن ان يستعمل كبديل لمعدل الانحراف . فاولا ، يقدر الشك في كل قيمة مقاسة ، فمثلا في كل وزن ، وحجم ، وطول . . . الخ . والجدول ٤-٣ يدون نماذج لمقدار الشك في القياسات التي تواجه في المختبر التحليلي المبتدىء . وثانيا ، تدمج هذه القيم للشك تبعا لقاعدتين :

١ . اذا جمعت القيم المقاسة أو طرحت للحصول على النتيجة تجمع قيم الشك المطلقة للحصول على كميات الشك المطلقة في تلك النتيجة . فاذا كانت القيم المقاسة هي أ و ب وقيم الشك فيها هي $\pm \Delta$ أو $\pm \Delta$ ، عندئذ

$$\Delta_{\text{ج}} = \Delta_{\text{أ}} + \Delta_{\text{ب}} \pm$$

$$\Delta_{\text{ج}} = \Delta_{\text{أ}} - \Delta_{\text{ب}} \pm$$

المثال ٣-٤. عند قياس حجم باستخدام السحاحة ، يكون الحجم المأخوذ هو الفارق بين القيمة الابتدائية والقيمة النهائية في السحاحة .

$$C = C_{\text{نهائي}} - C_{\text{ابتدائي}}$$

وسيكون للحجم النهائي (C نهائي) ، والحجم الابتدائي (C ابتدائي) قيم شك تساوي ± 0.2 مل لأن السحاحة

مركمة فقط الى اقرب ٠.١ مل ومن الضروري تقدير اقرب ٠.١ مل . وبذلك :

$$\Delta C = \pm (\Delta C_{\text{نهائي}} + \Delta C_{\text{ابتدائي}})$$

$$\Delta C = \pm (0.2 + 0.2) = \pm 0.4 \text{ مل}$$

الجدول ٣-٤. نماذج لقيم اخطاء في بعض الادوات المخبرية الشائعة

وزن	١٠×٢ جم
ماصات	١ مل
	٢ مل
	٥ مل
	١٠ مل
	٢٥ مل
	٥٠ مل
دورق ذات سعة حجمية محددة	١٠ مل
	٢٥ مل
	٥٠ مل
	١٠٠ مل
	٢٠٠ مل
	٥٠٠ مل
	١٠٠٠ مل
قراءة السحاحة	٠.٠٥ مل
ورقة مخططة	١/٢ قسم

٢ . اذا ضربت أو قُسمت الكميات المقاسة للحصول على النتيجة النهائية ، تضاف ارقام الشك النسبية للحصول على قيم الشك النسبية او الجزئية في النتيجة النهائية . وبذلك

$$\text{اذا كانت } \frac{أ}{ب} = ج \text{ او } أ \times ب = ج$$

$$\text{فان } \frac{\Delta ج}{ج} \pm = \frac{\Delta أ}{أ} \pm + \frac{\Delta ب}{ب} \pm$$

وعندئذ يمكن الحصول على قيمة الشك المطلقة في ج بضرب قيمة الشك النسبية في قيمة ج ،
 $\Delta ج \pm = ج \times \frac{\Delta ج}{ج} \pm$

المثال ٤-٤ . عند معايرة ١٠.٠٠ ± ٠.٤ رمل من ٠.١٨١ ± ٠.٠٠٠٢ ص HCl لز ٢٣.٠٢ ± ٠.٤ رمل من NaOH للتعاادل . احسب صيغة NaOH ومقدار الشك هذه القيمة . وقد قيست جميع الحجم بالسحاحة . (عُينت قيم الشك في الحجم في المثال ٣-٤ بينما أعطيت قيمة الشك في قيمة ص HCl بواسطة الشخص الذي أجرى عملية التقييس) .

$$\frac{\text{مل HCl} \times \text{ص HCl}}{\text{مل NaOH}} = \text{ص NaOH}$$

$$\text{ص NaOH} = \frac{١٠.٠٠ \text{ مل} \times ٠.١٨١ \text{ ص}}{٢٣.٠٢ \text{ مل}} = ٠.٤٤٢٢ \text{ ص}$$

والشك أو قيمة الشك المقدرة الكلية في ص HCl هي :

$$\pm \frac{\Delta \text{ص NaOH}}{\text{ص NaOH}} = \frac{\Delta \text{مل NaOH}}{\text{مل NaOH}} + \frac{\Delta \text{ص HCl}}{\text{ص HCl}} + \frac{\Delta \text{مل HCl}}{\text{مل HCl}}$$

$$\pm = \frac{\Delta \text{ص NaOH}}{\text{ص NaOH}} = \frac{٠.٤}{٢٣.٠٢} + \frac{٠.٠٠٠٢}{٠.١٨١} + \frac{٠.٤}{١٠.٠٠} = ٠.٠٧٧ \pm$$

وتكون قيمة الشك المطلقة في ص NaOH هي :

$$\Delta \text{ ص } \text{NaOH} = \text{ ص } \text{NaOH} \times \frac{\Delta \text{ ص } \text{NaOH}}{\text{ ص } \text{H}_2\text{O}} = \pm 0.0077 \times 0.4422 \times \text{ ص } = \pm 0.0034 \text{ ص}$$

وبذلك ، تكون صيغة NaOH بأربعة ارقام معنوية هي :

$$\text{ ص } \text{NaOH} = 0.4422 \pm 0.003 \text{ ص}$$

يجب ملاحظة ان قيمة الشك في ص HCl قد شملت في امتداد الاخطاء ، وبذلك تكون ± 0.003 هي قيمة الشك الكلية المقدرة في ص H_2O .

لنفترض معايرة عينات متتابعة من NaOH والحصول على متوسط ومعدل انحراف للنتائج . فيكون معدل الانحراف هذا مقياسا للخطأ العشوائي (العرضي) في القياس وقيمة ص HCl المماثلة قد استعملت كل مرة في حساب ص NaOH . وبذلك ، لن تدخل الشك في قيمة ص NaOH في هذا الخطأ العشوائي .

لتقدير الخطأ العرضي بامتداد الاخطاء المقدرة يجب الا تشمل قيمة الشك في ص HCl للأسباب المذكورة سابقا . لذلك ، يكون الخطأ الجزئي العرضي المقدّر او قيمة الشك في ص NaOH هو :

$$\pm \frac{\Delta \text{ ص } \text{NaOH}}{\text{ ص } \text{NaOH}} = \frac{\Delta \text{ ص } \text{HCl}}{\text{ ص } \text{HCl}} = \frac{\Delta \text{ ص } \text{NaOH}}{\text{ ص } \text{NaOH}} = \frac{0.4 \text{ مل}}{23.02 \text{ مل}} + \frac{0.4 \text{ مل}}{10.00 \text{ مل}} = \pm 0.057 \text{ ص}$$

قيمة الشك المطلقة العرضية هي :

$$\Delta \text{ ص } \text{NaOH} = \text{ ص } \text{NaOH} \times \frac{\Delta \text{ ص}}{\text{ ص}} = \pm 0.0025 \text{ ص}$$

وهذه القيمة اقل بقليل من قيمة الشك الكلية المقدرة او ± 0.0034 (في هذه الحالة ، طبعا ، يجب تقريب كلا القيمتين الى ± 0.003 ، مما يبين أن قيمة الشك في قيمة ص NaOH المحسوبة تتحكم فيها الشك في الهجوم وليس الشك في ص HCl) .

لنفترض اجراء العديد من المعايرات لهذا المحلول لهيدروكسيد الصوديوم والحصول على المتوسط التالي للصيغة ومعدل الانحراف 0.442 ± 0.002 ص . ويكون معدل الانحراف وقيمة الشك المقدرة تقريبا بنفس المقدار . عندئذ ، نستنتج ان قيمة الشك في الهجوم المستعملة في امتداد الاخطاء هي تقديرات معقولة وانه لا توجد مصادر اخرى

ذات قيمة للخطأ . أما لو فرضنا ان معدل الانحراف كانت قيمته ± 0.008 ر. فمعنى ذلك انه إما ان يوجد مصدر اضافي للخطأ يجب البحث عنه أو أن الاخطاء التي قُدِّرت في الحجم كانت معتدلة جدا .

Questions

اسئلة :

- ١ . ناقش الحاجة للتقييم الاحصائي للنتائج التجريبية .
- ٢ . ما الفرق بين صحة القياس والدقة ؟
- ٣ . انتقد العبارة «دقة جيدة تعني صحة قياس جيدة»
- ٤ . متى يمكن استعمال الصفر كرقم معنوي ؟
- ٥ . صف انواع الاخطاء التي تقابل عادة عند وزن عينة ، وعند اجراء طريقة تجريبية ؟
- ٦ . اشرح لماذا تكون المعايير هي غالبا العوامل المحددة في تثبيت الشك ؟
- ٧ . ما هو الفرق بين المعدل (المتوسط) والوسيط ؟
- ٨ . ما هو الفرق بين معدل الانحراف والانحراف المعياري ؟

Problems

مسائل

١ . عبر عن نتائج العمليات الحسابية التالية بالعدد المضبوط للارقام المعنوية . افترض ان كل قيمة غير مؤكدة الى ± 1 في الرقم الاخير .

$$١^{\circ} . ٦٧٨ + ٤٤٦٧ =$$

$$ب . ٥٦٩ + ١٤٨٩ + ٢٢٦٧ - ١٤١ =$$

$$ج . ٤٥٠ \times ٥٦٧ \times ٢٣٤٥ =$$

$$د . ٧٧٩ \times ٠.٠٠٨٩١ + ٤٤٥٦ =$$

$$هـ . (٣٤٥٦ - ٤٤٤٦) / ٠.٧٧٦ =$$

$$و . ١٠ \times ١٧٨ - ١٠ \times ٢٤٤٤ =$$

$$ز . (٣٤٥٦ \times ١٠^{-٤}) (٢٤ \times ١٠^{-٦}) =$$

$$ح . ٤٥٦٢ \times ١٠^{-٧} / ٦٧ \times ١٠^{-٣} =$$

٢ . وزنت عينة ١٢ مرة باستخدام ميزان . وكانت النتائج كما يلي :

الوزن بالجرام

٣٦٠.٤٧

٣٦٠.٥٢

٣٦٠.٦٠

٣٦٠.٤٩

٣٦٠.٨١

٣٦٠.٦٣

٣٦٠.٤٨

٣٦٠.٥٣

٣٦٠.٩٨

٣٦٠.٢١

عين المعدل (المتوسط) ، والوسطي ، ومعدل الانحراف ، والانحراف المعياري . وباستخدام اختبارات الحذف ، بين اذا كان يجب حذف اي من النتائج .

٣ . قيست سماكة لوح بالنسبة للمسافة وكانت النتائج :

المسافة (سم)	السماكة (سم)
١	٢٣ر٥٢
٢	٢٤ر٦٧
٣	٢٢ر٤٧
٤	٢٣ر٧٤
٥	٢٢ر٦٧
٦	٢١ر٧٠
٧	٢٠ر٦٧
٨	١٩ر٣٤
٩	٢٧ر٢٣
١٠	٢٦ر٢٤
١١	٢٧ر٣٢
٢	٢٣ر٥٤

عين متوسط سماكة اللوح ، ومعدل الانحراف ، والانحراف المعياري .

٤° . اجريت عملية تحليل وزني ثلاثة مرات فوجد ان الرواسب تزن ٠٣٤١٧ جم ، و ٠٣٤٢٦ جم و ٠٣٣٤٢ جم . احسب المتوسط ومعدل الانحراف ، وعين ما اذا كان اي من هذه النتائج يجب حذفها .

٥ . هل يجب حذف اي من النتائج التالية لعملية معايرة اعيدت ثلاثة مرات ؟ % للتركيب ٢٢ر٦٤ ، % ٢٢ر٦٤ ، % ٢٣ر٠١ .

٦° . اعيدت عملية تعيين الجلوكوز في الدم ثلاث مرات فكانت النتائج كما يلي :

٦٧ر١ مجم / ١٠٠ مل ، ٧٢ر٥ مجم / ١٠٠ مل ، ٩٤ر٤ مجم / ١٠٠ مل جلوكوز . هل يجب حذف اي من هذه النتائج ؟

* الاجابات مدونة في نهاية الكتاب للمسائل المميزة بهذه العلامة .

٧° استعملت ماصة ٢٥ مل (انظر الجدول ٣-٤) لنقل محلول HCl الى كأس . فكان الحجم المطلوب لمعادلة الحامض هو ٤١٥١ ± ٠.٥ مل من NaOH . احسب صيغة NaOH ومقدار الشك في هذه القيمة .

٨ . استعملت ماصة ٥٠ مل لنقل محلول HCl الى دورق ذي سعة محدودة سعة ٢٥٠ مل (انظر الجدول ٣-٤) حيث خفف المحلول الى ٢٥٠ مل . نقل ٢٥ مل من محلول حامض HCl المخفف بواسطة ماصة الى كأس حيث استلزم اضافة ٢١١٢ ± ٠.٤ مل من محلول ٠.١٠٥٠ ± ٠.٠٠٠٢ ص NaOH لمعادلته . احسب صيغة HCl وقيمة الشك في هذه القيمة .

الفصل الخامس

العمليات التمهيدية في التحليل الكمي

Preliminary Operations in Quantitative Analysis

مقدمة

Introduction

ان العديد من العمليات المخبرية الاساسية شائع لجميع طرق التحليل الكمي . وتشمل هذه العمليات اخذ العينات ، والتجفيف ، والوزن ، والاذابة . ومن بين هذه العمليات عملية الاذابة التي لا تعتبر دائما ضرورية حيث انه يوجد العديد من العمليات الالية تجري فيها القياسات مباشرة على العينة .

وبالنسبة للمُحلل المُجرب فان هذه العمليات واضحة ، وغالبا ما تجري بشكل روتيني ، لدرجة ان التفكير فيها قليل . ومن جهة اخرى ، فان عدم الاهتمام هذا ، يعتبر من سوء الحظ ، لان التحضير الجيد للتجربة مهم بقدر القياس نفسه . وبعبارة اخرى ، فان القياس النهائي ليس افضل من التحضير للقياس .

اخذ العينات

Sampling

ان الهدف من الحصول على عينة مناسبة هو اخذ جزء يمثل جميع المكونات وكمياتها المحتواة في جُرم العينة (Bulk sample). فاذا كان جُرم العينة متجانسا فليس هناك مشكلة في الحصول على عينة ذات حجم مخبري سواء كانت صلبة او سائلة او غازية . اما حينها يكون جُرم العينة غير متجانس فيجب اخذ احتياطات خاصة للحصول على عينة تمثيلية . فمثلا ، يختلف محتوى الحديد في قضيب مصنوع من سبيكة حديدية بشكل واسع عبر طول القضيب ، وعلى سطحه ، وفي مركزه . فلو كان القضيب متجانسا لما كان من المهم أي جزء من القضيب اختير كعينة ، لان تكوينه في هذه الحالة متجانس في كل اجزائه . ولكن ، لسوء الحظ ترتكب اخطاء فاضحة في اخذ العينات ، فيضيع الكثير من الوقت والجهد في محاولة الحصول على نتائج جيدة بعينات خاطئة .

وقد يختصر جُرم العينة الى حجم مخبري باختيار عرضي ، او قد يختصر طبقا لخطة احصائية تعطى كل جسيم او جزء من المادة فرصة متساوية للظهور في العينة . وعموما ، فإن اخذ العينات بطريقة احصائية يتطلب ازالة اجزاء من كل قسم في العينة . وبالتالي تدمج هذه الاجزاء وتخلط وتؤخذ منها عينة ذات حجم مخبري . وتختلف تفاصيل هذه الوسيلة العامة حسب الحالة الفيزيائية للمادة التي تؤخذ منها العينة .

اما اخذ العينات بطريقة عرضية ففيه صعوبة لان التحيز الشخصي غالبا ما يؤثر . لذلك ، يلزم بعض الافكار المدروسة عن كيفية اجراء الاختيار العرضي قبل البدء الفعلي فيه . ويجب الا يعمل شيء للعينة قد يُغيّر من تركيبها . لذلك ، يجب سحق العينة وتمييزها وتخزينها ، بحذر شديد .

تستخدم وسائل مختلفة لاخذ عينات الغازات والمواد الصلبة والسوائل . والمخاليط غير المتجانسة مثل المستحلبات ، والبودرة ، والمعلقات ، والرذاذ ، جميعها تتطلب تعاملأ احصائيا . اما بالنسبة للعينات المتجانسة فوسائل اخذ العينات سهلة ومباشرة .

الغازات

توجد ثلاثة طرق اساسية لجمع الغازات هي : التمدد في وعاء مفرغ ، والتدفق Flushing ، والاحلال محل

سائل . وفي جميع هذه الحالات تكون اوعية الجمع ذات حجم معروف ، وكذلك درجة الحرارة والضغط داخل الوعاء معروفان . وتكون الاوعية ، عادة ، مصنوعة من الزجاج (ويمكن استعمال مادة خاملة اخرى) ، ويجب ان تكون مجهزة بمدخل ومنفذ يمكن فتحها واغلاقها بسهولة .

ويمكن ان يكون التلوث من عينات سابقة مشكلة حقيقية ويتم التخلص منها بامرار الغاز المراد تحليله عدة مرات في الوعاء الذي يُساعد تصميمه على عمل ذلك .

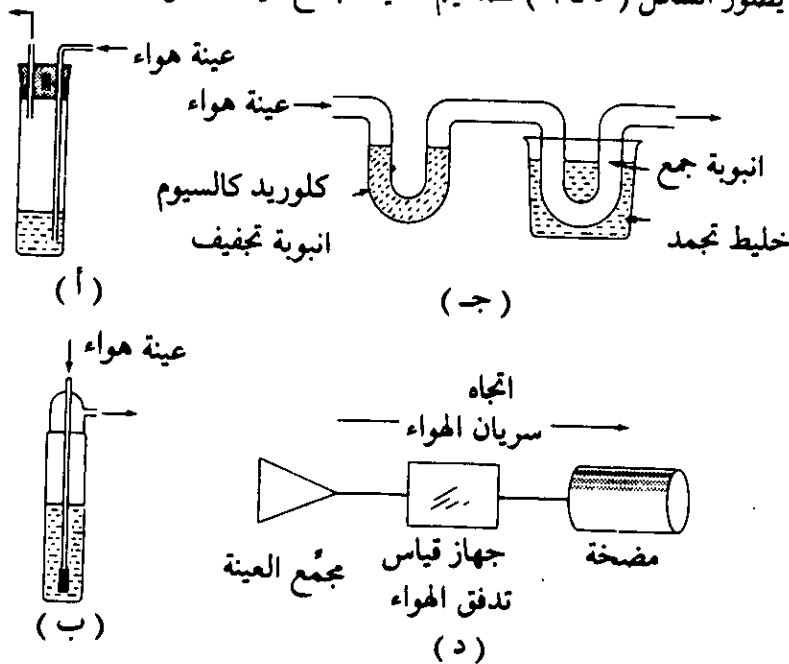
اخذ عينات من الهواء .

الهواء خليط معقد يحتوي على غازات بالاضافة الى جسيمات دقيقة . يعتمد تكوينه الحقيقي تماما على الموقع والبيئة التي اخذ منها . وحاليا ، وبسبب دراسات التلوث ، فإن الكثير من الجهد موجه نحو مراقبة نوعية الهواء .

عند جمع عينات من الهواء ، ويفرض ان تعيين الملوثات المذابة او المعلقة هو المطلوب ، ، يجب تحقق هدفين :
١ . يجب استعمال جهاز ذي دقة عالية لقياس التدفق وذلك لقياس حجم عينة الهواء . ويجب تعيين جهاز كما تُعبرأية اداة زجاجية للقياس الحجمي ، لان هذه الاجهزة تمثل قياسا بالحجم .

٢ . يجب استعمال « مُجمّع للعينة » Sample collector مثل مرشح او محلول ماصّ وذلك للايقاع بالملوثات الموجودة في الهواء . ويجب تعيين الكفاءة الحقيقية للمُجمّع باستخدام معايير لان القليل من المُجمّعات من هذا النوع يعمل بكفاءة جمع ١٠٠٪ .

يعتبر اخذ العينات من الجو اكثر صعوبة بكثير فالعوامل الجوية مثل الرياح ، ودرجة الحرارة ، والمطر ، كلها متغيرات تصعب السيطرة عليها او التحكم فيها . ويعتمد نوع الطريقة المختارة لأخذ العينة على الخواص الفيزيائية والكيميائية للمواد الموجودة في الجو المراد تعيينها . وعموماً ، تمر العينة الجوية خلال سلسلة من المُرشّحات الدقيقة او خلال محلول مصيدة Trapping solution . ففي الحالة الاولى تتحكم مسامية جهاز الترشيح بعملية الترشيح ، وهذه طريقة جيدة لعزل الجسيمات الدقيقة . اما في الحالة الثانية ، ففي اثناء مرور العينة الجوية خلال عمود لمحلول يحدث تفاعل كيميائي بتصعيد المكونات المطلوبة . يصور الشكل (٥ - ١) تصاميم عديدة لجمع عينات الهواء .



الشكل (٥ - ١) . جمع عينات هواء
(أ) بمحلول مصيدة باستعمال ماص
مسامي (ب) و (ج) باستعمال
مصيدة باردة و (د) بترتيب عام
لماص ، وجهاز لقياس التدفق
ومضخة .

السوائل .

تؤخذ عينات السوائل النقية او المتجانسة بطريقة مباشرة ، وفي العادة يمكن استخدام أي جهاز لا يخرب نقاوة او تجانس العينة . الا انه من الجيد التعامل احصائيا حتى مع السوائل النقية .

اما مخاليط السوائل غير المتجانسة فهي تمثل مشكلة اكثر صعوبة وتعتمد الوسيلة المستخدمة على ما اذا كان الخليط معلقا ، او مستحلبا ، او خليطا لمظاهر سائلة غير ممتزجة ، او سائلا يحتوي على بقايا صلبة . كما ان تعقيدات اخرى تنشأ اذا كان الخليط السائل غير ثابت (مستحلب مثلا) ، او يحتوي على مكونات متطايرة ، أو يحتوي على غازات ذائبة .

وعموما ، تسحب السوائل بطريقة عشوائية من أعماق مختلفة ومن جميع المواقع في العينة السائل . وهذه العينات يمكن تحليلها منفصلة او مجمعة لتعطي عينة مركبة ممثلة احصائيا للعينة الاصلية .

المواد الصلبة .

اذا كانت المادة الصلبة متجانسة يمكن اختيار أي جزء منها واعتباره ممثلا لجرم العينة . اما بالنسبة للمادة الصلبة غير المتجانسة فيجب وضع خطة واعية تسمح احصائيا بالاختيار مع جميع الأجزاء من جرم المادة الصلبة . ويمكن اخذ العينة يدويا او ميكانيكيا بواسطة ماكينة اخذ العينات . وتفيد الطريقة الميكانيكية عندما يكون جرم العينة كتلة ضخمة .

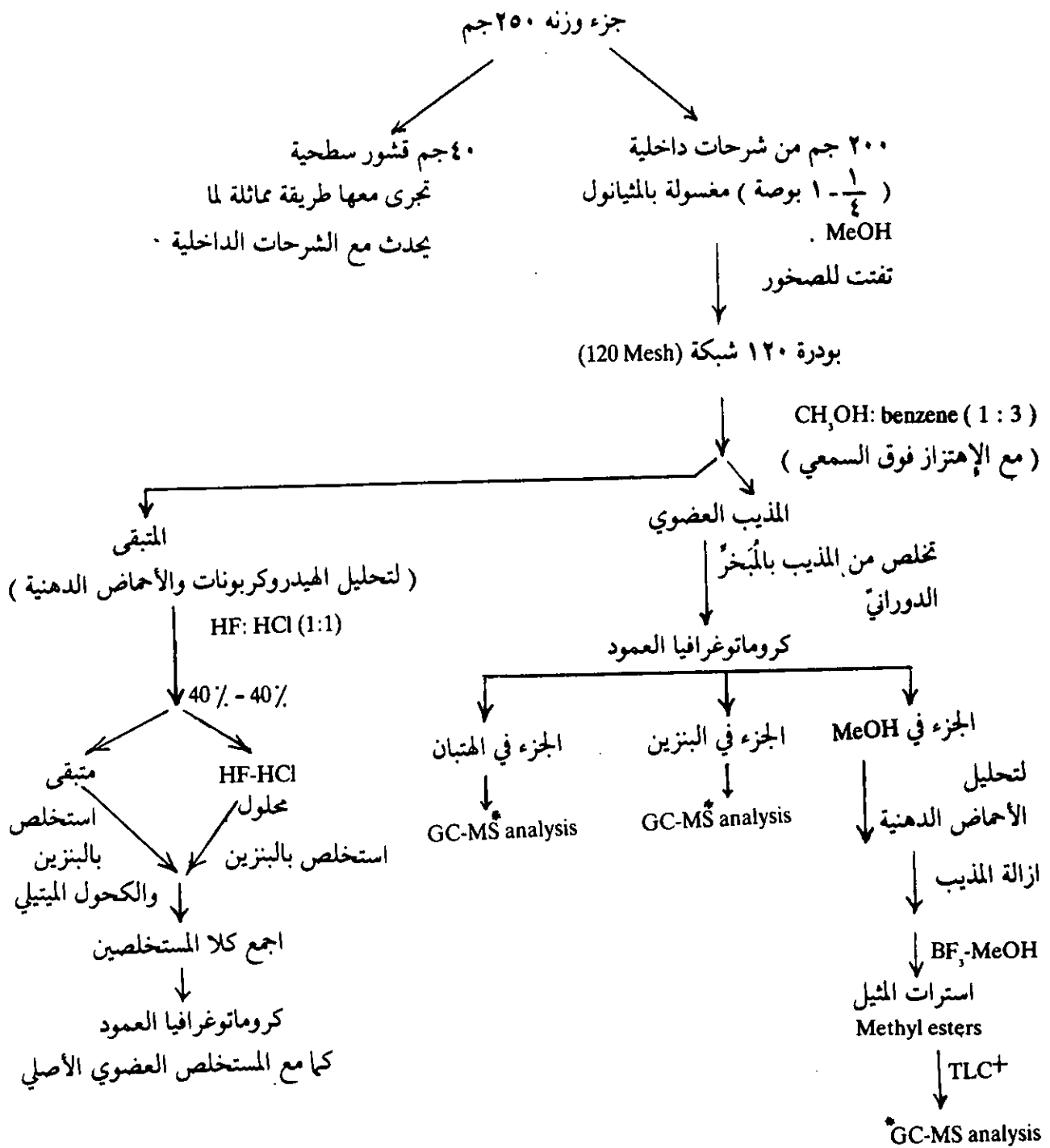
ليس من الممكن دائما اختيار عينة تكون احصائيا ممثلة لجرم العينة . فاذا نظرنا الى المهمة الصعبة لتعيين تركيب قشرة القمر يتضح ان الاختيار الاحصائي لعينة تمثل سطح القمر ليس ممكنا . ومن الكمية المحدودة من صخور القمر وترابه قد كانت عملية اخذ العينات مبنية جزئيا على الحجم وجزئيا على الحالة الفيزيائية .

كذلك فان لحجم الجسيمات تأثيراً عند أخذ العينات لمادة صلبة ، لانه قد يختلف تركيب الجسيمات ذات الحجم المختلفة . وعموما ، يتطلب تحويل عينة ضخمة الى عينة مناسبة للتحليل ؛ اولا ، اختصار العينة الى حجم جسيمات موحدة ، وثانيا ، اختصار كتلة العينة . ويتم الحصول على حجم موحد بوضع العينة اما في كسارات Crushers ، او طواحين Mills ، او ساحقات Pulverizers ، او هاونات Mortars . ويمكن استعمال المناخل ايضا . ومهما كانت الطريقة ، فانه من الضروري التأكد من ان هذه العمليات لا تؤدي إلى ادخال أي تلوث في العينة .

إن الجزء الهام جداً في تحليل صخور القمر ، أو أية مادة ، بعيداً عن الارض ، هو إثبات وجود ، أو عدم وجود ، مادة عضوية فيها . وقد بين تقرير حديث عن تحليل حجر نيزكي الحاجة الى التعامل بحذر مع العينات ، لمنع التلوث العضوي على الارض . وهذا موضح في المثال التالي .

يبين الشكل ٥ - ٢ كشفاً بالعمليات المتتابعة التي تصف طريقة اخذ عينة استخدمت على حجر نيزكي (تاريخ السقوط ٨ فبراير سنة ١٩٦٩ ، وتاريخ جمع العينة ١٥ فبراير سنة ١٩٦٩ ، وتواريخ التحليل هو ١ مارس و ١٠ مارس سنة ١٩٦٩) . كانت العينة ذات شكل بيضوي وبلغ وزنها ٢٥ كغم .

اخذ جزء وزن ٢٥٠ جم ، واخذت اجزاء من سطحه ، ومن داخله للتحليل . وقد مثلت الاجزاء السطحية عمقا بحوالي ٢٥ ر . بوصة وتضمنت كل قشرة الانصهار وكسرا سطحيا حديثا .



* GC-MS تعي كروماتوغرافيا الغاز مع طيف الكتلة .

⁺ TLC كروماتوغرافيا الطبقة الدقيقة .

الشكل (٥ - ٢) وصف تنابعي لتحليل عينة حجر نيزكي . نقلا عن

(J. Han, B.R. Simoneit, A.L. Burlingame, and M. Calvin, Nature 222, 364 (1969)).

وقد اجريت كل العملية والعمليات التالية في حجرة نظيفة يمر خلالها باستمرار تيار من الهواء المرشح النظيف . ويصف كشف العمليات المتتابعة بعضا من تفاصيل الطريقة ، اما النتائج الحقيقية فيمكن ايجادها في المرجع . وقد استنتج من هذه النتائج ان المادة العضوية الموجودة في طبقة السطح لهذا الحجر النيزكي هي من اصل بيولوجي ، ولا يمكن ان تكون سوى تلوث ارضي حدث اثناء الفترة القصيرة من الوقت قبل الجمع (٨ - ١٥ فبراير) . ولما كانت العينة ملوثة فإنه من المشكوك فيه استنتاج أية استنتاجات بالنسبة لكون المادة العضوية موجودة اصلا في العينة .

تعطى طرق اخذ العينات بطريقة صحيحة فقط معلومات مفيدة . وبصرف النظر عن مدى دقة أو اتقان العمليات الكيميائية او القياسات ، فان النتائج المجموعة لن تكون افضل من نوع العينة المأخوذة .

وقد تتضمن عملية اخذ العينات الصلبة كتلا كبيرة ، مثل حمولة عربة قطار من الفحم ، او كميات ضخمة من اصناف صغيرة مثل حبوب صيدلانية . ففي عمليات ضبط الجودة في صناعة الحبوب الصيدلانية ، ينتقى بشكل عشوائي ، عدد كبير من الحبوب ، حيث توزن ثم تسحق لتصبح بودرة ، ثم تؤخذ كمية موزونة من البودرة للتحليل ، وتعطى النتائج على اساس نتيجة كل حبة .

العينات الطبية .

العينات الطبية غالبا هي دَم ، او مصل ، او بلازما ، او سائل نخشوكي Cerebrospinal fluid ، او عصارة معدية Gastric juice ، او ماء استسقاوي Ascitic fluid في التجويف البطني Abdominal cavity ، او عصارة غشاء الرئة في تجويف الصدر Pleural fluid in the chest cavity ، او السائل المزلق في المفاصل Synovial fluid in joints ، او جروح التصريف Draining wounds ، او بول ، او انسجة . وتمثل كل من هذه العينات مشكلاتها الخاصة ، فيما يتعلق بجمع العينات والتعامل معها . لكن التعامل مع التفاصيل لا يقع ضمن مجال هذا الكتاب .

يواجه الكيميائي التحليلي ، أو المحلل في التحليل الطبي ، موقفاً لا يواجهه عادةً في التحليل الصناعي أو التحليل البيئي ، ذلك ان شخصا آخر هو المسئول عن جمع العينات . فالطبيب ، او الممرضة ، او الفني الطبي ، يحصل على العينة ، ويجب على المحلل ان يعتمد على مقدرتهم العملية في جمع العينة والتعامل معها . فمثلا ، عند جمع عينات الدم ، أو غيره من العينات الفيسيولوجية يجب على الشخص المسئول عن جمع العينات ان يكون مدركا للاحتياطات التالية :

- ١ . يجب التقليل من تجميد سريان العصارة في الشخص لأن اطالة التجميد قد تغير القيم الكيميائية .
- ٢ . عدم اخذ عينات من العصارة ، في معظم الحالات ، اثناء اعطاء محاليل في الاوردة .
- ٣ . مراعاة النظافة المتناهية للمحاقن .
- ٤ . يجب ان يكون الوعاء المستعمل في نقل العينة نظيفاً للغاية . واذا اضيفت مضادات للتخثر تخلط مع العينة خلطا جيدا ويعلم المحلل بذلك .

- ٥ . يجب ان تكون العينة كافية لتسمح للمحلل للقيام بالتحليل . وتحتاج الاختبارات المختلفة الى كميات مختلفة من العينات ، وبالتالي يلزم ان يكون الفني الذي يجمع العينات مدركا لذلك .
- ٦ . ليس للمحلل سيطرة على غذاء المريض وبيئته ، وما إلى ذلك . ومستويات المكونات لمعظم العينات الطبية تكون في المتوسط ، كما ان العوامل المذكورة آنفا لها تأثير ملموس على هذه المستويات . لهذه الاسباب فانه من مسئولية الشخص الذي يجمع العينات ان يضبط هذه العوامل .
- ٧ . يعلم المحلل بأية خطوات خاصة اتخذت لحفظ العينة وخاصة اذا اضيفت مواد للعينة .
- ملخص .

تسمح بعض الطرق التحليلية باجراء القياسات دون اتلاف او تغيير العينة بينما تستهلك الطرق الاخرى كل العينة او تتطلب فقط كميات ضئيلة من مادة العينة . كذلك من الممكن تحليل السطح بالوسائل الالية . وبهذه الطريقة يمكن تعيين عشوائية سطح العينة الكلي .

وباختصار ليس من الممكن وصف مجموعة من الطرق العامة لاختذ عينات لجميع المواد تحت كل الظروف . الا ان الهدف في جميع الحالات هو اخذ العينات احصائيا ، واستعمال المعرفة الكيميائية العامة ، والتعاون بين المحلل والشخص الذي يزود بالعينات . ويتوافر العديد من المصادر لتساعد المحلل على اختيار طريقة اخذ العينات ، وهذه تشمل الطرق العامة* ، والطرق الطبية** ، وطرق البيئة للهواء + ، وطرق البيئة للماء ‡ .

Drying

التجفيف

بمجرد الحصول على العينة ، يتقرر ما اذا كان التحليل يجري على العينة مباشرة او بعد تجفيفها . فمعظم العينات تحتوي على كميات مختلفة من الرطوبة ، وذلك اما لان العينة متميعة او لامتصاص الماء على سطحها . واذا حللت العينة كما هي « عند استلامها » يعامل الماء كجزء من تكوين العينة ، وعند التعامل مع العينة يجب ان لا يحدث نقص او كسب

* P.D.LaFleur, Ed., "Accuracy in Trace Analysis: Sampling, Sample Handling, Analysis," Vols. 1-2, NBS Publication 422, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C. (1976).

I.M.Kofthoff, P.J. Elving, E.B.Sanden, "Treatise on Analytical Chemistry," Parts I to III, Wiley - Interscience, New York, 1963.

** J.S. Annino, "Clinical Chemistry: Principles and Procedures" Third ed., Little Brown and Co., Boston, 1964.

M.M. Wintrobe, "Clinical Hematology," Lea and Febiger, Philadelphia, 1961.

+ P.O Warner, "Analysis of Air Pollutants," J. Wiley & Sons, New York, 1976.

A.C. Stern, Ed., "Air Pollution," Academic Press, New York, 1968.

‡ "Standard Methods for the Examination of Waste Water," 13th ed., American Public Health Association, New York, 1970.

W. Leithe, "The Analysis of Organic Pollutants in Waste Water," Ann Arbor Science Publishers, Inc., Michigan, 1973.

للماء قبل التحليل . اما تحليل العينة جافة فيعني ان الماء قد ازيل . وتتم ازالة الماء بتسخين العينة في فرن او بواسطة مصباح بزن او ميكرو . وستبين الوسائل المتبعة بهذا الصدد في الفصل الخاص بالطرق المخبرية .

ولما كانت الحرارة تستعمل للتجفيف ، فمن الممكن ان تتحلل العينة او تزال المكونات المتطايرة منها . وفي بعض الحالات قد يكون التجفيف حقيقيا ، بينما في معظم الحالات الأخرى يعني التجفيف ازالة الماء .

وكثيرا ما تتم طرق التجفيف بحيث تزال كمية ثابتة من الرطوبة . ومثال ذلك ، ازالة الماء من هيدرات ثابتة معلومة التركيب بالتسخين الى درجة حرارة معينة . وتتطلب ازالة بقية ماء التميؤ Water of hydration التسخين المستمر عند درجة حرارة مرتفعة . ويعتبر التجفيف الى حالة تميؤ معروفة ، مثالا للحصول على تجفيف قابل للتكرار ، بينما ازالة الماء تماما تنتج حالة جفاف مطلق .

وبصرف النظر عن الحالة المستعملة ، يجب ان يكون التعامل مع العينة المجففة سريعا ، ويجب حفظها في غياب الماء . يضاف الى ذلك ان العينة الساخنة يجب ان تبرد ، ويتم التبريد عادة في مجفف قبل الوزن .

Weighing

الوزن

توصف طريقة وزن العينة بالتفصيل في الفصل الخاص بالاساليب المخبرية . ويعتبر هذا القياس في التحليل العادي واحداً من أصح القياسات التي يمكن اجراؤها في المختبر .

يوزن في العادة ثلاث عينات ، وتجرى التجربة على كل واحدة منها على حدة . او توزن عينة وتذاب في حجم معلوم في دورق محدود الحجم ، ثم تؤخذ حجوم من هذا المحلول للتعين الكمي . ويعتمد وزن العينة التي تؤخذ فعلا على مستوى تركيز المواد المراد تعيينها في العينة .

Dissolving

الاذابة

وتلي خطوة الوزن ، عادة ، عملية الاذابة . فاذا كانت العينة قابلة للذوبان في الماء فان المشكلة تعتبر محلولة ، ولو ان العينة تنميا احيانا لتكون اكاسيد مائية غير ذائبة . وتذوب المواد العضوية ، عادة ، في المذيبات العضوية او مخاليط المذيبات العضوية والماء اذا لم يكن الماء وحده مذيبا مناسباً . وبالرغم من ان الماء اكثر المذيبات سهولة في الاستعمال ، الا ان هناك العديد من الطرق الكيميائية والآلية التي تتطلب استعمال مذيبات ذات تركيب معين . كما انه في حالات اخرى تكون عملية الاذابة غير مطلوبة . فمثلا ، في الابتعاث الذري ، حيث تتم اثاره العينة بواسطة قوس او شرارة ثم تحلل الطاقة المنبعثة الناتجة آليا ، يمكن استعمال صلب او سائل مباشرة . وهناك خطوط عريضة عامة تتعلق باذابة الاملاح في الماء وهي ملخصة في الجدول ٥ - ١ .

وقد نتج عن التكنولوجيا الحديثة عدد هائل من السبائك والمخاليط العضوية وغير العضوية . وعند التعامل مع مثل هذه العينات تكون خطوة الاذابة ليست مجرد اتباع قواعد ذوبانية الاملاح . فاذا كان الجزء العضوي من الخليط هو الذي يراد تحليله يجب اتباع طرق ومذيبات الكيمياء العضوية . اما بالنسبة للتحليل غير العضوي ، فاذا لم يكن الماء مذيبا مناسباً فيجب اذابة العينة في حامض او صهرها مع مساعد صهر Flux .

المعالجة بالاحماض .

هناك اسئلة كثيرة تطرح عند استعمال الاحماض ، فهل هناك حاجة لحامض مؤكسد او غير مؤكسد ؟ ما هو نوع الانيون المرغوب فيه ، أو المناسب اكثر في المحلول ؟ ما هي الخواص الكيميائية للعينة ؟ وهل من الضروري التخلص من الزيادة من الحامض ؟ .

وهنا تبرز الحاجة الى معرفة التفاعلات غير العضوية والمعرفة الكيميائية العامة للجواب على هذه الاسئلة . فمثلا ، لا يستعمل حامض الكبريتيك H_2SO_4 لاذابة عينة تحتوى على ايون او معدن الباريوم ، كما لا يستعمل حامض الهيدروكلوريك HCl لاذابة عينة تحتوى على معدن الفضة او ملح الفضة . وفي مواقع اخرى يجب عدم المعالجة بحامض لأن العينة قد تتطاير . فمثلا ، معالجة عينات الكربونات والكبريتيد مع الحامض يمكن ان تؤدي الى فقد CO_2 او H_2S الا اذا اتخذت ترتيبات لحصر هذه الغازات . اما إذا كان التحليل غير معني بمحتوى الكبريتيد او الكربونات في العينة ، فعندئذ لا توجد صعوبة . وفي بعض الحالات ، لا يمكن استعمال الحامض لانه يتسبب في ان اجزاء من العينة تصبح غير فعالة وليس لها دور في التفاعل وذلك عادة بسبب تكوين غلاف من الاكسيد .

انه لمن الصعب وصف ظرف الحامض اللازم لاذابة عينات غير عضوية ، لانه ليست جميع العينات معادن نقية بسيطة ، او اكاسيد معادن او سبائك . فمثلا ، قد تحتوى سبيكة حرارة مرتفعة على ثلاثة عشر معدنا مختلفا شاملة عناصر مثل Zn, W, Ta, Nb والأتربة النادرة . وفي بعض الاحيان تستعمل طريقة لاذابة جزء من العينة وتستعمل طريقة اخرى لاذابة الباقي .

وكدليل عام ، فانه من المفيد تقسيم الظروف الحامضية العامة تبعا لكونها مؤكسدة او غير مؤكسدة . فالاحماض غير المؤكسدة هي HCl ، وحامض الكبريتيك المخفف H_2SO_4 وحامض البيروكلوريك $HClO_4$ ، بينما الاحماض المؤكسدة هي حامض النيتريك HNO_3 ، وحامض الكبريتيك المركز ، الساخن ، وحامض البيروكلوريك المركز الساخن

الجدول ٥ - ١ : الخطوط العريضة العامة لذائبة الاملاح غير العضوية .

تذوب الاسيتات جميعها عدا اسيتات الفضة $AgC_2H_3O_2$ والزئبق $Hg_2(C_2H_3O_2)_2$ فهي شحيحة الذوبان .

الزرنبيخات ، والبورات ، والكربونات جميعها عديمة الذوبان عدا املاح K^+ ، Na^+ ، NH_4^+ تذوب بيكربونات هذه العناصر الثلاثة وبيكربونات Mg^{2+} ، Fe^{2+} ، Ca^{2+} ، Ba^{2+} ، Sr^{2+} ، Mn^{2+} .

يذوب العديد من البورات في محلول NH_4Cl وجميعها تذوب في الاحماض الساخنة المخففة .

اية املاح لهذه الايونات مع معادن ثلاثية او رباعية التكافؤ تتميا كليا في الماء لدرجة انه يمكن اعتبارها غير موجودة .

جميع الفلوريدات عديمة الذوبان عدا فلوريدات Sn^{2+} ، Ag^+ ، NH_4^+ ، K^+ ، Na^+ ، FeF_3 قليل الذوبان ، ولكن ، مثل بقية المعادن ، يكون الحديد ايونا معقداً ذائبا مع الزيادة من F^- .

جميع الاكسالات لا تذوب عدا اكسالات NH_4^+ ، Fe^{3+} ، K^+ ، Na^+ . كما يذوب عدد من معقدات الاكسالات مع المعادن الاخرى .

جميع الكرومات لا تذوب عدا كرومات Fe^{3+} ، Zn^{2+} ، Mg^{2+} ، Ca^{2+} ، NH_4^+ ، K^+ ، Na^+ جميع الكبريتيدات لا تذوب عدا $(NH_4)_2S$ ، K_2S وتذوب SrS ، BaS ، MgS ، CaS بقلّة في الماء .

جميع الفوسفات لا تذوب في الماء عدا فوسفات Na^+ ، K^+ ، NH_4^+ تذوب فوسفات القلوبات الارضية في الاحماض ولكنها لا تذوب في المحاليل المتعادلة او القاعدية .

لا تذوب كلوريدات وبروميدات Hg_2^{2+} و Ag^+ ويوديدات Ag^+ و Hg_2^{2+} و Hg^{2+} و Pb^{2+}

$HgBr_2$ و $PbBr_2$ و $PbCl_2$ تذوب بقلّة في الماء . بعض الهاليدات القاعدية لا تذوب مثل $SbOCl$.

تذوب الثيوسيانات عدا ثيوسيانات Ag^+ و Pb^{2+} و Hg_2^{2+} و Hg^{2+}

تذوب الكبريتات عدا $BaSO_4$ و Hg_2SO_4 و $PbSO_4$ و $SrSO_4$ اما Ag_2SO_4 و $CaSO_4$ فهي قليلة الذوبان . وبعض الكبريتات القاعدية لا تذوب مثل $(BiO)_2SO_4$.

الكبريتيتات Sulfites تشبه بشكل عام الكربونات $MgSO_3$ قليل الذوبان .

جميع النترات تذوب عدا القليل من الاملاح القاعدية مثل $BiONO_3$. لا يوجد نترات للزرنينج او القصدير الرباعي التكافؤ $tin(IV)$.

جميع النيتريتات Nitrites تذوب عدا نيتريت الفضة $AgNO_2$ الشحيح الذوبان .

وتتميز النيتريتات بأنها عديمة الثبات تجاه التأكسد او الاختزال .

اذابة المعادن في احماض غير مؤكسدة هي عملية احلال للهيدروجين . لذلك ، فان أية خطة لربط قدرة المعادن على إحلال الهيدروجين يمكن أن تستعمل للتنبؤ كيفية بالذوبان . ومثل هذه الخطة متضمنة في جدول جهود الاختزال القياسية Standard Reduction Potentials (انظر الملحق الرابع والفصل العاشر) ، فالمعادن تحت الهيدروجين في السلسلة تذوب في الحامض غير المؤكسد . وتوجد شواذ ، وهذه عادة بسبب وجود ظرف غير فعال ، او تكوين طبقة اكسيد ، او تكوين ملح غير ذائب .

بإختصار ، يذيب HCl المعادن الموجودة فوق الهيدروجين واملح الاحماض الضعيفة والعديد من الاكاسيد . اما احماض H_2SO_4 و $HClO_4$ فهي مفيدة للمعادن فوق الهيدروجين مع الفارق في ذوبانية الاملاح المتكونة . وغالبا ما يؤدي استخدام H_2SO_4 المركز مع التسخين الى اذابة المعادن تحت الهيدروجين ، إلا انه يجب مراعاة ذوبانية الاملاح المتكونة . ويذيب حامض النيتريك المعادن الموجودة في الجدول فوق الهيدروجين وتحت ، لان قوته المؤكسدة تختلف تبعاً لما إذا كان الحامض مركزاً أو مخففاً . وعموماً فان المعدن يتأكسد الى اعلى حالات تأكسده ، الا في حالة بعض المعادن مثل Al و Cr التي تصبح غير فعالة ، وفي حالة معادن اخرى (Sn, Sb, W) التي تكون أحماضاً غير ذائبة . كذلك ، تذوب املاح الكبريتيد واملح الايونات القابلة للتأكسد في حامض النيتريك . وقد تكون اقوى الظروف المؤكسدة هي التي نحصل عليها باستخدام حامض البيركلوريك $HClO_4$ الساخن المركز الذي يذيب جميع المعادن الشائعة .

وغالبا ما يكون استعمال خليط من الاحماض مفيداً . واكثر المخاليط شيوعاً هو الماء الملكي (٣ : ١ HNO_3 - HCl) . ففي هذا الخليط يحتفظ كل حامض بمزاياه الخاصة ، حيث يقدم HNO_3 القوة المؤكسدة ، بينما يقدم HCl الحامضية القوية والمقدرة على تكوين معقدات . ذلك لان ايونات بعض المعادن تحتفظ بذوبانيتها فقط في وجود مفاعلات تؤدي الى تكوين معقدات . وفي الواقع ، إن هذه الطريقة جيدة لاذابة املاح ايونية لا تذوب بطريقة اخرى . واحياناً تؤدي اضافة البروم او فوق اكسيد الهيدروجين الى الاحماض المعدنية الى زيادة تأثير هذه الاحماض كمذيبات . والميزة الاضافية الناتجة عن مثل هذه الاضافات هي الاسراع في اكسدة وبالتالي إتلاف المواد العضوية في العينة .

ينفرد حامض الهيدروفلوريك HF بوضع خاص ، ذلك أنه حامض ضعيف وحامض غير مؤكسد ، الا انه مفيد لاذابة عينات معينة . فاذا لم يكن تعيين السليكا مطلوباً ، تتحلل عينات السليكات بسهولة بواسطة HF وتتطاير السليكا على شكل SiF_4 . ويتميز HF على HCl في انه يعطى انيون F^- الذي يعتبر انيوناً جيداً لتكوين المعقدات . ولكن في حالات معينة يمكن ان يكون المعقد المتكون صعب التحلل مما قد يؤثر على الخطوات الكيميائية التالية . ولان HF قد يسبب جروحاً بالغة اذا ما لامس الجلد فان الطريقة المريحة لخلق ظروف HF تكون باضافة NaF الى محلول العينة في HCl .

وعندما يكون حامض البيركلوريك ساخناً ومركزاً فهو مؤكسد قوى . فاذا سخن محلول مخفف حتى الغليان وتبخّر الماء ببطء تزداد القوة المؤكسدة بالتدريج حتى تصل الى حدها الاقصى عند ٧٢٪ حامض ، عند هذه النقطة يُقطّر خليط ازيوتروبي . والمزايا الاخرى لحامض البيركلوريك هي تكوين املاح البيركلورات القابلة للذوبان تماماً ، وأنه يعمل كعامل لنزع الماء ، وأن الحامض المركز الساخن يؤكسد المواد العضوية بسهولة وذلك ما يسمى بطريقة الاحراق الرطب Wet ashing وتستخدم خليطاً من HNO_3 و HClO_4 وتتطلب التعامل بحذر لان الطريقة الخاطئة قد تؤدي الى انفجار مروع . ويضاف حامض النيتريك اولاً ، ثم يسخن ويبرد ، ثم يضاف خليط HNO_3 - HClO_4 ، وبذلك ، فان حامض النيتريك يعمل كقوة معدلة بأكسدة المركبات الاكثر نشاطاً عند درجات حرارة اقل .

وغالبا ما تتطلب المعادن والصخور معالجة خاصة ، مثل السليكات ، والكبريتيدات ، والفوسفات ، والكربونات والكبريتات والمعادن المقاومة للحرارة والاكاسيد ، وتزداد الصعوبات اذا كان تحليل الانيون أيضاً مطلوباً حيث بعض الاحماض المستعملة يمكن ان تسبب تطاير هذا الجزء من العينة بسهولة .

المعالجة بصّهور (مساعد صّهر) Flux Treatment

هذه المعالجة هي ثاني طريقة عامة للاذابة ، وهي اقوى واكثر فعالية من المعالجة بالحامض لسببين ، الاول ، انه لما كان مساعد الصّهر هو وسط ملحي منصهر ، فان درجات الحرارة اللازمة لخلق الظروف المناسبة (٣٠٠ - ١٠٠٠ م) اعلى بكثير من الممكن عند المعالجة بالحامض . والثاني ، ان هناك تركيزاً اكبر من المادة المتفاعلة على اتصال بالعينة . وتكون مزايا الظروف المؤكسدة او غير المؤكسدة غير مفقودة لانه توجد صّهورات (مساعدات صّهر) تؤدي الى كلا هذين الطرفين .

ان المصاعب في استعمال الصّهورات عديدة . فهي تحتاج الى اوعية خاصة يمكن ان تتحمل درجة الحرارة كما تتحمل ظروف التفاعل . ومن مواد البواتق الاكثر شيوعاً Pt و Ag و Ni و Au و Fe . الا انه يجب معرفة مدى فاعلية ونشاط الصّهور قبل اختيار البوتقة المناسبة . وعند انتهاء عملية الصّهر وبعد التبريد ، تذاب المادة الصلبة عادة في الماء او في حامض مخفف . فيكون محتوى المحلول الناتج من الملح عال جداً الامر الذي يجب ان يؤخذ في الاعتبار في الخطوات

الكيميائية والالية التالية . ومن المصاعب الاخرى ؛ الشوائب التي يمكن ان يسببها ادخال الصهور ، والتطاير نتيجة ارتفاع درجة الحرارة ، والفقد الناشيء عن التناثر كنتيجة للتفاعل .

يدون الجدول (٥ - ٢) الصهورات الشائعة تبعا لخواصها المؤكسدة او غير المؤكسدة ، ويدون الجدول بعض تطبيقاتها كذلك . كما يمكن تقسيم الصهورات تبعا لما اذا كانت تنتج ظروفًا حامضية او قاعدية . فالكربونات ، والهيدروكسيدات ، والبيروكسيدات تؤدي إلى ظروف قاعدية ، بينما أكسيد البوريك والبيروكسيدات تعطى ظروفًا حامضية .

تحلل المادة العضوية . يمكن ان تتحلل المادة العضوية بطرق عديدة . وتعتمد الطريقة المختارة نهائيا على ما اذا كان المطلوب تحليل المادة العضوية او مجرد ازلتها .

ان طريقة الاحراق السائلي ، المذكورة سابقا ، والتي يستعمل فيها HNO_3 ، HClO_4 تقضي تماما على المادة العضوية . ومن المفاعلات الكيميائية الاخرى التي يمكن استعمالها معدن الصوديوم في الامونيا السائلة ، وحامض النيتريك المدخن ، والاحراق الجاف . والاحراق الجاف هو ابسط الطرق اجراء حيث توضع العينة عادة في بوتقة مفتوحة او صحن وتسخن لدرجة الاحمرار في وجود الهواء او الاكسجين الى ان تتأكسد كل المواد الكربونية . وتتطلب طبيعة الطريقة بعض السيطرة لمنع فقد الجزء المطلوب من العينة بالتناثر او بالتطاير .

الجدول ٥ - ٢ : الصهورات الشائعة

الصهور		البوتقة	التطبيق
غير مؤكسدة			
Na_2CO_3	Pt	سليكات ، فوسفات ، كبريتات Silicates, Phosphates, Sulfates	
NaOH	Au, Ni, Ag	سليكات ، كربيدات السليكون Silicates, Silicon Carbides	
KOH	Au, Ni, Ag	سليكات ، كربيدات السليكون Silicates, Silicon Carbides	
B_2O_3	Pt	سليكات ، اكسيدات Silicates, Oxides	
NH_4Cl	Ni	سليكات (تعرف الطريقة بطريقة J. Lawrence Smith	
CaCO_3		لتحليل المعادن القلوية .)	

مؤكسدة		
الظروف المؤكسدة الشائعة للعينات سهلة التأكسد مثل Sb, S, Cr, Fe	Pt, Ni	Na ₂ CO ₃ مختلط مع KNO ₃ أو KClO ₃ أو Na ₂ O ₂
الكبريتيدات ، والسبائك عديمة الذوبان في الاحماض مثل :	Fe, Ni (not Pt)	Na ₂ O ₂
Ferrocromium, ferrotungsten, Ni, Mo, W, and Pt alloys.		
أكاسيد غير ذائبة ، وعينات تحتوي على أكاسيد ، وخام الحديد ، وفوسفات Th, Hf, Zr,	Pt, porcelain -	K ₂ S ₂ O ₈

Questions

الاسئلة

- ١ . اشرح لماذا تتطلب العينات غير المتجانسة طريقة اخذ العينة احصائيا بينما لا تحتاج العينات المتجانسة لذلك .
- ٢ . اقترح طريقة مناسبة للحصول على عينة ممثلة لحليب المغنيسيا (معلق من MgO في الماء) .
- ٣ . ما نوع المشاكل التي تواجه عند الحصول على عينات ممثلة للغازات ؟ للسوائل ؟ للزاد ؟ للمعلقات ؟
- ٤ . يوجد الرصاص في البيئة كجسيمات دقيقة . ما نوع الطريقة التي يجب ان تستعمل للحصول على عينة جوية ممثلة لتعيين الرصاص ؟
- ٥ . عند اخذ عينات هواء بالاجهزة المبينة في الشكل (٥ - ١) لماذا لا توضع المضخة امام مجمع العينة ؟
- ٦ . لماذا من الضروري ان يراقب بعناية معدل التدفق عند اخذ عينات الهواء ؟
- ٧ . اذا كان الهواء يحتوي على جزء من المليون Pb في لتر من الهواء ، فكم لترا من الهواء يجب ان تمرر في محلول للايقاع بالرصاص لكي نحصل على ١ جم من الرصاص ؟
- ٨ . اشرح لماذا يفضل اختصار عينة صلبة غير متجانسة الى حجم جسيمات موحد ؟
- ٩ . ما مغزى أن يقدم تقرير عن تحليل على اساس « كما استلم » ؟
- ١٠ . انتقد العبارة ، « التجفيف القابل للتكرار هو نفسه كالتجفيف المطلق » .
- ١١ . اقترح عدة اسباب لفائدة المجففات للكيميائي التحليلي .
- ١٢ . اقترح طريقة لاذابة كل ما يلي :

أ . Fe (NO ₃) ₃	و . خام الحديد
ب . Na ₂ CO ₃	ز . Zn
د . BaSO ₄	ح . سبيكة (Cu-Zn-Sn) Brass
هـ . سيليكات الصوديوم	ط . دم مجفف
	ي . صوف

الفصل السادس

مقدمة للتفاعلات الكيميائية في الكيمياء التحليلية

Introduction to Chemical Reactions in Analytical Chemistry

Scope

المجال

خلال تطور الكيمياء التحليلية ، تفوقت طرق على أخرى من حيث التطبيقات العملية . والعديد من هذه الطرق قديم ، ويوصف بأنه كلاسيكي . وتميز معظم الطرق الكلاسيكية بأنها مبنية على تفاعلات كيميائية أكثر منها على خواص فيزيائية .

وتعتبر كيمياء هذه التفاعلات أساسية لتطوير فهم الطرق الكيميائية والاولية الحديثة للتحليل أو القياس أو الفصل . وبالتالي ، يجب توجيه انتباه كبير تجاه مناقشة هذه التفاعلات . وعند تقديم الوسائل الآلية ستصبح العلاقات بين الاستجابة الآلية ، وكيمياء المحلول أو العينة ، وكيفية استعمال النتائج للتحليل واضحة . وتنقسم التفاعلات الكيميائية ذات الأهمية التحليلية إلى أربعة أقسام :

١ - تفاعلات أحماض وقواعد .

٢ - تفاعلات ترسيب ، قياس وزني ومعايرة .

٣ - تفاعلات أكسدة واختزال .

٤ - تفاعلات تكوين مترابكات .

Completeness Of Reaction

اكتمال التفاعل

فيما يلي قائمة بالمتطلبات اللازمة لكي يكون التفاعل مناسباً للاستعمال في التحليل الكيميائي :

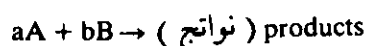
١ - يجب أن يكون التفاعل محدداً . فإذا لم يحدث ذلك فإنه لا يوجد أساس لحساب كميات المواد المتضمنة في التفاعل .

٢ - يجب أن يحدث التفاعل الكيميائي بسرعة . فإذا لم يكن سريعاً يستغرق اكتمال التحليل وقتاً كبيراً ، وهذه الخاصية ذات أهمية خاصة في عمليات المعايرة حيث المطلوب هو تفاعل كامل بعد كل إضافة من المادة المعايرة .

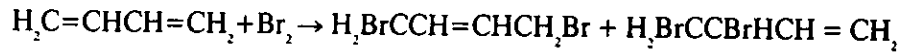
٣ - يجب أن يكون التفاعل كميّاً . وعموماً ، فإن هذا يعني أن التفاعل يجب أن يكون ٩٩.٩٪ كاملاً .

٤ - وجود طريقة سهلة لتتبع سير التفاعل أو لتعيين متى يكتمل التفاعل .

وبشكل عام ، يمكن تمثيل تفاعل ما بالمعادلة :



وليس من الضروري معرفة ما هي النواتج للتفاعل ليكون مفيداً طالما أن نسبة التفاعل (a/b) تبقى ثابتة . فمثلاً ، لننظر إلى تحليل ١ ، ٣-بيوتاديين 1,3-butadiene بإضافة البروم :



ينتج عن التفاعل ناتجان مختلفان يحتويان على البروم . وقد تتغير نسبة كميات الناتجين تبعاً لمحيط التجربة ، ولكن النسبة ١ : ١ من Br_2 الى ١ ، ٣-بيوتاديين تبقى ثابتة . لذلك ، يمكن تعيين كمية البيوتاديين في العينة (تحسب عادة النسبة المثوية للرابطة المزدوجة) .

والتفاعل الذي يحدث بنسبة تفاعل ثابتة وقابلة للتكرار ، ولكن مع تكوين نواتج مختلطة او غير محددة ، هو تفاعل غير مرغوب فيه للتحليل . وبالرغم من ان بعض التفاعلات الاولية تستعمل بنجاح في التحليل الكمي الا أن هذا (بشكل عام) ممكن فقط بالضبط الواعي لظروف التجربة . لذلك ، تفضل التفاعلات المحددة .

وعموماً ، فإن اكتمال التفاعل سيميل نحو الحدوث ، عندما يحدث واحد مما يلي :

١ - تكوين جزيئات غير متأينة .

٢ - تكوين راسب .

٣ - تكوين الكلاية (Chelate)

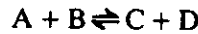
٤ - تكوين غاز .

لذلك ، فعند اختيار تفاعل للاستعمال في التحليل الكيميائي فان هذه صفات مرغوبة .

Equilibrium Concept

مفهوم الاتزان

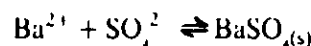
هل يتجه التفاعل الذي يحدث حتى الاكتمال في اتجاه واحد ، اى في اتجاه تكوين النواتج فقط ؟ . فعلياً ، هذه ليست الحال . فلنعتبر التفاعل بين المواد المتفاعلة A و B لتعطي النواتج C و D . فاذا كان التفاعل يحدث في اتجاه واحد فقط



وحتى اكتماله لا يوجد سوى C و D . ولكن ، اذا وجدت المواد الاربعة A, B, C, D يمكن استنتاج العديد من الاستنتاجات .

فربما ، لم يُعطَ التفاعل وقتاً كافياً لحدوثه ، أو من الممكن أن أجزاء من A و B فقط هي القادرة على التفاعل . ويجب الا يُعطى الاستنتاج الثاني الكثير من الاهمية ، لأنه يعني أن أجزاء معينة A و B تملك الطاقات اللازمة لتسبب التفاعل . وبالرغم من ذلك ، يجب ان ندرك ان خواص فيزيائية معينة ، مثل حجم الجسيمات والتلامس ، قد يكون لها أثر على المعدل الذي يحدث به التفاعل . لذلك ، فالاستنتاج الثاني الممكن هو في واقعة متعلق بالأول .

والاحتمال الثالث هو أن النواتج C و D يمكن ان تتفاعل لتكون المواد المتفاعلة A, B . ويمكن الحصول على برهان بأن التفاعلات الأيونية يمكن ان تحدث فعلاً في كلا الاتجاهين ، اذا امكن تكوين المواد الابتدائية من النواتج وحدها . وكمثال لذلك ، لننظر الى تفاعل كميات متكافئة من ايون الباريوم وايون الكبريتات لتكوين راسب من كبريتات الباريوم . فبعد ان يكتمل الترسيب لا يزال من الممكن الاستدلال على ايونات الباريوم والكبريتات بأجهزة حساسة . واذا وضع ملح كبريتات الباريوم وحده في الماء يكون من الممكن ايضا الاستدلال على ايونات الباريوم والكبريتات في المحلول . لذلك ، يجب ان يحدث التفاعل في كلا الاتجاهين :



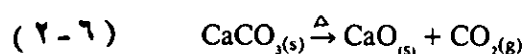
ويمكن استعمال المناقشة نفسها لتفاعلات أخرى . فتفاعل كبريتات الباريوم في الماء هو تفاعل تأين : حيث تتكون الايونات المتداوية (ايونات في المحلول) من راسب غير ذائب . ويوجد العديد من التفاعلات الايونية التي تحدث في اتجاهين .

ولا تتوقف التفاعلات والتفاعلات المنعكسة عند لحظة زمنية معينة او تركيز معين بالرغم من الوصول الى نقطة لا يبدو عندها أن التركيزات تتغير . وتبرهن تجربة بسيطة على أن التفاعل الامامي والمنعكس تفاعل مستمر ، حيث يحضر محلول BaSO_4 مشبع ، أي محلول يحتوي على تركيزات ايونات الباريوم والكبريتات عند اقصى حدودها وعلى اتصال بكبريتات الباريوم الصلبة . فاذا اضيف الى هذا النظام كبريتات باريوم يحتوي على Ba و S مشبع (أو O) يجب ان لا يوجد في المحلول أي أيون باريوم أو أيون كبريتات مشبع الا اذا كان بعض الملح يذوب . وعلى كل حال ، لما كان المحلول مشبعاً في الاصل ، فان الملح يجب الا يذوب الا اذا كانت التفاعلات الامامية والمنعكسة تحدث في المحلول . ومع الوقت ، تتواجد ايونات الباريوم وايونات الكبريتات المشبعة في المحلول . مما يعني أن عملية الترسيب تحدث مع عملية الاذابة في وقت واحد .

عندما تحدث العمليات الامامية والمنعكسة باستمرار لا يكون هناك تغيير في تركيز المواد المتفاعلة والناتج . وهذا يعني ان معدل سرعة تكوين C و D مكافئ لمعدل سرعة تكوين A و B .

وقد افترض ان نواتج التفاعل في الاتجاهين لم تفقد عند وصف عملية الاتزان . ويوصف نظام من هذا النوع بانه في حالة اتزان ديناميكي . فاذا ازيل ناتج باستمرار فسيستفاعل المزيد من المواد المتفاعلة لتعويض النقص في الناتج . اي ان ميل التفاعل ، عندئذ ، ان يكافح دائماً للوصول الى تركيزات التوازن . وهذا مثال لمبدأ لوتشاتيليه والذي ينص على انه : « عندما يطبق جهد على نظام في حالة اتزان ، فإن موقع الاتزان يميل الى ان يتغير في الاتجاه الذي يخفف او ينقص من هذا الجهد » .

تحلل CaCO_3 في وعاء مفتوح يصور نظاماً ليس في حالة اتزان ديناميكي . فبينما يحدث التحلل يفقد غاز CO_2 وبذلك يكون من غير الممكن للتفاعل العكسي ان يحدث :



ان نظرية الاتزان مهمة جداً للكيميائي التحليلي . فبواسطة هذه النظرية يمكن ان توصف كميما ما اذا كانت التفاعلات تقترب من الاكتمال وما اذا كانت ملائمة للتحليل .

Reaction Rates

معدل سرعة التفاعل

لا تصل جميع التفاعلات الى نقطة الاتزان في نفس الوقت . فبعض التفاعلات يحدث بطريقة تبدو لحظية ، بينما يحدث البعض الاخر ببطء شديد . وتسمى دراسة السرعة التي تتم بها هذه التفاعلات بدراسة الحركيات Kinetics . وفي حالة التفاعلات الكيميائية توصف السرعة بأنها معدل سرعة التفاعل .

فللتفاعل :

(3-6)



يعرف معدل سرعة التفاعل بانه التغير في تركيز الناتج X او المادة المتفاعلة A مع الزمن t . ويعبر عن ذلك رياضياً :

$$\text{المعدل} = \frac{\Delta A}{\Delta t} = - \frac{\Delta X}{\Delta t} \quad (٦ - ٤)$$

حيث تبين الإشارة السالبة ان A آخذة في الاختفاء . وبذلك ، يمكن الاستنتاج بأن التفاعل يعتمد على التركيز لأن معدل سرعة التفاعل ينقص مع نقص التركيز . بالإضافة الى ذلك ، فان معدل سرعة التفاعل هو كمية المادة المتكونة او المستنفذة في وحدة الزمن .

ولجميع التفاعلات ، فإن معدل سرعة التفاعل يساوى مقداراً ثابتاً يسمى ثابت المعدل ، K ، مضروباً في تركيز المواد المتفاعلة (او الناتجة) مرفوعة الى قوى من اعداد صحيحة بسيطة .
فللتفاعل :



يكون التعبير عن معدل السرعة :

$$\text{معدل السرعة} = K [A]^{n_1} [B]^{n_2} \quad (٦ - ٦)$$

ويعرف مجموع الارقام الصحيحة $(n_1 + n_2)$ بدرجة التفاعل . وفي حركيات التفاعل الابتدائية قد تكون هذه الدرجة صفراً ، أو واحداً ، أو اثنين الخ . ويفيد اثبات درجة التفاعل في تعريف اعتماد معدل سرعة التفاعل على المكونات الانفرادية للتفاعل . فاذا كانت $n_1 = 1$ و $n_2 = 2$ ، يكون اعتماد التفاعل على A من الدرجة الاولى وعلى B من الدرجة الثانية . وتكون الدرجة الكلية للتفاعل هي الدرجة الثالثة . ولا تعين درجة التفاعل الا بالتجربة ، وهي ليست متوافقة مع الجزئية التي تحدد حساب الكميات للمواد المتفاعلة الداخلة في التفاعل والمبين بواسطة m_1 و m_2 و m_3 في المعادلة (٦ - ٥) .

ولا يعتمد ثابت المعدل على التركيز ، وانما على المذيب ودرجة الحرارة ، ووجود العوامل المحفزة . وتتعين وحداته بمجموع الارقام الصحيحة ، ويعبر عنها بالتركيز ، (مول/لتر) لكل وحدة زمنية (ثانية ، أو دقيقة . . . الخ) .

يؤدي البحث التفصيلي في حركية التفاعل الى استنتاجات حول كيفية حدوث التفاعلات فمثلاً ، يمكن وصف التفاعلات التالية وصفاً كمياً نتيجة الدراسات الحركية : انتقال البروتونات في تفاعلات الاحماض والقواعد ، وانتقال الالكترونات في تفاعلات التأكسد والاختزال ، وتكوين الروابط التساهمية في تفاعلات تكوين المترابكات .

Equilibrium Constant

ثابت الاتزان

بالنظر الى التفاعل العام :



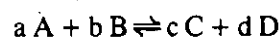
فعندما يصل هذا التفاعل الى حالة الاتزان ، تبقى تركيزات A و B و C و D ثابتة . ويمكن تمثيل حالة الاتزان هذه رياضياً :

$$\frac{[D][C]}{[A][B]} = K \quad (٨-٦)$$

حيث k ثابت الاتزان . والتركيزات في هذا التعبير هي تركيزات الاتزان لكل من A و B و C و D . وهذه التركيزات يجب ألا تختلط مع التركيزات الابتدائية (عند بداية التفاعل) او في اى وقت اخر قبل الوصول الى الاتزان . وقد اختير التعبير بحاصل ضرب المواد الناتجة مقسوماً على حاصل ضرب المواد المتفاعلة بشكل اختياري . وبذلك ، يمكن بلمحة سريعة الى قيمة K التنبؤ بما إذا كان التفاعل يفضل المواد الناتجة أو المواد المتفاعلة ، فكلما زادت قيمة K ، اتجه التفاعل أكثر نحو تكوين النواتج .

انه لمن المهم ملاحظة ان قيمة ثابت الاتزان لا تتحدد بمعدل سرعة التفاعل ، او بالعكس . إذ أنه يوجد العديد من التفاعلات التي يبين اتزانها انها في اتجاه تكوين النواتج لكن معدلات السرعة لها ضئيلة . وبالمثل ، يوجد تفاعلات سريعة جداً بثوابت صغيرة للغاية . فمثلاً ، يمكن خلط الاكسجين والهيدروجين في درجة حرارة الغرفة دون وجود دليل على حدوث تفاعل ، بالرغم من أن قيمة ثابت الاتزان تفضل التفاعل . الا انه اذا اضيف بعض Ag او Au او Pt المجزأ تجزئاً دقيقاً كحافز فسيحدث تفاعل ، بمعدل يمكن ضبطه ، عند درجة حرارة الغرفة .

وفي حالة التفاعل العام :



(٩-٦)

يكون التعبير عن الاتزان :

$$\frac{[D]^d [C]^c}{[B]^b [A]^a} = K \quad (١٠-٦)$$

فاذا تغير اى من التراكيز يتعدل الآخرون تلقائياً الى قيم جديدة بحيث يتم الحصول على نفس قيمة الثابت K ومن الناحية المثالية فإن (K) لا تعتمد على التركيز .

ذكرنا سابقاً أن قيمة ثابت الاتزان لا تعتمد على التركيز وتعتمد على درجة الحرارة والضغط . وباستعمال مبدأ لوتشاتيليه يمكن التنبؤ كيفياً بتأثير العوامل التجريبية على التفاعلات الكيميائية وموقع الاتزان . درجة الحرارة .

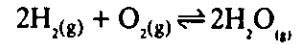
تؤدي زيادة درجة الحرارة الى زيادة الطاقة الحرارية المتوافرة للنظام . فإذا كان التفاعل نفسه يتضمن فقداناً في الحرارة (تفاعل طارد للحرارة) ، فإن ارتفاع درجة الحرارة سيؤثر كجهد على جانب المواد المتفاعلة . ولتخفيف هذا الجهد ، يجب أن يتغير اتجاه الاتزان نحو المواد المتفاعلة ، وتصبح القيمة العددية لثابت الاتزان أقل . أما اذا كان التفاعل يستهلك حرارة (ماص للحرارة) واستخدمت درجة حرارة اعلى للتفاعل ، فإن الجهد سيكون في جانب المواد المتفاعلة . وسيؤدي ذلك الى تغيير الاتزان نحو المواد الناتجة ، وزيادة في قيمة ثابت الاتزان . وبالإضافة الى التأثير على

ثابت الاتزان ، فان تغير درجة الحرارة سيكون له تأثير كبير على معدل سرعة التفاعل .

الضغط .

لتغير الضغط تأثير ملموس على موقع الاتزان في التفاعلات التي تتضمن مواد متفاعلة أو نواتج غازية . ولكن ، اذا حدث التفاعل الكلي متضمناً المواد المتفاعلة والنواتج في المحلول ، فإن تغيراً كبيراً في الضغط يجب ان يحدث ، قبل ملاحظة اى تغير في الاتزان . ومن الناحية العملية ، فانه يمكن الاستنتاج بان ثابت الاتزان لا يعتمد على الضغط .
فالتفاعل :

(١١ - ٦)



يتأثر بتغير الضغط لان متطلبات الحجم للمواد المتفاعلة تعادل مرة ونصف متطلبات الحجم للنواتج . واذا اعدنا صياغة مبدأ لوشاتيليه ليطبق على هذا النوع من التفاعلات نقول « ان نقص الضغط يؤدي الى تغير موقع الاتزان في الاتجاه الذي يزيد من حجم النظام » . وبذلك ، ففي التفاعل (١١ - ٦) يؤدي نقص الضغط الى نقص في قيمة ثابت الاتزان . واذا تساوى عدد حجوم المواد المتفاعلة مع عدد حجوم المواد الناتجة فلن يلاحظ تأثير ملموس على الاتزان عند تغير الضغط .
التركيز .

اذا كان الهيدروجين والاكسجين والماء في الحالة الغازية في اتزان (التفاعل ١١ - ٦) ، فإن إضافة او إزالة أي من هذه المكونات سيدفع بالاتزان الى اعادة تثبيت نفسه ، ويمكن التنبؤ كيفيا بسهولة باتجاه التغير من مبدأ لوشاتيليه . وللتوضيح ، نفترض اضافة غاز الهيدروجين الى خليط الاتزان ، فيكون الجهد في هذه الحالة هو زيادة في تركيز احد المواد المتفاعلة ولتخفيف هذا الجهد يختل الاتزان لحظياً ومؤقتاً في اتجاه تكوين النواتج . واذا اضيف الماء ، يخفف الجهد بالاتجاه نحو تكوين المواد المتفاعلة ، بينما تسبب ازالة الماء التغير نحو تكوين النواتج .

وفي النهاية ، يعاد تثبيت الاتزان . واذا لم يكن هناك تغير في الضغط ودرجة الحرارة يعرف موقع الاتزان بنفس ثابت الاتزان . وبذلك ، عند ضغط ثابت ودرجة حرارة ثابتة يوجد عدد لا نهائي من مجموعات تراكيز المواد المتفاعلة والمواد الناتجة لتفاعل معين والتي تؤدي الى نفس ثابت الاتزان .

الحوافز او « العوامل المساعدة » Catalysts .

ليس للحوافز اى تأثير على قيمة ثابت الاتزان . الا انها تغير من السرعة التي يتم بها الوصول الى الاتزان ، وذلك بالتأثير على معدلات سرعة التفاعلات الامامية والعكسية . ومن وجهة نظر الكيميائي التحليلي ، فإن هذا مهم جداً لانه يمكن زيادة سرعة العديد من التفاعلات البطيئة بواسطة استخدام الحوافز . وهذه الزيادة كافية لجعل التفاعل مفيداً في التحليل .

Application Of the Equilibrium Concept

تطبيق مفهوم ثابت الاتزان

في محاولة لفهم الانواع المختلفة من التفاعلات التي تهم الكيميائي التحليلي يجب مناقشة نظرية الاتزان . وفي أمثلة عديدة ، من الممكن التنبؤ كيفيا بالبيئة التجريبية التي يمكن ان تعطي ظروف اتزان مفضلة . واذا كان المطلوب وصفاً

كميا فيجب استعمال ثوابت الاتزان في الحسابات المبنية على صيغ مناسبة لوصف النظام . وبالتالي ، فإن الكيميائي التحليلي مهتم ايضا بقياس ثوابت الاتزان بالطرق الموجودة وكذلك بتطوير وسائل جديدة لقياس الثوابت . ويميز الجزء التالي ثوابت الاتزان تبعا للانواع المختلفة من التفاعلات . اما الحسابات المبنية على هذه التعبيرات فستناقش في فصول تالية .

التأين . عندما تذوب الالكتروليتات في الماء ، فهي توجد غالباً بشكل متأين ، بينما لا تكون اللاإلكتروليتات متأينة . وتوجد الإلكتروليتات الضعيفة في المحلول بشكل وسط بين الطرفين (الالكتروليتات واللاإلكتروليتات) . ويجب التأكد على انه يمكن امتداد هذه المفاهيم كميا الى مذيبات أخرى غير الماء .

وفيما يلي أمثلة نموذجية للالكتروليتات :

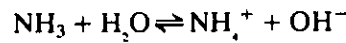
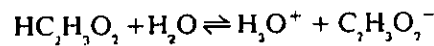
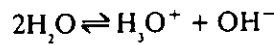
الكتروليتات قوية



لا الكتروليتات



الكتروليتات ضعيفة



والتفاعلات التي تتضمن الكتروليتات ضعيفة هي تفاعلات اتزان نموذجية ويمكن التعبير عنها بثوابت اتزان :

$$(١٢-٦) \quad \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = K$$

$$(١٣-٦) \quad \frac{[\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HC}_4\text{H}_3\text{O}_2]} = K_a$$

$$\frac{[\text{OH}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]} = K_b \quad (١٤-٦)$$

وتسمى جميع هذه الثوابت « بثوابت التآين » او « ثوابت التفكك » . فاذا كان الالكتروليت الضعيف حامضيا او قاعديا يميز ثابت الاتزان بـ K_a (ثابت الاتزان لحامض ضعيف) و K_b (ثابت الاتزان لقاعدة ضعيفة) على التوالي . وتعتبر قيمة K_b (مقياسا لقوة الالكتروليت الضعيف كحامض او كقاعدة) . وكلما زادت قيمة K_b او K_a تكون القوة الحامضية او القاعدية اكبر . يستعمل الرمز K لثابت الاتزان للاملاح الذائبة التي تسلك كالكتروليتات ضعيفة . فكلما زادت قيمة K يصبح الملح اقرب الى الالكتروليت القوي .

ولا يطبق مفهوم الاتزان على الالكتروليتات القوية واللالالكتروليتات . ففي الحالة الاولى ، تقترب قيمة المادة غير المتفككة من مستوى مهمل ، وبذلك تقترب قيمة K من ما لا نهاية . اما في حالة اللالكتروليتات ، حيث تقترب كمية المواد المتآنية من الصفر ، فان قيمة K ستقترب من الصفر ايضا . وفي المحاليل المائية المخففة ، يمكن ان يعامل تركيز الماء (لانه المذيب) على أنه ثابت عندما يظهر في تعبير الاتزان . وبالتالي ، يصبح التعبير (١٢-٦) للالكتروليت الضعيف الماء :

$$[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = K_w = 1.0 \times 10^{-14} \quad (١٥-٦)$$

حيث K_w هي الحاصل الايوني للماء ويمثل حاصل ضرب ثابتين هما K و $[\text{H}_2\text{O}]^2$. وفي التفاعل (١٤-٦) يوجد موقف مشابه ويكتب بطريقة صحيحة :

$$\frac{[\text{OH}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = K_b \quad (١٦-٦)$$

حيث $[\text{H}_2\text{O}]$ جزء من الثابت . وتعتبر ثوابت التآين مثل K_a و K_b و K_w اساسية لفهم اتزان الاحماض والقواعد . الاكسدة والاختزال .

يمكن تمثيل التفاعلات التي تحدث فيها تغيرات في حالة التأكسد بثابت اتزان . ففي الظروف المناسبة يتفاعل Ce^{4+} مع Fe^{2+} طبقا للمعادلة :



ويعبر عن ثابت الاتزان :

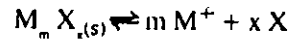
$$\frac{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]} = K \quad (١٨-٦)$$

وفيفيد التفاعل (٦ - ١٧) في تحليل الحديد (Fe (II) ، ويعتبر نموذجاً لمعايير الأكسدة والاختزال . وفي هذه الطريقة يعاير Fe (II) بمحلول قياسي لايون Ce (IV) .

والخاصية العامة لتفاعلات الأكسدة والاختزال هي ان لها قيم K كبيرة ولكن بمعدلات سرعة بطيئة . ولحسن الحظ ، فان معدلات سرعة التفاعلات يمكن ان تزداد بشكل ملموس باستعمال الحوافز .

حاصل الاذابة . إذا اضيف الكتروليت عديم الذوبان الى الماء فسيذوب بعضه طبقاً للتفاعل العام :

(٦ - ١٩)



وفي أبسط حالة ، حيث الالكتروليت قوي ، يكون التعبير عن ثابت الاتزان هو :

(٦ - ٢٠)

$$\frac{[X^{-}]^x [M^{+}]^m}{[M_m X_{x(s)}]} = K$$

ولان $M_m X_x$ موجود بكمية زائدة ، فإن تركيزه يكون عند الحالة القياسية ويمكن إعادة كتابته تعبير الاتزان :

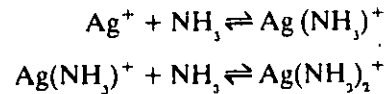
(٦ - ٢١)

$$[X^{-}]^x [M^{+}]^m = K_{sp}$$

حيث K_{sp} هو حاصل ضرب الثوابت K و $[M_m X_{x(s)}]$ ويسمى حاصل الاذابة .

وحاصل الاذابة بهذه الصيغة قابل للتطبيق فقط على الالكتروليتات القوية عديمة الذوبان . وكلما زادت ذوبانية الالكتروليت ، يزداد الحيوذ عن القيمة المتنبأ بها من تعبير ثابت حاصل الاذابة .

تكوين المعقدات . يتضمن تكوين المعقدات خطوات اتزان ويمكن تمثيلها بتغيرات ثابت الاتزان . فمثلاً ، تتفاعل ايونات الفضة مع الامونيا لتكون مجموعة من المعقدات :



حيث لكل خطوة ثابت اتزان خاص بها :

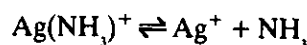
(٦ - ٢٢)

$$\frac{[Ag(NH_3)^{+}]}{[Ag][NH_3]} = K_{s1}$$

(٦ - ٢٣)

$$\frac{[Ag(NH_3)_2^{+}]}{[Ag(NH_3)^{+}][NH_3]} = K_{s2}$$

وتسمى هذه الثوابت بثوابت الاستقرار Stability constants ، او ثوابت التكوين Formation constants . وكثيرا ما تكتب تفاعلات تكوين المعقدات بطريقة عكسية او كتفاعلات تفكك . وبذلك ،



$$\frac{[\text{NH}_3][\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]} = K_{I1} = \frac{1}{K_{S1}} \quad (٢٤ - ٦)$$

حيث K_I هو مقلوب K_S ويسمى بثابت عدم الاستقرار Instability constant او ثابت التفكك Dissociation constant . وليس من المهم أي الثوابت تستعمل شريطة ان تستعمل مع التفاعل الصحيح والتعبير الصحيح .

Equilibrium Condition : Fundamental Definition

حالة الاتزان : تعريف اساسي

تبنى حالة الاتزان على تعريف ثيرموديناميكي أساسي . ذلك انه عند درجة حرارة ثابتة وضغط ثابت يحدث الاتزان عندما تكون الطاقة الحرة Free energy G لنظام عند حددها الأدنى . لذلك ، فإن التغير في الطاقة الحرة ، ΔG ، عند التحول من مواد متفاعلة الى نواتج يعطى بواسطة الفرق في الطاقة الحرة للنواتج وللمواد المتفاعلة . فللتفاعل :



يكون التغير في الطاقة الحرة :

$$b G_B - a G_A - d G_D + c G_C = \Delta G \quad (٢٦ - ٦)$$

وترتبط بفعاليات المواد المتفاعلة والنواتج اكثر من التركيزات بواسطة :

$$\frac{a^c C a^d D}{a^a A . a^b B} \ln RT + \Delta G^0 = \Delta G \quad (٢٧ - ٦)$$

حيث R تساوي ١.٩٨٧ كالورى . مول^{-١} . درجة^{-١} ، T هي ٢٩٨ ق (٢٥° م) ، ΔG^0 هي الطاقة الحرة القياسية ، a هي فعالية كل نوع .

ويعبر عن التغير القياسي في الطاقة الحرة بالعلاقة :

$$b G_B^0 - a G_A^0 - d G_D^0 + c G_C^0 = \Delta G^0 \quad (٢٨ - ٦)$$

فاذا كانت ΔG للتفاعل سالبة فإن التفاعل يحدث لحظيا كما هو مكتوب (اى ان التفاعل ممكن) ؛ اما اذا كانت ΔG موجبة التفاعل يحدث في الاتجاه المعاكس لما هو مكتوب . فالإشارة ، او القيمة ΔG لا تبين ما اذا كان التفاعل سريعا او بطيئا . لان

$$\frac{a^c C a^d D}{a^a A . a^b B} = K \quad (٦ - ٢٩)$$

$$\Delta G = RT \ln K \quad (٦ - ٣٠)$$

وعندما تكون $\Delta G = 0$ ، يكون النظام في حالة اتزان وتكون :

$$RT \ln K = - \frac{a^c C . a^d D}{a^a A . a^b B} = \Delta G^\circ \quad (٦ - ٣١)$$

لذلك ، يمكن حساب ثوابت الاتزان من الطاقات الحرة القياسية . ويتم الحصول على قيم G° باعطاء العناصر النقية وتكوين ايونات الهيدروجين المائية قيمة صفر وقياس التغيرات في الطاقة الحرة للتفاعلات الكيميائية التي تتضمن هذه الانواع . ولا يمكن قياس الطاقة الحرة الطليقة لمادة مباشرة .

ويمكن اعادة ترتيب المعادلة (٦ - ٢٩) بإحلال معامل الفعالية والتركيز محل الفعالية انظر المعادلة (٣ - ١١) :

$$\frac{[C]^c \gamma^c [D]^d \gamma^d}{[A]^a \gamma^a [B]^b \gamma^b} = K \quad (٦ - ٣٢)$$

إذا طبق هذا على الفصول السابقة والتي تم فيها وصف مفهوم الاتزان للتأين ، والأكسدة والاختزال ، والدوبانية ، وتكوين المعقدات يصبح من الضروري اعادة كتابة جميع تعبيرات ثابت الاتزان .

فمثلا ، بالنسبة للمعادلة (٦ - ١٩) :

$$[X^-]^x [M^+]^m = K_{sp} \quad (٦ - ٣٣)$$

وستكون التعبيرات المبنية على الفعالية هي :

$$(a_{X^-}^x) (a_{M^+}^m) = K_{sp} \quad (٦ - ٣٤)$$

$$(\gamma_{X^-}^x) [X^-]^x (\gamma_{M^+}^m) [M^+]^m = K_{sp} \quad (٦ - ٣٥) \quad \text{و}$$

الا انه في المحاليل المخففة تقترب قيمة الفعالية من التركيز وتصبح قيمة معاملات الفعالية الوحدة ، وهذا يؤدي الى تبسيط التعبيرات (٦ - ٣٤) و (٦ - ٣٥) الى (٦ - ٣٣) او بالنسبة للحالة العامة تعبير (٦ - ٣٢) يتبسط الى (٦ - ١٠) .

ولمعظم التطبيقات العلمية يعتبر استعمال تعبير ثابت الاتزان كما هو في العلاقة (٦ - ١٠) مقبولا تماما . الا انه ، في المناقشات الاساسية لشرح السلوك الملحوظ في المحاليل المركزة وحيانا المخففة ، من لضروري استعمال مفهوم الفعالية .

Summary

ملخص

ذكرت الانواع المختلفة من ثوابت الاتزان ذات الاهمية القصوى للكيميائي التحليلي . وستناقش في الفصول التالية تفاصيل ، وتحديدات ، وحسابات هذه الثوابت في تطبيقاتها في المجالات العامة للاحماض والقواعد ، والاكسدة والاختزال ، والقياس الوزني ، وتفاعلات تكوين المعقدات .

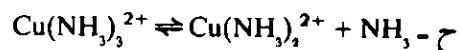
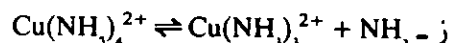
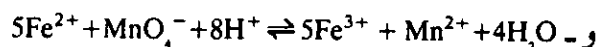
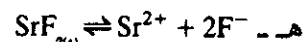
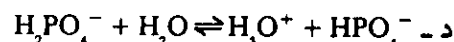
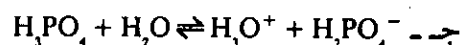
وانه لمن المهم التأكيد على ان تعبيرات الاتزان المذكورة في الفترات السابقة ليست دقيقة . وذكرنا سابقا ان ثابت الاتزان لا يعتمد على التركيز . وهذا حقيقي تقريبا ، فالذي يحدث فعلا هو ان ثابت الاتزان يقترب من قيمة ثابتة على مدى تركيز معين (عادة مدى صغير) . الا انه ، لمعظم التطبيقات العملية في الكيمياء التحليلية ، فانه يمكن التقريب بأن ثابت الاتزان لا يعتمد على التركيز .

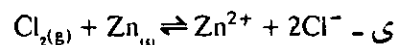
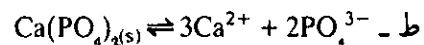
Questions

اسئلة

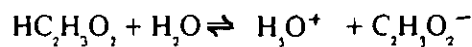
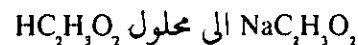
- ١ - ما الذى يشكل تفاعلا كاملا في الكيمياء التحليلية ؟
- ٢ - ما هي مزايا التفاعل المحدد ؟
- ٣ - يجب ان يكون التفاعل محدد الكميات لكي يكون مفيدا في القياسات الكمية ؟ اشرح اجابتك .
- ٤ - عرف الاتزان الديناميكي .
- ٥ - صف قانون فعل الكتلة .
- ٦ - صف مبدأ لوتشاتيليه .
- ٧ - يتفاعل الحديد (II) مع ثاني الكرومات ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) تبعا للتفاعل :

$$6\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$$
انتقد العبارة « تعطى حركية التفاعل بين Fe^{3+} و $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ في المحلول الحامضي بالعلاقة : معدل السرعة $= K [\text{Fe}^{2+}]^6 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]^4 [\text{H}^+]^{14}$ »
- ٨ - ما العوامل التي تؤثر في ثابت معدل سرعة التفاعل ؟
- ٩ - ميز بين الالكتروليتات واللاالكتروليتات الضعيفة و اكتب قائمة بالاحماض والقواعد الشائعة التي تناسب كل نوع منها .
- ١٢ - اكتب تعبير ثابت الاتزان لما يلي (افترض ان جميع التفاعلات في الماء) .

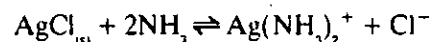




١٣ - باستعمال نظرية الاتزان اشرح لماذا ينقص H_3O^+ (تزداد pH) عندما يضاف

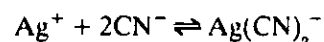


١٤ - اشرح اضافة الامونيا (النشادر) الى محلول AgCl مشبع باستعمال نظرية الاتزان .



١٥ - اشرح باستعمال نظرية الاتزان لماذا تزداد ذوبانية BaF_2 باضافة HCl الى المحلول .

١٦ - في الاتزان



تنبأ بتأثير كل مما يلي على تركيز $\text{Ag}(\text{CN})_2^{-}$

أ - اضافة NaCN .

ب - اضافة NaNO_3 .

ج - اضافة AgNO_3 .

د - اضافة NaI ، اعتبر K_{sp} لمادة AgI .

هـ - اضافة HNO_3 .

و - اضافة NH_3 ، اعتبر K_{sp} للمترابك $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

الفصل السابع طرق الترسيب

Precipitation Methods

Introduction

مقدمة

لطريقة الترسيب تاريخ طويل كوسيلة فصل مفيدة . وتعتبر الفروق في الذائبية هي الهدف الرئيسي في هذه العملية . فالفضة $Ag(I)$ يمكن فصلها من خليط من الفضة والحديد ($Ag(I)-Fe(III)$) بإضافة محلول كلوريد حامضي ، حيث يتكوّن راسب من $AgCl$ بينما يبقى $Fe(III)$ في المحلول . وبترشيع المحلول تكتمل عملية الفصل .

وليست جميع تفاعلات الترسيب كمية . فمثلا ، يمكن ترسيب $Pb(II)$ على شكل $PbCl_2$. إلا أنه ، اعتمادا على كمية $Pb(II)$ الموجودة أصلا وعلى حجم المحلول ، فلا ترسب كل كمية $Pb(II)$. كذلك ، اذا ارتفعت درجة حرارة المحلول تزداد ذائبية $PbCl_2$ بشكل واضح . وفي الواقع يُمكن فصل $Ag(I)$ و $Pb(I)$ بإضافة أيون الكلوريد عند درجة حرارة مرتفعة ، حيث يرسب $AgCl$ ويُرشح وبعد تبريد المحلول يُرشح راسب كلوريد الرصاص المتكون . ويعتمد اكتمال عملية الفصل هذه على التركيزات الاصلية لكل من $Pb(II)$ و $Ag(I)$.

وغالبا ما يتم ترسيب مجموعات من ايونات المعادن وترشيحها وبالتالي فصلها . والمثال التقليدي لذلك هو فصل ايونات المعادن الى مجموعات بسيطة ، تبعا لما يسمى خطة فصل « كبريتيد الهيدروجين » القديمة والتي يبين الشكل (٧ - ١) تتابع خطواتها .

والهدف الرئيسي للترسيب في حالات اخرى هو التنقية . لذلك ، تصمم الخطوات التجريبية لتعطي راسبا على اعلى درجة من النقاوة . وقد لا تُعطي هذه الخطوات افضل الظروف للفصل الكامل . وبسبب التشابه بين وسائل القياس بالوزن والفصل بالترسيب فليس من الضروري معالجة كل منها بشكل منفصل .

اختبار وجود NH_4^+ على جزء صغير من المحلول الأصلي . أضف لبقية المحلول حامض هيدروكلوريك مخفف وعامل بالطرء المركزى .				
المحلول ١ يحتوى على كاتيونات المجموعات ٢-٥ ، اضبط الحامضية وشبع المحلول بغاز H_2S عامل بالطرء المركزى .			المتبقى ١ $AgCl$	
المحلول ٢ . يحتوى على زرنىخات وكاتيونات المجموعات ٣ ، ٤ ، ٥ ، و HCl و H_2S . رُسب الزرنىخ وعامل بالطرء المركزى . تخلص من الزيادة من الحامض و H_2S فى المحلول ، أضف NH_4Cl, NH_3 ، وعامل بإضافة H_2S . عامل بالطرء المركزى .		المتبقى ٢ . $Bi_2S_3, PbS, HgS, Sb_2S_3, As_2S_3, CdS, CuS, SnS_2$. عامل بمحلول KOH ثم الطرد المركزى		Hg_2Cl_2 $PbCl_2$. اغسل وعامل الراسب
المحلول ٣ . يحتوى على كاتيونات المجموعات ٤-٥ . حمض بحامض الأسيتيك ، ثم تخلص من H_2S بالغليان والطرء المركزى . تخلص من الراسب . بخرر المحلول وأتلف NH_4^+ . أضف NH_4Cl, H_2O و $(NH_4)_2CO_3$ وعامل بالطرء المركزى .		المتبقى ٣ . $NiS, CoS, Al(OH)_3, Cr(OH)_3, Fe_2S_3, MnS, ZnS$.	المحلول ٢ب HgS_2^- AsO_2^- AsS_2^- $Sb(OH)_4^-$ SbS_2^- $Sn(OH)_6^-$, SnS_3 .	المتبقى ٢أ $HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS$.
المحلول ٤ يحتوى Mg^{2+} K^+, Na^+	المتبقى ٤ . $RaCO_3,$ $SrCO_3,$ $CaCO_3,$ $MgCO_3$			

الشكل ١-٧ : خطة للتحويل النوعى مبنية على الترسىب باستخدام كبريتيد الهيدروجين . وهناك خطط أخرى مقدمة فى

“Handbook of Analytical Chemistry” (L.Meites,ed) , 1st ed., McGraw- Hill, New York, 1963.

إذا كان الهدف الرئيسي هو الترسيب الكمي تسمى العملية كلها قياساً بالوزن ويجري القياس المخبري الاساسي للوزن او لتغير الوزن بالميزان التحليلي . ومن هذه القياسات يمكن حساب الموجود من المادة في العينة .

وتشمل معظم طرق القياس بالوزن خطوة ترسيب تتم بواسطة تفاعل كيميائي . إلا أن هذه الخطوة هي واحدة فقط من عدة خطوات تجريبية والتي تعتبر جزءاً من الطريقة . وتلخص الطريقة كلها في الخطوات التالية :

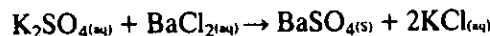
- ١ - يسجل وزن دقيق للعينة المطلوب تحليلها .
- ٢ - تذاب العينة الموزونة .
- ٣ - تزال غالباً الانواع التي قد تتداخل في الطريقة المختارة بواسطة طريقة فصل مناسبة .
- ٤ - تنظم البيئة التجريبية . وقد يشمل هذا ضبط الرقم الهيدروجيني باضافة منظّمات او تغيير حالة التأكسد ، او تركيز العينة او تخفيفها ، او اضافة مواد حاجبة masking agents
- ٥ - يضاف مفاعل ترسيب عضوي او غير عضوي مناسب .
- ٦ - يتم الترسيب ، بشكل عام ، في محلول مخفف ساخن .
- ٧ - يتم فصل الراسب عن المحلول عادة بالترسيخ .
- ٨ - يغسل الراسب .
- ٩ - يتم تجفيف الراسب او احرقه للحصول على ناتج مناسب وذلك حتى الحصول على وزن ثابت .
- ١٠ - يتم تعيين المكوّن المطلوب في العينة وبحسابه من وزن العينة ووزن الراسب أخذاً في الاعتبار حساب المواد في التفاعل المؤدي الى تحويل المكوّن في العينة الى الراسب .

طرق ذات علاقة بالقياس بالوزن . توجد طرق قياس بالوزن اخرى شائعة مبنية على الترسيب الكهربائي (الطرق الوزنية الكهربائية) وتساعد الغاز . ففي الأولى ، يؤدي تنظيم التيار الكهربائي (او الجهد) في خلية تحليل كهربائي تحتوي على العينة الى حدوث تفاعل كهروكيميائي ، ينتج عنه ترسيب ناتج مميز للعينة ، نتيجة الاختزال عند المهبط ، والتأكسد عند المصعد . ولما كان النوع المراد تعيينه يُطلّى كميّاً على المهبط ، يُسجل وزن القطب قبل الطلاء وبعده ، ويحصل على كمية النوع الموجود اصلاً في المحلول بالطرح . وستناقش الطرق الكهربائية للقياس بالوزن بتفصيل اكثر في الفصل الثامن والعشرين .

وتبنى طرق الانبعاث على الفقد في وزن العينة بسبب تبخيرها كلها أو جزء منها . لذلك ، من الضروري تسجيل وزن العينة قبل وبعد عملية التبخير . وفي بعض الحالات فان المادة نفسها تتطاير بالتسخين ، بينما في حالات اخرى يؤدي تحلل المادة الى نواج متطايرة الى النقص في الوزن . كما ان هناك طريقة بديلة تتم بجمع النواتج المتطايرة في وسط معين للايقاع بها وتسجيل الزيادة في وزن هذا الوسط .

معامل القياس بالوزن . لنفترض ان المطلوب تعيين محتوى الكبريتات في عينة K_2SO_4 غير نقية فالطريقة النموذجية للقياس الوزني تتم بترسيب ايون الكبريتات على شكل كبريتات باريوم $BaSO_4$

(١ - ٧)



واذا اتبعت الطريقة الصحيحة ، يسجل وزن العينة المحتوية على K_2SO_4 ووزن $BaSO_4$ الراسب . ومن هذه النتائج تحسب النسبة المئوية لمادة K_2SO_4 في العينة . ومن المعادلة (١ - ٧) يمكن كتابة النسبة التالية :

$$\frac{\text{وزن } BaSO_4 \text{ بالجرام}}{\text{الوزن الصيغي } BaSO_4 \text{ جم/مول}} = \frac{\text{وزن } K_2SO_4 \text{ بالجرام}}{\text{الوزن الصيغي } K_2SO_4 \text{ جم/مول}}$$

ويعاد ترتيبها الى :

$$\text{وزن } K_2SO_4 \text{ بالجرام} = \text{وزن } BaSO_4 \text{ بالجرام} \left(\frac{\text{الوزن الصيغي } K_2SO_4 \text{ جم/مول}}{\text{الوزن الصيغي } BaSO_4 \text{ جم/مول}} \right) \quad (٢ - ٧)$$

ويسمى التعبير داخل الاقواس بمعامل القياس بالوزن Gravimetric factor ، وهو النسبة بين الأوزان الجزيئية . ويستعمل هذا المعامل لتحويل وزن صيغة كيميائية الى اخرى ، بناء على علاقة التكافؤ بين الصيغتين . فاذا كان المطلوب إيجاد النسبة المئوية لمادة K_2SO_4 في العينة ، تصبح المعادلة (٢ - ٧) :

$$\text{وزن } BaSO_4 \left(\frac{\text{الوزن الصيغي } K_2SO_4 \text{ جم/مول}}{\text{الوزن الصيغي } BaSO_4 \text{ جم/مول}} \right) \times 100 = \% K_2SO_4 \text{ في العينة} \quad (٣ - ٧)$$

وبدلاً من ذلك ، يمكن أن تسجل النسبة المئوية لـ S بالعلاقة :

$$\text{وزن } BaSO_4 \left(\frac{\text{الوزن الصيغي } S \text{ جم/مول}}{\text{الوزن الصيغي } BaSO_4 \text{ جم/مول}} \right) \times 100 = \% S \text{ في العينة}$$

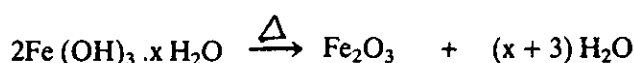
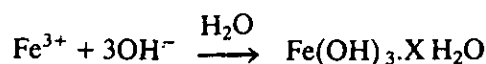
ويمكن كتابة الصيغة العامة للمعادلة (٧ - ٣) ، كما يلي :

$$\text{وزن B} \times \left(\frac{\text{الوزن الصيغي A جم/مول}}{100} \right) = \frac{\text{الوزن الصيغي B جم/مول}}{\text{وزن العينة}} \times 100 = \text{A \%}$$

(٧ - ٤)

يتم اختيار X و Y ، في هذا التعبير ، بحيث يحتوي البسط والمقام على نفس عدد الذرات المشتركة بين A و B .
أو ، بطريقة أخرى ، X و Y هما معاملتا A و B ، على التوالي ، في المعادلة الكيميائية المحددة التي تبين تحويل المادة A الى المادة B . وفي نهاية هذا الفصل ، يدون العديد من الأمثلة الأخرى حسابات القياس الوزني .

المثال ٧ - ١ . يمكن تعيين الحديد وزنيا في عينة بترسيبه في محلول قاعدي . فبعد إذابة ٠.٢٠١٠ جم من عينة الحديد يُزاد تركيز ايون الهيدروكسيد لترسيب هيدروكسيد الحديد Iron (III) hydroxide . ثم يُرشَّع الراسب ، ويحرق الى درجة ١٠٠٠ ° م ، ليتحول الى Fe_2O_3 ، الذي يزن ٠.١١٠٦ جم . احسب % Fe .
التفاعلات هي :



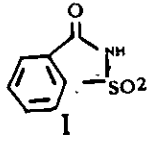
$$100 \times \frac{\left(\frac{2\text{Fe}}{\text{Fe}_2\text{O}_3} \right) \times \text{وزن Fe}_2\text{O}_3}{\text{وزن العينة}} = \text{Fe \%}$$

$$100 \times \frac{\left(\frac{2 \times 55.85}{159.7} \right) \times 0.1106}{0.2010} = \text{Fe \%}$$

= ٣٨.٩٤ %

المثال ٧ - ٢ . يستعمل السكرين Sacharin, I واملأحه للتحلية بدون سعرات حرارية . وطريقة التعيين الوزني للسكرين في السيدر ، والمعتمدة من قبل إدارة الغذاء والدواء ، هي بتحويل السكرين بالاكسدة الى ايون كبريتات ، وبالتالي ترسيبها على شكل BaSO_4 . [توصف تفاصيل اختبار تقييم هذه الطريقة بواسطة .

J.R. Markus, J. Assoc. Off. Anal. Chem. 56, 162 (1973)] .



اختصر حجم عينة سيدر مقدارها ١٠٠.٠ جم ، وحولت الى كبريتات ، وجمع راسب كبريتات الباريوم (٢٣٣ر٤) BaSO_4 ، ثم وزن . فاذا كان وزن الراسب ٠.٢٢٢٧ جم ، احسب : أ) % للسكرارين (١٨٤ر٢) في عينة السيدر ، وب) . عدد مليجرامات السكرارين في ١٠٠ جم من السيدر (هذه هي الطريقة الرسمية لتدوين النتائج) .

$$\text{أ . \% سكارين} = \frac{\text{وزن } \text{BaSO}_4 \left(\frac{\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_3\text{S}}{\text{BaSO}_4} \right)}{\text{وزن العينة}} \times 100$$

$$\% \text{ سكارين} = \frac{100 \times \left(\frac{1842}{2334} \right) \times \text{جم } 0.2227}{100.0 \text{ جم}} = 0.176\%$$

$$\text{ب . مجم سكارين} = \text{وزن } \text{BaSO}_4 \left(\frac{\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_3\text{S}}{\text{BaSO}_4} \right) \text{ مجم}$$

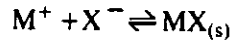
$$\text{مجم سكارين} = \frac{1842}{2334} \times 2227 \text{ مجم} = 1758 \text{ مجم}$$

$$1758 \text{ مجم سكارين} / 100 \text{ جم سيدر}$$

في بعض الاحيان لا توجد ذرة مشتركة بين المادة A والمادة B ، ولمثل هذا الموقف ، يكون لزاما معرفة جميع التفاعلات الكيميائية لتحويل A الى B .

إن العديد من الأمثلة لمعاملات القياس بالوزن مدون في داخل الغلاف الامامي لهذا الكتاب . وجميع هذه الأمثلة مأخوذة من طرق حقيقية ولذلك ، فالعمود المبين بمواد موزونة يصور أيضا اشكال وزن مناسبة . والعمود المميز بعنوان « مبين على شكل » ، قد اختير لغرض التوضيح ، لانه يمكن تقرير العينة بأي شكل مرغوب فيه .

يمكن تمثيل التفاعل المتضمن ترسيب الكتروليت بالمعادلة :



حيث المادة الصلبة في حالة اتزان مع ايواناتها . ومثال نموذجي لذلك هو ترسيب AgCl باضافة محلول ايون فضة الى محلول ايون كلوريد او العكس . وقد تبين ان تكوين راسب من هذا النوع يحدث على مراحل تتضمن فوق التشبع والتشبع والتنوي Nucleation واخيرا نمو البلورة .

التشبع - فوق التشبع :

يتشبع المحلول عندما يحتوي على الحد الاقصى لكمية الملح المسموح بذوبانها طبقا لذائبية هذا الملح عند ظروف معينة . أما فوق التشبع فهي حالة «لا اتزان» تحدث عندما يحتوي المحلول على كمية من الملح المذاب اكثر مما هو محدد بظروف الاتزان .

وفوق التشبع هو الخطوة الاولى في الترسيب . ولما كان ظرفا انتقاليا ، فان النظام سيكافح ليخلص نفسه الى ظرف الاتزان . وتختلف هذه الفترة الزمنية من نظام لآخر ، سيعزز هذا الخلاص بتوافر مواقع نمو Growth sites في المحلول . وتسمى الخطوة الابتدائية من فوق التشبع بالتنوي Nucleation.

التنوي .

التنوي هو عملية تؤدي الى اصغر جسيمات قادرة على النمو التلقائي . ولكي يبدأ ذلك يجب ان يجتمع الحد الادنى من ايونات M^{+} و X^{-} مع بعضها البعض منتجين بذلك اصغر النوى ، وهي النوى الابتدائية للمظهر الصلب (وتكون ذات حجم ميكروسكوبي او اقل) . ويزداد معدل هذه النوى بشكل عام مع زيادة فوق التشبع .

ويجب ان تحدث عملية تجمع ايونات M^{+} و X^{-} في نوى ، نظريا ، بطريقة تلقائية ، الا انه في معظم المواقف يستحث التنوي . فمثلا ادخال جسيمات كبذور للترسيب في المحلول تعمل كمواقع لترسيب اكثر . ويمكن ايضا استعمال جسيمات خارجية مثل دقائق الغبار الغروية ، والشوائب ، وحتى الحدوش على سطح الزجاج ، لتكون مواقع للتنوي .

نمو البلورات :

بمجرد تكون النواة فإنها تستمر في النمو بالترسيب المستمر لجسيمات الراسب على سطوح النوى . هذا بالاضافة الى ان ايونات M^{+} و X^{-} تترسب في مواقع معينة في نمط هندسي منظم ومتناسق .

وعموما ، تؤدي الزيادة في فوق التشبع الى معدل أسرع لنمو البلورات . وتبين الابحاث التفصيلية ان ايا من عمليتين هي العامل المحدد لمعدل السرعة ؛ الاولى ، انتشار الايونات او الجزئيات الى سطح البلورة النامية ، بينما الثانية هي الترسيب الحقيقي للايونات او الجزئيات على سطح البلورة . وتؤثر البيئة التجريبية عليهما بشكل مختلف . فمثلا ، يتأثر الانتشار بدرجة الحرارة ، والتحرك ، والتركيز ، وبالصفات الحقيقية للايونات او الجزئيات المتضمنة في نمو

البلورة . بينما تتأثر معدلات الترسيب بالتركيز ، والخواص السطحية ، وبنوع الترتيب الهندسي الذي يحدث اثناء نمو البلورة . لذلك فهذه هي العوامل التجريبية التي يجب ضبطها في عمليات القياس بالوزن .

ومن الناحية التجريبية ، فان دراسة نمو البلورة كميا اسهل من دراسة التنوي . وبالتالي يعرف الشيء الكثير جدا عن نمو البلورات . فمثلا ، باستعمال حيود الاشعة السينية ، وبلورة مكونة بشكل صحيح ، يمكن توضيح البنية الداخلية للبلورة ، بما في ذلك الترتيب الفضائي ، والمسافات بين الذرات او الايونات او الجزيئات ، التي تكون البلورة . وتعتبر هذه الانواع من الدراسات في الوقت الحاضر ، من القياسات الأساسية جدا التي يجب ان يجريها الكيميائي . وقد تم تعيين تركيبات بلورية من جميع الانواع البسيطة والمركبة ، لمركبات عضوية وغير عضوية . لذلك حتى لو لم يكن القياس بالوزن معروفا كطريقة تحليلية ، فان معرفة خواص الرواسب لا تزال ضرورية ، بسبب التأثير الهائل للطريقة البلورية .

Properties Of Precipitates

خواص الرواسب

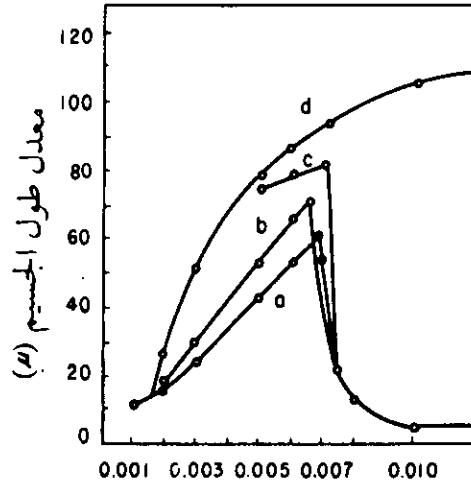
هناك خواص عديدة للرواسب تعتبر هامة في عمليات الفصل والقياس بالوزن . وستوصف أهمية هذه الخواص باختصار في الجزء الباقي هذا الفصل .

حجم الجسيمات :

عُرف تأثير فوق التشبع على حجم الجسيمات منذ عدة سنوات . وخلال تلك الفترة ، لوحظ بالتجربة أنه عند مستوى معين لفوق التشبع ، يتم الحصول على اكبر حجم للجسيمات .

ويصور الشكل (٧-٢) كيف يختلف حجم جسيمات كبريتات الرصاص باختلاف التركيز الابتدائي لبيركلورات الرصاص واملاح الكبريتات المختلفة ففي هذه الدراسات خلط ملح الرصاص مع ملح الكبريتات عند التركيز المذكور . وبعد الترسيب من محلول تم تحريكه قيس طول البلورات بعناية . ومن هذه الدراسات والنتائج المرتبطة بها يمكن الاستنتاج بأنه لمستوى معين من فوق التشبع يتم الحصول على اكبر حجم للجسيمات . وثانيا ، كلما ازداد فوق التشبع ، يلاحظ نقص في حجم الجسيمات ، وقد ايدت ابحاث عديدة اخرى هذه الملاحظات .

وحيث ان الراسب سيفصل من خليط التفاعل عادة بالترشيح ، لذلك يلزم ان تكون الجسيمات كبيرة حتى تكون هذه الخطوة كمية . لانه اذا كانت الجسيمات صغيرة جدا فانها تمر عبر جهاز الترشيح . كما يوجد العديد من الاسباب الاخرى التي تبرر الرغبة في الحصول على جسيمات راسب كبيرة ، وستتضح هذه الاسباب في الفقرات التالية .

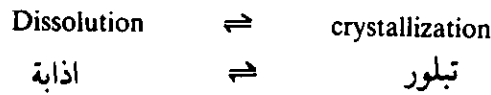


الشكل (٧ - ٢) . الجزئية الابتدائية للرصاص والكبريتات في الخليط .

الحالة الغروية :

يكون النظام ، في المراحل الاولى ، في الحالة الغروية بجسيمات ذات اقطار 10^{-10} الى 10^{-10} سم . ومثل هذا الظرف غير مرغوب في الترسيب ، لان الجسيمات صغيرة بدرجة كافية للمرور عبر اجهزة الترشيح العادية . لذلك ، يجب ان تُعطى العملية التجريبية ظروفًا للنمو المستمر للبلورات لكي تنتج جسيمات اكبر . وعليه ، فبعد عمليات التنوي ونمو البلورات ، توجد خطوة اخرى يمكن تمييزها كجزء من عملية الترسيب الكلية ، وهذه الخطوة هي الهضم Digestion أو التعتيق Aging (أي إعادة التبلور Recrystallization)

ويتم ذلك عمليا ، بتسخين الراسب والمحلول الأم عند درجة حرارة مرتفعة ، لفترة زمنية معينة . ولما كانت ذائبية معظم المواد تزداد في هذه الظروف ، لذا يحدث الترسيب بمعدل ابطأ . الا انه من الالم ، أن معدل التفاعل الامامي والعكسي للاتزان :



يزداد بشكل واضح مؤديا في النهاية الى حدوث عدد كبير من التبلورات .

تذوب البلورات الصغيرة بدرجة اعلى بقليل من البلورات الاكبر . واثناء عملية اعادة التبلور تميل البلورات الاصغر للذوبان والترسيب على البلورات الكبيرة الباقية منتجة بلورات اكبر .

ولدى المرور من الحالة الغروية الى حالة الجسيمات الاكبر يجب اعتبار خاصيتين هامتين جدا للغرويات وهما (١) وجود شحنة كهربائية على سطح الراسب الغروي و (٢) مساحة السطح الكبيرة للمادة الغروية .

Coprecipitation

الترسيب المصاحب

بشكل عام ، بينما تتكون الرواسب وتستقر في المحلول ، تصبح ملوثة بأيونات عديدة وبالمذيب الموجود في المحلول . ويسمى هذا التلوث بالترسيب المصاحب .

وفي الظروف العادية ، فإن هذه الشوائب المحمولة مع الراسب تكون ذاتية .

يمكن تقسيم الترسيب المصاحب الى نوعين مختلفين هما : الامتزاز على سطح الراسب واحتباس الشوائب (Occlusion) . وهناك نوعان اخران من الترسيب المصاحب ، لن يناقشا لكونهما مشاكل ثانوية في عمليات الترسيب التحليلية وهما : الترسيب اللاحق Postprecipitation ، والاحلال المتشاكل Isomorphous replacement .

وفي الترسيب اللاحق ، تحمل الشوائب القليلة الذوبان بواسطة الراسب ، وتتعين كميتها بمعدل الامتزاز . اما الاحلال المتشاكل فهو نوع مخصص جدا من التلوث ، ويتضمن احلال الايونات في شبكية البلورة بأيونات اخرى ذات حجم وشكل مماثل . وهكذا تصبح الايونات غير المرغوب فيها جزءاً من شبكية البلورة ولا يمكن ازالتها بالغسيل .

عندما تنمو البلورة ، توجه الايونات نفسها في غط ثابت . وبذلك ، توجد مراكز متركزة من الشحنة عند أي سطح على البلورة . فمثلا ، على سطح بلورة من $AgCl$ ، توجد مراكز موجبة ، حيثما وضعت ايونات فضة ، ومراكز سالبة حيثما وضعت ايونات كلوريد . ولما كانت اعداد كاتيونات الفضة (Ag^+) وانيونات الكلوريد (Cl^-) متساوية ، فإن الشحنة النهائية على السطح متعادلة .

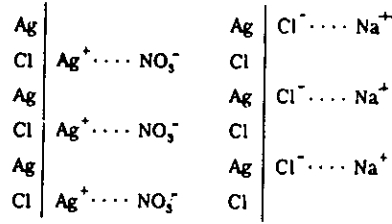
تحتل مراكز الشحنة المتمركزة اهمية اعظم عند النظر الى مساحة السطح الكبرى الناتجة عن الحالة الغروية . فحيث ان الجسيمات الغروية صغيرة جدا ، تكون نسبة مساحة السطح الى الكتلة هائلة ، وللسطح ميل كبير لامتصاص الكاتيونات او الانيونات .

فاذا اضيف محلول نترات فضة ببطء الى محلول كلوريد صوديوم ، يترسب كلوريد الفضة في وجود زيادة من ايونات الفضة ويسيمتر ايونات الفضة . وبالتالي ، يحصل السطح على شحنة موجبة . ويصل الجسيمات الاخرى من نفس النوع ، وكذلك الكاتيونات الاخرى . ولكن الانيونات تنجذب نحو هذا السطح . وبالتالي تنجذب طبقة ثانية من الايونات (في هذه الحالة ايونات نترات) نحو الجسيمات . ولما كان عدد الانيونات في الطبقة الثانية مساو لعدد الكاتيونات في الطبقة الاولى ، فإن النتيجة النهائية هي جسيم متعادل ظاهريا . الا انه يجب ان ندرك ان الطبقة الاولى منجذبة بقوة ومثبتة على سطح الجسيم ، بينما تقيم الطبقة الثانية على مسافة صغيرة ، بعيدا عن السطح ، لتحفظ التعادل الكهربائي . وبذلك ، يقال ان الجسيم يملك شحنة موجبة اذا كانت الطبقة الاولى هي كاتيونات ممتزة ، او يملك شحنة سالبة اذا كانت الطبقة الاولى هي ايونات ممتزة .

الامتزاز السطحي :

لكل راسب الرغبة في امتزاز كاتيونات او ايونات على سطحه . فاذا امتز كاتيونات فسيكتسب سطحه شحنة موجبة ، اما اذا امتز انيونات فسيكتسب سطحه شحنة سالبة . ويعزز هذا الظرف الحالة الغروية .

وتسمى الطبقة الاولى من الايونات الممتزة بالطبقة الابتدائية Primary Layer . اما الطبقة الثانية فتدعى بالطبقة المضادة Counter Layer ، لانها مكونة من ايونات ذات شحنات مضادة . ويصور الشكل (٧-٣) السلوك السطحي لكلوريد الفضة $AgCl$. كذلك تكون جزيئات الماء منتشرة خلال الطبقات ، ولو ان هذا ليس ظاهرا في الشكل .



الشكل (٧ - ٣) الامتزاز على سطح بلورة كلوريد فضة .

إذا عادت الشحنات المضادة تماما الطبقة الابتدائية ، وكانت قريبة جدا منها ، فسيكون هناك ميل لدى الجسيمات الغروية للتناثر مع بعضها بعضاً . وبذلك ، فإنها تميل الى التجمع لتكون جسيمات اكبر حجماً ، وتسمى عملية التجمع هذه بالتخثر Coagulation .

والتخثر هو اتجاه واحد لعملية منعكسة ، حيث انحلال الجسيمات المتخثرة الى الحالة الغروية هو الاتجاه الاخر . وتسمى هذه العملية تشبغر (تشتت الراسب) Peptization ، ويمكن تمثيلها هكذا :



ويمكن أن يؤدي غسيل راسب مرشح ، ثم تخثره بتعادل الشحنة بواسطة الماء الى التشبغر بسبب اختلال التفاعل بين الطبقتين الابتدائية والمضادة . لذلك ، تغسل الرواسب غالباً بمحلول يحتوى على الكتروليت متطاير او سهل التحلل . فتحلل هذه الالكتروليتات محل شوائب الالكتروليت الاصلية الممتزة ، وتتم ازالها اثناء عملية التجفيف .

توجد اربعة عوامل رئيسية تؤثر في امتزاز الايونات وستناقش باختصار في الفقرات القادمة .

تأثير الترسيب :

إذا وجد العديد من الايونات المختلفة في المحلول ، وكانت متيسرة للامتزاز ، فإن الايون الذي يُمتز هو ذلك الذي يكون باتحاده مع ايونات الشبكية المركب الاقل ذوباناً .

تأثير التركيز :

عموماً ، يوجد ميل لتفضيل امتزاز الايون الموجود بتركيز اكبر وذلك اذا تساوت جميع العوامل الاخرى . والكمية التي تمتاز محدودة ، وتقل بارتفاع درجة الحرارة .

تأثير الشحنة :

إذا تساوت جميع العوامل الاخرى ، يكون الاتجاه نحو تفضيل الايون الذي يحمل أعلى شحنة .

تأثير حجم الايون :

إذا تساوت جميع العوامل الاخرى يفضل امتزاز الايونات التي يتساوى حجمها تقريبا مع حجم الايونات في الشبكية . وجوهرياً ، فإن الايونات الممتزة تحتل مكان الايونات الناقصة عند السطح .

تصمم الطريقة التجريبية في القياس بالوزن لتقلل من الامتزاز السطحي ، وذلك بواسطة الخطوات التالية :

١ - تكوين الراسب في محلول مخفف بالنسبة للايونات الممتزة .

- ٢ - تكوين الراسب على شكل بلورات كبيرة .
- ٣ - تكوين الراسب في محلول ساخن (الهضم) .
- ٤ - ازالة الايونات التي تُمتَزِّ بقوة .
- ٥ - احلال الايونات الممتزة في المحلول بأخرى يمكن ازالتها بسهولة .
- ٦ - ازالة الراسب ، ثم اذابته في محلول اخر فقط لاعادة ترسيبه مرة اخرى .

الاحتباس :

في الاحتباس تكون الايونات الغريبة والمذيب محتبسة في البلورة بشكل غير متجانس . ويبين الدليل العملي المتوافر ، ان الامتزاز على السطح يساهم في الاحتباس . الا انه من الواضح ايضا ، انه ليست جميع الشوائب المحتبسة موجودة بسبب الامتزاز . فائناء النمو السريع للبلورة ، يمكن ان يحتبس المحلول في جيوب صغيرة داخل البلورة . وبذلك يحتبس المذيب كما تحتبس ايونات غريبة .

ولن يؤثر غسل الراسب في ازالة المواد المحتبسة حتى ولو كانت هذه المواد ذائبة . ولحسن الحظ ، فالاحتباس عادة غير هام ، اذا ما ضبطت بعناية ظروف تجريبية عديدة ، كما يمكن التقليل منه بالترسيب من محلول مخفف ، واستخدام فترة للهضم .

انواع الرواسب :

تصنف الرواسب عموما ، بأنها متبلورة ، او متخثرة Curdy ، او جيلاتينية Gelatinous . وتتميز الرواسب المتبلورة ، مثل (BaSO₄) ، ببلورات واضحة المعالم وتعتمد اشكالها على تركيب الملح ، بينما تكون الرواسب المتخثرة ، مثل (AgCl) ، عبارة عن تجمعات من جسيمات صغيرة مسامية . اما الرواسب الجيلاتينية ، مثل Fe(OH)₃ ، فتعتبر اصعب الانواع تعاملًا ، وهي غروائية مائية تشبه الجلي . واذا كانت حجوم الجسيمات معقولة ، ترشح الرواسب المتبلورة والمتخثرة بسرعة وبسهولة ، وبشكل مكتمل .

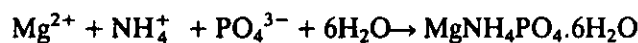
Types Of Precipitating Reagents

انواع المفاعلات المرسبة

ان انواع المزايا التي يجب ان يتمتع بها مفاعل مُرَسَّب ، والراسب نفسه ، لكي يكون مفيدا ، تعتمد على التطبيق واهم المزايا هي :

- (١) الذائبة .
- (٢) سهولة الترشيح
- (٣) نقاوة التركيب .
- (٤) الوزن الصيغي العالي .
- (٥) عدم الاسترطاب (الميل لامتصاص الرطوبة من الهواء) (Nonhygroscopicity) .
- (٦) الانتقائية .

يجب ان يكون الراسب ، او ما يوزن اخيرا ذا تركيب محدد معروف وقابل للتكرار . وغالبا ما يحرق الراسب لينتج عندنا مركب ذو تركيب محدد . فمثلا يُرَسَّب Mg²⁺ على شكل MgNH₄PO₄.6H₂O بواسطة التفاعل :



الا ان تركيب الراسب ليس دقيقا ، لذلك يحرق الى درجة ١١٠٠م بعد ترشيحه ، ويوزن على شكل بيروفسفات المغنيسيوم $Mg_2P_2O_7$. وعموما ، يمكن التقليل من اخطاء الترسيب المصاحب **Coprecipitation errors** التي تؤثر على تكافؤ المواد .

ومن الناحية المثالية ، يجب ان يكون للراسب وزن جزيئي مرتفع ، بحيث يمثل الراسب كمية صغيرة من الكاتيون او الانيون الذي يتم تعيينه . كما يجب ان يكون ثابتا وغير مسترطب ، عندئذ لا تكون هناك حاجة الى طريقة خاصة للتعامل مع الراسب . وبذلك يتم تقليل الاخطاء في الوزن :

ان العامل الوحيد الهام لكل من طرق القياس بالوزن والفصل بالترسيب هو الانتقائية . وفي الوضع المثالي ، فان المفاعل المُرسَّب الواحد يجب ان يرسَّب انيونا واحدا او كاتيونا واحدا . وبالمثل ، يجب ان يتوافر على الاقل مفاعل واحد لكل كاتيون ولكل انيون . ولكن نادرا ما تقابل مثل هذه الاختصاصية ، وانما الاغلب ان تكون الاختصاصية النموذجية التي يظهرها مفاعل معين هي في ترسيب مجموعات صغيرة من الانواع .

مفاعلات غير عضوية :

تتوافر تشكيلة واسعة من المفاعلات المرسَّبة غير العضوية ، ويدون الجدول (٧-١) بعضا من المفاعلات الاكثر شيوعاً . كما يدون باختصار ، الراسب المتكوّن ، والشكل الذي يوزن به .

الجدول ٧-١ : قائمة جزئية لظروف الترسيب غير العضوية

المصدر	المُرسَّب	الشكل المُرسَّب	محلول الفسيل	درجة الاحراق [(م°)	الشكل الموزون
Ag	HCl	AgCl	HNO ₃	١٥٠	AgCl
Al	NH ₃	Al(OH) ₃	NH ₄ Cl	١٢٠٠	Al ₂ O ₃
Ba	H ₂ SO ₄	BaSO ₄	H ₂ O	٨٠٠	BaSO ₄
Bi	KCl	BiOCl	H ₂ O	١١٠	BiOCl
Br, Cl, I	AgNO ₃	AgBr, Cl, I	HNO ₃	١١٠	AgBr, Cl, I
Ca	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O	H ₂ O	٩٥٠	CaO
Cs	H ₂ PtCl ₆	Cs ₂ PtCl ₆	Alcohol	١٠٠	Cs ₂ PtCl ₆
F	Pb(NO ₃) ₂ -HCl	PbClF		١٣٠	PbClF
Fe	NH ₃	Fe(OH) ₃	NH ₃	١٠٠٠	Fe ₂ O ₃
Hg	H ₂ S	HgS	H ₂ O أقل من ١٠٠		HgS
K	H ₂ PtCl ₆	K ₂ PtCl ₆	Alcohol أقل من ٢٧٠		K ₂ PtCl ₆
K	HClO ₄	KClO ₄	Ethyl acetate أقل مع ٦٥٠		KClO ₄
Mg	NH ₄ HPO ₄	MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O	NH ₄ NO ₃	١٠٥٠	Mg ₂ P ₂ O ₇
Na	KZn[UO ₂ (C ₂ H ₃ O ₂) ₃]	NaZn[UO ₂ (C ₂ H ₃ O ₂) ₃]	Alcohol	١٢٠	NaZn[UO ₂ (C ₂ H ₃ O ₂) ₃]
P	MgSO ₄ -(NH ₄) ₂ SO ₄	MgNH ₄ PO ₄	NH ₄ NO ₃	١٠٥٠	MgP ₂ O ₇
Pb	H ₂ SO ₄	PbSO ₄	H ₂ O	٦٠٠	PbSO ₄
Rb	H ₂ PtCl ₆	Rb ₂ PtCl ₆	Alcohol	١٠٠	Rb ₂ PtCl ₆
S	BaCl ₂	BaSO ₄	H ₂ O	٨٠٠	BaSO ₄
Sn	HNO ₃	SnO ₂ ·XH ₂ O	H ₂ O	١١٠٠	SnO ₂
الانواع الانتقالية	(NH ₄) ₂ HPO ₄	MHPO ₄	NH ₄ NO ₃	١٠٠٠	M ₂ P ₂ O ₇
واخرون Zr, Hf, Th, Sc	H ₂ C ₂ O ₄	M(C ₂ O ₄) ₂ or M ₂ (C ₂ O ₄) ₃	H ₂ O	١٠٠٠	MO ₂ or M ₂ O ₃

الذرية النادرة

١ . اذا استعملت ظروف احراق اخرى يمكن الحصول على اشكال اخرى للوزن . وللحصول على تفاصيل اكثر ومراجع انظر

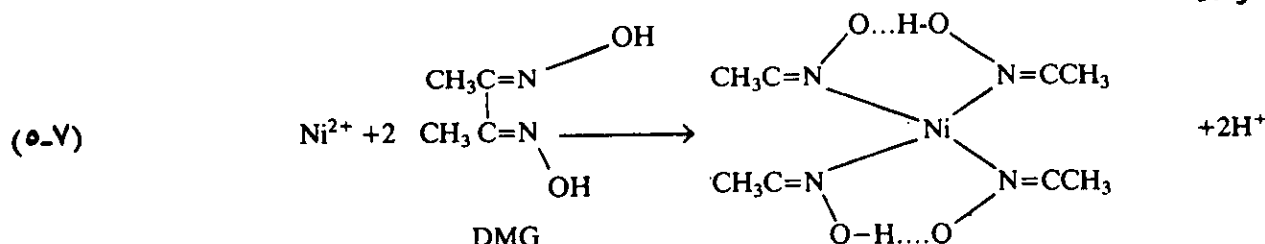
“Handbook of Analytical Chemistry”, L.Meites, ed., 1st ed., McGraw-Hill, New York, 1963.

وقد تكون تفاعلات تكوين الهيدروكسيدات والكبريتيدات من أكثر التفاعلات غير العضوية العامة التي تستعمل لفصل ايونات المعادن . ويمكن ان تستعمل هذه التفاعلات لاغراض القياس الوزني لبعض ايونات المعادن . الا ان رواسب الهيدروكسيدات والكبريتيدات غالبا ما تفشل في تحقيق متطلبات القياس بالوزن مثل الاتحاد بكميات متكافئة ، وتكوين بلورات سهلة الترشيح ، وانخفاض الترسيب المصاحب ، والتحرر من التداخلات المترسبة . ويمكن تحسين نوعية رواسب الهيدروكسيد والكبريتيد بواسطة طريقة تعرف بالترسيب المتجانس .

مفاعلات عضوية :

يستعمل العديد من المركبات العضوية كمفاعلات مرسبة وغالبا ما تكون اوسع استخداما من المفاعلات المرسبة غير العضوية . وتكون المفاعلات المرسبة العضوية مع كاتيونات او انيونات مركبات يمكن تصنيفها كمعقدات او املاح متفككة جزئيا او غير متفككة . وبالعكس ، تُنتج المفاعلات المرسبة غير العضوية نواتج يغلب عليها الطابع الايوني . وبسبب هذا الفارق في الروابط تملك الرواسب الناتجة من مفاعلات مرسبة عضوية انواعا مختلفة من الصفات الكيميائية والفيزيائية . (انظر الفصل ١٥) .

يعتبر ترسيب Ni^{+2} باضافة ثنائي ميثيل الجليوكسيم لتكوين راسب احمر قمرزي زاهي من Ni-DMG مثالا نموذجيا .



وهذا المركب تساهمي مثل معظم الرواسب المشتقة من مفاعلات عضوية مرسبة وليست له الخواص الفيزيائية ولا الكيميائية الواضحة للنikkel Ni^{+2} او DMG. وعموما فهذه الخواص هي الخواص النموذجية للمركبات العضوية. فمثلا Ni-DMG يذوب في المذيبات العضوية. وتستعمل خاصية الذوبان هذه كميزة في الطرق الآلية مثل (دراسة الطيف) والطرق الكيميائية مثل (الاستخلاص).

وإذا استعمل مفاعل عضوي مرسب لأغراض التحليل الوزني ، فيجب أيضا توافر شروط الاتحاد بكميات متكافئة ، ووجود الشكل المناسب للوزن والوزن الجزئي المرتفع ، وأن يكون الراسب خاليا من الترسيب المصاحب وغير مسترطب . ولما كانت النواتج تساهمية فإن مشاكل الترسيب المصاحب لا تواجه في العادة .

وغالبا ما يكون للمذيب العضوي ذائبية منخفضة ، وبذلك يمكن ان يتلوث الراسب بزيادة المفاعل . كذلك ، تحتوي الكثير من المفاعلات العضوية على مواقع حامضية او قاعدية متفككة جزئيا فقط . وقد تستعمل هذه الخاصية لصالح عملية الترسيب ، لانها تعطي وسيلة للانتقائية حيث ترسب الأنواع المختلفة عند ارقام هيدروجينية pH مختلفة . والصعوبة العملية التي تواجه غالبا ، هي ميل الرواسب العضوية للعلوم والتسلق . فهي بالتالي تميل الى الالتصاق بالاوعية الزجاجية ، وتظهر صفات اخرى ذات علاقة بالسطوح ، غير مرغوب فيها ، لان هذه الرواسب ليست قابلة للترطيب بالماء بسهولة .

وغالبا ما يكون ناتج التفاعل بين المفاعل العضوي المرسَّب والكاتيون او الانيون في الشكل غير مناسب للوزن .

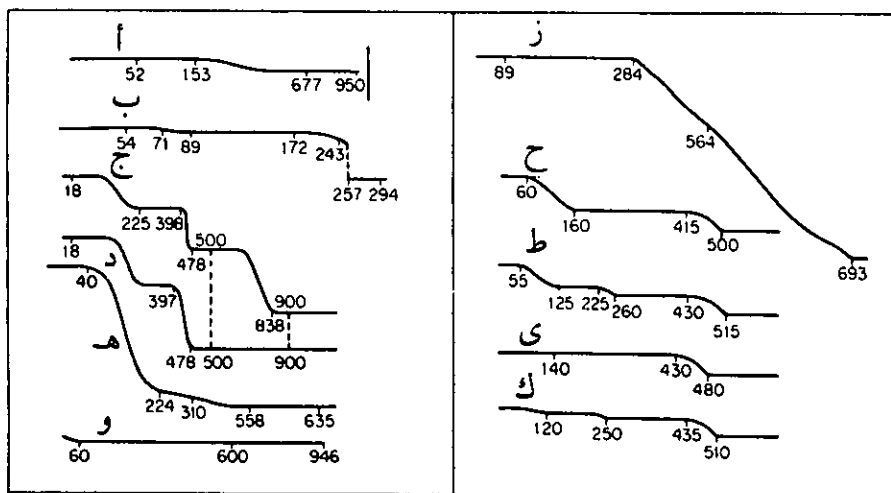
وبالتالي يُحرق الراسب الى ناتج محدد التركيب ، قابل للتكرار . واذا كانت ايونات المعادن هي التي تترسب ، فكثيرا ما يكون الناتج المحروق اكسيديا .

يدون الجدول (٧ - ٢) بعض المفاعلات العضوية الشائعة الاكثر انتقائية . كذلك تشمل بعض التعليقات حول تطبيقات هذه المفاعلات .
الميزان الحراري :

يحقق تسخين الراسب قبل وزنه عدة اهداف : (١) ازالة الزائد من الماء من الراسب ، (٢) تبخير الالكتروليت المستعمل في محلول الغسيل ، (٣) ثبات وزن الراسب .

ولما كانت درجات حرارة التسخين (انظر الجداول (٧-١) و(٧-٢) تختلف من راسب الى اخر ، فانه يبدو من المهم تثبيت درجات الاحراق الصحيحة . ويسمى الجهاز المستخدم لهذا الغرض بالميزان الحراري Thermobalance . والميزان في ابسط صورة عبارة عن كفة في فرن يمكن تغيير درجة حرارته بعناية وببطء (مثلا الى ١٠٠٠°م بمعدل ٥°م / دقيقة) . وبالتالي ، يسجل التغير في وزن العينة (٨-١٠ مجم) بدلالة درجة الحرارة . ومن هذه العلاقة بين الوزن ودرجة الحرارة يمكن رؤية متى يحدث التحلل .

ويسمى الشكل الناتج باستعمال الميزان الحراري بالثيرموجرام Thermogram ، او منحنى الانحلال الحراري Pyrolysis Curve . ويبين الشكل (٧-٤) العديد من هذه الاشكال .



الشكل (٧ - ٤)

الشكل ٧-٤ : ثيرموجرامات للعديد من الرواسب ذات الأهمية التحليلية . (أ) كبريتات الباريوم ؛ (ب) ثنائي (ثنائي ميثيل جليوكسيماتو) نيكيل (II) ؛ (ج) إوكسالات الكالسيوم ، (د) إوكسالات المغنسيوم ؛ (هـ) فوسفات المغنسيوم والأمونيوم ($MgNH_4PO_4$) ؛ (و) كلوريد الفضة ؛ (ز) ثلاثي (٨ - هيدروكسي كونيولينا تو الحديد (III) $Fe(C_9H_6ON_3)_3$) ؛ (ح) أمونيوم ١٢ - موليبدو فوسفات - HNO_3 ، مغسول ومجفف بالهواء ؛ (ط) أمونيوم ١٢ - موليبدو فوسفات - NH_4NO_3 ، مغسول ، ومجفف بالهواء ؛ (ي) أمونيوم ١٢ - موليبدو فوسفات - HNO_3 ، مغسول ومجفف بالفرن ؛ (ك) أمونيوم ١٢ - موليبدو فوسفات - NH_4NO_3 مغسول ومجفف بالفرن .

from W. W. Wendlant, 'Thermal Methods of Analysis', Wiley Interscience, New York, 1964. (ح-ك) from C. Duval, 'Inorganic Thermogravimetric Analysis', Elsevier, Amsterdam 1953. (أ-ز)

Wendlant, 'Thermal Methods of Analysis', Wiley Interscience, New York, 1964)

بالنظر الى المنحنيات حـ ، د ، في الشكل (٤-٧) نجد ان هناك ٤ درجات احراق مختلفة ممكنة للملح الكالسيوم ، بينما توجد ثلاثة درجات ممكنة للملح الماغنسيوم . وبالنسبة لكليهما فإن خطوة فقدان الوزن الاولى في المنحنيات هي بسبب فقدان ماء التميؤ ثم يؤدي استمرار تسخين $Mg_2C_2O_4$ الى اعلى من ٤٠٠°م الى تحلل اكثر ، وفقدان CO و CO_2 لينتج MgO ، وبالعكس ، تتحلل CaC_2O_4 على خطوات ، الاولى لتكوين $CaCO_3$ ، ثم CaO عند ارتفاع درجة الحرارة .

اما ثيرموجرام مادة $MgNH_4PO_4$ في الشكل (٤-٧ هـ) ، فيبين فقداناً في الوزن حتى ٤٧٧°م ، حيث تتكون $Mg_2P_2O_7$ وهذا يوضح سبب تفضيل تحويل $MgNH_4PO_4$ الى $Mg_2P_2O_7$ بدلاً عن وزنها على شكل $MgNH_4PO_4$ ، يستخدم تكوين $MgNH_4PO_4$ بشكل روتيني في التعيين الوزني لعنصر Mg . ويجب ملاحظة ان الثيرموجرام فشل في بيان فقدان واضح المعالم للامونيا NH_3 والماء H_2O .

ثيرموجرام مادة AgCl ، الشكل (٤-٧ و) خطي على مدى «درجات حرارة» واسع بعد فقدته اولاً للماء الممتص . والحديد يمكن ترسيبه على شكل مترابك مع ٨- هيدروكسي كوينولين 8-hydroxyquinoline ، حيث تتحد ذرة حديد مع ثلاثة جزيئات من ٨- هيدروكسي كوينولين ، لتكوين المركب $Fe(C_9H_6OH)_3$ ، وهو ثابت حتى درجة ٢٨٤°م [انظر الشكل (٤-٧)]. وبسبب استمرار التسخين التحلل ، واذا كان المطلوب هو وزن الحديد على شكل Fe_2O_3 يجب الاحراق الى درجة حرارة تزيد عن ٨٩٣°م .

يمكن أن يؤدي التعامل مع الراسب وغسله الى اختلاف في طرق التجفيف ، كما تبين الثرموجرامات (حـ-ك) في الشكل (٤-٧) . فتكوين فوسفوموليبدات الامونيوم يستعمل روتينياً للتعين الوزني للفوسفات ، ويفقد الراسب ح المجفف بالهواء ، والمغسول بحامض HNO_3 ، الماء في البداية ، مؤدياً الى منطقة تنسم بالاستقرار ، ويكون فيها التركيب $(NH_4)_4HP(Mo_3O_{10}).H_2O$. وعند درجة أعلى من ٤١٥°م ، يحدث فقدان اضافي في الوزن ، مؤدياً الى منطقة اخرى مستقرة ، يكون التركيب فيها $P_2O_5.24MoO_3$ ، وهذا شكل مناسب للوزن . اما بالنسبة للراسب المجفف بالفرن (ي) فلا يوجد فقدان للماء في البداية . كذلك لا يلاحظ فقدان للماء في البداية ، في حالة الراسب المغسولة بمحلول NH_4NO_3 ، كما هو مبين بالمنحنيات ط و ك . والاهم من ذلك ، أن NH_4NO_3 يفقد في المدى ٢٢٥-٢٦٠°م ، منتجة $(NH_4)_3[P(Mo_3O_{10})_4]$ ، وهذه عند تسخينها الى درجة اعلى من ٥١٠°م ، تنتج مركباً تكوينه $P_2O_5.24MoOH_3$.

الجدول ٧ - ٢ : بعض المرسبات العضوية

العنصر	الظروف	المُرسَّب (L)	الشكل المرسَّب (١)	درجة الاحتراق (٢)	الشكل الموزون
Al, Bi, Cd, Co, Cu, Ga, Hf, Fe, In, Hg, Mo, Ni, Nb, Pd, Pa, Ag, Ta, Ti, Th, W, U, Zn, Zr.	pH=4.5	8-Hydroxyquinoline	ML ₄ ML ₃ ML ₂	١٣٠ أكبر من ١٠٠٠	ML _{4,3,2} Metal oxide
Al, Be, Bi, Cd, Cu, Ga, Hf, Fe In, Mg, Mn, Hg, Nb, Pd, Se. Ta, Ti, Th, U, Zn, Zr, rare earths	NH ₃	8-Hydroxyquinoline	ML ML ₃ ML ₂	١٣٠ أكبر من ١٠٠٠	ML _{4,3,2} Metal oxide
Ni	NH ₃	Dimethylglyoxime	ML ₃	١٥٠	ML ₂
Pd	حامض	Dimethylglyoxime	ML ₂	١٥٠	ML ₂
Co	حامضي	Dimethylglyoxime	ML ₂	٩٠٠	Metal oxide
Fe, Hg, Nb, Ta, W, Zr	حامضي قوي	Cupferron	ML ₃	أكبر من ١٠٠٠	Metal oxide
Sb, Bi, Ga, Fe, Mo, Pd, Sn, Ta Ti, V, W, Zr, rare earths.	حامض مخفف	Cupferron	ML ₃	أكبر من ١٠٠٠	Metal oxide
Al	متعادل	Cupferron	ML ₃	أكبر من ١٠٠٠	Metal oxide
Cu, Cd, Ni	HC ₂ H ₃ O ₂	Anthranilic Acid	ML ₂	أقل من ٢٢٥	ML ₂
Zn, Co, Pb	متعادل	Anthranilic	ML ₃	أكبر من ١٠٠٠	Metal oxide
Cu	NH ₃	Benzoinoxime	ML ₂	(٢) ١٠٠٠	Metal oxide
Cs, K, Rb, Ag, Tl	حامضي قاعدي	Sodium tetraphenylborate	ML	أقل من ٢٥٠	ML
Cr ₂ O ₇ ²⁻ , MnO ₄ ⁻ , ReO ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻	حامض	Tetraphenylammonium chloride	ML	أقل من ٢٢٥	ML

(١) يعتمد قياس الاتحاد العنصري لتكوين المتراب المرسَّب على شحنة الكاتيون والعدد التنسيقي له .
(٢) قد يكون من غير الضروري احيانا احراق أكسيد المعدن . ويمكن استعمال درجة حرارة أقل حيث يكون متراب المعدن والمرتبطة بمحدد التركيب في الشكل الموزون .

Solubility

الذائبة

تعتبر الذائبة من الامور الهامة في التحليل الوزني حيث انها مقياس للطبيعة الكمية لعملية الترسيب . ويمكن ان تعني الزيادة في الذائبة الفرق بين كون الطريقة تصنف كمية او غير كمية .

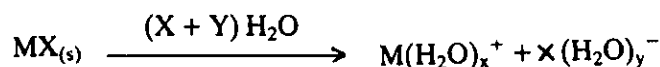
ان فكرة تقسيم المواد الى ذائبة ، او ذائبة جزئيا ، أو عديمة الذوبان ، هي مسألة نسبية . فلا يوجد أي الكتروليت ، سواء كان ضعيفا او قويا ، عديم الذوبان تماما . فمثلا ، ذائبة AgCl هي ١٠×١٠^{-٥} ج او ١٤٣

مجم/لتر لمجموعة ظروف تجريبية معينة . فإذا كان راسب AgCl يزن حوالي ١ جم وحجم المحلول المرسب حوالي ٢٠٠ مل ، فإن كمية AgCl التي تبقى في المحلول هي حوالي ٠.٣ مجم . وهذه الكمية يصعب قياسها بالميزان التحليلي العادي . وكلما نقص وزن AgCl ، تصبح الكمية الباقية في المحلول ذات قيمة ملموسة اكبر . لذلك يجب إعادة النظر في أية محاولات لفصل ١٠ مجم من المحلول المرسب بالطرق الوزنية العادية إذا كان المطلوب الحصول على نتائج كمية .

ذائبة KClO₄ في الماء هي ٢.٠٤ جم / ١٠٠ مل ويمكن تصنيفها كمادة ذائبة جزئياً . وبذلك ، ليس من الممكن تعيين ايون البوتاسيوم كميّاً بترسيبه على شكل KClO₄ في محلول مائي . وحتى باستعمال كميات كبيرة من محلول ايون البيركلورات كعامل مرسب ، فإن الذائبة تبقى كبيرة . ولكن اضافة كميات كبيرة من الايثانول يقلل من الذائبة الى درجة تصبح عندها الطريقة كمية .

ذائبة الاملاح الايونية :

تظهر المركبات الايونية بشكل عام ، أكبر ذائبة في المذيبات القطبية مثل الماء . وتحدث عملية الاذابة لان جزيئات المذيب القطبي تنجذب بدرجة كافية الى الايونات وتسحبها بعيداً عن مواضعها في شبكية البلورة . واثناء هذه العملية تصبح الايونات متداوبة Solvated .



وبالرغم من أن الكاتيون والانيون ممثلان بشكل ايونات متداوبة الا ان التجاذب بين جزيء الماء وايون المعدن ضعيف . ولما كانت جزيئات الماء والايونات في المحلول في حركة سريعة مستمرة فإن عدد جزيئات الماء حول أيون المعدن يميل الى التغير ويشار الى العدد المتوسط بعدد التميؤ Hydration number . وفي البلورات المتميئة يكون عدد جزيئات الماء ثابتاً .

ذائبة المركبات التساهمية :

تعتمد ذائبة المركبات التساهمية على الاشكال البنوية للجزيئات . فبعض المركبات ايونية الصفة بينما البعض الآخر تساهمي الصفة تماماً . ويوجد قول مأثور في الكيمياء يقول «الشيء يذيب مثله» . وهذا يعني أساساً أن القوى فيما بين الجزيئات المتشابهة ماثلة لتلك التي بين الجزيئات المتطابقة . وبذلك ، يمكن ان تحل جزيئات جديدة محل أخرى اذا كانت متشابهة . ويمكن تقسيم القوى التي تمسك الجزيئات بعضها ببعض الى ؛ قوى لندن (قوى التجاذب القطبية المستحثة) Induced dipole attractions وقوى التجاذب ثنائية القطبية Dipole-dipole forces وقوى التجاذب بين الايونات والجزيئات ثنائية القطبية Ion dipole forces والرابطة الهيدروجينية (رتبت هذه القوى بترتيب زيادة القوة) .

فإذا كان السائل متماسكاً بفعل رابطة هيدروجينية يذوب فيه سائل اخر ومادة صلبة شريطة ان يحتوي السائل والصلب على رابطة هيدروجينية . وبالمثل ، يُكوّن عضوان مختلفان من كل من الانواع الاخرى محاليل بشرط ان يعمل احدهما كمذيب .

وانه لمن المهم جدا النظر الى ذائبة العامل المرسب في التحليل الوزني وخصوصاً عند استعمال مفاعلات مرسبة عضوية . فإذا كان المفاعل المرسب محدود الذائبة فإن الراسب تصحبه شوائب عند زيادة المفاعل . ويحتوي العديد من المفاعلات المرسبة العضوية على مجموعات وظيفية قاعدية او حامضية بحيث تزداد ذائبة هذه المركبات في الماء وفي مذيبات

قطبية اخرى . وغالبا ما تزداد ذائبية مفاعل مفيد تحليليا بإدخال مجموعة حامض السلفونيك Sulfonic acid group في الجزيء .

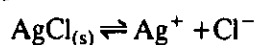
وهكذا بإدراك العوامل التي تؤثر في الذائبية يمكن اختيار مذيب او خليط مذيب مناسب او يمكن تطوير العامل المرسب بنويا لزيادة الذائبية . ولحسن الحظ يوجد العديد من نتائج الذائبية في عدد من كتب المراجع التي تدون الخواص الفيزيائية للمركبات .

Solubility Product

حاصل الاذابة

يمكن ان يستخدم حاصل الاذابة (K_{sp}) للتنبؤ بافضل الظروف لتكوين واذابة الرواسب . وهذا يتضمن متغيرات مثل درجة الحرارة و pH ، وتركيزات المفاعل المرسب وتركيز الملح الحامل وتركيب المذيب .

فلكوريد الفضة تكون تعبيرات ثابت الاتزان وحاصل الاذابة هي :



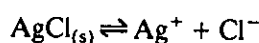
$$[Ag^{+}][Cl^{-}] = K_{sp} = 1.8 \times 10^{-10} \text{ (ج) }^2$$

وعند نقطة الاتزان ، تحدث تفاعلات متعكسة في المحلول المشبع . ففي احد الاتجاهات تفر الايونات من سطح البلورة الى المحلول ، بينما في الوقت نفسه تترسب ايونات على سطوح البلورة . وتتضمن هذه العمليات حركات معقدة ، بالرغم من انها وصفت بطريقة مبسطة جدا .

وغالبا ما توجد علاقة سهلة بين حاصل الاذابة والذائبية . ولهذه الحالات ، يمكن حساب ذائبية الملح ، من حاصل الاذابة او حاصل الاذابة من الذائبية . وفيما يلي امثلة لهذه الحسابات .

المثال ٣-٧ :

احسب الذائبية الجزيئية للملح AgCl ($K_{sp} = 1.8 \times 10^{-10}$) .



$$K_{sp} = [Ag^{+}][Cl^{-}] = 1.8 \times 10^{-10} \text{ (ج) }^2$$

ويتبع من ذلك ان

$$[Cl^{-}][Ag^{+}] = S \text{ الذائبية}$$

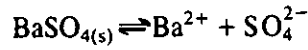
$$1.8 \times 10^{-10} = S.S$$

ولذلك

$$S = 1.34 \times 10^{-5} \text{ ج}$$

المثال ٤-٧ :

وجد أن ذائبية $BaSO_4$ هي 1.4×10^{-9} ص . احسب حاصل الاذابة



$$[\text{SO}_4^{2-}][\text{Ba}^{2+}] = K_{sp}$$

$$1.0 \times 10^{-10} = [\text{Ba}^{2+}]$$

$$1.0 \times 10^{-10} = [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$[1.0 \times 10^{-10}][1.0 \times 10^{-10}] = K_{sp}$$

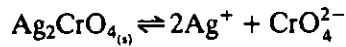
$$1.0 \times 10^{-20} = K_{sp} \text{ (ج)}$$

ومن مفهوم حاصل الاذابة ، يمكن استنتاج انه اذا كان تركيز كل من Ag^+ و Cl^- أقل من 1.0×10^{-10} ج ، لن يتكون راسب . وبمجرد الوصول الى هذا التركيز ، فان AgCl المتكونة او المضافة ستوجد على شكل راسب ، اذا تعدت تركيزات الايونات 1.0×10^{-10} ج (ولم تتغير درجة الحرارة) يكون المحلول فوق مشبع .

ليس من الممكن دائماً أن يُقترح أي من مجموعة املاح هو الاكثر ذوبانا بمجرد النظر الى قيمة حاصل الاذابة . ويوضح ذلك بالنظر الى المثال التالي .

المثال ٧-٥ :

احسب الذائبية الجزيئية لمادة Ag_2CrO_4 ($1.0 \times 10^{-12} = K_{sp}$)



$$1.0 \times 10^{-12} = [\text{CrO}_4^{2-}][\text{Ag}^+]^2 = K_{sp} \text{ (ج)}$$

$$\begin{cases} 2S = \text{Ag}^+ \\ S = \text{CrO}_4^{2-} \end{cases} \text{ بناء على التفاعل}$$

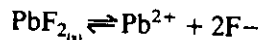
$$1.0 \times 10^{-12} = [S][2S]^2$$

$$1.0 \times 10^{-12} = S \cdot 4S^2$$

أي أن كرومات الفضة Ag_2CrO_4 اكثر ذوبانا من AgCl ، بالرغم من أن حاصل اذابة Ag_2CrO_4 اقل من AgCl . ويمكن التنبؤ كمياً بترتيب الذائبية بناء على مقارنة ثوابت حاصل الاذابة وذلك فقط في حالة الالكتروليتات التي لها نفس نوع التكافؤ .

المثال ٧-٦ :

محلول مشبع من PbF_2 في حالة اتزان مع PbF_2 صلب . وُجد ان ذائبته تساوي 0.014 مجم PbF_2 / مل . احسب K_{sp} لمادة PbF_2 .

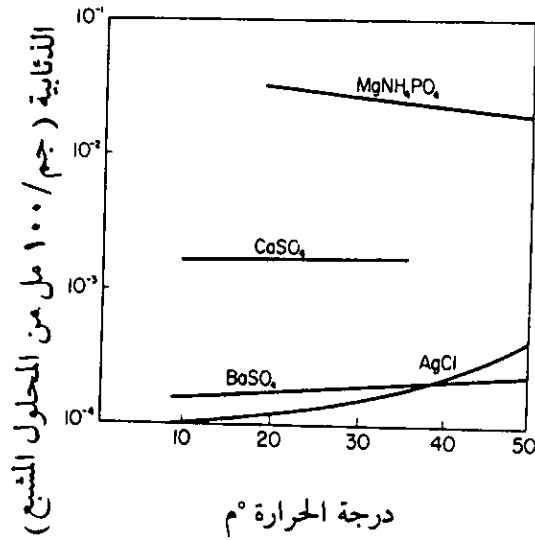


$$[\text{F}^-]^2[\text{Pb}^{2+}] = K_{sp}$$

$$\begin{aligned}
& \text{جم PbF}_2 / \text{لتر} \div \text{جم PbF}_2 / \text{مول} = \text{مولات PbF}_2 / \text{لتر} \\
& 0.014 \text{ جم / لتر} \div 254 \text{ جم / مول} = 5.5 \times 10^{-5} \text{ مول / لتر} \\
& [Pb^{2+}] = 5.5 \times 10^{-5} \text{ ج} \\
& [F^-] = 2 \times 5.5 \times 10^{-5} \text{ ج} \\
& K_{sp} = [Pb^{2+}][F^-]^2 = (5.5 \times 10^{-5})(1.1 \times 10^{-4})^2 = 6.6 \times 10^{-13} \\
& K_{sp} = 3.7 \times 10^{-13} \text{ (ج)}
\end{aligned}$$

العوامل التي تؤثر على حاصل الاذابة :

توجد ثلاثة عوامل رئيسية تؤثر على K_{sp} ، وهي : درجة الحرارة ، والمذيب ، وحجم الجسيمات .
 في أغلب الاحيان يؤدي الارتفاع في درجة الحرارة الى زيادة الذائبية وحاصل الاذابة فمثلا يذوب $PbCl_2$ ($K_{sp} = 1.7 \times 10^{-5}$) جزئياً عند درجة حرارة الغرفة ، ولكنه يذوب بسهولة عند درجة حرارة مرتفعة ، الا ان هناك استثناءات ، فبعض الاملاح تذوب مع فقد للطاقة وتنخفض ذائبيتها او حاصل اذابتها او تتغير تغيراً طفيفاً فقط مع ارتفاع درجة الحرارة . ويبين الشكل (٥-٧) تأثير درجة الحرارة على ذائبية العديد من الاملاح ذات الاهمية التحليلية

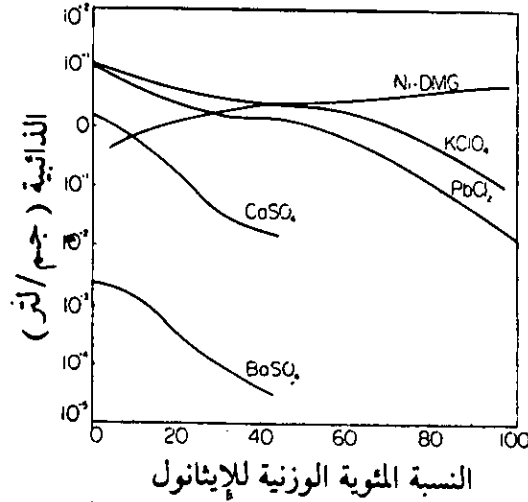


الشكل ٥-٧ : تغير ذائبية العديد من الرواسب ذات الاهمية التحليلية مع درجة الحرارة . نقلاً عن

(H. Stephen and T. Stephen, "Solubilities of Inorganic and Organic Compounds," Vols. 1-2, Pergamon Press, Oxford, 1964.)

ويمكن التنبؤ باتجاه تغير الذائبية مع درجة الحرارة ، بتطبيق مبدأ لوتشاتيليه . فحيث ان زيادة درجة الحرارة هي جهد ، فان الاتزان بين الراسب وايوناته في المحلول يخلت تبعاً لما اذا كانت حرارة المحلول ماصة Endothermic (حيث تزداد الذائبية) او طاردة Exothermic (حيث تنقص الذائبية) .

يؤدي استعمال مذيب له ثابت عزل Dielectric constant اقل الى نقص في الذائبية . فغالبا ما تنقص ذائبية مادة معتدلة الذوبان في الماء باضافة الكحول او مذيب ما يمتزج بالماء . ويتضح تأثير المذيب المختلط في الشكل (٦-٧) ، فالزيادة في ذائبية النيكل ((II) ثنائي ميثيل الجليوكسيم Ni(II)-Dimethylglyoxime بزيادة تركيز الكحول هي نتيجة (١) ان المركب تساهمي ، و(٢) وجود التركيب العضوي في المركب .



الشكل ٦-٧ : ذائبية العديد من الأملاح من مخاليط الكحول والماء . (انظر المراجع في الشكل ٧-٥)

وكلما نقص حجم الجسيمات يبدو ان الذائبية تزداد . وهذا تأثير مبدئي لمعدل السرعة ، ولا يمثل ظرف اتزان . واذا سخن المحلول يبطء فان الجسيمات الصغيرة تذوب تدريجياً ، ويُحافظ على التشبع بترسيب كمية مكافئة على بلورات اكبر . وبذلك ، تنمو البلورات الاكبر على حساب الاصغر .

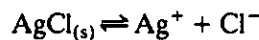
Common Ion Effect

تأثير الايون المشترك :

اذا اضيف ايون كلوريد على شكل كلوريد بوتاسيوم الى محلول AgCl مشبع ، فانه يوضع جهد Stress على الاتزان الموجود في النظام . ويسبب الايون المشترك (ايون الكلوريد) اختلال الاتزان تجاه تكوين AgCl صلب . فتكون النتيجة النهائية ، هي نقص في تركيز ايون الفضة في المحلول . واذا اضيف المزيد من KCl ينقص تركيز ايون الفضة اكثر . وهذا مثال لتأثير الايون المشترك ، ويمكن حساب كمية التأثير بواسطة مبدأ حاصل الاذابة .

المثال (٧-٧) :

احسب ذائبية AgCl في وجود (أ) ٠.٠٠١ رص و(ب) ٠.١ ص KCl



$$10^{-10} \times 1.8 = [Cl^-][Ag^+] = K_{sp} \quad (ج)$$

$$[Ag]^+ = (s) \quad (أ) \text{ الذاتية}$$

$$[Cl^-] = 0.0001 + s$$

$$10^{-10} \times 1.8 = [s][0.0001 + s]$$

$$10^{-10} \times 1.8 = s$$

$$[s] = Ag^+ \quad (ب)$$

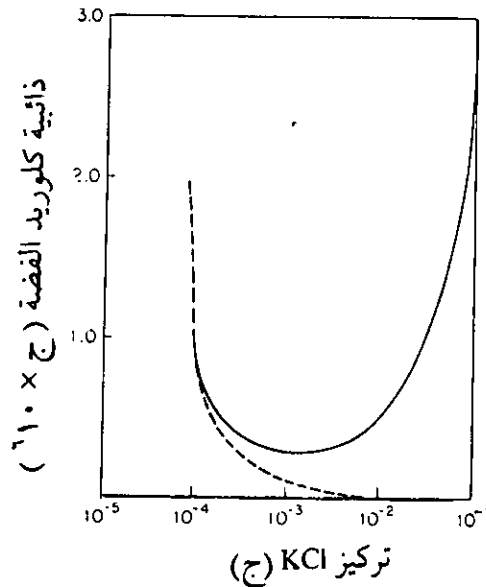
$$0.1 \approx s + 0.1 = [Cl^-]$$

$$10^{-10} \times 1.8 = [s][0.1]$$

$$10^{-10} \times 1.8 = [s] \quad (ج)$$

وتأثير الايون المشترك واضح ، عندما نقارن هذه الذاتية بالذاتية في غياب الايون المشترك ، (انظر المثال ٧-٣) . ويجب ان يلاحظ ايضا ان التقريب في Cl^- معقول في (ب) ، لان s صغيرة جدا . ولكن هذا التقريب ، لا يجوز استخدامه في (أ) (يجب اختبار التقريب دائما) .

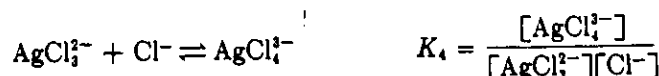
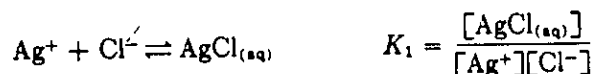
يبين الشكل (٧-٧) مقارنة بين ذاتية $AgCl$ المحسوبة ، مع الذاتيات المعينة تجريبيا بدلالة تركيز KCl . فكلما ازداد تركيز KCl ، وصلنا الى نقطة تزداد عندها الذاتية الحقيقية ، بدلا من ان تنقص ، كما هو متوقع بتأثير الايون المشترك . وعلى سبيل المثال ، قيمة ذاتية $AgCl$ المحسوبة تجريبيا في 0.1 ص KCl ، تعادل حوالي 3000 ضعف القيمة المحسوبة . لذلك ، يجب الا يستخدم تأثير الايون المشترك بلا مبالاة في طرق التحليل الوزني . ويمكن الاسترشاد ، في حالة عدم توافر نتائج دقيقة باستعمال الايون المشترك بما لا يزيد عن 0.1 ص كمية زائدة .



الشكل (٧-٧) . ذاتية كلوريد الفضة من وجود ايون مشترك (KCl) . (.....) يمثل الذاتية المحسوبة و (-) يمثل الذاتية الناتجة من التجربة .

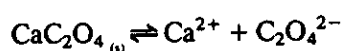
(L. Lieser, Z. Anorg. Allgem. Chem. **292**, 97, (1957). See also A. Pinkus and A.M. Timmermans, Bull. Soc. Chim. Belg. **46**, 64 (1973).

ان فشل منحنى الذاتية المحسوبة في ان يتبع المنحنى التجريبي في الشكل (٧-٧) ، يثبت ان النظام ليس مجرد نظام بسيط ، يتكون فيه فقط $AgCl$ غير الذائب . فهناك اربعة خطوات اتران اضافية يجب مراعاتها .



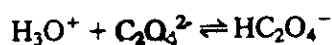
وعند زيادة مستويات KCl ، تزداد أهمية كل من هذه الأنواع ، والنتيجة النهائية هي زيادة الذائبية . ولما كان حاصل الذوبان يتطلب تركيزات الاتزان لايون الفضة ، وايون الكلوريد ، فان التفسير يجب ان يُعَلَّل لكل الاتزانات الاخرى ، كما هو مبين في نظام الفضة والكلوريد .

وقد يحدث تكون ازواج من الايونات ، أو تميؤ في نظم بسيطة أخرى . فاذا كان المذاب ملح حامض ضعيف او قاعدة ضعيفة ، تتأثر الذائبية بالرقم الهيدروجيني pH وفيما يلي مثال لتأثير pH :



$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}][\text{Ca}^{2+}] = 10^{-10} \times 4 = K_{sp}$$

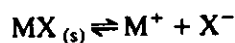
فبانخفاض الرقم الهيدروجيني ، يحدث تجمع طبقا للمعادلات :



وبذلك ، يؤدي انخفاض pH الى زيادة ذائبية CaC_2O_4 من خلال تكوين $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ و HC_2O_4^- .
تأثير الملح المختلف :

Diverse Salt Effect

يكون التعريف الدقيق لحاصل الاذابة باستخدام الفعاليات . لذلك ، في حالة : MX



يكون التعبير عن حاصل الأذابة :

$$A_{\text{X}^-} \cdot A_{\text{M}^+} = K_{sp}^*$$

حيث K_{sp}^* هو ثابت حاصل الاذابة باستخدام الفعاليات .
وبالتعويض عن الفعالية :

$$[\text{X}^-]_x \gamma [\text{M}^+]_m \gamma = K_{sp}$$

(٦ - ٧)

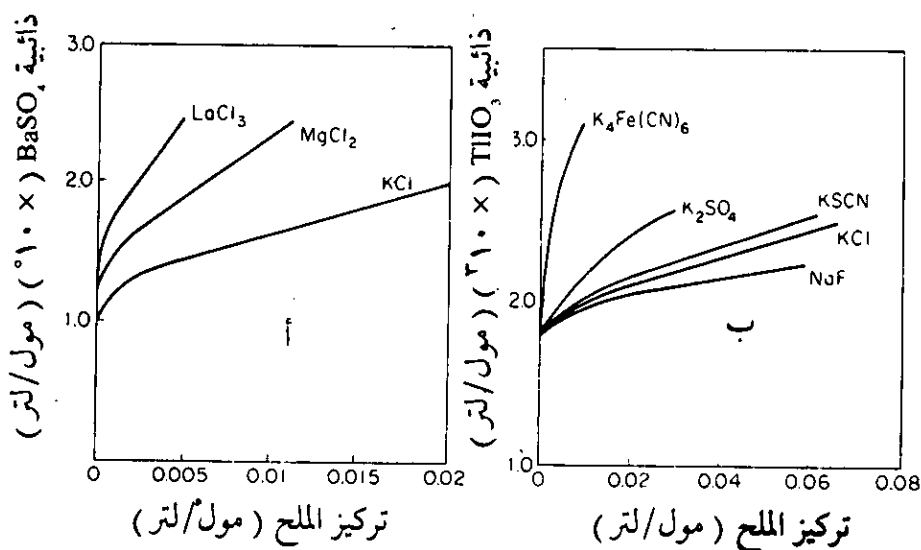
$$[X^-].[M^+] = \frac{K_{sp}}{\alpha_X \alpha_M} = K_{sp}$$

في المعادلة (٦-٧) ، K_{sp} هو حاصل الاذابة باستخدام التركيزات وهو دالة القوة الايونية في المحلول حيث القوة الايونية هي مقياس لمحتوى الايونات في المحلول .

عند زيادة تركيز أيون مختلف (الملح المختلف الذي لا يحتوي على أيونات مشتركة مع الملح غير الذائب المدروس) تزداد ذائبية الراسب غير الذائب ، وهذا يؤدي بدوره الى زيادة في حاصل الاذابة فاذا كانت معاملات الفعالية و K_{sp} معروفة يمكن حساب الذائبية عند تركيز مثبت للأيون المختلف . وعموما ، فإن هذا التأثير ، يلاحظ عمليا أكثر منه حسابيا .

وتؤثر شحنة الالكترونوليت في المحلول على الذائبية . فقد لوحظ تجريبيا ، ازدياد الذائبية بزيادة شحنة الالكترونوليت المختلف ، وبين الشكلا (٧-٨ أ و ب) مثالين نموذجيين .

تؤثر ايضا شحنة الايونات في الراسب على ذائبته في وجود الكتروليت مختلف فمثلا ، بزيادة تركيز KNO_3 تزداد ذوبانية $BaSO_4$ بسرعة اكبر مما وجد في حالة $AgCl$. وهذا موضح في الشكل (٧-٩) . وعموما كلما ازدادت شحنة ايونات الراسب ، يزداد تأثير الايون المختلف على زيادة ذائبية الراسب .

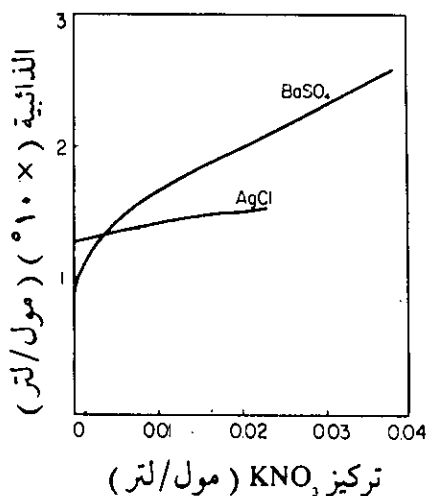


الشكل ٧-٨ : ذائبية (أ) كبريتات الباريوم و (ب) يودات الثالوس $Thalous iodate$ في وجود ايونات مختلفة متعددة .

(أ) عن (E.W. Neuman, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 879 (1933))

(ب) عن (R.P. Bell and J. H. R. George, Trans Farad. Soc. **44**, 619 (1953) See also W.F. Linke, "Solubilities of

Inorganic and Metal — Organic Compounds," Vols 1-2 fourth ed. Van Nostrand, New York, 1958.



الشكل ٧ - ٩ : تأثير تكافؤ الراسب على ذائبيته من وجود ايون مختلف .

(Form E.W. Neuman, J. Amer. Chem. Soc. Soc. **55**, 879 (1933). S Popoff and E.W. Neuman, J. phys. Chem. **34**, 1853 (1936).) See also W.F. Linke, "Solubilities of Inorganic and Metal — Organic Compounds," Vols 1-2

Fourth ed., Van Nostrand, New York, 1958.

بين جميع حسابات الاتزان تعتبر تلك المتضمنة لحواصل الاذابة اكثرها شكاً ، وخصوصاً عند استعمال صيغها المبسطة . فغالبا ما تتضمن العديد من خطوات الاتزان المختلفة (تكوين المعقدات والتميو ، وتكوين ازواج الايونات ، والتجمع) ، بينما تكون القوة الايونية في انظمة اخرى هي العامل المحدد . وقد لا تتوافر ثوابت الاتزان المختلفة لهذه التفاعلات المتنافسة . كما يوجد تعقيد اخر وهو اكتشاف تتضمن خطوات اتزان لم تكن معروفة .

ولا توجد قيم K_{sp} عند قوة ايونية معروفة لجميع الانظمة . وغالبا لا تغطي هذه القيم مدى القوة الايونية المستعمل في طرق التحليل الوزني . لهذا السبب ، يجري الكيميائي الحساب وهو يعلم بوجود خطأ ، ولحسن الحظ ، فان الخطأ صغير في التحاليل الروتينية ، وفي معظم التحاليل الكمية والكيفية ، المستخدمة مخبريا . الا انه توجد حالات كثيرة ، تتطلب تفسيراً اكثر دقة للنظام الكيميائي . لذلك ، يجب أن تتضمن صيغة الحل تعبيرات تصف الاتزان المختلفة ، وتأثير الايون المشترك . وفي مثل هذه المواقف ، يجب أن يتوقع الكيميائي الحاجة الى تعيين حاصل الاذابة عند القوة الايونية المطلوبة ، وربما يحتاج حتى الى تعيين ثوابت الاتزان المختلفة للاتزان المتنافسة الاخرى الموجودة .

Typical Gravimetric Examples

أمثلة نموذجية للتحليل الوزني

تعرف تشكيلة واسعة من طرق التحليل الوزني المفيدة . وعموماً ، فان الغالبية العظمى من هذه الطرق ، هي لتعيين أنواع غير عضوية ، اكثر منها لتعيين انواع عضوية .

وتميل الطريقة الوزنية الى الحاجة الى وقت طويل والى عدم امكانية مكنتتها . لهذه الاسباب طورت طرق اخرى في المجالات التي تجري فيها تحاليل متكررة . وبالتالي ، غالبا مالا تستعمل الطرق الوزنية بشكل روتيني في التحاليل الطبية ولضبط الجودة حيث تعين الانواع العضوية .

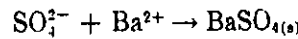
وبوضوح العديد من الامثلة هذا الاتجاه . فيمكن تعيين البروتين الكلي في المصل بالتحليل الوزني . وفي هذه الطريقة ، يضاف الاسيتون الى المصل العينة ، ويرسب البروتين الكلي ، ثم يرشح ويغسل ويجفف ويوزن . وتعتمد كل

الطرق الطبية الاخرى على قياس مكون ما من مكونات البروتين . فالكوليستيرول Cholesterol ، الذي يعين كثيرا في المختبر الطبي ، يمكن ترسيبه باضافة ديجيتونين Digitonin (سكر معقد يكون نوعا متساوي المولات مع الكوليستيرول) ، ثم الترشيح والغسيل والوزن . ويمكن ترسيب الصوديوم والبوتاسيوم في العينات البيولوجية ، على شكل استات يورانيل الزنك والصوديوم Sodium uranyl zinc acetate ، ونيتريت الكوبالت والبوتاسيوم Potassium cobalt nitrite على التوالي .

بالرغم من ان هذه الطرق تعطي دقة واتقاناً جيدين ، الا انها لا تستعمل بسبب الوقت اللازم لكل تعيين . ولكن قيمتها في انها تستعمل لتعير المعايير اللازمة لطرق اقل حاجة للوقت للتحقق من مدى الاعتماد على طرق مطورة حديثا . ولهذا الاسباب ، لا تزال هذه الطرق الوزنية ذات قيمة .

تعيين الكبريت :

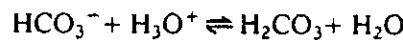
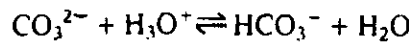
يمكن تعيين الكبريت بسهولة بترسيبه على شكل $BaSO_4$:



وهي طريقة مطبقة على مدى واسع لتركيز الكبريت . وعلى الرغم من انه يمكن استعمال التفاعل لتعيين ايون الباريوم ، فان تطبيقه الاساسي هو لتحليل الكبريت . والطريقة التجريبية لتعيين الكبريت موجودة في نهاية هذا الفصل .

وقد حسبت الذائبية لكبريتات الباريوم باستخدام حاصل الاذابة ($K_{sp} = 1.0 \times 10^{-10}$) ووجدت انها 1.14×10^{-6} ج . هذا وفي التجربة العملية تنقص الذائبية بفعل تأثير الأيون المشترك (تضاف كمية فائضة من أيون الباريوم تصل إلى حوالي ١٠٪ زيادة على الكمية المطلوبة) ، وفي الوقت نفسه فان الذائبية تزداد نظراً لوجود الحامض . فقد وجد بالتجربة العملية مثلاً ، أن ذائبية $BaSO_4$ هي ٤.٠ مجم / ١٠٠ مل ، وذلك في غياب HCl ، و ٨.١ مجم / ١٠٠ مل بوجود ١.٠ ص HCl . كذلك فان عملية زيادة درجة الحرارة حتى تقترب من ١٠٠°م ، تؤدي إلى زيادة في الذائبية حوالي ٥.١ مرة ، بالمقارنة مع الذائبية الملاحظة عند درجة حرارة الغرفة . وعليه فاذا تمت دراسات الذائبية هذه ، بوجود HCl ، وعلى درجة حرارة مرتفعة ، فان فعل الايون المشترك العكسي على الذائبية لا يظهر .

وهناك عدد من الأنيونات الأخرى تُكوّن أملاح الباريوم غير الذائبة ، ومن الممكن أن تتداخل هذه الأنيونات في عملية تعيين الكبريتات . وتتضمن هذه الأنيونات : AsO_4^{3-} ، AsO_3^{3-} ، CO_3^{2-} ، $C_2O_4^{2-}$ ، F^- ، PO_4^{3-} ، وأنيونات أخرى عديدة أقل شيوعاً . ومعظم هذه الأنيونات مشتقة من أحماض ضعيفة . وهكذا ، فاذا جعل المحلول حامضياً فان تجمعا لهذه الأنيونات سيحدث ، الأمر الذي يؤدي إلى إنقاص تأثير الأنيونات . فمثلاً ، يحدث نقص في تركيزه من HCO_3^- ، إذا وجدت في المحلول ، وذلك عند تقليل قيمة pH ، ويتم ذلك طبقاً للمعادلات التالية :



وهكذا ، فان التجمع الذي يحدث سيعتمد على كل من تركيز أيون الهيدرونيوم ، وقيمة Ka ، للأحماض الضعيفة التي تكونت .

واذا كان ايون الباريوم هو الذي يُعين بترسيب الكبريتات ، فيجب ألا يوجد العديد من ايونات الفلزات في

المحلول لانها تُكوّن ايضا كبريتات غير ذائبة . والتداخلات الشائعة هي $\text{Sr}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ag}^+$ ويمكن ازالة هذه التداخلات وغيرها ، لاي كاتيون ، أو أنيون آخر قد يتداخل ، باحدى طرق الفصل المناسبة .

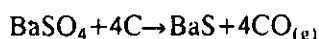
يترسب العديد من الكاتيونات والانيونات مصاحباً BaSO_4 . وبشكل عام يكون الترسيب المصاحب للكاتيونات عديدة التكافؤ هو الاكثر ، وغالبا ما يؤدي تخفيض pH للمحلول الى التقليل من الترسيب المصاحب . ويكون مدى الترسيب المصاحب لانيونات NO_3^- و NO_2^- و ClO_3^- شاملا بدرجة كافية تبرر ازالته قبل ترسيب الكبريتات .

ويمكن ان تستعمل اساليب عامة عديدة لازالة الايونات . فمثلا ، تتم ازالة انيونات NO_3^- ، NO_2^- ، ClO_3^- بالتسخين في اوساط HCl ويمكن ازالة العديد من الكاتيونات بالترسيب المسبق على شكل كربونات او هيدروكسيدات . الا انه يجب اخذ غاية الحذر حتى لا تنتقل الكبريتات مع هذه الرواسب . واحيانا يجب ضبط حالة التأكسد . فمثلا ، ينخفض الترسيب المصاحب للحديد Fe بشكل ملموس ، بتغيير حالة تأكسده من $+3$ الى $+2$ ، كما ان الوسيلة المفيدة جدا هي تحويل تداخل الكاتيون الى مترابك ثابت ، باضافة عامل تعقد (عامل حجب ، انظر الفصل ١٥) .

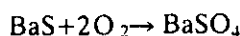
وقد بينت دراسة البلورات الميكروية لراسب BaSO_4 ، ان الترسيب المصاحب يتم باحتباس الايونات الغريبة ، اكثر منه بواسطة غطاء سطحي خارجي . وعموما ، فالترسيب المصاحب لانيونات على شكل املاح باريوم ، او كاتيونات على شكل كبريتات معدن ، يتبع التوقعات المقترحة في الفصل الخاص بالترسيب المصاحب . وفي حالة العينات المعقدة ، او لاغراض الدقة المتناهية ، يجب ان تضبط الظروف التجريبية التي تؤثر على مدى الترسيب المصاحب بعناية ، مثل تركيز الايونات الغريبة ، ودرجة الحرارة ، والترتيب الذي تخلط به المفاعلات ، والترتيب النسبي لامتزاز الايونات المختلفة ، ومعالجة الراسب بعد تكوينه .

يرشح الراسب عادة خلال ورقة ترشيح دقيقة لا رماد لها ، كذلك يمكن اجراء الترشيح باستخدام بوتقه جوش Gooch crucible ، او بواسطة بوتقة مرشحة خزفية ، فاذا استعملت ورقة ترشيح ، تنقل الى بوتقة خزفية موزونة وتحرق الورقة بالتدريج وفي النهاية تتفحم وتطرد على شكل بخار $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2$.

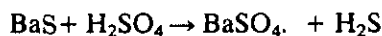
إذا أُجريت عملية الاحراق في جو ينقصه الاكسجين يَحْتَرَل الكربون من ورقة الترشيح BaSO_4 الى BaS



وبينما يطرد الكربون في النهاية على شكل CO_2 ، يعيد اكسجين الهواء اكسدة BaS الى BaSO_4 :



الا انه اذا كان الاكسجين المتوافر قليلا ، او اذا حدث اختزال شامل ، فانه من الاسهل والاسرع ، معالجة الراسب البارد بقطرة من حامض H_2SO_4 المركز ثم اعاده تسخينه بعناية فيؤكسد H_2SO_4 مادة BaS وتبخر الزيادة من H_2SO_4 بفعل درجة الحرارة المرتفعة .

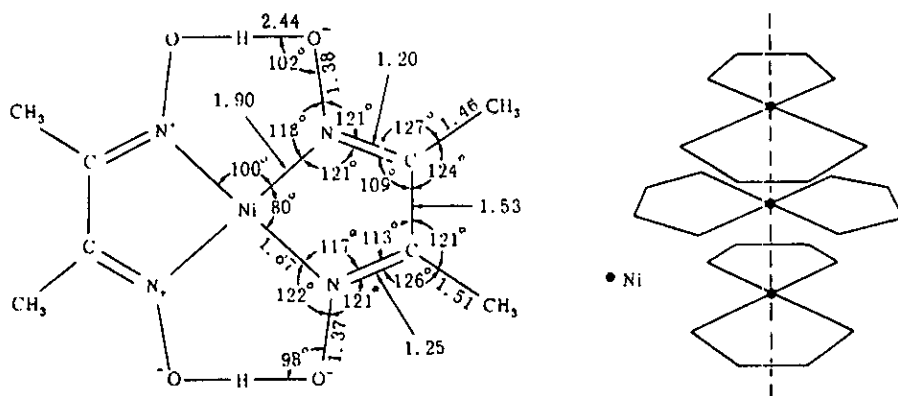


تجفف BaSO_4 حتى ثبات وزنها في فرن لأفح Muffle furnace ، او بواسطة موقد ميكرو Meeker burner . وتقترح الطرق الكلاسيكية ان يكون تسخين البوتقة لمدة ساعة عند درجة حرارة تسبب احمرار البوتقة . ومن الثيرموجرام (انظر الشكل ٧-٤) ، يمكن ملاحظة حدوث فقدان بسيط في الوزن مع ارتفاع درجة الحرارة . ويفسر النقص في الوزن ، بأنه بسبب فقد الماء الممتز . ويجب احراق BaSO_4 حتى ثبات الوزن عند درجة حرارة لا تقل عن 800°C ، ويفضل عند درجة أعلى من 900°C .

وقد افترض في المناقشة ان S في العينة موجودة على شكل انيون كبريتات . الا ان العديد من المركبات تحتوي على الكبريت في حالات تأكسد اخرى . وتطبيق هذه الطريقة لتعيين S في هذه العينات يتطلب اكسدة الكبريت الى حالة التأكسد + ٦ كما في (SO_4^{2-}) ، ثم بعد ذلك تتبع نفس الطريقة ، كما لو كانت العينة اصلا تحتوي على S على شكل SO_4^{2-} .

تعیین النیکل علی شکل نیکل ثنائی میثیل الجلیوکسیم .

يُظهر ثنائي ميثيل الجليوكسيم (DMG) ، درجة عالية من الانتقائية ، تميزه عن جميع العوامل المرسبة العضوية . ففي المحلول الحامضي ، يترسب Pd^{2+} فقط ؛ بينما في المحلول القاعدي الضعيف ، يترسب Ni^{2+} . وتكون أيونات المعادن الأخرى مثل Co^{2+} و Cu^{2+} و Zn^{2+} معقدات ذائبة ، ويعزى عدم ذوبان معقدات Pd^{2+} و Ni^{2+} ، بالمقارنة بمعقدات Co^{2+} و Cu^{2+} و Zn^{2+} ، الى بنية المعقد . فقد اظهرت دراسات حيود الاشعة السينية ، أن متراكب Ni^{2+} مستوي السطح Planar ، وأن ذرات النيكل للجزيئات المجاورة مصفوفة بعضها فوق بعض ($3.25^{\circ}A$) ، في صفوف عمودية على مستوى الجزيئات . وبذلك ، توجد رابطة ولو ضعيفة بين ذرات Ni في الجزيء . وبالعكس ، في بنية النحاس ، تكون ذرات النحاس مصفوفة فوق ذرة اكسجين ($2.43^{\circ}A$ ، Cu-O) ، وذرات الجزء العضوي من المعقد ، مكدسة في نظام متواز . ويشبه معقد Pd^{2+} مع DMG معقد Ni^{2+} في وجود روابط Pd-Pd ضعيفة . ويوضح الشكل (٧-١٠) الشكل البلوري للمعقد ، وستذكر خواص اضافية للمعقد Ni-DMG في الفصل الخامس عشر .



الشكل (٧ - ١٠) نمو بلورة معقد النيكل - ثنائي ميثيل الجليوكسيم .

(From L.E. Godycki and R.F. Rundle, *Acta Cryst.* **6**, 487 (1953))

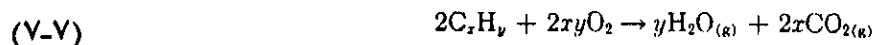
هذه الطريقة للتعين الوزني للنikkel Ni^{2+} هي طريقة مباشرة . حيث يضاف محلول ١٪ DMG في الكحول الى محلول Ni^{2+} محمض ثم يجعل قاعديا بالامونيا NH_3 . والراسب ، الخالي عموما من الترسيب المصاحب ، يعاد تبلوره مرة اخرى لمدة ساعة عند درجة ٦٠°م لزيادة حجم البلورات ثم يرشح الراسب ، بعد تبريده خلال بوتقة ترشيح زجاجية موزونة (يمكن استعمال بواتق جوش ايضا) ، ويجفف عند ١٠٠ - ١٢٠°م ، ويوزن على شكل $[Ni(C_8H_{14}O_4N_4)]$ Ni-DMG . يكون الراسب أحمرًا ارجوانياً وذا مظهر ضخم زاحف . وللسبب الاخير يمكن التعامل فقط مع كميات صغيرة من Ni^{2+} بسهولة . وقد بين الشكل (٧-٤) ثيرموجراما استنتج منه ان قياس اتحاد كميات

الراسب $\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4)$ ، يكون ثابتاً بين ٨٠ و ١٧٠°م . اما بعد درجة ١٧٠°م فيحدث تحلل للجزء العضوي من الجزيء .

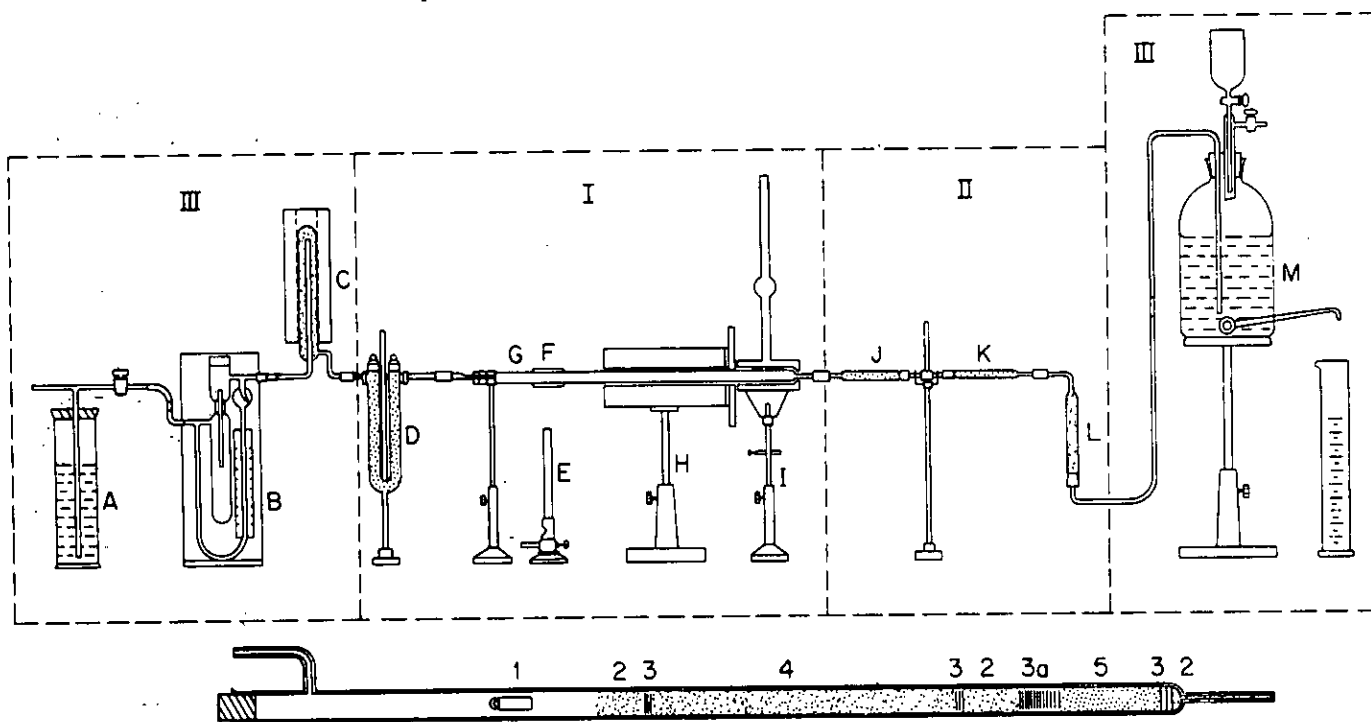
تعيين الكربون والهيدروجين :

قد يفوق العدد الكلي لتعيينات الكربون والهيدروجين جميع التعيينات الاخرى مجتمعة . وباختصار ، من الممكن اثبات قياس الاتحاد العنصري ، والنسبة الذرية الأولية للمركب ، من تحاليل الكربون والهيدروجين . وتساعد هذه النتائج ، بالإضافة الى قياسات كيميائية وفيزيائية ، الكيميائي على تشخيص المادة . وعموماً ، فانه يمكن الحصول على هذه المعلومات من وزن للعينة في حدود ١٠ مجم .

يُنَى التقدير الميكروثي على نظام بيرجل للإحراق ، وهو مثال للطريقة الوزنية التي توزن فيها النواتج المتبخرة . وتتضمن هذه الطريقة انحلال المادة في تيار من الاكسجين في وجود عوامل حافزة .



ويمكن وصف جهاز بيرجل ، بتقسيمه الى ثلاثة اقسام ، وهي : (١) عوامل حافزة مؤكسدة ، (٢) جمع ووزن الماء وثاني اكسيد الكربون ، و (٣) ضبط وامرار الاكسجين . ويظهر الشكل (١١-٧) شكلاً لجهاز بيرجل منفصلاً .



الشكل (١١-٧) . نموذج لجهاز بيرجل للإحراق وتعبئة انبوبة الاحتراق . A ، منظم للضغط ؛ B اعداد للتدفق ؛ C ، مُسخن مسبق ، D ، انبوبة على شكل حرف U ؛ E ، موقد بنسن ؛ F ، غلاف نيكيل ؛ G ، انبوبة احتراق ؛ H ، فرن كهربائي ؛ I ، هاون للتسخين ؛ J ، انبوبة لامتصاص الماء ؛ K ، انبوبة لامتصاص CO_2 ؛ L ، انبوبة تخفيف ؛ M ، انبوبة ماريوت . تعبئة انبوبة الاحتراق . ١ ، قارب العينة ؛ ٢ ، سلك فضي ؛ ٣ ، سدادة اسبستوس ؛ 3a ، سدادة سبستوس خانقة ؛ 4 ، اكسيد نحاس - كرومات رصاص خليط ؛ 5 ، حبيبات ثاني اكسيد رصاص .

(From G Ingram, "Methods of Organic Elemental Microanalysis," by G. Ingram. Reprinted by Permission of von Nostrand Reinhold Company.)

توضع العينة في قارب صغير في انبوبة احتراق ، وتبخّر بالتسخين وتحلل في تيار بطيء من الاكسجين في انبوبة احتراق . ويعمل خليط من اكسيد النحاس وكرومات الرصاص كعامل حفز . كذلك تؤدي اضافة الفضة المعدنية الى ازالة نواتج تأكسد الكبريت والهالوجينات ، بينما يُزيل ثاني اكسيد الرصاص الحبيبي نواتج تأكسد النيتروجين ويحقق الجزء D هدف تجفيف وازالة الغازات المتداخلة الناتجة من تيار الاكسجين .

وينجرف الماء وثاني اكسيد الكربون خارج انبوبة الاحتراق ، بواسطة تيار الاكسجين ، الى انابيب الوزن K_2O ، في الشكل (٧-١١) . ففي الانبوبة J ، يمر الماء على سطح مجفف ، عادة $Mg(ClO_4)_2$ ، المعروف باسم انهدرون Anhydron ، بينما يتم امتزاز ثاني اكسيد الكربون في الانبوبة K ، على سطح خليط من هيدروكسيد الصوديوم ، ومادة الاسبتوس NaOH-asbestos ، وهو معروف باسم اسكارايت Ascarite . واذا استعمل الترتيب المعاكس ، فان انبوبة CO_2 ستمتز كليهما H_2O و CO_2 . ويبلغ وزن كل من الانبوتين ، بما فيها من مادة معبئة ، حوالي ٦-١٠ جم . ولتعيين كمية الماء وثاني اكسيد الكربون في العينة توزن كل من الانبوتين قبل وبعد الامتزاز .

وللحصول على نتائج صحيحة ودقيقة ، يجب معاملة ووزن انابيب H_2O و CO_2 بأقصى عناية ، لان الزيادة في الوزن ستكون في مدى ١-٢٠ مجم فقط ، حسب حجم العينة ، ومحتويات C و H فيها . وتعتمد الدقة ، على وزن العينة ، ونوع الميزان الميكروني ، ويمكن الحصول على درجة اعلى من الدقة باستعمال نوع خاص من الموازين الميكرونية التحليلية . الا انه من الضروري ، حتى وباستعمال موازين مناسبة ، تثبيت روتين للعمل ، يتبع بغاية التدقيق . فمثلا ، يجب ان تسمح الانابيب الزجاجية بانتظام بالشمواه ، لعدد معلوم من المرات ، دائما في نفس الاتجاه . كذلك ، يجب ضبط الزمن فيما بين مسح الانبوبة ووزنها . وهذه العملية كلها ، يجب اعادةها تماما ، قبل الوزن وبعده . ويوجد مستودع للاكسجين كمصدر للاكسجين ، والاجزاء A و B و C و M ، تقوم بالدور الهام في ضبط معدل دقيق لتدفق الاكسجين .

وقد استعملت كروماتوجرافيا الغاز حديثا (الفصل ٢٤) لتعيين H_2O و CO_2 . الا ان هذه الطريقة ، ليست بدرجة اتقان الطريقة الوزنية ، وانما تقوم بالتحاليل بسرعة اكبر .

Homogeneous Precipitation

الترسيب من محلول متجانس

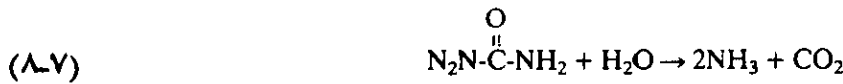
يحدث الترسيب دائما في ظروف فوق التشبع ، عندما يجتمع محلول العينة والمحلول المرسب . ذلك لانه حتى اذا استعمل التحريك المستمر ، مع الاضافة البطيئة لمحاليل مخففة جدا ، فلن يؤدي ذلك الى الحذف الكامل لتكوين بلورات غير منتظمة ، ولا الترسيب المصاحب .

إن احدى الطرق للحصول والمحافظة على درجة منخفضة جدا من فوق التشبع ، هي توليد الظروف المرسبة في موضع التفاعل . وتسمى هذه الطريقة بطريقة الترسيب المتجانس ، وهي لا تؤدي الى تكوين منطقة يتمركز فيها فوق

التشبع ، وبالتالي يكون فوق التشبع مهملا . وينتج عن ذلك تكوين بلورات كبيرة ، وكاملة تقريبا ، وخالية في معظمها من الترسيب المصاحب .

وتستخدم طريقتان مختلفتان لانتاج ظروف مرسبة . في الاولى ، تضاف المواد المتفاعلة التي ستزيد او تنقص pH للمحلول في موضعه الاصيلي (in situ) . وفي الثانية ، يتم توليد المفاعل المرسب خلال تفاعل تميؤ ، او خلال تفاعل تحضير .

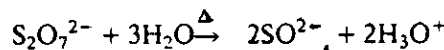
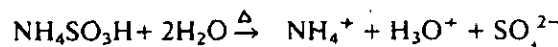
ويمكن استعمال العديد من التفاعلات المختلفة لتغيير pH للمحلول . ويتم احد احسن التفاعلات لزيادة pH ، بتميؤ اليوريا H_2NCONH_2 ،

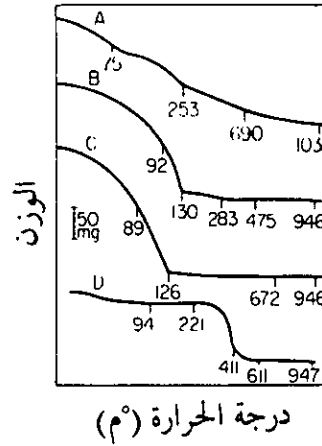


وباستعمال هذا التفاعل ، يمكن ترسيب ، ايونات معادن عديدة مختلفة ، على شكل هيدروكسيدات ، فمثلا ، لترسيب Al^{3+} كهيدروكسيد ، تضاف اليوريا الى محلول Al^{3+} المحمض . فعند تسخين المحلول ، تميؤ اليوريا منتجة NH_3 ، التي تعادل ايون الهيدرونيوم في المحلول ، وترسيب Al^{3+} كهيدروكسيد ، عند الوصول الى $pH = ٤.١$. وترسب ايونات معادن اخرى بطريقة مماثلة . والميزة الاضافية لهذه الطريقة هي ان الراسب اكثر كثافة ، واكبر ، واسهل ترشيحا ، وغالبا ما تتضمن افضل ظروف الترسيب وجود ايون كبريتات ، وايون سكسينات ، مع كون ناتج الترسيب كبريتات قاعدية ، او سكسينات على التوالي . والتفاعلات الاخرى المستعملة لزيادة pH ، هي تميؤ الاسيتاميد ، أو سيانات البوتاسيوم ، أو سداسي ميثيلين ثنائي امين Hexamethylenetetramine ،

يوضح الثيرموجرام في الشكل (٧-١٢) ، التحسين الحادث في الشكل البلوري لترسيب Al^{3+} ترسيبا متجانسا ، على طريقة الترسيب المعتادة كهيدروكسيد . ويعود الفقد في الوزن الى فقد الماء من $Al(OH)_3 \cdot xH_2O$ الى Al_2O_3 . وفي الترسيب بواسطة محلول الامونيا ، يلاحظ فقد تدريجي لراسب الالومنيوم الجيلاتيني المتميؤ . اما عندما يترسب الالومنيوم ترسيبا متجانسا ، فيكون فقد الماء اكثر انتظاما ، ويكون التركيب معروفا بتوضوح اكثر للراسب المتبلور الاكثر وضوحا في معالنه . والانخفاض الكبير في المنحنى (D) ، هو بسبب تحليل السكسينات . كما يبين الثيرموجرام ، ايضا ، انه يمكن الحصول على درجة حرارة احراق مناسبة ، بسهولة اكثر ، في حالة الالومنيوم المترسب ، بطريقة الترسيب المتجانس .

ويمكن استعمال تميؤ حامض السلفاميك Sulfamic acid ، او فوق كبريتات البوتاسيوم Potassium persulfate ، لإنقاص pH او لتوليد ايون كبريتات لترسيب ايون الباريوم .

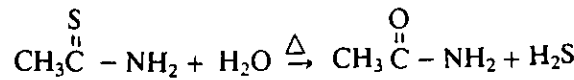




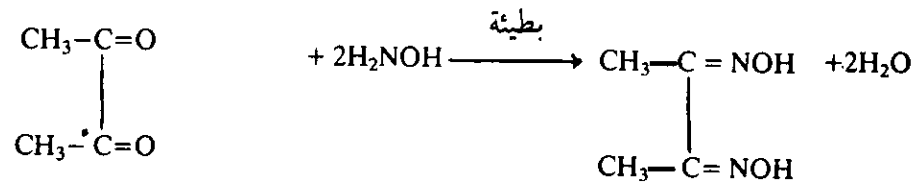
الشكل ٧-١٢ : ثرموجرامات هيدروكسيد الألومنيوم المرسب تحت ظروف مختلفة . (A) أمونيامائية ؛ (B) أمونيا غازية ؛ (C) يوريا ؛ (D) يوريا/حامض سكسينيك .

(From W.W. Wendlandt, "Thermal Methods of Analysis," Interscience- Wiley, New York, 1964.)

ويعتبر نمو الاسترات ، طريقة ترسيب متجانس مفيدة جدا لانتاج الايونات ، التي تكون رواسب مع ايونات المعادن . وبالإضافة الى ذلك ، فإن نمو الاسترات ايضا ، هو وسيلة لتخفيض pH للمحلول . ومن الامثلة النموذجية لذلك ، الانتاج المتجانس للكبريتات والفوسفات والاكسالات ، من نمو كبريتات ثنائي الميثيل ، وفوسفات ثلاثي الميثيل ، واكسالات ثنائي الميثيل ، على التوالي . وترسب رواسب الكبريتيدات ترسيبا متجانسا من الثيوسايتاميد .



ويستعمل هذا التفاعل كثيرا في خطط التحليل الكيفي ، للإستغناء عن تخزين غاز H_2S .
والمثال النموذجي لانتاج العامل المرسب بتفاعل تخليقي في موضعه هو تحضير ثنائي ميثيل الجليوكسم .



فأثناء تكوين DMG متجانسا ، يكون راسبا متبلورا ، واضح المعالم ، سهل الترشيح مع ايون النيكل . ويدون الجدول (٣-٧) ، العديد من المفاعلات الاخرى المفيدة في الترسيب المتجانس .

Calculations

الحسابات

المثال ٧ - ٨ :

عينة من الشب $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ تحتوي على شوائب خاملة فقط وتزن ٩٢٣٧ رجم . بإذابتها يترسب الألومنيوم على شكل معقد الومنيوم - ٨ - هيدروكسي كوينولين - 8-hydroxyquinoline $[\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_6\text{NO})_3]^- \text{Al}^{3+}$ بعد

ترشيح الراسب وغسله أحرق الى Al_2O_3 فكان وزنه ٠.٩١٧٠ جم. احسب %Al و %S في العينة .

$$(أ) \quad 100 \times \frac{\frac{Al \times 2}{Al_2O_3} \times Al_2O_3}{\text{وزن العينة}} = Al\%$$

$$= \frac{100 \times \frac{2698 \times 2}{102} \times \text{جم } 0.9170}{\text{جم } 0.9237} = 52.5\% = 52.5\%$$

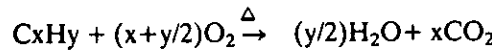
(ب) من تركيب الشب ، ذرتان الومنيوم تكافئ ٤ ذرات كبريت ، لذلك

$$\frac{100 \times \frac{S \times 4}{Al_2O_3} \times Al_2O_3}{\text{وزن العينة}} = S\%$$

$$= \frac{100 \times \frac{320.6 \times 4}{102} \times \text{جم } 0.9170}{\text{جم } 0.9237} = 12.48\%$$

المثال ٧ - ٩ :

مركب عضوي نُقي بتكرار باعادة تبلوره وله نقطة انصهار حادة (١٢١-١٢٢ م°) . أُكسد في الجهاز المين في الشكل (٧-١١) . فكان وزن العينة ، ووزن انبوبة $Mg(ClO_4)_2$ بما فيها ، ووزن انبوبة الاسكاريت كما عُينت باستخدام ميزان ميكروني* : ٤٤٣٢ جم و ٣٠١٣٨ جم و ١٠٤٧١٠ جم على التوالي . فاذا كان وزن انابيب $Mg(ClO_4)_2$ واسكاريت : ٣٢٦١٦ جم و ١١٥٣٠٧ جم بعد الاحتراق ، احسب %H و %C في العينة .



انبوبة اسكاريت ، حجم

انبوبة $Mg(ClO_4)_2$

وزن الانبوبة + CO_2 = ١١٥٣٠٧ جم

وزن الانبوبة = ١٠٤٧١٠ جم

وزن CO_2 = ١٠٥٩٧ جم

وزن الانبوبة + H_2O = ٣٢٦١٦ جم

وزن الانبوبة = ٣٠١٤٨ جم

وزن H_2O = ٢٤٦٨ جم

* يمكن تسجيل الاوزان الى ٠.٠٠١ جم على ميزان ميكروني حر الحركة باستعمال قيمة الحساسية للميزان .

$$\frac{100 \times \frac{C}{CO_2} \times \text{وزن } CO_2}{\text{وزن العينة}} = C\%$$

$$\frac{100 \times \frac{H}{H_2O} \times \text{وزن } H_2O}{\text{وزن العينة}} = H\%$$

$$\frac{100 \times \frac{12.01}{44.01} \times \text{مجم } 10.60}{\text{مجم } 44.32} = C\%$$

$$\frac{100 \times \frac{1.008 \times 2}{18.02} \times \text{مجم } 2.468}{\text{مجم } 44.32} = H\%$$

$$C\% = 65.27\%$$

$$H\% = 6.23\%$$

الجدول ٣-٧: الترسيب من محاليل متجانسة :

العناصر المرسبة	المفاعل	المرسب
Al, Ga, Th, Fe(III), Sn, Zr	يوريا Urea	هيدروكسيد Hydroxide
Ti	اسيتاميد Acetamide	
Fe(III)	كلايات معدنية وفوق اكسيد الهيدروجين Metal chelate and H ₂ O ₂	
Zr, Hf	triethyl phosphate ثلاثي ايثيل الفوسفات	فوسفات Phosphate
Mg	يوريا Urea	
Th, Ca, Am, Ac,	Dimethyl or diethyl oxalate	اكسالات Oxalate
Mg, Zn, Ca, rare earths.	اكسالات ثنائي ميثيل او ثنائي ايثيل	
Ca	Urea and an oxalate	
	يوريا واكسالات	
Ba, Ca, Sr, Pb	Dimethyl sulfate	كبريتات Sulfate
	كبريتات ثنائي الميثيل	
Ba, Pb, Ra	Sulfamic acid حامض السلفاميك	

العناصر المرسبة	المفاعل	المرسب
Ba	Ammonium persulfate	
	فوق كبريتات الامونيوم	
Pb,Sb,Bi,Mo, As, Cd,	Thioacetamide	كبريتيد Sulfide
Sn,Hg,Mn	ثيوأسيتاميد	
Th,Zr.	Iodine and chlorate	يودات Iodate
	يودوكلورات	
Th,Fe (III)	Periodate and ethylene	
	Diacetate	
	فوق ايودات وثنائي اسيتات	
	الاثيلين	
Ce (IV)	Ce (III)and Bromate	
	سيريوم (٣) وبرومات	
	Trichloroacetate	كربونات Carbonate
Rare earths الارضيات النادرة	ثلاثي كلوراسيتات	
Ba,Ra		
Ba,Ra	Urea and dichromate	كرومات Chromate
	يوريا وثنائي الكرومات	
pb	Cr (III)and bromate	
	كروم (٣) وبرومات	
Ag	Ag ammonia complexes	كلوريد Chloride
	and β-hydroxyethyl acetate	
	معقد فضة مع الامونيا وβ-	
	هيدروكسي ايثيل اسيتات	
Ni	Urea and metal chelate	ثنائي ميثيل الجليوكسيم Dimethylglyoxime
	يوريا وكلابيات معادن	

المُرسَّب	المُفاعِل	العناصر المُرسَّبة
٨ - هيدروكسي كوينولين 8-Hydroxyquinoline	Urea and metal chelate	Al
فلوريد فلوريد Fluoride	Fluoroboric acid حامض الفلوروبوريك	La

١ مأخوذه من

M.L. Salutsky, "Treatise on Analytical chemistry," Part I, Vol.I, Intrescience, New york, 1959, Page 741. See also L. Gordon, M.L. Salutsky, and H.H. Willard "Precipitation from Homogeneous Solution," Wiley, New York, 1959.

Questions

اسئلة :

- ١ - اوجز الخطوات الاساسية في طريقة تحليل وزني نموذجية .
- ٢ - ما الخطوات في السؤال الاول التي تعتبر اساسية اذا كان المقصود تنقية العينة ؟
- ٣ - عرف معامل القياس بالوزن وصف كيفية استعماله .
- ٤ - هل يجب ان يكون معامل القياس بالوزن كبيرا او صغيرا ؟ لماذا ؟
- ٥ - دوّن معاملات القياس بالوزن لكل مما يلي مستعملا الصيغ الكيميائية للاوزان الصيفية ؟

المادة الموزونة	المادة المطلوبة	المادة الموزونة	المادة المطلوبة
أ - $AlPO_4$	Al	هـ - Fe_2O_3	Fe_3O_4
ب - $AlPO_4$	Al_2O_3	و - $KClO_4$	Cl_2
جـ - $Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	ز - $BiOCl$	Bi_2O_3
د - Fe_2O_3	Fe	ح - $CaCO_3$	CO_2

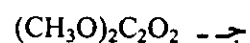
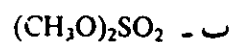
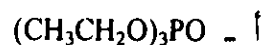
٦ - ما الفرق بين شكل الترسيب وشكل الوزن ؟

٧ - ما الفرق بين «وزن ثابت» و «وزن مطلق» ؟

- ٨ - صف المراحل التي تحدث في تكوين راسب .
- ٩ - ما الفرق بين «غرويات» و «نوى» Colloids and nuclei
- ١٠ - لماذا تعتبر القدرة على تعيين البنية البلورية ذات قيمة ؟
- ١١ - ما هي انواع المعلومات التي يمكن استنتاجها عن المادة من البنية البلورية ؟
- ١٢ - ما المقصود بعملية الهضم Digestion وما الدور الذي تقوم به ؟
- ١٣ - اذكر انواع الترسيب المصاحب .
- ١٤ - اقترح كيف يجب ان يستعمل الترسيب المصاحب بطريقة مفيدة ؟
- ١٥ - ما هو الامتزاز السطحي ؟ كيف يمكن تقليله الى ادى درجة ؟ كيف يمكن زيادته ؟
- ١٦ - لماذا يصعب ترشيح الراسب الجيلاتيني ؟
- ١٧ - ما هي مزايا وعيوب المرسبات العضوية بالمقارنة مع المرسبات غير العضوية ؟
- ١٨ - قارن بين ذائبية المركبات العضوية وغير العضوية في الماء وفي الايثانول . لماذا يوجد هذا الاختلاف ؟
- ١٩ - اكتب تعبير حاصل الاذابة لكل مما يلي :

أ - CaF_2	هـ - $\text{Mg}(\text{OH})_2$
ب - $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	و - Ag_2CrO_4
ج - AlPO_4	ز - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
د - HgS	ح - Cu_2S

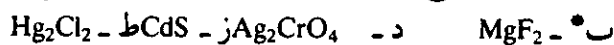
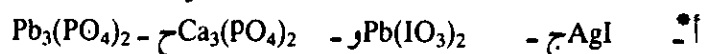
- ٢٠ - ما هي العوامل التي تؤثر في ثابت حاصل الاذابة ؟
- ٢١ - ما هي العوامل التي تؤثر في ذائبية ملح «غير ذائب» ؟
- ٢٢ - ميز بين التركيز والقوة الايونية ؟
- ٢٣ - اكتب معادلات توضح كيف يمكن حذف PO_4^{3-} كمادة متداخلة في التعيين الوزني للكبريتات .
- ٢٤ - ما هي الخطوة الكيميائية التي يجب ان تشمل اذا كان المطلوب تعيين الكبريت في خام الكبريتيد بطريقة التعيين الوزني لكبريتات الباريوم ؟
- ٢٥ - لماذا لا يستعمل $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ كمحلول مرسب للكبريتات ؟
- ٢٦ - ماذا سيحدث لمعقد Ni-DMG اذا جفف عند درجة ١٠٠°م ؟ اكتب تفاعلا يمثل ذلك .
- ٢٧ - لماذا يستعمل الكحول كمذيب في تحضير مفاعل DMG ؟
- ٢٨ - اشرح لماذا تزداد ذائبية Ni-DMG في مخاليط الكحول والماء بزيادة تركيز الكحول بينما تنقص ذائبية BaSO_4 .
- ٢٩ - اذكر مصادر الخطأ الممكنة في تعيين C و H بطريقة بريجل .
- ٣٠ - لماذا توضع انبوبة $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ قبل انبوبة الاسكاريت في جهاز الاحتراق المين في الشكل (٧-١١) .
- ٣١ - اشرح العبارة التالية . لا يمكن استنتاج بنية مركب يحتوي على C و H من تعيين %C, %H
- ٣٢ - ما هو الترسيب المتجانس ولماذا هو مفيد ؟
- ٣٣ - اكتب تفاعل تيمؤ كل مما يلي :



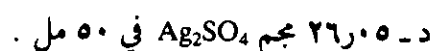
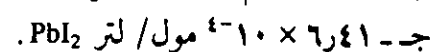
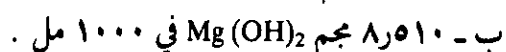
Problems

مسائل

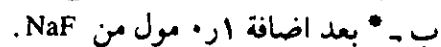
١ - احسب الذائبية من حاصل الاذابة لكل مما يلي (انظر الفهرس II لقيم K_{sp}) .



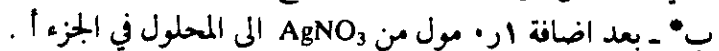
٢ - احسب حاصل الاذابة من ذائبية كل مما يلي :



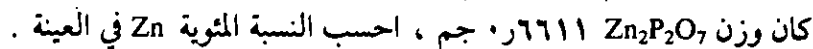
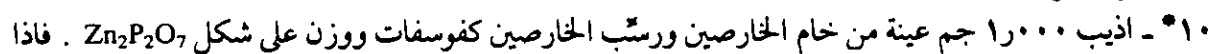
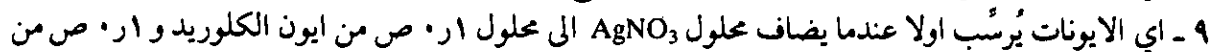
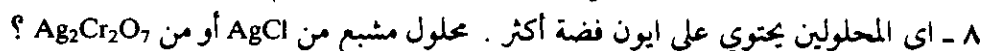
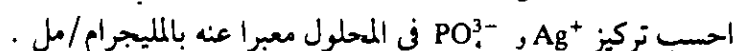
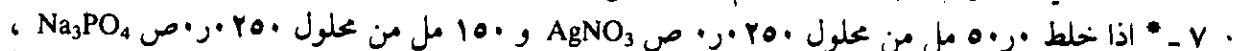
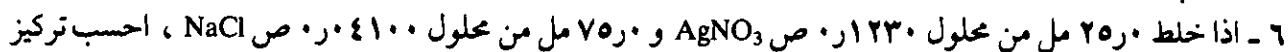
٣ - احسب تركيز Ca^{2+}



٤ - احسب تركيز SO_4^{2-}

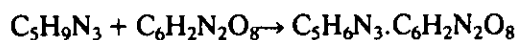


٥ - احسب الاجزاء في المليون ppm للبزموت Bi^{3+}



- ١١ - اذيت عينة من الحجر الجيري Limestone وزنها ١٠٠٠ جم ورُسب الكالسيوم على شكل اكسالات ووزن على شكل اكسيد CaO. فإذا كان وزن CaO ٥١١٠ جم ، احسب النسبة المئوية المثوية CaCO_3 في العينة .
- ١٢ - مادة رباعي فينيل بورات الصوديوم Sodium tetraphenylborate ، $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ مادة مفيدة كمُرْسَب للبتواسيوم . ما هي نسبة K_2O في سماد اذا أعطت عينة منه مقدارها ٤٣١٥ جم كمية من $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ تساوي ١٨٨٠ جم .

١٣ - يمكن تعيين الهستامين (I) Histamine في مستحضرات صيدلانية معينة بواسطة حامض نيترانيلك Nitranilic acid (II) . فإذا كان قرص واحد يزن ٩٧١١ جم والراسب (III) يزن ٨٩٩٠ جم ، احسب مليجرامات الهستامين في القرص .



١٤ - يمكن تعيين الصوديوم في المصل في المختبر الطبي بترسيبه على شكل $\text{NaZn}(\text{MO}_2)_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_9.9\text{H}_2\text{O}$. اذا اخذ ١٠٠ مل من المصل وبعد المعالجة المناسبة تم الحصول على ٢٢٥٣ ز جم من $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3.(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6.9\text{H}_2\text{O}$ احسب مليجرامات الصوديوم في المليلتر من المصل .

١٥ - ما هو وزن اليورانيوم U في الراسب في المسألة ١٤ ؟

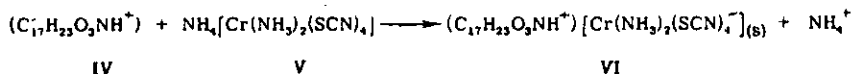
١٦ - عينة من كلوريد الباريوم غير النقي المحتوى على جزئين من الماء ، تزن ٦١٥٩ جم ، كان وزنها بعد التجفيف عند درجة ٢٥٠ م هو ٥٤٠١ جم . احسب H_2O % في العينة .

١٧ - اخذ ١٦١٠ جم من عينة من $\text{FeSO}_4.(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4.6\text{H}_2\text{O}$ الذي يحتوي شوائب خاملة فقط . وبعد اذابتها أكسد الحديد ، ورُسب على شكل معقد حديدك مع ٨- هيدروكسي كوينولين $\text{Fe}^{3+} - 8\text{-hydroxyquinoline complex}$ ، ثم احرق الى Fe_2O_3 فإذا كان وزن Fe_2O_3 ٢١٢٠ جم احسب S % في العينة ؟

١٨ - باستعمال النتائج في المسألة ١٧ ، احسب محتوى الحديد في العينة على شكل Fe_3O_4 %.

١٩ - اذيت عينة من سماد تزن ٢٥١٠ جم ورُسب الفسفور على شكل MgNH_4PO_4 . جُمع الراسب وأحرق الى $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ، ووجد انه يزن ٢٦١٢ جم . احسب محتوى الفسفور على شكل P_2O_5 %.

٢٠ - كبريتات الأتروبين ، IV ، شبه قلوي alkaloid يستعمل anticholinergic ، ويمكن تعيينه وزنياً بالترسيب بواسطة ثنائي امونوكرومات رباعي ثيوسيانات الامونيوم المعروف بملح ركز V

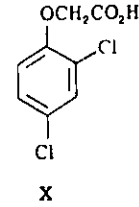
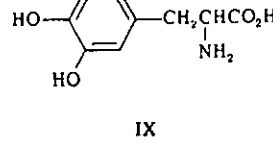
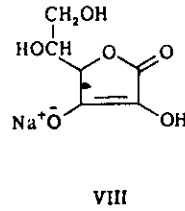
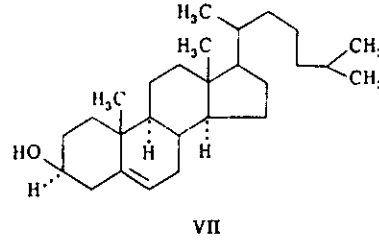
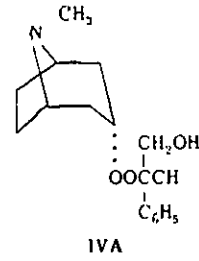


IV

V

VI

فإذا كان وزن ملح ركز غير النقي هو ٨١٨٦ جم ، والراسب VI يزن ٢٥٤٠ جم ، احسب % للأتروبين $\text{IVA}(\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N})$ في العينة .



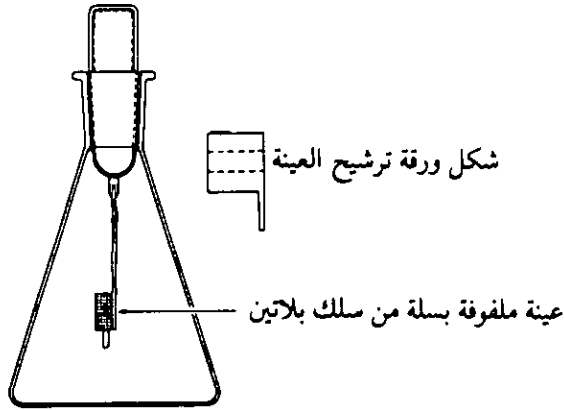
٢١ - استعملت سلسلة من الاختبارات الفيزيائية الكيميائية لتأكد نقاوة عينة من الكوليستيرول ($C_{27}H_{46}O$) الذي تقرر كمعيار لتعيين الكوليستيرول (VII) في الدم . وقد اشتمل جزء من هذه القياسات على تعيين H و C و O (الفرق بين وزن العينة ووزن الكربون والهيدروجين) باستخدام انبوبة الاحتراق في الشكل (٧-١١) . فاذا كان وزن العينة ٦٤١٥ مجم . وكان وزن انبوبة $Mg(ClO_4)_2$ ٢٨٤١٥ مجم قبل الاحتراق ووزنها ٣٥٣٣٠ مجم بعد الاحتراق ، بينما كانت انبوبة الإسكاريات تزن ١١٢١٦٢ مجم قبل الاحتراق و ١٣١٨٠٤ مجم بعد الاحتراق . قارن $\%H$ ، $\%C$ و $\%O$ المحسوبة في المختبر بالنسب الحقيقية .

٢٢ - يمكن تعيين محتوى الصوديوم في اسكوربات الصوديوم على المستوى الميكروني بتسخين العينة مع H_2SO_4 في قارب صغير من الخزف في تيار مستمر من الهواء الجوي ، (حامض اسكوربيك VIII هو فيتامين ج ويستعمل كحامض حر او كملح للحامض في تحضيرات فيتامين ج) . وعند الجفاف يحول الصوديوم Na الى كبريتات صوديوم Na_2SO_4 وتفقد المادة العضوية بشكل H_2O و CO_2 . فاذا كان وزن القارب ٥١٤٢٨ رجم ، ووزن القارب مع العينة ٥٢٤٦٢٢ رجم ، ووزن القارب مع المتبقى ٥١٨٠٨٤ رجم ، احسب $\%Na$ في عينة اسكوربات الصوديوم .

٢٣* - المركب ٣ - (٤ ، ٣) - ثنائي هيدروكسي فينيل) ألانين IX (3,4-dihydroxyphenyl) alanine ، يعرف باسم دل - دوبا DL-Eropa مركب هام في كيمياء المخ وفي دراسة مرض باركنسون . فاذا اخذ ١٠٢٥ رجم عينة لتعيين H و C فيها ، احسب عدد مليجرات H_2O و CO_2 التي يجب ان تتكون .

٢٤* - عين محتوى الكلور في مبيد الاعشاب Herbicide (٢ ، ٤ - ثنائي كلوروفينوكسي) حامض الاسيتيك (2,4-dichlorophenoxy) acetic acid, X باحراقه في ورق احراق ميكروني بالاكسجين . غلفت عينة ١٢١٩٤ رجم

بورقة ترشيح ووضعت في سلة بلاتين ، وأُحرقت الورقة مع العينة في جوف الأكسجين في دورق يحتوي على عدة مليلترات من محلول Na_2O_2 ، وبعد الاحراق حمض المحلول بحامض HNO_3 ، واضيف محلول AgNO_3 ، ثم أعيد ترسيب كلوريد الفضة ورشح في بوتقة ترشيح زجاجية باستعمال الطرق الميكروية . فإذا كان وزن البوتقة الفارغة ٤٢٣١٨ مجم ووزن البوتقة بما فيها من كلوريد الفضة ٥٤٤٣٨ مجم ، احسب النسبة المئوية للكلوريد Cl في العينة .



دورق احتراق أكسجين صغير

٢٥ - عينة من مركب عضوي يحتوي على الفسفور تزن ٨٩٦٦ مجم ، أُحرقت بطريقة الدورق الميكروية باستعمال حامض النيتريك المخفف . ورُسب الفسفور الذي حول إلى PO_4^{3-} بإضافة محلول موليبدات الامونيوم . ثم فصل الراسب بواسطة إصبع ترشيح Filter stick . فإذا كان وزن إصبع الترشيح ٦١٤٦٢ مجم ووزن الإصبع مع الراسب المجفف $(\text{NH}_4)_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$ هو ٦٨٣٩٣ مجم ، احسب محتوى الفسفور في العينة معبرا عنه بالنسبة المئوية لخامس أكسيد الفسفور P_2O_5 .

• إجابات الأسئلة المميزة بهذه العلامة مدونة في نهاية الكتاب

الفصل الثامن

التعادل في الكيمياء التحليلية

Neutralization in Analytical Chemistry

introduction

مقدمة

تستعمل الطرق التحليلية ، المبنية على التعادل بين حامض وقاعدة ، بشكل واسع ، في التحليل الحجمي . فبواسطة هذه الطرق ، يمكن تعيين العديد من الاحماض والقواعد العضوية وغير العضوية بدرجة عالية من الدقة والاتقان . وعموما ، فان الطريقة تستلزم اذابة العينة الحامضية او العينة القاعدية ، ثم معايرة المحلول الحامضي بمعاير قاعدي ، والمحلول القاعدي بمعاير حامضي .

وبالرغم من ان التأكيد هنا على تطبيقات التحليل ، فانه يجب ادراك أن مبادئ التعادل مهمة جدا ايضا ، في الفروع العلمية الاخرى . ويحاول هذا الفصل التأكيد على اهمية خمسة موضوعات رئيسية هي :

١ - احماض وقواعد قوية وضعيفة .

٢ - انظمة احماض وقواعد قرينة .

٣ - محاليل منظمة .

٤ - التعبير عن وحساب تركيز ايون الهيدرونيوم (pH) لنظام معين .

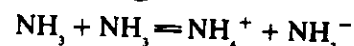
٥ - تطبيقات في التحليل الكمي .

Acid - Base Theories

نظريات الاحماض والقواعد

وبالرغم من ان الكثيرين قد أسهموا في تطوير مفاهيم الاحماض والقواعد ، إلا أن الانجاز الرئيسي ، من جهة نظر حديثة ، كان الاقتراح المقدم من ارهينيوس في عام ١٨٨٤ كجزء من نظرية عامة عن التحلل الالكتروليتي . وفي هذا الاقتراح ، وصف الاحماض والقواعد ، بأنها تلك الانواع التي تنتج ايون الهيدروجين وايون الهيدروكسيد ، على التوالي ، عند اذابتها في الماء . * وقد كان هذا المفهوم ، ولا يزال ، مفيدا تماما ، الا ان له تحديداته العديدة . فمثلا ، تنطبق التعاريف فقط على محاليل مائية .

وكانت الخطوة التالية الرئيسية في عام ١٩٠٥ عندما حاول فرانكلين ان يشمل المذيب في نظرية الاحماض والقواعد . فقد عرف الحامض بأنه المذاب الذي ينتج كاتيون مميز للمذيب ، والقاعدة هي المذاب الذي ينتج انيون مميز للمذيب . وكتوضيح لذلك ، تتأين الامونيا السائلة تبعا للمعادلة :



* يوجد البروتون كنوع متزاوب في المحلول المائي . ويسمى هذا النوع بأيون الهيدرونيوم H_3O^+

وبذلك ، فإن NaNH_2 و NH_4Cl هما املاح حامضية وقاعدية في أمونيا سائلة على التوالي ، حيث أنها تعطي NH_4^+ و NH_2^- .

وفي عام ١٩٢٣ ، عرف برونستد Bronsted ولوري Lowry كل على انفراد ، الحامض بأنه المادة القادرة على اعطاء بروتون لمادة اخرى ، والقاعدة بأنها المادة التي تستقبل بروتوناً . ويعتبر التقدمان الرئيسيان في هذه النظرية هما : أن مفهوم الحامض والقاعدة لم يعد قاصراً على الماء كمذيب ، وان التفاعل ليس مجرد تفاعل يتضمن ايونات هيدروجين وايونات هيدروكسيد .

وفي عام ١٩٢٣ وصف لويس Lewis النظرية الالكترونية للاحماض بقوله ، بأن الحامض هو المادة التي يمكن ان تقبل زوجاً من الالكترونات ، والقاعدة هي المادة التي تستطيع ان تعطي زوجاً من الالكترونات . وتبرز أهمية هذه النظرية ، في امكانية امتداد مفهوم الحامض والقاعدة الى العديد من التفاعلات العضوية وغير العضوية ، التي لا تتضمن بروتونا . ولما كان اهتمامنا في هذا الفصل بالمحاليل المائية ، وبالدرجة الاولى ، بالاحماض والقواعد غير العضوية ، فإن مفاهيم برونستد - لوري وارهينيوس ، هي الاكثر فائدة .

ويؤدي فقد بروتون من حامض برونستد - لوري إلى تكوين قاعد برونستد - لوري المناظرة ، وتسمى قاعدة قرنية . وبالمثل ، عندما تكتسب قاعدة برونستد - لوري بروتوناً تنتج حامض برونستد - لوري ، ويسمى هذا بالحامض القرين . ويعبر عن الاتزان الذي يصف هذه العلاقة بالمعادلة (٨ - ١) .

الجدول ٨ - ١ : ازواج من الاحماض والقواعد القرنيه حسب قوتها^١

قاعدة قرنية ^٣		حامض قرين ^٢	
الصيغة	الاسم	الصيغة	الاسم
ClO_4^-	ايون البيركلورات Perchlorate ion	HClO_4	حامض بيركلوريك Perchloric acid
HSO_4^-	ايون الكبريتات الهيدروجينية Hydrogen sulfate ion	H_2SO_4	حامض الكبريتيك Sulfuric acid
Cl^-	ايون الكلوريد Chloride ion	HCl	كلوريد الهيدروجين Hydrogen chloride
NO_3^-	ايونات النترات Nitrate ion	HNO_3	حامض النيتريك Nitric acid
H_2O	الماء Water	H_3O^+	ايون الهيدرونيوم Hydronium ion
SO_4^{2-}	ايون الكبريتات Sulfate ion	HSO_4^-	ايون الكبريتات الهيدروجينية Hydrogen sulfate ion
H_2PO_4^-	ثنائي هيدروجين ايون الفوسفات Dihydrogen Phosphate ion	H_3PO_4	حامض الفوسفوريك Phosphoric acid
CH_3COO^-	ايون الاسيتات Acetate ion	CH_3COOH	حامض الاسيتيك Acetic acid
HCO_3^-	ايون الكربونات الهيدروجينية Hydrogen carbonate ion	H_2CO_3	حامض الكربونيك ^٤ Carbonic acid
HS^-	ايون الهيدروكبريتيد Hydrosulfide ion	H_2S	كبريتيد الهيدروجين Hydrogen sulfide
NH_3	امونيا Ammonia	NH_4^+	ايون الامونيوم Ammonium ion
CN^-	ايون السيانييد Cyanide ion	HCN	سيانييد الهيدروجين Hydrogen cyanide
CO_3^{2-}	ايون الكربونات Carbonate ion	HCO_3^-	ايون الكربونات الهيدروجينية Hydrogen carbonate ion
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	ايون الفينوكسايد Phenoxide ion	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	فينول Phenol
OH^-	ايون الهيدروكسيد Hydroxide ion	H_2O	ماء Water
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	ايون الايثوكسايد Ethoxide ion	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	كحول ايثيلي Ethyl alcohol
NH_2^-	ايون الاميد Amide ion	NH_3	امونيا Ammonia
CH_3NH^-	ايون الميثيل اميد Methylamide ion	CH_3NH_2	ميثيل امين Methylamine
H^-	ايون الهيدريد Hydride ion	H_2	هيدروجين Hydrogen
CH_3^-	ايون الميثيد Methide ion	CH_4	الميثان Methane

C.A. Vander Werf. "Acids, Bases, and Chemistry of the Covalent Bond", D. Van Nostrand Company, New york, 1961.

١ - المصدر هو

٢ - مدونة بترتيب تنازلي .

٣ - مدونة بترتيب تصاعدي .

٤ - هذا الموقع لحامض الكربونيك مبني على حامضيته الظاهرة ، فهو يبدو انه حامض ضعيف لان جزءا صغيرا فقط من ثاني اكسيد الكربون المذاب يكون على شكل H_2CO_3 .

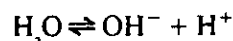
(١ - ٨)



حامض $\rightleftharpoons$ قاعدة + بروتون

ومن الامثلة النموذجية لذلك :

(٢ - ٨)



(٣ - ٨)



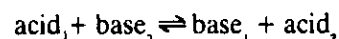
فأيون الهيدروكسيد في التفاعل (٢ - ٨) هو القاعدة القرينة للحامض الماء ، او الماء هو الحامض القرين للقاعدة أيون الهيدروكسيد . وبالمثل ، فالامونيا هي القاعدة القرينة للحامض أيون الامونيوم ، وايون الامونيوم هو الحامض القرين للقاعدة الامونيا ، وتوجد ازواج من الاحماض والقواعد القرينة مدونة في الجدول ٨ - ١ .

Acid And Base Strength

قوة الحامض والقاعدة

تتبعين قوة الحامض او القاعدة ، تبعا لمفهوم برونستد - لوري ، بالقدرة على اعطاء او قبول بروتون على التوالي . وبذلك ، كلما كان من الاسهل فقد او اكتساب البروتون ، ازدادت قوة الحامض او القاعدة ، ويمكن تمثيل التفاعل الذي يحدث ، عندما يقترب حامض برونستد - لوري من بعضها ، كما يلي :

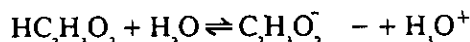
(٤ - ٨)



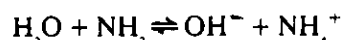
(٥ - ٨)



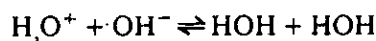
(٦ - ٨)



(٧ - ٨)



(٨ - ٨)



ففي هذه التفاعلات يكون الحامض هو الحامض القرين للقاعدة ، والقاعدة هي القاعدة القرينة للحامض . ويكون موضع الاتزان مختلفا للتفاعلات (٥ - ٨) (٦ - ٨) . ويعتبر مدى هذا الاختلاف مقياسا لقوى الاحماض والقواعد المشتركة في التفاعلات .

اما اتجاه التفاعل ، فيكون نحو تكوين الحامض والقاعدة الأضعف . فمثلا ، في التفاعل (٥ - ٨) HCl حامض أقوى من H_3O^+ ، و H_2O أقوى من Cl^- ايون الكلوريد . وبالمثل ، في التفاعل (٨ - ٨) OH^- قاعدة أقوى من H_2O ، و H_3O^+ حامض أقوى من H_2O ، وبالتالي يتجه كلا التفاعلين اكثر نحو اليمين .

التفاعلات (٦ - ٨) و (٧ - ٨) ليسا في اتجاه النواتج لان الحامضين الناتجين H_3O^+ و NH_4^+ أقوى من الحامضين الاصلين $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ و H_2O على التوالي . كذلك ، القواعد الناتجة أقوى من القواعد الأصلية H_2O و NH_3 ، ويربط الجدول (٨ - ١) قوة بعض الاحماض والقواعد المترافقة ، ويمكن أن يستعمل للتنبؤ في اتجاه تفاعلات الاحماض والقواعد .

ويسلك الكثير من الأحماض الاخرى كسلوك HCl وتعرف بالاحماض القوية . وبالمثل يسلك العديد من القواعد الاخرى كسلوك OH^- (مصدرها NaOH) وتسمى هذه القواعد بالقواعد القوية . وهذه الاحماض والقواعد هي أيضا

جزء من مجموعة واسعة من المواد المصنفة كالكتروليتات قوية .

ويوجد أيضا حشد من الاحماض ، التي تسلك مثل $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ، والقواعد التي تسلك مثل NH_3 . وتعرف هذه الاحماض والقواعد بالاحماض الضعيفة ، والقواعد الضعيفة على التوالي ، وهي جزء من مجموعة اكبر من المواد التي تصنف كالكتروليتات ضعيفة .

Leveling Effect |

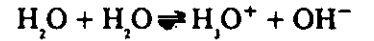
تأثير التسوية

يجب ان يلاحظ في الجدول (٨ - ١) ان الماء يمكن ان يسلك كحامض او كقاعده (امفوتيرى Amphoteric). وبذلك ، اذا اذيب حامض في الماء ينتج ايون الهيدرونيوم وبصرف النظر عن مدى قوة الحامض المذاب فان اقوى حامض يمكن ان يوجد في الماء هو ايون الهيدرونيوم وبالمثل ، اقوى قاعدة هي ايون الهيدروكسيد . وبالرغم من وجود اختلاف في القوى الحامضية بين HClO_4 و H_2SO_4 و HCl ، فهي تبدو متساوية في القوة وضعها في الماء . كما تلاحظ قوة قاعدية متساوية للقواعد LiOH و NaOH و KOH عند وضعها في الماء . ويصبح تأثير المذيب هاما جدا ، كما ان الخواص الحامضية أو القاعدية للمذيب ستلعب دورا هاما في تحديد الحدود الحامضية والقاعدية القصوى في المحلول . وتسمى هذه الخاصية للمذيب بتأثير التسوية . وبذلك ، يسوى كل الاحماض القوية الى قوة ايون الهيدرونيوم وجميع القواعد القوية الى قوة ايون الهيدروكسيد .

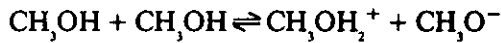
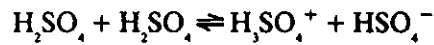
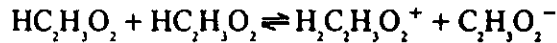
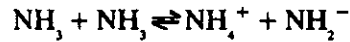
Autoprotolysis

التبرتن الذاتي :

يتأين الماء قليلا ، وبسبب طبيعته الامفوتيرية يمكن التعبير عن التآين بالمعادلة :



حيث يسلك احد جزيئات الماء كقاعدة ويسلك الاخر كحامض . ويسمى هذا النوع من الاتزان التبرتن الذاتي Autoprotolysis. ونورد هنا بعض الامثلة لمذيبات اخرى تسلك سلوكا مماثلا :



وتعبير الاتزان الذي يصف التبرتن الذاتي في الماء هو :

$$\frac{^a\text{H}_3\text{O}^+ \ ^a\text{OH}^-}{^a^2\text{H}_2\text{O}} = k \quad (٨ - ٩)$$

ولان الماء هو المذيب ، تكون فعاليته تساوي واحدا ، لانه في حالته القياسية . اصف الى ذلك ، أنه اذا كانت الفعالية تساوى التركيز ، تصبح المعادلة (٨ - ٩) :

$$[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = K_w$$

حيث K_w هي ثابت التبرتن الذاتي Autoprotolysis constant.

وقد تم قياس K_w بدقة بدلالة درجة الحرارة ، فعند درجة ٢٥°م تكون $k_w = 1.0 \times 10^{-14}$. (ستستعمل القيمة

١٠٠ × ١٠^{-١٤} في هذا الكتاب) . كما تدون في الجدول (٨ - ٢) قيم أخرى للثابت K_w ، عند درجات حرارة مختلفة . وبالتالي ، بالنسبة للماء النقي يجب أن يكون $[H_3O^+]$ مساويا $[OH^-]$ أو مساويا ١٠٠×١٠^{-٧} ج . وإذا ازداد تركيز أيون الهيدرونيوم يجب أن ينقص تركيز أيون الهيدروكسيد ، بحيث يكون حاصل ضربهما مساويا ١٠٠×١٠^{-١٤} . وبالمثل ، إذا نقص تركيز أيون الهيدرونيوم ، يجب أن يزداد تركيز أيون الهيدروكسيد .

الجدول ٨ - ٢ : ثوابت التبرتن الذاتي للماء بدلالة درجة الحرارة .

د (م°)	K_w	pK_w
٥	١٨٤×١٠^{-١٤}	١٤٫٧٣٤
١٠	٢٩٢×١٠^{-١٤}	١٤٫٥٣٥
١٥	٤٥١×١٠^{-١٤}	١٤٫٣٤٦
٢٠	٦٨١×١٠^{-١٤}	١٤٫١٦٧
٢٥	١٠١×١٠^{-١٤}	١٣٫٩٩٦
٣٠	١٤٧×١٠^{-١٤}	١٣٫٨٣٣
٤٠	٢٩٢×١٠^{-١٤}	١٣٫٥٣٥
٥٠	٥٤٧×١٠^{-١٤}	١٣٫٢٦٢

١ - المصدر :

Source: H. S. Harned and B. B. Owen, "The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions," ACS Monograph No. 137, 3rd ed., © 1958.

pH

الرقم الهيدروجيني .

الطريقة السهلة والمريحة للتعبير عن تركيز أيون الهيدرونيوم هي باتباع التعريف التالي :

$$pH = -\log [H_3O^+] \quad (٨ - ١١)$$

كذلك :

$$pOH = -\log [OH^-] \quad (٨ - ١٢)$$

ويمكن التعبير عن :

$$pK_w = -\log K_w \quad (٨ - ١٣)$$

ويحول العديد من المشاكل دون تثبيت نظري دقيق لمقياس بسيط مبني على اللوغاريتمات للقاعدة عشرة . وعموما ، فإن لهذه المشاكل علاقة بطبيعة الاجهزة المستعملة في قياس تركيز أيون الهيدروجين . (عموما ، تقاس الفعالية أكثر من التركيز) . ويحل معظم المشكلة إذا كان المطلوب قياس التركيزات بالتعبير المسبق لإجهزة القياس .

ويمكن الافتراض في الغالبية العظمى للتطبيقات الروتينية ان معاملات الفعالية تقترب من الوحدة وان التراكيز والفعاليات متساوية . وبذلك ، يمكن تعريف التعبيرات pH و pOH و pK_a التراكيز الجزئية وبالتعويض في المعادلة (٨ - ١٠) عن K_a واخذ - لو لكلا جانبي المعادلة ينتج ان

$$pH + pOH = 14 \quad (8-14)$$

لذلك ، اذا علمت قيمة pH ، يمكن بسهولة حساب قيمة pOH ، وبالعكس ؛ إذا علمت قيمة pOH فانه يمكن حساب pH

مقياس الرقم الهيدروجيني .

pH Scale :

تم تثبيت مقياس للرقم الهيدروجيني يغطي ١٤ وحدة بالمعادلة (٨ - ١٤) ، وهو موضح في الجدول (٨ - ٣) . وفي هذا المقياس تظهر المحاليل الحامضية بأرقام هيدروجين (pH) اقل من ٧.٠٠ ، والمحاليل القاعدية بأرقام هيدروجين (pH) اعلى من ٧.٠٠ . والعكس صحيح ، ؛ اذا استعملت قيم pOH . واذا كان $(H_3O^+) = (OH^-)$ ، تكون $pH = pOH = 7.00$ والمحلول متعادل . وبذلك يمكن التمييز بين المحاليل المتعادلة والقاعدية والحامضية على اساس pH وايضا على اساس تراكيز ايونات H_3O^+ و OH^- . وبالرغم من انه يمكن التعبير عن حامضية وقاعدية محلول باستعمال pOH ، الا أنه جرت العادة على استعمال مقياس pH .

ومن الممكن وجود قيم سالبة للرقم الهيدروجيني مما يعني ان تركيز H_3O^+ اكثر من ١ ج . الا ان هذا ليس شائعا لان المحاليل المركزة جدا للاحماض القوية ليست متفككة تماما . والامر الثاني ، هو ان التقريب من فعالية H_3O^+ وتركيز H_3O^+ متساويان ، (اي أن مُعامل الفعالية = ١) لا يصبح مقبولا في المحاليل المركزة .

pH Of Acid And Base Solutions

الرقم الهيدروجيني لمحاليل الاحماض والقواعد

الاحماض والقواعد القوية .

تصنف الاحماض والقواعد القوية بأنها الكتروليتات قوية ، مما يعني انها عمليا متفككة ١٠٠٪ في الماء . وهذا يعني أنه في حالة الحامض القوي مثل حامض الهيدروكلوريك ، يكون تركيز ايون الهيدرونيوم في الماء مساويا للتركيز التحليلي الاصلي للحامض . كما يمكن وصف محلول القاعدة القوية بنفس الطريقة . لذلك ، نحسب pH لمحاليل الاحماض القوية والقواعد القوية بسهولة ، لانه يمكن الوصول اليها مباشرة من التراكيز التحليلية للحامض القوي او القاعدة القوية .

الجدول ٨ - ٣ : مقياس pH - pOH

حامض عصير كبريتيك ليمون مخفف	خل	ماء الصنوبر نقي	ماء زلال	حليب المغيسا	امونيا المنازل	ماء جير	محلول صوديوم مخفف	هيدروكسيد
١	٢	٣	٤	٥	٦	٧	٨	٩
١٠	١١	١٢	١٣	١٤	١٥	١٦	١٧	١٨
١٩	٢٠	٢١	٢٢	٢٣	٢٤	٢٥	٢٦	٢٧
٢٨	٢٩	٣٠	٣١	٣٢	٣٣	٣٤	٣٥	٣٦
٣٨	٣٩	٤٠	٤١	٤٢	٤٣	٤٤	٤٥	٤٦
٤٨	٤٩	٥٠	٥١	٥٢	٥٣	٥٤	٥٥	٥٦
٥٨	٥٩	٦٠	٦١	٦٢	٦٣	٦٤	٦٥	٦٦
٦٨	٦٩	٧٠	٧١	٧٢	٧٣	٧٤	٧٥	٧٦
٧٨	٧٩	٨٠	٨١	٨٢	٨٣	٨٤	٨٥	٨٦
٨٨	٨٩	٩٠	٩١	٩٢	٩٣	٩٤	٩٥	٩٦
٩٨	٩٩	١٠٠	١٠١	١٠٢	١٠٣	١٠٤	١٠٥	١٠٦
١٠٨	١٠٩	١١٠	١١١	١١٢	١١٣	١١٤	١١٥	١١٦
١١٨	١١٩	١٢٠	١٢١	١٢٢	١٢٣	١٢٤	١٢٥	١٢٦
١٢٨	١٢٩	١٣٠	١٣١	١٣٢	١٣٣	١٣٤	١٣٥	١٣٦
١٣٨	١٣٩	١٤٠	١٤١	١٤٢	١٤٣	١٤٤	١٤٥	١٤٦
١٤٨	١٤٩	١٥٠	١٥١	١٥٢	١٥٣	١٥٤	١٥٥	١٥٦
١٥٨	١٥٩	١٦٠	١٦١	١٦٢	١٦٣	١٦٤	١٦٥	١٦٦
١٦٨	١٦٩	١٧٠	١٧١	١٧٢	١٧٣	١٧٤	١٧٥	١٧٦
١٧٨	١٧٩	١٨٠	١٨١	١٨٢	١٨٣	١٨٤	١٨٥	١٨٦
١٨٨	١٨٩	١٩٠	١٩١	١٩٢	١٩٣	١٩٤	١٩٥	١٩٦
١٩٨	١٩٩	٢٠٠	٢٠١	٢٠٢	٢٠٣	٢٠٤	٢٠٥	٢٠٦
٢٠٨	٢٠٩	٢١٠	٢١١	٢١٢	٢١٣	٢١٤	٢١٥	٢١٦
٢١٨	٢١٩	٢٢٠	٢٢١	٢٢٢	٢٢٣	٢٢٤	٢٢٥	٢٢٦
٢٢٨	٢٢٩	٢٣٠	٢٣١	٢٣٢	٢٣٣	٢٣٤	٢٣٥	٢٣٦
٢٣٨	٢٣٩	٢٤٠	٢٤١	٢٤٢	٢٤٣	٢٤٤	٢٤٥	٢٤٦
٢٤٨	٢٤٩	٢٥٠	٢٥١	٢٥٢	٢٥٣	٢٥٤	٢٥٥	٢٥٦
٢٥٨	٢٥٩	٢٦٠	٢٦١	٢٦٢	٢٦٣	٢٦٤	٢٦٥	٢٦٦
٢٦٨	٢٦٩	٢٧٠	٢٧١	٢٧٢	٢٧٣	٢٧٤	٢٧٥	٢٧٦
٢٧٨	٢٧٩	٢٨٠	٢٨١	٢٨٢	٢٨٣	٢٨٤	٢٨٥	٢٨٦
٢٨٨	٢٨٩	٢٩٠	٢٩١	٢٩٢	٢٩٣	٢٩٤	٢٩٥	٢٩٦
٢٩٨	٢٩٩	٣٠٠	٣٠١	٣٠٢	٣٠٣	٣٠٤	٣٠٥	٣٠٦
٣٠٨	٣٠٩	٣١٠	٣١١	٣١٢	٣١٣	٣١٤	٣١٥	٣١٦
٣١٨	٣١٩	٣٢٠	٣٢١	٣٢٢	٣٢٣	٣٢٤	٣٢٥	٣٢٦
٣٢٨	٣٢٩	٣٣٠	٣٣١	٣٣٢	٣٣٣	٣٣٤	٣٣٥	٣٣٦
٣٣٨	٣٣٩	٣٤٠	٣٤١	٣٤٢	٣٤٣	٣٤٤	٣٤٥	٣٤٦
٣٤٨	٣٤٩	٣٥٠	٣٥١	٣٥٢	٣٥٣	٣٥٤	٣٥٥	٣٥٦
٣٥٨	٣٥٩	٣٦٠	٣٦١	٣٦٢	٣٦٣	٣٦٤	٣٦٥	٣٦٦
٣٦٨	٣٦٩	٣٧٠	٣٧١	٣٧٢	٣٧٣	٣٧٤	٣٧٥	٣٧٦
٣٧٨	٣٧٩	٣٨٠	٣٨١	٣٨٢	٣٨٣	٣٨٤	٣٨٥	٣٨٦
٣٨٨	٣٨٩	٣٩٠	٣٩١	٣٩٢	٣٩٣	٣٩٤	٣٩٥	٣٩٦
٣٩٨	٣٩٩	٤٠٠	٤٠١	٤٠٢	٤٠٣	٤٠٤	٤٠٥	٤٠٦
٤٠٨	٤٠٩	٤١٠	٤١١	٤١٢	٤١٣	٤١٤	٤١٥	٤١٦
٤١٨	٤١٩	٤٢٠	٤٢١	٤٢٢	٤٢٣	٤٢٤	٤٢٥	٤٢٦
٤٢٨	٤٢٩	٤٣٠	٤٣١	٤٣٢	٤٣٣	٤٣٤	٤٣٥	٤٣٦
٤٣٨	٤٣٩	٤٤٠	٤٤١	٤٤٢	٤٤٣	٤٤٤	٤٤٥	٤٤٦
٤٤٨	٤٤٩	٤٥٠	٤٥١	٤٥٢	٤٥٣	٤٥٤	٤٥٥	٤٥٦
٤٥٨	٤٥٩	٤٦٠	٤٦١	٤٦٢	٤٦٣	٤٦٤	٤٦٥	٤٦٦
٤٦٨	٤٦٩	٤٧٠	٤٧١	٤٧٢	٤٧٣	٤٧٤	٤٧٥	٤٧٦
٤٧٨	٤٧٩	٤٨٠	٤٨١	٤٨٢	٤٨٣	٤٨٤	٤٨٥	٤٨٦
٤٨٨	٤٨٩	٤٩٠	٤٩١	٤٩٢	٤٩٣	٤٩٤	٤٩٥	٤٩٦
٤٩٨	٤٩٩	٥٠٠	٥٠١	٥٠٢	٥٠٣	٥٠٤	٥٠٥	٥٠٦
٥٠٨	٥٠٩	٥١٠	٥١١	٥١٢	٥١٣	٥١٤	٥١٥	٥١٦
٥١٨	٥١٩	٥٢٠	٥٢١	٥٢٢	٥٢٣	٥٢٤	٥٢٥	٥٢٦
٥٢٨	٥٢٩	٥٣٠	٥٣١	٥٣٢	٥٣٣	٥٣٤	٥٣٥	٥٣٦
٥٣٨	٥٣٩	٥٤٠	٥٤١	٥٤٢	٥٤٣	٥٤٤	٥٤٥	٥٤٦
٥٤٨	٥٤٩	٥٥٠	٥٥١	٥٥٢	٥٥٣	٥٥٤	٥٥٥	٥٥٦
٥٥٨	٥٥٩	٥٦٠	٥٦١	٥٦٢	٥٦٣	٥٦٤	٥٦٥	٥٦٦
٥٦٨	٥٦٩	٥٧٠	٥٧١	٥٧٢	٥٧٣	٥٧٤	٥٧٥	٥٧٦
٥٧٨	٥٧٩	٥٨٠	٥٨١	٥٨٢	٥٨٣	٥٨٤	٥٨٥	٥٨٦
٥٨٨	٥٨٩	٥٩٠	٥٩١	٥٩٢	٥٩٣	٥٩٤	٥٩٥	٥٩٦
٥٩٨	٥٩٩	٦٠٠	٦٠١	٦٠٢	٦٠٣	٦٠٤	٦٠٥	٦٠٦
٦٠٨	٦٠٩	٦١٠	٦١١	٦١٢	٦١٣	٦١٤	٦١٥	٦١٦
٦١٨	٦١٩	٦٢٠	٦٢١	٦٢٢	٦٢٣	٦٢٤	٦٢٥	٦٢٦
٦٢٨	٦٢٩	٦٣٠	٦٣١	٦٣٢	٦٣٣	٦٣٤	٦٣٥	٦٣٦
٦٣٨	٦٣٩	٦٤٠	٦٤١	٦٤٢	٦٤٣	٦٤٤	٦٤٥	٦٤٦
٦٤٨	٦٤٩	٦٥٠	٦٥١	٦٥٢	٦٥٣	٦٥٤	٦٥٥	٦٥٦
٦٥٨	٦٥٩	٦٦٠	٦٦١	٦٦٢	٦٦٣	٦٦٤	٦٦٥	٦٦٦
٦٦٨	٦٦٩	٦٧٠	٦٧١	٦٧٢	٦٧٣	٦٧٤	٦٧٥	٦٧٦
٦٧٨	٦٧٩	٦٨٠	٦٨١	٦٨٢	٦٨٣	٦٨٤	٦٨٥	٦٨٦
٦٨٨	٦٨٩	٦٩٠	٦٩١	٦٩٢	٦٩٣	٦٩٤	٦٩٥	٦٩٦
٦٩٨	٦٩٩	٧٠٠	٧٠١	٧٠٢	٧٠٣	٧٠٤	٧٠٥	٧٠٦
٧٠٨	٧٠٩	٧١٠	٧١١	٧١٢	٧١٣	٧١٤	٧١٥	٧١٦
٧١٨	٧١٩	٧٢٠	٧٢١	٧٢٢	٧٢٣	٧٢٤	٧٢٥	٧٢٦
٧٢٨	٧٢٩	٧٣٠	٧٣١	٧٣٢	٧٣٣	٧٣٤	٧٣٥	٧٣٦
٧٣٨	٧٣٩	٧٤٠	٧٤١	٧٤٢	٧٤٣	٧٤٤	٧٤٥	٧٤٦
٧٤٨	٧٤٩	٧٥٠	٧٥١	٧٥٢	٧٥٣	٧٥٤	٧٥٥	٧٥٦
٧٥٨	٧٥٩	٧٦٠	٧٦١	٧٦٢	٧٦٣	٧٦٤	٧٦٥	٧٦٦
٧٦٨	٧٦٩	٧٧٠	٧٧١	٧٧٢	٧٧٣	٧٧٤	٧٧٥	٧٧٦
٧٧٨	٧٧٩	٧٨٠	٧٨١	٧٨٢	٧٨٣	٧٨٤	٧٨٥	٧٨٦
٧٨٨	٧٨٩	٧٩٠	٧٩١	٧٩٢	٧٩٣	٧٩٤	٧٩٥	٧٩٦
٧٩٨	٧٩٩	٨٠٠	٨٠١	٨٠٢	٨٠٣	٨٠٤	٨٠٥	٨٠٦
٨٠٨	٨٠٩	٨١٠	٨١١	٨١٢	٨١٣	٨١٤	٨١٥	٨١٦
٨١٨	٨١٩	٨٢٠	٨٢١	٨٢٢	٨٢٣	٨٢٤	٨٢٥	٨٢٦
٨٢٨	٨٢٩	٨٣٠	٨٣١	٨٣٢	٨٣٣	٨٣٤	٨٣٥	٨٣٦
٨٣٨	٨٣٩	٨٤٠	٨٤١	٨٤٢	٨٤٣	٨٤٤	٨٤٥	٨٤٦
٨٤٨	٨٤٩	٨٥٠	٨٥١	٨٥٢	٨٥٣	٨٥٤	٨٥٥	٨٥٦
٨٥٨	٨٥٩	٨٦٠	٨٦١	٨٦٢	٨٦٣	٨٦٤	٨٦٥	٨٦٦
٨٦٨	٨٦٩	٨٧٠	٨٧١	٨٧٢	٨٧٣	٨٧٤	٨٧٥	٨٧٦
٨٧٨	٨٧٩	٨٨٠	٨٨١	٨٨٢	٨٨٣	٨٨٤	٨٨٥	٨٨٦
٨٨٨	٨٨٩	٨٩٠	٨٩١	٨٩٢	٨٩٣	٨٩٤	٨٩٥	٨٩٦
٨٩٨	٨٩٩	٩٠٠	٩٠١	٩٠٢	٩٠٣	٩٠٤	٩٠٥	٩٠٦
٩٠٨	٩٠٩	٩١٠	٩١١	٩١٢	٩١٣	٩١٤	٩١٥	٩١٦
٩١٨	٩١٩	٩٢٠	٩٢١	٩٢٢	٩٢٣	٩٢٤	٩٢٥	٩٢٦
٩٢٨	٩٢٩	٩٣٠	٩٣١	٩٣٢	٩٣٣	٩٣٤	٩٣٥	٩٣٦
٩٣٨	٩٣٩	٩٤٠	٩٤١	٩٤٢	٩٤٣	٩٤٤	٩٤٥	٩٤٦
٩٤٨	٩٤٩	٩٥٠	٩٥١	٩٥٢	٩٥٣	٩٥٤	٩٥٥	٩٥٦
٩٥٨	٩٥٩	٩٦٠	٩٦١	٩٦٢	٩٦٣	٩٦٤	٩٦٥	٩٦٦
٩٦٨	٩٦٩	٩٧٠	٩٧١	٩٧٢	٩٧٣	٩٧٤	٩٧٥	٩٧٦
٩٧٨	٩٧٩	٩٨٠	٩٨١	٩٨٢	٩٨٣	٩٨٤	٩٨٥	٩٨٦
٩٨٨	٩٨٩	٩٩٠	٩٩١	٩٩٢	٩٩٣	٩٩٤	٩٩٥	٩٩٦
٩٩٨	٩٩٩	١٠٠٠	١٠٠١	١٠٠٢	١٠٠٣	١٠٠٤	١٠٠٥	١٠٠٦
١٠٠٨	١٠٠٩	١٠١٠	١٠١١	١٠١٢	١٠١٣	١٠١٤	١٠١٥	١٠١٦
١٠١٨	١٠١٩	١٠٢٠	١٠٢١	١٠٢٢	١٠٢٣	١٠٢٤	١٠٢٥	١٠٢٦
١٠٢٨	١٠٢٩	١٠٣٠	١٠٣١	١٠٣٢	١٠٣٣	١٠٣٤	١٠٣٥	١٠٣٦
١٠٣٨	١٠٣٩	١٠٤٠	١٠٤١	١٠٤٢	١٠٤٣	١٠٤٤	١٠٤٥	١٠٤٦
١٠٤٨	١٠٤٩	١٠٥٠	١٠٥١	١٠٥٢	١٠٥٣	١٠٥٤	١٠٥٥	١٠٥٦
١٠٥٨	١٠٥٩	١٠	١١	١٢	١٣	١٤	١٥	١٦
١٠٦٨	١٠٦٩	١١	١٢	١٣	١٤	١٥	١٦	١٧
١٠٧٨	١٠٧٩	١٢	١٣	١٤	١٥	١٦	١٧	١٨
١٠٨٨	١٠٨٩	١٣	١٤	١٥	١٦	١٧	١٨	١٩
١٠٩٨	١٠٩٩	١٤	١٥	١٦	١٧	١٨	١٩	٢٠
١١٠٨	١١٠٩	١٥	١٦	١٧	١٨	١٩	٢٠	٢١
١١١٨	١١١٩	١٦	١٧	١٨	١٩	٢٠	٢١	٢٢
١١٢٨	١١٢٩	١٧	١٨	١٩	٢٠	٢١	٢٢	٢٣
١١٣٨	١١٣٩	١٨	١٩	٢٠	٢١	٢٢	٢٣	٢٤
١١٤٨	١١٤٩	١٩	٢٠	٢١	٢٢	٢٣	٢٤	٢٥
١١٥٨	١١٥٩	٢٠	٢١	٢٢	٢٣	٢٤	٢٥	٢٦
١١٦٨	١١٦٩	٢١	٢٢	٢٣	٢٤	٢٥	٢٦	٢٧
١١٧٨	١١٧٩	٢٢	٢٣	٢٤	٢٥	٢٦	٢٧	٢٨
١١٨٨	١١٨٩	٢٣	٢٤	٢٥	٢٦	٢٧	٢٨	٢٩
١١٩٨	١١٩٩	٢٤	٢٥	٢٦	٢٧	٢٨	٢٩	٣٠
١٢٠٨	١٢٠٩	٢٥	٢٦					

المثال (٨ - ١) .

احسب $[H_3O^+]$ و $[OH^-]$ و pH و pOH لحجم قدره ١٠٠ مل من محلول HCl ٠.٢٥٠ م .

$$[H_3O^+] = ٠.٢٥٠ \times ١٠^{-٢} \text{ ج (HCl متأين تماما)}$$

$$[OH^-] [H_3O^+] = K_w$$

$$[OH^-] = \frac{٠.٢٥٠ \times ١٠^{-٢}}{[H_3O^+]}$$

$$[OH^-] = ٠.٢٥٠ \times ١٠^{-١٣} \text{ ج}$$

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

$$pH = -\log ٠.٢٥٠ \times ١٠^{-٢} = ١.٦٠$$

$$pOH = -\log [OH^-]$$

$$pOH = -\log ٠.٢٥٠ \times ١٠^{-١٣} = ١٢.٤$$

$$pOH + pH = ١٤.٠٠$$

$$pOH = ١٢.٤ = ١٤.٠٠ - ١.٦٠$$

المثال ٨ - ٢ .

احسب pH و pOH لمحلول محضر بخلط ٤٠٠ مل من الماء و ٢٠٠ مل من محلول NaOH ٠.٥٠٠ م . افترض

ان الحجم جمعي Additive .

$$\text{مل NaOH} \times \text{ص NaOH} = \text{ملي مولات NaOH}$$

$$٢٠٠ \text{ مل} \times ٠.٥٠٠ \text{ ص} = ١٠٠ \text{ ملي مول}$$

$$\frac{\text{ملي مولات NaOH}}{\text{مل NaOH} + \text{مل H}_2\text{O}} = \text{ص NaOH}$$

$$\frac{١٠٠ \text{ ملي مول}}{٤٠٠ \text{ مل} + ٢٠٠ \text{ مل}} = ٠.٢٦٧ \times ١٠^{-٢} \text{ ص}$$

$$[OH^-] = ٠.٢٦٧ \times ١٠^{-٢} \text{ (هيدروكسيد الصوديوم متأينة تماما) .}$$

$$pOH = -\log [OH^-]$$

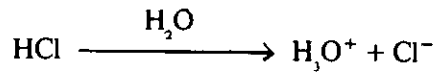
$$pOH = -\log ٠.٢٦٧ \times ١٠^{-٢} = ١.٧٨$$

$$pOH + pH = ١٤.٠٠$$

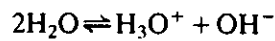
$$pH = ١٤.٠٠ - ١.٧٨ = ١٢.٢٢$$

في حالة المحاليل المخففة جداً للحوامض (اقل من 10^{-6} ج) ، يجب ان يؤخذ في الاعتبار تأين الماء واسهامه في تركيز الاتزان لكل من H_3O^+ و OH^- . وعند تراكيز أعلى للحامض او القاعدة يكبت تأين الماء بتأثير الايون المشترك (مبدأ لوتشاتيليه) ، وتصبح مساهمة الماء ذات قيمة مهملة .
المثال ٨ - ٣ :

احسب $[H_3O^+]$ و $[OH^-]$ و pH و pOH لمحلول حامض هيدروكلوريك 0.05×10^{-1} ج . (لا يمكن ان يكون $pH = 3.7$) لو $(pH = -\log 0.05 \times 10^{-1})$ او قاعدي لأن المحلول محضر من حامض الهيدروكلوريك ويجب ان يكون حامضيا اي $(pH > 7)$.



وبناء على التفككات المبنية اعلاه :



$$[OH^-] + [Cl^-] = [H_3O^+]$$

$$([OH^-] [H_3O^+] = K_w) \quad \frac{K_w}{[H_3O^+]} + 0.05 \times 10^{-1} = [H_3O^+]$$

$$[H_3O^+]^2 - 0.05 \times 10^{-1} [H_3O^+] + 5 \times 10^{-8} = 0$$

يمكن حل هذه المعادلة باستخدام معادلة الدرجة الثانية *

$$[H_3O^+] = \frac{0.05 \times 10^{-1} \pm \sqrt{(0.05 \times 10^{-1})^2 - 4(5 \times 10^{-8})}}{2}$$

$$[H_3O^+] = \frac{0.05 \times 10^{-1} \pm \sqrt{2.5 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-6}}}{2}$$

$$[H_3O^+] = \frac{0.05 \times 10^{-1} \pm \sqrt{2.48 \times 10^{-3}}}{2}$$

$$[H_3O^+] = \frac{0.05 \times 10^{-1} - \sqrt{2.48 \times 10^{-3}}}{2} \quad (\text{حل غير حقيقي})$$

$$[H_3O^+] = \frac{0.05 \times 10^{-1} + \sqrt{2.48 \times 10^{-3}}}{2}$$

$$[H_3O^+] = 1.28 \times 10^{-2} \text{ ج}$$

* للمعادلة : $أس^2 + ب س + ج = ٠$ تكون قيمة المجهول س هي

$$س = \frac{-ب \pm \sqrt{ب^2 - ٤ أ ج}}{٢ أ}$$

$$\begin{aligned}
\text{pH} &= -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \\
\text{pH} &= -\log [1.28 \times 10^{-7}] = 6.89 \\
K_a &= [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \\
1.28 \times 10^{-7} &= [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \\
[\text{OH}^-] &= \frac{1.28 \times 10^{-7}}{1.28 \times 10^{-7}} = 1.28 \times 10^{-7} \\
\text{pOH} &= -\log [\text{OH}^-] \\
\text{pOH} &= -\log [1.28 \times 10^{-7}] = 6.89
\end{aligned}$$

الحوامض والقواعد الضعيفة .

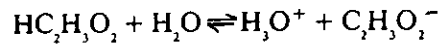
تتأين الحوامض الضعيفة والقواعد الضعيفة جزئياً فقط . لذلك ، يكون تركيز ايون الهيدرونيوم لحامض ضعيف او تركيز ايون الهيدروكسيد لمحلول قاعدة ضعيفة دائماً اقل من التركيز الاصيلي التحليلي . ويتحدد مدى الفرق بدرجة تأين الحامض الضعيف او القاعدة ويتمثل بثابت التأين . لذلك ، يجب استعمال تعبير ثابت الاتزان في أية حسابات تتعامل مع الاحماض والقواعد الضعيفة .

ثوابت الاتزان .

يوجد آلاف من الحوامض والقواعد الضعيفة وغالبيتها من المواد العضوية ، ويدون الفهرس (٣) ثوابت الاتزان للعديد من الاحماض الضعيفة العضوية وغير العضوية الشائعة . وعموماً ، فإن اسباب الفروق بين ثوابت الاتزان هي تأثيرات بنيوية ، فراغية وتركيبية .

بالنظر الى محلول مائي لحامض الاسيتيك $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ حيث تمثل خطوة الاتزان

(٨ - ١٥)



فاذا افترضنا ان التراكيز تساوي الفعاليات يكون تعبير التأين عند الاتزان

(٨ - ١٦)

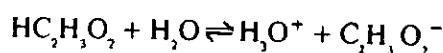
$$k_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]} = 1.76 \times 10^{-5}$$

بهذا التعبير يمكن حساب تركيز ايون الهيدرونيوم لمحلول $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$. وكلما نقص ثابت التأين لسلسلة من الاحماض يتناقص ترتيب الحموضة ويقل كذلك تركيز ايون الهيدرونيوم في المحلول .

المثال (٨ - ٤) .

احسب تركيز ايون الهيدرونيوم و pH لمحلول ٠.١٠٠ ص لحامض الاسيتيك $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$.

من التفاعل :



يتضح انه لكل ايون هيدرونيوم تتكون كمية مكافئة من ايون الاسيتات . وبذلك .

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]$$

و

$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] + [\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] = C_{\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2}$$

فاذا افترض انه قد تأين القليل جدا من $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ، عندئذ يمكن اهمال $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$

$$(\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2) \approx 0.100 = C_{\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2}$$

ويبدو هذا التقريب مقبولا لأن K_a لحامض الاسيتيك صغيرة (1.76×10^{-5}) . وبالتعويض في تعبير ثابت الاتزان

(٨ - ١٦) ينتج :

(٨ - ١٧)

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_{\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2} \cdot K_a} = 1$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{1.76 \times 10^{-5} \times 0.100} = 1.32 \times 10^{-3} \text{ م}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 2.88$$

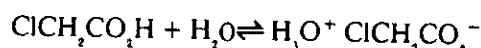
ومن المهم ان ندرك ان الحل للمسألة في المثال (٨ - ٤) حل تقريبي . فالافتراض بأن كمية الحامض الضعيف المتأينة مهملة مبني على قيمة K_a ، ومثل هذا التقريب لا ينطبق على الاحماض الاقوى (ذات قيم K_a اكبر) . والافتراض الثاني بأن H_3O^+ تنتج فقط من تأين الحامض ، وهذا ينطبق على جميع الانظمة عدا المحاليل المخففة جدا (10^{-6} م و اقل) ، كما ينطبق على الاحماض الضعيفة جدا ($K_a = 10^{-12}$ و اقل) .

ويمكن دائما اختبار صحة التقريب بالتعويض عن القيم المحسوبة في التعبيرات الاكثر دقة . فمثلا ، حيث ان $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]$ في المثال ٨ - ٤ ، فان $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] = 1.32 \times 10^{-3}$ ، وهي لذلك قيمة مهملة بالنسبة للقيمة ٠.١٠٠ في التعبير الذي يعرف $C_{\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2}$.

المثال (٨ - ٥) .

احسب pH وتركيز جميع الانواع في محلول ٠.١٠٠ ص لكلور حامض الاسيتيك $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ، $K_a = 1.36 \times 10^{-3}$

$$1.36 \times 10^{-3}$$



$$\frac{[\text{ClCH}_2\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}]} = 3^{-10} \times 1.36 = k_1$$

$$[\text{ClCH}_2\text{CO}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$(\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}) \cong 0.100 = C_{\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}} \quad (1)$$

$$3^{-10} \times 1.36 = \frac{^2[\text{H}_3\text{O}^+]}{0.100}$$

$$1.93 = \text{pH} , \quad 3^{-10} \times 1.17 = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$3^{-10} \times 1.17 = [\text{ClCH}_2\text{CO}_2^-]$$

$$0.100 = [\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}]$$

يتضح ان التقريب في (أ) خاطيء لان $[\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}]$ اقل من ١٠ اضعاف $[\text{ClCH}_2\text{CO}_2^-]$. او بقول اخر هذا يعني ان اكثر من ١٠٪ من الحامض الضعيف متأينة. لذلك، يجب كتابة ما يلي:

$$[\text{ClCH}_2\text{CO}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{ClCH}_2\text{CO}_2^-] + [\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}] = 0.100 = C_{\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}}$$

و

$$[\text{H}_3\text{O}^+] - 0.1 = [\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}]$$

هذه المعادلة تقرر ان مجموع الانواع المحتوية على كلوروأسيئات تساوى التركيز التحليلي. وبالتعويض في تعبير ثابت الاتزان ينتج:

$$\frac{^2[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] - 0.100} = 3^{-10} \times 1.36$$

$$0 = 3^{-10} \times 1.36 - [\text{H}_3\text{O}^+] 3^{-10} \times 1.36 + ^2[\text{H}_3\text{O}^+]$$

وهذه يمكن حلها كمعادلة من الدرجة الثانية ذات مجهول واحد (انظر الصفحة ٨ - ١٥٧).

$$\frac{-(3^{-10} \times 1.36) \pm \sqrt{(3^{-10} \times 1.36)^2 - 4(1)(- (3^{-10} \times 1.36))}}{2} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$(1) 2$$

$$\frac{3^{-10} \times 1.36 + 3^{-10} \times 1.36}{2} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

(حل غير حقيقي)

$$\frac{2^{-10} \times 234 - 3^{-10} \times 136}{2} = [H_3O^+]$$

$$1.96 = pH ; 2^{-10} \times 110 = [H_3O^+]$$

$$2^{-10} \times 110 = [ClCH_2CO_2^-]$$

$$2^{-10} \times 890 = [ClCH_2CO_2H]$$

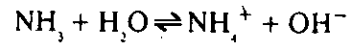
محاليل الاحماض الضعيفة .

تشبه حسابات تركيز ايون الهيدرونيوم و pH لمحلول قاعدة ضعيفة الحسابات الخاصة بحامض ضعيف ، الا ان الثابت الذي يستخدم هنا هو K_b . وبذلك ، يحدد التركيز التحليلي لقاعدة ضعيفة وقيمة K_b نوع التقريب الذي يمكن اجراؤه .

المثال ٨ - ٦ .

ما هو $[OH^-]$ و $[H_3O^+]$ و pH لمحلول ٠.١٠٠ ص NH_3 .

(٨ - ١٨)



(٨ - ١٩)

$$\frac{[OH^-][NH_4^+]}{[NH_3]} = 10^{-5} \times 1.79 = K_b$$

ولما كانت كميات NH_4^+ و OH^- المتكونة متكافئة :

$$[OH^-] = [NH_4^+]$$

و

$$[NH_3] + [NH_4^+] = C_{NH_3}$$

فاذا كانت كمية الامونيا المتأينة صغيرة ، فان $[NH_4^+]$ مهملة :

$$[NH_3] \approx 0.100 = C_{NH_3}$$

وبالتعويض في المعادلة (٨ - ١٩) ينتج ان :

(٨ - ٢٠)

$$\sqrt{C_{NH_3} K_b} = [OH^-]$$

$$\sqrt{2^{-10} \times 134 = 0.100 \times 10^{-5} \times 1.79} = [OH^-]$$

$$12^{-10} \times 747 = \frac{14^{-10} \times 10}{3^{-10} \times 134} = \frac{K_w}{[OH^-]} = [H_3O^+]$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 12^{-10} \times 747 = 11.1$$

او بطريقة اخرى :

$$\frac{[K_w]}{[NH_4OH][H_3O^+]} = \frac{[OH^-]}{[NH_4OH]} = K_b$$

$$\frac{[K_w]}{[NH_4OH] K_b} = [H_3O^+] \quad (٨ - ٢١)$$

وبالتعويض عن قيم K's و $[NH_4OH]$ ينتج $[H_3O^+]$ مباشرة .

ويجب ان يكون ظاهرا انه كلما قلت قيمة K_b لقاعدة فان قوتها كقاعدة تنقص . وهذا يعني انه كلما نقصت قيمة K_b يقل ايون الهيدروكسيد الناتج في محلول ذي تركيز معين .
الاحماض والقواعد القرينة .

يمكن كتابة التعبيرات التي تصف تأين احماض وقواعد قرينة في الماء ، اذا كانت احماضا ضعيفة او قواعد ضعيفة .
فمثلا ، $C_2H_3O_2^-$ قاعدة ضعيفة قرينة . للحمض $HC_2H_3O_2$ ، ويمكن كتابة تأينها وتعبير الاتزان لها :

$$C_2H_3O_2^- + H_2O \rightleftharpoons HC_2H_3O_2 + OH^- \quad (٨ - ٢٢)$$

$$\frac{[OH^-][HC_2H_3O_2]}{[C_2H_3O_2^-]} = K_b C_2H_3O_2^- \quad (٨ - ٢٣)$$

وحيث ان $\frac{K_w}{[H_3O^+]} = [OH^-]$ فبالتعويض في المعادلة (٨ - ٢٣) ينتج :

$$\frac{K_w}{[H_3O^+] \times [HC_2H_3O_2]} = \frac{[C_2H_3O_2^-]}{[C_2H_3O_2^-]} = k_b C_2H_3O_2^-$$

$$\frac{1}{K_a HC_2H_3O_2} = \frac{[HC_2H_3O_2]}{[H_3O^+][C_2H_3O_2^-]} = \frac{k_b C_2H_3O_2^-}{K_w} \quad \text{او}$$

لذلك ، لاي حامض ضعيف وقاعدته القرينة :

$$K_b^{NH_3} K_a^{NH_4^+} = K_w$$

(٨ - ٢٤)

ويمكن ان يبين ان علاقة مماثلة تنطبق على اية قاعدة وحامض قرينين :

$$K_b^{C_2H_3O_2^-} K_a^{HC_2H_3O_2} = K_w$$

وقيمة هذه العلاقات في أنه يمكن إجراء حسابات لتركيز أيون الهيدرونيوم لمحاليل الأحماض الضعيفة والقواعد الضعيفة وأملاحها ، وذلك باستخدام قيمة K_a أو K_b . فإذا اختيرت قيمة K_b ، يجب كتابة جميع الاتزان على شكل تأين الحامض أو الحامض القرين الى القاعدة او القاعدة القرنية على الترتيب . (انظر الفهرس ٣ لقيم K_a او K_b) . وتفهم ميزة هذه العلاقة تماما ، عند حساب تراكيز أيون الهيدرونيوم لمحاليل املاح الاحماض او القواعد الضعيفة .

التميؤ : pH للمحلول .

إذا اذيب ملح مشتق من حامض ضعيف وقاعدة قوية ، مثل $NaC_2H_3O_2$ ، في الماء ، فسيكون المحلول قاعديا ، بسبب وجود القاعدة المرافقة $C_2H_3O_2^-$. ويعبر التفاعل (٨ - ٢٢) وتعبير ثابت الاتزان (٨ - ٢٣) عن الاتزان الذي غالبا ما يسمى بالتميؤ . كذلك يمكن التعبير عن ثابت الاتزان باستخدام K_b بدلاً من صيغة القاعدة القرنية .

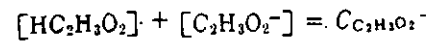
$$(٨ - ٢٦) \quad \frac{[HC_2H_3O_2][OH^-]}{[C_2H_3O_2^-]} = \frac{K_w}{K_a}$$

المثال (٨ - ٧) .

احسب $[OH^-]$ و $[H_3O^+]$ و pH لمحلول $NaC_2H_3O_2$ تركيزه التحليلي هو ٠.١٠٠ ص .

من التفاعل (٨ - ٢٢) ، تتكون كميات متكافئة من OH^- ، $HC_2H_3O_2$ ، وبذلك ، $[OH^-] = [HC_2H_3O_2]$ ،

وكذلك ،



إذا شارك مقدار بسيط جدا من ايون الاسيتات في التميؤ فإن كمية حامض الاسيتيك المتكونة يجب ان تكون قليلة جدا .

لذلك ،

$$[C_2H_3O_2^-] \approx ٠.١٠٠ ج = C_{C_2H_3O_2^-}$$

(٨ - ٢٣)

بالتعويض في المعادلة

$$\frac{^2 [OH^-]}{٠.١٠٠} = ١٠^{-١٠} \times ٥.٦٨$$

(٨ - ٢٦)

او في المعادلة

$$\frac{^2 [OH^-]}{٠.١٠٠} = \frac{١٤^{-١٠} \times ١.٠}{٥^{-١٠} \times ١.٧٦}$$

$$١٠^{-١٠} \times ٥.٦٨ = K_b^{C_2H_3O_2^-} , \quad ٥^{-١٠} \times ١.٧٦ = K_a \text{ حيث}$$

و $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ ، وهذا يعطي

$$[OH^-] = 7.07 \times 10^{-6} \text{ ج}$$

$$[H_3O^+] = 1.33 \times 10^{-9} \text{ ج} ؛$$

$$\left(\frac{K_w}{[OH^-]} = [H_3O^+] \right)$$

$$pH = 8.88$$

ويمكن التعبير عن المعادلات (٨ - ٢٣) و (٨ - ٢٦) بدلالة $[H_3O^+]$ افضل من استخدام $[OH^-]$ ،

$$\text{لان } [OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} \text{ . وبذلك}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{K_w^2}{C_{C_2H_3O_2^-} \cdot K_b C_2H_3O_2^-} = [H_3O^+] \\ \frac{K_w K_a}{C_{C_2H_3O_2^-}} = [H_3O^+] \text{ و} \end{array} \right.$$

(٨ - ٢٧)

$$\text{حيث } [C_{C_2H_3O_2^-}] \approx [C_2H_3O_2^-]$$

يوجد تقريبان كجزء من الحساب في المثال (٨ - ٧) . الاول ، هو الافتراض بأن تميؤ $NaC_2H_3O_2$ ، هو المصدر الوحيد لأيونات OH^- . وهذا معقول ، الا عندما يصل التخفيف الى ادنى درجة . والثاني ، الافتراض بأن كمية الأسيتات المتحولة الى الشكل غير المتفكك مهمة . وهذا ايضا معقول ، ولو أنه يتكون حامض ضعيف ، قليل التفكك $(HC_2H_3O_2)$ ، في عملية التميؤ ، لأنه ، في نفس الوقت ، تتكون أيضا قاعدة قوية (OH^-) ، والتعادل (عكس التميؤ) هو التفاعل الأكثر تفضيلا .

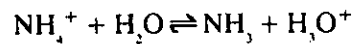
ان التعامل مع محلول ملح مشتق من قاعدة ضعيفة وحامض قوي ، يشبه حالة الملح المشتق من حامض ضعيف وقاعدة قوية ، فيما عدا ، أن المحلول يجب أن يكون حامضيا ، لأنه يتضمن حامضا قويا . لذلك ، يمكن التعبير عن خطوة التميؤ بدلالة K_a أو بدلالة K_b للحامض القرين .

المثال (٨ - ٨) .

احسب $[H^+]$ و pH لمحلول فيه التركيز التحليلي لمادة NH_4Cl يساوى ٠.١٠٠ ص .

$$K_b^{NH_3} = 1.79 \times 10^{-5} ، K_a^{NH_4^+} = 5.9 \times 10^{-10} ، K_w = 1.0 \times 10^{-14}$$

(٨ - ٢٨)



(٨ - ٢٩)

$$\frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]} = K_a^{NH_4^+} \text{ أو } \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{K_w}{K_b}$$

ومن المعادلة (٨ - ٢٨) يمكن ان نقرر ان :

$$[H_3O^+] = [NH_3]$$

فاذا كان التميؤ قليلا فان ، $[NH_4^+] \ll [NH_4OH]$ وتكون :

$$[NH_4^+] \cong 0.100 = C_{NH_4^+}$$

وبالتعويض في المعادلة (٨ - ٢٩) ينتج :

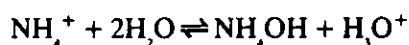
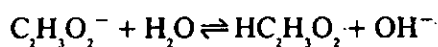
$$(٨ - ٣٠) \quad \sqrt{\frac{C_{NH_4^+} \cdot K_a \cdot NH_4^+}{K_b}} = [H_3O^+] \quad \text{او} \quad \sqrt{\frac{K_a}{K_b}} = [H_3O^+]$$

$$\sqrt{0.100 \times 10^{-10} \times 5.9 \times 10^{-9}} = (H_3O^+) \quad \text{او} \quad (0.100) \cdot \frac{10^{-10} \times 1.7 \times 10^{-5}}{1.7 \times 10^{-5}} = [H_3O^+]$$

$$5.13 = pH ; 7.48 \times 10^{-6} = [H_3O^+]$$

يتبسط الحساب بسبب تقريبين . فقد افترض ان المصدر الوحيد لايون H_3O^+ هو خطوة التميؤ وان كمية NH_4^+ المتحولة إلى NH_3 غير المتفككة كمية مهملة . وتبرير هذين الافتراضين مشابه للتبرير المستعمل في حالة الملح المشتق من قاعدة قوية وحامض ضعيف ، لذلك لن نكرره .

واخيراً ، محلول ملح مشتق من حامض ضعيف وقاعدة ضعيفة ، وهو مشابه لأنظمة التميؤ التي تمت مناقشتها . فمثلاً ، تكون خطوات التميؤ لمحلول اسيتات الامونيوم هي :



وتتعين قيمة pH للمحلول بأيهما اقل تفككا ، الحامض الضعيف او القاعدة الضعيفة . فاذا كان الحامض الضعيف اقل تفككا ، فسيكون المحلول قاعدياً ، بينما اذا كانت القاعدة الضعيفة اقل تأينا فسيكون المحلول حامضياً . لذلك فإن أية عملية حسابية يجب ان تأخذ في الاعتبار كلا خطوتي التميؤ بدمج الحالتين السابقتين .

في حالة الحامض الضعيف - والقاعدة الضعيفة يمكن أن يبين أن :

$$(٨ - ٣١) \quad \sqrt{\frac{K_a \cdot K_b}{K_b}} = [H_3O^+]$$

حيث K_a و K_b ثوابت للحامض الضعيف والقاعدة الضعيفة المشتركين في التميؤ . وبذلك ، يمكن استنتاج ان pH للمحلول لا تعتمد على التركيز التحليلي للملح المستعمل .

تحدد افتراضات كثيرة استعمال المعادلة (٨ - ٣١) . والافتراض الاساسي هو أن تركيزات الكاتيون والآنيون

(أيونات الامونيوم والاسيتات في المثال) يجب أن تكون مساوية تقريبا للتركيز التحليلي للملح . أو بطريقة أخرى ، يجب أن تكون كمية الحامض والقاعدة الضعيفتين غير المتفككتين المتكونين أثناء التميؤ كمية مهملة التركيز .

المحاليل المنظمة Buffers :

يحدث في العديد من المحاليل تغير بسيط في pH ، حتى لو أضيف الى المحلول حامض قوي أو قاعدة قوية . وتميل هذه الانواع من المحاليل الى مقاومة التغيرات في pH ويقال أنها مُنظمة .

والمحاليل المنظمة ذات أهمية كبرى . فمثلا ، تتطلب العديد من الانظمة الفسيولوجية pH مثبتة حتى تعمل بطريقة صحيحة . وغالبا ما يكون مدى pH المسموح به ضيق جدا ، وللحفاظ على pH هذه فقد تضمنت الطبيعة محاليل منظمة في النظام الفسيولوجي ، وغالبا ما تكون مكونات هذه المحاليل هي نفسها التي يستعملها الكيميائي في المختبر . وبذلك ، اذا كانت نفس هذه الطرق ستدرس في المختبر ، فان ظروف المحلول المنظم يجب ان تكون مفهومة بوضوح . ويعتبر ضبط pH في الكيمياء التجريبية اساسيا في جميع التطبيقات الكيميائية والآلية . وغالبا ما يتعين النجاح في هذه التطبيقات ، بمدى دقة ضبط ال pH والمحافظة عليها .

ويحضر أكثر المحاليل المنظمة شيوعا ، باذابة حامض ضعيف وملح الحامض الضعيف نفسه في الماء ، او باذابة قاعدة ضعيفة وملح القاعدة الضعيفة نفسها في الماء . فمثلا ، لننظر الى أول حالة حيث يحدث التفاعل طبقا للمعادلة :

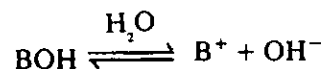


فاذا أضيف ملح الحامض الضعيف NaA ، فان تركيز H_3O^+ سينقص (وستزداد pH) كما نتوقع من مبدأ لوتشاتيليه ، أي أن الاتزان سيختل باتجاه اليسار .

واذا اضيف حامض قوى ، أو أي مصدر آخر من أيون الهيدرونيوم الى المحلول ، فانه يتحد مع الأيون A^- (عكس التفاعل ٣٢ - ٨) . ولوجود كمية كبيرة من A^- ، يلاحظ تغير بسيط في قيمة pH .

وعند إضافة قاعدة قوية أو أيون هيدروكسيد الى المحلول ، يحدث تعادل مع أيون الهيدرونيوم في التفاعل (٨ - ٣٢) . وللتعويض عن أيون الهيدرونيوم المستهلك ، تتأين كمية أكبر من HA ، ولكن في وجود كمية كبيرة لحامض HA تتغير قيمة pH تغيراً طفيفاً .

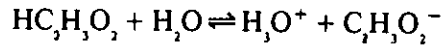
يمكن وصف محلول مُنظم مكون من قاعدة ضعيفة (BOH) وملحها (BX) بطريقة مماثلة . وفي هذه الحالة يجب ان يؤخذ في الاعتبار تأين القاعدة الضعيفة .



فعند اضافة ايونات هيدرونيوم تتعادل بأيون هيدروكسيد الذي يمكن التعويض عنه بزيادة تأين BOH . واذا اضيفت ايونات هيدروكسيد تستهلك بالتفاعل مع B^+ لتكون قاعدة ضعيفة غير متفككة .

المثال (٨ - ٩) .

احسب $[H_3O^+]$ و pH لمحلول منظم ، محضر من ٠.١٠٠ مول من $HC_2H_3O_2$ ، و ٠.١٠٠ مول من $NaC_2H_3O_2$ مخففة الى ١ لتر من المحلول .



$$\frac{[C_2H_3O_2^-] [H_3O^+]}{[HC_2H_3O_2]} = 10^{-5} \times 1.76 = K_a$$

فاذا فرضنا أن كمية قليلة جدا من $HC_2H_3O_2$ و $C_2H_3O_2^-$ تتأين وتتمياً على التوالي وبالإشارة الى تراكيزها التحليلية الاصلية ، يمكن كتابة التعبيرات التالية

$$[HC_2H_3O_2] \approx 0.100 = C_{HC_2H_3O_2}$$

$$[C_2H_3O_2^-] \approx 0.100 = C_{C_2H_3O_2^-}$$

وبالتعويض في تعبيرات الاتزان ينتج :

$$(٨ - ٣٤) \quad \frac{C_{C_2H_3O_2^-} \cdot [H_3O^+]}{C_{HC_2H_3O_2}} = \frac{[0.100] [H_3O^+]}{[0.100]} = 10^{-5} \times 1.76$$

$$4.75 = pH , \quad 10^{-5} \times 1.76 = [H_3O^+]$$

المثال (٨ - ١٠) .

احسب عدد جرامات $NaC_2H_3O_2$ التي يجب اضافتها الى ١٠٠ مل من محلول ٠.١٠٠ ص $HC_2H_3O_2$ لتعطي محلولاً منظماً له $pH = 4.20$. افترض ان الحجم يبقى ثابتاً .

$$pH = 4.20 = - \log [H_3O^+]$$

$$[H_3O^+] = 6.31 \times 10^{-5}$$

$$\frac{[C_2H_3O_2^-][H_3O^+]}{[HC_2H_3O_2]} = 10^{-5} \times 1.76 = K_a$$

$$[C_2H_3O_2^-] \approx 0.100 = C_{HC_2H_3O_2}$$

$$\frac{C_{C_2H_3O_2^-} \cdot (6.31 \times 10^{-5})}{(0.100)} = 10^{-5} \times 1.76$$

$$[C_2H_3O_2^-] \cong 0.279 \text{ ج} = {}^c C_2H_3O_2^-$$

عدد جرامات $NaC_2H_3O_2 = 100 \text{ مل} \times \text{ج} NaC_2H_3O_2 \times \text{الوزن الصيغي} NaC_2H_3O_2$

$$= 100 \text{ مل} \times 0.279 \times \frac{\text{مول}}{1000} \times 82.03 = \frac{\text{جم}}{\text{مول}} = 22.9 \text{ جم}.$$

إن التقريبات المؤدية الى المعادلة (٨ - ٣٤) معقولة ، شريطة أن لا يكون الحامض قوياً جداً ، وان تكون التراكيز صغيرة جداً . فإذا كان الحامض قوياً جداً ، يجب أن يحسب (H_3O^+) الناتج من تأين الحامض ، بينما في المحاليل المخففة جداً ، يجب أن تحسب (OH^-) الناتجة من تأين الماء .

ويمكن ترتيب المعادلة (٨ - ٣٤) بالشكل :

$$(٨ - ٣٥) \quad \frac{\text{الجزء غير المتعادل}}{\text{الجزء المتعادل}} K_a = \frac{C_{HC_2H_3O_2}}{C_{C_2H_3O_2^-}} K_a = [H_3O^+]$$

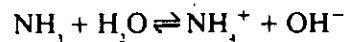
ويضرب المعادلة كلها في (- لو) تصبح :

$$(٨ - ٣٦) \quad \frac{\text{الجزء غير المتعادل}}{\text{الجزء المتعادل}} + pK_a = pH$$

وتستعمل المعادلة (٨ - ٣٦) في العديد من المجالات العلمية بهذا الشكل ، وتعرف بمعادلة هاندرسون - هاسيل باخ Handerson-Hasselbach equation . وتتميز هذه المعادلة بأنها تعطي قيمة pH مباشرة .

المثال (٨ - ١١) .

احسب $[H_3O^+]$ و pH لمحلول منظم محضر من ٠.١٠٠ مول من NH_3 و ٠.١٠٠ مول من NH_4Cl مخففه الى لتر واحد من المحلول .



$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.79 \times 10^{-5} = K_b$$

تشبه المسألة المثال (٨ - ٩) ، لأن القاعدة ليست قوية جداً والتراكيز ليست مخففة ، ويمكن اجراء بعض التقريبات لأن تأين (NH_3) ، وتؤيؤ NH_4^+ صغير .

$$[NH_3] \cong 0.100 = C_{NH_3}$$

$$[NH_4^+] \cong 0.100 = C_{NH_4^+}$$

وبالتعويض في تعبير الاتزان ينتج :

$$\frac{[\text{OH}^-] C_{\text{NH}_4^+}}{C_{\text{NH}_3}} = \frac{[0.100] [\text{OH}^-]}{[0.100]} = 10^{-10} \times 1.79$$

او

$$(37-8) \quad \frac{K_w C_{\text{NH}_4^+}}{[\text{H}_3\text{O}^+] C_{\text{NH}_3}} = \frac{[0.100] K_w}{[0.100] [\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{-10} \times 1.79$$

وبكتابة المعادلة (37-8) بصيغة هاندرسون - هاسيل باخ ينتج :

$$(38-8) \quad \frac{\text{الجزء غير المتعاقل}}{\text{الجزء المتعاقل}} + \text{p}K_b - \text{p}K_w = \text{pH}$$

وبدلالة K_b للحامض المرافق للقاعدة الضعيفة ، تصبح المعادلة :

$$(39-8) \quad \frac{\text{الجزء غير المتعاقل}}{\text{الجزء المتعاقل}} + \text{p}K_a^{\text{BH}^+} = \text{pH}$$

المثال (8-12) .

احسب النسبة المولارية $\left(\frac{\text{NH}_3}{\text{NH}_4^+}\right)$

في محلول منظم $\text{pH} = 9.30$. واذا كان المحلول يحتوي على 10.0 جم من NH_3 ، وحجمه يساوي 500 مل تماما . احسب عدد جرامات NH_4Cl التي يجب ان توجد .

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9.30} = [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9.30} \times 50.1 = 10^{-10.1} \times 20.0 = [\text{OH}^-]$$

$$\frac{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 10^{-10} \times 1.79 = K_b$$

$$\frac{[10^{-10} \times 20.0] [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = 10^{-10} \times 1.79$$

$$1.12 = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

وباستعمال صيغة هاندرسون - هاسيل باخ المعادلة (٨ - ٣٨)

$$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \text{ لو } 930 = 14 - 475 + \text{لو}$$

$$0.05 = \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \text{ لو}$$

$$1.12 = \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

$$\frac{\text{جم } NH_3}{\text{الوزن الصيغي } NH_3} = \epsilon_{NH_3}$$

$$17 = \frac{10 \text{ جم} / 500 \text{ مل}}{17.04 \text{ جم} / \text{مول} \times (100 / 1 \text{ مل})} = \epsilon_{NH_3}$$

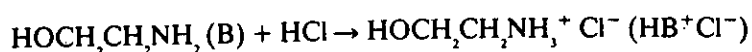
$$0.4 = \frac{17}{1.12} = \frac{\epsilon_{NH_3}}{1.12} = \epsilon_{NH_4Cl}$$

$$\text{جم } NH_4Cl = 500 \text{ مل} \times \text{ج } NH_4Cl \times \text{الوزن الصيغي } NH_4Cl$$

$$\text{جم } NH_4Cl = 500 \text{ مل} \times \frac{0.4 \text{ مول}}{1000 \text{ مل}} \times 5349 \text{ جم} / \text{مول} = 2778 \text{ جم}$$

المثال (٨ - ١٣) .

احسب pH لمحلول محضر بخلط ١٠٠ مل من محلول ٠.٨٠٠ ص HCl و ٥٠٠ مل محلول ٠.٢٠٠ ص ايثانول امين [Ethanalamine ($K_b = 4.0 \times 10^{-5}$) افترض ان التغير في الحجم جمعي .



$$500 \text{ مل} \times 0.200 \text{ ص} = 100 \text{ مل} \text{ مول B}$$

$$HCl \text{ ملي مول } \frac{800}{200} = 0.800 \text{ ص} \times \frac{100 \text{ مل}}{150 \text{ مل}}$$

$$[B] \approx \frac{200 \text{ ملي مول}}{150 \text{ مل}} = \frac{1.33 \times 10^{-2} \text{ ج}}{150 \text{ مل}} = C_B$$

ومن معادلة التفاعل يتضح أن عدد مولات HB^+ المتكونة يساوي تركيز الحامض الضعيف

$$(HB^+) \cong \frac{٨٠٠ \text{ ملى مول}}{١٥٠ \text{ مل}} = C_{HB^+} = ٥٣٣ \times ١٠^{-٢} \text{ ج}$$

فيما سبق أجرى تقريبان . الاول ان تراكيز الاتزان لكل من HB^+ و B تساوي التراكيز المحسوبة من المعادلة الموزونة ، والثاني ، ان قيم هذه التركيزات لا تتأثر بتأين B.

$$\frac{C_B}{C_{HB^+}} + pK_a - pK_b = pH$$

$$٩.٠٠ = pH = ١٤ - (- \log ٤.٠ \times ١٠^{-٥}) + \log \frac{١٣٣ \times ١٠^{-٢}}{٥٣٣ \times ١٠^{-٢}}$$

سعة التنظيم .

ان قدرة المحلول المنظم على استهلاك حامض او قاعدة لا تستمر الى مالا نهاية . فكل محلول منظم محضر قادر على مقاومة كمية معينة فقط من الحامض المضاف او القاعدة المضافة . ويشار الى مقياس هذه الكمية بسعة التنظيم ويمكن ان يعرف بأنه عدد مولات القاعدة القوية او الحامض القوي اللازمة لتسبب زيادة او نقص وحدة pH واحدة في لتر من المحلول المنظم .

وتوجد طريقتان تجريبيتان لتقديم سعة تنظيم عالية والتي غالبا ما يكون مرغوبا فيها . الاولى ، بأن تستعمل تراكيز عالية من مكونات المحلول المنظم . او ، الطريقة الثانية أن يكون تركيز الحامض الضعيف (او القاعدة) الموجودة مساويا لتركيز ملحه . وبذلك ، يتم الحصول على أعلى سعة عندما يساوي ثابت التفكك للحامض الضعيف (K_a/K_b) للقاعدة القوية (تركيز ايون الهيدرونيوم المطلوب . وعادة ، تدمج الطريقتان .

المثال (٨ - ١٤) .

احسب التغير في pH اذا اضيف ١٠٠٠×١٠^{-٣} مول HCl الى المحلول المنظم المحضر في المثال (٨ - ٩) . افترض ان الحجم لا يتغير .

نحصل على اجابة تقريبية اذا افترضنا ان HCl يحول $C_2H_3O_2^-$ الى $HC_2H_3O_2$ بكميات متكافئة . وهذا معقول لانه بالرغم من ان الحامض قوى فان كمية الحامض المضافة صغيرة جدا بالمقارنة الى تركيز مكونات المحلول المنظم . لذلك ،

$$[HC_2H_3O_2] \cong ٠.٠١ \text{ ج} + ٠.١٠٠ \text{ ج} = C_{HC_2H_3O_2}$$

$$[C_2H_3O_2^-] \cong ٠.١٠٠ \text{ ج} - ٠.٠١ \text{ ج} = C_{C_2H_3O_2^-}$$

وبالتعويض عن المعادلة (٨ - ٣٥) ينتج :

$$\frac{[H_3O^+] [0.099]}{[0.101]} = 1.67 \times 10^{-5}$$

$$[H_3O^+] = 1.80 \times 10^{-5} \text{ ج } ، pH = 4.74$$

وهكذا ، فإن اضافة الحامض الى المحلول المنظم في المثال (٨ - ٩) تسبب في انخفاض قيمة pH بمقدار ٠.١ وحدة pH .
بينما تسبب اضافة نفس الكمية من HCl الى لتر من الماء النقي (دون حدوث تغير في الحجم) انخفاضا في قيمة pH من ٧.٠٠ الى ٣.٠٠ ، اي ٤.٠٠ وحدات pH .

تحضير المحاليل المنظمة .

قد تولى المكتب القومي الاميركي للمقاييس القيادة في مجال تثبيت محاليل منظمة قياسية . والجدول (٨ - ٤) يبين تراكيز الاملاح اللازمة لتحضير العديد من محاليل pH القياسية . واذا حضرت هذه المحاليل بعناية عند درجة حرارة مضبوطة يمكن ان تعامل لمقاييس أساسية فيما عدا محلولي $Ca(OH)_2$ ، و $KH_2(C_2O_4)_2$.

ويدون الجدول (٨ - ٤) أيضا صفتين أخريتين أساسيتين لمخاليط pH القياسية ، وهما: التغير في قيمة pH ، والذي يحدث عند تخفيف المحلول بالماء بنسبة ١ : ١ ، ويعبر عنه $(\Delta pH)_{1/2}$ ، ومعامل درجة الحرارة أو التغير في قيمة pH بتغير درجة الحرارة في منطقة الـ ٢٥°م ، وهو مدون على شكل (dpH/dt) .

ويمكن الحصول من المكتب القومي للمقاييس على عينات موثقة بشهادات للاملاح اللازمة لتحضير المحاليل المنظمة المدونة في الجدول (٨ - ٤) . ولا توجد اساليب تجريبية خاصة لازمة لتحضير المحاليل . وعموما ، يوزن الملح بعناية ويخفف الى حجم معلوم ليعطي محلولاً منظماً ذا سعة تنظيم عالية بشكل معقول .

ويجب اتخاذ العديد من الاحتياطات عند التعامل مع الاملاح ومحاليلها :

١ - يجب ان يمنع غمر غفن Mold في المحلول المنظم خلال فترة حفظه على الرف . وغالبا ما تضاف بلورة من مادة الثيمول Thymol لهذا الغرض .

٢ - يمنع امتصاص ثاني اكسيد الكربون من الجو .

٣ - يجب ان تجفف الاملاح وتخزن تبعا لخواص تجميعها .

٤ - يعتبر ضبط درجة الحرارة ضروريا .

وتعتبر المحاليل الموصوفة في الفقرات السابقة مقاييس أساسية في قياسات pH وتستعمل حيث تطلب القياسات الأكثر دقة لقيمة pH او حيث يلزم اجراء عمليات لتعير pH . وبذلك ، قد تستعمل كمراجع في تثبيت قيمة pH لمحاليل مختلفة ، او لتقييم اقطاب جديدة حساسة لايون الهيدروجين ، او لتعبير خلايا الجهد الكهربائية . وسيناقش التطبيقان الاخران بالتفصيل في فصول لاحقة . واذا كان المحلول المنظم سيستعمل في أنظمة حية ، فانه يجب النظر الى الخواص السامة لمكونات المنظم .

الجدول (٨ - ٤) . قيم pH لسلسلة من المقاييس الاساسية ومحاليل منظمه مفيدة اخرى . ١

مقاييس اساسية						
مقياس ثانوى Ca (OH) ₂ (مشبع عند درجة ٢٥ م°)	٠.١ ص Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	٠.٢٥ ص KH ₂ PO ₄ ٠.٢٥ ص Na ₂ HPO ₄	٠.٥ ص KH ₂ C ₂ O ₄	KHC ₂ H ₃ O ₄ (مشبع عند درجة ٢٥ م°)	١٠٠ مقياس ثانوى ٠.٥ ص KH ₂ (C ₂ O ₄) ₂ · 2H ₂ O	درجة الحرارة (م°)
١٢.٦٣	٩.٢٢	٦.٨٨	٤.٠٠		١.٦٨	٢٠
١٢.٤٥	٩.١٨	٦.٨٦	٤.٠١	٣.٥٦	١.٦٨	٢٥
١٢.٣٠	٩.١٤	٦.٨٥	٤.٠١	٣.٥٥	١.٦٩	٣٠
$\Delta pH^{1/2}$ وحدات ΔpH لتخفيف ١ : ١ dpH/dt عند ٢٥ م° وحدات pH						
- ٢.٨ تقريباً	+ ٠.١	+ ٠.٨٠	+ ٠.٥٢	+ ٠.٤٩	+ ٠.١٨٦	
- ٠.٣٣	- ٠.٠٨	+ ٠.٠٣	+ ٠.٠١	+ ٠.٠١	+ ٠.٠١	
محاليل منظمه مفيدة						
التركيب / ١٠٠ مل ٢٠						pH
٢٥ مل من محلول KCl ٠.٢ ص + ٦٧.٠ مل من محلول HCl ٠.٢ ص .						١.٠
٢٥ مل من محلول KCl ٠.٢ ص + ٦.٥ مل من محلول HCl ٠.٢ ص .						٢.٠
٥٠ مل من محلول KHP ٠.١ ص + ٢٢.٣ مل من محلول HCl ٠.١ ص .						٣.٠
٥٠ مل من محلول KHP ٠.١ ص + ٠.١ مل من محلول HCl ٠.١ ص .						٤.٠
٥٠ مل من محلول KHP ٠.١ ص + ٢٢.٦ مل من محلول NaOH ٠.١ ص .						٥.٠
٥٠ مل من محلول KH ₂ PO ₄ ٠.١ ص + ٥.٦ مل من محلول NaOH ٠.١ ص .						٦.٠
٥٠ مل من محلول KH ₂ PO ₄ ٠.١ ص + ٢٩.١ مل من محلول NaOH ٠.١ ص .						٧.٠
٥٠ مل من محلول KH ₂ PO ₄ ٠.١ ص + ٤.٦ مل من محلول NaOH ٠.١ ص .						٨.٠
٥٠ مل من محلول H ₃ BO ₃ ٠.١ ص و ٠.١ ص KCl + ٢٠.٨ مل من محلول NaOH ٠.١ ص .						٩.٠
٥٠ مل من محلول H ₃ BO ₃ ٠.١ ص و ٠.١ ص KCl + ٤٣.٧ مل من محلول NaOH ٠.١ ص .						١٠.٠
٥٠ مل من محلول NaHCO ₃ ٠.٥ ص + ٢٢.٧ مل من محلول NaOH ٠.١ ص .						١١.٠
٥٠ مل من محلول Na ₂ HPO ₄ ٠.٥ ص + ٢٦.٩ مل من محلول NaOH ٠.١ ص .						١٢.٠
٢٥ مل من محلول KCl ٠.٢ ص + ٦٦.٠ مل من محلول NaOH ٠.٢ ص .						١٣.٠

R.G. Bates, "Treatise on Analytical Chemistry", Part I, Volume I, Wiley-Interscience, New York, 1959, p. = ١
375.

انظر الاصل من أجل المراجع المنشورة .

٢ - يمكن تحضير محاليل منظمة ذات قيم pH تقع بين القيم المذكورة باستخدام حجومات مختلفة من محلول HCl او محلول NaOH . كما يدون في قواميس الكيمياء Chemistry handbooks تركيب محاليل منظمة اخرى عند قوة ايونية مثبتة وايضا المحاليل المفيدة كمحاليل منظمة فسيولوجية .

والمركب الذى يعطى ظروف منظمة قريبة من pH الفسيولوجية هو ثلاثي (هيدروكسيد ميثيل) امينوميثان Tris $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$ (hydroxymethyl) aminomethane ويشار اليه عادة باسم THAM أو Tris . وهذا المركب مقياس اساسي وله $K_b = 1.7 \times 10^{-6}$ ، ويستعمل بشكل روتيني لتحضير محاليل منظمة فسيولوجية .

ليس من الضروري دائما استعمال مقياس pH المسماة بواسطة المكتب القومي للمقاييس . ففي الواقع ، وفي معظم التطبيقات ، تحضر المحاليل المنظمة مما هو متوفر من أحماض ضعيفة او قواعد ضعيفة واملاحها . واذا كان التطبيق لتعير pH فانه يجب ان يؤخذ في الاعتبار بعض العوامل ، مثل ثبات وتوافر المواد المتفاعلة ، ومدى قابلية أملاح المنظم على التفاعل في المحلول مع مكونات خلية الجهد الكهربائي ، والاتقان المطلوب للتعبير . أما اذا كان استعمال المنظّمات ذات طبيعة كيميائية ، فان العوامل المهمة التي يجب اعتبارها ، هي : مدى نشاط مكونات المحلول المنظم تجاه التفاعل الكيميائي ، والاتقان المطلوب ، وتوافر المواد المتفاعلة ، وسعة التنظيم والتركيز ، وعمر المحلول المنظم على الرف .

التعادل كطريقة حجمية

Neutralization As A Volumetric Method

حيث ان تفاعل التعادل المتكافئ يتضمن التحول من محلول حامضي الى قاعدي ، على فرض أن الحامض يعاير بواسطة قاعدة ، فانه يمكن تتبع سير التفاعل بتعيين pH للمحلول بدلالة المادة المعايرة المضافة . وفي العادة ، ولأسباب سيرد ذكرها ، يضاف حامض قوي أو قاعدة قوية كمادة معايرة .

وتسمى العلاقة البيانية بين pH وعدد مليلترات المادة المعايرة ، بمنحنى المعايرة . ومن المنحنى ، يمكن اختيار حجم المعاير ، اللازم ليعادل العينة . وحيث ان تركيز المعاير معروف ، فانه يمكن حساب كمية العينة الحامضية (او القاعدة) . ولذلك ، ولكي تفهم وتُستعمل معايرت التعادل للتحاليل ، فانه من الضروري أن يفهم كيف تتغير pH للمحلول كميّا مع المعاير المضاف ، وكيف نتعرف على نقطة التكافؤ لتفاعل التعادل .

تختلف منحنيات المعايرة شكلا ، وتتأثر بقوة الاحماض والقواعد المشتركة وتركيزها ، وظروف التنظيم ، وتتميز الاملاح المتكونة (قوة الاحماض والقواعد القرينة المتكونة) . وقد أجريت حسابات لتأثيرات كل من هذه الانواع في الامثلة (٨ - ١) الى (٨ - ١٤) . لذلك ، فان منحنى المعايرة هو عبارة عن مجموعة من هذه الحسابات بدلالة تغييرات التركيز .

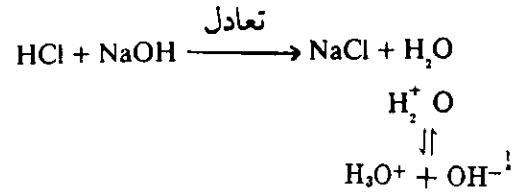
اذا استعمل دليل لون لتحديد نقطة نهاية التفاعل يجب ان يكون المعاير محلولاً قياسياً لحامض قوي أو قاعدة . (يستعمل حامض ضعيف أو قاعدة ضعيفة للتعرف على نقطة التكافؤ لبعض الطرق الآلية لان ذلك يعطي دقة

أفضل) . ولما كان الحال كذلك ، فإن تفاعلات التعادل يمكن أن تُقسم الى معايرة حامض قوي أو حامض ضعيف بقاعدة قوية ، وقاعدة قوية أو قاعدة ضعيفة بحامض قوي . وتستخدم نفس الطريقة التجريبية لجميع المعايرات مع احتياط هام ، وهو منع العينة أو المادة المعايرة من التفاعل مع CO_2 الجوي . لهذا السبب يُغلى الماء غالباً قبل استعماله كمذيب ، وأحياناً تجرى المعايرة في جو من النيتروجين N_2 .

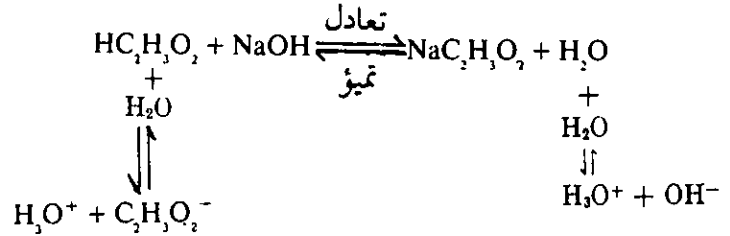
معايرة حامض قوي أو حامض ضعيف بقاعدة قوية .

دعنا نفترض لاغراض التوضيح ان الحامض القوي هو HCl ، والحامض الضعيف هو $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ، وأن كلا منهما يعاير على انفراد بقاعدة قوية NaOH . ويمكن تلخيص التفاعلين فيما يلي :

حامض قوي - قاعدة قوية



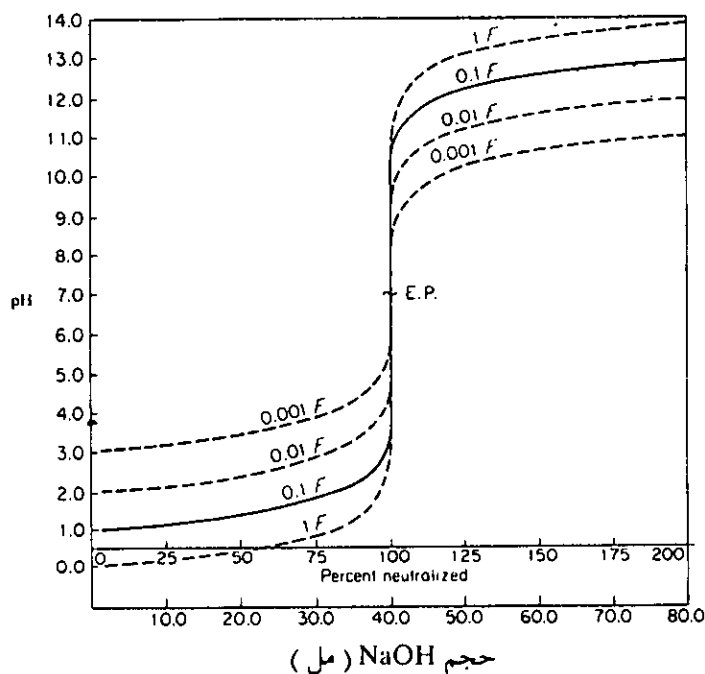
حامض ضعيف - قاعدة قوية



ويعتبر الفارق الاساسي بين المعايرتين انه خلال معايرة حامض ضعيف مع قاعدة قوية يسبب تأثير التآين بطريقة ما تغيراً في قيمة pH ، لأن ناتج التفاعل قاعدة قرينة ذات قوة متوسطة .

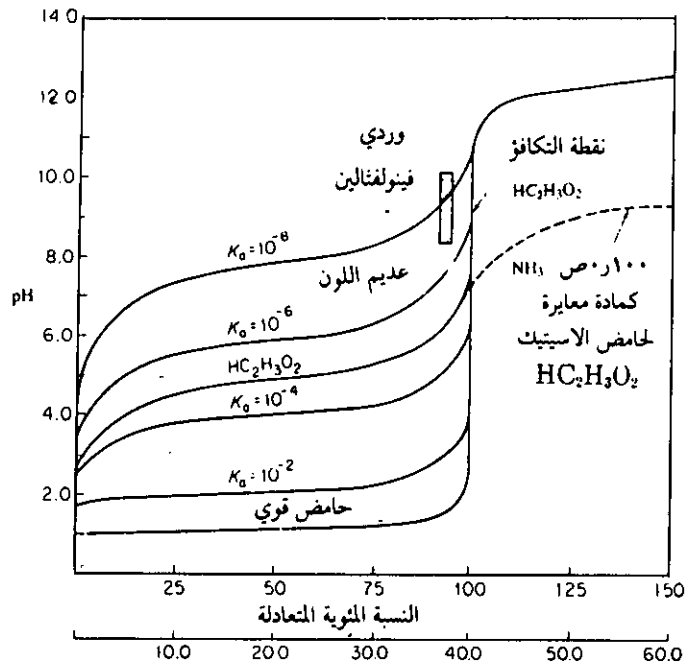
وفي حالة تفاعلات حامض قوي مع قاعدة قوية ، يتحدد منحنى المعايرة الكلي بحساب كمية الحامض الموجود عند اية نقطة قبل نقطة التكافؤ ، وكمية القاعدة الموجودة عند أية نقطة بعد نقطة التكافؤ وحيث أن كليهما الكتروليتات قوية ، فهما متآينان تأيناً كاملاً . وعلى العكس تتميز معايرة حامض ضعيف مع قاعدة قوية ، بثلاثة تأثيرات تأين مختلفة . فالقيمة الابتدائية للرقم الهيدروجيني pH لمحلول الحامض الضعيف ، تعطى بواسطة تعبير K (المثال ٨ - ١) . ومن اللحظة التي تضاف فيها قاعدة ، وحتى الوصول الى نقطة التكافؤ ، يكون المحلول عبارة عن محلول منظم (المثال ٨ - ٩) . وعند نقطة التكافؤ يتكون ملح مشتق من قاعدة قوية وحامض ضعيف ، ولذلك ، تتحدد قيمة pH للمحلول بوجود قاعدة قرينة تتعرض للتميؤ (المثال ٨ - ٧) . وبعد التكافؤ ، تكون القاعدة القوية موجودة بكمية زائدة وتحدد هذه الزيادة قيمة pH للمحلول . وتعطى صفحة تسلسل العمليات في صفحة ١٧٩ و صفحة ١٨٠ المعادلات للحساب الكامل للنوعين من منحنيات المعايرة .

وبين الشكل (٨ - ١) منحنى معايرة محسوب لمعايرة HCl - NaOH مرسوماً بمليترات NaOH وبالنسبة المئوية المتعادلة . ويلاحظ ان انكسار منحنى المعايرة حاد جداً ، وانه عند نقطة التكافؤ تتغير pH تقريبا بمقدار ٨ وحدات pH باضافة جزء صغير من المادة المعايرة . وهذا هو التغير الحاد الذي يكشف عنه كنقطة تكافؤ .



الشكل ٨-١ : منحنى معايرة محسوب لمعايرة ٤٠.٠ مل من ٠.١٠٠ ص HCl بواسطة ٠.١٠٠ ص NaOH . يتبين تأثير التخفيف على المعاير والعينة من الخطوط المتقطعة .

ويؤثر تركيز الحامض القوي والقاعدة القوية على شكل منحنى المعايرة . ويوضع الشكل (٨ - ٢) هذا التأثير للتركيز . فكلما نقص تركيز النظام يقل التغير في قيمة الانكسار في pH . (تكون النقطة التي تتفاعل عندها كميات متكافئة دائماً عند $pH = ٧$) . وبذلك ، تكون القدرة على اختيار نقطة نهاية التفاعل قد أضعفت ، فإذا كانت المعايرة تجري للتحليل تكون حدود التركيز الدنيا عند حوالي ٠.٠٠١ ص ، خصوصاً إذا كانت المعايرة لحامض ضعيف أو قاعدة ضعيفة .



حجم هيدروكسيد الصوديوم (مل)

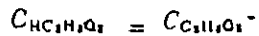
الشكل ٨ - ٢ : منحنى محسوب لمعايرة ١٠٠ ص $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ بواسطة ١٠٠ ص NaOH وتأثير K_a على منحنى المعايرة .

وبين الشكل (٨ - ٢) منحنى لمعايرة $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 - \text{NaOH}$. فمن الواضح انه يوجد العديد من الملامح المختلفة لهذا المنحنى عند مقارنته بمنحنى معايرة حامض قوي مع قاعدة قوية . فقبل نقطة التكافؤ تميز pH للتغير بسرعة أكبر ، بينما في معايرة حامض قوي مع قاعدة قوية ، يكون هذا الجزء من المنحنى مسطحاً تماماً . لذلك ، فان الانكسار في منحنى pH عند نقطة التكافؤ أقل في معايرة حامض ضعيف بقاعدة ضعيفة . والشئ الآخر هو أن نقطة نهاية المعايرة تقع في الجانب القاعدي من مقياس pH .

وكلما نقصت قوة الحامض يقل مقدار الانكسار في منحنى المعايرة . ويوضح الشكل (٨ - ٢) منحنيات المعايرة بدلالة K_a ، بالمقارنة بحامض قوي . ويجب أن يلاحظ انه كلما انخفضت الحامضية ، تحدث نقطة التكافؤ عند pH أكثر قاعدية ، وهذه نتيجة مباشرة لزيادة قاعدية القواعد القرينة المتكونة في عمليات التعادل . ولاغراض التحليل ، فانه ليس من الممكن تعيين الاحماض بدقة ، بالمعايرة في محاليل مائية ، اذا كانت قيمة K_a لها اقل من 10^{-10} .

وتؤدي تأثيرات التخفيف الى نفس النتيجة ، كما في معايرات حامض قوي مع قاعدة قوية ، أي أنها ستؤدي إلى نقص في الانكسار في قيمة pH . إلا أنه من الاصعب التعميم في حالة معايرة حامض ضعيف بقاعدة قوية ، لان تأثير التخفيف سيكون ملحوظا اكثر كلما اصبحت الاحماض اضعف . ففي حالة حامض الاسيتيك مثلا يكون الحد الادنى هو ١٠٠ ص .

عند نقطة منتصف التفاعل في معايرة $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ يتم تعادل نصف الحمض ، لذلك



وهذه تؤدي الى العلاقة :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a$$

pH = pKa

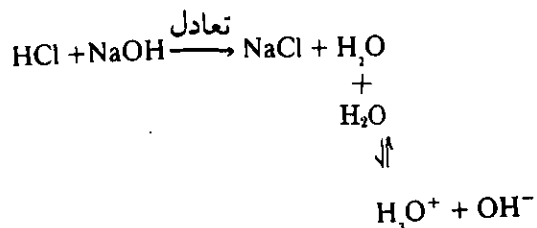
وهذا مفيد جداً ، لأنه يعطي طريقة متوسطة الدقة لتعيين ثابت تأين حامض ضعيف بقياس pH عند نقطة منتصف التفاعل للمعايرة . وكلما نقصت قوة الحامض او ازدادت عن قيمة $K_a = 10^{-5}$ تبتعد طريقة تعيين K_a بهذه الطريقة بشكل واضح عن الدقة . الا انه يمكن كتابة تعبير اكثر دقة ، للحصول على K_a حتى للاحماض الاقوى او الاضعف .

معايرة قاعدة قوية أو قاعدة ضعيفة بحامض قوى .

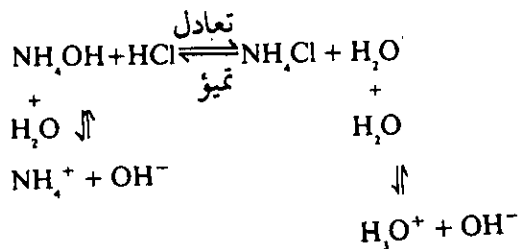
معايرة قاعدة قوية او قاعدة ضعيفة بحامض قوي شبيهة بمعايرة حامض قوي أو حامض ضعيف بقاعدة قوية .
والاختلافات الرئيسية هي في انعكاس اتجاه تغير قيم pH ، وأن سلوك القاعدة الضعيفة يتأثر بنقص التآين الكامل .
فاذا كان الهدف الرئيسي هو التحليل ، فإن حدود التعيين الدقيقة للحموض الضعيفة هي أن تكون $K_a = 10^{-6}$ ،
ومستوى التركيز 0.01 ص . واسباب هذه التحديدات ، هي اساسا نفسها المقدمة في الفصل الخاص بمعايرات
حامض قوي أو حامض ضعيف بقاعدة قوية .

ويتلخص التفاعلان المنفردان الحادثان في المعايير فيما يلي :

قاعدة قوية مع حامض قوي



قاعدة ضعيفه مع حامض قوي



وتحسب معايرة قاعدة قوية بحامض قوي ، بتعيين ما اذا كان الحامض أو القاعدة موجودة بكمية زائدة ، وعند أي مستوى توكيز . وعند نقطة التكافؤ ، يكون المحلول متعادلاً . لذلك ، فإن $\text{pH} = \text{pK}_a$.

وفي معايرة قاعدة ضعيفة بحامض قوي ، يجب أن يؤخذ في الاعتبار تأثير التآين . لذلك ، تعطى قيمة pH الابتدائية بتعبير التآين للقاعدة الضعيفة ، وفي أثناء المعايرة ، يوجد محلول منظم ، أما عند نقطة التكافؤ ، فيكون المحلول حامضياً ، بسبب وجود ناتج التعادل ، الذي هو عبارة عن حامض قرين ، متوسط القوة (تميؤ) ، وبعد نقطة التكافؤ ، تضاف كمية زائدة من الحامض القوي . ويُعطى كشف العمليات المتتابعة على صفحات - و - المعادلات اللازمة لحساب النوعين من منحنيات المعايرة .

تسلسل العمليات لحساب منحنيات المعايرة لحامض قوي او حامض ضعيف بقاعدة قوية

افترض انه في كل معايرة ، عوبر ٤٠ر٠ مل من ٠ر١٠٠ ص $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ، HCl		
$k_a (= 1.76 \times 10^{-5})$ بواسطة ٠ر١٠٠ ص NaOH		
NaOH (مل)	معايرة HCl	معايرة NaOH
صفر مل	$\text{HCl} = \text{H}_3\text{O}^+ = ٠ر١٠٠ \text{ ص}$ $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = ١.٠$ $\text{pH} = -\log [٠ر١٠٠ \times ١٠^{-١}] = ١.٠$	$[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{C}_{\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2} = ٠ر١٠٠ \times ١.٧٦ \times ١٠^{-٥}$ $\text{pH} = ٢.٨٨$ (انظر المثال ٨ - ٤ لمناقشة التقريب)
أى حجم بعد أو قبل	مل مولات الحامض الأصلي : $٠ر٤٠ \text{ مل} \times ٠ر١٠٠ \text{ ص} = ٠ر٤٠ \text{ مل مول}$	احسب مل مولات الحامض المتبقى كما في حالة الحامض القوي . ولأن
حجم نقطة التكافؤ ؛ وتعتبر	مل مولات القاعدة المضافة : $٠ر١٠ \text{ مل} \times ٠ر١٠٠ \text{ ص} = ٠ر١٠ \text{ مل مول}$ كمية الحامض المتبقية في ٥٠ر٠ مل ٣٠٠ مل مول	المحلول يحتوي على حامض ضعيف وملحه ، فهو محلول منظم . لذلك ،
إضافة ١٠ر٠ مل (٢٥٪) متعادل (كمثال	$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\text{مل مولات الحامض}}{\text{الحجم الكلي ، مل}}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{٣٠٠ \text{ مل مول}}{٥٠٠ \text{ مل}} = ٠ر٠٠٦٠٠$ $\text{pH} = ٢.٢٢$	$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\text{الجزء المتعادل}}{\text{الجزء غير المتعادل}}$ $\text{pH} = \text{pK}_a + \log$ (انظر المثال (٨ - ٩) لمناقشة التقريبات)
		$\text{C}_{\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2} = \frac{٣٠٠ \text{ مل مول}}{٥٠٠ \text{ مل}} = ٠ر٠٠٦٠٠$ $\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-} = \frac{١٠٠ \text{ مل مول}}{٥٠٠ \text{ مل}} = ٠ر٠٠٢٠٠$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = ١.٧٦ \times ١٠^{-٥} = ٠ر٠٠٦٠٠$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = ٥.٢٨ \times ١٠^{-٥} = ٤.٢٨ \text{ pH}$
٤٠ر٠ مل (نقطة التكافؤ)	حيث انه لا يوجد حامض ولا قاعدة $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = ١.٠ \times ١٠^{-٧} \text{ ج}$ $\text{pH} = ٧.٠٠$	

تسلسل العمليات لحساب منحنيات المعايرة لحمض قوي او حامض ضعيف بقاعدة قوية (تكمله)

معايرة NH_3	معايرة NaOH	HCl (مل)
يوجد ملح مشتق من قاعدة قوية وحامض ضعيف ، وتحسب قيمة $[\text{OH}^-]$ من تأثير التميؤ . $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_a K_w}{C_{\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-}}} \sqrt{\frac{C_{\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-} K_w}{K_a}} = [\text{OH}^-]$ او $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w^2}{K_b C_{\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-} C_{\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-}}} \sqrt{C_{\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-} K_b C_{\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-}} = [\text{OH}^-]$ (انظر المثال ٨ - ٧ لمناقشة التقريبات) $C_{\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-} = 4.0 \times 10^{-3} \text{ مولى} \times 100 \text{ ص} = 0.4 \text{ مولى}$ $C_{\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-} = 0.005 \text{ مولى}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{1.4 \times 10^{-14} \times 1.0 \times 10^{-14}}{1.76 \times 10^{-4}}} = 0.000$ $8.73 = \text{pH} ; 1.87 \times 10^{-9} = [\text{H}_3\text{O}^+]$ أضيفت زيادة من القاعدة . لذلك ، ولأى حجم بعد نقطة التكافؤ ، تحدد قيمة pH بالزيادة المضافة من القاعدة . عدد ملى مولات القاعدة المضافة : $0.05 \text{ ملى} \times 0.1 = 0.005 \text{ مولى}$ عدد ملى مولات الحامض الأصلية : $0.04 \text{ ملى} \times 0.1 = 0.004 \text{ مولى}$ الزيادة من القاعدة من : 0.001 مولى $0.001 \text{ مولى} = 0.001 \text{ مولى} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ مولى}$ 9.0 ملى $12.05 = \text{pH} ; 9.01 \times 10^{-13} = [\text{H}_3\text{O}^+]$ في حالة معايرة حامض ضعيف يكون التميؤ نتيجة وجود الملح المشتق من حامض ضعيف وقاعدة قوية مهملاً .		0.05 ملى (بعد نقطة التكافؤ)

عند نقطة منتصف التفاعل (او ٥٠٪ تعادل) لمعايرة حامض ضعيف ، تكون التراكيز في هذا الجزء المنظم هي :

$$C_{NH_4OH} = C_{NH_4^+}$$

لذلك ،

$$pOH = pK_b; [OH^-] = k_b$$

او

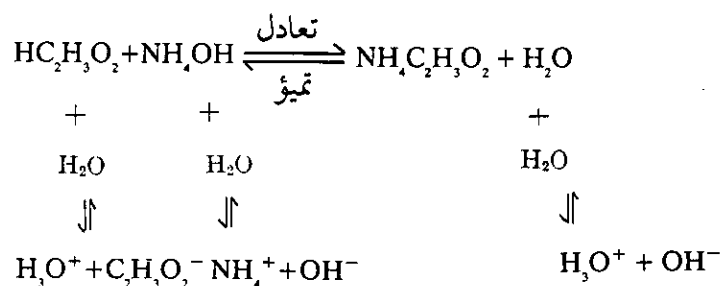
$$pK_b - pK_w = pH + \frac{K_w}{[H_3O^+]} = K_b$$

وبذلك ، يمكن تعيين pK_b ، بمستوى شبه كمي معقول ، بفحص منحنى المعايرة . وتكون حدود صحة القياس ، لتعيين pK_b بهذه الطريقة ، مشابهة لنظام الحامض الضعيف .

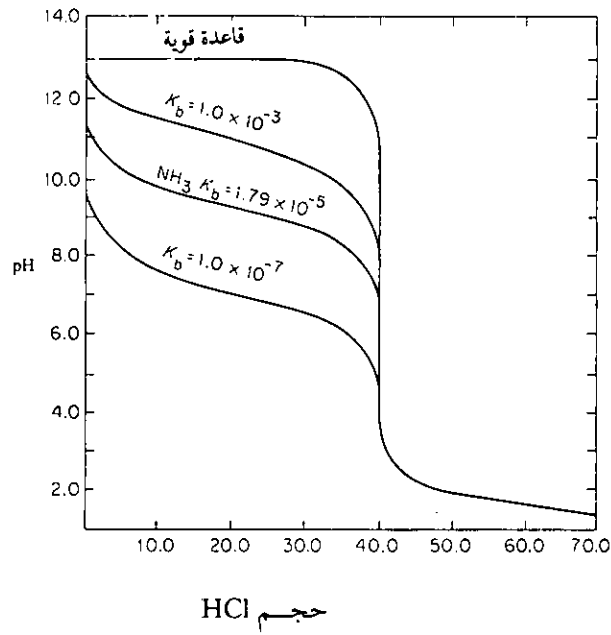
يصور الشكل (٨ - ٣) منحنيات المعايرة المحسوبة لمعايرة قاعدة قوية وقاعدة ضعيفة كما يصور تأثير K_b . ويجب ملاحظة أن الاستنتاجات المتعلقة بهذه الانظمة (قاعدة قوية بحامض قوي وقاعدة ضعيفة بحامض قوي) مماثلة لمعايرات الأحماض بقواعد قوية . والفروق الأساسية هي في اتجاه تغير pH .

معايرة حامض ضعيف بقاعدة ضعيفة .

لا تؤدي معايرة قاعدة ضعيفة بحامض ضعيف ، أو العكس ، الى منحنى معايرة مفيد ، من وجهة نظر التحليل . وبالطبع ، لا زال تفاعل الحامض مع القاعدة يحدث ، لكن التغير في قيمة pH ، اثناء المعايرة ، يتأثر بقوة بالتميو والتأين . ويمكن تلخيص خطوات الاتزان المختلفة ، كما يلي :



يمكن وصف شكل منحنى معايرة $HC_2H_3O_2$ مع NH_4OH ، بصورة كيفية باعتبار النقاط فقط عند صفر و ٥٠ و ١٠٠ و ١٥٠ و ٢٠٠٪ تعادل .



الشكل ٨-٣ : منحنيات معايرة تصور تأثير K_b ، (محسوبة من معايرة ٤٠.٠ مل من ٠.١٠٠ ص قاعدة ضعيفة بواسطة ٠.١٠٠ ص HCl) .

وتكون pH للمحلول صفر٪ تعادل هي نفسها pH لمحلول حامض ضعيف . فإذا كان الحامض المستخدم هو ٠.١٠٠ ص $HC_2H_3O_2$ ، $pH = ٢.٨٨$. وعند ٥٠٪ تعادلا باستعمال ٠.١٠٠ ص NH_3 كمعاير :

$$٤.٧٥ = pK_b = pH$$

وفي الواقع ستكون pH اعلى من هذه القيمة بقليل ، لأن المحلول يحتوي على حامض ضعيف ، وملح مشتق من حامض ضعيف ، وقاعدة ضعيفة ، وهذا يتعرض للتميؤ . الا ان الحسابات تفترض ان التميؤ مهمل .

ت حسب pH للمحلول ١٠٠٪ متعادل من المعادلة (٨ - ٣١) .

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-14} \times 1.79 \times 10^{-5}}{1.0 \times 10^{-10} \times 9.92}} = 1.0 \times 10^{-9} \text{ ج}$$

$$٧.٠١ = pH$$

ويكون المحلول بعد نقطة التكافؤ ، عبارة عن محلول منظمٌ مُكوّن من NH_4OH و $NH_4C_2H_3O_2$. فإذا تجاهلنا التخفيف ، فانه يمكن حساب قيمة pH تقريبية عند ١٥٠٪ تعادل وذلك بالتعويض في تعبير K_b للمنظم (انظر المثال (٨ - ١١) حيث :

$$\frac{2}{1} \approx \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \approx \frac{C_{\text{NH}_4^+}}{C_{\text{NH}_4\text{OH}}}$$

وبذلك ،

$$8.95 = \text{pH} : 10^{-6} \times 8.95 = [\text{OH}^-]$$

تسلسل العمليات لحساب منحنيات المعايرة لقاعدة قوية او قاعدة ضعيفة بمعايير حامض قوي

افترض انه في كل معايرة عويز ٤٠٠ مل من محلول ٠.١٠٠ ص NaOH
($K_b = 1.79 \times 10^{-5}$) بمحلول ٠.١٠٠ ص HCl.

معيرة NH_3 HCl (مل) معايرة NaOH

$\sqrt{\frac{C_{\text{NH}_3} \cdot K_b}{1}} = [\text{OH}^-]$ او $\sqrt{\frac{K_w^2}{C_{\text{NH}_3} \cdot K_b}} = [\text{H}_3\text{O}^+]$ $\sqrt{\frac{2(10^{-14} \times 1.79)}{0.100 \times 10^{-5} \times 1.79}} = [\text{H}_3\text{O}^+]$ $11.13 = \text{pH} ; 7.48 \times 10^{-12} \text{ ج} = [\text{H}_3\text{O}^+]$ (أنظر المثال (٨ - ٦) لمناقشة التقريبات) احسب عدد ملى مولات القاعدة المتبقية كما في حالة القاعدة القوية . ولأن المحلول يحتوي على قاعدة ضعيفة وملحها فهو محلول منظم ، لذلك : $\frac{C_{\text{NH}_4^+}}{C_{\text{NH}_3}} \cdot \frac{K_w}{K_b} = [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ او } \frac{C_{\text{NH}_3}}{C_{\text{NH}_4^+}} \cdot K_b = [\text{OH}^-]$ و $\text{pH} = \text{pK}_{\text{NH}_4^+} + \frac{\text{الجزء غير المتعادل}}{\text{الجزء المتعادل}}$ $\text{pH} = \text{pK}_b - \text{pK}_a + \frac{\text{الجزء غير المتعادل}}{\text{الجزء المتعادل}}$	صفر مل $C_{\text{OH}^-} = C_{\text{NaOH}} = 0.100 \text{ ص}$ $\text{pOH} = -\log(\text{OH}^-)$ $\text{pOH} = -\log(10^{-10} \times 1.79) = 13.00$ $\text{pH} = 13.00 ; \text{pOH} = 13.00$ عدد ملى مولات القاعدة الابتدائية : $0.100 \times 400 \text{ ص} = 40.0 \text{ ملى مول}$ عدد ملى مولات الحامض المضاف $0.100 \times 100 \text{ ص} = 10.0 \text{ ملى مول}$ كمية الحامض المتبقية في : ٥٠٠ مل = ٣٠٠ ملى مول $[\text{OH}^-] = \text{ملى مولات الحامض} / \text{الحجم الكلي ، مل}$	الى حجم قبل او بعد الحجم اللازم لنقطة التكافؤ ؛ مثلاً ١٠٠ مل (٢٥٪ تعادل)

تسلسل العمليات لحساب منحنيات المعايرة لقاعدة قوية او قاعدة ضعيفة بمعاير حامض قوي (تكمله)

معايرة NaOH	معايرة HCl	NaOH (مل)
(انظر المثال (٨ - ١١) لمناقشة التقريبات) $C_{NH_4^+} = \frac{١٠ \text{ مل مول}}{٥٠٠ \text{ مل}} = ٠.٠٢٠٠ \text{ ص}$ $C_{NH_3} = \frac{٣٠ \text{ مل مول}}{٥٠٠ \text{ مل}} = ٠.٠٦٠٠ \text{ ص}$ $[H_3O^+] = \frac{٠.٠٢٠٠ \times ١٠^{-١٤} \times ١٠٠}{٠.٠٦٠٠ \times ١٠^{-١٠} \times ١٧٩} = [H_3O^+]$ $[H_3O^+] = ١٠^{-١٠} \times ١٠٠ \times ١٨٦ = ١٠^{-١٠} \text{ ج} ؛ pH = ٩.٧٣$ عند نقطة التكافؤ يتكون حامض مشتق من قاعدة أقوى وحامض ضعيف . لذلك ، تُعطى H_3O^+ من تأثير التميؤ : $C_{NH_4^+} \cdot K_{NH_4^+} = [H_3O^+] ؛ C_{NH_4^+} \cdot \frac{K_w}{K_b} = [H_3O^+] \text{ ج}$ (انظر المثال (٨ - ٨) لمناقشة التقريبات) $C_{NH_4^+} = \frac{٤٠٠ \text{ مل} \times ٠.١٠٠ \text{ ص}}{٨٠٠ \text{ مل}} = ٠.٠٥٠٠ \text{ ص}$ $[H_3O^+] = \frac{٠.٠٥٠٠ \times ١٠^{-١٤} \times ١٠٠}{١٠^{-١٠} \times ١٧٩} = [H_3O^+]$ $[H_3O^+] = ١٠^{-١٠} \times ٥٢٩ = ١٠^{-١٠} \text{ ج} ؛ pH = ٩.٢٨$	$[OH^-] = \frac{٣٠٠}{٥٠٠ \text{ مل}} = ٠.٦٠٠ \text{ ج}$ $pOH = ١.٢٢ ؛ pH = ١٢.٧٨$ حيث انه لا يوجد حامض ولا قاعدة : $[OH^-] = [H_3O^+] = ١٠^{-٧} \text{ ج}$ $pH = ٧.٠٠$	٤٠٠ مل (نقطة التكافؤ) ٥٠٠ مل (نقطة التكافؤ)
(اضيفت زيادة من الحامض . لذلك فعند أي حجم بعد نقطة التكافؤ ، تتحدد قيمة pH بزيادة الحامض) عدد مل مولات الحامض المضافة : $٥٠٠ \text{ مل} \times ٠.١٠٠ \text{ ص} = ٥٠٠ \text{ مل مول}$ عدد مل مولات القاعدة الابتدائية : $٤٠٠ \text{ مل} \times ٠.١٠٠ \text{ ص} = ٤٠٠ \text{ مل مول}$ الزيادة من الحامض في : $\frac{٤٠٠ \text{ مل}}{٩٠٠ \text{ مل}} = \frac{٤٠٠ \text{ مل مول}}{١٠٠ \text{ مل مول}}$ $C_{H_3O^+} = \frac{١٠٠ \text{ مل مول}}{٩٠٠ \text{ مل}} = ١٠^{-١} \times ١١١ = ١٠^{-١} \text{ ج}$ $[H_3O^+] = ١٠^{-١} \times ١١١ = ١٠^{-١} \text{ ج} ؛ pH = ١.٩٦$ في حالة معايرة قاعدة ضعيفة يكون تميؤ الملح المشتق من قاعدة ضعيفة وحامض قوي مهماً .		

وعند ٢٠٠٪ تعادل تكون النسبة :

$$\frac{1}{1} \cong \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \cong \frac{C_{\text{NH}_4^+}}{C_{\text{NH}_4\text{OH}}}$$

وتكون :

$$9.25 = \text{pH} ; [\text{OH}^-] = K_b = 1.79 \times 10^{-10} \text{ ج}^{-1}$$

والافتراض الموجود في هذا الحساب هو أن تميز أيون الاسيتات لا يسهم في قيمة pH . الا ان ذلك ، يجب أن يؤخذ في الاعتبار ، عند إجراء حسابات دقيقة .

وقد بين الشكل (٨ - ٢) علاقة خطية بين قيم pH ، التقريبية والنسبة المئوية للتعاادل . ومنه يتضح أن الانكسار في منحنى pH ، عند نقطة التكافؤ ، ليس محدد المعالم . لذلك ، يصعب تحديد نقطة تكافؤ دقيقة بالطرق العادية (طرق قياس الجهد الكهربائي واستعمال الادلة) . وفي الواقع ، تحدد نقاط نهاية التفاعل ، لمعايير حامض ضعيف بقاعدة ضعيفة ، بسهولة وبدقة ، بواسطة قياس التغير في التوصيل ، والتغير الحراري ، والتغير في امتصاص الطاقة الاشعاعية . كذلك . باختيار مذيب مناسب غير الماء ، يمكن تتبع العديد من معايير حامض ضعيف بقاعدة ضعيفة ، بقياس الجهد الكهربائي او الادلة . وبالتالي ، فانه من الممكن استعمال معايرة حامض ضعيف بقاعدة ضعيفة للتحليل .

Polyfunctional Acids And Bases

الاحماض والقواعد متعددة المجموعات الوظيفية

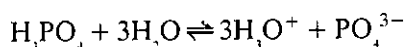
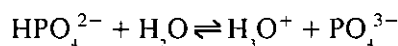
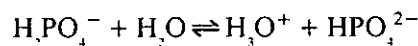
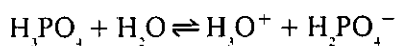
يستطيع العديد من الاحماض والقواعد اعطاء اكثر من ايون هيدرونيوم او ايون هيدروكسيد لكل جزيء ، وتسمى بالاحماض متعددة البروتونات Polyprotic acids ، والقواعد متعددة المجموعات الوظيفية Polyfunctional bases ، وتشكل ازالة كل بروتون او ايون هيدروكسيد اذا كانت المادة حامضا ضعيفا او قاعدة ، على التوالي ، خطوة اتران مستقلة لها ثابت اتران خاص بها . وبالتالي ، فان أية عملية حسابية تتعامل مع هذه الانواع من النظم يجب ان تشمل اعتبار كل خطوات التأين . ويتحدد ما اذا كانت التقريبات ممكنة ، من قيمة كل ثابت تأين ، والفرق بين ثوابت التأين في خطوات التأين ، والغرض من اجراء الحساب . وعموما ، يمكن الحصول على اجابات معقولة غالبا اذا اعتبرت الانظمة متعددة البروتونات كسلسلة من خطوات منفصلة . وبذلك ، يفحص كل نظام وتُعرف خطوة الاتزان الرئيسية وتستعمل للحساب . وكلما اقتربت قيم ثوابت اتران الخطوات من بعضها البعض يصبح الخطأ في الحساب اكبر . كذلك ، يجب الادراك بأن الاجابات ليست دقيقة ، وأنه يمكن تقدير درجة الخطأ بادخال الاجابات التقريبية ، في معادلات تصف ، بدقة اكثر ، نظام الاتزان متعدد الخطوات . *

* J.N. Butler, "Ionic Equilibrium A Mathematical Approach", Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1964.

A.J. Bard, "Chemical Equilibrium," Harper & Row, New york, 1966.

H. Freiser and Q. Fernando, "Ionic Equilibria in Analytical Chemistry", Wiley, New york, 1963.

يعتبر حامض H_3PO_4 نموذجاً للحامض الضعيف ، وتمثل خطوات التأين وثوابته بالمعادلات :



$$10^{-1.3} \times 7.9 = \frac{[H_2PO_4^-] [H_3O^+]}{[H_3PO_4]} = K_{a1}$$

$$10^{-6.8} \times 6.2 = \frac{[HPO_4^{2-}] [H_3O^+]}{[H_2PO_4^-]} = K_{a2}$$

$$10^{-12.3} \times 4.8 = \frac{[PO_4^{3-}] [H_3O^+]}{[HPO_4^{2-}]} = K_{a3}$$

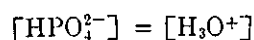
$$\frac{[H_3O^+]^3 [PO_4^{3-}]}{[H_3PO_4]} = K_{a3} K_{a2} K_{a1} = k$$

فاذا اختلفت قيم K_{a1} او قيم K_{a2} بما لا يقل عن معامل مقداره 10^{-3} ، ولم تكن اقل من 10^{-6} الى 10^{-9} ، يجب توقع حدوث انكسار في منحنى pH لكل خطوة اتزان . وبذلك تبسط جزئيا الحسابات لهذا النظام ، لانه يمكن معاملته كخليط من ثلاثة أحماض ضعيفة ، مع كون الاخير ضعيفا جدا لمعايرته . كما يجب ملاحظة أنه عند تعادل H_3PO_4 ينتج ثلاثة قواعد قريبة ، على خطوات ، بترتيب قوة القاعدة هي $PO_4^{3-} < HPO_4^{2-} < H_2PO_4^-$. ويكون الشكلان المحتويان على بروتينين أمفوتيريين ، وتؤثر هذه الخاصية على pH لمحاليل املاحها .

وقبل ان نسير في حسابات منحنى المعايرة ، لنناقش حساب pH لمحاليل املاح حامض متعدد البروتونات .

المثال (٨ - ١٥) .

احسب pH لمحلول ١٠٠ ص ٠٠١ NaH_2PO_4 . يجب اعتبار خطوتي الاتزان الاولى والثانية فقط ، لان التأين الثالث الى PO_4^{3-} مهمل . من خطوة التأين الثانية :



الا أن بعض H_3O^+ يتحد مع $H_2PO_4^-$ لتكون H_3PO_4 . لذلك ، تكون المعادلة الصحيحة هي :

$$* [HPO_4^{2-}] = [H_3O^+] + [H_3PO_4]$$

وبالتعويض بقيم K_{a1} و K_{a2} وإعادة الترتيب ينتج :

$$\frac{[H_2PO_4^-] K_{a2}}{[H_3O^+]} = [H_3O^+] + \frac{[H_2PO_4^-] [H_3O^+]}{K_{a1}}$$

$$\frac{[H_2PO_4^-] K_{a2} K_{a1}}{[H_2PO_4^-] + K_{a1}} = [H_3O^+]$$

فاذا كان $[H_2PO_4^-]$ كبيرا بالمقارنة بقيمة K_{a1} ، تبسط المعادلة الى :

$$(٨ - ٤٠) \quad \frac{K_{a2} K_{a1}}{1} = [H_3O^+]$$

لذلك لا تعتمد pH لمحلول NaH_2PO_4 على التركيز شريطة تحقق الشرط السابق و :

$$[H_3O^+] = \sqrt{10^{-7.5} \times 10^{-6.2} \times 10^{-1.0}} = 10^{-4.85} \text{ ج } ; \text{ pH} = 4.67$$

* تحسب مسائل الاتزان المعقدة احيانا ، وخصوصا اذا كان المطلوب اجراء حسابات دقيقة ، وذلك من خلال معادلات توازن الكتلة mass balances وتوازن الشحنة Charge balances وشرط البروتون اذا كان الاتزان يشمل نظام حامض - قاعدة . فتوازن الكتلة هي علاقة رياضية تقرر ان ذرة ما او مجموعة من الذرات تبقى ثابتة خلال التفاعل الكيميائي . اما توازن الشحنة فهي علاقة تعادل كهربائي ويتم الحصول عليها بعدد الشحنات الموجبة في وحدة الحجم ووضعها مساوية لعدد الشحنات السالبة في وحدة الحجم . اما شرط البروتون فنحصل عليه بكتابة توازن الكتلة على H^+ وتوازن الكتلة على OH^- ، وتوازن البروتون أو من توازن الشحنة .

في المثال (٨ - ١٥) معادلات توازن الشحنة وتوازن الكتلة هي :

$$[Na^+] + [H_3O^+] = [OH^-] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] \text{ (توازن الشحنة)}$$

$$[Na^+] = [PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4] \text{ (توازن الكتلة على P)}$$

$$[Na^+] = 0.10 \text{ (توازن الكتلة على Na)}$$

ونحصل على شرط البروتون بدمج المعادلات الثلاثة حاذفين $[H_2PO_4^-]$ وبذلك :

$$[PO_4^{3-}] + [OH^-] = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-]$$

ولان المحلول يجب ان يكون حامضيا ، يجب ان تكون تركيزات OH^- و PO_4^{3-} مهملة بالمقارنة بالآخرين . وهذا يؤدي الى :

$$[HPO_4^{2-}] = [H_3O^+] + [H_3PO_4]$$

وللمناقشة الكاملة لهذا الحل الرياضي الدقيق لحسابات الاتزان ، انظر المراجع المدونه على صفحة ١٨٢.

احسب pH لمحلول ٠.١٠٠ ص Na_2HPO_4 .

هذا المثال مشابه للمثال (٨ - ١٤) عدا انه يجب اعتبار K_{a2} و K_{a3} فباتباع المثال (٨ - ١٤) تُعطي $[\text{H}_3\text{O}^+]$ من :

$$\sqrt{K_{a2} \cdot K_{a3}} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

وبشرط ان تكون $[\text{HPO}_4^{2-}]$ كبيرة بالمقارنة الى قيمة K_{a2} . لذلك ،

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{10^{-10} \times 4.8 \times 10^{-13}} = 10^{-10} \times 1.4 \times 10^{-10} \text{ ج} ؛ \text{pH} = 9.85 .$$

والان ، لنعتبر معايرة ٣٠.٠ مل من ٠.١٠٠ ص H_3PO_4 بمحلول ٠.١٠٠ ص NaOH . فعلى اساس قيم K_a ، يُتوقع انكسارين في منحنى المعايرة . وتكون المعادلة الموزونة للانكسار الاول :



وللانكسار الثاني :



وتتعيين قيمة pH عند بداية المعايرة بالتأين الاول . وبذلك ، تُختصر الحسابات الى حالة الحامض احدى البروتون .

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cong [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] \cong 0.100 = C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$$

ويؤدي التعويض في K_{a1} الى :

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 10^{-7.5} \times 7.5 = 10^{-7.5} \quad (0.100)$$

$$10^{-7.5} = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7.5} \times 10^{-10} \text{ ج} ؛ \text{pH} = 7.5$$

وتُحوّل اضافة ١٥.٠ مل من المادة المعايرة نصف H_3PO_4 الى NaH_2PO_4 إذا فُرض ان خطوات التأين الاخرى غير

متضمنة . وبذلك ،

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cong [\text{H}_3\text{PO}_4]^*$$

وبالتعويض في تعبير K_{a1} ينتج :

$$10^{-7.5} = K_{a1} = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7.5} \times 10^{-10} ؛ \text{pH} = 7.5$$

* التعبير الاكثردقة يجب أن يأخذ في الاعتبار تأين H_3PO_4 وتأيؤ H_2PO_4^-

وهذه نقطة منتصف التفاعل لانكسار pH الاول . وسيطلب حساب نقاط اخرى ، قبل الوصول الى أول نقطة تكافؤ ، حساب كميات H_3PO_4 ، و $H_2PO_4^-$ في المحلول ، تماما كما لو كان حامضاً ضعيفاً أحادي البروتون . كذلك ، فان هذا الجزء من منحنى المعايرة ، هو منطقة منظمّة .

عند أول نقطة تكافؤ ، بعد اضافة ٣ر٠ مل من المادة المعايرة ، يحتوي على NaH_2PO_4 . لذلك ، تحسب قيمة pH للمحلول ، كما في المثال (٨ - ١٥) ، وذلك بواسطة :

$$4.67 = pH ; 10^{-10} \times 2.15 = K_{a2} \cdot K_{a1} \sqrt{\quad} = [H_3O^+]$$

ويؤدي استمرار اضافة المادة المعايرة الى التعادل طبقا للتفاعل (٨ - ٤٣) . وتبسط الحسابات لانها تتضمن نوعين فقط هما $H_2PO_4^-$ و HPO_4^{2-} . لذلك ، يكون المحلول منظمّاً ويمكن الحصول على تركيز H_3O^+ له بواسطة تعبير ثابت الاتزان K_{a2} . فاذا اضيف ٤ر٥ مل من محلول ٠.١٠٠ ص NaOH نصل الى نقطة منتصف تفاعل الانكسار الثاني وتكون :

$$*[HPO_4^{2-}] \cong [H_2PO_4^-]$$

وبالتعويض في تعبير K_{a2} ينتج :

$$7.21 = pH ; 10^{-10} \times 6.2 = K_{a2} = [H_3O^+]$$

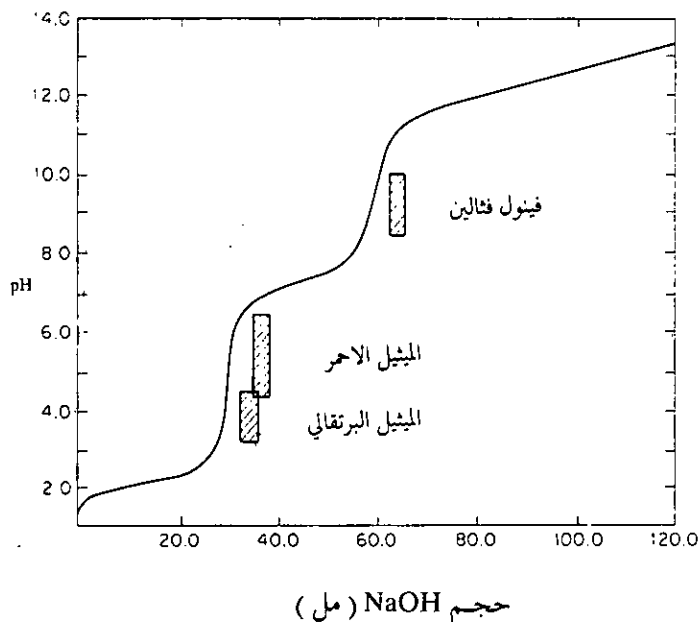
وتحسب قيم pH عند حجوم أخرى من المادة المعايرة بعد الانكسار الاول والثاني تماما كما لو كان النظام احادي البروتون . وبذلك ، تتعين تركيزات $H_2PO_4^-$ و HPO_4^{2-} بكمية القاعدة المضافة .

عند اضافة ٦ر٠ مل نصل الى نقطة التكافؤ لخطوة التعادل الثانية ويحتوي المحلول على HPO_4^{2-} كنوع رئيسي . فاذا افترض ان هذا هو النوع الوحيد ، يمكن استعمال التعبير المطور في المثال (٨ - ١٦) :

$$9.76 = pH ; 10^{-10} \times 1.72 = K_{a2} \cdot K_{a1} \sqrt{\quad} = [H_3O^+]$$

ولا يلاحظ انكسار ثالث ، لان التغير في قيمة pH تدريجي كلما حدث تعادل اكثر . (K_{a3} صغيرة جدا) . وبالتالي ، يمكن الافتراض بأنه مع تجاهل التخفيف ، ستصل قيمة pH بالتدريج الى ١٣ . ويبين الشكل (٨ - ٤) رسماً للعلاقة بين قيم pH المحسوبة ومليلترات المادة المعايرة المضافة .

* للحصول على تعبير اكثر دقة يجب أن يؤخذ في الاعتبار تفكك وتميؤ هذه الانواع .

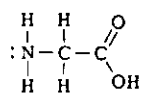


الشكل ٨-٤ : منحنى معايرة محسوب لمعايرة ٣٠.٠ مل من ٠.١٠٠ ص H₃PO₄ بواسطة ٠.١٠٠ ص NaOH.

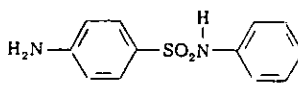
ويمكن معاملة الأحماض الأخرى متعددة البروتون بالطريقة نفسها . وأما فيما يتعلق بإمكانية التقريب ، فإن هذا يتعين بقيم K_a ، وتركيز الحامض . كذلك ، فإن حسابات pH لمعايرة قواعد متعددة المجموعات بحامض قوي ، مماثلة لما سبق ، فيما عدا أن المعادلات مشتقة بدلالة K_b .

جزيئات بخواص حامضية وخواص قاعدية .

يوجد العديد من الأنظمة المختلفة التي تحتوى على كلا الخواص الحامضية والقاعدية . والعديد منها جزيئات عضوية وذات أهمية بيولوجية وصيدلانية . وتعتبر الأحماض الامينية والسلفوناميدات Amino acids and sulfonamides امثلة نموذجية . وتبين هنا الصيغ التركيبية لكل من الجليسين (I) Glycine ، أبسط الأحماض الامينية ، والسلفانيلايد Sulfanilamid (II):

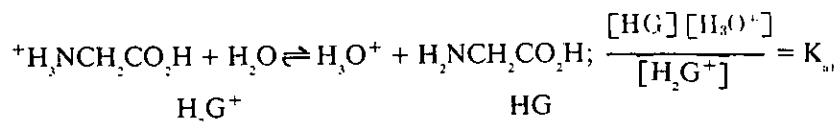


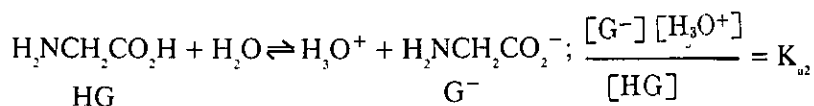
I



II

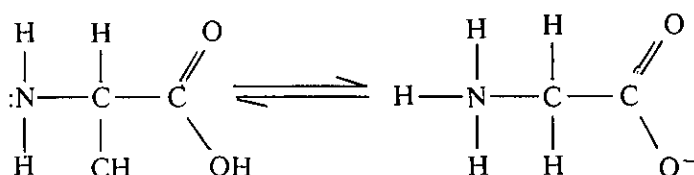
وطريقة مناقشة خطوات الاتزان ، وعمل حسابات pH ، لمحاليل هذه المركبات ، هي نفسها التي استخدمت في حالة الأحماض متعددة البروتونات . فباستعمال الجليسين كمثال ، تكون خطوات الاتزان كما يلي :





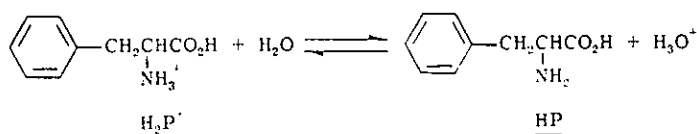
وبذلك ، تدون ثوابت الاتزان كثوابت تأين متتابعة للصيغة الاكثر بروتونات ، ويعامل النظام كحامض متعدد البروتونات .

ويجب ملاحظة أن مركبات ، مثل الجليسين ، والتي لها خواص حامضية وخواص قاعدية ، توجد عند pH معينة في الشكل المتعادل . الا انه يلاحظ ، أن لمحاليلها خواصا ايونية . وذلك ناتج عن التأين الداخلي ، وتسمى الانظمة من هذا النوع اسم ايونات مزدوجة Zwitterions . ففي حالة الجليسين ، تكون الصيغ المتعادلة المتأينة داخليا هي :

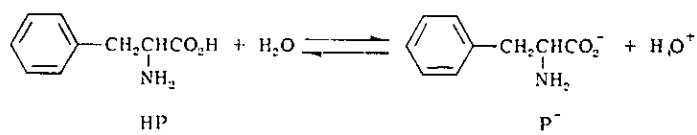


المثال (٨ - ١٧) .

احسب pH لمحلول ٠.١٠٠ ص فينيل الانين Phenylalanine. الفينيل الانين هو حامض أميني أساسي في غذاء الانسان ، ولا يحضره الجسم الانساني . والكمية المقترحة في غذاء الرجل العادي هي حوالي ٢٢ جم / يوم . والاتزانات الموجودة هي :



$$3^{-10} \times 2.63 = \frac{[\text{HP}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{P}^+]} = K_{a1}$$



$$10^{-10} \times 5.76 = \frac{[\text{P}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HP}]} = K_{a2}$$

ويجب ان يكون HP هو نوع الفينيل الانين الاساسي بسبب قيم K_{a1} و K_{a2} . لذلك ، يمكن التقريب التالي :

$$0.100 = C_{\text{HP}} \cong (\text{HP})$$

سيتفكك بعض HP ، ليكون H_2P^- . ويتمياً البعض ليكون H_2P^+ . وبذلك ، يجب أن يكون تركيز H_3O^+ :

$$[H_2P^+] - [P^-] = [H_3O^+]$$

ومما توحيه هذه المعادلة أيضاً ، هو ان اسهام $[H_3O^+]$ و $[OH^-]$ الناتجين من تأين الماء غير ذى قيمة . ولنعتبر ذلك ، $[OH^-]$ التي تساوي K_w/H_3O^+ كانت ستضاف الى الجانب الايمن من المعادلة . وبالتعويض عن $[P^-]$ و $[H_2P^+]$ بقيم K_{a1} و K_{a2} ينتج :

$$\frac{[HP] [H_3O^+]}{K_{a1}} - \frac{[HP] K_{a2}}{[H_3O^+]} = [H_3O^+]$$

والتي بعد اعادة الترتيب تعطي :

$$\begin{aligned} [HP]^2 [H_3O^+] - [HP] K_{a2} K_{a1} &= [H_3O^+] K_{a1} \\ \frac{[HP] K_{a2} K_{a1}}{K_{a1} + HP} &= [H_3O^+] \end{aligned}$$

بالتعويض بالقيم :

$$13-10 \times 417 = \frac{(2-10 \times 100)(1-1 \times 576)(3-10 \times 263)}{2-10 \times 100 + 3-10 \times 263} = [H_3O^+]$$

$$619 = pH ; 646 \times 10^{-3} = [H_3O^+]$$

Titration Of Salts

معايرة الاملاح :

يوجد العديد من أملاح الاحماض الضعيفة والقواعد ، بما في ذلك الاحماض متعددة البروتونات والقواعد متعددة المجموعات ، والتي يمكن معايرتها كميّاً . ويعتمد عدد الانكسارات في منحنى المعايرة ، على عدد K_a 's ، أو عدد K_b 's ، وقيمتها ، والفروق بينها . ويدون الجدول (٨ - ٥) العديد من الاملاح التي يمكن معايرتها .

الجدول ٨ - ٥ : قائمة جزئية للملاح الحامضية والقاعدية التي يمكن معايرتها كيميا .

املاح قاعدية^١

NaCN	NaH ₂ PO ₄	Na ₂ CO ₃
Na ₃ AsO ₄	NaBO ₂	NaHCO ₃
		Na ₂ HPO ₄

املاح حامضية^١

املاح من النوع RNH^+X^- حيث X^- هي انيون لحامض قوى

Pyridinium hydrochloride

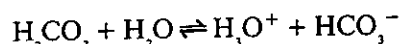
Anilinium hydrochloride

^١ المتطلب العام هو ان ثابت التميؤ يجب ان يكون 10^{-7} او اقل . للملاح القاعدية $K_b/K_a = K_{eq} > 10^{-7}$ ، وللملاح الحامضية ، $K_a/K_b = K_{eq} > 10^{-7}$. لذلك ، يجب ان تكون K_b او K_a اقل من 10^{-7} .

مثال نموذجي هو معايرة Na_2CO_3 بمحلول قياسي لحامض HCl كمادة مُعايرة ويشبه حساب هذا المنحنى للمعايرة الحسابات السابقة لأن ايون الكربونات هو القاعدة القرينة لحامض الكربونيك* . لذلك ، يمكن تقسيم المعايرة الى عدة مقاطع ، فقيمة pH الابتدائية لمحلول الكربونات ، هي بسبب قاعدية القاعدة القرينة (تميؤ) . ثم يلي ذلك أنه كلما اضيف المحلول المُعاير HCl ، يمر منحنى المُعايرة خلال منطقة مُنظمة ، تتكون من النسبة CO_3^{2-} / HCO_3^- ، ثم نقطة تكافؤ عند تكون HCO_3^- ، ثم منطقة مُنظمة تتكون من النسبة HCO_3^- / H_2CO_3 ، وفي النهاية نقطة تكافؤ عند تكون H_2CO_3 . وهذا تماما عكس معايرة H_2CO_3 بواسطة NaOH .

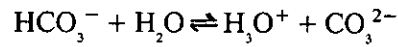
لنفرض ان ٢٠.٠ مل من محلول ٠.١٠٠ ص Na_2CO_3 عُويرت بمحلول ٠.١٠٠ ص HCl . فتكون تعبيرات الاتزان

هي :



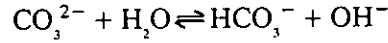
$$10^{-7} \times 4.7 \times 10^{-8} = \frac{[HCO_3^-] [H_3O^+]}{[H_2CO_3]} = K_{eq}$$

* حامض الكربونيك H_2CO_3 لا وجود له بهذه الصيغة وانما هو في الحقيقة CO_2 مذاب في الماء . وكلما استعملنا H_2CO_3 في هذا الكتاب فاننا في الحقيقة نشير الى CO_2/H_2O .



$$11-10 \times 4.68 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_{a2}$$

ونحصل على قيمة pH الابتدائية من تميؤ Na_2CO_3 :



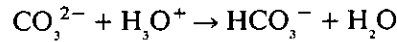
فاذا كان تميؤ HCO_3^- مهملا ، فانه يمكن التعامل معه كأنه ملح حامض ضعيف أحادي البروتون (انظر المثال ٨ - ٧) ، لذلك ،

$$\frac{11-10 \times 4.68 \times 14-10 \times 1}{0.100} = \frac{K_{a2} K_w}{C_{\text{CO}_3^{2-}}} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$11.67 = \text{pH} ; [\text{H}_3\text{O}^+] = 2.16 \times 10^{-12} \text{ ج} ;$$

وبإضافة المعايير ، يحدث التعادل على خطوات :

(٨ - ٤٤)



وبذلك ، اذا كانت خطوات التميؤ والتأين مهملة تتعين قيمة pH في المنطقة المنظمة حتى نقطة التكافؤ الاولى بالنسبة

$$K_{a2} \text{ و } \frac{C_{\text{HCO}_3^-}}{C_{\text{CO}_3^{2-}}}$$

فلعشرة (١٠٠) ميليلترات مضافة من المعايير :

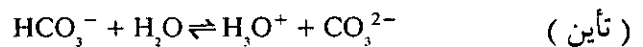
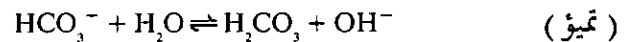
$$C_{\text{CO}_3^{2-}} = C_{\text{HCO}_3^-}$$

و

$$10.33 = \text{pH} , 11-10 \times 4.68 = K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

وعندما يضاف ٢٠٠ مل من المعايير HCl ، نصل الى نقطة التكافؤ الاولى . ويكون ناتج التفاعل القاعدة القرينة

HCO_3^- التي تمتلك خواصا قاعدية وحامضية (أمفوتيرية) ، لذلك فهي متضمنة في العديد من خطوات الاتزان :



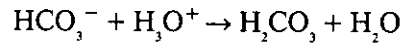
وتعتمد قيمة pH لظروف الاتزان ، وكونها حامضية أو قاعدية ، على القيمة النسبية لثوابت الاتزان لهذه العمليات (التميؤ والتأين) .

ويجب أن يشمل التعبير الدقيق لتركيز أيون الهيدرونيوم ، لمثل هذا المحلول ، هذه العمليات . الا انه يمكن اجراء الحساب التقريبي باستعمال المعادلة (٨ - ٤٠) . فمثلا ، تحسب H_3O^+ :

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a2} \cdot K_{a1}} = \sqrt{4.47 \times 10^{-7} \times 4.68 \times 10^{-11}} = 4.57 \times 10^{-9} \text{ ج وتكون } pH = 8.34$$

وسيؤدي استمرار اضافة HCl الى خطوة التعادل الثانية :

(٨ - ٤٥)



واذا اضيف ٣٠٠ مل من الحامض ، فاننا نصل الى نقطة المنتصف للتفاعل السابق ، ويتعين تركيز ايون الهيدرونيوم اثناء هذا الجزء المنظم من المنحنى ، بالنسبة $C_{H_2CO_3}$ الى $C_{HCO_3^-}$ ، لذلك ، $C_{HCO_3^-} = C_{H_2CO_3}$

و

$$[H_3O^+] = K_{a1} = 4.47 \times 10^{-7} \text{ ج ، } pH = 6.35$$

نصل الى نقطة التكافؤ لخطوة التعادل الثانية ، عندما يضاف ٤٠٠ مل من HCl الى المحلول . وحيث أنه ينتج حامض ضعيف من التفاعل ، فانه يمكن حساب تركيز ايون الهيدرونيوم ، باستعمال التعبيرات التي تصف محلول حامض ضعيف .

وكتقريب ، نفترض ان الخطوة الثانية مهمة بالنسبة للخطوة الاولى . وبذلك يعامل H_2CO_3 كحامض أحادي البروتون ، ويمكن حساب تركيز أيون الهيدرونيوم من تعبير K_{a1} (انظر المثال (٨ - ٤)) . وبحسب تركيز H_2CO_3 باعتبار التخفيف الذي يحدث . وحيث ان Na_2CO_3 تحول الى H_2CO_3 فان تركيز H_2CO_3 عند نقطة التكافؤ يعطى بالعلاقة :

$$C_{H_2CO_3} = \frac{200 \text{ مل} \times 0.100 \text{ ص}}{200 \text{ مل} + 400 \text{ مل}} = \frac{20 \times 10^{-3} \text{ ص}}{600 \text{ مل}} = 3.33 \times 10^{-2} \text{ ص}$$

وبذلك ،

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot C_{H_2CO_3}} = \sqrt{4.47 \times 10^{-7} \times 3.33 \times 10^{-2}} = 1.27 \times 10^{-4} \text{ ؛ } pH = 3.90$$

وتحدد قيمة pH بعد نقطة التكافؤ بوجود زيادة من الحامض القوي .

وترسم هذه القيم pH في الشكل (٨ - ٥) . وتوجد منطقتان منظمّتان بجوار نقاط المنتصف الانكساري المنحنيين

وهما ، $\frac{HCO_3^-}{H_2CO_3}$ و $\frac{CO_3^{2-}}{HCO_3^-}$ على التوالي . لذلك يحدث تغير طفيف في قيمة pH في هذين المقطعين من منحنى المعايرة .

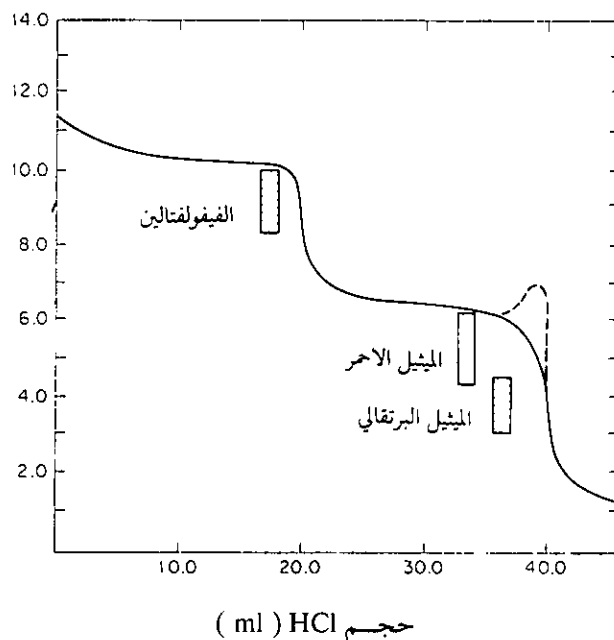
يمكن الاستدلال على نقطة التكافؤ الاولى باستعمال الفينولفتالين كدليل . اما بالنسبة للنقطة الثانية ، فغالبا ما

يستعمل الميثيل البرتقالي (pH ٣.٢ - ٤.٤) . كذلك يمكن استعمال الميثيل الأحمر . ومن الجدول (٨ - ٨) يتضح ان

الميثيل الاحمر يتغير لونه في مجال pH (٤٨ - ٦٠) ، ويبدو أنه اذا استعمل هذا الدليل فسيحدث التغير في اللون قبل الوصول الى نقطة التكافؤ . والطريقة من الناحية التجريبية ان يُعَايَر حتى التغير في اللون ثم يغلي المحلول لمدة دقيقة أو دقيقتين لطرد H_2CO_3 (المذاب CO_2) ، وتتغير pH نحو القيمة المتعادلة . وبذلك يعود اللون الى الجانب القلوي . وتوضح المعايرة المستمرة الى اللون الحامضي نقطة النهاية . ويبين هذا التغير في قيمة pH بالخط المتقطع في الشكل (٨ - ٥) .

الانظمة الفسيولوجية .

وبشكل عام ، فان النظامين الفسيولوجيين المنظمين الهامين هما الفوسفات والكربونات . فنظام $\frac{HCO_3^-}{H_2CO_3}$ المنظم هام فسيولوجيا ، لانه يفسر نقل CO_2 في الدم وضبط pH للدم . ففي حالة الشخص البالغ السليم تكون pH للدم الشرياني ثابتة عند قيمة ٧.٣٨ - ٧.٤٢ (اما pH للدم الوريدي فتتراوح بين ٧.٣٦ و ٧.٤٠) . ومن الناحية الطبية فإن اى تغير بسيط بمقدار ± ٠.٥ وحدة pH يعتبر دليلا على الحموضة او القلوية الناتجة عن التمثيل الغذائي او الحموضة او القلوية الناتجة عن التنفس metabolic acidosis or alkalosis or of respiratory acidosis or alkalosis ويمكن ان يكون نتيجة واحد من امراض عديدة مختلفة . وبسبب هذه الحقيقة فان الخطأ المسموح به للقياس التحليلي صغير جدا ويجب ان يكون القياس الطبي لقيمة pH ضمن حدود ± ٠.٢ وحدة pH . (يجري تعيين pH للدم طبيا باستعمال قطب زجاجي وقطب كالوميل مشبع وسيرد وصف هذه الاقطاب في الفصل الثالث عشر) .



الشكل ٨-٥ : منحني معايرة محسوب لمعايرة ٢٠٠ مل من محلول ٠.١٠٠ ص Na_2CO_3 بواسطة ٠.١٠٠ ص HCl.

والنظام المنظم الذي يسهم في pH للدم أكثر تعقيدا من مجرد نسبة ($\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$) (مذاب CO_2). فبالإضافة الى هذه المكونات ، توجد مكونات أخرى هي الهيموجلوبين ، والأكسي هيموجلوبين ، $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ ، وبروتين البلازما (يحتوي على وحدات حامض أميني يعطي مجموعات حامضية وقاعدية) .

وعموما ، فإن التعيين الطبي لقيمة pH في الدم ، والذي يستعمل لأغراض التشخيص هو لنسبة $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$. ولأن هذه النسبة هي نتيجة التآين لحامض الكربونيك H_2CO_3 يمكن إعادة ترتيب تعبير ثابت الاتزان K_{a1} في الصيغة .

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} K_{a1} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

وفي صيغة هندرسون - هاسيل بالك على الشكل :

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} + \text{p}K_{a1} = \text{pH} \quad (٨ - ٤٦)$$

فعندما تكون قيمة pH للدم ٧.٤٠ ($\text{p}K_a = ٦.٣٥$) ، فإن نسبة $[\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3]$ هي حوالي ١١.٢ . إلا أنه يجب ملاحظة أن H_2CO_3 هو CO_2 ذائب ، والحجم الكلي للغاز يتناسب طرديا مع الضغط الجزئي للغاز في الدم ومعامل ذائبته . ويعادل معامل ذائبية CO_2 في بلازما الدم ، عند ٣٨°C وضغط ٧٦٠ مم زئبق ، ٠.٥١ مل CO_2 . وبالنظر الى خواص الغازات يمكن ان نبين انه عند درجة ٣٨°C :

$$\frac{C_{\text{HCO}_3^-}}{P_{\text{CO}_2} \cdot ٠.٠٣} + ٦.٣٥ = \text{pH} \quad (٨ - ٤٧)$$

حيث $C_{\text{HCO}_3^-}$ هي التركيز المولي جزئي و P_{CO_2} هو الضغط الجزئي لثاني أكسيد الكربون في الدم . وفي الظروف العادية حيث تكون pH للدم ٧.٤٠ فإن P_{CO_2} يساوي ٤٠ مم زئبق .

وتتوافر في المختبر الطبي طرق لتعيين pH ، والبيكربونات و CO_2 . وتستعمل طريقة ما نومترية تعرف بطريقة فان سلايك Van Slyke لتعيين CO_2 .

مثال ٨ - ١٨ .

أجري تفاعل ، باستخدام انزيم كعامل حفاز ، في محلول يحتوي على ١٨٠ ص فوسفات منظمة عند $\text{pH} = ٧.٤٠$. ونتيجة للتفاعل ، استهلك ٠.٢٠ مول/لتر من H_3O^+ ، (١) احسب تراكيز القاعدة والحامض القرينة عند بداية التفاعل ؟ (٢) كم كانت هذه التراكيز عند نهاية التفاعل ؟ (٣) ما هي قيمة pH النهائية ؟ (٤) ما هي قيمة pH النهائية لو لم يوجد منظم ؟ خطوات وثوابت الاتزان مدونة في صفحة ١٨٣ .

(١) عند $\text{pH} = ٧.٤٠$ وباعتبار K_{a1} ، و K_{a2} ، و K_{a3} ، أن النوعين الرئيسيين هما HPO_4^{2-} ، و H_2PO_4^- . وبكتابة تعبير K_{a2} في صيغة هندرسون - هاسيل بالك ينتج ان :

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} + \text{pKa}_2 = \text{pH}$$

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} + 7.21 = 7.40$$

$$(أ) \quad [\text{H}_2\text{PO}_4^-] 1.55 = [\text{HPO}_4^{2-}]$$

كذلك يمكن كتابة

$$(ب) \quad 0.180 = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}]$$

وبحل المعادلتين آنيا (أ) و (ب) ينتج :

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0.071 \text{ مول/لتر}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 0.109 \text{ مول/لتر}$$

(٢) وكنتيجة للتفاعل يتغير التركيز :

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0.071 \text{ مول/لتر} - 0.20 \text{ مول/لتر} = 0.051 \text{ مول/لتر}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 0.109 \text{ مول/لتر} + 0.20 \text{ مول/لتر} = 0.129 \text{ مول/لتر}$$

$$(٣) \quad \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} + \text{pKa}_2 = \text{pH}$$

$$\frac{0.051}{0.129} + 7.21 = \text{pH}$$

$$\text{pH} = 7.61$$

(٤) لو لم يوجد محلول منظم ، فإن 0.20 مول/لتر H_3O^+ المستهلكة تكون هي نفسها كما لو اضيف الى المحلول 0.20 مول/لتر من OH^- .
وبذلك ،

$$\text{POH} = -\text{لو} = [\text{OH}^-] = -\text{لو} \times 10^{-2} = 1.70$$

$$\text{PH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1.70 = 12.30$$

ويجب ملاحظة أنه في هذه العملية الحسابية ، أجرى تقريب ، ذلك انه عند $\text{pH} = 7.40$ يكون النوعان الوحيدان من الفوسفات الموجودان في المحلول هما H_2PO_4^- و HPO_4^{2-} ، وهذا يعني اهمال التأين لتكوين PO_4^{3-} ، أو التميؤ لتكوين H_3PO_4 .

وإذا كان هذا التفاعل الانزيمي جزءاً من نظام حي فإن التغير الطفيف في pH المحسوب في (٣) سيؤدي ، في عدة حالات ، الى خلل حاد . لذلك ، بينما يحدث التفاعل الانزيمي في النظام الحي ، تحدث تفاعلات أخرى لتعيد تزويد مكونات المنظم ، وتحافظ على قيمة pH .

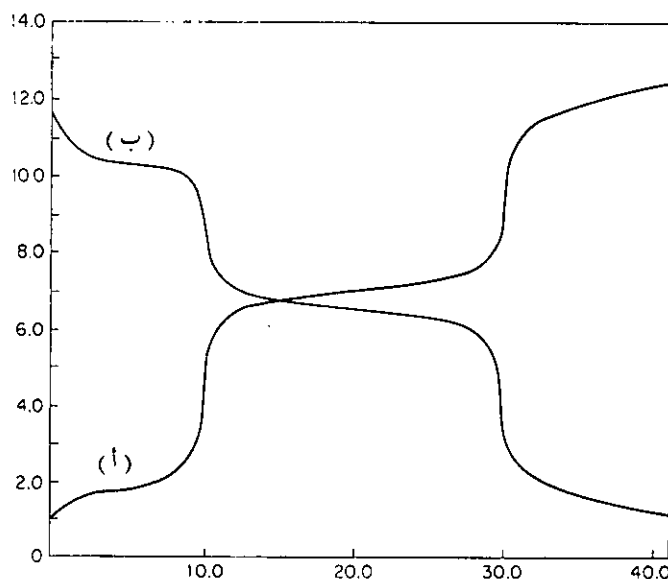
Differential Titration

المعايرة التفاضلية

كثيراً ما تواجه عينات في الحياة العملية تحتوي على نوعين أو أكثر من الأحماض أو القواعد . فإذا كانت جميع الأحماض والقواعد قوية ، بدرجة كافية (K_a أو $K_b > 10^{-4}$) ، فإنه يمكن تعيين المحتوى الحامضي أو القاعدي الكلي للعينة . إلا أنه من المفيد ، أن نكون قادرين على تعيين كمية كل من الأنواع الحامضية أو القاعدية في العينة . وتعتمد إمكانية تحقيق ذلك ، على قوة كل من الأحماض والقواعد على انفراد .

فعند معايرة H_3PO_4 ، يلاحظ وجود انكسارين واضحين عند تعادل بروتونين ، لأن قيم K_{a1} و K_{a2} تختلف اختلافاً واضحاً . وبالمثل ، يعطي الملح القاعدي Na_2CO_3 انكسارين متميزين ، بسبب ثابتي الاتزان المختلفين المتضمنين في هذا النظام . وهذان المثالان ، أحدهما حامضي والآخر قاعدي ، هما مثالان لمعايرات تفاضلية . ففي الحالة الأولى ، تتم المفاضلة بين حامضين هما H_3PO_4 و $H_2PO_4^-$ ، بينما تتم المفاضلة في الحالة الثانية ، بين قاعدتين ، هما Na_2CO_3 و HCO_3^- . وحيث أن $H_2PO_4^-$ و HCO_3^- هي نواتج التعادل الأول على التوالي ، فإن حجم المادة المعايرة اللازم للمعايرة الثانية هو نفس الحجم المستخدم في المعايرة الأولى .

ولكن ، ماذا يحدث لو أن العينة تحتوي على H_3PO_4 و $H_2PO_4^-$ ؟ والجواب هو أنه عند المعايرة بإضافة NaOH ، نحصل على انكسارين ، ولكن الحجم اللازم للحصول على الانكسار الثاني ، يجب أن يكون دائماً أكبر من الحجم اللازم للحصول على الانكسار الأول . وبالمثل ، إذا احتوى الخليط على Na_2CO_3 و $NaHCO_3$ ، فإن الحجم اللازم للحصول على الانكسار الثاني ، يكون أكبر من الحجم اللازم للانكسار الأول . وهذا يمكن توضيحه بالشكل (٨ - ٦) منحنيات (أ) و (ب) .

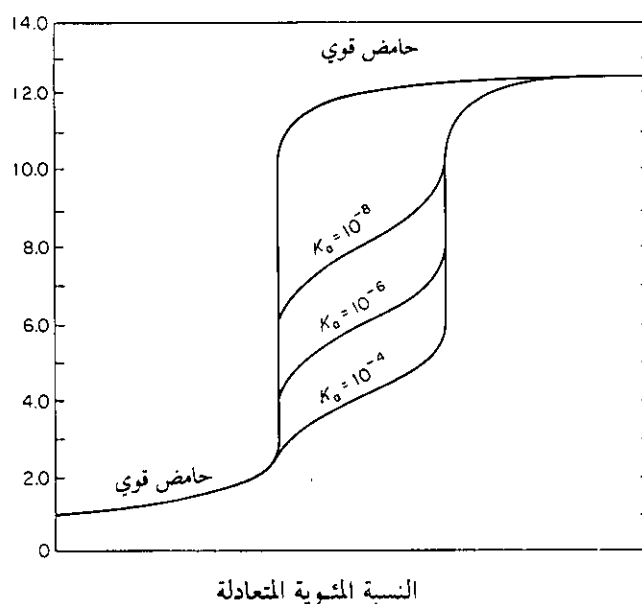


الشكل (٨-٦) : منحنيات معايرات تفاضلية متوقعة (أ) ١٠.٠ مل من ٠.١٠٠ ص H_3PO_4 و ١٠.٠ مل من ٠.١٠٠ ص NaH_2PO_4 معايرة مع NaOH . (ب) ١٠.٠ مل من ٠.١٠٠ ص Na_2CO_3 و ١٠.٠ مل من ٠.١٠٠ ص $NaHCO_3$ معايرة مع HCl .

وعلى العكس ، فقد تحتوي العينات على خليط من أحماض وقواعد غير متشابهة في التركيب الكيميائي ، فيما عدا أنها حامضية وقاعدية على التوالي . وبذلك ، قد تكون المخاليط مخاليط أحماض قوية ؛ ومخاليط أحماض قوية وأحماض ضعيفة ؛ ومخاليط أحماض ضعيفة . كما يمكن تسمية مخاليط القواعد بطريقة ماثلة .

وعند معايرة الأحماض ، سيبحث المعايير القاعدي القوي عن الحامض الأقوى في الخليط ، ثم يتعادل مع ثاني أقوى حامض في الخليط . . . وهكذا. وسيعتمد اكتمال كل من خطوات التعادل هذه على الفرق في قوة هذه الأحماض . ففي حالة الأحماض القوية لا يمكن المفاضلة بينها ، على الأقل في الماء ، مما يعني ان تعيين الحامضية الكلية فقط هو الممكن . اما اذا احتوى الخليط على حامض قوي وحامض ضعيف فانه يتم الحصول على انكسارين . الاول بسبب الحامض القوي ، والثاني بسبب الحامض الضعيف . ويصور الشكل (٨ - ٧) معايرة حامض HCl مختلطا مع مجموعة من الأحماض الأضعف . ويجب ملاحظة أنه في حالة الحامض الأضعف ، ينتج انكسار من الحامض القوي HCl محدد المعالم بشكل أوضح .

ان امكانية مفاضلة خليط من الأحماض الضعيفة تتعين بقيم K_a . وعموما ، اذا كان الاختلاف بين هذه القيم مقداره 10^3 فان المفاضلة ممكنة .



الشكل ٨-٧ : منحنيات معايرة لحامض الهيدروكلوريك HCl ، ومخاليط من HCl وحامض ضعيف . يتبين تأثير K_a على منحنى معايرة الخليط .

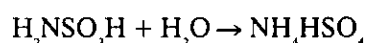
ولا يمكن المفاضلة بين خليط من القواعد القوية . أما عند معايرة مخاليط من قاعدة قوية وقاعدة ضعيفة يبحث المعايير الحامض القوي عن القاعدة القوية أولا وتكون المفاضلة ممكنة . وكلما كانت القاعدة الضعيفة أضعف يصبح الانكسار عن القاعدة القوية أكثر حدة . واذا كانت القواعد في خليط من القواعد الضعيفة تختلف بمقدار 10^3 في قوتها ، فان المفاضلة ممكنة . وتحسن القدرة على المفاضلة بين خليط من الأحماض أو القواعد باستعمال مذيبات غير مائية بدلاً من الماء . وستناقش اسباب ذلك في الفصل القادم .

أفترض خلال هذه المناقشة توافر المحاليل القياسية . هذا وتوجد مجموعة متنوعة من المواد الحامضية والقاعدية التي تتوافر فيها متطلبات المقياس الاولى . ولسوء الحظ ، فإن القليل منها فقط احماض قوية او قواعد ، وبذلك لا تستعمل غالبا المقاييس الاولى الحامضية والقاعدية كمواضع معايرة .

وانما تطبيقاتها الرئيسية لتقييس المعايير الحامضية والقاعدية مثل محاليل HCl و NaOH ولتحضير المحاليل المنظمة .
مقاييس اولية حامضية .

يدون الجدول (٨ - ٦) العديد من المواد القياسية الاولى الحامضية . ومن هذه المواد تستعمل المادتان الاوليتان بشكل روتيني في المحاليل المائية لتقييس معاير قاعدية . أما بقية الاحماض ، عدا HCl ، H_2SO_4 وحامض البنزويك ، فقد اقترحت حديثا كمقاييس . ويحضر الحامضان غير العضوين كمقاييس تبعا لطرق تقطير خاصة بينها حامض البنزويك لا يذوب بكثرة في الماء .

وبين الاحماض المدونة تعتبر مادة KHP هي الاكثر فائدة حيث انها تحقق فعليا جميع متطلبات المقياس الاولى كما ذكر سابقا . ويمكن ان يستعمل حامض السلفاميك بالرغم من انه يتميا في الماء لان ناتج التفاعل ، HSO_4^- ، لا يزال حامضيا .



فاذا حدث التميؤ بماء الهواء الجوي قبل وزن الملح فسيكون هناك خطأ في التقييس .

الجدول (٨ - ٦) . مقاييس اولية حامضية شائعة^١

Potassium acid phthalate	١ . فثالات البوتاسيوم الحامضية
Sulfamic acid	٢ . حامض السلفاميك
Potassium hydrogen iodate	٣ . يودات البوتاسيوم الهيدروجينية
Calcium hydrogen malate hexahydrate	٤ . مالات الكالسيوم الهيدروجينية هيكساهيدرات
Di- (m-nitrobenzenesulfonyl) amine	٥ . ثنائي (ميتانيتروبنزين سلفونيل) امين
Cadmium hydrogen ethylenediamine N-hydroxyethyl-N, N ¹ , N ¹ triacetate	٦ .
Potassium hydrogen bis (3,5 dinitrobenzoate)	٧ . بوتاسيوم هيدروجين ثنائي (٣ ، ٥ ثنائي نيروبنزوات)
Benzoic acid	٨ . حامض البنزويك
Sodium hydrogen diglycolate	٩ . ثنائي جليكولات الصوديوم الهيدروجينية
2,4,6-Trinitrobenzoic acid	١٠ . ٢ ، ٤ ، ٦ ، ثلاثي نيتروحامض البنزويك
Constant boiling HCl.	١١ . حامض الهيدروكلوريك الثابت الغليان
H_2SO_4	١٢ . حامض الكبريتيك

١ . انظر الجدول (٨ - ٤) للعديد من الاملاح القياسية الاولى المتوافرة للمنظمات

الجدول ٨ - ٧ : مقاييس اولية قاعدية شائعة

١ . Na_2CO_3 (CaCO_3 , Ti_2CO_3 , NaHCO_3 , Potassium bitartrate ($\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$))	
٢ . بوراكس Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	
٣ . رباعي بورات البوتاسيوم potassium tetraborate ($\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	
٤ . Tris (hydroxymethyl) aminomethane (THAM)	
٥ . ٤ - أمينوبيريدين 4-Aminopyridine	
٦ . اكسيد الزئبق Mercuric oxide	

ويعتبر ملح الكادميوم مقياسا مشيرا للاهتمام لسببين . الاول ، لان له وزنا جزيئيا كبيرا (٣٨٨.٦٦) . والسبب الثاني الهام جدا انه يمكن ان يزود بكمية معلومة من ايون الكادميوم وبذلك يصلح كمقياس لمعايير تكون الكلابات Chelometric Titrations. كذلك ملح مالات الهيدروجين الحامضية هي كساهيدرات هو ايضا واسع الانتشار ، حيث يمكن استعماله كمقياس حامضي ، او قاعدي ، او لتكوين كلابات . كذلك يمكن استعماله كمقياس لمعايرة كارل فيشر (طريقة معايرة لتحليل الماء) .

مقاييس اولية قاعدية .

يحتوي الجدول (٨ - ٧) على قائمة لمواد قياسية اولية قاعدية والمواد الاربعة الاولى هي الاكثر استعمالا .

يعتبر Na_2CO_3 هو افضل املاح الكربونات . فالاملاح الاخرى ، رغم فائدها لا تتميز عن Na_2CO_3 ، بالاضافة الى ان العديد منها محدودة الذوبان . ويحول ملح ثنائي ترترات Bitartrate salt بعد وزنه الى Na_2CO_3 بالتسخين .

ويستخدم البوراكس رباعي بورات البوتاسيوم على نطاق واسع ، الا انه يجب الحذر عند التعامل معها ، لان الاملاح تميل للتغير بالتميو . وعادة تحفظ هذه المواد في جهاز حافظ للرطوبة Hygrostat .

اما مادة THAM ، فهي مفيدة لتقييس الاحماض القوية ، ولتحضير محاليل منظمة ، في منطقة التعادل . وهذا مفيد بشكل خاص ، للمحاليل المنظمة المستعملة في الدراسات البيولوجية . وغالبا ما تستعمل THAM ، لتقييس احماض في محاليل لا مائية .

التعرف على نقطة نهاية التفاعل

End-Point Detection

تعتبر اكثر طريقتين شيوعا للتعرف على نقطة نهاية التفاعل في معايير الاحماض والقواعد هما استعمال الادلة ، واستعمال اقطاب تدل على ايون الهيدرونيوم . وتتطلب الطريقة الاخيرة قطبا زجاجيا وقطب مقارنة ، ويقاس فرق الجهد الناتج للخلية (انظر الفصل الثالث عشر) .

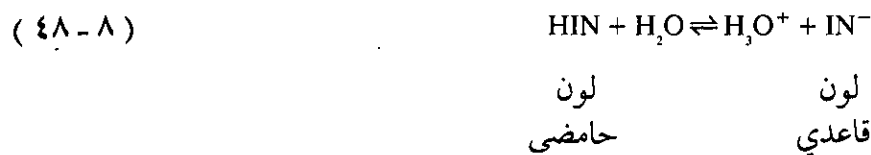
١ . انظر الجدول (٨ - ٤) للعديد من الاملاح القياسية الاولية المتوفرة للمنظمات .

والطريقة الاقدم للتعرف على نقطة النهاية هي استعمال الادلة . ومن الناحية التاريخية فقد خدمت هذه الطريقة غرض تثبيت قيمة pH لمحلول مجهول . وعموما ، فان اكثر انواع ادلة الاحماض والقواعد هي التي تعتمد الوانها او خواصها الفلورية على pH للمحلول .

ادلة اللون .

يعرف العديد من المواد التي يتغير لونها تبعا لتغير pH للمحلول . والكثير منها يوجد طبيعيا في النباتات ، وتم التعرف عليها كمؤاد قادرة على التمييز بين محاليل حامضية ومحاليل قاعدية .

. والادلة النموذجية للاحماض والقواعد هي جزيئات عضوية ، وعادة ما تكون ذات اوزان جزيئية مرتفعة ، وهذه الجزيئات خواص حامضية او قاعدية . وبذلك ، فهي تسلك مسلك اى حامض ضعيف او قاعدة ضعيفة في الماء ، وتتأين طبقا لما يلي :



حيث IN تمثل تركيبا عضويا بموقع حامضي او قاعدي . ولكي تكون المادة مفيدة كدليل يجب ان يكون لها الوان مختلفة بين صيغتها الحامضية وصيغتها القاعدية .

ويحدد لون الدليل عاملان رئيسيان هما ، التركيز ، ودرجة التأين . وتعبيرات الاتزان للمعادلات (٨ - ٤٨) و (٨ - ٤٩) هي :

$$\frac{[\text{OH}^-] [\text{HIN}^+]}{[\text{IN}]} = K_b \text{ و } \frac{[\text{IN}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIN}]} = K_a$$

وقد بينت الملاحظات التجريبية انه لرؤية لون صيغة دون الاخرى ، فانه يجب ان يكون تركيز الصيغة الاولى عشرة

اضعاف الثانية . وبذلك ، لرؤية لون الصيغة الحامضية يجب ان تكون $\frac{[\text{IN}^-]}{[\text{HIN}]} = \frac{1}{10}$ ، ولرؤية لون الصيغة القاعدية

يجب ان تكون $\frac{[\text{IN}^-]}{[\text{HIN}]} = \frac{10}{1}$ ويعتبر التباين بين اللونين مهما ، ولكن بشكل عام ، فان علاقة العشرة اضعاف تنطبق .

إذا عوض عن نسبي التركيز في تعبير الاتزان للدليل ، يتضح الاعتماد على تركيز ايون الهيدرونيوم . ففي حالة اللون الحامضي تبسط العلاقة الى :

$$1 - pKa = pH , K_a \cdot 10 = [H_3O^+] , \frac{[H_3O^+]}{10} = K_a$$

وفي حالة اللون القاعدي

$$1 + pKa = pH , \frac{K_a}{10} [H_3O^+] = , \frac{[H_3O^+]}{10} = K_a$$

لذلك ، يتغير لون الدليل على مدى وحدتي pH .

(٥٠ - ٨)

مدى $pKa = pH \pm 1$

فاذا كان K_a للدليل 1×10^{-6} ، فان لونه يتغير عند الانتقال من pH ٥ الى pH ٧ . ومن الممكن ان يكون للدليل اكثر من تأين واحد وبالتالي اكثر من انتقال لوني واحد .

ويمكن ان نستعمل هذه الادلة لتعيين pH لمحلول مجهول ، بمقارنة لون الدليل في المحلول ، بلون الدليل في سلسلة من المحاليل المنظمة . ولكي يكون القياس صحيحا يجب ان يكون اللون في مرحلة انتقال الدليل ، وان تكون سلسلة المحاليل المنظمة تختلف تدريجيا في قيم pH . وقد حل القطب الزجاجي محل طريقة المقارنة في المختبرات الحديثة . الا ان جميع القياسات الروتينية لتركيزات ايون الهيدرونيوم كانت تتم بطريقة الدليل قبل استعمال القطب الزجاجي .

يوجد دليل لاية قيمة pH تقريبا ، ويدون الجدول (٨ - ٨) الادلة الاكثر شيوعا . وعند اختيار دليل ما لمعايرة حامض وقاعدة ، تفحص خاصيتان بعناية : الاولى ، ان يختار الدليل الذي له pK_a مساوية أو قريبة من قيمة pH عند نقطة التكافؤ ، وبالتالي يتطابق مجال تغير لون الدليل مع pH لنقطة التكافؤ . والثانية ، ان يكون اللونان المختلفان متميزين . وكثيرا ما يكون من الضروري القبول بامر وسط بين المتطلبين . وقد اقترحت أدلة مناسبة في الاشكال (٨ - ٢) و (٨ - ٤) و (٨ - ٥) . ويبين الشكل (٨ - ٨) بنية وتفاعلات التأين للعديد من الادلة الشائعة .

وتوجد عوامل اخرى تؤثر على تغير اللون بدرجة اقل من pKa ، وتباين الالوان ، وتشمل درجة الحرارة ، وتركيز الالكتروليت ، ووجود مذيبات اخرى غير الماء ، ووجود جسيمات غرواثية . كذلك ، يجب ان يكون واضحا ، ان اضافة كميات زائدة من الدليل تؤدي الى خطأ في المعايرة ، لان الدليل نفسه حامضي (او قاعدي) وسيستهلك مادة معايرة . ويقلل هذا الخطأ الى ادنى حد بابقاء تركيز الدليل صغيرا وبالمعايرة الى اللون متطابقة . واذا اجريت معايرة التقييس ومعايرة المجهول الى نفس لون الدليل فان خطأ الدليل مهمل ، شريطة ان تكون حجوم المعايرات المستعملة متساوية . كذلك تعوض المعايرة الى نفس اللون عن الاخطاء الناتجة من التغير في لون الدليل الذي يحدث قبل ، او بعد ، نقطة التكافؤ ، مباشرة . كما ان الطريقة البديلة لمعايرة خطأ الدليل هي ان يعاير محلول يحتوي على كل شيء الا العينة المجهولة (معايرة ضابطة Blank Titration) . وبذلك ، يتعين حجم المعايرة اللازم لتغيير لون الدليل ، وي طرح من حجوم المعايرات الحقيقية .

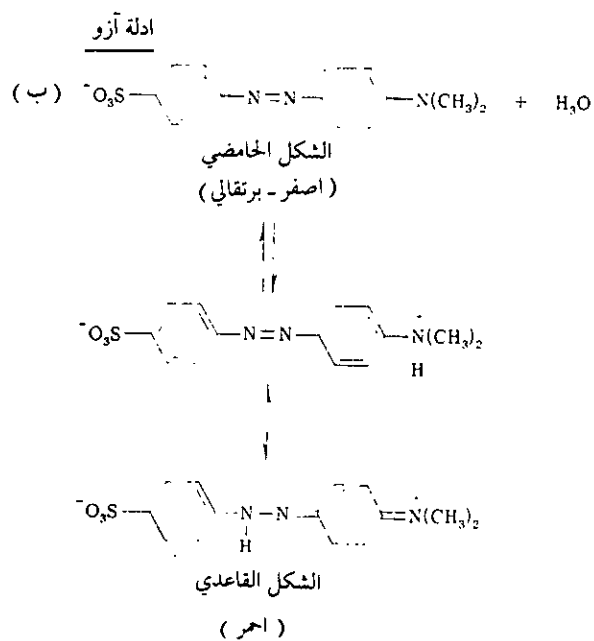
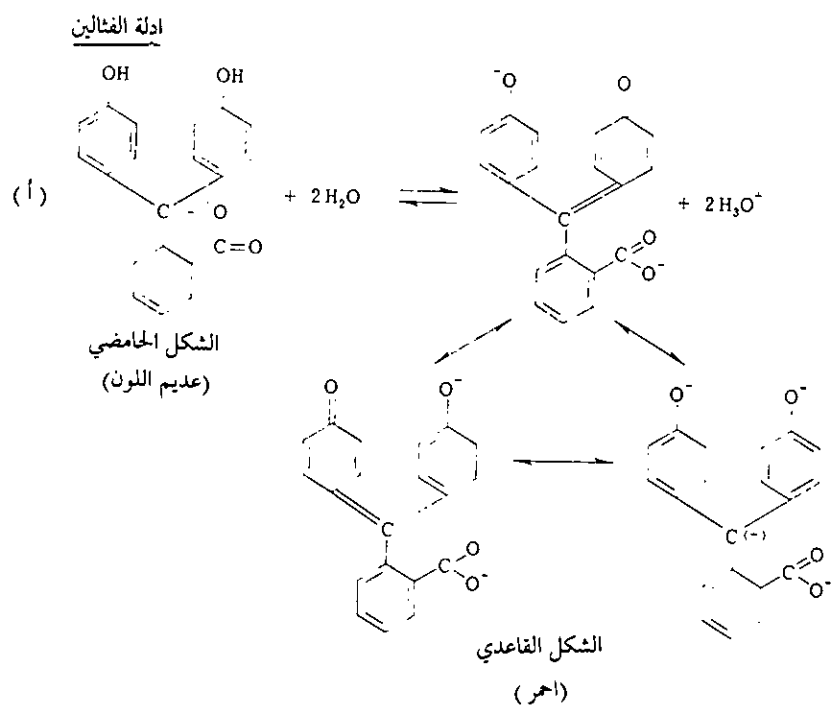
يمكن تحسين تغير اللون باضافة مركب ملون ثاني الى محلول الدليل . وعادة لا يحدث تغير في لون هذه المادة ، ولكن تحتفظ بلونها . ويستفاد من ميزة الالوان المكملية بمحلول الادلة المختلطة . فمثلا ، الميثيل الارجواني Methyl Purple ، هو دليل مختلط ، مكون من الميثيل الاحمر (احمر - اصفر ، ٤٢ - ٦٢) وصبغة زرقاء . وعند خلطهما يتغير اللون من اصفر الى اخضر عند pH أعلى من ٥٤ . كما يوجد ايضا لون رمادي متوسط في مجال pH الضيق جدا (٤٨ - ٥٤) . ويؤدي خلط الادلة الى رؤية التغير في اللون بسهولة اكثر كما يختصر مدى تغير اللون . ويستعمل هذا الدليل المختلط عموما في معايرة عينات رماد الصودا (Soda ash (Na₂CO₃) بحامض الهيدروكلوريك .

كذلك ، فان خاصية التفلور او الفلورية Fluorescence (انبعاث الطاقة الضوئية بعد التنشيط او الاثارة بواسطة منطقة معينة من الاشعاع الكهرومغناطيسي) ، هذه الخاصية حساسة لقيمة pH . وبذلك ، عندما يتغير pH للمحلول فقد يظهر التفلور ، او يكبت ، عند قيمة pH معينة . ويستعمل هذا النوع من الادلة فقط في تطبيقات خاصة او غير عادية . وحيث ان نقطة نهاية التفاعل تتضمن انبعاث او كبت الضوء المنبعث ، فليس من الضروري أن يكون المحلول شفافا . لذلك ، فان احد تطبيقات الادلة الفلورية للاحماض والقواعد ، هي باستعمالها في محاليل ملونة بشكل قوى . وبالرغم من التغير في الفلورية ، فانه يمكن ان يستعمل للتعرف على نقطة التكافؤ . وكذلك له استخدامات اكبر في تطبيقات اخرى (انظر الفصل ٢١) .

الجدول ٨-٨ : دلائل لونية مفيدة لتفاعلات الأحماض والقواعد^١

الاسم الكيميائي	الاسم الشائع	مدى pH	(nm) max	تغير اللون	التحضير
2,4,6-Trinitrophenol	حامض البكريك	١٣ - ٠.٦	٤٣٠ ، ٥٤٤	عديم - اصفر	٤.٠ ر. في الماء
Thymolsulphonphthalein	ثيمول أزرق	٧.٨ - ١.٢		احمر - اصفر	٤.٠ ر. كحول
2,4-Dinitrophenol	ثيمول أزرق ثنائي نيتروثيمول	٤.٠ - ٧.٤		عديم - اصفر	٤.٠ ر. في الماء
Tetrabromophenolsulphonphthalein	بروموفينول الأزرق	٤.٠ - ٣.٠	٥٩٢ ، ٤٣٦	اصفر - أزرق	٤.٠ ر. في الماء
Dimethylaminoazobenzene -p- sulfonate	ميثيل برتقالي	٤.٠ - ٣.١	٤٦٤ ، ٥٢٢	أحمر - برتقالي	٠.١ ر. في الماء
Tetrabromo -m- cresolsulphonphthalein	بروموكريزول أخضر	٣.٨ - ٥.٤	٦١٧ ، ٤٤٤	اصفر - أزرق	٠.١ ر. في الماء
Dimethylaminoazobenzene -o- carboxylic acid	الميثيل الأحمر	٤.٢ - ٦.٣	٤٢٧ ، ٥٣٠	احمر - اصفر	٠.١ ر. في الماء
Dibromo -o- cresolsulphonphthalein	بروموكريزول الأرجواني	٥.٢ - ٦.٨	٥٩١ ، ٤٣٣	اصفر - أرجواني	٠.٤ ر. في الماء
Dibromothymolsulphonphthalein	بروموثيمول الأزرق	٦.٢ - ٧.٦	٦١٧ ، ٤٣٣	اصفر - أزرق	٠.٥ ر. في الماء
Phenolsulphonphthalein	فينول احمر	٦.٨ - ٨.٤	٥٥٨ ، ٤٣٣	اصفر - احمر	٠.٥ ر. في الماء
o-Cresolsulphonphthalein	كريزول احمر	٧.٢ - ٨.٨	٥٧٢ ، ٤٣٤	اصفر - احمر	٠.٥ ر. في الماء
Thymolsulphonphthalein	ثيمول أزرق	٨.٠ - ٩.٦	٥٩٦ ، ٤٣٠	اصفر - أزرق	٠.٤ ر. في ماء
Di-p- dioxydiphenylphthalide	فيثولفتالين	٨.٣ - ١٠.٠	٥٥٣	عديم - أرجواني	٠.٥ ر. في كحول
Dithymolphthalide	ثيمولفتالين	٩.٣ - ١٠.٥	٥٩٨	عديم - أزرق	٠.٤ ر. في كحول
m-Nitrobenzeneazosalicylic acid	اليزارين اصفر	١٠.٠ - ١٢.٠		عديم - اصفر	٠.١ ر. كحول
2,4,6- Trinitrophenolmethylnitramine	نيترازين	١٠.٨ - ١٣.٠		عديم - برتقالي	٠.١ ر. في ماء

^١ عن "Handbook of Analytical Chemistry" (L. Meites, ed.), 1st ed. McGraw-Hill, New York, 1963



الشكل ٨-٨ : انواع ادلة تفاعلات الأحماض والقواعد ومثال لكل منها (أ) الفينولفثالين ، (ب) الميثيل البرتقالي .

عند تقديم منحنيات المعايرة في هذا الجزء تم توضيح عدة نقاط . فالتقريبات الاولى اجريت لتبسيط الحسابات . وعموماً ، فإن القيم المحسوبة تكون في حدود ٥٪ من القيمة الحقيقية . اما كون هذه التقريبات معقولة ام لا ، فيعتمد على قيم ثوابت الاتزان المتضمنة ، وتركيزات المواد .

تسمح هذه التقريبات بحساب سريع لمنحنى المعايرة ، الذي بدوره يقترح امكانية المعايرة تجاه التحليل . فمن المنحنى ، يتم تثبيت pH لنقطة التكافؤ ، التي يجب التعرف عليها بطريقة ما . هذا بالإضافة الى ان منحنى المعايرة يوضح ظروف التميؤ ، والمحللول المنظم ، وكيف تؤثر هذه الظروف على pH . كذلك ، من الممكن تقدير ثوابت الاتزان من منحنيات المعايرة .

تطبيقات

Applications

يحتوي العديد من العينات الصناعية والبيولوجية والصيدلانية والمواد الطبيعية على احماض او قواعد . فاذا كانت الاحماض او القواعد في العينة قد استخلصت بالذوبان في الماء ، او اذا كانت العينة نفسها تذوب في الماء ، فانه يمكن تقدير محتوى الحامض او القاعدة بالمعايرة مع معاير قياسي . والمتطلبات الاخرى لتحليل ناجح ، هي أن قوة الاحماض او القواعد يجب ان تكون اكبر من $K_1 = 10^{-4}$ أو $K_2 = 10^{-8}$ على التوالي ، وان تركيزاتها في مدى ٠.٠١ - ٠.٠٠١ ص . ويمكن التعرف على نقطة التكافؤ بدليل لوني ، او بأحد الوسائل الآلية العديدة المختلفة . وكثيرا ما يكون التحليل الكمي ممكنا في مجال 10^{-3} - 10^{-4} ج ، بالجمع بين طرق مخبرية خاصة وطرق للتعرف على نقطة نهاية التفاعل . والامثلة النموذجية لطرق تعيين الاحماض والقواعد هي في التنظيف الصناعي ، وازالة الطلاء ، وازالة الصدأ ومحاليل الغطس ، ولتقدير محتوى Na_2CO_3 في صودا الغسيل ، ومحتوى الكربونات في المعادن والخدمات ، وثنائي اكسيد الكربون في الجو ، و HCO_3^- في اقراص ضد الحموضة مثل اقراص الكاسيلترز Alka Seltzer ، وحامض الاسيتيك في الخل ، والصودا الكاوية (محاليل $NaOH-Na_2CO_3$) ، ومحاليل $NaHCO_3-Na_2CO_3$ و H_3PO_4 في حامض الاورثوفوسفوريك التجاري ، وحامض البوريك والبوراكس ، وتحليل النيتروجين . وعلى اساس منحنيات المعايرة التي قدمت سابقا فان العديد من هذه التحاليل واضح . ولهذا السبب ستناقش ثلاثة انواع معينة بالتفصيل .

تعيين الكربونات والفوسفات والبورات .

تعتبر معايرات رماد الصودا (Na_2CO_3) وبيكربونات الصوديوم ($NaHCO_3$) ، ومحاليل $Na_2CO_3-NaHCO_3$ و $NaOH$ بواسطة حامض قياسي معايرات صناعية هامة . ولا يوجد خليط من $NaOH-NaHCO_3$ لان HCO_3^- حامضية بدرجة كافية للتفاعل مع $NaOH$.

والطرق المتبعة تستعمل دليل لون ، أو تسجيل منحنى معايرة pH ، مثل المنحنيات المبينة بالاشكال (٨ - ٥) و (٨ - ٦ ب) للتعرف على نقطة نهاية التفاعل . وفي حالة المكونات المنفردة ، يتم التعرف على نقطة نهاية تفاعل واحدة ، بينما في حالة المخاليط يجب التعرف على نقطتي نهاية تفاعل . وبالنظر الى الكميات المتكافئة في المعايرة ، وحجم المعاير اللازم للوصول الى نقطة نهاية التفاعل ، يمكن حساب النسبة المئوية للتركيب . وتوضح هذه الحسابات بالمثال (٨ - ٢٣) وبالجزء الخاص بالحساب في نهاية هذا الفصل .

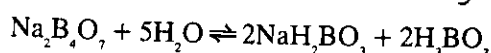
إذا سجلت منحنيات المعايرة تثبت نقط نهاية التفاعل من المنحنى . والامثلة المستعملة هي الفينولفتالين ، للتعرف على نقطة النهاية الاولى والميثيل البرتقالي او الميثيل الاحمر للتعرف على نقطة النهاية الثانية (انظر المناقشة في صفحة (١٩٢) . (كما يمكن استعمال ادلة مختلطة) . وتعمل هذه الطريقة الاساسية لمعايرة كل من مخاليط $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$ و NaOH . وتحسن صحة قياس تحليل الخليط الثاني بمعايرة الخليط حتى نقطة النهاية باستخدام الميثيل البرتقالي (كل $\text{NaOH} - \text{Na}_2\text{CO}_3$) ثم تؤخذ عينة اخرى ويضاف اليها BaCl_2 الذي يرسب كمي CO_3^{2-} ، ثم يعاير NaOH ، بدون ترشيح ، حتى نقطة نهاية الفينولفتالين . وتعين CO_3^{2-} وبالطرح .

ويمكن استخدام طريقة تستعمل BaCl_2 لمخاليط $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$. الا ان هذه الطريقة تستعمل فقط عندما تحتوي العينة على كميات كبيرة من CO_3^{2-} وكميات صغيرة من HCO_3^- .

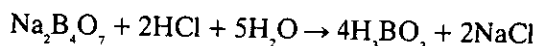
حامض الفوسفوريك واملاحه هي ليس فقط من المركبات الصناعية الهامة . ولكنها كذلك تستخدم بشكل روتيني في تحضير محاليل منظّمة في المختبر . وطرق التعادل لتعيينها هي طرق مباشرة فطرق معايرة H_3PO_4 او Na_2HPO_4 مشابهة لمعايرة الاحماض الضعيفة الاخرى ، بينما طرق معايرة الاملاح Na_3PO_4 او Na_2HPO_4 مشابهة لمعايرة املاح الكربونات . (لا يستعمل BaCl_2) . وتعين تكافؤ المواد باختيار نقطة نهاية التفاعل (انظر الشكل ٨ - ٤) . هذا بالاضافة الى ان مخاليط H_3PO_4 واملاحه الحامضية ومخاليط هيدروكسيد الصوديوم NaOH والاملاح القاعدية لحامض H_3PO_4 يمكن معايرتها تفاضليا (انظر الشكل ٨ - ٦) .

حامض البوريك ($K_1 = 5.8 \times 10^{-10}$) حامض ضعيف جدا ، لا يمكن معايرته كمي بقاعدة قياسية ، باستعمال النظم المعتادة ، للتعرف على نقطة نهاية التفاعل . الا انه يمكن تحويله إلى مركب معقد حامضي ، بدرجة كافية لمعايرته ، باضافة مركبات عضوية ، تحتوي على مجموعات هيدروكسيل OH^- ، مثل الجليسيرول ، او المانتول ، او الدكستروز . ويستعمل الفينولفتالين عادة كدليل .

ويعرف البوراكس ايضا باسم رباعي بورات الصوديوم $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ Sodium tetraborate وفي محلوله يمكن اعتباره كحامض بوريك ٥٠٪ متعادل او :

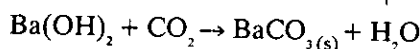


وتكون NaH_2BO_3 قاعدية بدرجة كافية لمعايرتها بحامض قياسي ، وناتج التعادل هو حامض البوريك . ويتبين قياس الكميات المتكافئة من التفاعل :



ويستعمل عادة الميثيل الاحمر او الميثيل البرتقالي (او دليل مختلط) للتعرف على نقطة نهاية التفاعل . تعيين ثاني اكسيد الكربون في الجو .

لتعيين CO_2 في الجو يمرر حجم معلوم من الهواء خلال محلول قياسي بزيادة من Ba(OH)_2 .



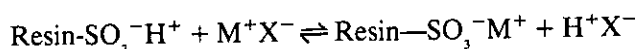
(تجرى عملية تقييس بالمعايرة بواسطة HCl قياسي باستعمال دليل الفينولفتالين) . وحيث أنه يتكون BaCO_3 غير ذائبة ،

تعاير الزيادة من $Ba(OH)_2$ بواسطة محلول HCl قياسي باستخدام الفينولفثالين . لذلك ، توجد كمية CO_2 في العينة بالطرح . ولما كانت العينة غازا لذا يجب ان يؤخذ كل الحذر للتأكد من الاتصال الكامل للغاز بمحلول $Ba(OH)_2$ ، كما تتطلب طريقة التعامل مع العينة قياس درجة حرارة العينة وضغطها .

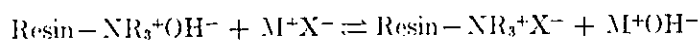
ويمكن تعيين عدة عناصر اخرى باستخدام طرق التعادل . وبعض هذه الطرق مفيد في تحليل الهواء الجوى ، بينما تستعمل الطرق الاخرى في التعيينات الميكروية . ويدون الجدول (٨ - ٩) العديد من هذه الطرق . ويجب ملاحظة انه اذا كانت الطريقة تستعمل لتحليل العناصر ، فانه يجب ان يحول العنصر الى نوع حامضي او قاعدي ، فمثلا ، الكبريت S في العينة ، يجب تحويله الى SO_3 او SO_2 قبل استخدام طريقة التعادل .

تعيين محتوى الملح .

يمكن ان يعاير تركيز الملح في محلول كحامض بعد امراره خلال عمود لراتينج مبدل كاتيوني . فائناء مرور محلول الملح على الراتنج ، يتبدل ايون المعدن بأيون هيدرونيوم بكميات متكافئة :



او بطريقة اخرى ، يمكن امرار محلول الملح على عمود من راتينج مبدل انيوني ، وتحويله الى قاعدة ، تعاير بواسطة حامض قوي .



وتستعمل هذه الطريقة غالبا ، وخصوصا في الصناعة الصيدلانية لتعيين الملح الكلي ، املاح رباعي الكيل الامونيوم Tetraalkylammonium salts والعديد من الاملاح العضوية الاخرى مثل هيدروكلوريدات الامين Amine hydrochlorides والكبريتات ، وفوق الكلورات Perchlorates

الجدول ٨ - ٩ : غازات حامضية وقاعدية يمكن تعيينها بطرق التعادل

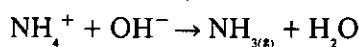
طريقة المعايرة	طريقة الايقاع	غاز
تعاير الزيادة من $Ba(OH)_2$	$CO_{2(g)} + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_{3(s)} + H_2O$	CO_2
تعاير الزيادة من HCl	$NH_{3(g)} + HCl \rightarrow NH_4Cl$	NH_3
يعاير H_2SO_4 مباشرة	$SO_{2(g)} + H_2O \rightarrow H_2SO_{4(aq)}$	SO_2
يعاير HCl مباشرة	$HCl_{(g)} + H_2O \rightarrow HCl_{(aq)}$	HCl
يعاير H_2SiF_6	$SiF_{4(g)} + H_2O \rightarrow H_2SiF_6$	SiF_4^1

¹ يتكون SiF_4 بتفاعل SiO_2 مع HF ، ويمكن ان يستعمل لتعيين F و Si .

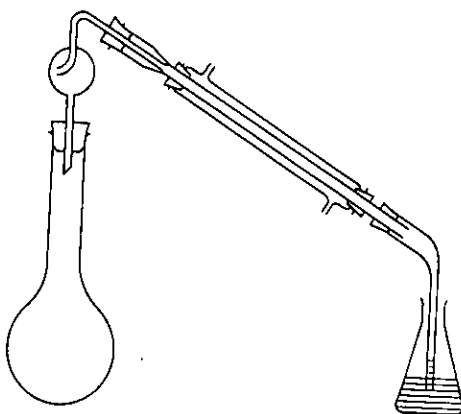
تعيين النيتروجين .

يمكن تعيين املاح الأمونيوم ، واملاح النترات والنيتروجين غير العضوي والعضوي بمعايرة حامض وقاعدة . ويتطلب تعيين كل من هذه المواد تحويل العينة الى امونيا (نشادر) تتم معايرتها .

وتعتبر املاح الامونيوم هي الاسهل تعاملًا . ففي الطريقة المباشرة ، يعامل محلول ملح الأمونيوم بمحلول هيدروكسيد صوديوم ، وتقطر الامونيا الناتجة في محلول قياسي لحامض HCl . ويبين الشكل (٨ - ٩) جهاز التقطير المستعمل لتقطير وجمع NH₃ . ثم يعاير الحامض المتبقي بمحلول NaOH قياسي (باستخدام كاشف الميثيل الاحمر او الميثيل البرتقالي) .

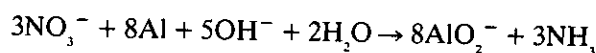


اما الطريقة غير المباشرة ، فتطلب غليان ملح الامونيوم (عدا الكربونات والبيكربونات) مع محلول قياسي لهيدروكسيد الصوديوم ، الى ان يتوقف غز النشادر عن التصاعد . ثم تُعاير NaOH المتبقية بمحلول HCl قياسي (باستخدام الميثيل البرتقالي او الميثيل الاحمر) .



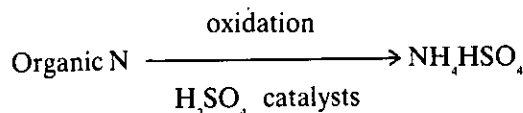
الشكل ٨-٩ : جهاز لتقطير الأمونيا .

اما املاح النترات فتُختزل الى نشادر ، بواسطة Zn, Al ، وسبيكة دافردا Devarda's Alloy (٥٠ Cu ٤٥ Al) في محلول قلوي قوي .



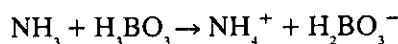
وتقطر النشادر الناتجة من التفاعل في حامض كما وصف سابقا . كذلك يمكن تعيين املاح النيتريت بواسطة هذه الطريقة .

وتستخدم طريقة كيلدال Kjeldahl ، لتعيين النيتروجين في عينات عضوية وغير عضوية ، وبشكل واسع ، في المختبرات الصناعية ، والطبية ، ومختبرات الابحاث . ومن التحاليل النموذجية تعيين النيتروجين في الدم ، وفي المواد البيولوجية الاخرى ، وفي الحبوب ، والسماذ . وفي هذه الطريقة يحول النيتروجين في العينة الى امونيا ، بالغليان في حامض كبريتيك مركز .



يلي ذلك ، ان يعادل الحامض بعناية بواسطة محلول قلوي قوي وتقطر النشادر كما ذكر من قبل . وعملية الغليان بطيئة جدا وقد اقترحت عدة تطويرات مختلفة للاسراع فيها ، مثل اضافة كبريتات البوتاسيوم التي ترفع درجة الغليان . ويمكن استعمال حوافر مثل Hg او HgO او CuSO₄ ، او Se ، او مغاليط Se-FeSO₄ . ولا يتطلب تعيين النيتروجين في البروتينات ، والامينات ، والاميدات حوافر خاصة . ولكن تعيين مركبات النيترو ، والازو ، والهيدرازو ، والسيانو يتطلب عادة تطوير الطريقة .

والتطوير المفيد لطريقة التقطير هو ان تقطر النشادر في محلول مشبع تقريبا لحامض البوريك بدلا من التقطير في HCl .



يعاير H_2BO_3^- المتكون بمحلول HCl لينتج H_3BO_3 . وعند نقطة التكافؤ لهذه المعايرة سيحتوي المحلول H_3BO_3 و NH_4Cl . فمن الضروري استعمال دليل يتغير لونه في مجال pH (٥ - ٦) . ويعتبر البروموكريزول الاخضر او الدليل المختلط بروموكريزول اخضر - ميثيل احمر ادلة مرضية . والميزة الرئيسية هي ان المطلوب محلول قياسي واحد (HCl) . والتركيز الدقيق لحامض البوريك ليس مطلوبا ، الا ان المعايرة الضابطة للدليل تعتبر ضرورية .

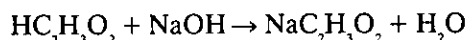
Calculations

الحسابات

سبق وصف العلاقات الكمية الاساسية اللازمة للحسابات في الكيمياء التحليلية في الفصل الثالث . وتطبق هذه المبادئ على تحاليل التعادل الحجمية في الامثلة الخمسة التالية .

المثال (٨ - ٩) .

الخل هو محلول مائي لحامض الاسيتيك الذي ينتج بالتخمير . اخذت ٢٥٠٠ مل من عينة من الخل ، وخففت ، وعويرت بواسطة ٣١٧٥ مل من ٢٥٥٠ ص NaOH حتى نقطة نهاية الفينولفثالين . احسب عدد جرامات حامض الاسيتيك في ١٠٠ مل من الخل .



$$\text{مل NaOH} \times \text{ص NaOH} = \text{مل HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \times \text{ص HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$$

$$3175 \text{ مل} \times 0.2550 \text{ ص} = 2500 \text{ مل} \times \text{ص HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$$

$$0.3239 \text{ مل / مل} = \text{ص HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$$

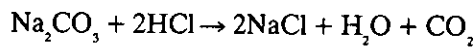
$$0.3239 \text{ مل / مل} \times 0.6005 \text{ جم / مل} = 0.1949 \text{ جم / مل}$$

$$0.1949 \text{ جم / مل} \times 100 = 19.49 \text{ جم HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 / 100 \text{ مل}$$

المثال (٨ - ٢٠) .

عينة من رماد الصودا (Na_2CO_3) تزن ١١٩٦ ر. جم تمت معايرتها حتى نقطة نهاية الميثيل البرتقالي باستخدام HCl ٤٢٤٥ مل من HCl . وعند تقييس المعاير بمعايرة Na_2CO_3 نقية (١٤٢٥ ر. جم) ، تفاعل مع (٢٤٣٠ مل) HCl لنفس نقطة نهاية التفاعل ، احسب نسبة CO_2 في العينة .

حيث ان نقطة النهاية بالميثيل البرتقالي قد استعملت ، فإن التفاعل هو :



وبالنسبة المولية للتفاعل هي ١/٢ .

وزن كربونات الصوديوم ، حجم = مل HCl × ص HCl × النسبة المولية للتفاعل × Na_2CO_3

$$1425 \text{ حجم} = 2430 \text{ مل} \times \text{ص HCl} \times \left(\frac{\text{مل مول}}{\text{مل}} \right) \times \frac{1}{2} \times 1060 \text{ حجم / مل مول}$$

$$\text{ص HCl} = 1107 \text{ ص}$$

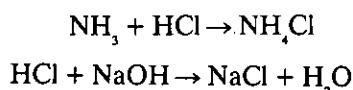
$$\frac{\text{مل} \times \text{ص HCl} \times \text{النسبة المولية للتفاعل} \times \text{CO}_2 \times 100}{\text{وزن العينة}} = \text{CO}_2 \%$$

$$\frac{4245 \text{ مل} \times 1107 \text{ ص} \times \frac{1}{2} \times 4401 \text{ حجم / مل مول} \times 100}{1196 \text{ حجم}} = \text{CO}_2 \%$$

$$= 86.46 \%$$

المثال (٨ - ٢١) .

عينة من الحليب تزن ٠٤٧٥٠ رجم تم غليانها مع H_2SO_4 وحافز محوّلًا البروتين الى املاح امونيوم . اضيفت زيادة من NaOH بعناية وقُطِرَ النشادر في ٢٥٠٠ مل من HCl . وقد تطلب الحامض المتبقي ١٣ر١٢ مل من ٠٠٧٨٩١ ر ص NaOH للمعايرة فاذا احتاجت ٢٥٠٠ مل من نفس محلول HCl الى ١٥ر٨٣ مل من NaOH لمعايرتها تماما ، احسب N% في العينة .



وبالنسبة المولية لكل من التفاعلين هي ١ : ١ . لذلك ،

$$\begin{aligned} \text{النسبة المولية للتفاعل} \times \text{ص}_{HCl} \times \text{مل}_{HCl} &= \text{ص}_{NaOH} \times \text{مل}_{NaOH} \\ ١/١ \times \text{ص}_{HCl} \times ٢٥٠٠ &= ٠٠٧٨٩١ \times ١٥ر٨٣ \\ \text{ص}_{HCl} &= ٠٠٤٩٩٨ \end{aligned}$$

$$\frac{(\text{مل} \times \text{ص} - \text{مل} \times \text{ص}) \times \text{النسبة المولية للتفاعل}}{\text{وزن العينة}} = N\%$$

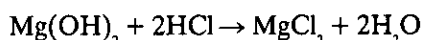
$$\frac{(٠٠٧٨٩١ \times ١٣ر١٢ - ٠٠٤٩٩٨ \times ٢٥٠٠) \times ١/١ \times ١٤ر٠١}{٤٧٥٠} = N\%$$

$$٠٠٦٣١٨ =$$

المثال (٨ - ٢٢) .

عينة من حليب المغنيسيا (معلق من $Mg(OH)_2$) تزن ٠٩٣٢٢ رجم احتاجت الى ٣٦ر٨٥ مل من ٠١٥١١ ر ص HCl لتعادلها تماما . احسب النسبة المئوية لأوكسيد الماغنسيوم MgO في العينة .

التفاعل هو



والنسبة المولية للتفاعل ٢ : ١

$$\frac{\text{مل} \times \text{ص} \times \text{النسبة المولية للتفاعل}}{\text{HCl} \quad \text{HCl}} = 100 \times \text{MgO} \times$$

وزن العينة

$$= \text{MgO} \%$$

$$\frac{36.85 \text{ مل} \times 0.1511 \text{ مل/مول} \times \frac{1}{2} \times 40.31 \text{ جم/مول} \times 100}{93.22 \text{ جم}} = \text{MgO} \%$$

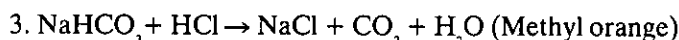
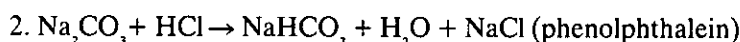
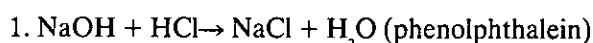
$$= 12.03 \%$$

$$= 12.03 \%$$

المثال (٨ - ٢٣) .

اذيب ٢٧٤٤ رجم من خليط يحتوي على NaOH و Na₂CO₃ ، ومادة خاملة وعوير بواسطة ١٠٤٢ ر ص HCl .
فاذا احتاجت الى ٣٤١١ مل من الحامض للوصول الى نقطة نهاية التفاعل باستخدام دليل الفينولفتالين و ٧١٢ مل
اضافية للوصول الى نقطة النهاية باستخدام دليل الميثيل البرتقالي ، احسب النسبة المئوية لكل من NaOH و Na₂CO₃ في
العينة .

التفاعلات هي :



يدل الحجم من نقطة النهاية باستخدام الفينولفتالين الى نقطة النهاية باستخدام الميثيل البرتقالي على كمية NaHCO₃ ،
وهذه الكمية على اساس النسبة المولية تساوى كمية Na₂CO₃ الموجودة اصلا . وتجدر الاشارة الى ان Na₂CO₃ قد حولت
الى ما يكافئها من NaHCO₃ انظر التفاعل الثاني . فان التفاعل بنسبة ١ : ١ وتكون

$$\frac{\text{مل} \times \text{ص} \times \text{النسبة المولية للتفاعل}}{\text{HCl} \quad \text{HCl}} = 100 \times \text{Na}_2\text{CO}_3 \times$$

وزن العينة

$$= \text{Na}_2\text{CO}_3 \%$$

$$\frac{7.12 \text{ مل} \times 0.1042 \text{ مل/مول} \times \frac{1}{1} \times 106.0 \text{ جم/مول} \times 100}{27.44 \text{ جم}} = \text{Na}_2\text{CO}_3 \%$$

$$= 28.66 \%$$

$$= 28.66 \%$$

ولان ٧١٢ مل من الحامض قد استلزم للتفاعل ٣ فان ٧١٢ مل يجب ايضا ان تلزم للتفاعل ٢ لذلك ، كمية
الحامض اللازم ليعادل NaOH تُعطى بالعلاقة :

- ١ - ميز بين احمض وقواعد Arrhenius وبرونستد - لوري Bronsted - Lowry
- ٢ - اذكر الاحماض القوية للقواعد : HCO_3^- ، F^- ، $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ ، H_2O ، $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ، وجليسين $(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H})$ ، $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
- ٣ - اذكر القواعد القوية للاحمض : H_2O ، HNO_2 ، H_3PO_4 ، H_2PO_4^- ، $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ، H_2CO_3 ، HCO_3^- .
- ٤ - رتب القواعد في السؤال ٢ ترتيبا تصاعديا بالنسبة للقوة القاعدية .
- ٥ - رتب الاحماض في السؤال ٣ ترتيبا تصاعديا بالنسبة للقوة الحامضية .
- ٦ - دون العديد من الاحماض القوية والقواعد القوية .
- ٧ - دون العديد من المواد الامفوتيرية .
- ٨ - ماهي خاصية التسوية Leveling property
- ٩ - بين ان $\text{pH} + \text{pOH} = 14$
- ١٠ - ماذا تعني قيمة pH سالبة ؟
- ١١ - لماذا يكون عمليا اكثر ان يرسم pH بدلا من H_3O^+ ضد الحجم للمعايير ؟
- ١٢ - ما المقصود بالتفاعلات التي يصحبها تبرتن ذاتي Autoprotolysis ؟
- ١٣ - اكتب المعادلات التي تبين تأين المواد التالية في الماء : H_2SO_3 ، HNO_3 ، CO_2 ، $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ، $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ، $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ، $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ، PO_4^{3-} ، NH_4^+ ، and CH_3NH_3^+ .
- ١٤ - ما الفرق بين محلول حامض مركز ومحلول حامض قوي ؟
- ١٥ - ما هو التميؤ ؟
- ١٦ - بين ما اذا كانت محاليل المواد التالية حامضية ، او قاعدية ، او متعادلة : NaCl ، Na_2SO_4 ، NaCN ، NH_4NO_3 ، Na_2CO_3 ، NH_4ClO_4 ، $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na}$ ، NaHC_2O_4 .
- ١٧ - ما الفرق بين المنظم وسعة المنظم ؟
- ١٨ - اذكر المكونات اللازمة لتحضير محلول منظم له pH حوالي ٦ ؟
- ١٩ - ما هو الاستعمال الخاص لمعادلة هندرسون - هارسلبالك ؟
- ٢٠ - بين ان المعادلة (٨-٢٧) مساوية للمعادلة $\text{pH} = \frac{1}{4} \text{p}K_w + \frac{1}{4} \text{p}K_a + \frac{1}{4} \text{p}C$ لو C
- ٢١ - بين ان المعادلة (٨-٣٠) مساوية للمعادلة $\text{pH} = \frac{1}{4} \text{p}K_w - \frac{1}{4} \text{p}K_b - \frac{1}{4} \text{p}C$ لو C
- ٢٢ - لماذا يستعمل حامض قوي او قاعدة قوية عادة كمحلول معايرة ؟
- ٢٣ - لماذا لا يستعمل حامض النيتريك عادة كحامض قوي معاير ؟
- ٢٤ - اشرح لماذا تكون مادة Na_3PO_4 مفيدة لتحضير المحاليل المنظمة .
- ٢٥ - تنبأ بما اذا كان تركيز ايون الهيدروجين وقيمة pH تزداد ، او تنقص أو تبقى ثابتة فيما يلي :
 - أ - عند اضافة ٥٠ مل من الماء الى ٥٠ مل من ٠.١ ص NH_3 .
 - ب - عند اضافة ٥٠ مل من الماء الى ٥٠ مل من ٠.١ ص $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$.
 - ج - عند اضافة ٥٠ مل من ٠.١ ص NaCl الى ٥٠ مل من ٠.١ ص $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$.
 - د - عند اضافة ١ جم من NaCl الى ٥٠ مل من ٠.١ ص $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$.
 - هـ - عند اضافة ١ جم من NaHCO_3 الى ٥٠ مل من ٠.١ ص Na_2CO_3 .
 - و - عند اضافة ١٠ مل من ٠.١ ص HCl الى ٥٠ مل من ٠.١ ص HClO_4 .
 - ز - عند امرار فقائيع من CO_2 خلال ١٠٠ مل من ٠.١ ص NaOH .
 - ح - عند اضافة ١ جم من NaF الى ٢٥ مل من ٠.١ ص HF .
 - ط - عند اضافة ١ جم من NaOH الى ٢٥ مل من ٠.١ ص NaHCO_3 .

- ي - عند اضافة ١ جم من NH_4Cl الى ٢٥ مل من ٢٠ ص NH_3 .
 ك - عند امرار غاز HCl خلال ٥٠ مل من محلول ١٠ ص Na_2HPO_4 .
 ل - عند امرار غاز HCl خلال ٥٠ مل من محلول ١٠ ص NaH_2PO_4 .
 م - عند امرار غاز HCl خلال ٥٠ مل من محلول ١٠ ص H_3PO_4 .
 ٢٦- ما الذي تتوقع ان تلاحظه ؟ انكسار واحد في منحني pH ، أو انكساران ... الخ ؟ وذلك في المعايرات التالية : كذلك ، سجل ترتيب المعايرة للمخاليط .

- أ - $\text{HCl} - \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ و - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
 ب - $\text{HCl} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ز - $\text{CH}_3\text{NH}_2 - \text{NH}_3$
 ج - $\text{HF} - \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ح - $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
 د - $\text{NaOH} - \text{Na}_3\text{PO}_4$ ط - $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 - \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
 هـ - $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_3\text{PO}_4$ ي - Pyridine hydrochloride - aniline hydrochloride

- ٢٧- اشرح كيفية عمل الدليل في تفاعل حامض مع قاعدة .
 ٢٨- لماذا يجب ابقاء تركيز الدليل منخفضا ؟
 ٢٩- ما التأثيرات التي تلاحظ في المعايرات اذا استعمل ماء مقطر يحتوي على CO_2 مذاب لتحضير المعاير HCl أو المعاير NaOH ؟
 ٣٠- اشرح لماذا يعتبر الفينولفثالين كاشفا جيدا لمعايرة HCl بمحلول NaOH وليس لمعايرة NaOH بمحلول HCl .
 ٣١- لماذا لا يعتبر عمليا ان يعاير احمض او قواعد ضعيفة جدا باستعمال ادلة لون لتعيين نقطة التكافؤ .

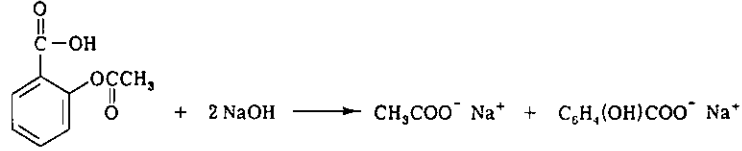
مسائل

- ١ - احسب pH للمحاليل التالية :
 أ - ١٠ × ١٠ ص HCl
 ب - ١٠ × ٦١ ص NaOH
 ج* - ١٠ × ١٠ ص H_2SO_4
 د - ١٠ × ٢٠ ص NaCl
 هـ - ٢٠ ص HCl
 و - ١٠ × ١٠ ص HCl
 ٢ - احسب pH للمحاليل التالية :
 أ* - ١٠ ص $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$
 ب* - ٢٠ ص HF
 ج - ٠,٦٥ Pyridine
 د - ١٠ ص حامض لاكتيك Lactic
 هـ - ١٠ ص $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$
 و - ١٠ ص $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$
 ٣ - احسب pH للمحاليل التالية :
 أ - ٤٠ مل من ١٠ × ٤٦ ص HCl
 ب* - خليط من ١٠ مل ٠,٥ ص HNO_3 ، و ١٠ مل من الماء ، و ٤٥ مل من ٠,٥ ص HCl .
 ج - خليط من ٢٥ مل من الماء ، و ٦٠ مل من ١٠ ص $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ و ٢٥ مل من ١٠ ص NaCl .
 د* - خليط من ٤٠ مل ٠,٥ ص بيريدين و ٢٠ مل ماء .
 ٤ - احسب قيمة pH للمحاليل التالية :
 أ* - ١٠ ص من ١٠ ص $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ في ١٠٠ مل .
 ب* - ٠,٥ ص NH_4Cl .
 ج - ١٠ ص هيدروكلوريد ايثانول امين Ethanolamine hydrochloride
 هـ - ٢٠ ص فورمات صوديوم .
 و - ٧٥ ص $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$.
 ز - ٩٦١ ص جم NH_4Cl في ٢٥٠ مل .

* اجابات الأسئلة المميزة بهذه العلامة مدونة في نهاية الكتاب

- ٥* - محلول فينول ٠.١٠٠ ص يكون ٠.٥٪ متأينا عند ٢٥°م . ما هي قيمة pK_a للحامض ؟
- ٦ - ما تركيز حامض النيكوتينيك Nicotinic الذي قيمة pH له تساوي ٤؟
- ٧* - عينة نقية لحامض ضعيف مجهول احادي البروتون وزن ٨١٥٠ جم اذيت في الماء وعيرت بمحلول ٠.١١٠ ص NaOH . تم الوصول الى نقطة التكافؤ عند ٢٤٦٠ مل و $pH = ٨.٠$ عندما اضيف ١١٠٠ مل من القاعدة . احسب pK_a للحامض الضعيف .
- ٨* - احسب pH لمحلول ناتج عن اذابة ١٠٠ جم من $NaC_2H_3O_2$ و ١٠٠ جم من $HC_2H_3O_2$ في ١٠٠ مل من المحلول .
- ٩ - احسب pH المحلول محضر باذابة ١٥٠ مل من NH_3 و ١٠٠ مل من NH_4Cl في لتر من المحلول .
- ١٠* - ما النسبة المولية التي يجب ان يخلط بها حامض الفورميك وفورمات الصوديوم للحصول على محلول منظم قيمة $pH = ٣.٥$.
- ١١* - ما قيمة pH لمحلول محضر بخلط ٤٥٠ مل من ١٥٠ ص NH_3 و ٦٠٠ مل من ١٠٠ ص NH_4Cl .
- ١٢* - كم جراما من $NaC_2H_3O_2$ يجب اضافتها الى ٢٠٠ مل من محلول ١٠٠ ص $HC_2H_3O_2$ لتعطي محلولاً منظماً بقيمة $pH = ٤.٤$ ؟ (افترض ان التغيرات في الحجم مهملة) .
- ١٣ - احسب النسبة المولية لمادة ثلاثي (هيدروكسي ميثيل) امينوميثان THAM وملحها الهيدروكلوريد الذي يعطي محلولاً له $pH = ٦.٤٥$.
- ١٤ - احسب pH لمحلول محضر بخلط ٤٠٠ مل من ٤٠ ص حامض لاكتيك و ٢٥٠ مل من محلول ٠.١٥ ص لكتات الصوديوم .
- ١٥ - احسب pH للمحاليل التالية (افترض ان التغيرات في الحجم تجمع) :
- ١* - محلول ناتج من خلط ٢٥٠ مل ١٢٥ ص NaOH مع ٤١٥ مل من ١١٠ ص HCl .
- ب - محلول ناتج من خلط ١٤٢ مل من ١٠٠ ص H_2SO_4 ، مع ١٠٠ مل ماء ، مع ١٥٠ مل من ١١٠ ص HCl ، مع ٢٥٠ مل من ١٢٠ ص HCl مع ٢٥٠ مل من ١٢٠ ص NaOH .
- ج* - محلول ناتج من اضافة ١٢٥ جم NaOH الى ١٥٠ مل من ١٤٠ ص $HC_2H_3O_2$.
- د - محلول ناتج من خلط ١٠٠ مل من ١٣٥ ص HCl مع ٢٠٠ مل من ١١٠ ص NH_3 .
- هـ - محلول ناتج من خلط ٢٠٠ مل من ١٥٠ ص NaOH مع ٣٠٠ مل من ١٠٠ ص حامض لاكتيك .
- ١٦* - احسب قيمة pH في معايرة ٦٠٠ مل من ٥٠ ص HCl مع ٧٥٠ ص NaOH وذلك عند ؛ صفر و ١٠ و ٢٥ و ٥٠ و ٧٥ و ٩٠ و ١٠٠ و ١٢٥ و ٢٠٠٪ من التعادل .
- ١٧* - احسب قيمة pH لمعايرة ٤٠ مل من ١٥٠ ص حامض الباربيتوريك Barbituric acid ($K_a = ٩.٩ \times ١٠^{-٥}$) مع ٢٠٠ ص NaOH وذلك عند ؛ صفر ، ١٠ و ٢٥ و ٥٠ و ٧٥ و ٩٠ و ١٠٠ و ١٢٥ و ٢٠٠٪ من التعادل .
- ١٨ - حامض الإنيكوتينيك ($K_a = ١.٤ \times ١٠^{-٥}$) . احسب منحنى المعايرة لهذا الحامض اذا استعملت NaOH كمادة معايرة ؟
- ١٩ - احسب قيمة pH لمعايرة ٥٠٠ مل من ١٠٠ ص (THAM) مع ٢٠٠ ص HCl وذلك عند ؛ صفر ، ١٠ و ٢٥ و ٥٠ و ٧٥ و ٩٠ و ١٠٠ و ١٢٥ و ٢٠٠٪ من التعادل .
- ٢٠* - احسب قيمة pH لمحلول ٠.٥ ص H_3PO_4 .
- ٢١* - احسب عدد جرامات NaOH التي يلزم اضافتها الى لتر واحد من محلول ١٠٠ ص H_3PO_4 لتكون $pH = ٣.٥$.
- ٢٢ - احسب عدد جرامات H_3PO_4 و NaH_2PO_4 في لتر واحد من محلول له $pH = ٢.٤٢$.
- ٢٣ - احسب النسبة المولية لمادة NaH_2PO_4 الى Na_2HPO_4 في محلول له $pH = ٦.٥$.
- ٢٤* - ما قيمة pH لمحلول يحتوي على ٠.١ جم/لتر Na_2CO_3 و ٠.١ جم/لتر $NaHCO_3$.
- ٢٥ - ما قيمة pH لمحلول محضر بخلط ٤٠٠ مل من ١٥٠ ص Na_2CO_3 مع ٣٠ مل من ١٥٠ ص HCl او مع ٤٠٠ مل من ١٥٠ ص HCl ؟
- ٢٦ - اذا كانت pH للدم الشرياني ٧.٤١ وتغير الى ٧.٣٧ ، احسب التغير الذي يحدث في نسبة HCO_3^-/H_2CO_3 .
- ٢٧* - اذا كانت pH للدم الشرياني ٧.٤٠ وتركيز HCO_3^- ٢٤٠ ر.ج . احسب جزيئية H_2CO_3 .
- ٢٨ - في مصلى الدم يكون $P_{CO_2} = ٢٨$ مم زئبق و $[HCO_3^-] = ١٥$ ر.ج . احسب pH للمحلول .
- ٢٩* - ابتلع مريض ١٠ جم من NH_4Cl وبعد ساعة كانت pH لدمه تساوي ٧.٣٥ . احسب النسبة المولية HCO_3^-/H_2CO_3 في دمه .
- ٣٠ - محلول لكتات الصوديوم متساوي القوة عند $pH = ٧.٤٠$ يعطي عادة في الوريد لمكافحة Metabolic acidosis . كم مليترا من حامض اللاكتيك المركز (٨٥٪ بالوزن ، كثافته ١.٢٠) وكم جراما من NaOH تلزم لتحضير ٣ لتر من المحلول ؟
- ٣١* - احسب قيمة pH لمحلول $Mg(OH)_2$ مشبع على اتصال بـ $Mg(OH)_2$ صلب ؟

- ٣٢- احسب pH لمحلول $Mg(OH)_2$ مشبع يحتوي على ٠.١٠ ص $MgCl_2$.
- ٣٣* اخذت عينة ٥٠.٠٠ مل من محلول $Ca(OH)_2$ مشبع على اتصال بـ $Ca(OH)_2$ صلب واحتاجت الى ١٢.٩٣ مل من محلول ٠.٠٧٥٥ ص HCl . احسب K_{sp} لمادة $Ca(OH)_2$.
- ٣٤* عينة مقدارها ٤٢.٥٢ غم من فثالات البوتاسيوم الحامضية استلزمت ٢٤.١١ مل من $NaOH$ للتعاادل. احسب صيغة المحلول المعايير ($NaOH$).
- ٣٥- عينة من Na_2CO_3 مقدارها ١٣.١٤ غم ودرجة نقاوتها ٩٩.٥٪ احتاجت لحجم مقداره ٢٣.٢١ مل من HCl للوصول الى نقطة تعادل الميثيل البرتقالي. احسب صيغة المحلول المعايير.
- ٣٦* اذيب ١٤.١٤ غم من عينة المادة القياسية الاولى حامض السلفاميك Sulfamic acid وتمت معايرتها مع ٣١.٢٥ مل من $NaOH$. ما هي صيغة القاعدة؟
- ٣٧- عينة من حامض مجهول احادي البروتون تزن ٤١.٦٥ غم بعد اذابتها تمت معايرتها باضافة ٢٨.٢٥ مل من محلول ٠.٩٩١١ ص $NaOH$. احسب $\% H$ في العينة.
- ٣٨- محلول ٠.١٠ ص HCl له $pH = ١.٠٠$ بينما محلول ٠.١٠ ص $H_2C_2O_4$ له $pH = ٢.٨٨$. ما هو حجم ٠.١٢٢٥ ص $NaOH$ اللازم لمعايرة ٥٠.٠ مل من كل من الحامضين حتى نقطة نهاية التفاعل؟ اشرح اجابتك.
- ٣٩* عينة من حامض الاكساليك النقي ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) تزن ١٩.٥٠ غم احتاجت الى ٢٥.٤٢ مل من KOH للتعاادل التام. احسب صيغة المعايير. واذا استلزم مجهول من الاكسالات يزن ٢٩.١٥ غم ٢١.٥٠ مل، احسب النسبة المئوية $H_2C_2O_4$ في العينة.
- ٤٠* عينة تزن ٢٩.٥٠ غم وتحتوي على Na_2CO_3 و $NaHCO_3$ ومادة خاملة، عوبرت بواسطة ١١.٤١ ص HCl . فاذا احتاجت المعايرة الى ٢٢.١٥ مل للوصول الى نقطة النهاية باستخدام الفينولفثالين ٤.٦٣٤ مل للوصول الى نقطة النهاية باستخدام الميثيل البرتقالي احسب النسبة المئوية Na_2CO_3 والنسبة المئوية $NaHCO_3$ في العينة.
- ٤١- عيتان كل منها ٥٠.٠٠ مل اخذتا من محلول يحتوي على H_2SO_4 و H_3PO_4 تمت معايرتها بواسطة ٠.١٠ ص $NaOH$. احتاجت الاولى الى ٢٦.١٥ مل للوصول الى نقطة النهاية باستخدام الميثيل الاحمر، بينما احتاجت الثانية الى ٣٦.٠٣ مل للوصول الى نقطة النهاية باستخدام الفينولفثالين. احسب عدد جرامات كل حامض في ٥٠ مل من المحلول.
- ٤٢- اذيت عينة تزن ٦٩.٠٠ غم من $NaOH$ و Na_2CO_3 ومادة خاملة واحتاجت الى ٣٣.٥١ مل من HCl للوصول الى نقطة النهاية باستخدام الفينولفثالين. ثم اضيف الميثيل البرتقالي بعد ذلك فاحتاجت الى ٧.٢٥ مل اخرى من حامض HCl للوصول الى نقطة نهاية الميثيل البرتقالي. فاذا كان HCl ٢٣.٩٥ ص، احسب $\% NaOH$ و Na_2CO_3 في العينة.
- ٤٣- ملح من املاح الامونيوم وزنه ٦١.٥١ غم تم تسخينه مع محلول $NaOH$ ثم تم الايقاع بغاز NH_3 المتصاعد بواسطة ٧٥.٠٠ مل من ٣٥.١١ ص HCl . ثم احتاجت الزيادة من الحامض الى ٤.١٥ مل من ٢١.٠٠ ص $NaOH$. احسب $\% NH_4^+$ في العينة.
- ٤٤- عين النيتروجين في عينة من البروتين (٢٣.١٨ غم) بطريقة كيلدال قطرت الامونيا في ٥٠.٠٠ مل من HCl وتطلب الحامض المتبقي ٢١.١٥ مل من ١٢.٠٠ ص $NaOH$. فاذا احتاجت ٤.٠٠ مل من HCl الى ٣٤.١٢ مل من $NaOH$ ، احسب النسبة المئوية للنيتروجين في العينة.
- ٤٥* عيرت عينة من الحليب وزنها ٧٥.٢ غم بطريقة كيلدال. تم تقطير الامونيا في ٤.٠٠ مل من H_2SO_4 وتطلب الحامض المتبقي ١٨.٦٨ مل من ١٠.٠٠ ص $NaOH$. فاذا احتاجت ٤.٠٠ مل من H_2SO_4 الى ٢٢.١٧ مل من $NaOH$. احسب النسبة المئوية للنيتروجين في العينة.
- ٤٦- عينة من ملح نترات الصوديوم شيلي ($NaNO_3$ المتكون طبيعيا) سخنت مع سبيكة ديفارداز وأوقع بغاز NH_3 في ٥٠.٠٠ مل من HCl وتطلب الحامض المتبقي ١٤.٤٥ مل من ١٢.٨٣ ص $NaOH$. فاذا تمت معادلة ٢٥.٠٠ مل من HCl باستخدام ٢٧.١١ مل من نفس $NaOH$ وكانت العينة تزن ٤٤.٨٩ غم، احسب $\% NaOH$ في العينة.
- ٤٧* يستعمل حامض الاكساليك بشكل واسع في المختبر التحليلي، وفي الصناعة وفي التطبيقات البيطرية. فاذا اخذت عينة من حامض الاكساليك تزن ٢١.٤٥ غم وتطلبت ٢٣.٨٧ مل من ١٤.١٠ ص $NaOH$ للتعاادل الكامل، احسب النسبة المئوية للتقاوة بفرض ان حامض الاكساليك يحتوي على جزئين ماء تبلور.
- ٤٨- مررت عينة من هواء المدن بمعدل تدفق مضبوط وعند درجة حرارة معينين خلال محلول يحتوي على ١٠٠.٠ مل من ٢٠.٤٠ ص $Ba(OH)_2$. وبعد ترسيب $BaCO_3$ عوبرت الزيادة من $Ba(OH)_2$ باضافة ٢٥.٤٥ مل من ٠.٣٣١١ ص HCl . فاذا كانت عينة الهواء الكلية ١٢٥ لتر احسب الاجزاء في المليون من CO_2 (مل CO_2 / ١٠ مل هواء). وكثافة CO_2 (تحت ظروف الجمع) هي ١.٧٩٩ جم/لتر.
- ٤٩* يمكن تعيين الاسبرين (حامض الاسيتيل ساليسيليك) بتميؤ في كمية زائدة معلومة من قاعدة (الغليان لمدة ١٠ دقائق) ثم معايرة القاعدة المتبقية بحامض.



فإذا كان وزن العينة ٢٧٤٥ رجم يستعمل ٥٠ رمل من محلول ٠١٠٠٠ ص NaOH ويلزم ١١ رمل من محلول ٠٢١٠٠ ص HCl لمعايرة الزيادة من القاعدة (يستعمل الفينول الأحمر كدليل عادة) ، احسب النسبة المئوية لنقاوة العينة . ناقش التداخلات اذا كانت هذه الطريقة تستعمل لتعيين الاسبرين المحتوي على منتجات صيدلانية .

٥٠- يمتص الاسبرين (حامض الاسيتيل ساليسيليك ، $K_a = 3.16 \times 10^{-4}$) من المعدة في شكل الحامض القرين . القرص (٥ وحدات) تعطى ٣٢٥٠ رجم اسبرين . فاذا اذيب قرصان في ١٠٠ مل ماء ، احسب وزن الاسبرين الموجود في شكل الحامض القرين . واذا كانت pH للمحلول = ١ احسب وزن الاسبرين الموجود في شكل الحامض القرين . ناقش معنى هذه الحسابات بالنسبة لتوفر الاسبرين في المعدة .

الفصل التاسع

معايير الأحماض والقواعد في وسط لامائي

Nonaqueous Acid - Base Titrations

Scope مجال المعايير

من المعتاد ان تكون تفاعلات التعادل العضوية سريعة وكمية Quantitative ، وعليه فليس من الغريب أن تكون هذه التفاعلات أساسا لكثير من الطرق المستخدمة لتعيين المواد العضوية كميًا . ومن الممكن ان تتم تفاعلات التعادل العضوية هذه بالمعايرة المباشرة ، حيث تكون المادة العضوية حامضاً أو قاعدة وتعابير بمحلول قياسي لقاعدة أو حامض على التوالي . ومن ناحية أخرى فمن الممكن ان تُعَابر المادة العضوية المراد تعيينها بطريقة غير مباشرة بحيث يُظهر أحد نواتج التفاعل أو أحد المتفاعلات التي تُستهلك أثناء التفاعل خواصاً حامضية أو قاعدية .

وبيين الجدول (٩ - ١) عدداً من المجموعات الوظيفية Functional Groups التي تُظهر خواصاً حامضية أو قاعدية . وبجانب ذلك فهناك مجموعات أخرى (لم تُذكر في هذا الجدول) تُظهر هذه الخواص ولكن في حالات خاصة يتحكم فيها كل من ، نوع المذيب ، أو المجموعة المستبدلة ، أو أي تغيير في الملامح التركيبية للجزيء .

الجدول ٩ - ١ : المركبات الحامضية والقاعدية التي يمكن معايرتها *

القواعد	الأحماض
aminals اليفاتية aliphatic amines	acids الكربوكسيلية اليفاتية aliphatic carboxylic acids
aminals اروماتية aromatic amines	acids الكربوكسيلية اروماتية aromatic carboxylic acids
alkoxides الكوكسيدات	phenols فينولات
quaternary ammonium hydroxides هيدروكسيدات امونيوم رباعية	enols اينولات
ammonium رباعية	imides اميدات
polyamines متعددات الأمين	thioureas ثيوريا
(بولي أمين)	sulfonamides سلفوناميدات
alkaloids اشباه القلويدات	sulfonic acids أحماض سلفونيك

أحماض أمينية amino acids	أحماض فوسفونيك phosphonic acids
انتي هيستامين anti histamines	أحماض أرسونيك arsonic acids
زانثات xanthates	ثيوفينولات thiophenols
فينوثيازينات phenothiazines	باربيتوات barbituates
قواعد شيف shiff bases	هايدانتونيات hydantoin
هيدرازيدات hydrazides	بعض الأملاح certain salts
أميدات amides	أحماض غير عضوية inorgomic acids
ثيوأميدات thioamides	
أكاسيد N أو P أو S - oxides ،	

بعض الاملاح قواعد غير عضوية

* تعتمد المعايير الناجحة (خاصة للأحماض والقواعد الضعيفة) على اختيار المذيب المناسب .

والسؤال الآن هو : ما الغرض من عدم استعمال الماء (وهو مذيب رخيص الثمن ومتوافر ، وكل من التأين والاتزان فيه مفهومان بوضوح) واستعمال مذيبات لا مائية بدلا من الماء ، علما بأنها أكثر كلفة وسامة ولها روائح غير مقبولة أحيانا ؟ هناك أسباب ثلاثة لبدأ الاختيار هذا ، تُكوّن الاجابة على السؤال ، وهي :

- ١ - كثير من المركبات العضوية لا تذوب في الماء ،
- ٢ - لا يمكن معايرة الأحماض والقواعد الضعيفة جداً (التي لها قيم K_a و K_b أقل من 10^{-7}) كميّاً في وسط مائي ،
- ٣ - إن أقوى الأحماض والقواعد في الماء هي أيونات الهيدرونيوم والهيدروكسيد على التوالي . وتجدد الإشارة هنا الى صعوبة اشتقاق تعابير كمية تصف الاتزان في المحاليل اللامائية ، وتعد هذه إحدى العقبات التي تحدّد استخدام معايير الأحماض والقواعد في وسط لامائي .

المذيبات Solvents

يتحكّم في عمليات التحليل في الوسط اللامائي كل من : قوة الحامض أو القاعدة في المذيب ، والخواص الحامضية أو القاعدية للمذيب ، وثابت العزل dielectric constant للمذيب ايضا . وعليه ، فإن أحد الطرق لتصنيف المذيبات المستخدمة في المعايرات اللامائية هي خصائصها الحامضية أو القاعدية . وقد صُنفت على هذا الأساس إلى مجموعتين رئيسيتين : المذيبات الأمفيبروتونية amphiprotic solvents ، وهي التي تظهر كلا الخواص الحامضية والقاعدية ، والمذيبات اللابروتونية aprotic solvents وهي التي لا تظهر أي من الخواص الحامضية أو القاعدية ، وتسمى

ايضا المذيبات الخاملة inert solvents . وتقسم المذيبات الأمفيروتونية إلى مجموعتين ، إحداهما لها خواص الأحماض القوية وتسمى مُولدة البروتونات protogenic ، والأخرى لها خواص القواعد القوية أي مستقبلية البروتونات protophilic . وفي الوقت نفسه فإن لكل من هاتين المجموعتين قابلية لأظهار بعض خواص المجموعة الأخرى ، فذات الخواص القاعدية تُظهر خواصاً حامضية ضعيفة ، وذات الخواص الحامضية تُظهر خواصاً قاعدية ضعيفة .

وُيُبين الجدول (٩ - ٢) بعضاً من المذيبات الشائعة ، ولقد أعطي في هذا الجدول القيم المعروفة لثابت العزل ، وثابت التبرتن الذاتي autoprotolysis constant .

يُلاحظ أن بعض المذيبات ذات الخواص القاعدية مثل البيريدين والايثرات والكتينونات والاسترات قد أدرجت تحت مجموعة المذيبات اللابروتونية ، وذلك لأنها لا تُظهر خواصاً ، أو أن خواصها الحامضية لا يمكن تمييزها تحت الظروف العادية . وبالمثل ، فإن نيتروميثان ، نيتروإيثان ، ثنائي ميثيل سلفوكسيد ، هي مذيبات ذات خواص حامضية ضعيفة ، ولا تُظهر أي خواص قاعدية . كذلك ، فإن الخواص الحامضية أو القاعدية للمذيبات المذكورة تكون أضعف بكثير من تلك التي تظهرها المذيبات ، مولدة أو مستقبلية البروتونات .

وتعد طريقة التصنيف هذه أسهل الطرق المعروفة ، مع ان التمييز بين الأصناف المختلفة لا يكون دائماً واضحاً ، فمن المشكوك فيه مثلاً ، القول بأن هناك مذيبات ليس لها خواص حامضية أو قاعدية على الإطلاق ، إذ لربما كانت تظهر تأنيلاً ذاتياً self ionization ضعيفاً جداً ، بحيث لا يمكن الكشف عنه بالطرق المعروفة . هذا ، وفي طريقة أخرى ، يمكن أن تُصنّف مجموعة المذيبات اللابروتونية الى أنواع قاعدية ، وحامضية ، ومتعادلة ، كما هو الحال في مجموعة الامفيروتونات .

الجدول (٩ - ٢) : بعض المذيبات لمعايير الحامض - القاعدة

المذيب*	ثابت العزل	المذيب*	ثابت العزل
امفيروتوني (امفوتيري)		لابروتوني (حامل)	
إثيلين جلايكول	٢٤ر٣	اسيتونيتريل	٣٦ر٠
ميثانول (١٦ر٧)	٣٢ر٦	اسيتون	٢٠ر٧
إيثانول (١٩ر١)	٢٤ر٣	ميثيل أيزوبيوتيل كيتون	١٣ر١
ايزوبروبانول	١٨ر٣	بيريسدين	١٢ر٥
ثلاثي - بيوتانول		ثنائي ميثيل فورماميد	٢٧ر٠
ماء (١٤ر٠)	٧٨ر٥	نيتروميثان	٣٥ر٩

الجدول ٩ - ٢ تكمله

٢٠٧	أنهايدريد اسيتيك	امفيروتوني (مولد البروتون)
٢٢١	دايوكسان	٦١٣ حامض أسيتيك (١٤٤٥)
٣٩٠	نيتروبنزين	٥٨٥ حامض فورميك (٦٢)
٢٣	بنزين	امفيروتوني (مستقبل البروتون)
٤٨	كلوروفورم	٢٢. (-٣٣ م) أمونيا
		٥٣ بيوتيل أمين
		١٢٩ إيثيلين ثنائي أمين

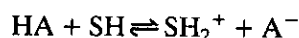
* القيم التي تظهر بين الأقواس هي ثابت التبرتن .

الاتزان في المذيب اللامائي Equilibria in a Nonaqueous Solvent

ان معرفة فيما اذا كان للمذيب خواص حامضية أو قاعدية أمر حيوي ، حيث أن درجة تفكك المذاب تتوقف على نوع المذيب . فتفكك المذاب في المذيبات اللابروتونية ، كالبنزين ، ورابع كلوريد الكربون ، يكون ضعيفاً جداً ، أو معدوماً . وعليه ، فان الخصائص الحامضية أو القاعدية للمذاب لا تظهر إلا عند إضافة مذيب بخصائص قاعدية ، أو حامضية ، على التوالي .

فاذا أضيف الحامض ، H A ، كمذاب إلى مذيب قاعدي الخواص ، SH ، ينتج الاتزان التالي :

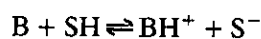
(٩ - ١)



حيث ترمز SH_2^+ إلى البروتون المتداوب Solvated proton . وكلما زادت قاعدية المذيب تزداد درجة تفكك الحامض .

وبالمثل ، فإضافة قاعدة كمذاب إلى مذيب حامضي الخواص تؤدي الى الاتزان التالي :

(٩ - ٢)



حيث ترمز B إلى القاعدة المذابة ، و SH إلى مذيب حامضي الخواص ، و S^- إلى أيون المذيب السالب (Lyate ion) ، و BH^+ إلى الحامض القرين للقاعدة B . هذا ويجب ملاحظة انه كلما ازدادت القوة الحامضية للمذيب ، إزدادت درجة تفكك القاعدة المذابة .

أما إذا كان المذيب يظهر كلا الخواص الحامضية والقاعدية ، فإنه يتأين ذاتياً وفقاً للمعادلة التالية :



حيث تشير كل من SH_2^+ و S^- إلى أقوى حامض وقاعدة (على التوالي) يمكن الحصول عليهما ، ويقاس هذا الاتزان هنا بثابت التبرتن الذاتي ، (Autoprotolysis Constant) .

اختيار المذيب المناسب Choosing a Solvent

ما علاقة الاتزان في المذيب بالمعايرة في الوسط اللامائي ؟ إن معرفة الاتزان في المذيب تعد ، من الناحية العملية ، الأساس الذي يتم عليه اختيار المذيب المناسب للمعايرة . أما من الناحية النظرية ، فإن المعرفة بهذا الاتزان تشكل أساساً متيناً لفهم التفاعلات الكيميائية التي تحدث في هذا المذيب .

ولتوضيح أهمية المذيب ، افترض معايرة قاعدة ضعيفة مثلاً . ففي مثل هذه المعايرة ، يتوقف كل من المسلك الحامضي للمادة المعايرة والقاعدي للمذاب على خواص المذيب . وعليه ، فيمكن الحصول على حامض قوي كمادة معايرة ، باستخدام أحد المذيبات المبينة في التفاعلات (٤-٩) ، (٥-٩) ، (٦-٩) التالية :

قاعدة	حامض	مذيب (B)	حامض
A^-	H_3O^+	H_2O	HA (٤-٩)
A^-	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_2^+$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	HA (٥-٩)
A^-	$\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^+$	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	HA (٦-٩)

فإذا كان الحامض ، HA ، الذي ستُعَايَر به القاعدة هو نموذج لأحد الأحماض القوية غير العضوية مثل ، HClO_4 أو HCl ، فإن الاتزان سيميل إلى اليمين بكمية أكبر ، كلما زادت قاعدية المذيب . فالماء بكونه أقوى المذيبات المبينة قاعدية يؤدي بدوره إلى تأين الحامض فيه ، ليعطي الأيون H_3O^+ وبالتالي فإن قوة كل من الحامضين HClO_4 و HCl تتساوى عند إذابتهما فيه . أما حامض الاسيتيك ، وهو الذي يتميز بأقل خواص قاعدية في المجموعة ، فيعمل على مِيل الاتزان إلى اليسار ، وعليه فإن مدى حامضية محلوله تعتمد على قوة الحامض المذاب ، HA . وفي هذه الحالة يكون HClO_4 حامضاً أقوى من HCl وبالتالي فإن حامض الاسيتيك لا يعد مذيب تسوية Leveling Solvent .

ومن ناحية أخرى ، إذا أُذِيبَت قاعدة ضعيفة ، B ، في المذيبات الثلاثة نفسها ، فمن الممكن الحصول على التفاعلات التالية :

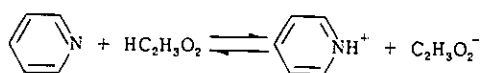
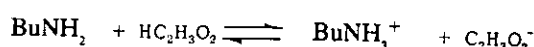
قاعدة	مذيب (A)	حامض	قاعدة
(٧ - ٩)	B + H ₂ O	BH ⁺ + OH ⁻	
(٨ - ٩)	B + CH ₃ CH ₂ OH	BH ⁺ + CH ₃ CH ₂ O ⁻	
(٩ - ٩)	B + HC ₂ H ₃ O ₂	BH ⁺ + C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	

إنه ليس من المرجح حدوث التفاعلين (٧-٩) و (٨-٩) ، وذلك لأن الحامض القرين BH⁺ أكثر حامضية ، من كل من الحامضين H₂O ، أو CH₃CH₂OH . كذلك فإن القاعدة القرينة OH⁻ ، أو CH₃CH₂O⁻ ، أكثر قاعدية من القاعدة B ، الأمر الذي سيؤدي إلى مِيل الاتزان باتجاه اليسار في كلا التفاعلين . أما في التفاعل (٩ - ٩) ، فإن حامضية BH⁺ وقاعدية C₂H₃O₂⁻ تقاربان في القوة حامضية HC₂H₃O₂ ، وقاعدية B على التوالي ، وبالتالي فإن الاتزان لن يميل إلى اليسار هنا . وبناء على ما سبق ، يمكن استنتاج أن حامض الاسيتيك الجليدي Glacial Acetic Acid هو أكثر المذيبات الثلاثة ملاءمة للتفاعل مع القاعدة B ، وعليه فإن اختيار مذيب بخواص قاعدية يعد اختياراً فاشلاً .

وبالمثل ، فإن مُعَايَرة حامض ضعيف تُتم بالطريقة نفسها ، ولكن المذيب المناسب هنا هو ذو الخصائص القاعدية .

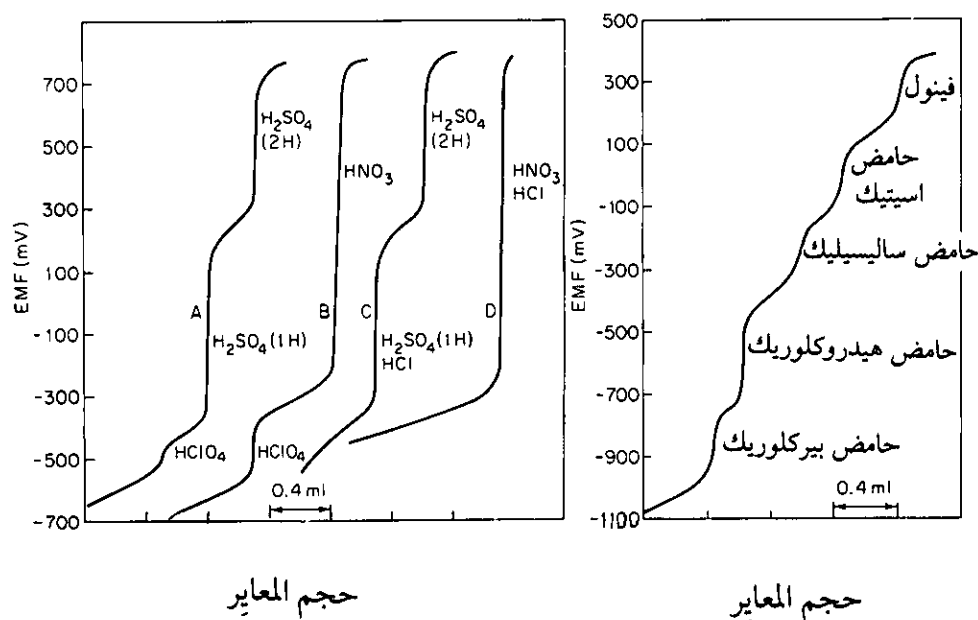
التسوية بين قوة الأحماض أو القواعد بالمذيبات Leveling

إن العقبة الرئيسية التي تعترض استعمال المذيبات الحامضية أو القاعدية كونها مذيبات تسوية ، أي أنها لا تسمح بالمفاضلة بين مُكوّنات مخاليط الأحماض أو القواعد . فمثلاً ، مُعَايَرة مخلوط من البيريدين وبيوتيل أمين ، في وسط مثل حامض الأسيتيك الجليدي ، فإن ما يمكن تعيينه هنا ، هو فقط قيمة القاعدية الكلية للمخلوط Total Basicity ، وذلك لأن أيون الاسيتات هو الذي يُعَايَر في كلا الحالتين ، كما يظهر من المعادلتين التاليتين :



وبالمثل ، فالمذيبات القاعدية مثل بيوتيل أمين ، أو إيثيلين ثنائي أمين ، تعد مذيبات تسوية للأحماض . وكقاعدة عامة ، فكلما زادت حامضية أو قاعدية المذيب تزداد قدرته على التسوية بين القواعد أو الأحماض المذابة به . وتُسْتَعْمَل مثل هذه المذيبات لِتُظْهِر الخواص الحامضية للأحماض الضعيفة جداً (باستخدام مذيب قاعدي) ، أو الخواص القاعدية للقواعد الضعيفة جداً (باستخدام مذيب حامضي) .

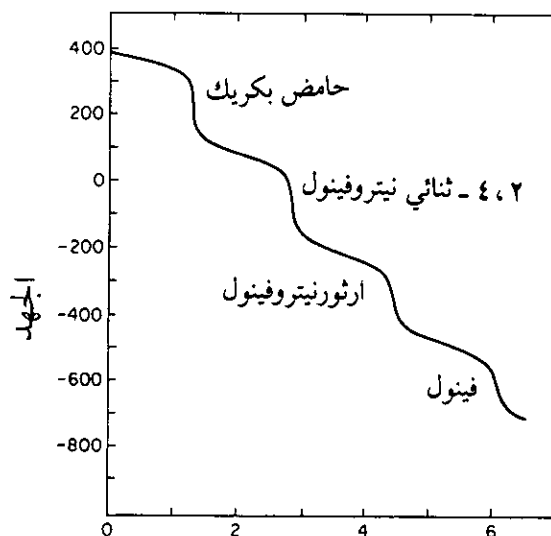
إذا افتقر المذيب للخواص الحامضية أو القاعدية ، كأن يكون مذيباً لابروتوني لا قدرة له على التسوية ، فمن الممكن ان يكون مذيباً مناسباً للمفاضلة . ويمثل الشكل (٩ - ١) منحنيات معايرة لعدة مجموعات من الأحماض القوية ، وتظهر هذه المنحنيات ، قدرة المذيب اللابروتوني ، أيزوبيوتيل كيتون ، على المفاضلة بين أحماض كل مجموعة . أما عندما يكون الماء هو المذيب ، فإن كل الأحماض غير العضوية تعطي المنحنيات نفسها ، فلا يمكن المفاضلة بينها في مخاليطها ، وذلك لأن الماء مذيب تسوية . وبناء عليه ، فإن المذيب الكيتوني يمتلك القدرة على المفاضلة ، ويمكن استخدامه بسهولة كوسط لمعايرة مخاليط من الأحماض القوية . ومن الخصائص الأخرى المميّزة للمذيب الكيتوني ، قدرته على إظهار إنكسارين منفصلين ، بعضهما عن بعض ، في منحنى معايرة H_2SO_4 ، بحيث يُقابل كل منهما تعادل إحدى أيوني الهيدروجين ، وكذلك مدى انكساري الجهد المناظرين . ومن ناحية أخرى فإن انكسار الجهد ، المقابل لمعايرة $HClO_4$ في هذا المذيب ، يصل الى حوالي ١٤٠٠ مل فولت (من - ٧٠٠ الى + ٧٠٠) . وحيث ان كل ٦٠ مل فولت تُقابل وحدة pH ، فإن منحنى المعايرة يعادل حوالي ٢٣.٥ وحدة pH . في حين ان مدى هذا الانكسار يكون ١٢ وحدة فقط ، عند المعايرة الحامض في الماء .



الشكل ٩ - ١ : منحنيات معايرة أحماض قوية مع هيدروكسيد تترابوتيل أمونيوم في أيسوبيوتيل كيتون .

[المرجع : (L. G. Bruss and G. E. A. Wyld, Anal. Chem., 29,232, (1975))]

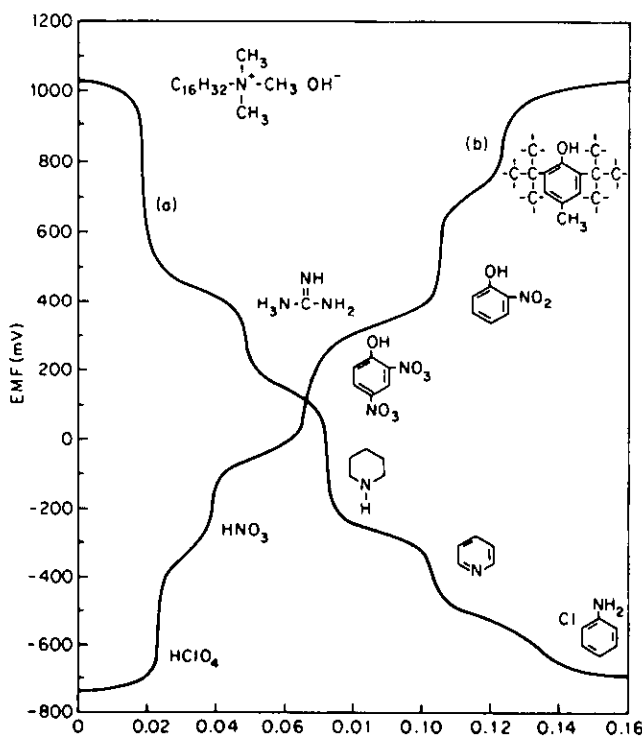
لا تقتصر قدرة ميثيل ايسوبيوتيل كيتون على المفاضلة بين الأحماض القوية فقط ، وإنما تتعداها إلى أحماض أخرى كما يظهر في الشكل (٩ - ١) . كذلك ، فهناك مذيئات أخرى لها القدرة على المفاضلة أيضا ، كما يظهر في الشكلين (٩ - ٢) و (٩ - ٣) .



حجم المعاير (مل)

الشكل ٩ - ٢ : المفاضلة بين مجموعة من الأحماض بمعايرتها مع هيدروكسيد تترابوتيل أمونيوم في كحول ثلاثي - بيوتيل .

[J. S. Fritz, and L. W. Marple, Anal. Chem., 34, 92, (1962) : المرجع]



حجم المعاير (مل)

الشكل ٩ - ٣ : المفاضلة بين الأحماض والقواعد باستخدام المذيب ٣ - ميثيل سلفولان (أ) HClO₄ ، (ب) Metlhtylsulfolane 3 - بمعايرتها مع (أ) HClO₄ ، (ب) هيدروكسيد تترابوتيل أمونيوم .

[D. H. Morman and C. A. Harlow, Anal. Chem. 39, 1869(1967). : المرجع]

وخلاصة القول ، فانه يجب أن يستخدم مذيب خامل ، أي لا يعمل على التسوية ، عند محاولة إجراء مُعايرة لمزيج من الأحماض أو القواعد التي لا يُعرف الكثير عن قوتها . أما إذا كانت الأحماض أو القواعد ضعيفة جداً ، فيجب استخدام مذيب تسوية ، وذلك لقدرته على إظهار الخصائص الحامضية والقاعدية لها . ويستخدم في هذا الصدد ، مذيب حامضي للقواعد ، ومذيب قاعدي للأحماض . ولكن ، يجب ملاحظة أن المُعايرة في هذه الحالة تتم على حساب المفاضلة ، أي أن خليط الأحماض أو القواعد يُعَاير كوحدة واحدة دون مفاضلة .

هذا ويجب أن تتوافر الشروط العملية التالية في المذيب المستخدم في معايرات المفاضلة :

- ١ - أن يمتزج بسهولة مع كل من المادة المُعايرة والمذاب .
- ٢ - أن يكون متوافراً ، رخيص الثمن ، ومن السهل تنقيته من الشوائب ، وسُمِّيته قليلة .
- ٣ - أن تكون نواتج التعادل قابلة للذوبان فيه ، وإلا فيجب أن يكون الراسب بلورياً .
- ٤ - أن لا تحدث معه تفاعلات جانبية .
- ٥ - أن يكون له ثابت عزل معتدل ، ولا سيما إذا استخدمت طرق القياس الجهدية Potentiometry للكشف عن نقطة النهاية .

المعايرات Titrants

لقد استخدمت للمعايرات اللامائية مواد مُعايرة كثيرة ، مذابة في أنواع متعددة من المذيبات . وعموماً ، فكلما كانت الأحماض أو القواعد المُعايرة أقوى يكون منحني المعايرة أكثر وضوحاً . وإذا كان مذيب المادة المُعايرة مختلفاً عن مذيب العينة المراد تحليلها ، فإن ذلك يؤدي إلى اختلاط المذيبين أثناء المعايرة ، وينتج مخلوط ، بخواص تسوية شبيهة بخواص المذيب الأكثر قدرة على التسوية ، الأمر الذي سيؤدي بالتالي إلى إضعاف مدى المعايرة . ومن ثم ، فمن المفيد استخدام مذيب واحد للمادة المُعايرة والعينة المُحلَّلة .

المعايرات الحامضية Acidic Titrants

لقد أدرج عدد من المُعايرات الحامضية في الجدول (٩ - ٣) ، ويتصدرها حامض البيركلوريك ، وهو أكثر الأحماض القوية شيوعاً في المعايرات اللامائية ، ويستخدم عادة بجانب حامض الاسيتيك أو الداياوكسان كمذيبات . ومع أن مدى الانكسار في منحني المعايرة يكون أكثر حدة عند استخدام الداياوكسان ، إلا أن وجود نسبة شوائب من الماء فيه تقف عقبة أمام استعماله . وحيث أن HClO_4 يُزَوَّد عادة على شكل محلول بتركيز ٧٢٪ في الماء ، فإن الماء هنا سيدخل حيز المعايرة ، ويمكن إزاحته بإضافة كمية مكافئة من أنهايدريد الأسيتيك .

ومن العقبات التي تعترض استخدام HClO_4 كمادة معايرة هو ترسب بعض أملاحه (البيركلورات) كناتج لتفاعل التعادل . فإذا كان هذا الراسب مادة غير متبلورة ، فإنها تتداخل Interfere في عمل القطب الكاشف المستخدم ، إذا

كانت طريقة قياس الجهد هي المستخدمة للكشف عن نقطة النهاية في المعايرة .

ويُعلَّلُ شيوع استخدام HClO_4 كمادة معايرة ، بسبب تميزه بقوة حامضية بارزة ، فهناك أحماض قليلة جداً ، بقوة حامضية مشابهة له ، مثل حامض فلوروسلفونيك Fluorosulfonic Acid ، وحامض ثلاثي فلورو ميثيل سلفونيك ، وحامض ٢ ، ٤ - ثنائي نيترو بنزين سلفونيك وحامض ٢ ، ٤ ، ٦ - ثلاثي نيترو بنزين سلفونيك . والحامضان الأخيران متوافران بكثرة ، ومن السهل استعمالهما .

ومن المواد القياسية الأولية المتوافرة لمعايرة الأحماض المذكورة : فثالات البوتاسيوم الهيدروجينية ، وثلاثي (هيدروكسي ميثيل) أمينوميثان Tris (Hydroxy methyl) aminomethane ، وثلاثي فينيل جوانيديين Diphenyl guanidine ، و كربونات الصوديوم . وتجدر الإشارة إلى أن مدى شيوع استخدام هذه المواد يتناقص حسب ترتيبها .

الجدول ٩ - ٣ : معايرات للمعايرات اللامائية

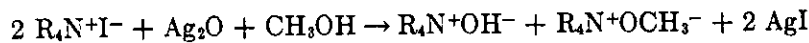
المعايرات القاعدية	المعايرات الحامضية
هيدروكسيدات أو الكوكسيدات رباعي الكيل أمونيوم	HClO_4 في داويكسان
هيدروكسيدات رباعي بيوتيل أمونيوم	HClO_4 في حامض اسيتيك ثلجي
Na O CH_3 أو KOC H_3	أحماض الكيل سلفونيك
$\text{Na O CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ NH}_2$	حامض بارا - تولوين سلفونيك
رباعي ميثيل جوانيديين	حامض ٢ ، ٤ - ثنائي نيترو بنزين سلفونيك
ثنائي فينيل جوانيديين	حامض ٢ ، ٤ ، ٦ - ثلاثي نيترو بنزين سلفونيك
$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ في $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	حامض فلوروسلفونيك
	حامض ثلاثي فلوروميثان سلفونيك

المعايرات القاعدية Basic Titrants

يبين الجدول (٩ - ٣) القواعد التي من الممكن استخدامها كمواضع معايرة ، وأكثرها استعمالاً ، القواعد الأمونيومية الرباعية Quaternary Ammonium والمذيبات التي تستخدم عادة للقواعد هي ميثانول ، إيثانول ، أيسوبروبانول ، أو خليط من أحد هذه الكحولات مع البنزين .

هذا ومن الممكن ان تكون مجموعة الالكيل ، R ، في القواعد الأمونيومية الرباعية ، أحد المجموعات

الهيدروكربونية أو تجمع من أكثر من مجموعة ، وغالبا ما تكون مجموعة بيوتيل . وهناك طريقتان لتحضير القواعد الأمونيومية الرباعية : ففي الطريقة الاولى ، يرج يوديد رباعي بيوتيل الأمونيوم مع Ag_2O بوجود الكحول فينتج التفاعل التالي :



ثم يرشح الراسب AgI ، ويخفف محلول الترشيح للحجم المطلوب بالبنزين (حوالي ٩٠٪) ، وحيث ان الميثانول حامضي نسبيا ، فان كحول ايسوبروبانول يكون افضل للاستعمال ، إلا أنه ولسوء الحظ ، أقل ذائبية من الميثانول . اما الطريقة الثانية ، فتتضمن تمرير يوديد رباعي بيوتيل الأمونيوم مع ايسوبروبانول ، من خلال مبادل أيوني راتنجي قاعدي Basic anion - exchange resin قوي مشحون على صورة OH^- .

وتنجم الصعوبات التي تعترض استخدام القواعد الرباعية الأمونيومية المذكورة عن CO_2 ، وعن التحلل الناتج من تفاعل هوفمان Hoffman reaction ، الذي يعطي أمينات ثلاثية وأوليفين وماء ، كذلك فان تركيب مجموعة الالكيل R الموجودة في القاعدة يؤثر على شكل منحنى المعايرة .

ومع أن القواعد الرباعية هي قواعد قوية ، إلا أنها لا تعد معايير مثالية ، إذ لا يوجد معايير قاعدي مثالي حقاً . فهيدروكسيدات الفلزات القلوية تسبب أخطاء في استجابة Response قطب الزجاج Glass electrode ، وتكون في الغالب أملاحاً شحيحة الذوبان ، كنتاج لتفاعلات التعادل . كذلك ، فان محاليل القواعد الرباعية (بحكم طرق تحضيرها) تحوي مذيبيات أمفيروتونية ، هذا بالإضافة الى أن القواعد العضوية الأخرى المدرجة في الجدول (٩ - ٣) ليست قواعد قوية ، وتصدر الإشارة الى ان استجابة القطب الكاشف للجهد بعد نقطة النهاية ، تكون غير منتظمة Erratic ، وذلك عند استخدام القواعد الأمونيومية الرباعية في مذيبيات قاعدية قوية جداً ، ومن الممكن استخدام القواعد العضوية الأخرى كبداية في مثل هذه الأحوال .

ويعد حامض البنزويك مادة قياسية أولية شائعة للاستعمال لمعايرة المواد المعايرة القاعدية . كذلك يمكن استخدام حامض فينيل سينكونينيك Phenyl Cinchoninic Acid ، ولكن على مدى أضيق .

الكشف عن نقطة النهاية End - Point Detection

الدلائل اللونية Color Indicators

يعد تغير لون دليل الحامض - القاعدة من أنجع الوسائل للكشف عن نقطة النهاية . وكما هو الحال هو الحال في المعايير المائية ، فان الدليل المناسب هو الذي يتغير لونه عند نقطة التكافؤ أو بالقرب منها . وتكون هذه الدلائل عادة ، مدرجة في جداول ، ومقابل كل منها يُعطى الجهد الذي يتغير عنده لونها ، وبمعرفة الجهد ، الذي تحدث عنده نقطة

التكافؤ ، يمكن اختيار الدليل المناسب .

والعائق الرئيسي لاستخدام هذه الدلائل ، هو أن البيانات المتوافرة عن أحدها في مذيب ما لا تنطبق بالضرورة عليها عند استخدام مذيب آخر إذا استُخدمت الطريقة نفسها للمعايرة . وهكذا فيجب توافر بيانات عن الجهد الذي يتغير عنده لون الدليل في المذيب المستخدم للمعايرة . وعموماً ، فإن بنفسجي الميثيل Methyl Violet ، والبنفسجي البلوري Crystal Violet ، وبنزين ١ - نافتول 1 - Naphthol benzene ، وأحمر الميثيل Methyl red ، كلها تستخدم في مُعايرات القواعد الضعيفة . في حين أن أزرق ثيمول Thymol blue وبنفسجي الأزو Azo violet (بارا - نيتروبنزين أزوريسورسينول p - nitrobenzene azoresorcinol) ، وأرثو - نيتروانيلين Nitroaniline - تستخدم لمعايرات الأحماض الضعيفة .

طرق أخرى للكشف عن نقطة النهاية Other Methods for End - Point Detection

تُستعمل طرق القياس الجهدية بالمقدار نفسه الذي تُستعمل فيه الدلائل اللونية وذلك للكشف عن نقطة النهاية في المعايرات اللامائية . وتتميز هذه الطريقة بإمكانية الحصول على منحى مُعايرة يمكن الرجوع إليه في أي وقت ، للتأكد من أي سلوك غريب ، في عملية المعايرة . كذلك فإن استجابة الأقطاب لتغير الجهد تكون سريعة ، ومن الممكن إجراء هذه المعايرات بطريقة أوتوماتيكية Automatic (ستناقش أساليب طرق القياس الجهدية في الفصول من ١٠ الى ١٣) .

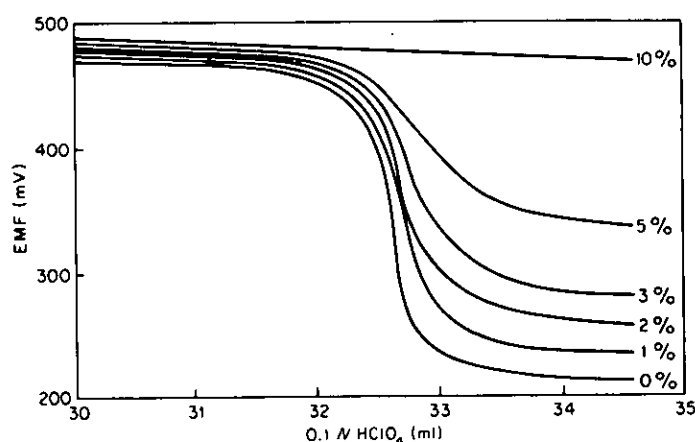
كذلك ، يمكن الكشف عن نقطة النهاية في المُعايرات اللامائية ، بالطرق التالية : طرق التوصيل الكهربائي Conductometry ، الطرق الطيفية الضوئية Spectrophotometry والطرق الحرارية Thermometry ، والطرق الامبيرومترية Amperometry .

تطبيقات Applications

تُعد مُعايرات الحامض - القاعدة في الوسط اللامائي طريقة واسعة الانتشار في التحاليل العضوية . فهناك مجموعات وظيفية كثيرة يمكن معايرتها كأحماض أو قواعد ، وذلك بعد اختيار المذيب والمادة المعايرة المناسبين .

وتتطلب أساليب المعايرات اللامائية مهارة عملية أكبر من تلك اللازمة لمعايرات الحامض - القاعدية المائية . فيجب أن تكون الزجاجات المستخدمة جافة ، وتتطلب هذه الطرق ، غالباً ، تحضير مذيبات خالية من الرطوبة . كذلك ، يجب أن تُحفظ المحاليل والمواد المُعايرة بعيدة عن وصول الماء وثنائي أكسيد الكربون لها من الهواء الجوي . ويعد وجود شوائب الماء ، العقبة الرئيسية التي تحدد استعمال هذه المُعايرات في طرق التحليل ، وذلك لأن الماء يقلل من مدى الانكسار في منحى المعايرة . هذا ، ويتغير مدى تأثير الماء على المعايرة وفقاً لقوة الأحماض أو القواعد التي يجري معايرتها ، إذ كلما ازدادت قوتها قل تأثير الماء عليها . وفي معايرة الأحماض ، أو القواعد الضعيفة جداً ، ربما يؤدي وجود كمية قليلة من الماء ، تصل الى ٠.١ - ٠.٢ % ، الى عدم ظهور الانكسار في منحى المعايرة . ويُبين الشكل ٩ - ٤ تأثير الماء على

المُعَايَرة الالامائية للقواعد . وبجانب كل ما سبق ، فمن الممكن ان تحدث بعض التفاعلات الجانبية ، بين كل من العينة أو المادة المُعَايَرة من جهة ، وبين المذيب من جهة أخرى .



الشكل ٩ - ٤ : تأثير الماء على مُعَايَرة القواعد مع حامض البيركلوريك في حامض الاسيتيك .

[المرجع : C.W. Pifer and E.G. Wollish, Anal. Chem. , 24, 300 (1952)]

هذا ، ومع أن إجراء معايرة ناجحة يتطلب عناية فائقة ، إلا أن ذلك لم يكن عائقاً أمام تطبيق المُعَايَرات الالامائية ، لحل المشكلات العملية ، وعموماً ، فإن مدى صحة القياس تصل إلى ١٪ ، وأحياناً إلى حوالي ٠.١٪ ، ويحدد قيمة صحة القياس هذه ، كل من المذيب ، والمادة المُعَايَرة ، وقوة الحامض أو القاعدة التي ستُعاير . وفي أغلب الأحيان ، تُطَبَّق المُعَايَرات على عينات ماكروئية Macro (كميات كبيرة) ، ونصف ميكروئية Semimicro (كميات صغيرة) .

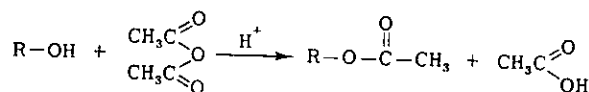
وتستخدم المُعَايَرات الالامائية ، غالباً ، في كل المجالات الصناعية ، مثل ، ضبط الجودة للمنتجات العضوية ، والمستحضرات الصيدلانية ، والمتفجرات ، والمواد ذات الأهمية البيولوجية .

طرق مُعَايَرات الحامض - القاعدة غير المباشرة Indirect Acid - Base Methods

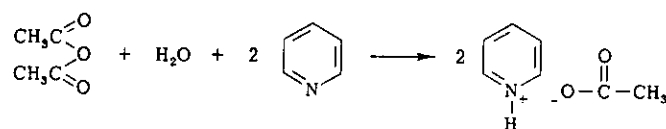
هناك طرق كثيرة معروفة تتضمن مُعَايَرات لالامائية ، غير مباشرة ، لكل من الحوامض والقواعد ، يتم فيها تحليل المجموعات الوظيفية العضوية كميّاً . وعموماً ، ففي هذه الطرق ، يُضاف كاشف Reagent إلى المادة المراد تحليلها ، فيتفاعل هذا الكاشف مع المجموعة الوظيفية ، منتجاً مادة حامضية أو قاعدية ، يمكن مُعَايَرتها كالمسابق . ومن ناحية أخرى ، فإنه يمكن أن تضاف كمية فائضة من حامض أو قاعدة إلى المادة المراد تحليلها ، ثم تُعاير بعد ذلك الكمية الزائدة من الحامض أو القاعدة ، هذا ، وليس من الضروري دائماً أن تُتم الخطوة النهائية في هذه المُعَايَرات في وسط لالامائي . وتُبيّن البنود القادمة بعضاً من أهم تفاعلات الحامض - القاعدة غير المباشرة .

يمكن تعيين مجموعات كل من الهيدروكسيل والأمين الأولي والثانوي بواسطة تفاعل الأستلة Acetylation

Reaction، كما يلي :



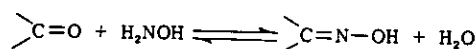
وحيث أن هذا التفاعل مُحفَّز Catalyzed بحامض (من الممكن استخدام حوامض متعددة كعوامل حفَّازة إلا أن أفضلها $HClO_4$) ، فإن كاشف الأستلة سيكون مخلوطاً من انها يدر يد أسيتيك و $HClO_4$ في أسيتات الايثيل ، وفي هذا التفاعل ، تُضاف كمية معلومة من كاشف الأستلة الى عينة الكحول المراد تعيينها . وبعد اعطاء فترة مناسبة للتفاعل يُضاف خليط من بيريدين وماء ، الذي بدوره يمي الكمية الزائدة من الانهايدريد ، ، وذلك على النحو التالي :



ثم يُعَايَر ، بعد ذلك ، كل من الحامض الناتج عن التفاعل ، والكمية الزائدة من الحامض المحفَّز ، بمحلول قاعدة قياسي . وأخيراً ، تُعالج كمية معلومة من كاشف الأستلة ، في غياب عينة الكحول ، بالطريقة السابقة نفسها . ولذلك ، فإن الفرق بين نواتج المعايرتين سيكون كافياً كمية الهيدروكسيل الموجودة في الكحول . ويُحَفَّز تفاعل الأستلة أيضاً بقاعدة ، حيث يُستَخدم البيريدين كمادة مُحفَّزة ، وفي معظم الحالات ، يُصاحَب عملية التحفيز بالحامض زيادة في معدل سرعة التفاعل .

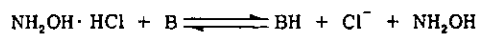
مجموعة الكربونيل Carbonyl Group

يمكن تحليل الألدهيدات والكيثونات بتفاعلها مع NH_2OH على النحو التالي :

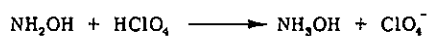
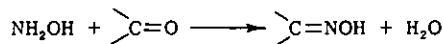


والعقبات التي تعترض استخدام هذا التفاعل في التحليل ، كونه تفاعل اتزان Equilibrium Reaction ، وكمية هيدروكسيل أمين الحرة قابلة للتأكسد بالهواء الجوي ، والتفاعل مُحفَّز بالحوامض . وتُبين الطريقة التالية أفضل الظروف لاجراء هذا التفاعل . إذ تضاف كمية فائضة من $NH_2OH \cdot HCl$ (ليس بالضرورة أن تكون كمية هيدروكلوريد هيدروكسيل أمين مقاسة بالضبط) إلى العينة التي تحتوي مجموعة الكاربونيل . ثم تضاف كمية معلومة بالضبط من

القاعدة (يستخدم هنا أمين ثلاثي مثل ٢ - N - N - ثنائي ميثيل أمينو إيثانول (2 - N, N - dimethylamino ethanol) ، ويتم التفاعل حسب الخطوات التالية :



كمية زائدة

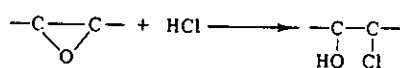


المعايير الكمية الزائدة

إن كمية NH_2OH الناتجة في الخطوة الأولى تكافئ تماماً كمية القاعدة (B) المضافة ، وبعد ان تتم الخطوة الثانية ، تُعَايَر كمية NH_2OH الزائدة بحامض قياسي . تُجرى التفاعلات المذكورة أعلاه في مخلوط من ميثانول - أيسوبروبانول ، بينما يذاب الحامض (المادة المُعَايَرَة) في ميثيل سيلوسولف ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) ، وبالتالي فإن النظام ككل يصبح لا مائياً .

الايبوكسيدات Epoxides

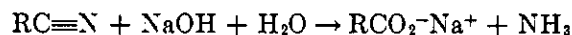
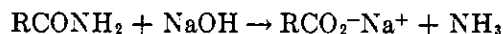
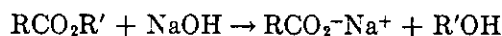
تعتبر الايبوكسيدات من الكيماويات الصناعية الهامة ، حيث تستخدم في تحضير المبلمرات ، وكمادة أولية في التفاعلات المتعلقة بالتطبيقات ذات العلاقة بالبلمرة . وإذا أُضيفت كمية فائضة من HCl في الدايبوكسان إلى عينة من الايبوكسيد فإن الايبوكسيد هذا سيتحول كميّاً إلى كلوروهيدرين Chlorohydrin وفقاً للتفاعل التالي :



ثم تُعَايَر كمية HCl المتبقية عن حاجة الايبوكسيد بمحلول قاعدة قياسي (NaOH في الميثانول) . وفي الوقت نفسه ، يمكن استخدام حامض أكثر نشاطاً ، HBr ، لمعايرة الايبوكسيد مباشرة ، حيث يُستخدم حامض الاسيتيك الجليدي كمذيب .

الاسترات Esters

تتصبن (Saponify) الاسترات والأميدات والنيتريلات في وسط قلوي بتفاعلها مع NaOH ، على النحو التالي :

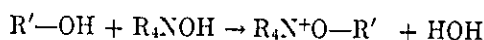


وهناك طرق عدة لتعيين الاسترات ، هذا ، ويمكن الحصول على تفاعل يتفق مع الحسابات الكيميائية باضافة كمية فائضة جداً من NaOH . وفي هذه الطريقة ، تُضاف كمية معلومة من محلول NaOH المركز إلى الاستر ، وتُعاير الكمية المتبقية من القاعدة بمحلول حامض قياسي . ومع ان هذه الطريقة سريعة ، إلا أن السرعة تكون على حساب صحة القياس . والطريقة الأفضل ، تتم بمعالجة عينة الاستر بكمية فائضة جداً من NaOH ، عند درجة حرارة مرتفعة ، بوجود مذيب جلايكولي . ثم يُمرّر المخلوط الناتج خلال مُبادل أيوني راتنجي على شكل H^+ ، وبذلك فإن NaOH يتحول إلى الماء و $RCO_2^-Na^+$ يتحول إلى $R COO H$ ، ويُعاير هذا الحامض مع محلول قاعدة قياسي . ولا يلزم هنا معرفة كمية Na OH المستخدمة بالضبط .

الحسابات Calculations

المثال ٩ - ١ :

وُزنت مادة مجهولة تحوي فينول حامضي ضعيف (٠,٢٢١٣ جم) ، ثم أُذيبت في ٢٥ مل من ثنائي ميثيل فورماميد ، وعُويرت حتى نقطة النهاية ، باستخدام دليل بنفسجي الأزو (أو بطريقة قياس الجهد) ، واستهلك ٢٩ر٢٣ مل من ٠.١٠١٠ ص هيدروكسيد رباعي بيوتيل أمونيوم . احسب نسبة OH المئوية في العينة .



(احد مشتقات الفينول)

لقد افترض في التفاعل أن الفينول حامض أحادي البروتون وبالتالي فإن النسبة المولية للتفاعل تساوي ١، وعليه فان ،

$$\frac{\text{مل} \times \text{ص} \times \text{النسبة المولية للتفاعل} \times 100 \times OH}{\text{وزن العينة}} = \% OH$$

$$\frac{29.23 \text{ مل} \times 0.1010 \text{ ص} \times 1 \times 100 \times OH}{221.3 \text{ جم}} = \% OH$$

$$= 18.07\%$$

مثال ٩ - ٢ :

تعد مكافئات التعادل Neutralization Equivalents أحد الوحدات المستخدمة للتعبير عن معايرات الحامض - القاعدة . احسب مكافئ التعادل للحامض المجهول في المثال ٩ - ١ .

يجب ان يحول تركيز القاعدة المُعَايَرة من الصيغة إلى العيارية . وبما أن النسبة المولية للتفاعل ١ فان ،
٠.١٠١٠ ص = ٠.١٠١٠ ع

كذلك ،

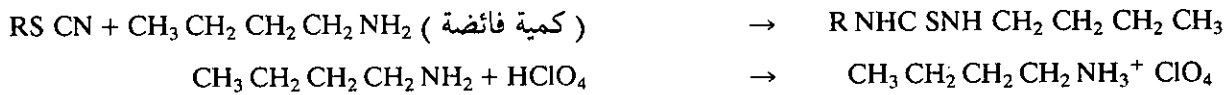
$$\begin{aligned} \text{وزن العينة المجهولة (مجم)} &= \text{مل} \times \text{ع} \times \text{م} \\ &= ٢٣.٢٩ \text{ مل} \times ٠.١٠١٠ \text{ ملي مكافئ/مل} \times \text{م} \\ &= ٢٢.١٣ \text{ مجم} \\ &= ٩٤.٠٨ \text{ مجم} / \text{ملي مكافئ} . \end{aligned}$$

وإذا عُرِفَ حساب كميات المواد للتفاعل تماماً (عدد ذرات الهيدروجين الحامضية القابلة للاستبدال في كل جزيء حامض) ، وكانت العينة نقية ، فيمكن بذلك حساب الوزن الجزيئي .

المثال ٩ - ٣ :

تُستخدم مركبات أيسوسيانات تجارياً لتحضير مُبلمرات بولي يوريثان Polyurethane ، ويمكن تعيين الأيسوسيانات هذه بمفاعلتها بكمية فائضة من أمين بيوتيل ومعايرة الزائدة من أمين بيوتيل في الدايبوكسان مع HClO_4 . فإذا تفاعلت ٢١.٥١ جم من الأيسوسيانات مع ٢٥.٠٠ مل من ٠.١١٥٧ ص أمين بيوتيل ولزم ١٤.٩١ مل من ٠.١١٥٣ ص HClO_4 لمعايرة الكمية الزائدة من أمين بيوتيل ، احسب % SCN في العينة .

تُكتب التفاعلات على النحو التالي :



$$\frac{\text{مل أمين بيوتيل} \times \text{ص أمين بيوتيل} - \text{مل} \times \text{ص} \times \text{النسبة المولية للتفاعل} \times ١٠٠ \times \text{SCN}}{\text{وزن العينة}} = \% \text{ SCN}$$

$$\frac{(٢٥.٠٠ \text{ مل} \times ٠.١١٥٧ \text{ ص} - ١٤.٩١ \text{ مل} \times ٠.١١٣ \text{ ص}) \times ١ \times ٥٨.٠٨ \text{ مجم/مول} \times ١٠٠}{\text{مجم ٢١.٥١}}$$

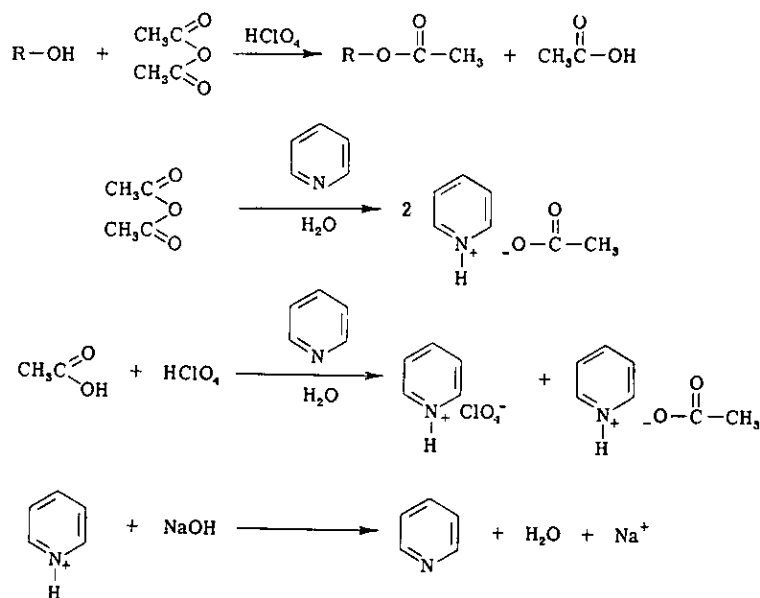
$$= \% \text{ SCN}$$

$$= ٣٧.٣٤ \%$$

المثال ٩ - ٤ :

أذيت عينة كربواكس Carbowax مقدارها ٢٣١١ جم في أقل كمية ممكنة من أسيتات الايثيل ، وأضيف إلى هذه العينة ٥٠٠ مل بالضبط من مخلوط الأسئلة المحفّز بحامض ($\text{HClO}_4 - (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$) في أسيتات الايثيل) ، وأغلق الاناء ، وبعد أن تُركّ التفاعل لمدة عشر دقائق ، أضيف إليه مخلوط بيريدين - ماء ، ليميه كمية انهايدريد الاسيتيك المتبقية . ثم عوّر الحامض المتكون في المحلول مع ٥١٠٥ ر. ص NaOH في الميثانول ، واستهلك ٣٣٤٥ ر. مل . فاذا لزم ٤٢٥٠ مل من NaOH لمعايرة ٥٠٠ مل من مخلوط الاسئلة بعد التميؤ ، إحسب % OH في العينة .

تمثّل خطوات التفاعل على النحو التالي :



وعليه ، فالنسبة المولية للتفاعل تساوي ١ .

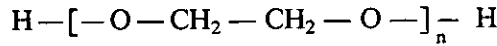
$$\frac{(\text{مل} \times \text{ص} \times \text{مل} - \text{مل} \times \text{ص} \times \text{مل}) \times \text{النسبة المولية للتفاعل} \times ١٠٠}{\text{وزن العينة}} = \% \text{OH}$$

$$\frac{(٤٢٥٠ \times \text{مل} \times ٥١٠٥ \text{ ر. ص} \times \text{مل} - ٣٣٤٥ \times \text{مل} \times ٥١٠٥ \text{ ر. ص} \times \text{مل}) \times ١٧٠ \times ١ \times \text{مل} / \text{ملي مول} \times ١٠٠}{\text{مجم}} = \% \text{OH}$$

٢٣١١ مجم

$$= ٣٤٠ \%$$

كربواكس مبلر هام في الصناعة ، ويُستخدم كمادة مُرَقَّة ذائبة في الماء Water — soluble lubricant في كل من :
القوالب ، خيوط النسيج ، عمليات تشكُّل المعادن ، مستحضرات الشعر ومواد التجميل Cosmetics الأخرى ،
الدهان ، مراهم الأساس Ointment base في المستحضرات الصيدلانية . وتركيب مستحضرات كربواكس هو :



بولي إيثيلين جلايكول Polyethylene glycol

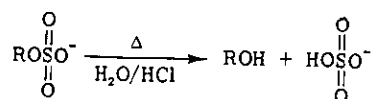
ويتراوح وزنها الجزيئي من ١٠٠٠ حتى ٦٠٠٠ . ويمكن بالطريقة المبينة في المثال تعيين عدد مجموعات الهيدروكسيل الطرفية Terminal hydroxy groups ذات العلاقة بالوزن الجزيئي . وبما أن الأوزان الجزيئية المختلفة من هذه المواد تتميز بصفات وتطبيقات مختلفة فإن لمثل هذه التحاليل أهمية كبرى في الصناعة .

الأسئلة : Questions

- ١ - ما مزايا معايير الحامض - قاعدة اللامائية على المعايير المائية ؟
- ٢ - رتب المجموعات الوظيفية التالية حسب الزيادة في الحامضية : إينول ، حامض سلفونيك ، ثيوفينول ، حامض كربوكسيلي اليقاتي ، فينول .
- ٣ - ما الفرق بين كل من المذيبات التالية : امفيروتوني ، لابروتوني ، مولد البروتون ، مستقبل البروتون .
- ٤ - ما الشروط الواجب توافرها لاستخدام كل من المذيب القاعدي ، والمذيب الحامضي والمتعادل ؟
- ٥ - ما المقصود بالمذيب المفاضل ومذيب التسوية ؟
- ٦ - إنه من غير المألوف استخدام HCl كمادة مُعَايَرة في المعايير اللامائية ، لماذا ؟
- ٧ - اشرح لماذا تكون قوة HClO_4 كحامض في حامض الاسيتيك الجليدي أكبر منها في الماء .
- ٨ - أذكر المذيب والمعايير المناسبين لمعايرة كل من الآتية :

أ - كافيين Caffeine	و - الأحماض الدهنية
ب - عقاقير السلفا	ز - مخلوط أمين بيوتيل - بيريدين
ج - الأحماض الأمينية	ح - مخلوط حامض بنزويك - فينول
د - أشباه القلويات Alkaloids	ط - مخلوط $\text{HCl} - \text{H}_2\text{SO}_4$
هـ - هيدروكلوريدات أنتي هستامين	ي - الانهايدريدات

- ٩ - بين سبب استبعاد الماء من وسط المعايير اللامائية ؟
- ١٠ - تتميه أملاح أحادي الكيل استر لحامض سلفونيك Monosubstituted alkyl esters of sulfonic acids مع HCl لتعطي الكحول المقابل والأيون بيكبريتات Bisulfate على النحو التالي :



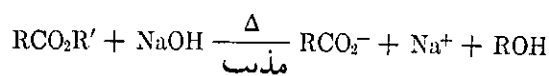
وتعتبر كبريتات الكيل الصوديوم Sodium alkyl sulfates الناتجة مادة ذات فعالية سطحية أنيونية Anionic surfactant، اشرح كيف يستخدم هذا التفاعل كطريقة فعالة لتحليل مثل هذه المواد .

١١- بين لماذا لا يعمل الاسيتون كمذيب مناسب للحامض القوي المعايير HClO_4 ؟ وللقاعدة القوية المعايير $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+\text{OH}^-$ ؟

١٢- اشرح لماذا يعمل بيريدين كمذيب مناسب لمعايرة الأحماض في حين أنه لا يناسب معايرة القواعد .

١٣- ما تأثير CO_2 على معايرة الأحماض في أيسوبيوتيل ميثيل كيتون؟ ومعايرة القواعد في اسيتونيتريل؟

١٤- تُعَيَّن الاسترات بالتصبن Saponification طبقاً للتفاعل التالي :



اشرح طريقة لتعيين الاسترات ، تُسْتَخْدَمُ فيها معايرة الحامض - القاعدة .

مسائل Problems

*١- يُقَيَّسُ المعايير $\text{HClO}_4/\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ مع KHP (٢٠٤ر٢) . فإذا تعادلت ٢٦٠٠ر٠ جم من KHP مع ١٥١١ر٠ مل من المعايير ، احسب التركيز الصيغي لهذا المعايير .

٢ - عينة حامضية مجهولة وزن ٣٤١٥ر٠ جم ، أذيت في الاسيتون وعُويرت مع ٢٧٥٤ر٠ مل من ١١٠٠ر٠ ص R_4NOH . احسب النسبة المئوية لمجموعة COOH في العينة .

٣ - عينة أمين مجهولة ، وزن ٢٥١١ر٠ جم ، أذيت في $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ وعُويرت مع ١٠٥٦ر٠ مل من ١٥١١ر٠ ص $\text{HClO}_4/\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$. احسب النسبة المئوية لمجموعة NH_2 في العينة .

*٤- عينة من مخلوط سلفاثيازول Sulfathiazole (٢٥٥ر٣) وسلفابيريدين (٢٤٩ر٣) ، وزن ٧١١١ر٠ جم ، أذيت في الأسيتون وعُويرت مع ٩٥٩ر٠ ص R_4NOH . فإذا قابلت نقطتا التكافؤ الأولى والثانية على منحنى التكافؤ ١٣١٢ر٠ مل و ٢١٦٥ر٠ مل على التوالي ، احسب النسبة المئوية لكل سلفا في المخلوط .

*٥- عينة ايبوكسيد وزن ٢٢٧٣ر٠ جم ، أضيف لها ٥٠٠ر٠ مل من ١٠٠٠ر٠ ص HCl / دايبوكسان ، ولزم ١٤٨٨ر٠ مل من ١٢٤٠ر٠ ص NaOH لمعايرة الزائدة من محلول HCl . احسب النسبة المئوية للايوكسيد (C_2O) في العينة .

*٦- تعد عملية قياس قيمة التصبن Saponification value (قيمة التصبن هي عدد ملجرامات KOH اللازمة لمعادلة

* اجابات الاسئلة المميزة بهذه العلامة مدونة في نهاية الكتاب .

الأحماض الدهنية الناتجة من التميؤ الكامل لجرام واحد من العينة (أحد الاختبارات التي تجري لضبط جودة الاسترات .

فاذا سخنت عينة من زيت الخروع Castor Oil مقدارها ١٠٠٠ جم مع ٢٥٠٠ مل من حوالي ٠.٢ ص KOH في الايثانول ، وبعد التبريد ، لزم ٨٢٠ مل من ٠.٢٥٠ ص HCl لمعايرة الكمية الزائدة من KOH . وعند معالجة المحلول الضابط Blank بالطريقة نفسها ، استهلك ٢٤٠.٢ مل من الحامض . احسب قيمة التصبن لزيت الخروع .

٧ - عينة كربونيل تزن ٢٠.١١٠ جم ، عولجت مع كل من محلول ٠.٢٥٠ ص ٢ - ثنائي ميثيل أمينو إيثانول (٢٠ مل بالضبط) ومحلول ٠.٤٠٠ ص كلوريد هيدروكسيل أمين (٢٥ مل بالضبط) . وبعد إتاحة فترة مناسبة للتفاعل ، عُوِيرَ المحلول الناتج مع ٠.٢٠١ ص $HClO_4$ واستهلك ١٤٣.٥ مل . فاذا حُضِرَ محلول ضابط بالطريقة نفسها واستهلك ٢٤٠.٥ مل من الحامض المُعَايِر ، احسب النسبة المئوية لمجموعة CO في العينة .

*٨ - تُعَيَّنُ الأمينات الأولية بالأسئلة . أذيت عينة أمين مقدارها ٠.٦٧٥٠ جم في استينات الايثيل وأضيف لها ١٠ مل من مخلوط الأسئلة المحفّز بالحامض ، وبعد إتاحة فترة مناسبة للتفاعل والتميؤ ، عُوِرت العينة مع ٠.٤١٠٧ ص NaOH واستهلك ٢٥٧.٦ مل منه . فاذا استهلك ٥٠٠ مل من مخلوط الأسئلة بعد التميؤ ١٩٧.٠ مل من القاعدة ، احسب % NH_2 في العينة .

*٩ - كوداين Codeine مادة من اشباه القلويات ، ويمكن تعيينها بالمعايرة مع $HClO_4$ في حامض الاسيتيك . فاذا لزم

٩٧٥ مل من ٠.١٠٦١ ص $HClO_4$ المعايير لمعادلة عينة كوداين تزن ٠.٣١٦٩ جم ، فاحسب % نقاوة العينة .

*١٠ - يعد حامض بارا - أمينوساليسيليك (PAS) p - aminosalicylic عقاراً مضاداً للسل ، ويُحَضَّرُ على هيئة أقراص .

ويُعَيَّنُ عادةً بسحق الأقراص ، ثم الاستخلاص بواسطة الاسيتون الخالي من الماء والترشيح ومعايرة الرشيع مع

R_4NOH . فاذا لزم ٧٩١ مل من ٠.١٠٨١ ص R_4NOH لمعادلة عينة وزنها ٠.٣١٢٣ جم ، احسب عدد

ملجرامات PAS لكل قرص إذا كان معدل وزن القرص الواحد ٢١٤١ ر جم .

الفصل العاشر

الاتزان في تفاعلات التأكسد والاختزال

Oxidation — Reduction Equilibria

تعريفات Definitions

تعرف التفاعلات التي يحدث فيها تغير في حالة تأكسد المتفاعلات بتفاعلات التأكسد والاختزال (Redox)،
فالتفاعل (١٠ - ١) مثلاً ،

(١٠ - ١)

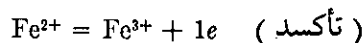
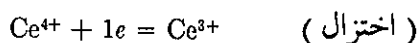


هو تفاعل مناسب لتعيين الحديد في محلوله . وفي هذا التفاعل تتغير حالة تأكسد السيريوم من ٤+ الى ٣+ حيث يتم اكتساب الكترون واحد ، في حين أن حالة تأكسد الحديد تتغير من ٢+ الى ٣+ أي يتم خسران الكترون واحد .

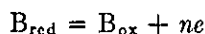
تسمى عملية اكتساب الالكترونات « الاختزال » (Reduction)، بينما عملية فقدان الالكترونات فتسمى « التأكسد » (Oxidation). ويتم تفاعل التأكسد والاختزال بحدوث كلتا العمليتين معاً ، إذ لا يحدث الاختزال بدون التأكسد ، ولا يحدث تأكسد بدون اختزال . كذلك ، يجب ان يكون عدد الالكترونات المفقودة مساوٍ لعدد الالكترونات المكتسبة .

وتسمى المادة التي يحدث نقص في حالة تأكسدها ، « عاملاً مؤكسداً » (Oxidizing Agent)، وتلك التي يحدث زيادة في حالة تأكسدها ، « عاملاً مختزلاً » (Reducing Agent). والعامل المؤكسد يؤدي الى أكسدة مادة أخرى بينما هو نفسه يُختزل ، وبالمقابل فان العامل المختزل يؤدي الى اختزال مادة أخرى وفي الوقت نفسه فانه يُؤكسد .

وعليه ، ففي التفاعل (١٠ - ١) يظهر أن Ce^{4+} عامل مؤكسد في حين أن Fe^{2+} عامل مختزل . ويمكن تمثيل خطوات التأكسد والاختزال بأنصاف التفاعلات Half — reactions التالية :

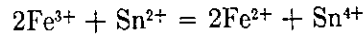


وبشكل عام فانها تمثل على النحو التالي :

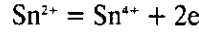
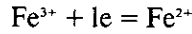


وتدعى صيغتا التأكسد والاختزال للعنصر نفسه في نصف التفاعل بـ « زوج التأكسد والاختزال » (Redox Couple).

هذا ، ومن الممكن أن يكون Fe^{3+} في تفاعل آخر عاملاً مؤكسداً وبالتالي فان Fe^{2+} هو الذي سيتنج في هذا التفاعل فيُختزل مثلاً ، Fe^{3+} بواسطة Sn^{2+} على النحو التالي :

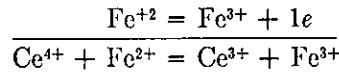
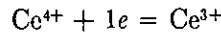


ويمثل نصفاً هذا التفاعل على النحو التالي :

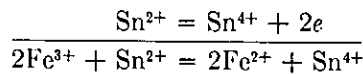
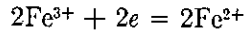


ومع أن نصف تفاعل الحديد مثلاً ، يحدث في الاتجاهين ، إلا أنه يجب عدم الخلط في حالة نصف التفاعل هذا وكأنه تفاعل اتزان ، وذلك لأن التفاعلات النصفية لا تحدث بمعزل عن بعضها البعض ، كما ذكر سابقاً .

فاذا أضيف عامل مؤكسد إلى عامل مختزل مناسبين بعضهما إلى بعض ، كما في حالة $\text{Ce}^{4+} - \text{Fe}^{2+}$ فان تفاعلاً سيحدث ما لم تظهر هناك مشكلة « حركية » (Kinetic) في التفاعل . والتفاعل الكلي هو حاصل جمع نصفي التفاعل ، ويمثل ذلك كما يلي :



وفي هذا المثال ، تم اكتساب إلكترون واحد وفقدان آخر . ومن ناحية أخرى ، ففي تفاعل $\text{Fe}^{3+} - \text{Sn}^{2+}$ يتم اكتساب الكترول واحد وفقدان إثنين . وبما أن عدد الإلكترونات المكتسبة يجب أن يساوي عدد الإلكترونات المفقودة فان نصف الخلية Half Cell $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$ يجب أن يُضرب في العدد ٢ . وهكذا يصبح عدد الإلكترونات المكتسبة إثنان والمفقودة إثنان ، ويمكن تمثيل ذلك على النحو التالي :



وكما يظهر فان حاصل جمع نصفي التفاعل ، يعطي التفاعل الكلي موزوناً .

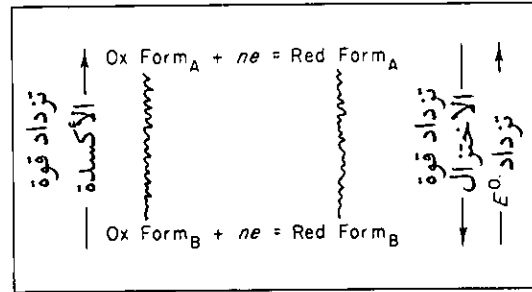
جدول العوامل المؤكسدة والمختزلة Table of Oxidizing and Reducing Agents

يمكن ترتيب العوامل المؤكسدة وأشكالها المختزلة Reduced Forms في جدول وفقاً لقدرتها على اكتساب الإلكترونات أو فقدانها . ويعطي الملحق ١٧ ترتيباً لمجموعات مختارة من أنصاف التفاعلات ، ويدعى هذا الترتيب ، جدول الجهود القياسية الاختزالية (Table of Standard Reduction Potentials) ولقد وُضِعَ هذا الجدول ، وما انبثق عنه ، من مصطلحات ، بواسطة الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC) عام ١٩٥٣ .

وبالنظر إلى الطريقة التي كُتِبَ بها الجدول المبين في الملحق ١٧ ، يمكن استخلاص نتائج عدة : فكل التفاعلات

* تقرأ المصطلحات التي تشير الى ازدواج التأكسد والاختزال أو أنصاف الخلايا أو الأقطاب من اليسار الى اليمين وذلك تمثيلاً مع المصطلحات العالمية .

كُتِبَتْ على شكل تفاعلات اختزال ، وهكذا ، فإن العوامل المؤكسدة تظهر على يسار التفاعل ، والمختزلة تظهر على يمينه . وتعد المواد التي تقع على قمة الصور المؤكسدة (أعلى قيم موجبة للجهد E) أقوى العوامل المؤكسدة ، أما تلك التي تقع أسفل الصور المختزلة (أعلى قيم سالبة للجهد E) فهي تعد أقوى العوامل المختزلة . وكلما زادت قوة كل من العامل المؤكسد والعامل المختزل كان التفاعل بينهما أكثر اكتمالاً ، شريطة أن لا تؤثر على التفاعل عوامل حركية . ومن ناحية أخرى ، فكلما اقتربت قوة العامل المؤكسد والعامل المختزل بعضهما من بعض ، فإن احتمال اكتمال التفاعل يتناقص . ويوضح الشكل ١٠ - ١ هذه الاستنتاجات .



الشكل ١٠ - ١ : تدرج الميل للأكسدة والاختزال في جدول جهود الاقطاب .

ويمكن التنبؤ ، وحساب كثير من الخصائص الكيميائية ، بالرجوع إلى جدول الجهود القياسية الاختزالية . فمثلاً ، من الممكن التنبؤ بإمكانية حدوث التفاعل أو عدم حدوثه ، وحساب كل من ثابت الاتزان ، وتركيز المواد المختلفة عند الاتزان وجهود الخلايا الناتجة ، وموازنة معادلات التأكسد والاختزال . ومهما يكن من أمر ، فيجب التأكيد على أنه ليس من الممكن استخدام ملحق ١٧ للتنبؤ فيما إذا كان التفاعل سريعاً أو بطيئاً .

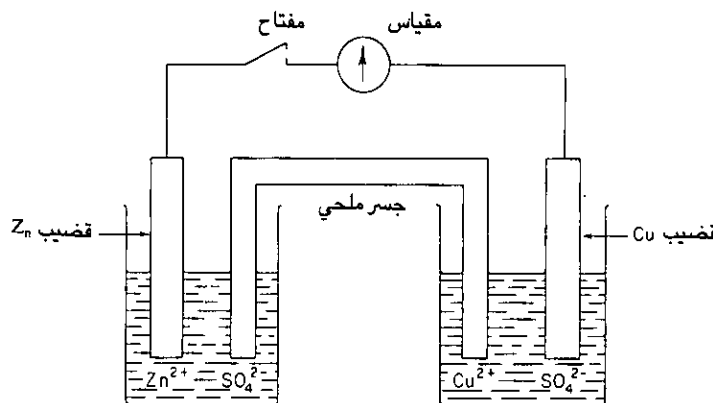
الخلايا الكهروكيميائية Electrochemical Cells

هناك نوعان من الخلايا الكهروكيميائية : الخلايا الجلفانية (Galvanic Cells) ، والخلايا الالكتروليتية (Elec-trolytic Cells) . والخلية الجلفانية هي تلك التي يحدث فيها تغير كيميائي تلقائي مصحوب بتوليد طاقة كهربائية . وفي هذا النوع من الخلايا ، يمكن تحويل الطاقة الكهربائية إلى شغل نافع ، وتعد خلية الشحن الرصاصية (Lead Storage Cell) نموذجاً لأمثلة هذه الخلايا . وفي المقابل ، فإن الخلية الالكتروليتية هي التي يتم فيها إرغام تفاعل كهروكيميائي لا تلقائي (Nonspontaneous) على الحدوث ، وذلك عن طريق تزويد الخلية بفولتات من الخارج . وهكذا فإنه يتم استهلاك طاقة كهربائية ، أو شغل ، للمساعدة على حدوث تفاعل معين على أحد أقطاب الخلية ، كما هو الحال في عملية طلاء الكروم .

الخلية الجلفانية Galvanic Cell

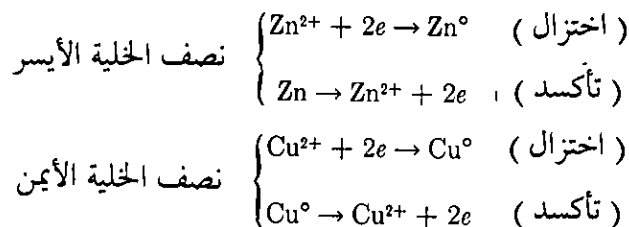
يمثل الشكل ١٠ - ٢ نموذجاً لخلية جلفانية بسيطة . وتتكون الاجزاء الرئيسية فيها من كأس تحوي قضيب من الخارصين ، مغموس في محلول Zn^{2+} وكأس أخرى تحوي قضيب من Cu ، مغموس في محلول Cu^{2+} . وتحتوي كل من الكأسين $1.0 \times 10^{-2} M$ ، ويربط بين المحلولين جسر ملحي Salt bridge . ويوصل القضيبان بعضهما بسلوك

توصيل ماراً بمقياس للجهد . وعندما يُضغَط على المفتاح ، يتكون ممر يسري فيه التيار ، وذلك خلال سلك التوصيل والقضيبين المعدنيين والمحالولين والجسر الملحي . يحتوي الجسر الملحي على معلق Suspension KCl في الجيلاتين ، ليعمل كموصل كهربائي بين المحلولين ، ويجول دون اختلاط أيونات Zn^{2+} و Cu^{2+} من المحلولين ببعضهما البعض .



الشكل ١٠ - ٢ : نموذج لخلية جلفانية ، تكون التراكيز الابتدائية لكل من المواد الموجودة في الخلية ١٠٠ حـ (وحدة فعالية)

وحال إقفال المفتاح ، سيُشير المقياس إلى جهد مقداره ١.١٠ فولت ، وتظهر دلائل حدوث التفاعل الكيميائي في كلتا الكأسين . وتعتمد صحة قياس الجهد ، وعدد الأرقام المعنوية في قيمته العددية ، على طريقة إجراء التجربة . ومن المحتمل أن يحدث في كل نصف من نصفي الخلية* أحد تفاعلي المجموعتين التاليتين :



وبما أن تفاعلا التأكسد والاختزال يجب أن يحدثا متلازمين ، فيمكن بذلك تقسيم التفاعلات الأربعة إلى زوجين من

التفاعلات على النحو التالي :



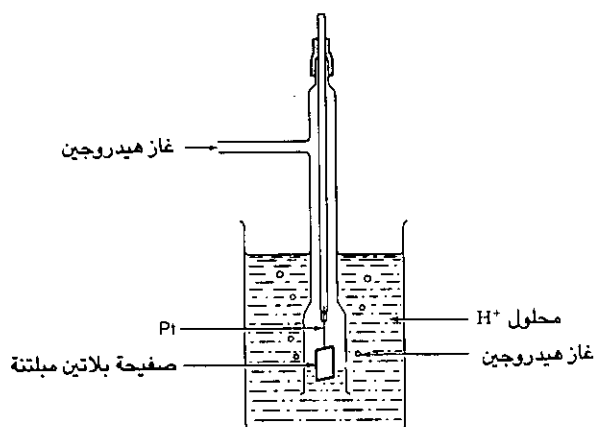
* من الممكن أيضاً افتراض مشاركة كل من H_2O أو الأيونات السالبة في التفاعلات الكهروكيميائية في الخلية . وسيوضح عدم ظهور هذه التفاعلات في هذا المثال من البنود اللاحقة .

هذا ، ويجب أن تكون هناك إمكانية ، من الناحية الكيميائية ، لتحديد أي من هذين التفاعلين سيحدث . فإذا كان التفاعل (١٠ - ٢) هو الذي سيحدث فإن وزن قضيب الخارصين يجب أن يزداد ، وفي الوقت نفسه ينقص وزن قضيب النحاس ، كذلك ، فإن تركيز Zn^{2+} سينقص ، بينما يزداد تركيز Cu^{2+} . ويحدث العكس ، إذا كان التفاعل الحاصل هو (١٠ - ٣) . ولقد لوحظ عملياً ، أن ذرات الخارصين (من قضيب الخارصين تتأكسد إلى أيونات $Zn(II)$ ، وتتولد بذلك الإلكترونات على قطب الخارصين ، التي تسري بدورها خلال السلك الخارجي إلى قطب النحاس ، وتتحد مع الأيونات $Cu(II)$ ، وهكذا فإن أيونات $Cu(II)$ ستختزل إلى ذرات Cu ، التي تغطي على قطب النحاس .

وتجدر الإشارة إلى أنه لا يمكن عملياً قياس جهد نصف خلية مستقلة ، وعليه ، فيجب أن يتخذ نصف خلية آخر كمقياس ، لتُقارَن به أنصاف الخلايا الأخرى . ويمكن اختيار أي نصف خلية بجهد محدد ، ليعمل كنصف خلية قياسي .

قطب الهيدروجين Hydrogen Electrode

لقد تم الاتفاق على أن تقاس جهود الأقطاب بالمقارنة مع قطب الهيدروجين العياري (Normal hydrogen electrode) (NHE) ، الذي يستخدم كقطب مقارنة (Referenc electrode) . وأعطى قطب الهيدروجين هذا جهداً فرضياً مقداره صفر ، شريطة أن تتوافر فيه شروط معينة . وهكذا ، فلتعيين جهدي نصف الخلية $Zn^{2+} - Zn$ و $Cu^{2+} - Cu$ يجب أن توصل كل منهما مع NHE ، ثم يُقاس جهد الخلية Cell potential الناتجة في كل مرة . ونظراً لأن جهد NHE ثابت ، ويمكن إعادته Reproducible ، فقد اصطلح على أن يكون صفرأ . وبذلك ، فإن الجهد المقاس هو جهد نصف الخلية المراد قياسه ، وسيتم استعراض خواص قطب الهيدروجين المعياري قبل التعرض لطريقة حساب جهود أنصاف الخلايا .



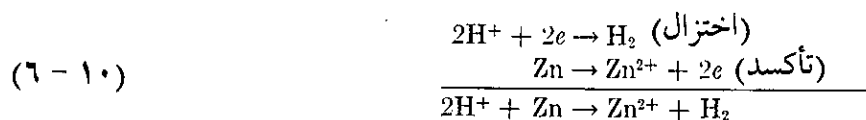
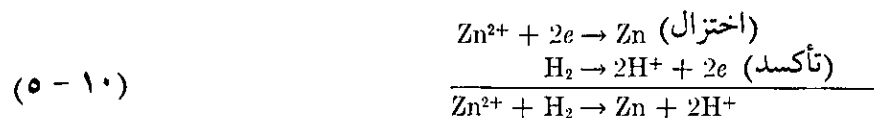
الشكل ١٠ - ٣ : نموذج لقطب الهيدروجين عند الظروف القياسية .
 H^+ = وحدة فعالية ، درجة الحرارة = $25^\circ C$ ، $H_2 = 1$ ضغط جوي

ويوضح الشكل ١٠ - ٣ نموذجاً تخطيطياً لقطب الهيدروجين . ويتكون من صفيحة بلاتين مغطاة بطبقة من البلاتين الاسفنجي ، أو من البلاتين المبلتن (Platinized platinum) ذات اللون الأسود ، وذلك لأن سطح البلاتين الأسود له القدرة على الاستجابة للتفاعل نصف الخلوي Half - Cell Reaction (١٠ - ٤) بطريقة قابلة للانعكاس Reversible .



ويتم إعداد هذا النوع الخاص من أقطاب البلاتين ، بطلاء طبقة من البلاتين كهربائياً على قطب البلاتين ، وذلك من محلول بلاتين (IV) - HCl .

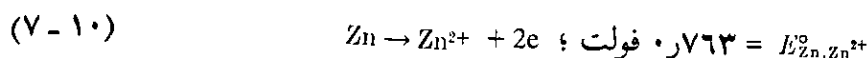
هذا ، وبجانب قابلية NHE على الانعكاس ، فيجب أن تتوافر فيه شروط أخرى ، هي : أن يكون مقدار ضغط غاز الهيدروجين ضغطاً جويّاً واحداً ، وفعالية أيونات الهيدروجين تساوي واحداً أيضاً ، ودرجة الحرارة تساوي ٢٥° م . فإذا كُوتت خلية جلفانية من NHE كنصف خلية ، وقطب $Zn^{2+} - Zn$ نصف الخلية الآخر ، فإن جهداً مقداره ٠.٧٦٣ فولت سيقرأ على مقياس الجهد ، وفي الوقت نفسه يُحتمل حدوث أحد مجموعتي التفاعلات التالية :



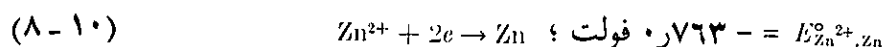
والتفاعل الذي سيحدث في هذه الخلية هو التفاعل الثاني [المعادلة (١٠ - ٦)] ، والذي يتم فيه اختزال H^+ ، وأكسدة ذرات Zn . وبما أن جهد NHE يساوي صفراً ، فإن جهد نصف خلية الخارصين ، كما هي مكتوبة ، يجب أن يكون ٠.٧٦٣ فولت ، وعليه فإن :

$$٠.٧٦٣ \text{ فولت} = E_{Zn^{2+}, Zn}^{\circ} + E_{H^+, H_2}^{\circ}$$

وهكذا يمكن كتابة تفاعل قطب الخارصين وجهده على الصورة التالية :



ويكتبان أيضاً على الصورة الأخرى التالية :



* انتبه الى التسمية التالية E_{H^+, H_2}° تعبر عن الجهد الناتج من التفاعل نصف الخلوي عند كتابته على شكل عملية اختزال ؛ بينما $E_{Zn^{2+}, Zn}^{\circ}$ تعبر عن الجهد الناتج من التفاعل النصف الخلوي عند كتابته على شكل عملية أكسدة .

أما بالنسبة للخلية الجلفانية التي تحوي قطب Cu^{2+} , Cu بجانب NHE ، فإن جهدها الذي يُقاس يكون ٠.٣٣٧ فولت ، بجانب احتمال حدوث أحد مجموعتي التفاعلات التالية :

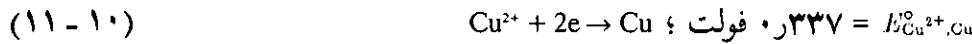


والتفاعل الذي سيحدث هنا هو (٩ - ١٠) ، أي أن الأيونات Cu^{2+} ستختزل في حين أن H_2 سيؤكسد . وبما أن جهد NHE يساوي صفراً ، فإن جهد نصف خلية قطب النحاس سيكون ٠.٣٣٧ فولت ، وعليه فإن ،

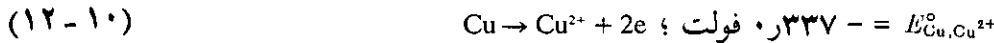
$$\text{فولت } 0.337 = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$$

$$0.337 \text{ فولت} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$$

وهكذا يمكن كتابة تفاعل قطب النحاس وجهده على الصورة التالية :



ويكتبان أيضاً على الصورة الأخرى التالية :



وطبقاً للمصطلحات المتفق عليها ، فإن التفاعلات نصف الخلية ، سيُعبّر عنها على شكل تفاعلات اختزال ، ولقد رُتبت الجهود المقابلة لهذه التفاعلات في جدول جهود الاختزال القياسية Table of Standard Reduction Potentials (الملحق IV) . ويظهر في هذا الجدول جُهدَي كل من القطبين $\text{Zn}^{2+}-\text{Zn}$ و $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}$ ، كما عبّر عنها في المعادلتين (٨ - ١٠) و (١١ - ١٠) على التوالي ، وذلك لأن الظروف القياسية قد طُبِّقَتْ في نصفي خليتيهما . وتلخص القواعد المتبعة لتعريف الظروف القياسية Standard Conditions على النحو التالي :

١ - أن يكون تركيز أيون الهيدروجين وحدة فعالية (١.٠٠ ح) .

٢ - أن تكون تراكيز كل نوع من الأيونات الذائبة في المحلول وحدة فعالية (١.٠٠ ح) .

٣ - أن يكون مقدار الضغط الجزئي لكل غاز في الخلية ١.٠٠ جوي .

٤ - أن تكون درجة الحرارة ٢٥° م .

٥ - يجب أن تكون الخلية خالية من عوامل التعقّد Complexing agents .

ومن الجدير بالذكر ، أنه ليس ضرورياً ، أن تُعَيَّنَ جهود جميع أنصاف الخلايا بالمقارنة المباشرة مع قطب الهيدروجين ، بل هناك حالات كثيرة (كما سيظهر في فصول قادمة) ، يُحَصَّل فيها على جهد نصف الخلية بطريقة الحساب ، وتجدر الإشارة هنا أنه لا فرق بين جهد القطب الذي يُحَصَّل عليه بالمقارنة المباشرة مع NHE أو الذي يُحَصَّل عليه بالمقارنة مع أي قطب مقارنة آخر ، وذلك لأن الفرق بين جهود الأقطاب لا يعتمد على نوع قطب المقارنة .

الحسابات الخلية Cell Calculations

إن الحسابات الخلية مهمة جداً للمحلل الكيميائي ، حيث تستخدم المعلومات ، التي يحصل عليها من هذه الحسابات ، في التنبؤ بمدى حدوث تفاعلات التأكسد والاختزال ، وكذلك مدى التغير في الجهد ، بدلالة التغير في التركيز . وتبين النقاط التالية ، ملخصاً للقواعد الأساسية التي يجب اعتبارها في الحسابات الخلية :

١ - اصطلح على أن تمثل الخلية كاملة بطريقة مختصرة Shorthand representation ، والقواعد العامة التي تسهل كتابة الخلايا بالطريقة المختصرة هي :

أ - تُمثَل الجزيئات والعناصر والغازات والمواد التي تتكون منها الأقطاب بالرموز والصيغ الكيميائية المعتادة . وتُوضَع تراكيز الأيونات والجزيئات وكذلك الضغوط الجزئية للغازات داخل أقواس .

ب - يُسْتَخْدَمُ خط مفرد رأسي (|) ليوضح الحد الفاصل بين القطب والمحلول ، أو بين محلولين مختلفين داخل الخلية . ويتضمن جهد الخلية المقاس عادة الجهد المتكوّن عبر السطح البيني Interface .

ج - يستخدم خطان رأسيان (||) ليمثلا منطقة الالتقاء الالكتروليتي بين كل من نصفي الخلية ، كالجسر الملحي مثلاً . ويكون فرق الجهد عبر منطقة الالتقاء هذه مساوياً صفرأ تقريباً (في واقع الأمر ، يظهر جهداً قليلاً جداً ويسمى جهد التقاء السائل (Liquid junction potential) . وعند هذا المستوى من الدراسة الأولية ستُعتبر قيمة جهد التقاء السائل (وهي قيمة قليلة جداً يمكن تخفيضها الى الحد الأدنى) صفرأ .

د - لقد افترض أن يكون القطب الذي يظهر على يمين الخلية الجلفانية مهبطاً (Cathode) ، وذلك الذي يظهر على يسارها مصعداً ، Anode ، ولذلك فإن شحنة المهبط تكون موجبة وشحنة المصعد تكون سالبة .

٢ - تُكْتَبُ المعادلة التي تُعطي جهد الخلية على النحو التالي :

(١٠ - ١٣)

$$E^{\circ}_{\text{خلية}} = E^{\circ}_{\text{(red)}} + E^{\circ}_{\text{(ox) يسار}}$$

ويمكن أيضاً حساب جهد الخلية بدلالة جهود الاختزال ، وذلك من المعادلة التالية :

(١٠ - ١٤)

$$E^{\circ}_{\text{خلية}} = E^{\circ}_{\text{(red)}} - E^{\circ}_{\text{(ox) يسار}}$$

وتكمن أهمية المعادلة (١٠ - ١٣) في أن أنصاف الخلايا وجهودها المقابلة تكتب على النحو الذي تمت فيه التفاعلات ، وبذلك يمكن الحصول على التفاعل الخلوي الكلي بجمع التفاعلات نصف الخلية الموزونة مباشرة .

٣ - إذا كانت المتفاعلات في الظروف القياسية ، فإن تغير الطاقة الحرة Free energy change للخلية يعطى بالمعادلة التالية :

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} \quad (١٠-١٥)$$

حيث تشير كل من : (٥) إلى الظروف القياسية ، ΔG° تغير الطاقة الحرة القياسي (Standard free energy change) بالجول ، n عدد الالكترونات الداخلة في التفاعل ، F فاراداي واحد (٩٦٤٨٧ كولوم E° (Coulomb) فولتية الخلية Cell Voltage في الظروف القياسية .

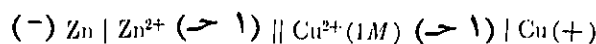
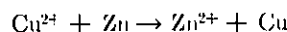
٤ - إذا كانت قيمة E موجبة (أي أن تَغَيَّر الطاقة الحرة هو مقدار سالب) فإن تفاعل الخلية يحدث في الاتجاه المكتوب فيه ، ويقال عندئذ أنه تفاعل تلقائي Spontaneous reaction (يحدث هذا في الخلية الجلفانية) ، أما إذا كانت قيمة E سالبة (أي أن تغير الطاقة الحرة هو مقدار موجب) فإن تفاعل الخلية لا تلقائي nonspontaneous reaction ، أي يلزم تزويد الخلية بطاقة إضافية حتى يحدث التفاعل كما هو مكتوب (يحدث ذلك في الخلية الالكترونية) . هذا ، ومن الجدير بالذكر أن إشارة المقدار ، E ، لا تعني فيما إذا كان التفاعل سيحدث فعلاً في الاتجاه المكتوب به أم لا . فحدوث التفاعل وعدمه مسألة حركية . وفي الوقت نفسه ، فإن معدل سرعة التفاعل (Reac- tion rate) لا يمكن تعيينه إلا بدراسة حركية التفاعل .

٥ - يمكن أيضاً حساب جهد نصف الخلية في ظروف غير الظروف القياسية ، شريطة أن تكون كل التراكيز وجهد الاختزال القياسي معروفة . ويمكن إجراء مثل هذه الحسابات بواسطة معادلة نرنست Nernst equation .

المثال ١٠ - ١ :

مثال الخلية التي تظهر في الشكل ١٠ - ٢ بالطريقة المختصرة ، مرة كما هي مبينة في الشكل ، ومرة أخرى في الاتجاه المعاكس ، ثم احسب جهد الخلية في كل من الحالتين .

تمثل الخلية المذكورة بالطريقة المختصرة ، وكذلك تفاعلات هذه الخلية بالاعتماد على المصطلحات السابقة ، وذلك على النحو التالي :



المصعد (تأكسد)

المهبط (اختزال)

* ١ كالوري/مول = ٤١٨٤ جول . من المعتاد أن يُعَبَّر عن الطاقة الحرة بالكالوري أو كيلو كالوري/مول بدلاً من الجولات .

وهكذا ، فان جهد هذه الخلية يُحسب من المعادلة :

$$E^{\circ}_{\text{خلية}} = E^{\circ}_{\text{يمين (red)}} + E^{\circ}_{\text{يسار (ox)}}$$

$$E^{\circ}_{\text{خلية}} = 0.337 \text{ ف} + 0.763 \text{ ف} = 1.100 \text{ ف}$$

وإذا استُخدمت جهود الاختزال فيحسب جهد الخلية كما يلي :

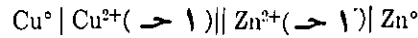
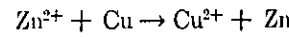
$$E^{\circ}_{\text{خلية}} = E^{\circ}_{\text{يمين (red)}} - E^{\circ}_{\text{يسار (ox)}}$$

أي أن ،

$$E^{\circ}_{\text{خلية}} = 0.337 \text{ ف} - (-0.763 \text{ ف}) = 1.100 \text{ ف}$$

وحيث أن جهد الخلية المحسوب ذو قيمة موجبة فان التفاعل يمكن أن يحدث كما هو مكتوب وينتج عنه جهد خلوي مقداره 1.100 ف

وعند عكس الخلية المبينة في الشكل ١٠-٢ ، أي تصبح نصف خلية الخارصين على اليمين ، ونصف خلية النحاس على اليسار ، يصبح كل من تفاعل الخلية والخلية كما يلي :



وعليه ، فان جهد هذه الخلية هو ،

$$E^{\circ}_{\text{خلية}} = E^{\circ}_{\text{يمين (red)}} + E^{\circ}_{\text{يسار (ox)}}$$

أي أن ،

$$E^{\circ}_{\text{خلية}} = -0.763 \text{ ف} + (-0.337 \text{ ف}) = -1.100 \text{ ف}$$

ويحسب أيضاً جهد الخلية باستخدام جهود الاختزال من المعادلة التالية :

$$E^{\circ}_{\text{خلية}} = E^{\circ}_{\text{يمين (red)}} - E^{\circ}_{\text{يسار (red)}}$$

أي أن ،

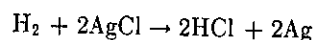
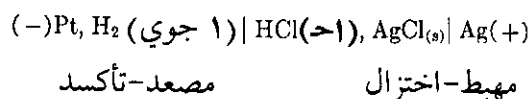
$$E^{\circ}_{\text{خلية}} = -0.763 \text{ ف} - (-0.337 \text{ ف}) = -1.100 \text{ ف}$$

وعليه ، فان التفاعل كما هو مكتوب هنا لا تلقائي ويلزم بذلك تزويد النظام (الخلية) بطاقة من الوسط المحيط به لارغام التفاعل على الحدوث في هذا الاتجاه .

* تُقرأ الخلايا من اليسار لليمين وفقاً للمصطلحات المذكورة سابقاً

المثال ١٠ - ٢ :

احسب جهد الخلية التالية :

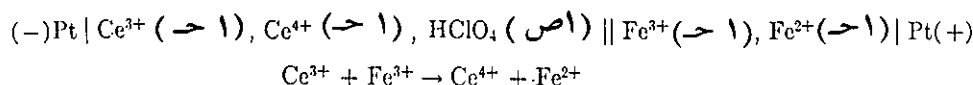


$$E_{H^+, H_2}^\circ - E_{AgCl, Ag}^\circ = E^\circ_{\text{خلية}}$$

$$E^\circ_{\text{خلية}} = E^\circ_{٢٢٢} - E^\circ_{٢٢٢} = ٠.٢٢٢ \text{ ف} - ٠.٠٠٠ \text{ ف} = ٠.٢٢٢ \text{ ف}$$

المثال ١٠ - ٣ :

احسب جهد الخلية التالية :

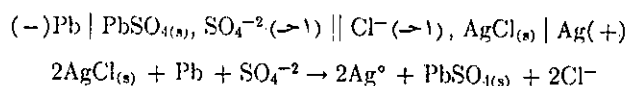


$$E_{Ce^{4+}, Ce^{3+}}^\circ + E_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^\circ = E^\circ_{\text{خلية}}$$

$$E^\circ_{\text{خلية}} = ٠.٧٧١ \text{ ف} - (٠.١٧٠ \text{ ف} +) = -٠.٩٣ \text{ ف}$$

المثال ١٠ - ٤ :

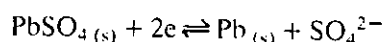
احسب جهد الخلية التالية :



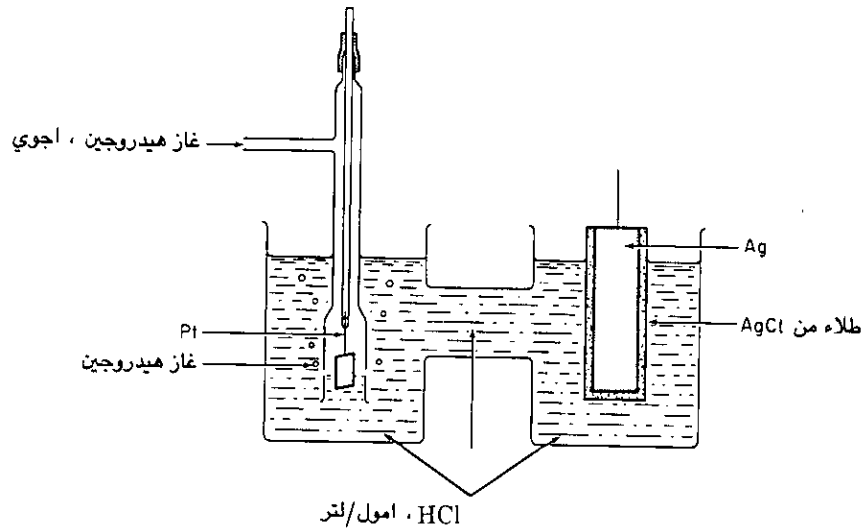
$$E_{PbSO_4, Pb}^\circ - E_{AgCl, Ag}^\circ = E^\circ_{\text{خلية}}$$

$$E^\circ_{\text{خلية}} = E^\circ_{٢٢٢} - (E^\circ_{٣٥٦} -) = ٠.٥٧٨ \text{ ف} +$$

تُوضَّح الأمثلة الثلاثة الأخيرة عدداً من الخواص الهامة للخلايا الجلفانية وطرق تحضيرها . فالخلية المبينة في المثال ١٠-٢ توضح نوعاً بدون جهد التقاء السائل Cell without liquid junction potential ، ويبين الشكل ١٠-٤ نموذجاً لهذا النوع من الخلايا ، وهو مفيد جداً لتقدير الخلية المبيَّنة في المثال ١٠-٣ من أيونات فقط ، بينما يعتمد جهدا نصفي الخلية المبينة في المثال ١٠-٤ على تركيز كل من SO_4^{2-} و Cl^- في المحلول ، مع أنه لم يحدث تَغْيَرٌ بشكل مباشر في حالة تأكسد أي منها . ويمكن استنتاج ذلك بدراسة ما يحدث في كل نصف من أنصاف الخلية ؛ فالتفاعل الذي يحدث في نصف الخلية الأيسر مثلاً ، هو ؛



وبتطبيق مبدأ ليشاتيليه Le Chatelier نجد أن أي تغير في تركيز أيون SO_4^{2-} سيؤدي إلى تغيّر موضع الاتزان .



الشكل ١٠-٤ : مخطط للخلية المبينة في المثال ١٠-٢ ؛ وهي توضح أيضاً خلية بدون جهد التقاء السائل .

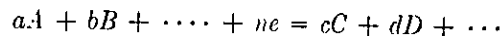
ومما تجدر ملاحظته ، أن تمثيل الخلية بالطريقة المختصرة ، يكون صورة طبق الأصل للخلية المرسومة ، حيث أنه يعطي وصفاً للتفاعل الذي يحدث فيها ، ويُشير إلى سطوح الانفصال (Phase separations) ، ومناطق الالتقاء الالكتروني (جهد التقاء السائل) . كذلك فانه عند كتابة خلية تلقائية بمعرفة جهود الاختزال نصف الخلوية ، فان نصف الخلية ذات جهد الاختزال الأكثر ايجاباً most positive تظهر دائماً كقطب أيمن ، وذلك وفقاً للمصطلحات المذكورة سابقاً .

معادلة نرنست Nernst Equation

لقد تم التعبير عن جميع التراكيز (الفعاليات) التي ظهرت في جميع الامثلة السابقة وكأنها في الظروف القياسية أي ١.٠٠ ح (وحدة فعالية) . ولكن معظم الظروف التي تواجه في المختبر هي ظروف غير قياسية ، والسؤال المهم هنا ، ما تأثير التركيز (الفعالية) على جهد القطب ؟

إن العلاقة بين جهود الأقطاب ، وتراكيز كل من الشكل المؤكسد والشكل المختزل ، تُعطى بمعادلة تسمى نرنست . وباعتبار نصف التفاعل الخلوي القابل للانعكاس التالي :

(١٠-١٦)



فيمكن كتابة معادلة نرنست له على النحو التالي :

(١٠-١٧)

$$\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \text{ لن } \frac{RT}{nF} - E_{\text{ox,red}}^{\circ} = E_{\text{ox,red}}$$

حيث أن ،

$$E_{ox,red} = \text{جهد الاختزال بالفولتات}$$

$$E_{ox,red}^{\circ} = \text{جهد الاختزال القياسي بالفولتات}$$

$$R = \text{ثابت الغاز وقيمه } 8.314 \text{ جول ق}^{-1} \text{ (ترمز الى درجة الحرارة المطلقة)}$$

$$T = \text{درجة الحرارة المطلقة وقيمتها } 298 \text{ ق (} 25^{\circ} \text{م)}$$

$$n = \text{عدد الالكترونات المشاركة في نصف التفاعل الخلوي}$$

$$F = \text{ثابت فاراداي وقيمه } 96487 \text{ كولوم / مكافئ .}$$

$$n = \text{اللوغاريتم الطبيعي } 2.303 \text{ لو .}$$

a = قيمة فعالية كل نوع من الأيونات ، وهي مرفوعة لأس يساوي عدد مولات كل أيون مشارك في تفاعل نصف الخلية .

وبالتعويض عن جميع القيم الثابتة المعروفة مع اعتبار الفعاليات والتراكيز متساوية من الوجهة التقريبية ، تصبح معادلة نرنست على الشكل التالي :

$$(10-18) \quad E_{ox,red}^{\circ} = E_{ox,red} - \frac{0.0592}{n} \text{ لو } \frac{[D]^d [C]^c}{[B]^b [A]^a}$$

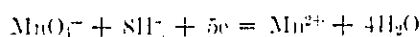
ولمزيد من الدقة في الحسابات ، يجب استخدام القيمة 0.05916 بدلاً من 0.0592 ، كذلك تجدر الإشارة إلى أن المقدار اللوغاريتمي في معادلة نرنست هذه قد كتب على صورة : نواتج / متفاعلات ، وذلك وفقاً للاصطلاح الذي اتفق عليه لكتابة ثوابت الإلتزان equilibrium constants . ويمكن كذلك كتابة المقدار اللوغاريتمي على الصورة : المتفاعلات / نواتج ، وفي هذه الحالة ، يجب أن تُعكس الإشارة التي تسبق المقدار اللوغاريتمي فتصبح المعادلة (10-18) كما يلي :

$$(10-19) \quad E_{ox,red}^{\circ} = E_{ox,red} + \frac{0.0592}{n} \text{ لو } \frac{[B]^b [A]^a}{[D]^d [C]^c}$$

وإذا كان المتفاعل غازاً فيُعبر عن تركيزه بالضغط الجزئي باستخدام وحدات الضغط الجوي . وبالنسبة لتراكيز كل من المواد الصلبة والسوائل النقية التي تُشكّل حالة ثانية (Second phase) في الخلية ، فإنها تعتبر ذوات قيم ثابتة (أي أن الفعالية لكل منها = 1) ، وتدخل قيم هذه الثوابت ضمن قيمة الثابت E° وحيث أن الماء مذيب ، فإن تركيزه يعد مقداراً ثابتاً لا يتغير ، وتدخل قيمته أيضاً ضمن قيمة E° أما إذا لم يكن الماء هو المذيب ويظهر H_2O في أحد أنصاف الخلايا ، فإن قيمته يجب أن تؤخذ في الاعتبار عند كتابة معادلة نرنست لنصف الخلية هذه .

المثال ١٠-٥ :

اكتب معادلة نرنست لنصف الخلية التالي :



$$\frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8} \text{ لو } \frac{0.0592}{8} - E_{MnO_4^-, Mn^{2+}}^{\circ} = E_{MnO_4^-, Mn^{2+}}$$

الجهود الصيغية Formal Potentials

غالباً ما تكون قيم الجهود المحسوبة نظرياً غير متفقة مع القيم التي يحصل عليها عملياً . وهناك سببان رئيسيان يفسران هذا الاختلاف : الاول ، هو استخدام التراكيز في معادلة نرنست ، مع أن ما يقاس في المختبر هي الفعاليات . وحيث أن محاليل الخلايا الكهروكيميائية تميل لأن تكون معتدلة التركيز أكثر من كونها محاليل مخففة ، فإن الفعل المتبادل بين الأيونات نفسها وبين جزيئات السائل نفسها أو بين كل من الأيونات وجزيئات السائل ، لا بد وأن يكون ذا قيمة لا يمكن إهمالها . وبالتالي فإن التقريب الذي اعتبر التراكيز مساوية للفعاليات لا بد وأن يكون فيه نسبة من الخطأ . وعموماً ، فإن هذا الخطأ يكون صغيراً ويمكن التغاضي عنه ، ما عدا في الحالات التي يتم فيها التعامل مع محاليل مركزة ، أو لأغراض الدراسات البحثية ، أو تلك الدراسات التي تحتاج إلى صحة قياس متناهية .

والعامل الثاني الذي يسهم في عدم توافق قيم الجهود المحسوبة نظرياً وتلك الملاحظة عملياً ، هو أن الأصناف المختلفة الموجودة في أنصاف الخلايا لا توجد في المحلول كأيونات بسيطة أو جزيئات كما هو مكتوب في نصف الخلية . وغالباً ما تشارك هذه الأيونات أو الجزيئات في سلسلة من الاتزان التنافسية . ففي الخلية المبينة في الشكل ١٠-٢ ، تتأثر تراكيز كل من Cu^{2+} ، Zn^{2+} بوجود أيونات Cl^- وذلك لأن أيون Cl^- قادر على تكوين معقدات بأي من الأيونين الموجبين . كذلك من الممكن أن يتواجد أيوني الفلزين هذين في حالة تميؤ .

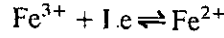
وفي الخلية المبينة في الشكل ١٠-٤ ، من الممكن أن يحتوي المحلول الملامس لقطب $Ag|AgCl$ بعض الأصناف مثل $AgCl_3^{2-}$ ، $AgCl_2^-$ ، $AgCl_{(aq)}$ ، $AgCl_{(s)}$ ، Ag^+ . وتكون محصلة التأثير الكلي للاتزان المذكورة هي إنقاص تركيز الأيونات الحرة عند الاتزان ، ويؤدي ذلك إلى التأثير على جهد القطب . وإذا عُرِفَت هذه الاتزان التنافسية التي تحدث في نصف الخلية ، وتوافرت كذلك المعلومات الخاصة بثوابت الاتزان المناظرة لكل من هذه الاتزان ، فيمكن بذلك أخذها في الاعتبار عند حساب جهود الخلايا . ونظراً لفقر في المعلومات الخاصة بهذه الاتزان ، فليس من الممكن حساب هذه التصحيحات بشكل روتيني .

ولقد أصبح الآن من الممكن تعريف نوع ثانوي من جهود الاختزال وذلك للتغلب على الصعوبات المذكورة أعلاه . وهذا النوع هو جهد الاختزال الصيغي ، ويختلف عن جهد الاختزال القياسي بأن تكون قيمة تراكيز كل من الصور المؤكدة والمختزلة وحدة صيغية واحدة ، وذلك في أنصاف الخلايا التي تحتوي على محاليل الكتروليتية محددة التكوين . وتبقى القيم العددية للجهود وإشاراتها منسوبة إلى NHE . ويبين الملحق IV ، الجهد الصيغي لعدد من الخلايا المختلفة . وتجدر الإشارة هنا إلى أن الجهد الصيغي لنظام معين تحت مجموعة من الظروف العملية المحددة ، لا يمكن تطبيقه على هذا النظام إذا اختلفت الظروف العملية المذكورة .

وعند استخدام جهد الاختزال الصيغي بدلاً من جهد الاختزال القياسي فإن الرمز $E_{ox,red}^{\circ}$ يُصبح $E_{ox,red}^f$ ، ويُعبّر عن التراكيز بوحدات الصيغة .

المثال ٦-١٠ :

احسب الجهد على سلك بلاتين مغموس في نصف خلية تحوي $10^{-10} \times 100$ ص (III) Fe و $10^{-10} \times 100$ ص Fe(II) في ١ ص HCl



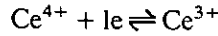
$$E = E'_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E = 0.700 \text{ ف} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[0.01]}{[0.0001]}$$

$$E = 0.700 \text{ ف} - 0.118 \text{ ف} = 0.582 \text{ ف}.$$

المثال ٧-١٠ :

احسب الجهد على سلك من البلاتين مغموس في نصف خلية تحوي $10^{-10} \times 100$ ص Ce(IV) و $10^{-10} \times 100$ ص Ce(III) في ١ ص HCl.



$$E = E'_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

$$E = 1.28 \text{ ف} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[0.01]}{[0.01]}$$

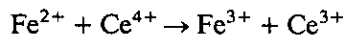
$$E = 1.28 \text{ ف} - (-0.0592 \text{ ف}) = 1.339 \text{ ف}.$$

المثال ٨-١٠ :

احسب جهد الخلية الناتجة عن جمع نصفي الخليتين المبينتين في المثالين ٦-١٠ و ٧-١٠ بالطريقة التالية :

Pt | ١ ص HCl, Ce^{3+} (٠.٠١٠٠ ص) || Ce^{4+} (٠.٠١٠٠ ص) | ١ ص HCl, Fe^{3+} (٠.٠١٠٠ ص) | Pt | Fe^{2+} (٠.٠١٠٠ ص)

يكتب التفاعل الخلوي لهذه الخلية كما يلي :



$$E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} - E_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}} = E_{\text{خلية}}$$

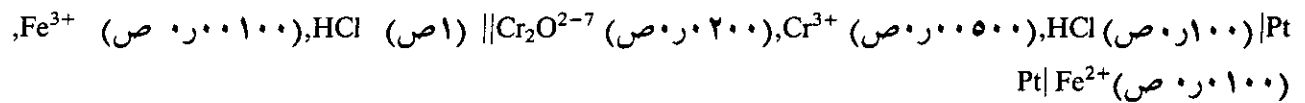
$$\text{خلية } E = E'_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} - \left[E'_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right]$$

$$\text{خلية } E = 1.28 \text{ ف} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[0.00100]}{[0.0100]} - 0.700 \text{ ف} + \frac{0.0592}{1} \log \frac{[0.0100]}{[0.000100]}$$

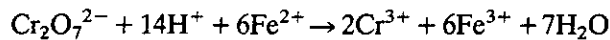
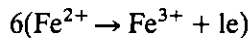
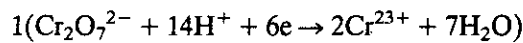
$$\text{خلية } E = 1.28 \text{ ف} - (0.0592 \text{ ف}) - 0.700 \text{ ف} + 0.118 \text{ ف} = 0.757 \text{ ف}$$

المثال ١٠ - ٩ :

اكتب التفاعل الخلوي واحسب الجهد للخلية التالية :



ان تفاعل هذه الخلية هو :



وبالتالي فان جهد الخلية هو :

$$\text{خلية } E = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Cr}^{3+}} - E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}$$

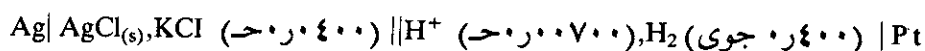
$$\text{خلية } E = E'_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Cr}^{3+}} + \frac{0.0592}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{H}^+]^{14} [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]} - \left[E'_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right]$$

$$\text{خلية } E = 0.93 \text{ ف} + \frac{0.0592}{6} \log \frac{[0.0500]^2}{[0.0100]^{14} [0.0200]} - 0.700 \text{ ف} + \frac{0.0592}{1} \log \frac{[0.0100]}{[0.00100]}$$

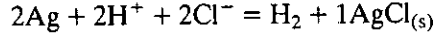
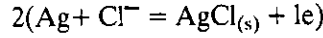
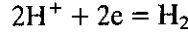
$$= 0.93 \text{ ف} - 0.109 \text{ ف} - 0.700 \text{ ف} + 0.0592 \text{ ف} = 0.180 \text{ ف}$$

المثال ١٠ - ١٠ :

اكتب التفاعل الخلوي ، واحسب الجهد للخلية التالية :



إن تفاعل هذه الخلية هو :



وبالتالي فإن جهد الخلية هو :

$$E_{AgCl, Ag} - E_{H^+, H_2} = E_{\text{خلية}}$$

$$E_{\text{خلية}} = E_{H^+, H_2} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2} - E_{AgCl, Ag} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Cl^-]}{1}$$

$$E_{\text{خلية}} = 0.00 \text{ ف} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[0.400]}{[3.10 \times 10^{-3}]^2} - 0.222 \text{ ف} + \frac{0.0592}{1} \log 0.004 \times 10^{-2}$$

$$E_{\text{خلية}} = 0.00 \text{ ف} - 0.116 \text{ ف} - 0.222 \text{ ف} - 0.0828 \text{ ف} = -0.421 \text{ ف}$$

وحيث أن جهد هذه الخلية مقدار سالب ، فالتفاعل الخلوي يعد إذا تفاعلاً لا تلقائياً ، ويعني هذا ، أنه يلزم بذل جهد يزيد مقداره عن 0.421 ف للشروع في حدوث هذا التفاعل .

ثابت الاتزان Equilibrium Constant

تكمن أهمية ثابت الاتزان في قدرته على إظهار مدى اكتمال تفاعل التأكسد والاختزال عند الاتزان . وعليه فإن هذه المعلومات مهمة جداً عند التنبؤ بإمكانية استخدام تفاعل تأكسد واختزال معين في التحليل الكيميائي .

هذا ، وقد وُضِّحَ الفصل السادس العلاقة بين ثابت الاتزان والطاقة الحرة القياسية ، ΔG° ، بالمعادلة التالية :

(١٠-٢٠)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad [\text{أنظر المعادلة (٦-٣١)}]$$

وبجمع المعادلتين (١٥-١٠) و (١٩-١٠) ينتج أن

$$-nFE^\circ = -RT \ln K$$

كذلك فإن ،

(١٠-٢١)

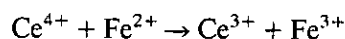
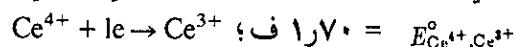
$$\frac{nFE^\circ_{\text{خلية}}}{RT} = \ln K$$

وبالتعويض عن القِيَم T, R, F وتحويل قيمة ، لن ، إلى ، لو ، ، يُحصل على المعادلة التالية :

$$\frac{nE^{\circ}_{\text{خلية}}}{0.0592} = K_{\text{لو}} \quad (22-10)$$

المثال ١٠-١١ :

احسب ثابت الاتزان لتفاعل Fe (II) مع Ce (IV) يمكن التعبير عن كل من تفاعلي نصفية الخلية ، وجهدي الاختزال القياسيين المقابلين لنصفية الخلية ، والتفاعل النهائي ، وثابت الاتزان للتفاعل النهائي كما يلي :



$$\frac{[Fe^{3+}] [Ce^{3+}]}{[Fe^{2+}] [Ce^{4+}]} = K$$

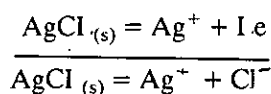
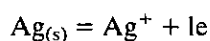
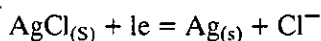
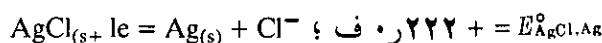
$$\frac{[E^{\circ}_{\text{يمين (red)}} - E^{\circ}_{\text{يسار (red)}}]}{0.0592} = K_{\text{لو}}$$

$$1.569 = \frac{(1.70 - 0.771)}{0.0592} = k_{\text{لو}}$$

$$1.569 \times 0.0592 = 0.092 = K$$

المثال ١٠-١٢ :

احسب حاصل إذابة AgCl, Solubility product ، من المعلومات التالية :



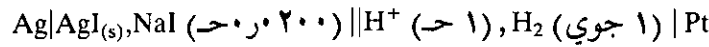
* يمكن كتابة هذه المعادلة أيضاً على النحو التالي : $K = (red) \text{ يمين } E^{\circ} + (OX) \text{ يسار } E^{\circ} / 0.0592$

$$\frac{[0.000222 - (0.000799 + f)]}{0.000592} = K_{sp}$$

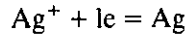
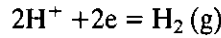
$$K_{sp} = 1.82 \times 10^{-10}$$

المثال ١٠-١٣ :

محلول NaI تركيزه 2.00×10^{-2} ص مشبع بمادة AgI استعمل ليكون جزء من الخلية التالية (بعد وصول حالة الاتزان) :



فاذا كان جهد هذه الخلية 0.480 فولت ، احسب قيمة K_{sp} لمادة AgI
يُكتب تفاعلي نصف الخلية كما يلي

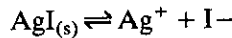


$$E_{\text{خلية}} = E_{H^+, H_2} - E_{Ag^+, Ag}$$

$$E_{\text{خلية}} = E_{H^+, H_2}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2} - E_{Ag^+, Ag}^{\circ} + \frac{0.0592}{1} \log [Ag^+]$$

$$0.480 = 0.000 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[1]^2} - 0.000799 + \frac{0.0592}{1} \log [Ag^+]$$

$$[Ag^+] = 4.16 \times 10^{-10}$$



$$[I^-] = 4.16 \times 10^{-10} + 2.00 \times 10^{-2} \cong 2.00 \times 10^{-2}$$

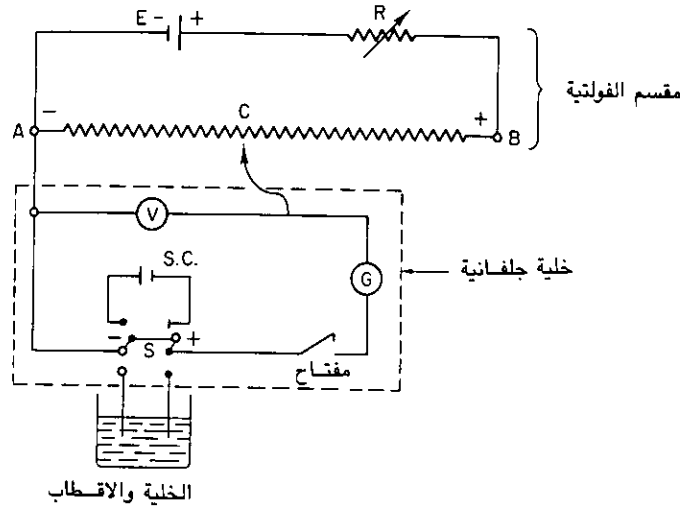
$$[I^-][Ag^+] = K_s$$

$$K_{sp} = [4.16 \times 10^{-10}][2.00 \times 10^{-2}] = 8.32 \times 10^{-11}$$

قياس الجهد Measurement of Potential

عند استخدام فولتميتر التيار المستمر (direct current voltmeter) (كما يظهر في الشكل ١٠-٢) ، فانه يلزم أن يمر تيار صغير حتى يمكن تشغيله . وان مرور تيار خلال الخلية ، سيؤدي إلى تغيير في تركيز الأصناف المتفاعلة ، الأمر الذي يؤدي إلى تغيير في جهد الخلية . ويؤثر أيضاً على جهد الخلية ، عامل آخر ناتج عن المقاومة الداخلية للخلية ، التي تؤدي

بدورها إلى تولّد جهد انحدار أومي (Ohmic potential drop) معاكس للجهد الناتج عن قطبي الخلية . وهكذا ، فالطريقة الصحيحة لقياس جهد الخلية ، هي التي يتم فيها القياس عندما تكون شدة التيار المار صغيرة جداً ، بحيث لا تكاد تذكر . والجهاز الذي يستخدم لقياس صحيح للجهد هو مقياس الجهد (Potentiometer) .



الشكل ١٠-٥ : مقياس جهد بسيط E منبج الفولتية ، R مقاومة متغيرة ، C سلك منزلق ، V فولتميتر ، G جلفانوميتر ، S مفتاح تحويل ، S.C خلية قياسية .

ويبين الشكل ١٠-٥ ، مخططاً لمقياس جهد بسيط . ويمكن تقسيم هذا الجهاز إلى جزئين هما : مقسّم الفولتية Voltage divider والجزء الذي يحوي الخلية الجلفانية وهو موضح داخل الحظ المتقطع (الشكل ١٠-٥) .

ومُقَسِّم الفولتية عبارة عن جهاز يعطي فولتية متغيرة القيمة باستمرار حيث تتراوح ما بين الصفر (عندما تنطبق نقطة C على نقطة A) والقدرة الكلية للبطارية (عندما تنطبق نقطة C على نقطة B) . وتتكون الاجزاء الرئيسية في مُقَسِّم الفولتية من بطارية موصولة مع المقاومة AB ، التي يتحرك عليها الملامس المنزلق C, Sliding contact . ويعمل الفولتميتر على قياس الفولتية المارة بين نقطتي A و C . وحيث أن تياراً سيمر خلال المقاومة AB ، وباستخدام قانون أوم ، يمكن استنتاج أن :

$$\frac{R_{AC}}{R_{AB}} E_{AB} = E_{AC} \quad (١٠-٢٣)$$

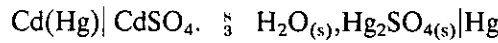
وهذا يعني ، أن الفولتية الناتجة هي فولتية متغيرة .

وتوصل الخلية الجلفانية إلى AC بطريقة ما بحيث يكون جهدها وجهد بطارية مقسّم الفولتية متعاكسين ، وفي الوقت نفسه يكون جهد البطارية مساوياً أو أعلى من جهد الخلية المراد قياسه . ويربط كذلك في دائرة الخلية الجلفانية ، جلفانوميتر galvanometer ، على التوازي ، وذلك لقياس التيار المار خلالها ، كذلك يُربط في هذه الدائرة مفتاح طرق tapping Key ، الذي يعمل على اكمال الدائرة وقطعها ، بصورة متناوبة .

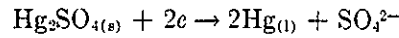
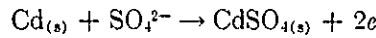
وعند ضبط مقسّم الفولتية على نقطة ما ، مثل E_{AC} ، والضغط على المفتاح ، يمكن حدوث إحدى حالات ثلاث ، اثنتان منها تكون عندهما قيمة E_{AC} ، إما أعلى أو أدنى من قيمة خلية E . ففي الحالة الأولى تمر الالكترونات من اليمين إلى اليسار ، في حين أنه في الحالة التالية يحصل العكس . أما في الحالة الثالثة فتكون قيمة E_{AC} مساوية لقيمة خلية E ، وفي هذه الحالة لا يمر تيار خلال الخلية الجلفانية ، وبالتالي خلال الجلفانوميتر .

وعند استخدام هذا الجهاز عملياً ، يُطرق على المفتاح ، ويُحرّك الملامس المنزلق C ، حتى يشير الجلفانوميتر إلى عدم سريان تيار ، وعند الوصول إلى هذا التوازن ، تُقرأ قيمة خلية E بالفولتات بواسطة الفولتميتر ، شريطة أن يكون سلك المقاومة AB قد عُيِّرَ (Calibrated) مُسَبِّقاً . هذا ، وتجدر الإشارة إلى أن مصدر التيار اللازم لتشغيل الفولتميتر عند نقطة الاتزان المذكورة هو البطارية ، وليس الخلية الجلفانية (حيث أن تياراً مُتناه في الصغر هو الذي يسري في الخلية الجلفانية) . ويلزم لتشغيل مقياس الجهد بطريقة ناجحة (كما في الشكل ١٠-٥) ، أن يوصل ذراعاه الموجب والسالب مع كل من القطب الموجب والقطب السالب للخلية الجلفانية على التوالي .

ويمكن تقييس أو معايرة (Standardization) مقياس الجهد بوصله مع خلية وستون Weston Cell ، التي تتميز بمقدرتها على تزويد قوة دافعة كهربائية (electromotive force) معروفة بدرجة عالية من الصحة ، وبممكنة الاستعادة reproducible . ويبين الشكل ١٠-٦ نموذجاً تخطيطياً لهذه الخلية . وهي عبارة عن نموذج لخلية جلفانية ، يمكن تمثيلها على النحو التالي :

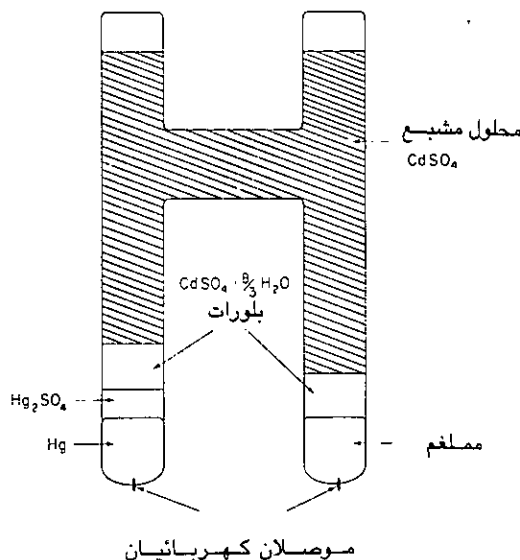


وتحدث فيها التفاعلات التالية عند تشغيلها :



ويكون جهد هذه الخلية ١.٠١٨٣ فولت عند ٢٥° م .

ويتضمن مقياس الجهد المشار اليه في الشكل ١٠-٥ ، خلية وستون وهي خلية قياسية وقد أُشير لها بالرمز S.C. (Standard Cell) . والغرض من ربط الخلية القياسية هذه بمقياس الجهد ، هو أن يمكن تعيير السلك المنزلق (AB) Sliding Wire ليقرأ بالفولتات مباشرة . هذا ، ويمكن ضبط قيمة المقاومة حتى يقرأ الفولتميتر ، فولتية مقدارها ١.٠١٨٣ فولت . وإذا أُدْخِلَت الخلية المراد قياس جهدها في الدائرة الكهربائية ، وتمت القياسات بالطريقة المذكورة سابقاً ، فإنه يمكن بذلك تعيين فولتية هذه الخلية .



الشكل ١٠-٦ : خلية وستون قياسية مشبعة .

ويعتمد جهد خلية وستون على درجة الحرارة ، إذ يتغير هذا الجهد بمقدار ٠.٠٤ ملي فولت لكل زيادة مقدارها درجة مئوية واحدة . ويعزي هذا التأثير غالباً إلى تأثير ذائبية كل من CdSO_4 و Hg_2SO_4 بالحرارة . وكذلك فإن خلية وستون حساسة جداً لمرور التيار الكهربائي ، ولذا يجب أن تكون فترة إدخالها في الدائرة الكهربائية قصيرة جداً فمرور تيار كهربائي فيها لفترة طويلة سيؤدي إلى تغيير التراكيز فيها ، الأمر الذي يؤدي إلى تغيير في جهداها .

Reference-Indicator Electrodes

أقطاب المقاومة وأقطاب الكشف

يمكن استخدام مقياس الجهد لقياس جهد الخلية Zn-Cu (الشكل ١٠-٢) . وإذا تغير تركيز أي من Zn^{2+} أو Cu^{2+} أو كليهما ؛ فإن جهداً جديداً سيقراً لهذه الخلية ، وذلك لتغير جهد الخلية مع تغير التركيز وفقاً للمعادلة التالية :

$$E_{\text{خلية}} = 0.337 \text{ ف} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} - \left[0.763 \text{ ف} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]} \right]$$

وحيث أنه يمكن التوفيق بين عدد لا نهائي من تراكيز أيوني Cu^{2+} و Zn^{2+} في مجموعات ثنائية بحيث تعطي الجهد الخلوي نفسه ، فانه من غير الممكن استنتاج تركيز أحد الأيونين بمعرفة جهد الخلية فقط ، أما إذا عُرف تركيز أحدهما فيمكن بذلك حساب الآخر .

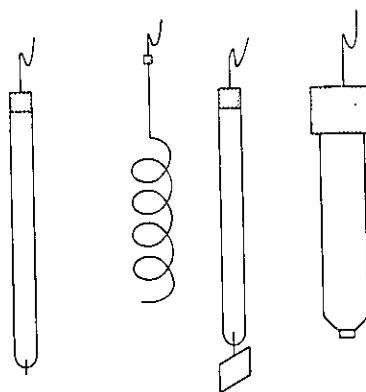
وعموماً ، فإن اهتمام المحلل الكيميائي دائماً ، هو قياس الجهد أو التغير في جهد أحد نصفي الخلية . وحيث أن فولتية الخلية ككل هي التي يمكن قياسها عملياً فقط ، فإن جهد أحد نصفي الخلية يمكن قياسه فقط إذا ظلت فولتية النصف الآخر للخلية ثابتة ، ويمكن إعادتها ثانية ، وذلك لفترة طويلة من الزمن مع عدم التأثير بأي تغيير في تركيب محلول الخلية كلها ، ويسمى القطب الذي يُكوّن نصف الخلية هذه ، قطب المقارنة Reference electrode . فقطب الهيدروجين

المعياري مثلاً ، يعد قطب مقارنة وقد استخدم على مدى واسع ، كما ذكرنا سابقاً في هذا الفصل ، لتعيين جهود الاختزال القياسية لكل من القطبين $Zn^{2+}/Zn-Cu^{2+}/Cu$ ، ومع ذلك فإن استخدامه مرهق إذا استعمل في التطبيقات الروتينية .

أما القطب الآخر الذي يكمل الخلية بجانب قطب المقارنة فيدعي ، قطب الكشف Indicator electrode ، ويجب أن يكون أي تَغْيَر في استجابته رهناً بتغير تركيز نوع محدد من الأيونات داخل محلول الخلية ، وإن يكون هذا التَغْيَر في الاستجابة قابل للانعكاس ، ويتبع معادلة نرنست . وعموماً ، فإن قطب الكشف يجب أن يُجْمَع الالكترونات في الخطوة التي تحدد جهده Potential determining step شريطة أن لا تتداخل تفاعلات جانبية مع تفاعلاته الأساسية .

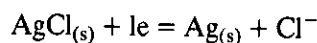
أقطاب الكشف Indicator Electrodes

هناك أنواع متعددة ومختلفة من أقطاب الكشف . فكثر من الفلزات مثل الفضة ، والنحاس ، والرصاص ، والكادميوم ، والزئبق لها القدرة على المشاركة في عمليات تبادل الالكترونات القابلة للانعكاس (reversible electron ex-change) وبذلك يمكنها أن تعمل كأقطاب كاشفة لأيونات . وأكثر هذه الفلزات أهمية هو الزئبق (أنظر الفصل التاسع والعشرون) . وعموماً ، فإن معظم الفلزات الشائعة الأخرى ما عدا الفلزات النبيلة لا تفي بشروط أقطاب الكشف في التطبيقات العادية ، وذلك لأن طبقة من أكسيد الفلز ستُغْطِي سطحه ، هذا بجانب بعض الخصائص السطحية الأخرى ، الأمر الذي يجعلها غير قادرة على مبادلة الالكترونات . وتعد الفلزات النبيلة خاملة كيميائياً ، وعليه فيمكن استخدامها كأقطاب مجمعة collector electrodes في حالة التفاعلات نصف الخلوية التي تتضمن أيونات أو غازات . ويشيع في الغالب استخدام كل من البلاتين والذهب من بين جميع الفلزات النبيلة . وتكون الأقطاب الفلزية عادة على شكل سلك أو شريط أو زر مثبتة في قطعة من البلاستيك أو الزجاج (أنظر الشكل ٧-١٠)



الشكل ٧-١٠ : نماذج لطرق تصميم بعض الأقطاب .

ويمكن أن تعمل كثير من الفلزات كأقطاب كشف للأيونات السالبة التي تكون رواسب شحيحة الذوبان مع الأيونات الموجبة لهذه الفلزات . واستخدام قطب الفضة للكشف عن أيون الكلوريد هو نموذج لهذه الأقطاب . فحال تَشْبُع محلول القطب بمادة AgCl شحيحة الذوبان تتكون طبقة من AgCl على سطح سلك الفضة ، ويستجيب بذلك لتَغْيَرات تركيز Cl^- وفقاً للتفاعل التالي :

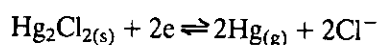


ويتوافر أيضاً كثير من أقطاب الكشف الأخرى ، التي أصبحت مهمة جداً للمحلل الكيميائي ، تُستخدَم في طرق قياس الجهد الحديثة . وسيناقش موضوع هذه الأقطاب في الفصل الثالث عشر تحت عنوان «الأقطاب الانتقائية للأيونات» Ion-selective electrodes .

Reference Electrodes-Saturated Calomel Electrode

أقطاب المقارنة - قطب الكالوميل المشبع

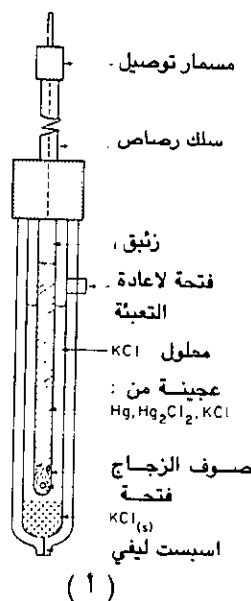
يمكن استخدام عدة أقطاب لتقوم بعمل أقطاب مقارنة ، ومن أبرزها وأكثرها استعمالاً قطب الكالوميل . ويبين الشكل ١٠ - ٨ نموذجاً تخطيطياً لقطب الكالوميل التجاري المستعمل في المختبرات . ويمثل التفاعل نصف الخلوئي المصاحب لعمل هذا القطب على النحو التالي :



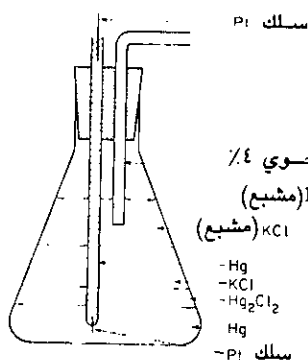
وعليه فإن جهد هذا القطب يعطي بالمعادلة التالية :

$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^\circ - \frac{0.059}{2} \log [\text{Cl}^-] = E$$

حيث يعبر عن تركيز أيون الكلوريد بوحدات الجزيئية بدلاً من استخدام الفعالية . وإذا أُشبع محلول هذا القطب بمادة KCl فإنه يدعى عندئذٍ قطب الكالوميل المشبع ، ويشار له عادة بالرمز (SCE) . وتجدر الإشارة إلى أنه يمكن استخدام هذا القطب بتركيزات مختلفة من KCl ، وذلك لأن جهده يتوقف على تركيز أيون الكلوريد (أنظر الجدول ١٠-١) .



(أ)



(ب)

الشكل ١٠ - ٨ : نموذجين لقطب الكالوميل (أ)

قطب كالوميل تجاري (ب) قطب كالوميل مشبع

يمكن تحضيره في المختبر .

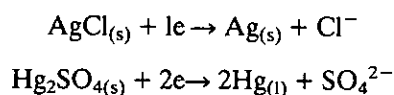
وبصرف النظر عن تركيز محلول KCl فإن محلول قطب الكالوميل يجب أن يكون دائماً مشبعاً بمادة Hg_2Cl_2 ويعد SCE أسهل الأقطاب للتحضير وأكثرها استخداماً . ونظراً لحالة الأشباع المذكورة ، فإن تغير درجة الحرارة سيؤدي الى تغير في جهد SCE أكبر بكثير من ذلك التغير الذي يحدث في أقطاب KCl - كالوميل الأخرى .

الجدول ١٠-١ : جهود بعض أقطاب المقارنة

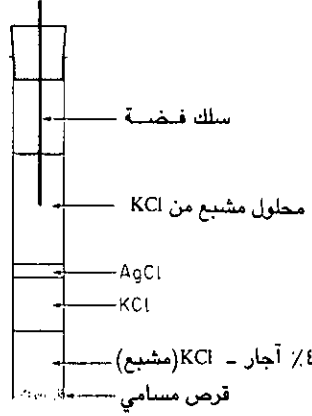
القطب	الشروط	الجهد (ف) مقارنة مع NHE عند ٢٥°م
زئبق - كلوريد زئبقوز	KCl (مشبع)	+ ٠.٢٤١٢ ر
	١٠ حـ KCl	+ ٠.٢٨٠١ ر
	١٠ حـ KCl	+ ٠.٣٣٣٧ ر
فضة - كلوريد فضة	KCl (مشبع)	+ ٠.١٩٩ ر
	١٠ حـ KCl	+ ٠.٢٣٧ ر
	١٠ حـ KCl	+ ٠.٢٩٠ ر
زئبق - كبريتات زئبقوز	K_2SO_4 (مشبع)	+ ٠.٦٤ ر
	٥ حـ H_2SO_4	+ ٠.٦٨ ر

أقطاب مقارنة أخرى Other Reference Electrodes

هناك قطبان آخران يمكن استخدامها كأقطاب مقارنة وهما : قطب فضة - كلوريد فضة Silver-Silver Chloride وقطب زئبق - كبريتات زئبقوز Mercury-Mercurous sulfate ، وتفاعلا نصفية خلايا هذين القطبين على التوالي هما :



وعند تطبيق معادلة نرنست على التفاعلين المذكورين ، يتبين أن جهديهما يتوقفان على تركيزي كل من Cl^{-} و SO_4^{2-} على التوالي ، تماماً مثل حالة SCE . ويمكن استخدام كل من هذين القطبين تحت ظروف الإشباع مثل SCE ويُظهر الشكل (٩-١٠) نموذجاً تخطيطياً لقطب $Ag|AgCl$ الذي يعد القطب الثاني أهمية في التطبيقات بعد SCE . ويبين الجدول ١٠-١ جهود هذين القطبين تحت ظروف مختلفة .



الشكل ١٠-٩ : نموذج تخطيطي لقطب المقارنة : فضة - كلوريد فضة $Ag|AgCl$.

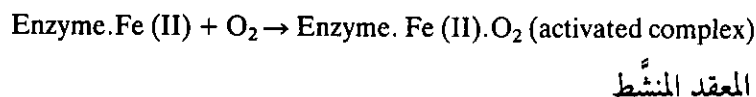
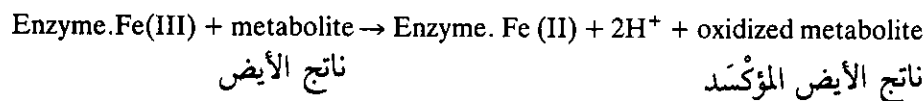
الشروط الواجب توافرها في أقطاب المقارنة Criteria for Reference Electrodes

- يجب أن تتوافر عدة معايير في قطب المقارنة حتى يمكن استخدامه لهذا الغرض ، ومن أهمها ما يلي :
 - ١ - أن يحضّر القطب بسهولة ومن مواد متوفرة بسهولة .
 - ٢ - أن يصل القطب إلى قيمة جهده المتوقعة بسرعة ، وتكون هذه القيمة صحيحة ، ويمكن الاستعادة .
 - ٣ - أن يظل جهد القطب ثابتاً ، على مدى فترة تخزين طويلة .
 - ٤ - أن لا يتأثر القطب بالتخلف الحراري (Thermal Hysteresis) .
 - ٥ - أن يكون التغير في جهد القطب الذي يقابل تغيراً في درجة الحرارة مقداره 1°C معلوماً ، ومن الممكن إعادته ؛ حيث يلزم أحياناً في بعض التجارب تسخين القطب أو تبريده . فاذا أعيد القطب ثانية إلى درجة حرارته الأصلية أمكن الحصول على الجهد الأصلي .
 - ٦ - يجب أن يكون بمقدور القطب مقاومة تيار صغير مارب لفترة قصيرة من الزمن ، بحيث لا يسبب ذلك حدوث تغير في جهده . وإذا تم توافر هذا الشرط ، يوصف القطب بتمييزه باستقطابية قليلة (Low Polarizability) .
- هذا ، ويجب أن تؤخذ جميع الاعتبارات المذكورة أعلاه بعناية فائقة عند تحضير قطب المقارنة ، حيث يلزم تحضير مثل هذا القطب في المختبر في كثير من التطبيقات الكهروكيميائية التي يتعذر فيها استخدام قطب المقارنة المتوافر تجارياً .

الأنظمة البيولوجية Biological Systems

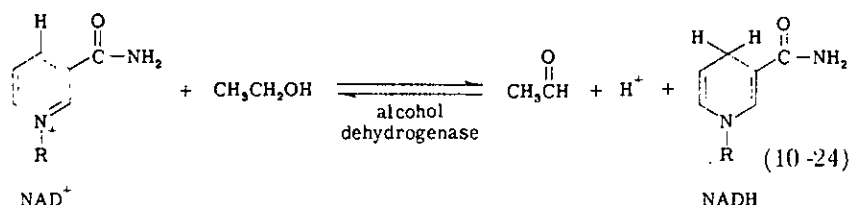
إن مبادئ التأكسد والاختزال حيوية لفهم كثير من العمليات البيولوجية . فمثلاً ، يمكن أن تُتخذ إزاحة الهيدروجين أو فقدان الإلكترونات من أي نظام بيولوجي كأساس لدراسة التأكسد في هذه الأنظمة . وربما يكمن الفرق الرئيسي بين الأنظمة البيولوجية وتلك التي وُصِفَت في هذا الفصل ، في الدور الذي تلعبه الانزيمات Enzymes ، حيث تقوم الانزيمات بفعالية حفازة في الأنظمة البيولوجية . وعليه فإن الدراسات التي تتعلق بعمليات التأكسد والاختزال البيولوجية يجب أن تتضمن أيضاً دراسات عن خصائص تلك الانزيمات .

ولقد تم هنا الاستشهاد بمثالين للتعريف بالتأكسد والاختزال البيولوجي . فالانزيم الذي يحتوي على الحديد مرتبطاً مع مادة عضوية ، هو المسؤول عن تحضير عملية التأكسد في المواد الغذائية العضوية ، ويعمل تماماً بشكل مشابه لعمل الأيونات الفلزية الحفازة لأكسدة المركبات العضوية . ويمكن تمثيل ميكانيكية Mechanism عمل الانزيم على النحو التالي :



وتتم أكسدة المعقد أنزيم - Fe (II) ثانية الى أنزيم - Fe (III) بتفاعله مع الاكسجين الجزيئي molecular oxygen ، وبالتالي تتم إعادة المعقد أنزيم - Fe (III) ليعمل على أكسدة كمية أخرى من ناتج الأيض Metabolite . ولقد تم في التفاعل المبين أعلاه انتقال للإلكترونات مع تحوّل ذرات الهيدروجين إلى أيونات واختزال الأيونات الفلزية إلى حالة تأكسد أقل مما هي عليه . ويعد كل من الأنزيم والاكسجين الجزيئي من مستقبلات الإلكترونات في حين أن ناتج الأيض والآنزيم المختزل يعدان من مانحات الإلكترونات .

والمثال الآخر في هذا الصدد ، هو استهلاك الإيثانول في الكبد ، حيث يتضمن عملية تأكسد واختزال يتم فيها تأكسد الكحول إلى أسيتالدهيد ، ويوضح التفاعل (١٠-٢٤) عملية التحويل هذه كما يلي :



حيث تشير كل من NAD^+ و $NADH$ الى نيكوتيناميد - أدينين ثنائي نيكليوتيد nicotinamide- adenine dinucleotide وصورته المختزلة على التوالي . هذا ولم يبين التفاعل كيفية مشاركة الإنزيم في انتقال الالكترونات . ومن الجدير بالذكر أن التفاعل البيولوجي لم يقف عند هذا الحد ، إذ يتأكسد الاسيتالدهيد إلى حامض الأسيتيك بوجود إنزيم حفاز آخر . كذلك فإن NAD^+ المستهلك يعوّض replenished خلال سلسلة من خطوات معروفة ومعقدة يدخل في مضمونها الانزيم الحفاز ، وتكون النتيجة النهائية لهذه الخطوات أكسدة $NADH$ إلى NAD^+ واختزال الأكسجين إلى الماء .

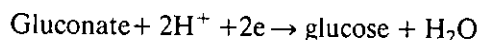
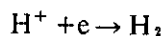
ويمكن إدراج أنصاف التفاعلات ذات الأهمية البيولوجية في جداول وفقاً لجهودها الاختزالية . ويبين الجدول ١٠-٤ قائمة مختصرة لبعض عمليات الاختزال ذات الأهمية البيولوجية . ومن المعلومات المبينة في مثل هذا الجدول ،

يمكن التنبؤ بتلقائية التفاعلات الحاصلة ، وحساب ثوابت الاتزان في كل تفاعل ، كذلك حساب الجهود بدلالة كل من التركيز وقيم pH (من معادلة نرنست) وجهود الخلايا أيضاً . والفرق الوحيد بين هذه الحسابات وتلك المستخدمة في هذا الفصل لا يتعدى كون التفاعلات هنا خاصة بالأنظمة البيولوجية .

هذا ولا يمكن التعرّض لهذا الفرع الهام من الكيمياء الحيوية في هذا المجال الضيق . وبالاستناد إلى الملحوظات المختصرة السابقة يظهر أن معرفة المبادئ الأساسية للتأكسد والاختزال أمر هام لفهم بعض جوانب التفاعلات البيولوجية .

الجدول ١٠-٢ : جهود الاختزال القياسية لبعض الأنظمة البيولوجية*

النظام	E° (فولت) (pH=7.0 عند ٣٠°م)	E (فولت) (pH=7.0 عند ٣٠°م)
$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$	+ ١.٢٢٩	+ ٠.٨١٦
$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$	+ ٠.٧٧١	+ ٠.٧٧١
$Br_2 + 2e \rightarrow 2Br^-$	+ ٠.٦٥٢	+ ٠.٦٥٢
$I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$	+ ٠.٥٣٦	+ ٠.٥٣٦
Cytochrome-a $Fe^{3+} + e \rightarrow$ Cytochrome-a Fe^{2+}	+ ٠.٢٩٠	+ ٠.٢٩٠
Cytochrome-c $Fe^{3+} + e \rightarrow$ Cytochrome-c Fe^{2+}		+ ٠.٢٥٠
2,6-Dichlorophenolindophenol + $2H^+ + 2e \rightarrow$ reduced 2,6-dichlorophenolindophenol		+ ٠.٢٢٢
Dehydroascorbate + $2H^+ + 2e \rightarrow$ ascorbate	+ ٠.٣٩٠	+ ٠.٠٦٠
Fumarate + $2H^+ + 2e \rightarrow$ succinate	+ ٠.٤٣٣	+ ٠.٠٣١
Methylene blue + $2H^+ + 2e \rightarrow$ leuco methylene blue	+ ٠.٥٣٢	+ ٠.١١٠
FAD + $2H^+ + 2e \rightarrow$ FADH ₂		- ٠.٠٦٠
Oxalacetate + $2H^+ + 2e \rightarrow$ malate	- ٠.٣٣٠	- ٠.١٠٢
Pyruvate + $2H^+ + 2e \rightarrow$ Lactate	+ ٠.٢٢٤	- ٠.١٩٠
(Cyst-S) ₂ + $2H^+ + 2e \rightarrow$ 2cysteine-SH		- ٠.٢٢٠
(Glutathione-S) ₂ + $2H^+ + 2e \rightarrow$ 2 glutathione-SH		- ٠.٢٣٠
Safranine-T + $2e \rightarrow$ leucosafranine-T	- ٠.٢٣٥	- ٠.٢٨٩
Acetoacetone + $2H^+ + 2e \rightarrow$ L-β-hydroxybutyrate		- ٠.٢٩٣
(C ₆ H ₅ S) ₂ + $2H^+ + 2e \rightarrow$ 2C ₆ H ₅ SH		- ٠.٣٠٠
DPN ⁺ + $2H^+ + 2e \rightarrow$ DPNH(H ⁺)	- ٠.١٠٧	- ٠.٣٢٠
Xanthine + $2H^+ + 2e \rightarrow$ hypoxanthine + H ₂ O		- ٠.٣٧١



٠.٠٠٠٠+

٠.٤٢٠-

٠.٤٥-

* تُعرَّف الظروف القياسية في العلوم الصحية بأن قيمة pH تساوي ٧ .

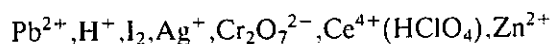
الأسئلة :

١ - ما المقصود بالعبارات التالية : تأكسد ، اختزال ، عامل مؤكسد ، عامل مختزل ، التحليل الكهربائي ، الخلية الجلفانية ، نصف الخلية .

٢ - قارن بين جهد القطب القياسي وجهد القطب الصبغي .

٣ - ما المتغيرات التي تُعرَّف جهد الاختزال القياسي .

٤ - رتب الآتية حسب الزيادة في قدرتها على الأكسدة :



٥ - رتب الآتية حسب الزيادة في قدرتها على الإختزال :



٦ - أذكر سبب عدم إمكانية قياس جهد القطب المطلق .

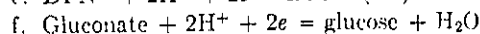
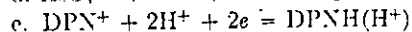
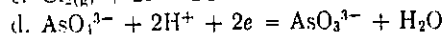
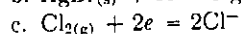
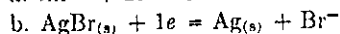
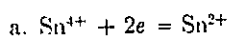
٧ - ما دلالة الإشارة في قيمة جهد الخلية المحسوب نظرياً ؟

٨ - ما دلالة أن تكون قيمة فولتية الخلية صفراً ؟

٩ - ما أهمية تَبْنِي مجموعة من المصطلحات لكتابة الخلايا وتفاعلاتها وحساب جهودها ؟

١٠ - ما أهمية معادلة نرنست ؟

١١ - اكتب معادلة نرنست لكل من التفاعلات نصف الخلية التالية :



١٢ - اشرح لماذا يتأثر جهد نصف الخلية : $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ بالحمضية .

١٣ - بين كيف تؤثر الحمضية على قدرة As_2O_3 للاختزال .

١٤ - بين كيف تؤثر الحمضية على قدرة I_2 للأكسدة .

١٥ - ما تأثير القاعدية على قدرة Na_2AsO_3 للاختزال ؟

- ١٦ - بين كيف تؤثر درجة الحرارة على جهد الاختزال القياسي .
 ١٧ - ما المقصود بالجسر الملحي ، وما الغرض الذي يستخدم من أجله ؟
 ١٨ - بين ماذا يحدث في جهد اختزال نصف الخلية ، $Ag^+ | Ag$ (١ ح) ، عند إضافة NaI لها
 ١٩ - أثبت صحة المعادلة التالية بالرجوع إلى نصفي الخلية الموضحة في المثال ٩-١٠ .

$$\frac{(E'_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} - E'_{Cr_2O_7^{2-}, Cr^{3+}})n}{0.059} = K$$

$$\frac{6(0.700 - 0.93)}{0.059} =$$

- ٢٠ - أنقذ العبارة التالية : إن التفاعل بين $H_2C_2O_4$ و $S_2O_8^{2-}$ هو تفاعل تحليلي كمي مفيد لتعيين $H_2C_2O_4$ بالمعايرة ، وذلك لأن ثابت الاتزان كبير جداً .
 ٢١ - صف طريقة عمل مقياس الجهد البسيط .
 ٢٢ - ما المقصود بخلية وستون ؟
 ٢٣ - ما الفرق بين قطب المقارنة وقطب الكشف ؟
 ٢٤ - بين لماذا لا يعد سلك الحديد Fe قطباً حساساً مناسباً في نصف الخلية Fe^{3+}/Fe^{2+} .
 ٢٥ - اختر كتاباً في الكيمياء الحيوية من المكتبة وابحث فيه عن نظامين بيولوجيين يحدث فيهما تأكسد واختزال .

المسائل Problems :

- ١ - اكتب التفاعلات الخلوية موزونة ، واحسب الجهود المقابلة لكل من الخلايا التالية علماً بأنها في الظروف القياسية .

- *a. $Zn | Zn^{2+} || Ni^{2+} | Ni$
 b. $Pt, H_2 | H^+ || Br_2, Br^- | Ag$
 c. $Pt | Sn^{2+}, Sn^{4+} || Cr_2O_7^{2-}, Cr^{3+}, H^+ | Pt$
 d. $Pt | I^-, I_2 || MnO_4^-, Mn^{2+}, H^+ | Pt$
 *e. $Pt | Br^-, Br_2 || Fe^{3+}, Fe^{2+} | Pt$
 f. $Pt | S_2O_8^{2-}, S_4O_6^{2-} || I_2, I^- | Pt$

- ٢ - احسب جهد الاختزال المتولد على سلك بلاتين Pt في كل من أصناف الخلايا التالية (افترض أن الحجم تكون جَمْعِيَّة additive) :

- أ* - عند مزج ٢٥٠ مل من ٠.١٠٠ ص Fe^{2+} مع ٤٠٠ مل من ٠.١٠٠ ص Fe^{3+} .
 ب - عند مزج ٣٠٠ مل من ٠.٤٠٠ ص $Cr_2O_7^{2-}$ مع ١٠٠ مل من ٠.١٠٠ ص Cr^{3+} . عند pH ثابتة مقدارها ٢ .
 ج* - عند تمرير H_2 تحت ضغط ١٨ جوي من خلال محلول pH له ٤.٥ .

* إجابات المسائل المميزة بهذه العلامة موجودة في نهاية الكتاب .

د - عند مزج ٣٠٠ مل من ٠.١٠٠ ص Ti^{3+} في H_2SO_4 الذي تركيزه ٤ ص مع ٦٠٠ مل من ٠.٧٥٠ ص Ti^{4+} في H_2SO_4 الذي تركيزه ٤ ص .

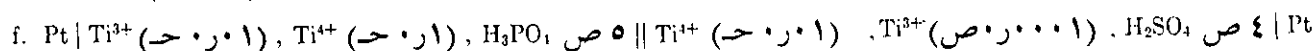
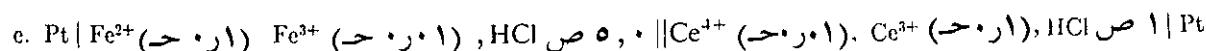
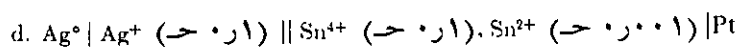
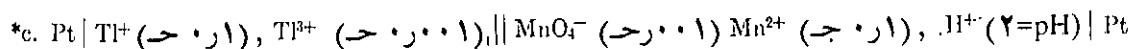
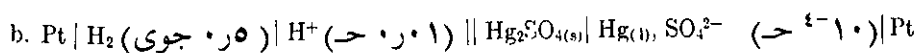
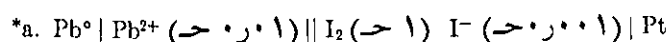
*هـ - عند مزج ٣٠٠ مل من ٠.١٠٠ ص Ce^{4+} في ١ ص H_2SO_4 مع ٦٥٠ مل من ٠.٠٠١٠٠ ص Ce^{3+} في ١ ص H_2SO_4 .

٣ - احسب جهد الاختزال نصف الخلوي المتولد على سلك Ag مغموس في كل من المحاليل التالية على التوالي :
أ - ٠.٠٠٦٠٠ ص $AgNO_3$.

*ب - ٠.٣٠٠ ص NaI مشبع بمادة AgI .

جـ - ٠.٠٠١٥ ص Na_2SO_4 مشبع بمادة Ag_2SO_4 .

٤ - أكتب التفاعل الخلوي موزوناً ، واحسب جهد الخلية ثم ثابت الاتزان وتنبأ فيما إذا كان التفاعل تلقائياً أم لا ، لكل من الخلايا التالية :

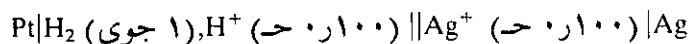


٥ - احسب عدد جرامات $FeCl_3$ اللازم إضافتها إلى ٤٠٠ مل من ٠.٤٠٠ ص Fe^{2+} المذابة في HCl الذي تركيزه ١٠ ص حتى يصبح جهد الاختزال على سلك Pt المغموس في المحلول + ٠.٤٥٠ ف .

٦ - احسب كم جراماً لكل لتر من محلول $CrCl_3$ يجب إضافتها إلى نصف الخلية الذي يحتوي على ٠.١ ص $K_2Cr_2O_7$ و ١ ص HCl حتى يصبح الجهد ٠.٤٩ ف .

*٧ - احسب ثوابت الاتزان للتفاعلات الخلوية في الخلايا المبينة في السؤال ١ .

٨ - احسب جهد الخلية التالية :



بعد إجراء كل من التغيرات التالية (افرض أن حجم محلول نصف خلية مساوياً للترأ)

أ - إضافة ٠.١٠٠ مول NaOH إلى نصف الخلية الأيسر .

*ب - إضافة ٠.١٠٠ مول NaCl إلى نصف الخلية الأيمن .

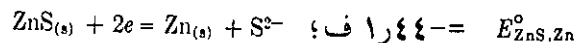
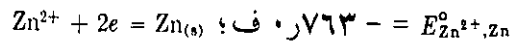
جـ - إضافة ١ جم من مسحوق Ag إلى نصف الخلية الأيمن .

د - بعد إنقاص ضغط غاز الهيدروجين إلى ٠.١ جوي .

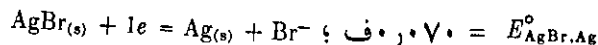
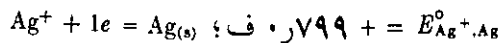
هـ - بعد إضافة ٠.١٠٠ مول $AgNO_3$ إلى نصف الخلية الأيمن .

و - بعد إضافة ٥٠٠ مل H_2O إلى نصف الخلية الأيسر .

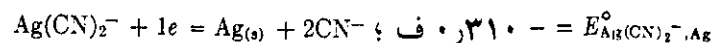
٩ - احسب ثابت الاذابة لمادة ZnS من المعلومات التالية :



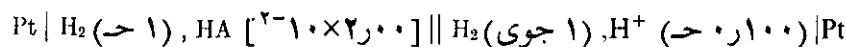
١٠ - احسب ثابت الاذابة لمادة AgBr من المعلومات التالية :



١١ - احسب ثابت التكوّن للأيون المعقد $\text{Ag}(\text{CN})_2^{-}$ من المعلومات التالية :



١٢* - إذا علمت أن جهد الخلية التالية ٢٥٠.٠ ف :



فاحسب Ka للحامض الضعيف HA.

١٣* - احسب التركيز النهائي للأيون Fe^{2+} في محلول حُضِرَ بمزج ٤٠.٠ مل من كل من ٠.٥٠٠ ص Ce^{4+} و ٠.٥٠٠ ص

ص Fe^{2+} افرض أن الحامضية ثابتة بوجود HCl الذي تركيزه ١ ص .

١٤* - إذا علمت أن جهد الخلية التالية ٤٦٣.٠ فولت ، فاحسب تركيز Ag^{+} في نصف الخلية التالية :



١٥ - تنبأ بالتأثير النوعي لكل من الآتية على الخلية :



أ - إضافة ٢ جم من FeCl_2 إلى نصف الخلية الأيسر .

ب* - إضافة ٢ جم من FeCl_3 إلى نصف الخلية الأيسر .

ج - إضافة ٢ جم من $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ إلى نصف الخلية الأيمن .

د* - إضافة ٢ جم من CrCl_3 إلى نصف الخلية الأيمن .

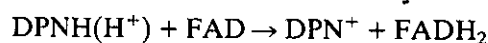
هـ - معادلة ٩٩٪ من الحامض الموجود في نصف الخلية الأيمن .

و - اضافة ١٠٠ مل ماء الى نصف الخلية الايمن .

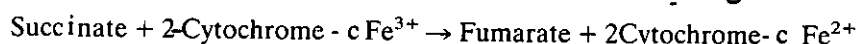
ز - إضافة ١٠٠ مل ماء إلى نصف الخلية الأيسر .

١٦* - احسب مقدار التغير في الطاقة الحرة القياسية لأكسدة ثنائي فوسفويريدين نيكليوتايد -diphospho pyridine nuc-

leotide (DPN) بمادة فلافين أدنين ثنائي نيكليوتايد (FAD) عند $\text{pH} = \text{V}$.



١٧ - احسب ثابت الاتزان وتنبأ فيما إذا كان التفاعل التالي يحدث تلقائياً عند $\text{pH} = \text{V}$:



الفصل الحادي عشر

معايير التأكسد والاختزال

Oxidation-Reduction Titrations

Introduction: مقدمة

إذا كان تفاعل التأكسد والاختزال سيستخدم في عمليات المعايرة ، فيجب أن تتوافر فيه المتطلبات العامة نفسها التي طبقت على طرق المعايرات الناجحة الأخرى . وعليه ، فيجب أن يكون هذا التفاعل سريعاً ويستمر حتى الاكتمال ، ويتفق مع حسابات كميّاته (Stoichiometry) ، وبجانب ذلك يجب أن تتوافر طريقة للكشف عن نقطة نهاية المعايرة . وهناك الكثير من الأيونات غير العضوية التي يمكنها أن تتخذ أكثر من حالة تأكسد واحدة مستقرة ، وغالباً ما تُعَيَّن هذه الأصناف بمعايير التأكسد والاختزال . وبالمثل ، فهناك بعض المجموعات الوظيفية العضوية يمكن أن تتأكسد أو تُختَزَل كميّاً ، وبالتالي فيمكن تحليلها بطريقة المعايرة المذكورة . وسندرس في هذا الفصل معايير التأكسد والاختزال الممكنة عمليّاً ، وكذلك عملية الكشف عن نقطة النهاية بواسطة الدلائل اللونية وطرق قياس الجهد .

وعموماً ، فإن سرعة تفاعلات التأكسد والاختزال تميل للبطء ، وغالباً ما تتوقف إمكانية استخدام التفاعل في التطبيقات العملية على توافر الحفّاز المناسب . فمثلاً ، إن أفضل طريقة لمعايرة محلول Ce^{4+} هي المعايرة مع المادة القياسية الأولية ، As_2O_3 ، (يُستخدَم ثلاثي - ١ ، ١٠ - فينا ثرولين حديد (II) ، $(tris-1,10-penanthroline iron(II))$ كدليل لهذه المعايرة . ونظراً لأن هذا التفاعل بطيء جداً ، فإن النتائج التي يحصل عليها تكون غير مُرضية ، ولكن ، عند إضافة O_4O_4 كحفّاز لهذا التفاعل ، فإنه سيجري بسهولة ، وبالتالي يتم الحصول على عملية تقييس صحيحة . هذا ، وليس من السهولة التعميم باختيار مجموعة معينة من العوامل الحفازة المفيدة لهذه التفاعلات ، إذ أن بعض هذه التفاعلات تُحفَز بحامض وبعضها بقاعدة وأخرى بالأيونات الفلزية . وهناك أيضاً تفاعلات سريعة لا تحتاج الى عوامل حفازة ، مثل تلك التي تحدث بين كل من الأزواج التالية : $I_2 - S_2O_3^{2-}$ ، $Br^- - BrO_3^-$ ، $Ce^{4+} - Fe^{2+}$ ، وغيرها .

Titration Curve منحنى المعايرة

يُصَف منحنى معايرة التأكسد والاختزال ، التغيّر في تركيز الصنف المراد تعيينه ، وذلك بدلالة المادة المعايرة . وحيث أن معادلة نرنست تربط بين التركيز والجهد ، فيمكن بذلك تمثيل منحنى معايرة التأكسد والاختزال برسم العلاقة بين مللترات المادة المعايرة (يمكن أن تكون عاملاً مختزلاً أو مؤكسداً) وقيم الجهد التي تقابل كل إضافة .

هذا ، ومن الممكن التنبؤ بشكل منحنى المعايرة قبل إجرائها في المختبر . وتكمن أهمية هذا التنبؤ في إعطاء معلومات مفيدة تتعلق بالنواحي الكمية للتفاعل .

ويمكن حساب جهد الخلية من الناحية العملية باستخدام معادلة نرنست ، حيث تُحَسَب قيم هذا الجهد مع التغير في تركيز محتويات الخلية أثناء المعايرة . وللسهولة ، يستخدم نصف الخلية القياسي H^+/H_2 لتقوم بدور نصف خلية مقارنة ، أما في المختبر ، فيُستخدَم قطب الكالوميل المشبع كقطب مقارنة ، وذلك للحصول على منحنى المعايرة في التجارب العملية .

وللايضاح يُستَخدم التفاعل بين Fe(II) و Ce(IV) كمثال لبيان الحسابات المذكورة . فاذا أُجريت معايرة Fe(II) مع Ce(IV) في محلول يحوي اص من H₂SO₄ ، فان ثابت اتران هذا التفاعل يُعطى بالمعادلة التالية :

$$\frac{(E_{Fe^{3+},Fe^{2+}}^f - E_{Ce^{4+},Ce^{3+}}^f)n}{0.0592} = K \quad \text{لو}$$

$$\frac{(1.44 \text{ ف} - 0.68 \text{ ف}) \times 1}{0.0592} = K \quad \text{لو}$$

$$K = 10^{12.84} = 6.92 \times 10^{12}$$

وحيث أن قيمة ثابت الاتزان لهذا التفاعل قيمة مُفضَّلة جداً (قيمة كبيرة) ، فان هذا يعني أن التفاعل المذكور يجب أن يستمر حتى الاكتمال .

وللايضاح أيضاً ، افترض أن ٤٠٠ مل من ٠.١٠٠ ص Fe²⁺ عوِرت مع ٠.١٠٠ ص من Ce⁴⁺ بوجود اص H₂SO₄ . وافترض أيضاً أن قطب المقارنة هو NHE . فحيث أن جهد NHE يساوي صفراً ، فان جهد الخلية سيكون مساوياً للجهد المتولد على قطب الكشف .

الجهد الابتدائي Initial Potential

يتكون المحلول الابتدائي للعينة المراد معايرتها من Fe(II) ، ولربما كانت هناك كمية محدودة جداً من Fe(II) موجودة في هذا المحلول كنتيجة لأكسدة Fe(II) بالهواء الجوي . وحيث أن تركيز Fe(III) صغير جداً ، فإن حساب جهد الخلية الابتدائي لن يكون له أي معنى حقيقي .

الجهد أثناء المعايرة Potential During the Titration

عند إضافة المادة المعايرة Ce⁴⁺ يبدأ حدوث التفاعل بينها وبين Fe²⁺ ، فتتكون كميات متكافئة من كل من Fe(III) ، و Ce(III) . ويمكن التعبير عن جهد قطب الكشف ، E_ق ، للنظام عند وصوله إلى حالة الإتران بالمعادلة التالية :

$$E_{ق} = E_{Fe^{3+},Fe^{2+}}^f - \frac{0.0592}{1} \text{ لو} \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = E_{Ce^{4+},Ce^{3+}}^f - \frac{0.0592}{1} \text{ لو} \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

ويمكن باستعمال هذه العلاقة ، حساب الجهد عند أي نقطة أثناء المعايرة ، أو بعد المرور بنقطة التكافؤ . وحيث أن ثابت الاتزان (10^{12.84}) ثابت مُفضَّل لحدوث هذا التفاعل ، فان تركيز Ce(IV) سيكون صغيراً جداً بالمقارنة مع تركيز Ce(III) ، ولهذا السبب ، يمكن حساب الجهد على قطب الكشف من النسبة ، $\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$

وكنموذج للحسابات ، نفترض أن ١٠٠٠ مل من محلول المادة المعايرة Ce^{4+} قد أضيفت إلى محلول Fe^{2+} ، ويمكن حساب جهد الخلية عند هذه النقطة على النحو التالي :

$$\begin{array}{l} ٤٠٠ \text{ مل} \times ٠.١٠٠ \text{ ص} = ٤٠٠ \text{ ملي مول } Fe^{2+} \text{ (الكمية الابتدائية)} \\ ١٠٠ \text{ مل} \times ٠.١٠٠ \text{ ص} = ١٠٠ \text{ ملي مول } Ce^{4+} \text{ (الكمية المضافة)} \\ \hline ٥٠٠ \text{ مل} \quad ٣٠٠ \text{ ملي مول } Fe^{2+} \text{ (الكمية المتبقية)} \end{array}$$

وحيث أن النسبة المولية بين العامل المختزل والعامل المؤكسد في هذا التفاعل تساوي ١ ، فإن ٣ ملي مول من Fe^{2+} يجب أن تبقى في محلول المعايرة (بعد هذه الاضافة) الذي أصبح حجمه ٥٠ مل . كذلك فإن محلول المعايرة هذا (٥٠ مل) سيحتوي عند هذه النقطة ١٠٠ ملي مول $Fe(III)$. وعليه فيمكن حساب تراكيز كل من Fe^{2+} و Fe^{3+} التي يحتويها هذا المحلول كما يلي :

$$[Fe^{2+}] = \frac{٣٠٠ \text{ ملي مول}}{٥٠ \text{ مل}} = ٠.٦٠٠ \text{ ح} \quad ; \quad [Fe^{3+}] = \frac{١٠٠ \text{ ملي مول}}{٥٠ \text{ مل}} = ٠.٢٠٠ \text{ ح}$$

وبالتالي فإن جهد قطب الكشف $E_{\text{ك}}$ سَيُحَسَّب على النحو التالي :

$$E_{\text{ك}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} - \frac{٠.٥٩٢}{١} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$E_{\text{ك}} = ٠.٦٨ - \frac{٠.٥٩٢}{١} \log \frac{٠.٦٠٠}{٠.٢٠٠} = ٠.٦٥٢ \text{ ف}$$

نقطة منتصف المعايرة Midpoint of Titration

يمكن حساب جهد الخلية أيضاً عند إضافة ٢٠٠ مل من محلول Ce^{4+} وذلك على النحو التالي :

$$\begin{array}{l} ٤٠٠ \text{ مل} \times ٠.١٠٠ \text{ ص} = ٤٠٠ \text{ ملي مول } Fe^{2+} \text{ (الكمية الابتدائية)} \\ ٢٠٠ \text{ مل} \times ٠.١٠٠ \text{ ص} = ٢٠٠ \text{ ملي مل } Ce^{4+} \text{ (الكمية المضافة)} \\ \hline ٦٠٠ \text{ مل} \quad ٢٠٠ \text{ ملي مول } Fe^{3+} \text{ (الكمية المتكونة)} \end{array}$$

وكما سبق وذكرنا ، فانه يمكن حساب تركيز كل من Fe^{3+} و Fe^{2+} عند هذه النقطة ، والاستنتاج بسهولة أنها متساويان ، أي أن ،

$$[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$$

وعليه فان جهد قطب الكشف عند هذه النقطة سَيُحَسَّب كما يلي :

$$E_{\text{قد}} = 0.681 - \frac{0.0592}{1} \log 1 = 0.681 \text{ ف .}$$

ويمكن أيضاً بالطريقة نفسها حساب جهد قطب الكشف عند إضافة أي كمية من محلول Ce^{4+} المعايير وذلك قبل الوصول لنقطة النهاية .

جهد نقطة التكافؤ Stoichiometric Point Potential

بما أن الحجم الابتدائي لمحلول عينة Fe^{2+} كان ٤٠.٠ مل من ٠.١٠٠ ص Fe^{2+} والنسبة المولية للمتفاعلات تساوي ١ ، فانه يلزم إضافة ٤٠.٠ مل من ٠.١٠٠ ج Ce^{4+} للوصول إلى نقطة التكافؤ . وهكذا فان كميتي Fe^{3+} و Ce^{3+} المتكونتين عند أي إضافة تكونان متكافئتين ومع أن قيمة ثابت الاتزان لهذا التفاعل تعد قيمة مُفَصَّلة إلا أن ذلك لا يعني استمراره حتى النهاية تماماً ، أو بالأحرى فان تركيز كل من Fe^{2+} و Ce^{4+} لا تساوي صفرأ عند نقطة التكافؤ كما هو متوقع . وبالاعتماد على قيمة K للتفاعل ، يمكن التنبؤ بأن قيمة تركيز كل من هذين الأيونين عند نقطة التكافؤ تكون صغيرة جداً ولكنها لا تساوي صفرأ ، وعليه فيمكن القول بأنه عند نقطة التكافؤ يكون :

$$[Ce^{4+}] = [Fe^{2+}] \leftarrow \text{صفر} \text{ و } [Ce^{3+}] = [Fe^{3+}]$$

هذا ويمكن إيجاد قيمة الجهد المتولد على قطب الكشف عند نقطة التكافؤ لأي من نصفي الخلية (Ce^{4+}/Ce^{3+} أو Fe^{3+}/Fe^{2+}) باستخدام أحد المعادلتين :

$$E_{\text{نت}} = E_{Ce^{4+}, Ce^{3+}}^f - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

$$E_{\text{نت}} = E_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^f - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

حيث $E_{نت}$ هي جهد نقطة التكافؤ . وبجمع هاتين المعادلتين والتعويض بقيم $[Ce^{4+}]$ و $[Ce^{3+}]$ عن قيم كل من $[Fe^{2+}]$ و $[Fe^{3+}]$ على التوالي
تنتج المعادلة التالية :

$$\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} \cdot \frac{0.0592}{1} - \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} \cdot \frac{0.0592}{1} - E_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^0 + E_{Ce^{4+}, Ce^{3+}}^0 = (E_{نت}) \quad ٢$$

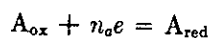
وتبسّط هذه المعادلة إلى الشكل التالي :

$$E_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^0 + E_{Ce^{4+}, Ce^{3+}}^0 = (E_{نت}) \quad ٢$$

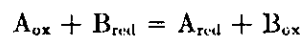
أي أن :

$$E_{نت} = \frac{E_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^0 + E_{Ce^{4+}, Ce^{3+}}^0}{2} = \frac{1.44 \text{ ف} + 0.68 \text{ ف}}{2} = 1.06 \text{ ف}$$

ويظهر من هذا المثال ، أن جهد نقطة التكافؤ هو عبارة عن معدل جهد نصفَي الخلية اللذين يكونهما التفاعل الحاصل في هذه الخلية . وللتعميم نفترض نصفَي الخلية التاليتين :



فالتفاعل الخلوي الحاصل في هذه الخلية هو :



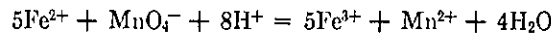
وبالتالي فانه يمكن حساب جهد نقطة التكافؤ من المعادلة العامة التالية :

$$(١١-١) \quad \frac{n_b E_{B_{ox}, B_{red}}^0 + n_a E_{A_{ox}, A_{red}}^0}{n_a + n_b} = E_{نت}$$

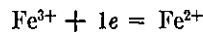
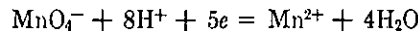
ومن الجدير بالذكر أن المعادلة (١١ - ١) مقصورة فقط على الحالات التي يكون فيها التغير في عدد الإلكترونات عدداً صغيراً ، وأنصاف الخلايا المتكوّنة بسيطة وليست معقدة . وعليه فيلزم اشتقاق المعادلات التي تعطي جهد نقطة التكافؤ في التفاعلات الأكثر تعقيداً .

المثال ١١ - ١ :

اشتق المعادلة التي تُعطي جهد نقطة التكافؤ للتفاعل التالي :



ان نصفى خلية هذا التفاعل هما :



وعند نقطة التكافؤ ، يكون :

$$[\text{Mn}^{2+}] \cdot 5 = [\text{Fe}^{3+}] \leftarrow [\text{MnO}_4^-] \cdot 5 = [\text{Fe}^{2+}]$$

كذلك ، فان جهد نقطة التكافؤ يعطي باحدى المعادلتين التاليتين :

$$\frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{H}^+]^8 [\text{MnO}_4^-]} \cdot 5 = \frac{0.0592}{5} - E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}}^\circ = E_{\text{نت}}$$

أو أن ،

$$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \cdot 1 = \frac{0.0592}{1} - E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^\circ = E_{\text{نت}}$$

وعند ضرب معادلة نصف الخلية $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ بالعدد ٥ وجمع المعادلتين معاً ينتج أن :

$$\frac{[\text{Mn}^{2+}] [\text{Fe}^{2+}]}{[\text{H}^+]^8 [\text{MnO}_4^-] [\text{Fe}^{3+}]} \cdot 5 = (E_{\text{نت}}) \cdot 5 + (E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}}^\circ) \cdot 5 - E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^\circ \cdot 5$$

وبالتعويض ينتج أن :

$$\frac{[\text{Mn}^{2+}] [\text{MnO}_4^-] \times 5}{[\text{H}^+]^8 [\text{MnO}_4^-] [\text{Mn}^{2+}] \times 5} \cdot 5 = \frac{0.0592}{6} - \frac{E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^\circ + (E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}}^\circ) \cdot 5}{6} = E_{\text{نت}}$$

$$(١١-٢) \quad E_{\text{نت}} = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} + (E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}}) \cdot 5}{6} - \frac{0.0592}{6} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^8}$$

ويظهر من المثال ١١ - ٢ أن جهد نقطة التكافؤ يعتمد على حامضية المحلول ، أي على تركيز أيون الهيدروجين في المحلول . وتُبَسِّط المعادلة (١١ - ٢) إلى المعادلة (١١ - ١) عندما يكون تركيز أيون H^+ مساوياً ١ حـ . كذلك يجب الانتباه إلى أنه عندما تكون النسبة المولية للمتفاعلات ليست واحداً ، فإن قيمة جهد نقطة التكافؤ ستعتمد على أحد المتفاعلات أكثر من غيره .

ومع أن معادلة جهد نقطة التكافؤ لكل من التفاعلات المعقدة يجب اشتقاقها ، إلا أن تطبيق المعادلة (١١ - ١) لأي من التفاعلات مهما كان معقداً ، من الممكن أن يُعطي نتائج معقولة يمكن الاستفادة منها ولو من الناحية النوعية .

حسابات الجهد بعد نقطة التكافؤ Calculations Beyond the Stoichiometric Point

عند إضافة كمية فائضة من Ce^{4+} فإن تركيز الأيون Fe^{3+} سيصبح أكبر بكثير من تركيز الأيون Fe^{2+} أي أن $[\text{Fe}^{3+}] \gg [\text{Fe}^{2+}]$ ، وذلك لأن قيمة ثابت اتزان هذا التفاعل مُفضَّله . ومع أنه يمكن حساب جهد قطب الكشف عند أي نقطة بعد نقطة التكافؤ من النسبة $\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$ إلا أنه من الأسهل حساب هذا الجهد من النسبة $\frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$ ، والسبب في ذلك هو نفسه ما ذكر في حالة حسابات الجهد قبل نقطة التكافؤ عندما اقترح استخدام النسبة $\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$ بدلاً من النسبة $\frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$

ويمكن توضيح طريقة حساب الجهد في المثال التالي عند إضافة ٥٠.٠٠ مل من Ce^{4+} (١٠.٠٠ مل زيادة على الكمية اللازمة للوصول إلى نقطة التكافؤ) إلى عينة Fe^{2+} ، وذلك على النحو التالي :

$$\begin{aligned} ٥٠ \text{ مل} \times ٠.١٠٠ \text{ ص} &= ٥٠٠ \text{ ملي مول} \text{ } \text{Ce}^{4+} \text{ (الكمية المضافة)} \\ ٤٠ \text{ مل} \times ٠.١٠٠ \text{ ص} &= ٤٠٠ \text{ ملي مول} \text{ } \text{Fe}^{2+} \text{ الكمية الابتدائية} = \text{كمية } \text{Ce}^{3+} \text{ المتكونة} \end{aligned}$$

$$٩٠ \text{ مل} \quad ١٠٠ \text{ ملي مول} \text{ } \text{Ce}^{4+} \text{ (الكمية الزائدة)}$$

وهكذا فيمكن حساب تركيز كل من Ce^{4+} و Ce^{3+} عند هذه النقطة كما يلي :

$$[Ce^{4+}] = \frac{100 \text{ ملي مول}}{900} = 0.111 \text{ ح} \quad [Ce^{3+}] = \frac{400 \text{ ملي مول}}{900} = 0.444 \text{ ح} .$$

كذلك فان ،

$$E_{\text{قك}} = E_{Ce^{4+}, Ce^{3+}}^{\circ} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

$$E_{\text{قك}} = 1.44 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{0.444}{0.111} = 1.40 \text{ ف} .$$

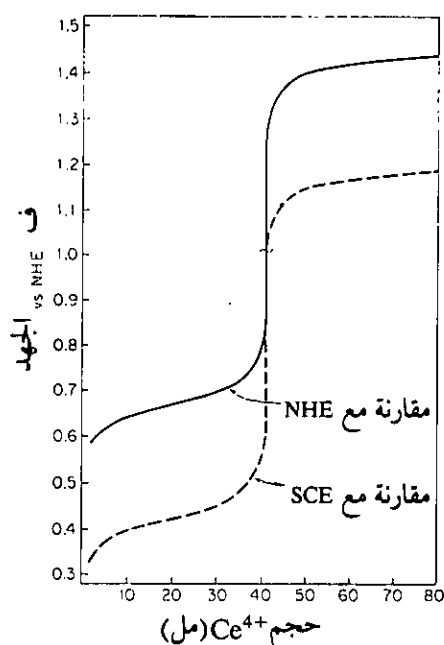
وعند إضافة ٨٠٠ مل من Ce^{4+} فان ،

$$[Ce^{3+}] = [Ce^{4+}]$$

$$E_{\text{قك}} = E_{Ce^{4+}, Ce^{3+}}^{\circ} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

$$E_{\text{قك}} = 1.44 \text{ ف} .$$

هذا وقد رُسمَ منحنى المعايرة الكامل للتفاعل المذكور وذلك في الشكل ١١ - ١ . هذا وتجدر ملاحظة أن الجهد يتغير فجأة في منطقة نقطة التكافؤ . ولقد حُسِبَت الجهود عند رسم هذا المنحنى بالمقارنة مع NHE ، أما عند حساب الجهود باستخدام قطب مقارنة آخر ، فان منحنى المعايرة بأكمله سينزاح إلى الأعلى أو إلى الأسفل بالاعتماد على علاقة قطب المقارنة الجديد مع قطب الهيدروجين . فمثلاً ، إذا استُخدمَ قطب الكالوميل المشبع ، فان المنحنى سينزاح إلى الأسفل بمقدار + ٠.٢٤١ فولت ، (أنظر المنحنى المتقطع في الشكل ١١ - ١) .



الشكل ١١ - ١ : منحنى معايرة ٤٠٠ مل من ٠.١٠٠ ص Fe²⁺ مع المعاير ٠.١٠٠ ص Ce⁴⁺ في محلول ١٠ ص

H₂SO₄

ومن المعتاد أن تكون تراكيز المحاليل المستخدمة في معايرات التأكسد والاختزال ٠.١ ص . وإذا استُخدمت محاليل أكثر تخفيفاً فيرى بسهولة أن الجهد يكون هو نفسه كما لو كان تركيز المحاليل ٠.١٠٠ ص وهكذا ، فمع أن التراكيز تَغَيَّرَتْ ، فإن النسبة التي تَكُونُ المقدار اللوغاريتمي (في معادلة نرنست) تبقى ثابتة ، وعليه ، فإن الجهد يبقى كما هو ، أي أنه لا يعتمد على التخفيف ومن الناحية العملية ، فإن طرق معايرات التأكسد والاختزال المُستخدَمة في التحليل ، لا تُطبَّق في محاليل تراكيزها أقل من ١٠^{-٣} إلى ١٠^{-٤} ص .

Completion of Reaction

اكتمال التفاعل

يمكن حساب درجة اكتمال تفاعل تأكسد واختزال ما بمعرفة ثابت الاتزان . وسيُتضح ذلك من مُعايرة Fe²⁺ مع Ce⁴⁺ في المثال التالي :

المثال ١١ - ٢ .

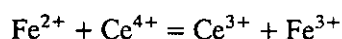
احسب ملجرامات Fe²⁺ التي تبقى في المحلول بعد نقطة التكافؤ عند معايرة ٤٠٠ مل من ٠.١٠٠ ص Fe²⁺ مع ٠.١٠٠ ص Ce⁴⁺ بوجود تركيز ثابت من H₂SO₄ مقداره ١ ص .

$$\frac{(E_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^f - E_{Ce^{4+}, Ce^{3+}}^f)n}{0.0592} = K \text{ لو}$$

$$\frac{1}{0.0592} = K \quad (1.44 \text{ ف} - 0.68 \text{ ف})$$

$$K = 6.89 \times 10^{12}$$

ويكتب تفاعل المعايرة وثابت اتزان هذا التفاعل كما يلي :



$$\frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ce}^{4+}]} = K$$

وعند نقطة التكافؤ ، يكون :

$$[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Fe}^{2+}]$$

$$\text{وكذلك } [\text{Ce}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}] \approx 4.0 \text{ مل} \times 0.100 \text{ ص} / (4.0 \text{ مل} + 4.0 \text{ مل}) = 0.0500 \text{ ح}$$

وعند التعويض في معادلة ثابت الاتزان المبنية أعلاه ، ينتج أن :

$$\frac{[0.0500][0.0500]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Fe}^{2+}]} = 6.89 \times 10^{12}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 3.63 \times 10^{-16} \text{ ح}$$

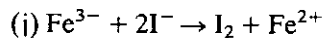
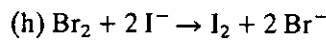
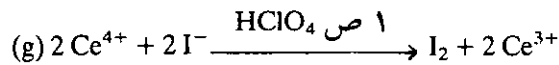
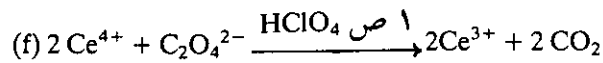
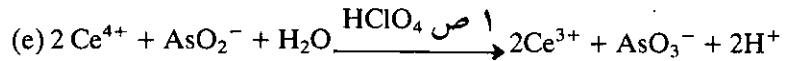
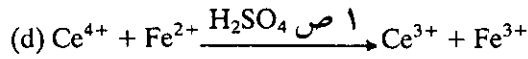
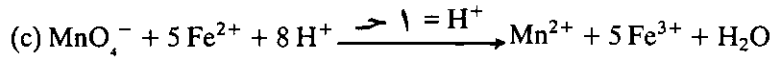
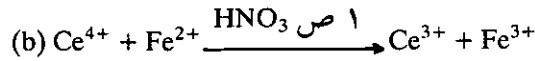
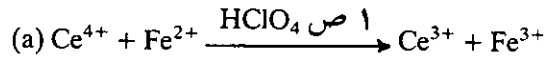
$$8.0 \text{ مل} \times 3.63 \times 10^{-16} \text{ ح} = 2.90 \times 10^{-14} \text{ ملي مول } \text{Fe}^{2+}$$

$$2.90 \times 10^{-14} \text{ ملي مول} \times 55.8 \text{ مجم} / \text{ملي مول } \text{Fe}^{2+} = 1.62 \times 10^{-12} \text{ مجم } \text{Fe}^{2+}$$

أمثلة على منحنيات المعايرة Examples of Titration Curves

من الممكن التنبؤ نوعياً بشكل منحنى المعايرة ، بطريقة جيدة جداً ، وذلك بحساب الجهد عند ثلاث نقاط أثناء المعايرة ، وهي النقاط التي يتفاعل عندها ٥٠٪ و ١٠٠٪ (نقطة التكافؤ) و ٢٠٠٪ من المادة المحللة . ويُحسب الجهد عند نقطة ٥٠٪ من التفاعل لأي تفاعل تأكسد واختزال ، بمعرفة جهد الاختزال القياسي (الصيغي) للمادة المحللة ، ويُحسب جهد نقطة التكافؤ من المعدل الموزون (Weighted average) لجهدي الاختزال القياسي (الصيغي) للمادتين الداخلتين في التفاعل . أما الجهد عند نقطة ٢٠٠٪ من التفاعل فيمكن حسابه بمعرفة جهد الاختزال القياسي (الصيغي) للمادة المعايرة . وهكذا فمعرفة جهدي الاختزال القياسي (الصيغي) للمتفاعلات هي كل ما يلزم للتنبؤ بشكل منحنى المعايرة ، وذلك لأن كلاً من مقدار وحدة الانكسار في منحنى المعايرة (titration break) ستزداد كلما إزداد الفرق بين الجهدين . وإذا لزم الأمر ، فإنه يمكن أيضاً ، حساب ثابت الاتزان للتفاعل من هذه المعلومات القليلة .

هذا ، ويمكن توضيح التنبؤ بمنحنيات معايرة التأكسد والاختزال ، بأقل قدر من الحسابات للمعايرات التالية :



وبين الجدول ١١ - ١ ، البيانات اللازمة لرسم المنحنيات الخاصة بهذه التفاعلات ، بينما يوضح الشكل ١١ - ٢ هذه المنحنيات ، التي تظهر عند رسمها على شكل حرف S ماراً بالنقاط الثلاث المذكورة سابقاً .

وتجدر الإشارة إلى استنتاجات عدة يوضحها الشكل ١١ - ٢ . فمثلاً ، يظهر في الشكل ١١ - ٢ تأثير زيادة قوة

الأكسدة للمادة المعايرة ، حيث يؤدي ذلك إلى اتساع وزيادة حدة الانكسار في الجهد potential break المناظر لمنطقة التكافؤ في منحنى المعايرة . ويظهر أيضاً تأثير ظروف التجربة على المعايرة ، فمثلاً تتغير قوة الأكسدة للسيريوم (IV) ، بتغير الحامض المستخدم كوسط لاجراء التفاعل ، فتزداد قوة الأكسدة هذه ، عند استخدام أحماض مختلفة ، طبقاً للترتيب التالي : $HCl < H_2SO_4 < HNO_3 < HClO_4$

وعند كتابة معادلة نرنست لنصف الخلية ، الذي يحوي الزوج Ce^{4+}/Ce^{3+} لا يظهر فيها أي إشارة الى تأثير الحامضية على جهد نصف الخلية . ولكن إذا حصلت تفاعلات (غير تفاعل التأكسد والاختزال) من شأنها أن تؤدي إلى التقليل من تركيز الأيون Ce^{4+} ، فان ذلك سيؤدي إلى نقص في جهد نصف خليته وسبب ذلك أن الايونات السالبة تُكوّن معقدات مع الايون Ce^{4+} ، الامر الذي سيؤدي الى نقص في تركيزه ، وبالتالي التأثير على نصف خليته . وتدرج قوة تكوين معقد Ce^{4+} مع الايونات السالبة حسب الترتيب التالي : $Cl^- < SO_4^{2-} < NO_3^- < ClO_4^-$.

وبين الشكل ١١ - ٢ ب ، تأثير زيادة قوة إختزال المادة المحلّلة على منحنى المعايرة . وكما هو متوقع ، فانه كلما زادت قوة العامل المختزل يزداد مقدار الانكسار في جهد منطقة التكافؤ في منحنى المعايرة .

ويظهر العكس في الشكل ١١ - ٢ ح ، أي تأثير الزيادة في قوة أكسدة المادة المعايرة على منحنى المعايرة . فعند استخدام المعايير نفسه ، I^- مع عينات مختلفة ، لوحظ أن مقدار الانكسار في منحنى المعايرة يزداد بزيادة قوة الأكسدة للعينة المحلّلة ويوضح هذا الشكل أيضاً ، تأثير قوة إختزال المعايير . فعند معايرة Ce^{4+} ، وجد أن الانكسار في منحنى المعايرة يزداد اتساعاً عند استخدام عامل مختزل أقوى من I^- (قارن بين قدرة كل من المعايير I^- و Fe^{2+} على الاختزال) .

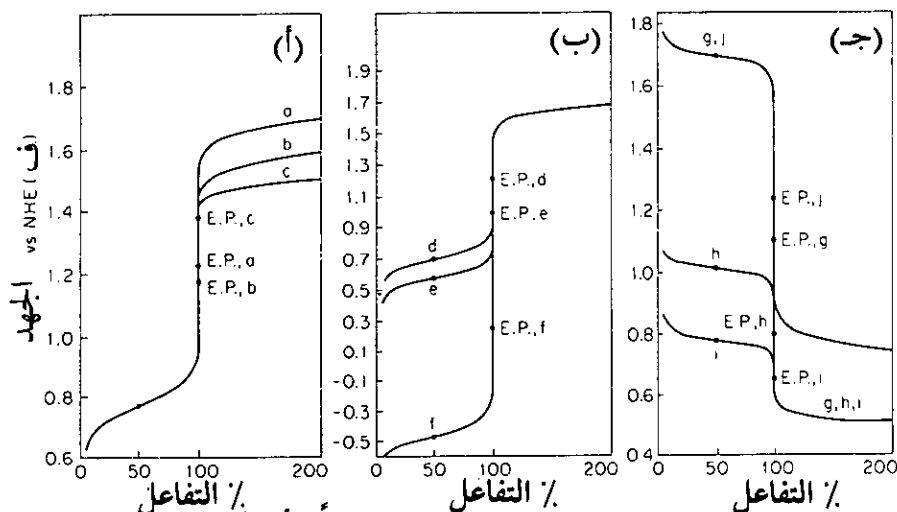
الجدول ١١ - ١ : ثوابت الاتزان وكذلك الجهود محسوبة عند ثلاث نقاط لعدد من المعايير

رقم المعايرة	E° معاير	متفاعل E	K	الجهد (ف)		
				%٥٠	%١٠٠	%٢٠٠
a	$Ce^{4+} + ١٧٠$	$+ ٠.٧٧١$ ؛ Fe^{2+}	١٥٨١٠	٠.٧٧١	١.٢٤	١.٧٠
b	$Ce^{4+} + ١٦٠$ ^(١)	$+ ٠.٧٧١$ ؛ Fe^{2+}	١٤١١٠	٠.٧٧١	١.١٩	١.٦٠
c	$MnO_4^- + ١٥١$	$+ ٠.٧٧١$ ؛ Fe^{2+}	٦٢٨١٠	٠.٧٧١	١.٣٩	١.٥١
d	$Ce^{4+} + ١٧٠$	$+ ٠.٦٨$ ؛ Fe^{2+} ^(١) ، ^(٢)	١٧٣١٠	٠.٦٨٠	١.١٩	١.٧٠
e	$Ce^{4+} + ١٧٠$	$+ ٠.٥٧٧$ ؛ $HAsO_2$ ^(٢)	٣٨١١٠	٠.٥٧٧	٠.٩٥١	١.٧٠
f	$Ce^{4+} + ١٧٠$	$+ ٠.٤٩$ ؛ $H_2C_2O_4$	٧٤٤١٠	- ٠.٤٩٠	٠.٢٤٠	١.٧٠
g	$I^- + ٠.٥٣٦$	$+ ١.٧٠$ ؛ Ce^{4+}	٣٩٥١٠	١.٧٠	١.١٢	٠.٥٣٦

۰.۵۳۶	۰.۸۱۳	۱.۰۹	۱.۸۸۱.	Br_2 :	۱.۰۹ +	I^- ۰.۵۳۶ +	h
۰.۵۳۶	۰.۶۵۴	۰.۷۷۱	۰.۷۹۶۱.	Fe^{3+} :	۰.۷۷۱ +	I^- ۰.۵۳۶ +	i
۰.۷۷۱	۱.۲۴	۱.۷۰	۱.۵۸۱.	Ce^{4+} :	۱.۷۰ +	Fe^{2+} ۰.۷۷۱ +	j

(١) حسبت هذه الجهود بطريقة تقريبية باستخدام المعادلة (١١ - ٢) .

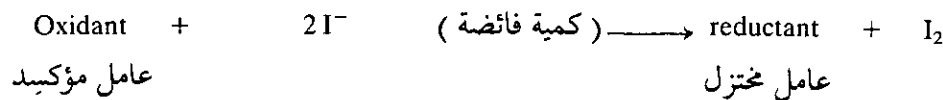
(٢) هذه جهود إختزال صيغية بينما الأخرى هي جهود إختزال قياسية .



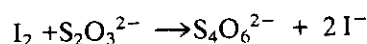
الشكل (١١ - ٢) : منحنيات معايرة محسوبة نظرياً (أنظر الجدول ١١ - ١)

(ف) معايير متفاعل		(ب) معايير متفاعل		(ح) معايير متفاعل	
(a) Ce^{4+} , HClO_4	Fe^{2+}	(d) Ce^{4+}	Fe^{2+} , H_2SO_4	(g) I^-	Ce^{4+} , HClO_4
(b) Ce^{4+} , HNO_3	Fe^{2+}	(e) Ce^{4+} , HClO_4	HAsO_2	(h) I^-	Br_2
(c) MnO_4^-	Fe^{2+}	(f) Ce^{4+} , HClO_4	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	(i) I^-	Fe^{3+}
				(j) Fe^{2+}	Ce^{4+}

وتجدر الإشارة إلى أنه يمكن إجراء التفاعلات من a حتى f كميًا ، وذلك باستخدام طرق المعايرة . ويلزم في بعض الحالات استخدام عوامل حفّازة لتزيد من سرعة التفاعلات البطيئة . ومع أن التفاعلات من g حتى h هي تفاعلات مفضّلة وتحدث بين كميات متكافئة من المتفاعلات ، إلا أنها لا تجري مع أيون اليوديد على شكل معايرة مباشرة . إذ تُضاف كمية فائضة من I^- إلى العينة المراد معايرتها ، ثم تُعاير كمية I_2 الناتجة التي تكافئ العينة تماماً ، وذلك باستخدام محلول التيوكبريتات . وتوضح التفاعلات الحاصلة على النحو التالي :



(۳-۱۱)



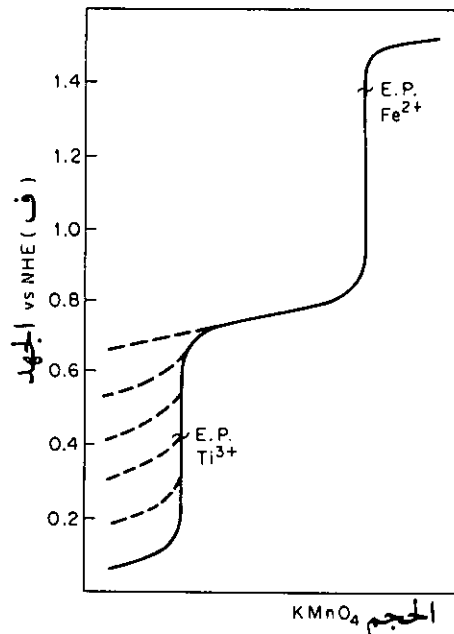
وتسمى الطرق التي تتضمن كلاً من نصفي التفاعل I_2/I^- ، و $S_2O_3^{2-}/S_4O_6^{2-}$ ، طرق القياس اليودية iodometry ، وتُعرف طرق التحليل التي تتضمن المتفاعلين المشار لهما أعلاه بطرق القياس اليودية iodometric methods

معايرات المفاضلة Differential Titrations

لقد أُشيرَ في جميع الأمثلة السابقة إلى حالات كانت فيها المواد المحلّلة تحتوي على أحد العوامل المختزلة أو أحد العوامل المؤكسدة منفردة . والواقع أن المعايرة ستظل ممكنة إذا كانت العينة المحلّلة محتوية على عاملين أو أكثر من العوامل المؤكسدة أو المختزلة . ومن ناحية أخرى ، فسيكون بالامكان الحصول على إنكسارات في منحنى المعايرة يُقابل كل منها أحد الأصناف الموجودة ، شريطة أن يكون الفرق بين جهدي الاختزال لكل صنفين ٢٠ فولت على الأقل . ويوضح الشكل ١١ - ٣ منحنى معايرة تفاضلي لعينة تتضمن كلاً من تيتانيوم (III) وحديد (II) معاً ، وذلك عند معايرتها بالبيرمنجنات في محلول حامضي . وتمثل التفاعلات نصف الخلية التي تحدث في هذه المعايرة على النحو التالي :



وحيث أن التيتانيوم (III) أقوى العوامل المختزلة الموجودة ، فإنه يتفاعل مع البيرمنجنات أولاً ، يتلوّه تفاعل الحديد (II) .



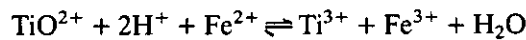
الشكل ١١ - ٣ : منحنى معايرة مزيج من التيتانيوم (III) والحديد (II) مع أيون البيرمنجنات (تمثل المنحنيات المتقطعة زيادة متتابعة في جهد اختزال الصنف الذي يُعاير أولاً) .

هذا ، ومن الممكن حساب منحني هذه المعايرة ورسمه . فيمكن حساب الجهد عند أي نقطة على المنحنى قبل الوصول إلى نقطة التكافؤ المقابلة لتفاعل Ti^{3+} كلياً ، وذلك باستخدام معادلة نرنست التالية :

$$(١١-٤) \quad \frac{[Ti^{3+}]}{[H^+]^2 [TiO^{2+}]} \text{ لو } \frac{0.0592}{1} - E_{TiO^{2+}/Ti^{3+}}^{\circ} = E$$

ويشبه هذا الجزء من منحني المعايرة (كما يظهر في الشكل ١١ - ٣) تماماً المنحنى الناتج عن معايرة التيتانيوم (III) ، عندما يكون منفرداً ، في محلول العينة المحللة .

أما جهد نقطة التكافؤ المقابلة للمعايرة التيتانيوم (III) ، فلا يمكن حسابه من المعادلة (١١ - ١) ، وذلك لأنه كلما زاد تركيز الأيون TiO^{2+} (ينقص تركيز Ti^{3+} بالمقابل) تزداد إمكانية تأثر الجهد بوجود أيون الحديد (II) . وعليه فإن جُهدَي نصفَي الخلية (المتكونة من تفاعل TiO^{2+} مع Fe^{2+}) عند نقطة التكافؤ سيصبحان متساويان ، بعد وصول هذا التفاعل إلى الاتزان . ويمثل التفاعل المذكور كما يلي :



وعند كتابة معادلة نرنست لكل من نصفَي هذه الخلية وجمع المعادلتين معاً ، ينتج أن :

$$(١١-٥) \quad \frac{[Fe^{2+}][Ti^{3+}]}{[Fe^{3+}]^2 [H^+] [TiO^{2+}]} \text{ لو } \frac{0.0592}{1} - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + E_{TiO^{2+}/Ti^{3+}}^{\circ} = (E) ٢$$

ويلزم بعض التقريبات لاستكمال حساب الجهد عند نقطة التكافؤ هذه . فإذا افترض أن تركيز الحامض في المحلول ١ ص ، وأن $[Ti^{3+}] \cong [Fe^{3+}]$ ، وبالتعويض في المعادلة (١١ - ٥) ، ينتج أن :

$$(١١-٦) \quad \frac{[Fe^{2+}]}{[TiO^{2+}]} \text{ لو } \frac{0.0592}{2} - \frac{0.871}{2} = E$$

وهكذا ، فيمكن تعيين جهد نقطة التكافؤ بمعرفة تركيز كل من أيوني التيتانيوم (IV) والحديد (II) في المحلول ، وإذا تساوى هذان التركيزان فإن جهد نقطة التكافؤ سيكون ٠.٤٣٧ فولت .

وعند متابعة المعايرة ، يُؤكسد الحديد (II) بواسطة البيرومنجنات المعايرة . ويُعطى الجهد عند أي نقطة على منحني المعايرة ، قبل نقطة التكافؤ الثانية ، بالمعادلة التالية :

$$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \text{ لو } \frac{0.0592}{1} - E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^{\circ} = E$$

وهكذا ، فإن هذا الجزء من منحنى المعايرة مشابه تماماً لمعايرة الحديد (II) ، فيما لو كان منفرداً . أما جهد نقطة التكافؤ الثانية ، فيمكن حسابه كما هو موضح في المثال ١١ - ١ ، وذلك لعدم وجود عامل مختزل آخر في المحلول ، ليؤثر على الجهد ويتم حساب جهد نقطة التكافؤ هذا من المعادلة :

$$\frac{1}{[\text{H}^+]} \text{ لو } \frac{0.0592}{6} - \frac{E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^{\circ} + (E_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}}^{\circ}) 5}{6} = E_{\text{نت}}$$

$$\frac{1}{[1]} \text{ لو } \frac{0.0592}{6} - \frac{(0.771 \text{ ف}) + (1.51 \text{ ف}) 5}{6} = E_{\text{نت}}$$

$$= 1.39 \text{ ف}$$

هذا ، ويمكن القول فيما إذا كان الانكسار في منحنى المعايرة المذكورة محددين بوضوح كتلك المبينان في الشكل ١١ - ٣ ، وذلك بالاعتماد على الفرق بين جهدي الاختزال المناظرين لكل من هذين الانكسارين . ولقد كان هذا الفرق في الجهد كبيراً في المثال الموضح بالشكل ١١ - ٣ . وكما أشر سابقاً فإن الفرق بين جهود الاختزال للمواد المعايرة تفاضلياً يجب أن لا يقل عن ٠.٢ فولت . فإذا كان لجهد اختزال نصف الخلية ، تيتانيوم (III) - تيتانيوم (IV) ، قيمة موجبة أكبر من المذكورة ، فإن مدى الانكسار في منحنى المعايرة سيكون أصغر وقد وُضِحَ هذا بسلسلة من الخطوط المتقطعة التي تمثل زيادات موجبة متتابعة على جهد اختزال الصنف الذي يُعاير أولاً ، وذلك كما هو موضح في الشكل ١١ - ٣ يُلاحظ أنه عندما يصبح جهد اختزال المكون الأول مساوياً لجهد اختزال المكون الثاني ، يظهر انكسار واحد فقط في منحنى المعايرة . وبالتالي ، فإن نقطة النهاية ستناظر كلا المكونين معاً ، ويصبح من غير الممكن المفاضلة بينهما .

End — Point Detection

الكشف عن نقطة النهاية

Potentiometry

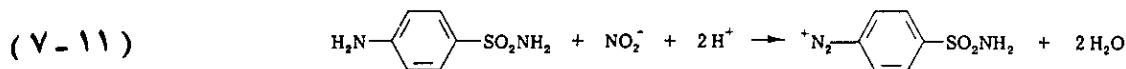
طريقة القياس الجهدية

تتم عملية التأكسد والاختزال التقليدية التي يُعَيَّنُ بواسطتها الحديد بمعايرته على شكل Fe^{2+} مع Ce^{4+} . وتتضمن خطوات هذه الطريقة تحويل أيونات الحديد الموجودة في المحلول إلى حالة التأكسد الثنائية + ٢ ، ثم إضافة كمية من حامض (عادة بتركيز ٥ ص أو أعلى) . ويغمس في المحلول بعد ذلك قطب Pt كاشف ، وقطب كالوميل مشبع ، الذي يقوم بعمل قطب المقارنة . ثم تُضَافُ بعد ذلك كميات متتابعة من محلول Ce^{4+} المعايير ، ويُسَجَّلُ مقدار التغير في الجهد المقابل لكل إضافة . ويُقَلَّصُ حجم الإضافات إلى كميات صغيرة ، عند اقتراب نقطة التكافؤ ، وذلك لحدوث تغير حاد في الجهد . ويبين الشكل ١١ - ١ ، مثلاً لمنحنى معايرة من هذا النوع ، وتحدد نقطة النهاية على منحنى المعايرة ، باستخدام أحد الطرق الموضحة في الفصل الخامس ، بأساليب التجارب العملية .

وإذا كانت طريقة قياس الجهد ، ستستخدم فقط للكشف عن نقطة نهاية مُعايرة التأكسد والاختزال ، فإن الهدف الرئيسي منها هو تعيين عدد ميللتترات المادة المعايرة اللازمة للوصول إلى نقطة النهاية (نقطة التكافؤ) ، والتي يمكن تحديدها من التغير الحاد في الجهد . وتجدر الإشارة إلى أنه ليس ضرورياً معرفة قيمة الجهد بالضبط ، عند كل من بداية المعايرة ، ونقطة التكافؤ ، وبعد نقطة التكافؤ ، وذلك لأنه يُكشَفُ عن نقطة النهاية بالتغير الحاد في الجهد فقط ، ولذلك فيمكن بدء المعايرة بأي جهد اختياري .

وتُستخدَم المعايرات الجهدية لأنواع متعددة وكثيرة من تفاعلات التأكسد والاختزال غير العضوية والعضوية ، وذلك لأغراض التحاليل الكمية الروتينية . وفي بعض الحالات يمكن تصميم الجهاز بحيث يُستخدَم لمتابعة المعايرات أوتوماتيكياً ، حيث يتم رسم منحنى المعايرة (الجهد مع حجم المعاير بالمللتترات) ، أو مشتقته التفاضلية الأول أو الثانية ، ولربما يتم إظهار هذا المنحنى على جهاز الأوسيلوسكوب (oscilloscope) في حالات أخرى .

وتعد معايرة سلفانيلاميد مع NaNO_2 بطريقة قياس الجهد ، نموذجاً يبين أهمية هذه الطريقة في الصناعات الصيدلانية . وتتم هذه المعايرة طبقاً للنسبة المولية المبينة في التفاعل التالي :



ويمكن متابعة عملية المعايرة باستخدام زوج الاقطاب : كالوميل - Pt . ولا يُقتصر هذا التفاعل فقط على مادة سلفانيلاميد ، إذ أن الأيون NO_2^- يتفاعل مع أنواع أخرى من الأمينات الأولية الأروماتية . وعليه ، فيمكن أن يُستخدَم هذا التفاعل لتعيين مركبات صيدلانية مهمة أخرى ، والتي من ضمنها عقاقير السلفا وبارا - أمينوفينول ، وبعض أنواع أشباه القلويدات alkaloids

هذا ، وليس من الضروري أن يحدث تغير في حالة تأكسد المادة المراد تعيينها حتى يتم تتبع تفاعلها بالمعايرة الجهدية . فإذا كان قطب الكشف يستجيب لتغير تركيز هذه المادة ذات الأهمية في المحلول ، فإن أي تفاعل يمكن بواسطته إزاحة هذه المادة ، أو إحداث تَغْيَر في تركيزها عند الاتزان ، فانه سيؤدي بالتالي إلى تَغْيَر في جهد هذا القطب . وعليه فإن طرق المعايرة بالتعادل (الفصلين ٨ و ٩) ، والترسيب (الفصل ٧) ، وتكوّن المعقدات (الفصل ١٥) ، يمكن تتبعها بطريقة قياس الجهد .

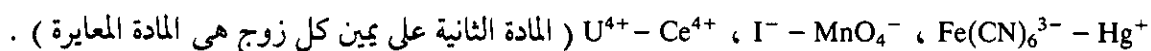
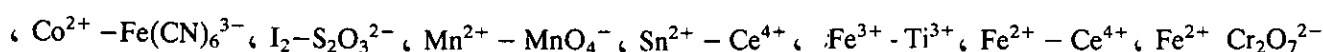
وعلى سبيل المثال ، فعند مُعايرة أيون الفضة بأيون الكلوريد ، يتغير تركيز أيون الفضة في المحلول مع كمية المادة المعايرة المضافة . ومع أنه لا يُصاحِب هذا التفاعل تَغْيَر في حالة تأكسد المتفاعلات ، إلا أن تركيز Ag^+ يمكن أن يُعَيَّن بواسطة سلك من الفضة يُغمَس في المحلول ليعمل كقطب كشف ، وذلك لوجود زوج التأكسد والاختزال Ag^+/Ag على النحو التالي :

$$\frac{1}{[\text{Ag}^+]} \text{ لو } \frac{0.0592}{1} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$$

وعليه ، فكلما تَغَيَّرَ تركيز Ag^+ بترسبه على شكل $AgCl$ فإن الجهد على سلك الفضة يجب أن يتغير . ولا كمال هذه الخلية ، يُغْمَسُ قطب مقارنة ثم يقاس التغير في جهدها بكل بساطة وذلك بوصلها مع مقياس الجهد .

وتتطلب المعايرة الجهدية الناجحة (بافتراض أن تفاعل المعايرة سريع وثابت اتزانه مُفَضَّل) انتقاء قطب كشف مناسب . أما قطب المقارنة فهو عادة قطب الكالوميل المشبع . وتكون أقطاب الكشف في المعايرات الجهدية الحديثة ، إما من الفلزات النبيلة (Au أو Pt) ، أو من أقطاب الأزواج : فلز/ملح فلز عديم الذوبان ($AgCl/Ag$) ، أو أحد الأقطاب الانتقائية للأيونات . وقد وُصِفَ النوعان الأول والثاني في الفصل العاشر ، أما النوع الثالث فوُصِفَ في الفصل الثالث عشر .

وُتُسَخِّدُ أقطاب الفلزات النبيلة أساساً للكشف عن التغير في جهد أنظمة ، تكون فيها كلا العوامل المؤكسدة والمختزلة ذائبة في المذيب المستخدم . ومن بين نماذج المعايرات ، التي يمكن تَتَبُعُها بطريقة قياس الجهد ، نذكر ما يلي :



ومن أبرز ميزات المعايرة الجهدية ، كونها طريقة سهلة ، ودقيقة ، للمعايرات التفاضلية . ومن ثم فيمكن بواسطتها تعيين كل من مكونات مزيج معين على انفراد ، شريطة أن تختلف قدرة هذه المكونات على الأكسدة ، أو الاختزال ، بعضها عن بعض ، بمقدار كافٍ ، يسمح بإجراء معايرة تفاضلية . علاوة على ذلك ، فإن طريقة قياس الجهد المستخدمة للكشف عن نقطة النهاية ، يمكن أن تُجرى بطريقة أوتوماتيكية .

Redox Color Indicators

دلائل التأكسد والاختزال اللونية

إن استخدام دلائل التأكسد والاختزال اللونية تعد طريقة أخرى مريحة للكشف عن نقطة النهاية ، في معايرات التأكسد والاختزال . ويُعرَّف دليل التأكسد والاختزال البصري (visual redox indicator) ، بأنه المادة التي إذا أُضيفت إلى المحلول يحدث لها تَغَيُّرٌ فيزيائي عند نقطة التكافؤ ، ويتميز هذا التغير بإمكانية رؤيته بالعين ، كتغير في اللون أو في التفلور (fluorescence) مثلاً .

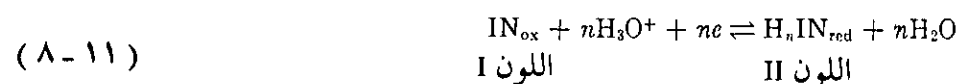
ومعظم دلائل التأكسد والاختزال هي نفسها عوامل مؤكسدة أو مختزلة ، باستثناء النشا الذي يكون مع الأيون I_3^- معقداً أزرق اللون ، ويستعمل في الغالب دليلاً للمعايرات اليودية .

ومن الخصائص الواجب توافرها في دليل التأكسد والاختزال المرئي ما يلي :

- ١ - أن يتغير لونه عند جهد نقطة تكافؤ المعايرة .
- ٢ - أن يكون التغير في اللون حاداً وتكون الألوان ذات شدة عالية ومتباينة .
- ٣ - أن يكون الدليل قابلاً للذوبان في محلول العينة ، ومستقر ، والتغير في لونه قابل للانعكاس .

ولربما كانت قابلية تغير اللون للانعكاس هي الشرط الوحيد الذي يَضْعُبُ تحقيقه تماماً . والمقصود بقابلية الانعكاس هنا ، أنه إذا تم تجاوز نقطة النهاية (عند المعايير بعامل مؤكسد مثلاً) ولوحظ التغير في اللون ، ثم عُكِّسَتِ المعايير (كأن يضاف عامل مختزل مثلاً) ، فإن الدليل سوف يعود إلى لونه الأصلي عند النقطة نفسها ، التي تم عندها تغير اللون من قبل . والذي يحدث مراراً أن تدخل المادة الناتجة عن تأكسد (أو اختزال) الدليل في تفاعلات أخرى ، الأمر الذي سيؤدي إلى سلوك هذا الدليل مسلكاً غير قابل للانعكاس .

ويمكن كتابة نصف التفاعل لفعل الدليل والذي يؤدي إلى تغير اللون على النحو التالي ، وذلك بافتراض أنه تفاعل قابل للانعكاس :



وتكتب معادلة نرنست المقابلة لنصف تفاعل الدليل كما يلي :

$$(9-11) \quad \frac{[H_nIN]}{[IN_{ox}][H_3O]^n} \text{ لو } \frac{0.092}{n} - E^{\circ}_{IN_{ox}, HIN_{red}} = E$$

ونتيجة للخبرة ، فإنه يمكن استنتاج أن أحد الألوان سيُرى بوجود لون آخر ، عندما يكون تركيز الأول حوالي عشر مرات قدر تركيز الثاني - وهكذا فلرؤية اللون I يجب أن يتحقق الشرط التالي :

$$\frac{1}{1} \approx \frac{[\text{IN}_{\text{ox}}]}{[\text{H}_2\text{IN}_{\text{red}}]}$$

ولرؤية اللون II يجب أن يتحقق الشرط :

$$\frac{1}{1.} \approx \frac{[\text{IN}_{\text{ox}}]}{[\text{H}_n \text{IN}_{\text{red}}]}$$

وعند تعويض القيمتين المذكورتين أعلاه في معادلة نرنست يُحْصَل على المعادلة التالية :

$$(10-11) \quad \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]^n} \text{ لـ } \frac{0.092}{n} \quad \pm E^\circ_{\text{INox, HINred}} = E$$

وبالنسبة للدلائل التي تكون فيها الأيونات H_3O^+ غير داخلة في نصف التفاعل لفعل الدليل ، أو أن يُضبط تركيز هذا الأيون ثابتاً بمقدار ١ حـ ، فإنه يمكن كتابة المعادلة (١١ - ١٠) لها بصورة أبسط وذلك على النحو التالي :

$$(11-11) \quad \frac{0.059}{n} \pm E_{\text{IN}_{\text{ox}} \text{HIN}_{\text{red}}} = E$$

وبالتالي يمكن التنبؤ نوعياً بمدى الجهد الذي يتغير عليه لون الدليل ، شريطة أن تكون قيمة n في المعادلة معروفة . وعند اختيار دليل لمعايرة معينة ، فيجب أن تكون قيمة $E_{\text{IN}_{\text{ox}} \text{HIN}_{\text{red}}}$ لهذا الدليل مشابهة أو قريبة من جهد نقطة التكافؤ لهذه المعايرة ، آخذين في الاعتبار ، أن يحقق هذا الدليل المتطلبات المذكورة سابقاً ، وبين الجدول ١١ - ٢ ، نماذج لبعض دلائل التأكسد والاختزال .

الجدول ١١ - ٢ : بعض دلائل التأكسد والاختزال المفيدة*

تحضير	لون الحالة	لون الحالة	الدليل	E° (فولت) منسوبة الى NHE
الدليل	المؤكسد	المختزل		
٢ غم / لتر H_2O	أزرق	عديم اللون	أزرق ميثيلين methylene blue	+ ٠.٣٦
—	أحمر	عديم اللون	١ نافثول - ٢ - حامض سلفونيك إندوفينول . 1-naphthol-2-sulfonic acid indophenol	+ ٠.٥٤
—	أصفر شاحب	أحمر	٤ - إيثوكسي - ٢ ، ٤ ثنائي أمينوآزو- بنزين 4-ethoxy-2,4-diaminoazo-benzene	+ ٠.٧٦
محلول ١٪ في H_2SO_4 ١٨ حـ	بنفسجي أو أخضر	عديم اللون	ثنائي فينيل أمين أو ثنائي أمين بنزين diphenylamine or diphenylbenzidine	+ ٠.٨
	أحمر بطول موجة ٥١٠ نانومتر	عديم اللون	حامض N-ميثيل ثنائي فينيل أمين - بارا - سلفونيك N-Methyldiphenylamine - p - sulfonic acid	+ ٠.٨١
٣ غم ملح Ba / لتر H_2O	بنفسجي أو أخضر	عديم اللون	حامض ثنائي فينيل أمين سلفونيك diphenylaminesulfonic acid	+ ٠.٨٥
—	بنفسجي	عديم اللون	بارا - نيترو ثنائي فينيل أمين p - nitrodiphenylamine	+ ١.٠٦
١ غم / لتر من محلول Na_2CO_3 ٠.٠١ حـ	أحمر وردي	عديم اللون	حامض N- فينيل انثراينيك N-phenylanthranilic acid	+ ١.٠٨

الجدول ١١ - ٢ : تكمله

١١٤ +	معقد ارثو- فينانثرولين حديدوز (فيروين)	أحمر بطول موجة ٥١٠ نانومتر	أزرق ١٥ غم صبغة/ ١٠٠ مل
	o-phenanthroline ferrous complex (ferroin)	شاحب من محلول ٠.٢٥ حـ $FeSO_4$	
١٣١ +	معقد نيترو- ارثو- فينانثرولين حديدوز (نيتروفروين)	أحمر بنفسجي بطول موجة ٥١٠ نانومتر	أزرق ١٧ غم صبغة/ ١٠٠ مل
	nitro-o-phenanthroline ferrous complex (nitroferroin)	شاحب من محلول ٠.٢٥ حـ $FeSO_4$	

* المرجع : L. Meites, ed., "Handbook of Analytical Chemistry", 1st ed. Mc Graw Hill, New York 1963 .

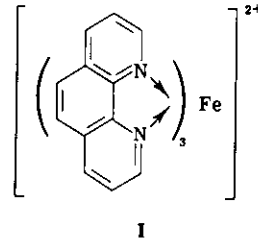
ولتوضيح طريقة اختيار الدليل المناسب لمعايرة ما ، افترض معايرة Fe^{2+} مع Ce^{4+} بوجود ١ ص H_2SO_4 . فعند حساب منحني المعايرة نظرياً ورسمه لهذه المعايرة ، وُجِدَ أن جهد نقطة التكافؤ ١.٠٦ فولت (مقارنة مع NHE) . فبالرجوع إلى الجدول ١١ - ٢ يُلاحظ أن أكثر الدلائل ملاءمة لهذه المعايرة هو معقد ١ ، ١٠ - فينانثرولين حديدوز الذي له $E^{\circ}_{ox,red}$ تساوي ١.١٤ فولت .

وفي التجارب العملية ، تُضَاف بضع قطرات من محلول الدليل الذي تركيزه حوالي ٠.٣ ص إلى محلول العينة المحللة (Fe^{2+}) ويتبع ذلك إضافة المعايير $Ce(IV)$. ويظل لون المحلول محمراً (لون الحالة المختزلة للدليل) أثناء إضافة المعايير ، وعند وصول نقطة التكافؤ يتغير اللون إلى أزرق شاحب (لون الحالة المؤكسدة للدليل) . وكلما كان الانتقال بين اللونين حاداً ، كان من الأسهل الكشف عن نقطة النهاية ، وبالتالي تصبح عملية التحليل أكثر صحة هذا ، ويجب تجنب إضافة كميات فائضة من الدليل لتداخلها في عملية التحليل .

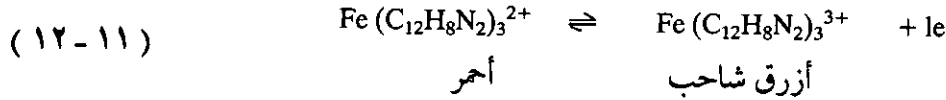
تجدر الإشارة هنا ، إلى أنه يمكن استخدام الدلائل المذكورة للكشف عن نقط النهاية في المعايرات التفاضلية ، شريطة أن يكون الفرق في الجهد بين إنكساري منحني المعايرة ٠.٤ فولت أو أكثر . وتكمن الصعوبة هنا في اختيار الدلائل التي لا تتداخل ألوانها بعضها مع بعض وإذا كان الفرق في الجهد بين إنكساري منحني معايرة تفاضلية أقل من ٠.٤ فولت ، فيجب استخدام طريقة قياس الجهد لهذه المعايرة .

مشتقات ١ ، ١٠ فينانثرولين 1,10 - Phenanthroline Derivatives

يمكن استخدام معقد ثلاثي (١ ، ١٠ - فينانثرولين) حديد (II) (فيروين) ، I ، والمركبات الأخرى ذات العلاقة بطرق متنوعة في عمليات التحليل الكيميائي .



ومن أحد تطبيقاته ، استخدامه كدليل تأكسد . ويمكن تمثيل تأكسده بتفاعل التأكسد والاختزال التالي :



ويتميز هذا الدليل بلون أحمر غامق ، والتغير في لونه حاد جداً ، وعمله قابل للانعكاس . ومع أن الحامضية لا تدخل في نصف خلية هذا التفاعل إلا أنها تؤثر على مسلك الدليل . فمثلاً ، تتحلل الحالة المختزلة للدليل ببطء ، عندما يكون المحلول حامضياً قوياً ، كذلك فإن المعقد نفسه يتحلل بوجود الأيونات Zn^{2+} ، Ni^{2+} ، Ni^{2+} ، Cu^{2+} ، Co^{2+} ، Cd^{2+} ، وذلك لأن هذه الأيونات تنافس أيون Fe^{2+} على مواقع التناسق Coordination sites للدليل .

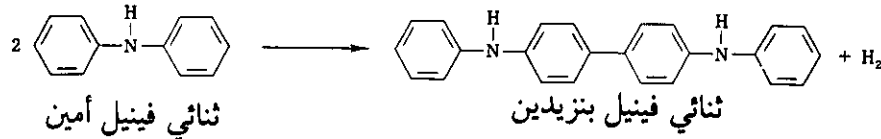
هذا ، وتتغير جهود الاختزال لهذا المعقد ، باستبدال بعض المجموعات على حلقة فينانثرولين ، أو عند استخدام أيونات بعض الفلزات الأخرى ، غير الحديد . وهكذا ، فيمكن استنباط جدول يختص كلياً بدلائل التأكسد والاختزال ، التي يعتمد تركيبها على ١ ، ١٠ - فينانثرولين ومشتقاته ومعقداتها . وتتميز هذه الدلائل بتغير إما في لونها ، أو في تفلورها ، عند نقطة النهاية . فمثلاً ، يتميز الدليل الذي يتكون من معقد ثلاثي (٥ ، ٦ - ثنائي ميثيل - ١٠ - فينانثرولين) روثينيوم (II) بتغير حساس من تفلور أحمر غامق إلى عديم التفلور في الحالة المؤكسدة . ويتوافر أيضاً دلائل أخرى تتميز بتغير في فلورتها .

Diphenylamine

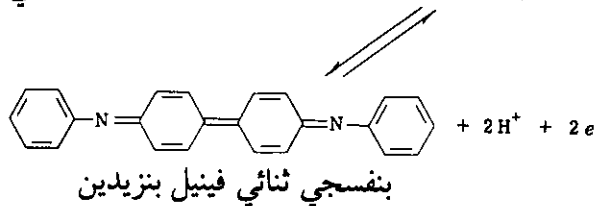
ثنائي فينيل أمين

تعمل دلائل كل من ، ثنائي فينيل أمين ، وحامض ثنائي فينيل أمين - ٤ - سلفونيك على مبدأ عمل دلائل التأكسد والاختزال نفسه . والفرق الرئيسي بين هذين الدليلين يتمثل في أن ذاتية الدليل الثاني في الماء أكبر من ذاتية الدليل الأول . ويلائم هذان الدليلان على وجه الخصوص ، معايرة Fe^{2+} مع $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

واقترح أن تكون ميكانيكية أكسدة أي من هذين الدليلين على النحو التالي :



(١١-١٣)



فيتأكسد في البداية ثنائي فينيل أمين إلى ثنائي فينيل بنزين تأكسداً غير قابل للانعكاس ؛ ويمكن أن يُستَخدم المركب الثاني كدليل أيضاً . ثم يتأكسد المركب الناتج (عند الوصول إلى جهد مناسب بفضل المعايير المضاف) بشكل قابل للانعكاس ليعطي بنفسجي ثنائي فينيل بنزين مؤدياً إلى حدوث تغير في اللون من عديم اللون إلى اللون البنفسجي . وسيعتمد التدرج في لون الدليل على ألوان المواد الأخرى الموجودة في المحلول . ويمكن استخدام دليل ثنائي فينيل أمين لمعايرة العوامل المؤكسدة مثل Ce^{4+} ، MnO_4^- ، $Cr_2O_7^{2-}$ ، VO_3^- مع Fe^{2+} (يتغير اللون من البنفسجي إلى عديم اللون) . هذا ، ومن الممكن أن يتأكسد ثنائي فينيل بنزين ليعطي نواتج أخرى ، وهكذا ، فهو لا يستقر لفترة طويلة عند إضافته إلى محاليل مؤكسدة .

Questions

الأسئلة

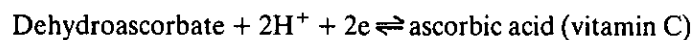
- ١ - اذكر الشروط الواجب توافرها في تفاعل التأكسد والاختزال حتى يمكن استخدامه في المعايرات الحجمية .
- ٢ - اقترح ميكانيكية محتملة يمكن بواسطتها تفسير ضرورة استخدام عوامل حفازة في تفاعلات التأكسد والاختزال .
- ٣ - تنبأ بزواج التأكسد والاختزال من بين الأزواج التالية الذي سيعطي انكساراً أكبر في منحني المعايرة (انتبه إلى أن المكون الثاني لكل زوج هو المادة المعايرة) :

- a. $Fe^{2+} - Ce^{4+}$ (HCl) and $Fe^{2+} - Ce^{4+}$ (HNO_3)
- b. $Fe^{2+} - MnO_4^-$ and $Fe^{2+} - Cr_2O_7^{2-}$
- c. $Ti^{3+} - Fe^{3+}$ and $Sn^{2+} - Fe^{3+}$
- d. $Fe^{3+} - Ti^{3+}$ and $AsO_3^{3-} - I_2$
- e. $AsO_3^{3-} - MnO_4^-$ and $AsO_3^{3-} - I_2$

- ٤ - صف كيف تتغير قِيَمَ E لكل من العاملين A_{ox} و B_{red} لحظة مزج محلوليهما معاً .
- ٥ - ما المقصود بالمعايرة الجهدية التفاضلية ؟
- ٦ - اشرح سبب عدم ضرورة قياس قيمة الجهد الحقيقية عند تعيين نقطة النهاية بطريقة قياس الجهد .
- ٧ - اشرح مستخدماً التفاعلات وأنصاف الخلايا ومعادلة نرنست سبب إمكانية استخدام سلك Ag لمعايرة S^{2-} مع $AgNO_3$ بطريقة قياس الجهد .
- ٨ - قارن بين كل من دليل التأكسد والاختزال ودليل الحامض - القاعدة من حيث طريقة عمل كل منهما .

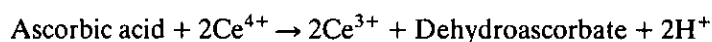
- ١ - احسب الجهد لأنظمة التأكسد والاختزال التالية مقارنة مع NHE :
- أ* - عند خلط ٦٠٠ مل من ٠.١٠٠ ص Ce^{4+} مع ٢٠٠ مل من ٠.٢٠٠ ص Fe^{2+} بوجود تركيز ثابت من H_2SO_4 مقداره ١ ص .
- ب - عند خلط ٣٥٠ مل من ٠.١٠٠ ص Fe^{2+} مع ٤٥٠ مل من ٠.١٠٠ ص $Cr_2O_7^{2-}$ بوجود تركيز ثابت من HCl مقداره ١ ص .
- ج - عند خلط ٢٥٠ مل من ٠.١٠٠ ص Fe^{2+} مع ٢٥٠ مل من ٠.١٠ ص MnO_4^- عند pH ثابتة مقدارها ١ .
- د - عند خلط ٤٥٠ مل من ٠.٥٠٠ ص Ti^{3+} مع ٣٧٥ مل من ٠.٦٠٠ ص Fe^{2+} بوجود تركيز ثابت من H_2SO_4 مقداره ١ ص .
- هـ - عند خلط ٥٥٠ مل من ٠.٢٠٠ ص MnO_4^- مع ٥٥٠ مل من ٠.٢٠٠ ص $C_2O_4^{2-}$ بوجود تركيز ثابت من H^+ مقداره ١ ص .
- ٢* - احسب الجهد لكل من أنظمة التأكسد والاختزال المبينة في السؤال ١ من أ حتى هـ عند استخدام قطب المقارنة SCE .
- ٣ - احسب الجهد (مقارنة مع NHE) لكل من المعايير التالية عند تفاعل ٢٥٪ ، ٥٠٪ ، ١٠٠٪ ، ١٢٥٪ ، ٢٠٠٪ من المادة المحللة :
- أ* - معايرة ٥٠٠ مل من ٠.٥٠٠ ص Fe^{2+} مع ٠.١٠٠ ص Ce^{4+} بوجود تركيز ثابت من H_2SO_4 مقداره ١ ص .
- ب - معايرة ٤٠٠ مل من ٠.١٠٠ ص Ti^{3+} مع ٠.١٠٠ ص Fe^{2+} بوجود تركيز ثابت من H_2SO_4 مقداره ١ ص .
- ج - معايرة ٤٠٠ مل من ٠.٧٥٠ ص Fe^{2+} مع ٠.١٠٠ ص $Cr_2O_7^{2-}$ بوجود تركيز ثابت من HCl مقدار ١ ص .
- ٤ - احسب حجم المادة المعايرة اللازم للوصول إلى نقطة التكافؤ لكل من المعايير التالية :
- أ* - معايرة ٤١٠ مل من ٠.٢٠٠ ص Ti^{3+} مع ٠.٣٠٠ ص Fe^{3+} بوجود تركيز ثابت من H_2SO_4 مقداره ١ ص .
- ب - معايرة ٦٥٠ مل من ٠.٥٠٠ ص Fe^{2+} مع ٠.١٠٠ ص $Cr_2O_7^{2-}$ بوجود تركيز ثابت من HCl مقداره ١ ص .
- ج - معايرة ٥٦٥ مل من ٠.٤٢٠ ص حامض أسكوربيك (فيتامين C - أنظر الجدول ١٠ - ٢) مع ٠.٣٧٥ ص Ce^{4+} بوجود تركيز ثابت من H_2SO_4 مقداره ١ ص .
- ٥* - اشتق تعبيراً يمكن أن يستخدم لحساب جهد نقطة التكافؤ لكل من معايرات السؤال ٤ .
- ٦* - احسب ملجرامات حامض أسكوربيك المتبقية في المحلول عند نقطة التكافؤ للمعايرة المذكورة في السؤال ٤ ح .
- ٧ - عويرة كمية من محلول ٠.١٥٠ ص HCl حجمها ٣٥٠ مل مع ٠.١٧٥ ص NaOH . فإذا استخدم قطب هيدروجين بحيث ظل ضغط غاز H_2 ثابت على ١ جوي خلال المعايرة . احسب جهد قطب الهيدروجين هذا مقارنة مع SCE عند تفاعل : صفر ، ٢٠ ، ٤٠ ، ٨٠ ، ٩٠ ، ٩٩ ، ١٠٠ ، ١٠١ ، ١١٠ ، ١٢٠٪ من المادة

- المحللة . أ رسم العلاقة بين قيم كل من E و $[H^+]$ و pH ضد ميللترات المعايرة (كل على انفراد)
- *٨ - احسب النسبة بين تركيزي (بالجزئية) شكلي دليل فيروين في محلولهما إذا كان جهد هذا المحلول ١٠٤ ر فولت مقارنة مع NHE ؛ و ١٢٤ ر فولت مقارنة مع NHE .
- ٩ - لقد كان المطلوب في أحد التجارب ، تقدير جهد الاختزال القياسي لنصف الخلية التالية :



حامض اسكوربيك أسكورات لاهيدروجينية

فاذا عويرت ٢٦٤٠ ر غم من حامض اسكوربيك النقي المذابة مع المحلول المعايير ، ١٠٠٠ ر ص $Ce(SO_4)_2$ في ١ ص H_2SO_4 ، فاحسب قيمة E° لنصف الخلية المذكورة أعلاه .



أسكورات لاهيدروجينية حامض أسكوربيك

حجم المعايير (مل)	الجهد مقارنة مع SCE
	(ف)
٥٠٠	+ ١٤٥ ر
١٠٠٠	+ ١٥٨ ر
١٥٠٠	+ ١٦٩ ر
٢٠٠٠	+ ١٧١ ر
٢٥٠٠	+ ١٨٦ ر

* إجابات المسائل المميزة بهذه العلامة موجودة في نهاية الكتاب .

الفصل الثاني عشر

العوامل المؤكسدة والعوامل المختزلة كمعايير في الكيمياء التحليلية

Oxidizing and Reducing Agents as Titrants in Analytical Chemistry

مقدمة Introduction

تمتاز كثير من العناصر بأكثر من حالة تأكسد مستقرة ، وهكذا فإن المعايرة باستخدام عامل مؤكسد ، أو عامل مختزل ، هي طريقة عامة ومفيدة جداً في التحاليل الكيميائية . وحتى تكون هذه المعايرات ناجحة ، فإن الاصناف المحللة يجب أن تكون موجودة في المحلول بشكل كمي ، على أدنى حالة تأكسد لها ، إذا كانت ستُعاير بعامل مؤكسد . وفي الوقت نفسه ، يجب أن تكون موجودة بشكل كمي ، على أكبر حالة تأكسدها ، إذا كانت ستعاير بعامل مختزل . وبالتالي ، فإن معظم الطرق المستخدمة لتعيين عينات غير عضوية وتعتمد على معايرات التأكسد والاختزال ، تتطلب خطوة تحضيرية يتم فيها تعديل حالة التأكسد للعينة . هذا ، ويجب أن تُجرى عملية التعديل في حالة التأكسد بطريقة بحيث أن الكواشف المستخدمة ، وظروف إجراء التجربة ، لا تتداخل في عملية المعايرة .

هناك أيضاً كثير من المجموعات الوظيفية العضوية يمكن معايرتها بعوامل مؤكسدة أو عوامل مختزلة . وتجدر الإشارة هنا إلى أن عملية المعالجة لتعديل حالة التأكسد ليست ضرورية هنا .

وإذا أُجريت معايرات التأكسد والاختزال تحت أفضل الظروف الممكنة فإن صِحة القياس (accuracy) ، ودقته (precision) ، اللتان تنتجان عن هذه المعايرات تكون بشكل عام حوالي $\pm 1\%$ أو أفضل من ذلك . وتتميز طرق التأكسد والاختزال بدرجة من الانتقائية ، وذلك لأن حالة التأكسد لكثير من الأيونات لا تتغير بسهولة وعموماً ، فإن معايرة التأكسد والاختزال تُستخدَم في التحاليل الماكروية ، ولكن عند استخدامها جنباً إلى جنب مع الطرق الكهروكيميائية . فإن مدى وحدود التركيز الذي يمكن تعيينه سيتسع .

هذا ، ويمكن القول بأن مجال استخدام العوامل المختزلة كمعايير في التطبيقات المختلفة ، أضيق من مجال استخدام المعايرات المؤكسدة ، ويرجع ذلك إلى الفرق في الاستقرار بين النوعين . وفي الواقع إن كل العوامل المختزلة تكون عرضة للتأكسد بالهواء الجوي . إذ كلما كان العامل المختزل أفضل كلما كانت قابليته للتفاعل مع الأكسجين أكبر . وتعالج هذه المشكلة بتقييس المادة المعايرة المختزلة من آنٍ لآخر . أما الحالات التي يكون فيها احتمال أكسدة المادة المعايرة بالهواء الجوي كبير ، فيمكن حمايتها بحفظها في جو النيتروجين .

المعايير المؤكسدة Oxidizing Titrants

توجد كثير من العوامل المؤكسدة على شكل مواد قياسية أولية ، ويمكن استعمالها لتحضير معاير قياسية مؤكسدة ، ولتقييس محاليل المعاير المختزلة . ولقد أُدرجت العوامل المؤكسدة الشائعة في الجدول ١٢ - ١ .

الجدول ١٢ - ١ : قائمة بالعوامل المؤكسدة المستخدمة كمحاليل قياسية ومعايير

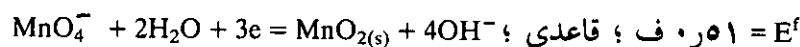
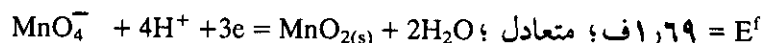
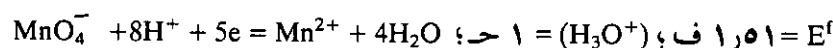
الكاشف	شروط وسط التفاعل	التفاعل النصفى	E° (ف)
KMnO ₄	حامضي	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	١.٥١ +
KMnO ₄	متعاد	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	١.٢٧ +
K ₂ Cr ₂ O ₇ (ب)	حامضي	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	١.٣٣ +
(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆ (ب)	حامضي	$\text{Ce}^{4+} + 1e \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	١.٧٤-١.٧٧ +
Ce(SO ₄) ₂	حامضي	$\text{Ce}^{4+} + 1e \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	١.٧٤-١.٧٧ +
H ₂ IO ₆	حامضي ضعيف	$\text{IO}_6^{5-} + 6\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	١.٥١ +
KIO ₃ (ب)	حامضي	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- + 4e \rightleftharpoons \text{ICl}_2^- + 3\text{H}_2\text{O}$	١.٢٧ +
I ₂ (ب)	حامضي - متعاد	$\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	٠.٦٦ +
KBrO ₃ (ب)	قاعدي	$\text{BrO}_3^- + \text{Br}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	—
	حامضي + KBr	$\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	١.٠٩ +
NaOCl	متعاد - قاعدي	$\text{OCl}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{OH}^-$	٠.٩٠ +
FeCl ₃	حامضي	$\text{Fe}^{3+} + 1e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	٠.٧٧ +
H ₂ O ₂	حامضي متعاد	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	١.٧٧ +

(أ) سيعتمد الجهد على قيم pH للمحاليل وعلى ظروف التجربة الأخرى .

(ب) يمكن توافرها كمادة قياسية أولية .

بيرومنجنات البوتاسيوم Potassium Permanganate

تعد بيرومنجنات البوتاسيوم معياراً مؤكسداً قوياً متعدد الاستعمالات ، حيث أن تطبيقاتها تتصف بالاختصاصية ، وتعتمد على كون محلول المعايرة حامضياً أو متعادلاً أو قاعدياً ، وذلك لأن قوتها كعامل مؤكسد تتغير مع اختلاف حامضية المحلول . وتُكتب أنصاف التفاعلات التي تبين أكسدة MnO_4^- في المحاليل المختلفة على النحو التالي :



والعامل الآخر الذي يُبرر شيوع استخدام هذا الكاشف بكثرة ، كونه يعمل كدليل ذاتي (Self Indicator) ، فأول إضافة من MnO_4^- بعد نقطة التكافؤ تُضفي على المحلول لوناً أحمر وردياً واضحاً .

ومن المآخذ على استخدام KMnO_4 كمادة معايرة ، عدم توافرها كمادة قياسية أولية ، وترسب MnO_2 أثناء تحضير محاليلها . ولذلك يجب أن يُرشح محلول KMnO_4 بعد تحضيره مباشرة وقبل استعماله إذا حُفِظَ لمدة طويلة . هذا ويُفضل تخزينه في الظلام حيث أن الضوء يُحفِّز تَكُون MnO_2 . كذلك فإن تَكُون MnO_2 يزداد بوجود مواد عضوية ، ولهذا يجب أن يُعاد تقييس محاليل KMnO_4 من آن لآخر . ومن الكواشف التي تستخدم للتقييس : حامض أكساليك ثنائي مائي $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ أو أكسالات الصوديوم $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ، أو رباعي أكسالات البوتاسيوم $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ أو

As₂O₃

وبين الجدول (١٢-٢) قائمة بتطبيقات KMnO_4 الهامة كمادة معايرة . ولربما كان من أهم هذه التطبيقات تعيين كل من Mn, Fe ، وفوق الأكاسيد ، وكثير من الأيونات الفلزية بعد تحويلها إلى أكسالات .

الجدول ١٢ - ٢ : قائمة بالتطبيقات لبيرومجنات البوتاسيوم

الأيون المراد تعيينه	الناتج
KMnO_4 في محلول حامضي ؛	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ MnC_2O_4 حيث $\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{La}^{3+}, \text{Th}^{4+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ce}^{4+}, \text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}$	CO_2 CO_2
HNO_2	HNO_3
I^-	$\text{ICN (in CN}^-)$
As^{3+}	AsO_4^{3-}
Br^-	Br_2
Sn^{2+}	Sn^{4+}
H_2O_2	O_2
Fe^{2+}	Fe^{3+}
Sb^{3+}	SbO_4^{3-}
Fe(CN)_6^{4-}	Fe(CN)_6^{3-}
VO^{2+}	VO_3^-
Mo^{3+}	MoO_4^{2-}
U^{4+}	UO_2^{2+}
Ti^{3+}	Ti^{4+}
Nb^{3+}	Nb^{5+}
KMnO_4 في محلول متعادل ؛	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Mn^{2+}	MnO_2
KMnO_4 في محلول قاعدي	$\text{MnO}_4^- + e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$
IO_3^-	IO_4^-
I^-	IO_4^-
CN^-	CNO^-
SO_3^{2-}	SO_4^{2-}
HS^-	SO_4^{2-}

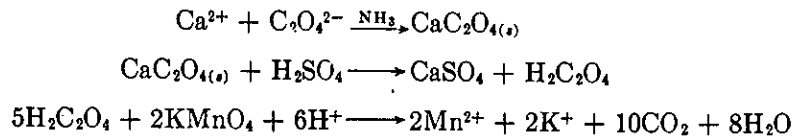
وعند تعيين الحديد ، تُعدّل حالة تأكسده أولاً إلى Fe(II) ، وحيث أن أيون الكلوريد في المحلول سيتأكسد جزئياً بواسطة MnO_4^- ، فيجب أن يكون المحلول خالياً من هذا الأيون . وفي الوقت نفسه ، فإن أفضل الطرق لإذابة خام الحديد وتعديل حالة تأكسده ، تتطلب إدخال أيون الكلوريد في محلول العينة . وعليه فالطريقة البديلة هي أن يُضاف إلى عينة Fe(II) محلول الكاشف $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Mn(II)}$. فيعمل Mn(II) على تقليل سرعة أكسدة Cl^- بواسطة MnO_4^- ، الأمر الذي سيعمل على تقليل حجم خطأ الكلوريد . ويتم تعديل حالة تأكسد الحديد عادة ، بإضافة مواد مختزلة مثل SnCl_2 أو الخارصين ، ومن الممكن استخدام مواد مختزلة أخرى مثل H_2S أو SO_3^{2-} أو Ti(II) .

ومع أن Mn(II) يُعَيَّر مباشرة مع KMnO_4 في محلول تعادل (أنظر الجدول ١٢-٢) ، إلا أن هذه الطريقة لا تستخدم كثيراً ، وذلك لأن حسابات الكميات للتفاعل تكون فَرَضِيَّة empirical stoichiometry . وتجدد الإشارة هنا إلى أن هناك طرق أخرى أفضل من المعايرة المباشرة ، يمكن بواسطتها تعيين Mn في معدن بيرولوسيت $\text{pyrolusite (MnO}_2)$

وفي الفولاذ . وفي إحدى هذه الطرق يُختزل H_2SO_4 بوجود KI كعامل حفّاز . ثم تُعَايَر الكمية المتبقية من As(II) بمحلول $KMnO_4$ القياسي . ومن الممكن أيضاً استخدام محاليل Fe (II) أو $H_2C_2O_4$ بدلاً من محلول As(III) . وفي طريقة أخرى يُذاب الفولاذ في HNO_3 ، ثم يُضاف $NaBiO_3$ الذي يُؤكسِد بدوره Mn(II) إلى MnO_4^- ، ثم يُرشّح الزائد من $NaBiO_3$ ، ويُعامل الرشيح (MnO_4^-) بكمية فائضة من محلول Fe(II) . وتُعَايَر الكمية المتبقية من Fe(II) ، مع محلول $KMnO_4$ القياسي .

ويمكن تعيين H_2O_2 في محاليله بمعايرته مباشرة مع $KMnO_4$. فتوزن عينة منه بالضبط ، ثم تُحمّض بواسطة H_2SO_4 ، وتُعَايَر مع $KMnO_4$. كما تُعامل أملاح فوق الأكاسيد بالطريقة نفسها أيضاً . ويجب الاحتراس عند تميض محلول فوق الأكسيد ، فيُستعمل محلول حامض الكبريتيك بارداً ، وذلك لمنع أي خسارة من الأكسجين النشط (active oxygen) ويضاف أحياناً ، حامض البوريك ، حتى يتكون حامض فوق البوريك (perboric acid) الأكثر استقراراً ، وتعد هذه التحويرات هامة بالذات لتعيين أملاح فوق الأكاسيد . ومحاليل فوق أكسيد الهيدروجين هامة في الصناعة ، والتطبيقات الصيدلانية ، وعموماً فإنها تُحفّز بتراكيز حجمية volumetric concentration : ١٠، ٢٠، ٤٠، ١٠٠ حجم (تشير هذه التراكيز إلى كمية الأكسجين الناتج عن فوق الأكسيد) ، ويمكن معايرة أي منها بواسطة $KMnO_4$.

وتكوّن كثير من الأيونات الفلزّية أملاحات شحيحة الذوبان ، (أنظر الجدول ١٢-٢) . وحيث أن أيون الأكسالات يُعاير بسهولة مع $KMnO_4$ ، فإن طريقة المعايرة هذه يمكن تحويلها أيضاً لتعيين الأيونات الفلزّية المذكورة . وتُمثّل التفاعلات التي تحدث عند معايرة Ca مثلاً على النحو التالي :



فُيرسَّب الكالسيوم كمياً على شكل أملاحات ، وذلك بإضافة $(NH_4)_2C_2O_4$ أو NH_3 . ثم يُرشّح الراسب الذي يعاني من الترسيب المصاحب (Coprecipitation) ، ويُغسل ويُذاب ثانية في H_2SO_4 ، ويُعايَر الحامض $H_2C_2O_4$ الناتج مع $KMnO_4$. وهذه الطريقة مفيدة ، بشكل خاص ، لتعيين الكالسيوم في الأملاح والمعادن مثل $CaCO_3$. ومع أن هذه الطريقة تعطي صحة قياس جيدة ، إلا أن الكالسيوم في السنوات الحديثة يُعاير في الغالب باستخدام المادة المُعايرة EDTA (أنظر الفصل ١٥) ، وذلك لأن الطريقة الأخيرة سريعة ، ولا تعاني من أخطاء الترسيب المصاحب .

وتُستَخدم بيرمنجنات البوتاسيوم أيضاً كعامل مؤكسِد لكل من الأحماض متعدد الكربوكسيل ، أحماض هيدروكسي كربوكسيل ، حامض اليوريك ، حامض الفورميك ، فورمالدهيد ، حامض أسكوربيك (فيتامين C) ، متعددات الفينول polyphenols ، أوليفينات . وفي معظم هذه الحالات ، تتم المعايرة بطريقة المعايرة العكسية back-titration فضلاً عن استخدام طريقة المعايرة المباشرة .

السيريوم (IV) كمادة مُعايرة Cerium (IV) Titrant

يُستَخدم سيريوم (IV) غالباً على شكل أملاح لكبريتات مُذابة في H_2SO_4 . ويُحصل على أفضل النتائج عندما

يكون تركيز H_2SO_4 حوالي ٥ ص أو أكثر . وتجدر الإشارة إلى أنه لا يمكن استخدام سيريوم (IV) في وسط قاعدي ، وذلك لترسبه على شكل ملح الهيدروكسيد . ومع أن محاليل سيريوم (IV) تتميز بلون أصفر غامق إلا أنه لا يستخدم عادة كدليل ذاتي (self-indicator) ، وعليه فيلزم استخدام دليل تأكسد واختزال لوني ، أو مقياس الجهد ، أو أي طريقة أخرى للكشف عن نقطة النهاية .

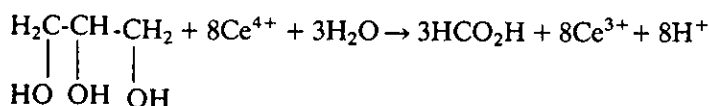
وتكمن أهمية كبريتات السيريوم في كونها مادة قياسته أولية ، ومحاليلها مستقرة لفترة غير محدودة تقريباً ، ولا يتأثر استقرارها بتركيز H_2SO_4 ، كذلك يتضمن تفاعلها ناتجاً واحداً ، عديم اللون ، بحالة تأكسد واحدة وهو $Ce(III)$. ويمكن استخدام سيريوم (IV) في كثير من المعايرات التي استخدمت فيها $KMnO_4$ ، ويلخص الجدول ١٢-٣ كثيراً من التطبيقات التي يُستخدم فيها $Ce(IV)$. وتُقَيَس محاليل $Ce(IV)$ المعاير مع أي من As_2O_3 (بوجود حامض أوسميك Osmic acid ، أو أيون اليوديد كعوامل حفّازة) أو أكسالات الصوديوم ، أو الحديد النقي (بعد إذابته وتعديل حالة تأكسده إلى Fe^{2+}) أو كبريتات الحديدوز الأمونيومية . ودلائل التأكسد والاختزال اللونية التي تُستخدم عادة لهذه المعايرات هي : فيروين أو ٥ ، ٦- ثنائي ميثيل فيروين ، أو حامض N- فينيل أنثرانيليك (أنظر الفصل الحادي عشر) .

الجدول ١٢ - ٣ : تطبيقات تستخدم فيها كبريتات السيريوم (IV)

$Ce(IV)$ في محلول حامضي ؛ $Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$

الأيون المراد تعيينه	الناتج	الأيون المراد تعيينه	الناتج
$H_2C_2O_4$	CO_2	$S_2O_8^{2-}$	SO_4^{2-}
Fe^{2+}	Fe^{3+}	U^{4+}	UO_2^{2+}
NO_2^-	NO_3^-	As^{3+}	AsO_4^{3-}
$Cu^+(HCl)$	Cu^{2+}	Ti^{3+}	Ti^{4+}
Mo^{5+}	MoO_4^{2-}	$Fe(CN)_6^{4-}$	$Fe(CN)_6^{3-}$
Te^{4+}	TeO^{2-}	Cr^{2+}	Cr^{3+}
Ce^{3+}	Ce^{4+}	VO^{2+}	VO_3^-
H_2O_2	O_2		

وكبريتات السيريوم (IV) مفيدة أيضاً لتحليل مركبات ١ ، ٢- دايل ، 1,2-diols ، وتكون نواتج التفاعلات في هذه الحالة : حامض فورميك و كيتونات ، هذا إذا لم يكن هناك ذرات هيدروجين مرتبطة بإحدى أو كلا ذرتي الكربون التي تحمل مجموعة الهيدروكسيل . فمثلاً ، يتكسر الجليسيرول عند تفاعله مع $Ce(IV)$ على النحو التالي :



كذلك تتكسر مركبات عضوية أخرى كيميائياً بالطريقة نفسها مثل ، α و β ثنائي كيتونات ، استرات مالونيك malonic esters ، حامض ماليك malic acid . ويضاف عادة كمية فائضة من Ce(IV) إلى محلول العينة المحللة ، ثم يُسخن المزيج ، وتُعاير الكمية المتبقية من Ce(IV) مع Fe(IV) باستخدام دليل فيروين .

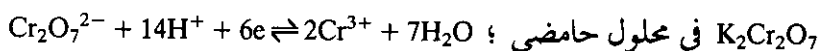
دايكرومات البوتاسيوم Potassium Dichromate

إن دايكرومات البوتاسيوم عامل مؤكسد أضعف من KMnO_4 أو Ce(IV) ، ومع ذلك فيمكن استعمالها كمادة قياسية أولية . ويدوم استقرار محاليلها لفترة طويلة في الأحماض وهي مستقرة أيضاً تجاه الضوء ، ومعظم المواد العضوية ، وأيون الكلوريد . وتستعمل دائماً في محلول حامضي . والمأخذ الرئيسي على دايكرومات البوتاسيوم ، أن كلاً من الصورة المتفاعلة $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ والصورة الناتجة Cr^{3+} ملونتين بدرجة كبيرة وذلك باللونين البرتقالي والاخضر على التوالي .

وتستخدم دايكرومات البوتاسيوم غالباً لتحليل الحديد (أنظر الجدول ١٢-٤) . ويعمل SnCl_2 أو الخارصين كعامل مختزل لتعديل حالة تأكسد الحديد إلى ٢+ .

ويكون الدليل في معايرات الدايكرومات أحد الدلائل التالية : ثنائي فينيل أمين سلفونات الصوديوم (بوجود H_3PO_4 ، ٥ ، ٦- ثنائي ميثيل فيروين ، أو حامض N- فينيل انثرانيليك . هذا ويمكن استخدام الحديد النقي لتقيس محلول $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ إذا لزم الأمر .

الجدول ١٢ : ٤ تطبيقات تستخدم فيها دايكرومات البوتاسيوم

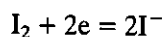


الأيون المراد تعيينه	الناتج
Fe^{2+}	Fe^{3+}
Cr^{3+} *	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
ClO_3^- *	Cl^-

* معايرة غير مباشرة .

الهالوجينات Halogens

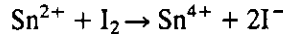
إن نصف التفاعل لزوج التأكسد والاختزال $\text{I}_2|\text{I}^-$ القابل للانعكاس مفيد جداً في التحاليل الكيميائية ، ونصف التفاعل هو :



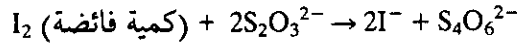
ويكون جهد الاختزال لزوج التأكسد والاختزال هذا ، حوالي ٥٣٠ فولت ، وهو يحتل مكاناً وسطاً في جدول جهود الاختزال . فمثلاً ، يتمتع I_2 بدرجة كافية من القوة ليكون عاملاً مؤكسداً ، فيتفاعل كل من العوامل المختزلة القوية ومتوسطة القوة . ومن ناحية أخرى فإن بمقدور أيون اليوديد I^- أن يختزل العوامل المؤكسدة القوية فقط .

ويمكن استخدام اليود في معايرة العوامل المختزلة ، إما بطريقة مباشرة ، أو بإضافة كمية فائضة منه ، لتتفاعل مع عينة المادة المختزلة ، ثم يُعاير الزائد منه عكسياً مع محلول ثيوكبريتات الصوديوم . أما أيون اليوديد ، فيُستخدَم في التفاعلات مع عوامل مؤكسدة ، ويعاير اليود الناتج مع محلول ثيوكبريتات الصوديوم القياسي . وتدعى المعايرتان الأولى والثانية بالمعايرة اليودية iodometry وتمثل المعايرتان المذكورتان على النحو التالي :

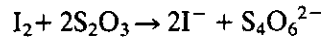
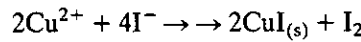
المعايرة المباشرة : ويضاف إلى العينة المحللة كمية مكافئة لها من اليود المعاير :



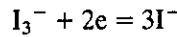
المعايرة العكسية : تضاف كمية فائضة من اليود إلى العينة المختزلة وتعاير كمية اليود الزائدة :



المعايرة غير المباشرة : تضاف كمية فائضة من أيون اليوديد إلى العينة المحللة وتعاير كمية اليود المنطلقة :



ويستخدم اليود المعاير على شكل محلول يحتوي على أيون اليوديد . وبالتالي فإن اليود يتواجد في هذا المحلول على شكل الأيون المعقد I_3^- ويكتب نصف الخلية هذا على النحو التالي :



وللسهولة ، تُستخدَم الصيغة I_2 بدلاً من I_3^- في هذا الفصل .

ومع أن زوج التأكسد والاختزال $\text{I}_2|\text{I}^-$ لا يتضمن في تفاعله أيون الهيدروجين ، إلا أنه حساس لقيم pH في محاليله . فإذا كانت pH المحلول أكبر من 8 فإن جزءاً من اليود يُختزل بينما يؤكسد الجزء الآخر (disproportionation) ليعطي IO_3^- ، I^- على التوالي . أما إذا كان المحلول حامضياً ، فيؤكسد أيون اليوديد ببطء ، بواسطة أكسجين الهواء الجوي ، معطياً اليود ، وتُحفَظ هذه الأكسدة بالضوء وبعدد من الأيونات الفلزية المختلفة . وحيث أن اليود يتصف بدرجة كافية من التطاير ، فمن المتوقع أن تكون الكمية المفقودة منه بالتبخر ذات قيمة محسوسة . ومن خصائصه أيضاً ، أنه قليل الذوبان في الماء ، إلا أن هذه الذائبية تزداد بوجود أيون اليوديد وذلك لتكوّن الأنيون I_3^- . ومع كل التحديدات المذكورة على أساليب المعايرات اليودية واليودية (أنظر تحت الطريقة اليودية التي سترد فيما بعد) إلا أنها تستخدم على مدى واسع .

ويُصَفُّ محلول اليود المخفف بلون أصفر شاحب ، وقد وُجد بالخبرة العملية أن بداية ظهور هذا اللون أثناء المعايرة تُعدُّ إشارة إلى بدء زيادة كمية اليود عن حاجة التفاعل ، وبالتالي يمكن الاعتماد على ظهور اللون المذكور ، كدليل يشير إلى نقطة النهاية في هذا المعايرات . وتجدر الإشارة إلى أن النشا يتفاعل مع اليود ليعطي معقداً بلون أزرق غامق . ويمكن ملاحظة هذا اللون بسهولة حتى عندما تكون التراكيز قليلة جداً ، وعليه فإن النشا يعد دليلاً مفضلاً لهذه المعايرات

وبيّن الجدول ٥-١٢ قائمة ببعض الأيونات التي يمكن تعيينها بطريقة المعايرة المباشرة باليود . ويجب ضبط حامضية المحلول باحتراس حتى ولو أن زوج التأكسد والاختزال I_2/I^- لا يتضمن في تفاعله أيون الهيدروجين . وسبب ذلك ، أن قدرة الأيونات (المبيّنة في الجدول ٥-١٢) على الاختزال ستعتمد على قيمة pH المحلول . فالعوامل المختزلة القوية مثل SO_2, Sn^{2+} أو $Na_2S_2O_3, H_2S, (H_2SO_3)$ يمكن أن تُعاير في محلول حامضي ، بينما تُعاير العوامل الأخرى (الأقل قدرة على الاختزال) في محاليل متعادلة إلى قلوية قليلاً .

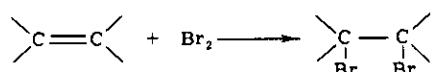
الجدول ٥-١٢ : تطبيقات يستخدم فيها اليود

معايرة مباشر باليود ؛ $I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$

الأيون المراد تعيينه	الناتج
As^{3+}	AsO_4^{3-}
Sb^{3+}	SbO_4^{3-}
Sn^{2+}	Sn^{4+}
H_2S	S
SO_2	SO_4^{2-}
$S_2O_3^{2-}$	$S_4O_6^{2-}$
N_2H_4	N_2
كبريتيد الفلز	S

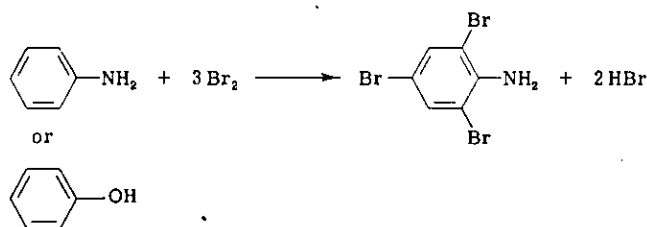
ومع أن اليود يمكن أن يُحفّز كمادة قياسية أولية ، إلا أنه من المعتاد أن تُقيَس محاليله مع مواد قياسية أولية . التي غالباً تكون محاليل As_2O_3 أو $Na_2S_2O_3$ التي قُوِّسَتْ أصلاً مع اليود (يحصل على اليود هنا بطريقة غير مباشرة من التفاعلات $KBrO_3/I^-$, KIO_3/I^- ، أنظر تحت الطرق اليودية التي سترد فيما بعد .) .

يُستخدم البروم بالاضافة إلى اليود كعامل مفيد جداً في التحاليل الكيميائية . وتتضمن التطبيقات الرئيسية التي يُستخدَم فيها البروم كعامل مؤكسد ، تعيين المجموعات الوظيفية العضوية كميّاً . فمثلاً يتفاعل البروم كميّاً مع الأوليفينات حسب تفاعل الإضافة التالي :



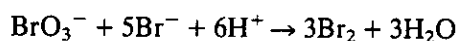
هذا وليس من المفيد استخدام الكلور أو اليود بدلاً من البروم في مثل هذه التفاعلات ، وذلك لتداخل بعض التفاعلات الجانبية . وتفاوت فعالية الأوليفينات تبعاً لتركيبها ، وغالباً ما تستخدم أحماض لويس Lewis acids ، كمواد حفّازة مثل $Ag(I), Hg(II), AlBr_3$.

يمكن أيضاً تعيين الفينولات والأمينات الأروماتية بمفاعلتها مع Br_2 على النحو التالي :

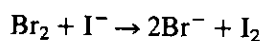


وفي هذا التفاعل تتبرؤم brominate المواقع ، أرثو وبارا في حلقة البنزين ، إلا إذا كانت هذه المواقع مشغولة أصلاً بمجموعات أخرى .

ومن الجدير بالذكر ، أن محاليل البروم لا تُضاف بشكل مباشر في هذه التفاعلات ، وذلك نظراً لنشاط المركب العضوي ، وطبيعة البروم كمادة أكالة (corrosive) ومتطايرة . وعموماً ، فالطريقة المثلّي لاستخدام البروم تتمثل بتولّده موضعياً أثناء التفاعل . ويتم ذلك بإضافة كمية محدّدة من محلول KBrO_3 القياسي ، وكمية فائضة من KBr الصلب ، إلى محلول العينة المحلّلة ، فيتولّد البروم ، طبقاً للتفاعل التالي :

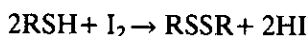


وبعد إتمام البرؤمة (bromination) تُعَيّن كمية البروم الزائدة عن حاجة التفاعل بإضافة KI الذي يتفاعل مع Br_2 على النحو التالي :



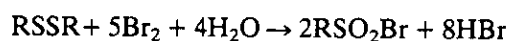
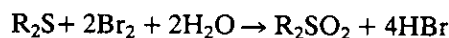
ثم يُعايّر اليود الناتج مع محلول $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ القياسي . وبعد ذلك تكرر الطريقة السابقة نفسها ، ولكن بغياب العينة المراد تعيينها ، وبالتالي يمكن حساب كمية المجموعة الوظيفية في العينة من الفرق بين كميتي البروم المستخدمتين في الحالتين . هذا ويمكن توليد البروم بالطرق الكهروكيميائية (أنظر الفصل الثامن والعشرون) .

ويمكن استخدام كل من البروم واليود أيضاً في التحليل الكمي لبعض مركبات الكبريت العضوية . فمثلاً ، لتعيين ميركابتين (mercaptan) ، فإنه يُفاعل مع اليود على النحو التالي :



ولا تستخدم المعايرة المباشرة هنا ، وإنما تُضاف كمية فائضة من اليود ، ثم تُعايّر الزيادة منها مع ثيوكبريتات الصوديوم .

كذلك تُعَيّن كل من ثنائي الكيل الكبريتيدات dialkyl sulfides وثنائي كبريتيدات disulfides بالبرؤمة . وذلك باستخدام طريقة : $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} / \text{I}^- / \text{Br}^- / \text{BrO}_3^-$ المذكورة أعلاه ، وتمثل تفاعلات البرؤمة مع هذه المركبات كما يلي :

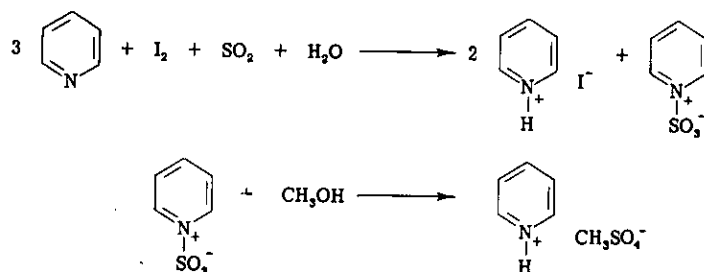


ويُستخدم البروم أيضاً لتعيين مركبات سلفوناميدات ، وحامض أسكوربيك (يستخدم اليود أيضاً لتعيين حامض أسكوربيك) ، ومركبات الزرنيخ الثلاثي التكافؤ العضوية ، وحامض اليوريك ، والكواشف ذات الصيغة الجزئية RMgI ، وبعض كيتونات الميثيل ، والأسيتالدهيد .

معايرة كارل فيشر Karl Fischer Titration

يُعد كاشف كارل فيشر مُعاييراً مفيداً ، إلى درجة كبيرة ، لتعيين كميات قليلة من الماء . ويحتوي هذا الكاشف على

مخلوط من اليود ، وثاني أكسيد الكبريت ، مذاباً ، في مزيج من بيريدين وميثانول . ويتفاعل على هذا الكاشف مع الماء ، كالتالي :



فيؤكسد SO_2 بواسطة I_2 في الخطوة الأولى ، وذلك بوجود الماء فقط ، وينتج مركب بيريدين - ثالث أكسيد الكبريت ، الذي يتفاعل بدوره مع الميثانول ، ليعطي كبريتات ميثيل بيريدينيوم Pyridinium metly sulfate (الخطوة ٢) ، وبهذا ستكون النسبة المولية للتفاعل ، مول واحد I_2 لكل مول واحد من H_2O .

وتجدر الإشارة إلى أن كاشف كارل فيشر يتفاعل بسرعة مع الماء ، ويمكن استخدامه في المعايرة المباشرة . وحيث أن أول زيادة في اليود ستضفي على المحلول لوناً أصفر فاتحاً ، فيمكن استخدام الكاشف المعايير نفسه كدليل ذاتي لهذا التفاعل ؛ ومع ذلك فإنه من الصعوبة بمكان لكثير من الأشخاص ملاحظة نقطة النهاية اللونية هنا ، ويتطلب ذلك مراناً طويلاً . والطريقة الآلية البديلة للكشف عن نقطة النهاية هي الطريقة الأمبيرومترية amperometry (أنظر الفصل التاسع والعشرون) .

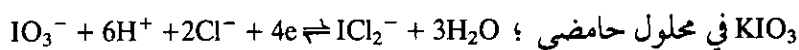
ويتصّف كاشف كارل فيشر الميثانولي بعدم استقراره ، ويجب أن يُعاد تقييسه من آونة لأخرى . ويمكن تحضير كاشف أكثر استقراراً باستبدال الميثانول بمادة إثيلين جلايكول أحادي ميثيل إثير ethylene glycol monomethyl ether $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ ويستخدم الماء النقي أو نترات الصوديوم ثنائية الماء مذابة في الميثانول كمواقياسية أولية مفيدة لهذا الغرض . وعموماً ، يجب أن يُعيّن الماء الموجود أصلاً في الميثانول المذيب بمعايرة منفصلة ، وتؤخذ قيمته في الاعتبار عند الحسابات . هذا ويمكن استخدام معايرة كارل فيشر بسهولة لتعيين كل من ماء الإماهة Water of hydration ، والماء الذي تحويه المذيبات العضوية ، والماء الممتص في المواد المختلفة ، والماء في عينات منفردة أخرى .

Potassium Iodate and Potassium Bromate

يودات البوتاسيوم وبرومات البوتاسيوم

يتميز هذان الملحان بأنهما مادتان قياسيتان أوليتان ، وتمثلان عوامل مؤكسدة أقوى من اليود ، ومستقرتان تجاه المواد العضوية مثل ورق الترشيح والأحماض العضوية والكحولات ، وكذلك ، فإن محاليلها المائية مستقرة بدون حدود . ويبين الجدول ١٢-٦ بعض الأيونات التي يمكن تعيينها بواسطة يودات البوتاسيوم . ويلزم في بعض الطرق ضبط تركيز أيون الهيدروجين بجرّص ، بينما تتصّف طرق أخرى بسرعة تفاعل بطيئة عند نقطة التكافؤ .

الجدول ١٢-٦ تطبيقات تستخدم فيها يودات البوتاسيوم



الأيون المراد تعيينه	الناتج	الأيون المراد تعيينه	الناتج
As^{3+}	AsO_4^{3-}	Fe^{2+}	Fe^{3+}
Sb^{3+}	SbO_4^{3-}	N_2H_4	N_2
$\text{I}^- (\text{Cl}^-)$	ICl_2^-	CNS^-	$\text{SO}_4^{2-} + \text{CN}^-$
$\text{I}_2(\text{Cl}_2)$	ICl_2^-	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}
Sn^{2+}	Sn^{4+}	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	SO_4^{2-}
Ti^+	Ti^{3+}	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	SO_4^{2-}
Hg_2Cl_2	HgCl_2		

المعايير المختزلة Reducing Titrants

يبين الجدول ١٢-٧ قائمة بالمعايير المختزلة الشائعة . ويمكن استخدام المواد القياسية الأولية منها لتحضير محاليل قياسية لها ، أو لتقيس المواد المعايرة المؤكسدة .

الجدول ١٢ - ٧ : قائمة ببعض العوامل المختزلة المستخدمة كمواقياسية ومعايير

الكاشف	شروط وسط التفاعل	التفاعل النصفى	$E^{(1)}$ (فولت)
$\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	حامضي	$\text{Fe}^{3+} + 1e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0.8
Fe^{2+}	حامضي	$\text{Fe}^{3+} + 1e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0.8
FeSO_4	حامضي	$\text{Fe}^{3+} + 1e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0.8
As_2O_3	حامضي	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0.6
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	متعاد	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0.1
Cr^{3+} (محضر عند المعايرة)	حامضي	$\text{Cr}^{3+} + 1e \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0.4
Ti^{3+} (prepared)	حامضي	$\text{Ti}^{4+} + 1e \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$	+0.1
KI	حامضي - متعاد - قاعدي	$\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0.6
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	حامضي	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 1e \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0.4
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	حامضي - ضعيف - متعاد	$2\text{CO}_2 + 2e \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	-0.5
SnCl_2	حامضي	$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0.1
H_2S	حامضي	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	+0.1

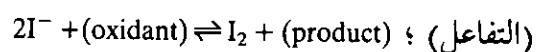
أ - يعتمد الجهد على pH والظروف التجريبية الأخرى .

ب - موجود كمعايير قياسي .

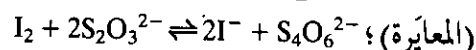
الطرق اليودية Iodometry

تتضمن هذه الطرق إضافة كمية فائضة بكثرة من أيون اليوديد إلى العامل المؤكسد ، في وسط حامضي أو متعادل . فيُختزل العامل المؤكسد كميًا ، وتنطلق كمية مكافئة له من اليود ، يمكن مُعَايَرَتِها باستخدام محلول قياسي من ثيوكبريتات الصوديوم . ويبين الجدول ٨-١٢ ملخصاً لبعض العوامل المؤكسدة ، التي يمكن تعيينها بهذه الطريقة .

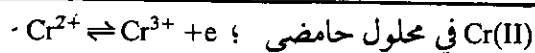
الجدول ٨ - ١٢ : تطبيقات تُستخدَم فيها المعايرات المختزلة اليود (معايرة غير مباشرة)



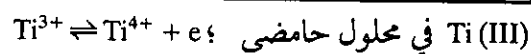
عامل مؤكسد ناتج



الأيون المراد تعيينه	الناتج	الأيون المراد تعيينه	الناتج
IO_4^-	I_2	$Fe(CN)_6^{3-}$	$Fe(CN)_6^{4-}$
IO_3^-	I_2	MnO_4^-	Mn^{2+}
BrO_3^-	Br^-	Ce^{4+}	Ce^{3+}
ClO_3^-	Cl^-	$Cr_2O_7^{2-}$	Cr^{3+}
$HClO$	Cl^-	Fe^{3+}	Fe^{2+}
Cl_2	Cl^-	Cu^{2+}	Cu^+
Br_2	Br^-	O_3	O_2
I^-	I_2	H_2O_2	H_2O
NO_2^-	NO	MnO_2	Mn^{2+}
AsO_4^{3-}	AsO_3	كرومات فلزية	Cr^{3+}
SbO_4^{4-}	SbO_3		



الأيون المراد تعيينه	الناتج
Cu^{2+}	Cu
Fe^{3+}	Fe^{2+}



الأيون المراد تعيينه	الناتج
Fe^{2+}	Fe^{3+}

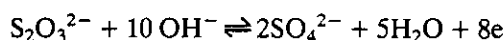
يستخدم النشا عادة كدليل في هذه المعايرات . ولا يضاف النشا مباشرة في بدء المعايرة ، بل يجب معايرة اليود بثيوكبريتات الصوديوم ، إلى أن يتحول اللون البني إلى أصفر شاحب ، ويوجد عند هذه النقطة كمية ضئيلة من اليود الطليق التي ما زالت غير متفاعلة . ثم يضاف دليل النشا عند هذه النقطة ، ويتبعه إضافة الثيوكبريتات مما يؤدي إلى تغير لون المحلول من الأزرق إلى عديم اللون . هناك طرق آلية أخرى يمكن استخدامها للكشف عن نقطة النهاية بجانب استخدام النشا .

ولقد ذُكرت سابقاً بعض الصعوبات الهامة التي تواجه المعايرات التي يستخدم فيها اليود وأيون اليوديد عند الحديث عن الهالوجينات كمعايرات مؤكسدة . وفي الطرق اليودية ، تجدر الإشارة إلى أهمية حسابات الكميات للتفاعل $I_2^-S_2O_3^{2-}$ من ناحية ، وكيفية التعامل مع محلول $S_2O_3^{2-}$ من ناحية أخرى .

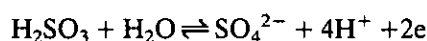
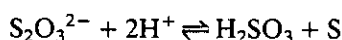
فتتوقف حسابات الكميات لهذا التفاعل على تحويل أيون الثيوكبريتات إلى أيون رباعي ثيونات tetrathionate ، وفقاً للتفاعل التالي :



شرطية أن يكون المحلول أثناء معايرة اليود متعادلاً أو حامضياً ضعيفاً . أما إذا كان المحلول قاعدياً لدرجة كبيرة فإن ذلك سيؤدي إلى تكوين بعض الكبريتات وفقاً للتفاعل التالي :



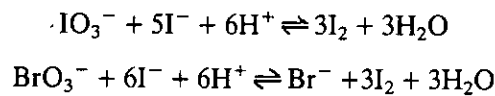
وفي المحلول الحامضي يتفكك $S_2O_3^{2-}$ كما يلي :



ومع أن حامض الكبريتوز يتفاعل مع اليود ، إلا أن حسابات الكميات لهذا التفاعل تختلف ، بالمقارنة بتفاعل الثيوكبريتات مع اليود .

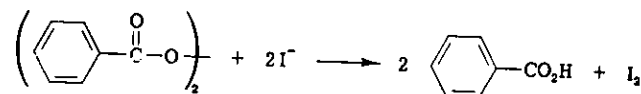
وتتوافر ثيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ بحالة نقية جداً ، بالنسبة لمحتواها من الثيوكبريتات ، ولكن ما تحتويه من ماء غير محدد تماماً . ولهذا السبب ، فهي غير مناسبة لتكون مادة قياسية أولية ، ويجب أن تُقَيَّس محاليل هذا الملح مع مادة قياسية أخرى . ومن المعتاد ، أن تتم عملية التقييس باستخدام يودات البوتاسيوم وبرومات البوتاسيوم .

فتوزن عينة من أحد الملحين بحرص ، وتذاب في الماء ، ويُمخّص محلولها بالحامض H_2SO_4 ، ثم تضاف كمية فائضة من KI . ويتفاعل أيون اليوديد مع IO_3^- , BrO_3^- وفقاً للتفاعلين التاليين :



وتُعاير بعد ذلك كمية I_2 المنطلقة والمكافئة لكمية IO_3^- أو BrO_3^- مع محلول $Na_2S_2O_3$ ، ويُستخدم النشا كدليل . وفي الوقت نفسه ، يمكن استخدام أي من ، دايكرومات البوتاسيوم ، فلز النحاس النقي ، اليود النقي ، محلول $KMnO_4$ القياسي ، كبريتات السيريك كبدايل لكل من KIO_3 أو $KBrO_3$ ولكنها لا تمتاز عنها في شيء .

وبعد أيون اليوديد مفيداً لتحليل البيروكسيدات العضوية التي تتضمن أحماض البيروكسي peracids ، وثنائي أسيل وثنائي الكيل البيروكسيدات diacyl and dialkyl peroxides ، والكيل الهيدروبيروكسيدات alkylhydroperoxides . ويمثل تفاعل أيون اليوديد مع بنزويل بيروكسيد benzoyl peroxide كما يلي :

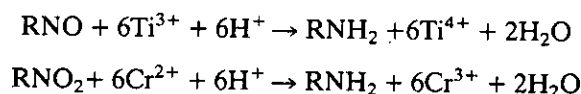


ويُعاير اليود المنطلق مع محلول ثيوكبريتات الصوديوم القياسي .

معايير مختزلة أخرى Other Reducing Titrants

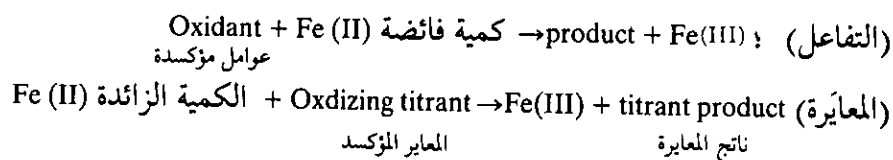
تعد كل من الأيونات $Sn(II)$, $Cr(II)$, $Ti(III)$ (الجدول ١٢-٨) عوامل مختزلة قوية ، وبالتالي يمكن استخدامها كمواد معايرة . ومع ذلك ، فمن الصعوبة بمكان ، استخدام هذه المواد في التطبيقات العملية ، وذلك لميلها في التفاعل مع أكسجين الهواء الجوي ، وبالتالي فإن محاليلها يجب أن تُحفظ تحت غطاء من النيتروجين ويجب أن تُقَيَس من آن لآخر ، وغالباً ما تُخضّر قبل استعمالها مباشرة . ولا تُستخدم هذه المعايير إلا لظروف خاصة ، وذلك للأسباب المذكورة .

ويمكن استخدام تيتانيوم (III) وكروم (II) لتحليل المجموعات الوظيفية التالية : نيترو ، نترات ، إستر ، نيتروزو ، آزو . والعقبات الرئيسية التي جوبهت في هذه الطرق تتمثل في ، حسابات الكميات للتفاعل ، ومعدل سرعته ، وفعالية المجموعات الوظيفية . وتكون التفاعلات مع كل من مجموعتي نيتروزو ونيترو على النحو التالي :



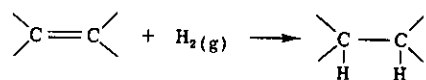
ويبرز من بين العوامل المختزلة محلول Fe (II) الذي غالباً ما يستخدم ولكن ليس كمعايير . إذ من المعتاد أن تُضاف كمية محددة وفائضة من محلول Fe (II) إلى العامل المؤكسد ، وتُعاير بعد ذلك الكمية الزائدة من Fe (II) بمحلول قياسي لعامل مؤكسد . ويبين الجدول ٩-١٢ قائمة بعدد من العوامل المؤكسدة التي يمكن تعيينها بهذا الأسلوب التقني .

الجدول ٩-١٢ تطبيقات يستخدم فيها محلول الحديد (II)



الأيون المراد تعيينه	الناتج
ClO_3^-	Cl^-
NO_3^-	NO
H_2O_2	H_2O
VO_3^-	VO^{2+}
Ce^{4+}	Ce^{3+}
MnO_4^-	Mn^{2+}
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Cr^{3+}

وتجدر الإشارة إلى أن بعض تفاعلات الاختزال مفيدة في التحليل لا لأهمية العامل المختزل كمعايير بل لأن أحد نواتجها أو أحد متفاعلاتها يكون غازاً . ويمكن إتمام عملية التحليل بقياس حجم (يجب أن يقاس كل من الضغط ودرجة الحرارة أو أن يبقيا ثابتين) الغاز المتفاعل أو الناتج . ومثال ذلك هدرجة hydrogenation المركبات العضوية غير المشبعة ، كما في التفاعل التالي :



ويمكن بهذه الطريقة ، تعيين مجموعات وظيفية أخرى متعددة الروابط ، مثل : الاستيلينات ، والمركبات الأروماتية ، ومجموعات الآزو ، والأحماض غير المشبعة ، ودائيات اقترانية Conjugated dienes . وتستخدم في العادة مساحيق ناعمة من فلزات ، مثل Pd أو Pt أو Ni ، كمواحد حفّاز لهذه التفاعلات .

تعديل حالة التأكسد Adjustment of Oxidation State

التعديل إلى حالة تأكسد أدنى Adjustment to lower Oxidation

ذُكِرَ سابقاً أن العينة المحلّلة يجب أن تُختزل إلى حالة تأكسد أدنى قبل معايرتها مع عامل مؤكسد . وعليه فبعد إذابة العينة يجب أن يضاف إلى محلولها فائض من عامل مختزل الذي يعمل بدوره على تخفيض حالة التأكسد للعينة . وفي الوقت نفسه ، فإن الكمية الزائدة من العامل المختزل يجب أن تُزال قبل المعايرة ، وذلك خوفاً من تفاعله مع المعايير المؤكسد .

ولقد أُدرجَ في الجدول (١٢- ١٠) بعض المواد الأكثر شيوعاً (مركبات ، ومُختزلات فلزية metal reductors) المستخدمة لتخفيض حالة تأكسد العينة إلى قيمة أصغر ، وكذلك أُدرجت فيه طرق التخلص من كمية العامل المختزل الزائدة . وحيث أن تفاعل العينة مع هذه المواد من نوع تفاعلات التأكسد والاختزال العادية ، فيجب أن يكون بالإمكان التنبؤ بحدوث التفاعل مع العينة . وذلك بمقارنة جهدي الاختزال التقريبية للنظامين . ويظهر من الجدول أيضاً أن الحارصين يوفر أكثر الحالات قدرة على الاختزال .

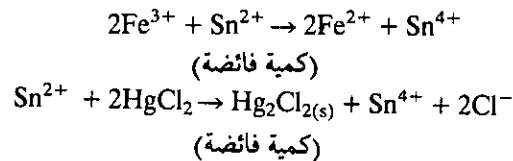
الجدول ١٢-١٠ : قائمة ببعض حالات الاختزال الشائعة

العامل المختزل	جهد الاختزال التقريبي* (فولت)	طرق التخلص من الكمية الزائدة
Ag	+ ٠.٨	الترشيح
Bi	+ ٠.٣	الترشيح
Na ₂ SO ₃ or SO ₂	+ ٠.٢	الغليان مع حامض
NH ₂ OH.HCl	-	-
SnCl ₂	+ ٠.١٥	أكسدة مع HgCl ₂
H ₂ S	+ ٠.١٤	الغليان
Na ₂ S ₂ O ₄	-	الغليان
Pb	- ٠.١٣	الترشيح
Cd	- ٠.٠٤	الترشيح
Zn	- ٠.٧٧	الترشيح

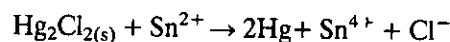
* يعتمد هذا الجهد على الظروف العملية للتجربة .

يستخدم كل من هيدروكلوريد هيدروكسيل أمين و SnCl₂ بوجه خاص لاختزال Fe (III) إلى Fe (II) . ويمكن استخدام هيدروكلوريد هيدروكسيل أمين أيضاً لاختزال Cu (II) إلى Cu (I) . وحيث أن NH₂OH.HCl عامل مختزل قوي معتدل فيجب أن يتم التخلص منه قبل البدء بالمعايرة ، ونظراً لعدم سهولة إزاحته من التفاعل ، فهو لا يستخدم كثيراً في عمليات المعايرة هذه . ومع ذلك فيمكن استخدامه بطريقة ملائمة لتعديل حالة تأكسد كل من Fe و Cu في بعض الطرق ، شريطة أن يكون بالإمكان تحمّل الكمية الزائدة منه دون التأثير على التفاعل .

وبالمقابل فإنه يتم التخلص من كمية SnCl_2 الزائدة بإضافة HgCl_2 وتمثل التفاعلات التي تُبين اختزال الحديد ، والتخلص من كمية SnCl_2 الزائدة على النحو التالي :



وكلوريد الزئبقور الناتج قليل الذوبان ، لدرجة أن وجوده في المحلول لا يتداخل مع عملية معايرة Fe(II) بالمعايير المؤكسد . وإذا كانت كمية SnCl_2 الزائدة كبيرة جداً ، فيُحتمل حدوث تفاعل آخر ، على النحو التالي :



وتكون راسب رمادي أو أسود دليل على حدوث مثل هذا التفاعل . وكما يظهر من التفاعل ، فإن الزئبق الناتج يمكن أن يتداخل في عملية المعايرة ، ولا سيما ، إذا كانت المادة المعايرة بيرمنجنات أو دايكرومات . ومن الجدير بالذكر ، أن التفاعل بين SnCl_2 و Fe(III) يجري عادة في محلول HCl (مع أنه غير مشار له في التفاعل) ، ويجب أن يؤخذ في الاعتبار وجود أيون الكلوريد في المحلول عند اختيار المعايير المؤكسد .

المختزلات الفلزية Metal Reductors

إن المختزلات الفلزية متعددة الاستعمالات ، وسهلة الاستعمال ، ويمكن إزاحة الزائد منها بسهولة أيضاً . وفي الوقت نفسه ، يمكن استخدامها لتحضير المعايريات ، وتعديل حالة تأكسد العينات ، ويُبين الجدول ١٢-١١ بعض هذه المختزلات . ويمكن استخدام المختزلات الفلزية إما على صورة فلزات صرفة ، أو على صورة مملغات (Hg-Ag , Hg-Zn). ومع أن استخدام كلا الصورتين متشابهة في التطبيقات العملية ، إلا أن المملغات تؤدي إلى اختزال تام ، وتكون كمية الفلز المستخدمة أقل (أي أن عملية الاختزال أسرع) ، ويمكن أيضاً إعادة استخدام المملغم مرات عدة ، كذلك ليس من الضروري إجراء معايريات ضابطة . (وتجدر الإشارة إلى أنه من الممكن أن يحتوي مختزل جون Jones Reductor على كمية قليلة من الحديد تعتمد على نقاوة الخارصين المستخدم ، الأمر الذي يؤدي إلى إضافة كمية من Fe إلى العينة) .

الجدول ١٢ - ١١ : بعض المختزلات الفلزية

النواتج		
Ag(HCl)	Zn(H ₂ SO ₄)	الأيون الفلزي
Fe^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}
لا يحدث تفاعل	Ti^{3+}	Ti^{4+}
Cr^{3+}	Cr^{2+}	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
Mn^{2+}	Mn^{2+}	MnO_4^-
Mo^{5+}	Mo^{3+}	MoO_4^{2-}
VO^{2+}	V^{2+}	VO_3^-

U^{4+}	U^{4+}, U^{3+}	UO_2^{2+}
Cu^+ (على صورة معقد كلورو)	Cu^0	Cu^{2+}
لا يحدث تفاعل	Ag^0	Ag^+
لا يحدث تفاعل	لا يحدث تفاعل	Al^{3+}

وتتلخص طريقة استخدام هذه المختزلات الفلزية ، بملء أنبوب زجاجي بقطع صغيرة من ملغم الخارصين ، ثم تمرر العينة (تكون عادة حمض H_2SO_4 أو HCl) خلال العمود ، بسرعة لا تتجاوز ٢٥ مل / الدقيقة .
ويستخدم محلول حامضي لغسل الملغم ، وتُخلص ما تبقى من العينة فيه ، ويُجمع مسائل العينة والغسيل معاً ، وتُجرى خطوة المعايرة بعد ذلك .

ملغم الخارصين Zinc Amalgam

يعد ملغم الخارصين عاملاً مختزلاً قوياً جداً ، ويمكن استخدامه أيضاً لتحضير محاليل للأيونات $Cr(II), Ti(II)$ التي تعمل بدورها كعوامل مختزلة مفيدة . كذلك يعمل هذا المختزل على إزاحة أيونات كل من Ag, Cu من محلول العينة ، وذلك باختزالها إلى الصورة الفلزية .

وتجدر الإشارة إلى وجوب خلط محلول العينة من حامض النيتريك عند استخدام هذا المختزل ، وذلك لأن هذا الحامض سيُختزل إلى NH_2OH ، الذي سيتفاعل بدوره مع المعايير المؤكسد . كذلك يجب أن لا تحوي العينة بعض المواد العضوية المعينة والاسيتات . ويمكن إزاحة هذه المواد إذا كانت موجودة بتسخين العينة مع حامض الكبريتيك المركز ، حتى تتصاعد أبخرة الحامض ، وذلك قبل أن تُمرر العينة خلال العاغل المختزل .

وتتميز كثير من نواتج الاختزال بالخارصين (الموضحة في الجدول ١٢-١١) بشدة نشاطها ، أي أنها غير مستقرة وذلك مثل $Cr(II), Ti(III)$. فتُجمع نواتج الاختزال هذه ، إما تحت النيتروجين ، أو أن تُمرر في محلول يعمل كوسيط لحفظها ، الذي يكون في العادة محلول الحديدك ، (محلول $Fe(III)$. فمثلاً ، عند تعيين الثيتانيوم Ti ، يُمرر محلوله خلال المختزل مباشرة إلى محلول $Fe(III)$ فيختزل محلول $Ti(III)$ المراد تعيينه كمية مكافئة من $Fe(III)$ إلى $Fe(II)$ ، ويُعاير $Fe(II)$ الناتج باستعمال عامل مؤكسد مناسب . ومن ثم فإن الأيون $Ti(III)$ شديد النشاط لا يُفصل منفرداً مطلقاً .

الفضة كعامل مختزل Silver Reductor

يُبين الجدول ١٢-١١ مقارنة بين دور كل من الفضة والخارصين كعوامل مختزلة ، ويُستخلص من هذا الجدول أن الفضة هي الأقل قدرة على الاختزال . وحيث أن الفضة عادة تكون مغطاة بطبقة من $AgCl$ ، فانه يُفضل استخدام HCl على H_2SO_4 ليعمل كوسط حامضي .

التعديل إلى حالة تأكسد أعلى Adjustment to Higher Oxidation State

إذا كانت المادة المعايرة عاملاً مختزلاً فيجب رفع حالة تأكسد العينة كميّاً إلى عدد أعلى قبل إجراء المعايرة . وعموماً

فان عملية تعديل حالة التأكسد ، تجري إما بعد إذابة العينة في المحلول المناسب ، أو كجزء من إذابة العينة . وفي كثير من الأحيان يلزم استخدام عوامل مؤكسدة لإذابة العينة ، الأمر الذي يؤدي إلى زيادة حالة التأكسد للعينة أثناء الذوبان . وفي الحالة الأخيرة تضاف كمية فائضة من العامل المؤكسد إلى العينة ، ويُسمَح للتفاعل بالاستمرار لفترة من الزمن ، وفي النهاية تُستخدَم وسيلة مناسبة للتخلص من كمية العامل المؤكسد الزائدة . وتُشكّل خطوة إزاحة الكمية الزائدة من العامل المؤكسد خطوة ضرورية ، ذلك لأنه من المحتمل أن يتفاعل هذا العامل مع المعايير المختزل .

يُبين الجدول ١٢-١٢ قائمة ببعض العوامل المؤكسدة ، التي تُستخدَم عادة لتعديل حالة التأكسد الأصلية إلى حالة تأكسد أعلى مستقرة . ويُوضَح الجدول أيضاً ، جهود الاختزال التقريبية والطرق المستخدمة للتخلص من الكمية الزائدة في كل حالة .

الجدول ١٢-١٢ : قائمة ببعض حالات التأكسد

العامل المؤكسد	جهود الاختزال التقريبية* (فولت)	طرق التخلص من الكمية الزائدة
O_3	٢ر١	يتحلل بالغليان
$K_2S_2O_8$	٢ر٠	يتحلل الى $SO_3-SO_4^{2-}$ بالغليان
H_2O_2	١ر٨	يتحلل بالغليان
$PbO_{2(s)}$	١ر٥	الترشيح
$NaBiO_{3(s)}$		الترشيح
$KClO_3$	١ر٥	يتحلل بالغليان بوجود حامض
$KMnO_4$	١ر٥	يضاف $NaNO_3$ أو يُغلى مع HCl أو $NaNO_2$
$HClO_4$ (ساخن ومركز)	١ر٤	يُبرّد ويُخفّف بالماء
KIO_3	١ر٢	يُرسَّب على صورة $Hg_5(IO_6)_2$

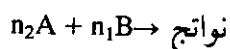
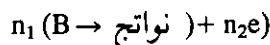
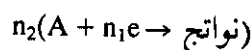
*تعتمد جهود الاختزال على ظروف التجربة .

ملخص Summary

يُلاحظ ، عند استعراض تطبيقات التأكسد والاختزال وطرقها المختلفة المبينة سابقاً في الجدول من ١-١٢ حتى ٩-١٢ ، أن الشروط العملية الدقيقة لاجراء التجارب لم تُذكر . ففي كثير من الحالات يلزم ملاحظة بعض الظروف الخاصة ، مثل إضافة مادة حفّازة ، رفع درجات الحرارة ، تحديد تركيز الحامض أو القاعدة باحتراس ، وغيرها . كذلك ، يجب ملاحظة إجراء معايرة عكسية في حالات كثيرة ومن حسن الحظ ، أن الطرق المفصلة والدقيقة لكثير من هذه المعايير متوافرة ، وموثقة بحرص .

تتطلب الحسابات الخاصة بتفاعلات التأكسد والاختزال معرفة تامة بكل من معادلة التفاعل موزونة ، والنسبة المولية للتفاعل ، ويحصل على هذه المعلومات بموازنة المعادلات وفقاً لعدد الإلكترونات المكتسبة أو المفقودة ، أثناء عمليتي الاختزال والتأكسد على التوالي ؛ وتُستكمل الحسابات بعد ذلك ، بالطريقة نفسها ، كما في حسابات التعادل ، (أنظر الفصلين الثالث والرابع) . وبخلاف تفاعلات التعادل ، فإن تفاعلات التأكسد والاختزال غالباً ما تتضمن نسب مولية أكثر تعقيداً .

وتُحسب نسبة التفاعل المولية $\frac{a}{b}$ لتفاعل التأكسد والاختزال ، بعد موازنة الإلكترونات . وكما هو مُعرّف في الفصل الثالث فإن a تشير إلى عدد مولات العينة المحلّلة و b إلى عدد مولات المادة المعايرة . وبصورة عامّة ، يمكن توضيح المعاملان a و b في تفاعلات التأكسد والاختزال على النحو التالي :



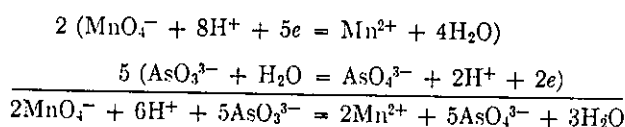
حيث تشير A إلى المادة المعايرة و B إلى العينة المحلّلة ، والنسبة المولية لهذا التفاعل $\frac{a}{b}$ هي $\frac{n_1}{n_2}$ وما يعقّد الأمور أكثر أن قيم كل من n_1 و n_2 يجب أن تُحسب على أساس الأيون أو الجزيء .

ومع أن وحدات العيارية ، يمكن استخدامها لهذه الحسابات إلا أن وحدات الصيغة هي التي ستستخدم هنا حتى تتشابه مع طرق الحسابات في حالات التعادل السابقة ، وكذلك لضرورة استعمال وحدات الصيغة (الجزيئية) في حسابات ثوابت الاتزان . وتجدر الإشارة هنا إلى أهمية الرجوع إلى طرق الحسابات في الفصل الثالث ، قبل الشروع بدراسة الأمثلة المشروحة فيما بعد .

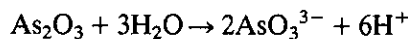
المثال ١٢ - ١ :

حُضرت عيّنة من محلول KMnO_4 الذي سيستخدم لتحديد محتوى خام الحديد من حديد ، ثم قُيِّست بمعايرتها مع عينة موزونة (٢١١٢.٠ غم) من As_2O_3 الجاف المذابة في محلول حامضي . إحسب صيغة محلول KMnO_4 ، إذا لزم ٣٦٤٢ مل من KMnO_4 للوصول إلى نقطة التكافؤ مع As_2O_3 .

يمكن اشتقاق تفاعل المعايرة على النحو التالي :



بالرجوع إلى التفاعل ، يتبين أن نسبة التفاعل المولية له هي $\frac{5}{4}$. وحيث أن الزرنيخ وُزِنَ على شكل As_2O_3 ، وكل مول واحد من As_2O_3 يعطي مولين من AsO_3^{3-} ، وفقاً للمعادلة التالية :



فان النسبة المولية لهذا التفاعل ستصبح $\frac{5}{4}$ ، أي أن مولين من AsO_3^{3-} تمثل مولاً واحداً من As_2O_3 ، وبالتالي فان نسبة التفاعل المولية ستصبح : $\frac{5}{4} \times \frac{1}{2}$ أو $\frac{5}{8}$.
وتبعاً لذلك ، يمكن حساب الصيغة كما يلي :

$$\text{وزن } As_2O_3 = \text{مل } KMnO_4 \times \text{ص } KMnO_4 \times \text{النسبة المولية للتفاعل} \times As_2O_3$$

أي ان

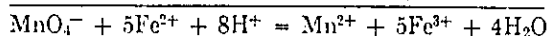
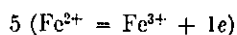
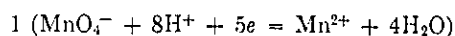
$$2112 \text{ جم} = 3642 \text{ مل} \times \text{ص } KMnO_4 \times \frac{5}{8} \times 1978 \text{ جم/ملي مول}$$

$$\text{إذن ص } KMnO_4 = 0.2346 \text{ ص} .$$

المثال ١٢-٢ :

صُهرت عينة من خام الحديد وزنها (٥٥٩٨ جم) مع $K_2S_2O_7$ في بوتقة خزفية باستخدام موقد ميكرو burner وذلك لمدة ساعة واحدة ، ثم أُذيبت في الماء بعد تبريدها . واختزلت الأيونات $Fe(III)$ إلى $Fe(II)$ بتمرير محلولها المُحمَّض بحامض H_2SO_4 خلال الخارصين المختزل . وبعد تعديل حامضية المحلول ، عوِّر الحديد (II) مع محلول $KMnO_4$ الذي حُضِرَ في المثال ١٢-١ . فاذا لزم 3642 مل من $KMnO_4$ للوصول إلى نقطة التكافؤ فاحسب كمية الحديد في العينة على شكل Fe_2O_3 %.

يُشتق التفاعل العام لهذه المعايرة كما يلي :



وعند موازنة هذا التفاعل يظهر بان النسبة المولية له $\frac{5}{1}$ ولذلك فان :

$$\frac{\text{مل } KMnO_4 \times \text{ص } KMnO_4 \times \text{النسبة المولية للتفاعل} \times Fe \times 100}{\text{وزن العينة}} = Fe\%$$

$$\frac{3642 \text{ مل} \times 0.2346 \text{ ص/ملي مول} \times (1/5) \times 5585 \text{ جم/ملي مول} \times 100}{5598 \text{ جم}} = Fe\%$$

$$Fe\% = 42.62\%$$

هذا ويجب أن تُغيّر النسبة المولية للتفاعل إذا كان المطلوب هو حساب % Fe₂O₃ وليس Fe . وبما أن كل مول من Fe₂O₃ يعطي مولين من Fe فإن النسبة المولية للتفاعل ستصبح $\frac{5}{1} \times \frac{1}{2}$ أو $\frac{5}{4}$ وعليه فإن :

$$36.42 \text{ مل} \times 0.2346 \text{ ملي مول / مل} \times 2/5 \times 143.7 \text{ مجم / ملي مول} \times 100 \times$$

$$= \text{Fe}_2\text{O}_3\%$$

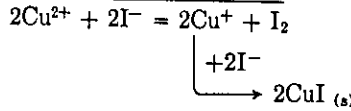
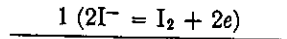
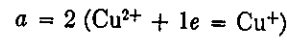
$$\text{مجم } 559.8$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3\% = 83.54\%$$

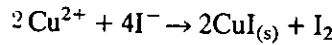
المثال ١٢-٣ :

أُذِيَتْ عينة من سلك نحاس نقي وزنها ٠.١١٠٥ جم في HNO₃ ساخن . ثم أُضيف لمحلولها كمية فائضة من KI ، ولزم لمعايرة اليود المنطلق ٣٩.٤٢ مل ص محلول ثيوكبريتات وذلك إلى نقطة النهاية عند استخدام النشا كدليل . فاذا عولجت عينة من خام النحاس وزنها ٠.٢١٢٩ جم بالطريقة نفسها ولزم لمعايرة اليود المنطلق ٢٨.٤٢ مل من محلول ثيوكبريتات فاحسب % Cu في هذا الخام .

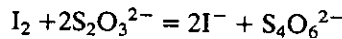
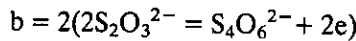
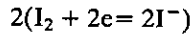
تمثّل التفاعلات على النحو التالي :



يظهر من التفاعل أن أيون النحاس Cu(I) يكون ملح يوديد عديم الذوبان بوجود كمية فائضة من أيون اليوديد . ولذلك فعند موازنة التفاعل المبيّن أعلاه يجب إضافة أيونين من اليوديد لكل طرف من أطراف التفاعل ، وعليه فتُكتب معادلة التفاعل الكلي كما يلي :



ويُكتب تفاعل المعايرة كما يلي :



ويتبيّن بأن النسبة المولية للتفاعل هي ٢/٢ . وتبعاً لذلك فإن

$$\begin{aligned} \text{وزن Cu} &= \text{مل } \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \times \text{ص } \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \times \text{النسبة المولية للتفاعل} \times \text{Cu} \\ &= 11.05 \text{ مجم} \times 39.42 \text{ مل} \times \text{ص } \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \times (2/2) \times 63.54 \text{ مجم / ملي مول} \\ &= 0.4411 \text{ ص } \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \end{aligned}$$

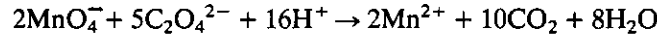
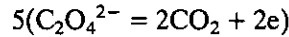
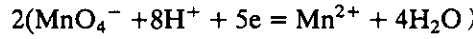
$$\frac{\text{مل} \times \text{ص} \times \text{النسبة المولية للتفاعل} \times 100 \times \text{Cu}}{\text{وزن العينة}} = \text{Cu\%}$$

$$\frac{2842 \text{ مل} \times 0.04411 \text{ ملي مول/مل} \times (2/2) \times 6354 \text{ مجم/ملي مول} \times 100}{2129 \text{ مجم}} = \text{Cu\%}$$

$$\text{Cu\%} = 37.41\%$$

المثال ١٢-٤ :

يمكن تعيين كمية الكالسيوم في الدم أو البول في المختبرات الطبية ، بواسطة مُعايرة التأكسد والاختزال . وبُنيت هذه الطريقة على ترسيب Ca(II) على شكل CaC_2O_4 ، وترشيح الراسب ثم إذابته ثانية ، ومعايرة محلول $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ مع محلول MnO_4^- ، بوجود وسط حامضي قوي . فإذا كانت عينة البول قد جُمعت على مدى ٢٤ ساعة ، ثم بُخِرت بحذر إلى حجم صغير (أصبح وزنها ١٠٠٠ غم) ، وعولجت بعد ذلك بالطريقة المناسبة لفصل CaC_2O_4 فإذا لَزِمَ ٢٧٥٠ مل من محلول ٠.٨٥٥٤ ص KMnO_4 لمعايرة CaC_2O_4 النهاية ، فاحسب ملجرامات الكالسيوم التي تُطرح في البول في مدة ٢٤ ساعة . تُمثّل تفاعلات المعايرة كما يلي :



وحيث أن ،

$$\text{وزن Ca} = \text{مل} \times \text{ص} \times \text{النسبة المولية للتفاعل} \times \text{Ca} \\ \text{ملجرامات Ca} = 2750 \text{ مل} \times 0.8554 \text{ ملي مول/مل} \times \left(\frac{5}{2}\right) \times 40.08 \text{ مجم/ملي مول} \\ = 2357 \text{ مجم}$$

وحيث أن العينة الاصلية جمعت على مدى ٢٤ ساعة ، فإن كمية الكالسيوم المطروحة في البول هي ٢٣٥٧ مجم/٢٤ ساعة . ويُفَرِّز الشخص اليافع العادي في البول - إذا تناول وجبات معتادة - ما معدله ١٠٠ - ٣٠٠ مجم Ca في ٢٤ ساعة .

المثال ١٢ - ٥ :

تُعد عملية تعيين المواد القابلة للتأكسد في الماء ، إحدى تحاليل البيئة المهمة لتقويم عينات الماء سواء المعالج منها أو الملوّث ويعتمد نوع المادة القابلة للأكسدة والموجودة في الماء على نوع عينة الماء ؛ فهي إما أن تكون عضوية أو غير عضوية أو كليهما . والطريقة التي استخدمت لفترة طويلة من الزمن لتعيين المواد القابلة للتأكسد ، تتمثل بقياس الكمية المستهلكة من محلول معيار مؤكسد (مثل KMnO_4 تحت مجموعة معينة من الظروف . ومع أن هذه الطريقة رسخت واستُخدمت على مدى واسع إلا أنها ليست طريقة كمية تماماً ، ولذلك فإن كثيراً من الملوّثات (الصناعية بشكل خاص) لم تُعَيَّن بهذه الطريقة . وتُسجَل نتائج هذه التجربة عادة على شكل كمية البيرومنجنات المستهلكة ، ووحداتها حجم KMnO_4 / لتر من الماء .

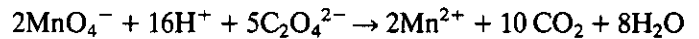
فاذا مُزِجَت ١٠٠ مل من عينة الماء مع ٥ مل من H_2SO_4 ٢٥٪ و ١٥٠٠ مل من ٠.٠٠٢٤١٠ ص في دورق إيرلنماير Erlenmeyer flask المزوّد بمكثّف . وسُخِّن المزيج حتى الغليان ، ثم تُرك يغلي ببطء لمدة ١٠ دقائق بالضبط . وتَبِعَ ذلك إضافة ١٥٠٠ مل من ٠.٠٠٥٠٨٤ ص حامض أكساليك إلى المحلول الساخن . وعوِيرَت الزيادة من حامض الأكساليك عكسياً مع ٠.٠٠٢١١٠ ص KMnO_4 واستهلك ١٤٠٥ مل (علماً بأن ظهور لون البيرومنجنات الوردية الدائم كان قد انْحَدَّ كمؤشر لنقطة النهاية) . احسب ملجرامات KMnO_4 المستهلكة لكل لتر من الماء .

$$\text{ملجرامات } \text{KMnO}_4 \text{ المضافة} = \text{مل } \text{KMnO}_4 \times \text{ص } \text{KMnO}_4 \times \text{النسبة المولية للتفاعل}$$

$$\text{ملجرامات } \text{KMnO}_4 \text{ المضافة} = ١٥٠٠ \text{ مل} \times ٠.٠٠٢٤١٠ \text{ ص/مل} \times ١٥٨ \text{ ص/مل} = ٥٧١٨ \text{ ص}$$

$$\text{ملجرامات } \text{KMnO}_4 \text{ المتبقية} = \text{ص } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times \text{مل } \text{KMnO}_4 - \text{ص } \text{KMnO}_4 \times \text{النسبة المولية للتفاعل} \times \text{النسبة المولية للتفاعل}$$

وتُعيَّن النسب المولية من التفاعل التالي :



$$\text{ملجرامات } \text{KMnO}_4 \text{ المتبقية} = (١٥٠٠ \text{ مل} \times ٠.٠٠٥٠٨٤ \text{ ص} - ١٤٠٥ \text{ مل} \times ٠.٠٠٢١١٠ \text{ ص} \times \frac{٥}{٢}) \times \frac{١٥٨}{١} \text{ ص/مل} = ٣١٠٦ \text{ ص}$$

$$\text{ملجرامات } \text{KMnO}_4 \text{ المتبقية} = ٣١٠٦ \text{ ص}$$

$$٥٧١٨ \text{ ص} - ٣١٠٦ \text{ ص} = ٢٦١٢ \text{ ص} = \text{ملجرامات } \text{KMnO}_4 / ١٠٠ \text{ مل } \text{H}_2\text{O}$$

$$= ٢٦١٢ \text{ ص } \text{KMnO}_4 / \text{لتر ماء}$$

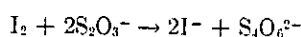
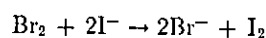
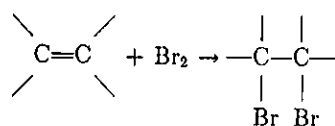
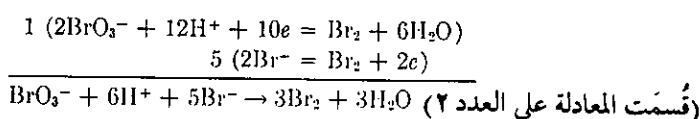
المثال ١٢ - ٦ :

احسب النسبة المئوية لحمض ميثاكريليك methacrylic acid الموجودة في برميل حامض ميثاكريليك $[(\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H})]$ (الوزن الجزيئي ٨٦.٠٩) التي ستستخدم لتحضير مبلمر ميثاكريلات .

أخذت عينة مُثَلَّة للسائل الموجود في البرميل ووزن منها بالضبط ٢١٠٠ جم ، وأذيت في الماء (يمكن استخدام

مُذيبات أخرى ، ويتوقف ذلك على ذائبية العينة) . فإذا فُرِغَت قنينة بَرُومة bromination flask من الهواء وأُضيفَ لها ٢٥٠٠ مل من محلول $KBrO_3$ القياسي الذي يحوي كمية فائضة من KBr (يجب أن تكون كمية BrO_3^- زائدة عن حاجة ما تحتويه العينة من الأوليفين بمقدار ١٠-١٥٪) . وأضيفَ للقنينة بعد ذلك كمية من H_2SO_4 ثم محلول العينة المراد تعيينها ، ومحاليل الغسيل ؛ سينطلق البروم حال تحميض المحلول . فإذا لُفَّت القنينة بقطعة من القماش القاتم ، أو وُضعت في الظلام ورجَّت أثناء ذلك لمدة سبع دقائق على الأقل (يعتمد زمن التفاعل على العينة) ثم أُضيف بعد ذلك محلول $KI-NaCl$ وَلِزِمَ لمعايرة اليود المنطلق ١٦١٤ مل من ٠.١٩٥١ ص $Na_2S_2O_3$ (باستخدام النشا كدليل) . وأخيراً ، أُعيدت خطوات التجربة كاملة ولكن بغياب العينة المراد تعيينها ولزم في هذه الحالة ٤٠٤٢ مل من $Na_2S_2O_3$ لمعايرة اليود المنطلق .

تُمثِّل التفاعلات الحاصلة على النحو التالي :



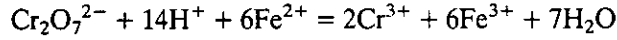
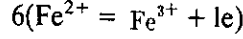
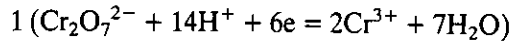
$$\frac{\begin{array}{l} \text{ص } S_2O_3^{2-} \times \text{مل } S_2O_3^{2-} - \text{ص } S_2O_3^{2-} \times \text{مل } S_2O_3^{2-} \\ 100 \times \text{النسبة المولية للتفاعل} \end{array}}{\text{وزن العينة}} = CH_2 = C(CH_3)CO_2H\%$$

$$\frac{\begin{array}{l} (٤٠٤٢ \text{ مل} \times ٠.١٩٥١ \text{ ملي مول/مل} - ١٦١٤ \text{ مل} \times ٠.١٩٥١ \text{ ملي مول/مل}) \times \frac{1}{4} \\ \times ٨٦.٠٩ \text{ مجم/ملي مول} \times 100 \end{array}}{210.0 \text{ مجم}} = CH_2 = C(CH_3)CO_2H\%$$

$$92.81\% = CH_2 = C(CH_3)CO_2H\%$$

المثال ١٢-٧ :

يمكن تعيين الكروم في خامة بإذابة هذا الخام ، ثم أكسدة الكروم الموجود إلى الكروم (VI) . وبعد تحميض المحلول (يتكون الأيون $Cr_2O_7^{2-}$ عند التحميض) ، تضاف كمية فائضة من محلول الحديد (II) القياسي ، ويُعاير الزائد من الحديد (II) مع محلول $K_2Cr_2O_7$ القياسي . أُخِذَت عينة وزنها ٢٨٠.١ ر جم وعولجت بالطريقة المذكورة نفسها . فإذا أُضيف لمحلول هذه العينة ٧٥٠.٠ مل بالضبط من ٠.١٠١ ص $FeSO_4$ ، ولزم للمعايرة العكسية ١٦٨٥ مل من ٠.٢٥٠٧ ص $K_2Cr_2O_7$. إحسب % Cr في العينة الأصلية . تكتب التفاعلات الحاصلة هنا كما يلي :



ولذلك فان ،

(ملي مولات Fe(II) المأخوذة - ملي مولات Fe(II) المتبقية × النسبة المولية للتفاعل) × النسبة المولية للتفاعل × Cr × ١٠٠

= Cr%

وزن العينة بالمللجرامات

$$\frac{100 \times 52.00 \times (6/2) \times (1/6 \times \text{مل} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \times \text{ص} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{ص} \text{Fe}^{3+} \times \text{مل} \text{Fe}^{2+})}{\text{وزن العينة}}$$

= Cr%

$$\frac{100 \times 75.00 \times \text{مل} 0.1010 \times \text{ملي مول/مل} - 16.85 \times \text{مل} 0.2507 \times \text{ملي مول/مل} \times (1/6 \times (6/2) \times 52.00 \times \text{مجم/ملي مول} \times 100)}{28.01 \text{ مجم}}$$

= Cr%

٢٨٠١ مجم

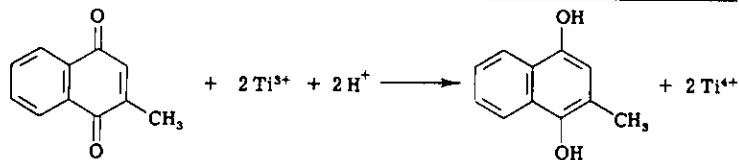
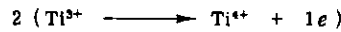
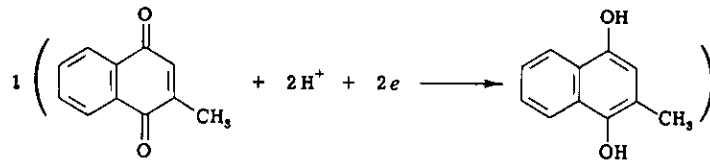
$$\text{Cr\%} = 31.19 \%$$

المثال ١٢ - ٨ :

ميناديون Menadione (٢ - ميثيل - ١ ، ٤ - نافثوكينون 2-methyl-1,4 - naphthoquinone) مادة مفيدة لعلاج قِلَّة

بروثرومبين الدم hypoprothrombinemia وفي التطبيقات البيطرية ، ويمكن تعيينه بالمعايرة المباشرة مع Ti(III) . أُخِذَت عينة مقدارها ٢١١٤ رجم وأُذِيت في مزيج من ٣ : ٢ ، $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} : \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ، وأُضيف لها كمية من كربونات الصوديوم وتترتات الصوديوم الجافة ، ثم عوِرت تحت غطاء من N_2 أو CO_2 مع محلول TiCl_3 . فاذا لَزِمَ للمعايرة ٣٢١٣ مل من ٧٥٧٣ ر ص TiCl_3 ، إْحَسَب النسبة المئوية لنقاوة العينة .

تُكْتَبُ التفاعلات الحاصلة في هذه المعايرة على النحو التالي :



I

$$\frac{\text{مل } \text{Ti}^{3+} \times \text{ص } \text{Ti}^{3+} \times \text{النسبة المولية للتفاعل} \times \text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2 \times 100}{\text{وزن العينة}} = \% \text{ ميناديون}$$

$$\frac{3212 \text{ مل} \times 0.7573 \text{ ر.ملي مول / مل} \times (2/1) \times 1722 \text{ ر.ملي مول} \times 100}{2114 \text{ ر.ملي مول}} = \% \text{ ميناديون}$$

$$\% \text{ ميناديون} = 99.05 \%$$

١ - أكتب التفاعل الموزون لكل من المعاير التالية (مضمناً حالات التفاعل ان كانت حامضية أو قاعدية أو متعادلة)

أ - تقييس KMnO_4 مع $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

ب - تقييس KMnO_4 مع As_2O_3

ج - تقييس $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ مع As_2O_3

د - تقييس $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ مع كبريتات حديدوز ايثيلين ثنائي أمونيوم ferrous ethylenediammonium sulfate

٢ - ما ميزات استخدام KMnO_4 على Ce^{4+} كمعاير مؤكسد ؟

٣ - اقترح أسباباً لعدم استخدام العوامل المؤكسدة التالية كمعاير :

أ - HNO_3 ساخن د - Na_2O_2

ب - HNO_3 بارد ه - H_2S

ج - H_2SO_4 ص ٦ و - Br_2

٤ - بين لماذا تُستخدم المعاير المؤكسدة في مجالات أوسع من المعاير المختزلة .

٥ - اشرح لماذا يُستخدم في الغالب أسلوب المعايرة العكسية في المعاير التي تُستخدم فيها العوامل المختزلة

٦ - بين ماذا يحدث لصيغة محلول KMnO_4 إذا حدث فيه تحلل إلى MnO_2

٧ - هل تتغير قدرة KMnO_4 على الأكسدة كنتيجة لتكون MnO_2 ؟

٨ - أذكر عدة مواد قياسية أولية يمكن استخدامها لتقييس المعاير المختزلة .

٩ - قارن بين قدرات Ce^{4+} على الأكسدة في كل من الأحماض التالية : $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HCl}, \text{HNO}_3, \text{HClO}_4$

١٠ - قارن بين المزايا والمآخذ على تعيين Ca^{2+} بطريقة التحليل الوزنية على شكل CaC_2O_4 وتعيينه بمعايرته على شكل

CaC_2O_4 مع KMnO_4 .

١١ - ما المقصود بالطريقة اليودية ؟

١٢ - أذكر عدة مواد قياسية أولية يمكن استخدامها لمعايرة المعاير المؤكسدة .

١٣ - بين لماذا يُعد اليود مفيد كعامل مؤكسد مع أن قدرته على الأكسدة متوسطة .

١٤ - ما الدور الذي يلعبه KI في محلول $\text{KI}-\text{I}_2$ ؟

١٥ - قارن بين قدرتي Ag كعامل مختزل بوجود HCl وبغيابه .

١٦ - بين لماذا يمكن استخدام Fe^{2+} - فينانثرولين (فيروين) كدليل في معاير Ce^{4+} ولكن ليس في معاير $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

- ١ - * عوِيرَت ٤٠ر٠٠ مل من محلول $H_2C_2O_4$ مع ٣٠ر٠٠ مل ٠ر٤٠٠٠ ص $NaOH$ ، وفي الوقت نفسه لزم ٦٥ر٠٠ مل من محلول $KMnO_4$ لمعايرة ٤٠ر٠٠ مل من $H_2C_2O_4$ نفسه ، ما صيغة محلول $KMnO_4$ ؟
- ٢ - قُيِسَ محلول $KMnO_4$ مع As_2O_3 ، بوزن كمية من As_2O_3 مقدارها ٢١٤٥ر٠ جم ، وبعد معالجتها بالطريقة المناسبة ومعايرتها مع $KMnO_4$ استهلك ٤٢٤٤ر٠ مل . احسب صيغة محلول $KMnO_4$.
- ٣ - احسب عدد ملترات محلول $K_2Cr_2O_7$ (الذي يحوي اللتر منه ٢٤ر٠٠ جم من الملح النقي) التي يمكن أن تتفاعل مع ٣٣١٥ر٠ جم من $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ في محلول حامضي مخفف .
- ٤ - * احسب ملجرامات H_2O_2 التي ستتفاعل مع ٤٠ر٠٠ مل من محلول ٠ر٠٣١٠٠ ص $KMnO_4$ في وسط حامضي .
- ٥ - * أُذِيَت عينة نقية من KIO_3 وزنها ١٥٢١ر٠ جم ، وحمض محلوها ، ثم أضيف لها فائض من KI . فاذا لزم لمعايرتها ٢٤١٢ر٠ مل من محلول ثيوكبريتات ، إحسب تركيز هذه العينة بوحدة الصيغة ؟
- ٦ - أُذِيَت عينة من $KBrO_3$ وزنها ٢٠١٨ر٠ جم وحمض محلوها ، وأضيف له فائض من KI . فاذا لزم لمعايرتها ٣٦١٥ر٠ مل من محلول ثيوكبريتات ، إحسب تركيزها بوحدة الصيغة .
- ٧ - * اُسْتُخْدِمَت عينة من تترات صوديوم ثنائي مائي (٢٣٠ر١) وزنها ٢٠٠٥ر٠ جم ، لتقيس كاشف كارل فيشر . فاذا لزم ١٤١٢ر٠ مل من المعاير ، فاحسب عيار Titer المعاير معبراً عنه بملجرامات الماء لكل مل من مُعَايِر كارل فيشر .
- ٨ - أُذِيَت عينة حديد وزنها ٣١٥٥ر٠ جم ، وبعد اختزالها بالطريقة المناسبة عوِيرَت مع محلول $K_2Cr_2O_7$ الذي تحوي كل ١٠٠٠ مل منه ٤٢٥٠ر٠ جم من $K_2Cr_2O_7$ النقية ، وَلِزِمَ لهذه المعايرة ٤٢١٥ر٠ مل من محلول $K_2Cr_2O_7$ احسب $Fe\%$ في العينة .
- ٩ - * أُذِيَت عينة كالسيوم وزنها ٢٠١٠ر٠ جم ورُسِّب الكالسيوم على شكل CaC_2O_4 ، وبعد المعالجة المناسبة ، عوِيرَ محلول $C_2O_4^{2-}$ مع ١٨٥٥ر٠ مل من ٠ر٠١٠٠٠ ص $KMnO_4$. احسب $CaO\%$ في العينة .
- ١٠ - عُولِجَت عينة غير نقية من L - سيستين $HSCH_2CHNH_2CO_2H$ (١٢١ر٢) وزنها ١٥٨٠ر٠ جم مع ٢٥٠٠ر٠ مل من محلول اليود . وَلِزِمَ ١٢ر١٠ مل من محلول ٠ر٠١٠٥٠ ص ثيوكبريتات لمعايرة الزائد من اليود . ثم عُولِجَ محلول ضابط blank بالطريقة نفسها ، وَلِزِمَ لمعايرته ٢٧١٢ر٠ مل من الثيوكبريتات . إحسب النسبة المئوية لنقاوة L - سيستين .
- ١١ - * ما النسبة المئوية لنقاوة Fe_2O_3 غير النقي ، إذا لَزِمَ ٣٣٤٦ر٠ مل من محلول ٠ر٠١٠١٠ ص Ce^{4+} لمعايرة عينة منه وزنها ١٠١ر٠ جم .
- ١٢ - حُفِّقَت ٢٠ر٠ مل من محلول H_2O_2 إلى ٢٥٠ مل ، ثم أُخِذَ منها ٢٥٠ر٠ مل ، وبعد ضبط حموضتها عوِيرَت مع محلول ٥١١٠ر٠ ص $KMnO_4$ وَلِزِمَ ٣٣١٢ر٠ مل لهذه المعايرة . احسب جرامات H_2O_2 الموجودة في كل ١٠٠ مل من المحلول الأصلي .
- ١٣ - رُسِّب الكالسيوم الموجود في ١٠ر٠٠ مل من عينة مصل Serum على شكل CaC_2O_4 ، ثم أُذِيَت الراسب وعُوِيرَ مع ٩٦٨ر٠ مل من ٠ر٠٠١٠١٠ ص $KMnO_4$. إحسب ملجرامات Ca / ١ مل من المصل .

- ١٤ - * أذيت عينة من البيروكسيد غير النقي وزنها ٠٤١١٢ جم ، وعولجت مع كمية فائضة من KI . احسب % O₂ في هذه العينة ، إذا لزمَ ١٣ر٤٥ مل من ٠٠٨٤٥ ص ثيوكبريتات لمعايرة اليود المنطلق .
- ١٥ - * احسب حجم غاز H₂ على الظروف المعيارية (STP) اللازم لدرجة ٠٤١٢١ رجم من 1-butene (٥٦١٠)
- ١٦ - أذيت عينة من خام النحاس وزنها ٢٠٥٠ رجم ، وبعد معالجتها بالطريقة المناسبة ، أضيفت لها كمية فائضة من KI . فاذا عُوِيَِرَ I₂ المنطلق وَلَزِمَ ١٥ر٢٦ مل من ٠٠٤٠٠ ص Na₂S₂O₃ للوصول إلى نقطة النهاية باستخدام النشا كدليل . احسب % Cu في هذه العينة .
- ١٧ - * أذيت عينة من K₂Cr₂O₇ النقية (وزنها ٠١٨٨٠ جم) ، وَحُصِّ محلولها ثم عولج بفائض من KI . فاذا لَزِمَ ٤١ر١٥ مل من محلول الثيوكبريتات لمعايرة I₂ المنطلق ، فاحسب صيغة محلول الثيوكبريتات .
- ١٨ - يمكن تعيين As في مبيدات الزرنيخ arsenic insecticides الحشرية ، بمعالجة العينة مع HCl يغلي وذلك بوجود عامل مختزل ، فينتج AsCl₃ الذي يُجمع ويُعاير مع محلول اليود . فاذا لَزِمَ ٢٥ر٤٢ مل من ٠١١٢١ ص I₂ لمعايرة عينة مُبِيد وزنها ٠٤١١٥ جم . احسب % As في العينة .
- ١٩ - أذيت عينة من مسحوق التبييض bleaching powder وزنها ٠٥١٢٥ جم ، ثم ضُبِطَ ظروف المحلول وأضيفت له فائض من KI . وَعُوِيَِرَ I₂ المنطلق مع ٣١ر٤٤ مل من ٠٢٢١٠ ص ثيوكبريتات . احسب % Cl₂ الموجود في هذه العينة .

* اجابات المسائل المميزة بهذه العلامة موجودة في نهاية الكتاب

الفصل الثالث عشر الأقطاب الانتقائية للأيونات Ion-Selective Electrodes

مقدمة Introduction

إن دورَ قطب الكشف في طرق التأكسد والاختزال ، يتمثل في تحسُّس وجود أو تركيز الصورة المؤكسدة أو المختزلة لزوج تأكسد واختزال معين . ويكون قطب الكشف عادة من الفلزات النبيلة الحاملة مثل Pt ، ويُقاس جهد الخلية التي تحوي هذا القطب باستخدام قطب مقارنة . وفي هذا النوع من الخلايا ، لا يشارك البلاتين فعلياً في التفاعل نصف الحلوي الكهروكيميائي ، ويتمثل دوره الأساسي في تجميع الإلكترونات ، التي تكون جزءاً من هذا التفاعل . وعلى نحو آخر ، فهناك بعض المواد التي إذا استخدمت كأقطاب كاشفة ، فإن دورها لا يكون تجميع الإلكترونات فحسب ، بل وقضيب النحاس لتركيز Cu (II) ، والرئبق لتركيز Hg(II) . ويعمل كل من هذه الفلزات (وفلزات أخرى متعددة) كأقطاب إنتقائية تجاه أيوناتها .

هذا ، ومن السهل استخدام هذه الأقطاب الانتقائية ، إذ يُغمس زوج من الأقطاب (القطب الانتقائي للأيون وقطب المقارنة) في محلول المادة المحللة ، ثم يُحسب تركيز العينة من جهد الخلية المقاس . ومن الصعوبات التي تواجه استخدام كثير من الفلزات كأقطاب انتقائية نذكر ما يلي :

البطء في استجابة هذه الأقطاب ، وكونها لا تتبع في عملها معادلة نرنست ، وكون مقدار التغير في الكثرونات تفاعلاتها غير محدد جيداً ، كذلك فإن جهد القطب الفلزي يتغير مع التغيرات التي تحدث على سطحه . ولهذا ، فمع توافر كثير من الأقطاب الفلزية الانتقائية للأيونات (Hg, Cu, Zn) إلا أن غالبيتها تعاني من مجموعة من الصعوبات المذكورة .

ويضاف إلى ذلك أن كثيراً من الأيونات ذات أهمية في التحاليل الكيميائية ، ولكنها لا تشارك في نصف الخلية الذي يتضمن القطب الفلزي . وأيون الهيدرونيوم مثلاً ، هو نموذج لهذه الأيونات ، فالقياس الصحيح لأيون الهيدرونيوم يعد ذا أهمية كبرى في المجالات العلمية المختلفة . وعليه ، فالمطلوب أن تتوافر الامكانات لجعل طريقة قياس هذا الأيون في محاليله صحيحة ، ويمكن تطبيقها في العمليات الروتينية ، تحت أي ظروف ، وعند أي قيمة من التركيز . وهناك أيضاً أيونات أخرى كثيرة ، لا تكون طرفاً في زوج تأكسد واختزال الفلز ، أو ليس من السهولة التعامل مع فلزاتها ، مثل : $K^+, Na^+, NH_4^+, SO_4^{2-}, F^-$. ولقد أمكن تحري خصائص كثير من الأقطاب الانتقائية للأيونات ، ووجد بأن هذه الأقطاب مفيدة جداً للاستعمال . ولا يركز مبدأ عمل كثير من هذه الأقطاب على أنصاف خلايا التأكسد والاختزال ، مثل نصف الخلية Zn^{2+}/Zn ، ولكنها تعتمد في عملها على وجود أغشية membranes بها ، أي على ما يدعي بجهود التبادل exchange

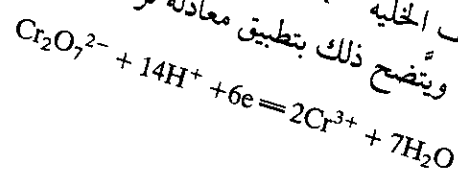
potentials . وسَيُكْرَس هذا الفصل لدراسة الأقطاب الانتقائية للأيونات ، وتطبيقاتها ، مع التركيز على قياس قيمة pH في المحاليل .

لقد كُرِّست معظم الجهود تقريباً لتطوير أقطاب كاشفة لأيون الهيدرونيوم ، وذلك لما لتعيين قيمة pH ، أو حامضية المحلول ، من أهمية في مراقبة صارمة لقيمة pH . وتُضَبَّط أيضاً قيمة pH الدم ، بواسطة كيمياء جسم الإنسان ، إلى الخيوط المنتجة حديثاً على مراقبة صارمة لقيمة pH . وتُضَبَّط أيضاً قيمة pH الحوية ، فمثلاً ، يعتمد إنتاج النايلون وأنواع أخرى من البشرة . وتؤثر قيمة pH في معدة الإنسان مباشرة على عملية الهضم ، وفي حين أن قيمة pH المناسبة للجِلْد أساسية جداً لسلامة تواجد المواد الغذائية اللازمة لنمو النبات ، أو البحيرة ، وطريقة الإفادة من المواد الغذائية ، لكل من النباتات والحيوانات التي تعيش في هذه المياه ؛ وعليه فإن على المصانع أن تُراقب قيمة pH للمياه العادمة ، وذلك للحفاظ على التوازن البيئي . وتوجد المواد الغذائية اللازمة لنمو النبات ، ونشاط البكتيريا فيها . وتعتمد كفاءة إنتاج pH للتربة ، لها أهميتها في تنظيم قيمة pH ، ومراقبة قيمة pH لمياه النهر ، أو البحيرة ، وطريقة الإفادة من المواد الغذائية ، وذلك للحفاظ على التوازن البيئي . الماء من تأثير مباشر على الوظائف الفسيولوجية ، أو البكتيريا فيها . وتعتمد كفاءة إنتاج pH للتربة ، لها أهميتها في تنظيم قيمة pH ، ومراقبة قيمة pH لمياه النهر ، أو البحيرة ، وطريقة الإفادة من المواد الغذائية ، وذلك للحفاظ على التوازن البيئي . وتوجد المواد الغذائية اللازمة لنمو النبات ، ونشاط البكتيريا فيها . وتعتمد كفاءة إنتاج pH للتربة ، لها أهميتها في تنظيم قيمة pH ، ومراقبة قيمة pH لمياه النهر ، أو البحيرة ، وطريقة الإفادة من المواد الغذائية ، وذلك للحفاظ على التوازن البيئي .

وتعيش في هذه المياه ؛ وعليه فإن على المصانع أن تُراقب قيمة pH للمياه العادمة ، وذلك للحفاظ على التوازن البيئي . وتوجد المواد الغذائية اللازمة لنمو النبات ، ونشاط البكتيريا فيها . وتعتمد كفاءة إنتاج pH للتربة ، لها أهميتها في تنظيم قيمة pH ، ومراقبة قيمة pH لمياه النهر ، أو البحيرة ، وطريقة الإفادة من المواد الغذائية ، وذلك للحفاظ على التوازن البيئي .

وفي الواقع فإن معظم قياسات pH تتم في الوقت الحاضر باستخدام قطب الزجاج glass electrode . وتتوافر هذا القطب بأشكال وتصميمات متنوعة . ويرجع الفضل في تطويره إلى أهمية الاستخدامات الواسعة لقيَم pH المقاسة به ، كضابط في كل من المبحث والصناعة ، وسيتم وصف هذه الأنواع باختصار . وتتوافر أيضاً أقطاب أخرى لقياس pH ، ولكن استخدامها محدودة ، وستتم وصف هذه الأنواع باختصار . وتتوافر أيضاً أقطاب أخرى لقياس pH ، ولكن استخدامها محدودة ، وستتم وصف هذه الأنواع باختصار . وتتوافر أيضاً أقطاب أخرى لقياس pH ، ولكن استخدامها محدودة ، وستتم وصف هذه الأنوع باختصار .

فمن الناحية النظرية ، يجب أن يكون بمقدور نصف الخلية التي تتضمن أيون الهيدرونيوم أن تعمل كقطب كشف لهذا الأيون . فمثلاً ، يتوقف جهد نصف الخلية $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ على تركيز أيون الهيدروجين فقط ، شريطة أن تظل تراكيز كل من Cr^{3+} و $Cr_2O_7^{2-}$ ثابتة . ويتضح ذلك بتطبيق معادلة نرنست على نصف التفاعل التالي :



$$E_{Cr_2O_7^{2-}, Cr^{3+}} = \frac{0.0592}{6} \log \frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}$$

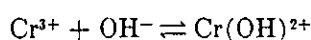
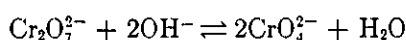
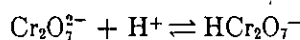
وتكتب معادلة نرنست لنصف التفاعل هذا كما يلي :

وإذا ظلت تراكيز كل من Cr^{3+} و $Cr_2O_7^{2-}$ ثابتة ، فيمكن كتابة المعادلة على النحو التالي :

$E = \text{ثابت} - \frac{0.0592}{3} pH$

وهكذا فإذا تغيّرت pH المحلول ، فإن جهد نصف الخلية سيتغيّر . وبالرجوع إلى جدول الإختزال القياسية ، يتبيّن أن هذه الخاصيّة متوافرة في كثير من التفاعلات .

ومن الجدير بالذكر ، أن استخدام مثل هذه التفاعلات لقياس pH المحاليل غير ممكن عملياً . والسبب الأول لهذا القصور ، هو عدم سهولة المحافظة على ثبات تركيز المكونات الأخرى (غير أيون الهيدرونيوم) في نصف الخلية . فتركيز الاتزان (equilibrium concentrations) لكل من Cr^{3+} , $Cr_2O_7^{2-}$ في المثال المذكور ، ستتأثر بدرجات متفاوتة ، عند تغيّر قيم حموضة المحلول ، وذلك لتجمّع association وتميؤ هذه الأيونات ، ويحدث التميؤ على النحو التالي :



وهكذا فإن جهد نصف الخلية سيتأثر بتغيّر تراكيز الاتزان لأيونات الكروم .

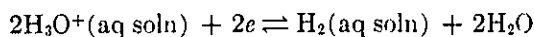
والصعوبة الثانية التي تعترض استخدام مثل التفاعلات المذكورة كأقطاب ، تتمثل في طريقة بناء القطب نفسه . فالمطلوب أن يكون القطب متيناً ، سريع الاستجابة ، سهل التراكيب ، قليل التكاليف ، حساساً لأيون معين ، صحيح القياس ، متعدد الاستخدامات . وعموماً ، فليس من السهولة الجمع بين غالبية هذه المتطلّبات في أقطاب تكون أنصاف خلاياها مشابهة لزوج التأكسد والاختزال : دايكرومات - كروم ، (III) . ومع ذلك ، فقد كان بالإمكان استخدام عدد قليل من أنصاف الخلايا المذكورة لقياس قيم pH ، وعلى وجه الخصوص ، في الحالات التي لا يوجد طريقة أخرى لقياس pH لها ، أو أن طريقة سهلة للقياس لم تُطوّر بعد . وبناء على ما سبق ، فإن عملية تعيين قيمة pH لمحلول ما ، هي نوع من عمليات القياس الجهدية ، لا بل يمكن اعتبارها أهم تطبيق عملي لطرق قياس الجهد .

قطب الهيدروجين Hydrogen Electrode

إنّ أفضل وصف لقطب الهيدروجين هو أنه قطب تأكسد واختزال ، يحدث عليه اتزان بين كل من الإلكترونات المحيطة بأحد الفلزات النبيلة ، وأيونات الهيدروجين في المحلول المغموس فيه الفلز ، وجزئيات الهيدروجين الذائبة في هذا المحلول . وفي التطبيقات العملية ، تُثبت فعالية غاز الهيدروجين المذاب ، بالمحافظة على توازنه في المحلول ، وذلك بالتحكّم في الضغط الجزئي للغاز ، بحيث تظل كميته معلومة وثابتة . ولقد سبق وأن بُيّن نموذج تخطيطي لهذا القطب في الشكل ٣-١٠ .

وبجانب استجابة قطب الهيدروجين لفعالية أيونات الهيدروجين في المحلول ، فقد اصطلح عالمياً أن يكون هو القطب القياسي الأولي الذي تُقارن بهجده ، جهود الأقطاب الأخرى . ويتميّز هذا القطب بإمكان إعادة القياس بواسطته بدرجة عالية ، وهو نسبياً سهل التحضير والاستعمال . وتُمثّل نصف خلية هذا القطب والجهد المقابل لها كما يلي :

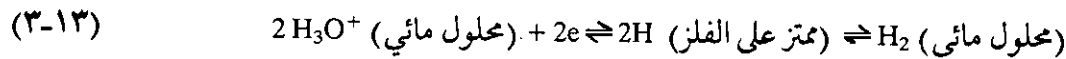
(١-١٣)



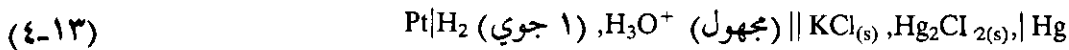
$$(٢-١٣) \quad \frac{p_{H_2}}{a_{H_3O^+}} \text{ لو } \frac{٠.٠٥٩٢}{٢} - E_{H^+, H_2}^{\circ} = E$$

حيث $E_{H^+, H_2}^{\circ} = ٠.٠٠٠$ فولت و P_{H_2} تعبر عن تركيز الهيدروجين بضغطه الجزئي .

وتجدر الإشارة إلى أن اتزان التبادل الميّن في التفاعل (١-١٣) لم يثبت وجوده في المحلول . وهكذا فعندما يُغمَس فلز في المحلول فانه سوف لا يتخذ جهداً محدداً بالاتزان ما لم تكن عند الفلز القدرة على القيام بدور حفّاز لحدوث هذا الاتزان . وحتى يحدث هذا ، يجب أن يمتز adsorbed الفلز ذرات الهيدروجين ، ويكتب عندئذٍ الإتزان الذي يحدث في نصف الخلية بطريقة أفضل ، على النحو التالي :



وإذا استُخدم قطب الهيدروجين كقطب كشف ، بجانب قطب مقارنة ، مثل قطب الكالوميل المشبع ، فيمكن تمثيل الخلية المتكوّنة من هذين القطبين وجهدها على النحو التالي :



$$(٥-١٣) \quad \text{خلية } \left(\frac{p_{H_2}}{a_{H_3O^+}} \text{ لو } \frac{٠.٠٥٩٢}{٢} - E_{H^+, H_2}^{\circ} \right) - E_j + E_{SCE} = E$$

وحيث أن $E_{H_3O^+, H_2} =$ صفراً ، $E_j + E_{SCE, 1} = P_{H_2}$ (جهد النقاء السائل) = ١ ، فيمكن تبسيط القيمة خلية E كما يلي :

$$\text{خلية } \frac{٠.٠٥٩٢}{٢} - K = E \text{ لو } a_{H_3O^+}$$

$$\text{خلية } (pH) \cdot ٠.٠٥٩٢ + K = E$$

$$(٦-١٣) \quad \frac{K - E \text{ خلية}}{٠.٠٥٩٢} = pH$$

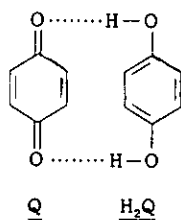
ولقياس قيمة pH لمحلول ما ، فإن جهد الخلية التي تحوي القطبين المذكورين يجب أن يُعَيَّر ، باستعمال محاليل منظّمة ، ذات قيم pH معلومة . وستُشرح هذه الطريقة في البند الخاص بأقطاب الزجاج .

ويتميّز قطب الهيدروجين بالمزايا التالية : إمكان استخدامه لقياس قيم pH على المدى الكامل لهذه القيم ، خلوه من الأخطاء الملحية Salt errors ، صحة قياسه العالية ، صغر مقاومته الداخلية ، صغر أخطاء التسرب الكهربائي elec-tric leakage له الى درجة بعيدة ، بحيث لا تكاد تذكر . ويتمثل الدور الأساسي لهذا القطب في أنه يُستخدم للتحقق من صحة وثبات pH للمحاليل المنظّمة المستخدمة للمقارنة ، ولتعيين قيمة أخطاء Na^+ في أقطاب الزجاج ، وللتحقق من صحة قياس الاقطاب الاخرى المستخدمة لقياس قيم pH وكذلك فهو يُستخدم كقطب قياسي أولي لقياس قيم pH . والمأخذ الرئيسي عليه ، هو صعوبة استخدامه في معظم التطبيقات العملية مقارنة بأقطاب قياس pH الأخرى (قطب الزجاج مثلاً) .

أنصاف خلايا أخرى Other Half-Cells

هناك نصفاً خلية آخران يمكن استخدامها للكشف عن أيون الهيدرونيوم وهما قطب كوينهيدرون (Quinhydrone) electrode وقطب الانتمون (antimony electrode).

وكوينهيدرون ، مركب جزيئي يتكون من جزيئة باراكوينون (Q) p-quinone واحدة ، وجزيئة بارا-هيدروكوينون (H₂Q) p-hydroquinone واحدة ، متصلتان معاً برابطة هيدروجينية على النحو التالي



ويُكتب التفاعل نصف الخلوي لنصف الخلية هذه كما يلي :



وعند الجمع بين هذا القطب ، مع SCE ، في خلية واحدة ، تنتج الخلية التالية :



ويُعطي جهد الخلية بالمعادلة التالية :

$$E_{\text{خلية}} = E_{SCE} - E_{j-} - \left(E_{O^{\circ}, H_2O} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{a_{H_2Q}}{a_Q a_{H_3O^+}} \right) \quad (٩-١٣)$$

والمزايا الرئيسية لقطب كوينهيدرون هي : صِغَر مقاومته الداخلية ، سرعة استجابته ، صحة قياسه العالية ، بساطته ، خُلُوه من الاخطاء الناجمة عن وجود غازات غير مُخْتَزَلَة non-reducing ، وخُلُوه من الأخطاء الملحية . ومن المحدّدات الرئيسية ، لاستخدامه ، أنه يُلَوِّث المحلول الذي يُستَخدم للقياس به ، ولا يمكن استخدامه للقياس في محلول مستمر الجريان flowing solution ويجب أن يخلو المحلول الذي يُستَخدم فيه من العوامل المؤكسدة والمختزلة القوية ، وكذلك فإن مدى pH الذي يقيسه بنجاح ينحصر ما بين ١ إلى ٩ . ففي المحلول القلوي يتعادل الهامض الضعيف H₂Q ، ويصبح بذلك عرضة للأكسدة بالهواء والأكسجين المذاب .

ويستخدم قطب كوينهيدرون بشكل رئيسي في المذيبات غير المائية ، حيث يتميّز بإمكان إستعادة قياساته عند استخدامه في هذه المذيبات . هذا ، وتُستخدم أيضاً مشتقات رباعي كلوروكوينون (قطب الكلورونيل Chloranil electrode) كأقطاب ، ومن الممكن أن تفضّل هذه الأقطاب قطب كوينهيدرون ، إن لم تكن مماثلة له .

أما قطب الانتمون ، فيتكون من قضيب من الأنتمون النقي ، غُطّي سطحه بطبقة رقيقة جداً من أكسيده . ويُمثّل نصف خلية كما يلي :



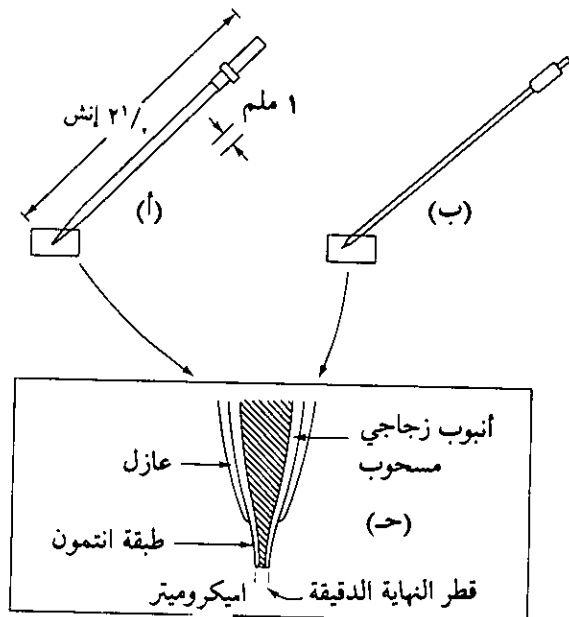
وعند استخدام هذا القطب بجانب قطب مقارنة مثل SCE ، تمثل الخلية المتكوّنة وجهه هذه الخلية على النحو التالي :



$$(11-13) \quad \left(\frac{1}{a_{\text{H}_3\text{O}^+}} - \frac{0.0592}{6} - L_{\text{Sb}_2\text{O}_3, \text{Sb}}^\circ \right) - E_j + E_{\text{SCE}} = E_{\text{خلية}}$$

ومن مميزات هذا القطب : متانته ، فلا يُكسر بسهولة ، صِغَر مقاومته الداخلية ، إمكان استخدامه في القياسات المستمرة وفي المحاليل العَكِرَة واللزجة . ومن محدّدات استخدامه : الخطأ في قياساته كبير (حوالي ± 0.2 وحدة pH) ، ويُعاني من الخطأ الملحي ، ويلزم إعادة تعييره عند كل تطبيق يُستخدم فيه ، وتداخل العوامل المؤكسدة والمختزلة في قياساته ، وتسمّمه بوجود الفلزات النزرة مثل النحاس والفضة ، بالإضافة إلى فلزات أخرى تقع تحت الانتمون في السلسلة الدافعة الكهربائية electromotive series ، وتداخل بعض عوامل التعقّد complexing agents في قياساته إن وُجِدَت في المحاليل التي سيجري فيها القياس . ويصلح هذا القطب لقياس الرقم الهيدروجيني في مدى محدود من قيم pH يتراوح من ١ حتى ١٠ ، وذلك لخصائصه الأمفوتيرية .

ومن أحدث التحسينات التي أُدخلت على هذا القطب ، تحويله على شكل قطب ميكروني (قطب دقيق جداً) microelectrode . ويظهر في الشكل ١-١٣ تخطيطاً يبيّن تركيب النهاية الدقيقة لهذا القطب ، حيث غطيت بطبقة من الأنتمون النقي التي رُسبت في الفراغ . ولقد اقترح هذا القطب المصغّر للحصول على خصائص محسّنة بالمقارنة مع قطب الأنتمون الشائع . وبشرط معرفة المحدّدات المذكورة في استعمال قطب الأنتمون فإن هذا القطب بشكله الميكروني يجب أن يكون مفيداً إلى حد كبير في إعطاء المعلومات الخاصة بقيَم pH لأغراض الدراسات الميكروبيولوجية والفسولوجية . فيمكن استخدامه مثلاً لقياس pH الدم في الكائنات الحية .



الشكل ١-١٣ : قطب أنتمون ميكروني حساس للرقم الهيدروجيني (أ) دعامة زجاجية شعيرية glass capillary substrate

(ب) دعامة على شكل قضيب زجاج أو فلز (ج) نهاية القطب الدقيقة .

بصورة مُكبّرة . المرجع [(Transidyne General Corporation, Ann Arbor, Michigan:)]

هذا ، ويمكن استنتاج أن جهد الخلية التي تحوي قطب كوينبيدرون أو قطب الانتمون يُعطى أيضاً بالمعادلة (١٣-٦) . ولهذا فعند استخدام هذين القطبين في التطبيقات العملية ، يجب معايرتهما في محاليل منظّمة قياسية .

معايرات الرقم الهيدروجيني pH Titrations

نظراً لتغير قيم pH لمحلول ما أثناء معايرة الحامض - القاعدة ، فإن طريقة قياس الجهد هي طريقة مريحة لمتابعة هذا التغير أثناء هذه المعايرة . ويتم ذلك باستخدام زوج من الأقطاب ، أحدهما قطب الزجاج والآخر قطب مقارنة . ثم يُقاس التغير في جهد الخلية أثناء المعايرة ، وذلك باستخدام مقياس الرقم الهيدروجيني pH meter . (أنظر تحت البند : «القياسات باستخدام مقياس الرقم الهيدروجيني» في هذا الفصل) . ويُقرأ جهد الخلية على شكل وحدات pH من قياس الرقم الهيدروجيني ، ثم تُرسم قيم pH هذه بيانياً مع مللترات المعاير ، وينتج من ذلك منحنى معايرة الحامض - القاعدة . وتُعين نقطة النهاية في منحنى المعايرة المرسوم باختيار النقطة التي يكون عندها الانعطاف inflection في المنحنى أكبر ما يمكن ، أو يرسم المشتقة الأولى أو الثانية لهذا المنحنى (أنظر الفصل الثلاثون الخاص بالأساليب التقنية للتجارب) .

ووجد تطابق تام بين منحنيات معايرة الحامض - القاعدة المحسوبة نظرياً وتلك الناتجة عن التجربة العملية ، وذلك على مدى المنطقة الحامضية في المنحنى وحتى pH حوالي ١٠ ، وعند قيم pH أعلى من ذلك يبدأ خطأ الصوديوم sodium error بالظهور في استجابة قطب الزجاج . وتعتمد ماهية هذا الخطأ على نوع الغشاء الزجاجي المستخدم في هذا القطب .

ونظراً لسهولة قياس pH للمحاليل ، وصحة هذه القياسات ودقتها ، وسرعتها ، وتعدد جوانب تطبيقاتها ، فليس من الغريب أن تكون عملية القياس هذه ، إحدى العمليات الروتينية في المختبرات . هذا ، وقياس pH لمحاليل الحوامض والقواعد ، يمكن حساب قيم K_a و K_b ، والنسبة بين تركيزي الحامض والملح في المحلول المنظم buffer ratio ، والتأثير الناتج عن التميؤ في المحاليل ، ويمكن كذلك الحصول على معلومات إضافية مفيدة حول أي نظام تقاس قيمة pH له .

وتعد قياسات pH هامة جداً في المجالات المتعلقة بالصحة العامة . فمثلاً ، تتراوح قيم pH للدم الشرياني arterial blood ، في مدى ثابت بين ٧.٣٨ و ٧.٤٢ . ومن الناحية الفسيولوجية ، فإن تغيراً مقداره حوالي ٠.٠٥ وحدة pH له دلالة مهمة ، وبذلك فإن صحة القياسات ودقتها يجب أن تكون ممتازة . هذا ، ويُشكّل H_2CO_3 و HCO_3^- ، المكونين الرئيسيين المسؤولين عن قيم pH المذكورة . ويمكن بقياس قيمة pH لعينة دم ، حساب نسبة HCO_3^- إلى $(CO_2 - H_2O) H_2CO_3$.

كذلك فإن قياسات pH تساعد على تشخيص كل من القلاء alkalosis وحموضة الدم acidosis اللذين ينجمان بسبب مرض أيضي (metabolic) أو تنفسي (respiratory) (أنظر الفصل الثامن ، تحت الأنظمة الفسيولوجية) .

الأقطاب اللانصف خلوية الانتقائية للأيونات Non-Half-Cell Ion-Selective Electrodes

يبدو بشكل عام ، أن عملية التبادل الأيوني ion-exchange ، هي الميكانيكية التي تقرر جهود الأقطاب اللانصف خلوية . ويمكن تقسيم هذه الأقطاب إلى ثلاثة أنواع : أقطاب أغشية الزجاج glass membrane electrodes ؛ وأقطاب الأغشية الصلبة solid state electrodes (أقطاب الحالة الصلبة) ، وأقطاب أغشية المواد الراسبة precipitate electrodes

(أقطاب المواد الراسبة) ؛ وأقطاب أغشية السائل في سائل liquid-liquid membrane electrodes (أقطاب الأغشية السائلة) . ويستخدم قطب غشاء الزجاج أساساً للكشف عن أيون الهيدرونيوم ، وعدد من الأيونات الموجبة أحادية التكافؤ ، بينما تُستخدم الأقطاب الأخرى لأيونات غير أيون الهيدرونيوم . ومن التحسينات التي أُدخلت حديثاً على هذا النوع من الأقطاب ، هو توسيع مدى استخدامها ، بحيث شملت نوعين جديدين هما : الاقطاب الحساسة للغازات gas-sensing electrodes ، وأقطاب الأنزيمات enzyme electrodes . وفي الوقت نفسه ، فإن هذين النوعين من الاقطاب ما زالا ينتميان لأحد الأنواع الثلاثة السابق ذكرها . ويختلف القطب الحساس للغازات عن الأنواع الرئيسية ، باحتوائه على غشاء آخر ، يتميز بقابليته لإنفاد غاز معين خلاله ، أما القطب الحساس للإنزيم فيمتاز باحتوائه على طبقة رقيقة من الإنزيم ، مثبتة immobilized على الغشاء الحساس للأيونات .

ويقاس كل قطب من الأقطاب الانتقائية للأيونات فعالية أيون واحد ، وذلك طبقاً لمعادلة نرنست على النحو التالي :

$$E = E_c - \frac{0.0592}{n} \log \frac{1}{\text{أيون}^a}$$

حيث تشير E إلى الجهد الكلي للنظام (يتضمن النظام كل من القطب الانتقائي ، وقطب المقارنة والمحللول المغموسين به) بينما E_c هي جزء من الجهد الكلي ينتج عن كل من قطب المقارنة والمحاليل الداخلة في النظام بينما تشير n إلى العدد الدال على شحنة الأيون الذي يقيسه القطب الإنتقائي بصرف النظر عن إشارة هذا الأيون . ومن الجدير بالذكر ، أنه إذا تغير تركيز الأيون المراد قياسه بمقدار عشر مرات (على درجة حرارة ٢٥°م) ، فإن جهد القطب سيتغير بمقدار ٥٩.١٦ ملي فولت في حالة الأيونات احادية التكافؤ وبمقدار ٢٩.٥٨ ملي فولت في حالة الايونات ثنائية التكافؤ ، وهكذا . ومن المعروف أن فعالية الأيونات في المحاليل المخففة تقترب من تراكيزها ، ولذلك ففي كثير من الحالات تتناسب الفعالية مع التراكيز ، ويمكن بذلك تعيير القطب على قيم التراكيز .

هذا ويتوافر تجارياً كثير من الأقطاب الانتقائية للأيونات المختلفة . وتتميز هذه الاقطاب بمتانتها ، وسهولة استخدامها ، وتوافرها بأشكال وحجوم مختلفة ، وسرعة استجابتها في القياس ، وأسعار معتدلة . وتجدر الإشارة الى أنه من المعتاد أن تُستعمل هذه الأقطاب جنباً إلى جنب مع قطب الكالوميل المشبع الذي يُستخدم كقطب مقارنة . وتُقاس الجهود المتولدة في هذه الأنظمة بالأجهزة نفسها المستخدمة في قياسات pH الجهدية . وتستخدم الأقطاب الإنتقائية لمتابعة المعايير أو لتعيين تراكيز الأيونات المختلفة في عينات ساكنة static أو مستمرة الجريان flowing

Glass Membrane Electrode

قطب غشاء الزجاج

لقد ظهر قطب غشاء الزجاج مع بداية هذا القرن . واعتُقد في البداية خطأً بأن الجهد المتولد على غشاء الزجاج مرده إلى أن هذا الغشاء يُظهر قابلية لانفاذ permeability أيون الهيدرونيوم من خلاله أكثر من غيره من الأيونات . وعليه ، فإن التحسينات التي أُدخلت في البداية على تركيبه كانت على أساس فرضي . وحال دحض هذه النظرية ، أصبحت عملية تطوير قطب الزجاج ، وغيره من الأقطاب الانتقائية ، تتقدم بشكل سريع جداً .

ولقد لوحظ أن فرقاً في الجهد يتولد بين محلولين ، عند فصل بعضهما عن بعض ، بواسطة غشاء زجاجي رقيق ، وأن فرق الجهد هذا يعتمد على نوع الكاتيونات في كلا المحلولين . ووجد بالتجارب العملية ، أن المواد التي يتكون منها غشاء الزجاج تُشكّل أساساً لنوع الكاتيونات التي يستجيب لها هذا القطب . فإذا كان المطلوب مثلاً ، أن يستجيب قطب للأيونات Na^+ بدلاً من H_3O^+ ، فيجب اختيار زجاج ذو تركيب معين يتلاءم والاستجابة للأيونات Na^+ .

والأدلة العملية كثيرة جداً الآن ، وتفيد بأن غشاء الزجاج يعمل كمبادل للكاتيونات Cation exchanger ، وفي الوقت نفسه ، فإن غشاء الزجاج هذا ، يُظهر درجة معينة من الانتقائية تجاه هذه الكاتيونات . وتتغير انتقائية واستجابة الغشاء الزجاجي تبعاً لنوع وتركيز كل من الأكاسيد الموجودة فيه ، وبعض التحويرات في مكونات شبكته lattice . ويوضح الجدول ١٣-١ كيفية تغيّر استجابة وانتقائية الغشاء بتغير تركيبه ومع ذلك فما زال من الصعب التنبؤ بانتقائية القطب على أساس تركيب غشاء الزجاج فقط ، إذ ما زالت هذه الناحية من تقنية أغشية الزجاج تُمثل لمبدأ التجربة والخطأ . ويتّصف غشاء الزجاج بخاصية أخرى ، تعد أساسية أيضاً ، وهي عرضته للاماهة hydration . وفي العادة ، تكون استجابة الزجاج غير المسترطب nonhygroscopic للعمل كقطاب حساسة للكاتيونات قليلة جداً أو معدومة .

الجدول ١٣-١ : تركيب وخصائص استجابة الزجاج* الذي يُنصح به للاستخدام في الأقطاب الحساسة للكاتيونات

الكاتيون الرئيسي المقاس	تركيب الزجاج	خصائص الانتقائية
Li^+	SiO_2 ٪٦٠ - Al_2O_3 ٪٢٥ - Li_2O ٪١٥	$K_{Li^+/Na^+} \approx ٣$ ، $K_{Li^+/K^+} < ١٠٠٠$
Na^+	SiO_2 ٪٧١ - Al_2O_3 ٪١٨ - Na_2O ٪١١	$K_{Na^+/K^+} \approx ٢٨٠٠$ عند ١١ pH
		$K_{Na^+/K^+} \approx ٣٠٠$ عند ٧ pH
	SiO_2 ٪٦٧ - Al_2O_3 ٪٢٢ - Li_2O ٪١٠ - ٤	$K_{Na^+/K^+} \approx ١٠$
K^+	SiO_2 ٪٦٨ - Al_2O_3 ٪٥ - Na_2O ٪٢٧	$K_{K^+/Na^+} \approx ٢٠$
Ag^+	SiO_2 ٪٥٢ - Al_2O_3 ٪١٩ - Na_2O ٪٢٨ - ٨	$K_{Ag^+/H^+} \approx ١٠$
	SiO_2 ٪٧١ - Al_2O_3 ٪١٨ - Na_2O ٪١١	$K_{Ag^+/Na^+} < ١٠٠٠$

* المرجع :

G.A.Rechnitz, Chem. Eng. News 43 (25), 146 (1967), with permission of the copyright owner, the American Chemical Society.

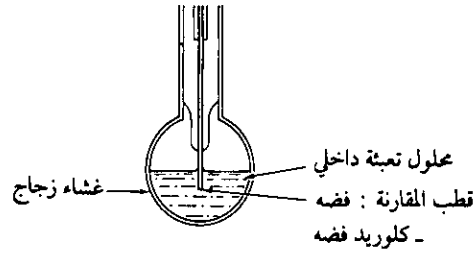
وعند تحضير قطب كشف لأيون الهيدرونيوم ، يُملأ مُنتَفَخ من الزجاج glass bulb رقيق الجدران بمحلول ، pH له معلومة (أنظر الشكل ١٣-٢) ويعيّن الجهد المتولّد عبر غشاء الزجاج بقياس فرق الجهد بين قطبي مقارنة موضوعان على جهتين متقابلتين من الغشاء ، ويمثّل ذلك كما يلي :

قطب مقارنة $|a_{H_3O^+}'|$ غشاء الزجاج $|a_{H_3O^+}|$ قطب مقارنة (١٣-١٤)

ووفقاً للملاحظات العملية فإن جهد هذه الخلية يُعطى بالمعادلة التالية :

$$\text{خلية } E = K - 0.0592 \text{ لو } \frac{a_{H_3O^+}'}{a_{H_3O^+}}$$

حيث K هي مقدار ثابت ، يتضمن الفرق بين جهدي التقاء السائل junction potentials ، المتولدين بين كل من قطبي المقارنة والمحلول المغموس فيه ، والجهد اللاتناسقي asymmetry potential لغشاء الزجاج ، ويُعبر الجهد اللاتناسقي عن الفرق في الجهد بين سطحي الطبقتين الداخلية والخارجية لغشاء الزجاج ، وتكون قيمته حوالي ٢-٣ ملي فولت على أكبر تقدير . وإذا وُجد أي فرق في الجهد المتولد على قطبي المقارنة فإنه سيُدمج أيضاً مع الثابت K.



الشكل ١٣-٢ نموذج تخطيطي لقطب الزجاج

فاذا افترض أن a_{H^+} تمثل فعالية المحلول القياسي الموضوع داخل المنتفخ الزجاجي ، وقيمتها ثابتة نظراً لثبات تركيز هذا المحلول ، كذلك a_{H^+}' تمثل فعالية المحلول المجهول ، وعليه فإن المعادلة (١٣-١٥) ستكتب كما يلي :

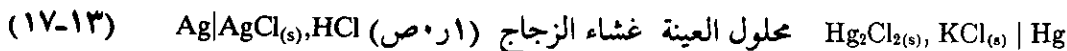
$$\text{خلية } E = K_1 - 0.0592 \text{ لو } a_{H^+}$$

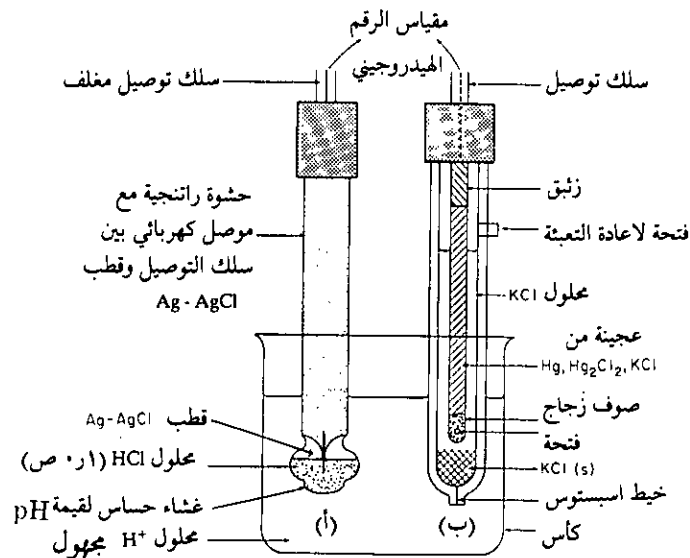
وتُحوّر هذه المعادلة بحيث تصبح مشابهة للمعادلة (١٣-٦) ، أي أن :

$$\text{خلية } E = K_1 + 0.0592 \text{ pH} \quad (١٣-١٦)$$

حيث تتضمن المقادير التي تكون K_1 عاملاً ثابتاً Constant factor يتعلّق بالفعالية a_{H^+} ويظهر من المعادلة (١٣-١٦) أن قطب الزجاج الخاص بقياس تركيز أيون الهيدرونيوم يستجيب للجهد وكأنه قطب هيدروجين (أنظر المعادلات من (١٣-١) حتى (١٣-٦)) .

ويُوضّح الشكل ١٣-٣ ، طريقة استخدام قطب الزجاج التجاري وقطب الكالوميل المشبع معاً في التطبيقات العملية ، ويظهران وهما مغموسان في محلول العينة . ويظهر غشاء الزجاج على شكل قرص صغير رقيق منحنى ، قطره حوالي ٥.٠ سم ، وسمكه حوالي ٥.٠ ميكرومتر ، ويُستخدَم في هذا القطب ، قطب المقارنة الداخلي Ag-AgCl المغموس في محلول ٠.١ ص HCl (حوالي ١ مل) ، أو محلول منظم (ثابت الفاعلية) ، وذلك في الجهة الداخلية للغشاء . أما المحلول الخارجي ، فهو محلول العينة المراد قياس pH له ، وتمثل الخلية الموضّحة في الشكل ١٣-٣ بالطريقة المختصرة على النحو التالي :





الشكل ١٣- ٣ : نموذج تخطيطي لخلية تتضمن أقطاب تجارية لقياس pH
(أ) قطب زجاج ؛ (ب) قطب كالوميل مشبع .

ويُعيّن جهد غشاء قطب الزجاج membrane potential ، بقياس فرق الجهد بين كل من قطب المقارنة الداخلي Ag-AgCl ، وقطب المقارنة الخارجي ، (SCE) ، بواسطة مقياس الرقم الهيدروجيني . وتجدر الإشارة إلى أنه لا يمكن استخدام مقياس الجهد المعتاد في مثل هذه القياسات ، وذلك لأن المقاومة الداخلية لقطب الزجاج تكون عالية .

وعند الرجوع إلى الخلية الكاملة المبينة بالصورة المختصرة (١٣-١٧) ، يتضح أن مَرَدّ القوة الدافعة الكهربائية EMF لهذه الخلية ، يرجع إلى ستة من مصادر هذه القوة ، وهي :

- ١ - جهد قطب المقارنة الداخلي Ag/AgCl .
- ٢ - الجهد المتولد على السطح الداخلي لغشاء الزجاج .
- ٣ - الجهد المتولد على السطح الخارجي لغشاء الزجاج .
- ٤ - جهد التقاء السائل على قطب المقارنة الخارجي .
- ٥ - جهد قطب المقارنة الخارجي $Hg|Hg_2Cl_2$.
- ٦ - الجهد اللاتناسقي .

فاذا غُيّر تركيز محلول العينة المراد قياس pH لها فان الجهود الموضّحة في البنود ٣ و ٤ و ٦ ستتغير وسيكون التغير الرئيسي ناجماً عن الجهد الموضّح في البند ٣ . ومن الجدير بالذكر أن المعادلة (١٣-١٦) تنطبق على هذه الخلية ، مع ملاحظة أن K_1 ستُمثّل هنا جميع مصادر الجهود الثابتة أو ذات القيم القريبة من الثبات . وحيث أن المعادلة (١٣-١٦) اشتُقّت سابقاً لتعطي جهود أقطاب كل من الهيدروجين والكوينهدرون والانتمون ، فان طريقة التعبير التي ستُشرح فيما يلي ستنتطبق على هذه الاقطاب بالإضافة إلى قطب الزجاج .

فاذا أمكن تعيين قيمة K_1 بطريقة مباشرة وسهلة ، فيتبع ذلك إمكان تطبيق المعادلة (١٣-١٦) ، ومن ثَمّ فان قياس pH لأي محلول ستكون عملية مباشرة أيضاً . وتجدر الإشارة إلى أن تعيين قيمة K_1 بطريقة مباشرة ليست بالأمر السهل ، حتى

وإن أمكن تعيينها فعلاً ، فلن تكون قيمة دقيقة . وهذه الأسباب ، فإن عملية قياس pH لأي محلول ، يجب أن تسبقها خطوة لتعير الاقطاب .

ولغرض التعير ، يُغمس القطبان في محلول منظم قياسي ، pH له معروفة بالضبط . وهكذا ، فإن جهد الخلية في هذا المحلول سيعطى بالمعادلة التالية :

$$(E_{\text{خلية}}) \text{ محلول قياسي } = K_1 + 0.0592 \cdot \text{pH}(\text{محلول قياسي})$$

وفي الخطوة الثانية ، يُستبدل المحلول المنظم بالمحلول المراد قياس pH له ، وعندها سيعطي جهد الخلية بالمعادلة التالية :

$$(E_{\text{خلية}}) \text{ محلول مجهول } = K_1 + 0.0592 \cdot \text{pH}(\text{محلول مجهول})$$

وبحذف K_1 من كلا المعادلتين تنتج قيمة pH للمحلول المجهول من المعادلة التالية :

$$\text{pH}(\text{محلول مجهول}) = \text{pH}(\text{محلول قياسي}) + \frac{(E_{\text{خلية}}) \text{ محلول مجهول} - (E_{\text{خلية}}) \text{ محلول قياسي}}{0.0592} \quad (18-13)$$

وعند تطبيق المعادلة (18-13) يجب أن تبقى قيمة K_1 ثابتة في الخطوتين ، وفي الوقت نفسه فإن pH المحلول المنظم القياسي يجب أن تكون معروفة بالضبط . وكما ذكر سابقاً ، في الجزء الخاص بالمحاليل المنظمة ، فإن مكتب المقاييس الوطني N.B.S الأمريكي لعب دوراً رئيسياً في تطوير طرق تحضير المحاليل المنظمة . أما التغير في قيمة K_1 ، فيمكن أن يُخفّض إلى حده الأدنى ، باختيار محلول منظم قياسي pH له مشابهة تقريباً لقيمة pH المحلول المجهول . وعليه ، فباستخدام الأجهزة العادية ، والمحاليل المنظمة ، يمكن قياس pH بأقل مجهود ، وذلك بخطأ مقداره حوالي ± 0.2 وحدة pH .

وتجدر الإشارة إلى أن المعادلات السابقة المشتقة لغشاء الزجاج الحساس لأيون الهيدرونيوم ، يمكن تطبيقها على أغشية الزجاج الأخرى الحساسة للأيونات الفلزية . وهكذا ، فإن الأيون H_3O^+ الذي يظهر في المعادلات (13-14) حتى (18-13) يُستبدل بالأيون الفلزي M^+ . وعموماً ، فإن أغشية الزجاج تكون ملائمة لتحرّي الأيونات أحادية التكافؤ الموجبة (أنظر الجدول 1-13) بالإضافة لأيون الهيدرونيوم . هذا ، ولم يُصمّم بعد غشاء زجاج حساس تجاه الأنيونات .

ولفهم مبدأ عمل غشاء الزجاج بوضوح أكثر ، يجب أن تُؤخَذ في الاعتبار جوانب أخرى ، غير المواد التي يتركب منها زجاج الغشاء . ويمكن تمثيل غشاء الزجاج بشكل مُفصّل كما يلي :

محلول خارجي | طبقة غروائية ممهدة | طبقة زجاج جافة | طبقة غروائية ممهدة | محلول داخلي
ويُحتمل وجود طبقات أخرى ، تتدرج خواصها من الحالة الجافة في الوسط ، إلى الحالة الممهدة على الجهتين .

وتكوّن طبقة الزجاج الجافة (سمكها حوالي ٥٠ ميكرومتر) الجزء الأكبر من جسم الغشاء . وعند غمر الغشاء في الماء فإنه يميل للانتفاخ ، حيث تحدث الإمهدة على سطحه الخارجي . وفي الوقت نفسه ، فإن الطبقة الممهدة ستذوب ببطء ، وتتبعها تميؤ جزء جديد من الزجاج الجاف ، ويستمر ذلك ، إلى أن تصل حالة من الثبات ، يكون عندها سمك

من الطبقتين الماهتين حوالي ٥٠-١٠٠٠ أنجستروم . وترتبط سرعة ذوبان الطبقة الماهة ارتباطاً وثيقاً مع مدة حياة القطب المتوقعة ، وتعتمد بشكل كبير على تركيب الزجاج .

هذا ويحدث تبادل كاتيوني بين سطح غشاء الزجاج الماه وبين المحلول ، وتتضمن عملية التبادل هذه أكثر من نوع واحد من الكاتيونات الموجودة في الطبقة الماهة . وتشابه في الغالب الخصائص الإنتقائية لغشاء الزجاج مع انتقائية المبادلات الأيونية الراتنجية ion exchange resins (أنظر الفصل السادس والعشرون) . وهكذا ، فإن الجهد الكلي لغشاء الزجاج يتكون من مجموع كل من جهد الانتشار diffusion potential (ينتج عن انتقال الأيونات في الطبقة الماهة) وجهد التبادل الأيوني ion exchange potential فتنتقل الشحنة عبر السطح الفاصل بين المحلول والطبقة الماهة بواسطة التبادل الأيوني ، بينما يُنقل التيار داخل الطبقة الماهة نفسها بواسطة الانتشار diffusion . هذا ويُنقل التيار داخل الهيكل الكلي لغشاء الزجاج بواسطة الكاتيونات ذات الشحنة الأقل ولا تنتشر هذه الكاتيونات (التي غالباً ما تكون أيونات الصوديوم) خلال الزجاج لمسافات طويلة ، ولربما أنها تتحرك مسافة لا تتعدى بعضاً من أقطار الذرة ، وتنتقل الشحنة بذلك من أيون صوديوم مثلاً إلى أيون صوديوم آخر .

وكما ذُكر ، فمن الممكن تحضير أقطاب زجاج للكشف عن كل من الأيونات : Ag^+, K^+, Na^+, Li^+ بالإضافة إلى أيون الهيدرونيوم . وحيث أن قطب الزجاج يُستخدم لقياس pH ، فهو كذلك يُستخدم في مجالات متعددة ، بشكل يثير الدهشة . وهو لا يتأثر بالعوامل المؤكسدة أو المختزلة ، أو بوجود الفلزات ، كذلك من الممكن استخدامه في المحاليل اللامائية والمائية الكثيفة والعكس . واستجابته في هذه المحاليل تكون سريعة ، وصحيحة القياس ، ودقيقة ، دون أن يسبب تلوثاً في المحلول أو اضطراباً لمدى ذاتية الغاز فيه . ومن المحددات الرئيسية لهذا القطب : ميل سطح الغشاء لامتصاص absorb الأيونات والجزيئات غير المتفككة الموجودة في المحلول ، ومقاومته الداخلية العالية ، وهو قابل للكسر وحساس لتغيرات درجة الحرارة ، ويؤثر أيون الصوديوم على جهد استجابته ، مسبباً ما يعرف بخطأ الصوديوم ، الذي يؤدي إلى تقليل قيمة pH الذي يقيسها عن القيمة الحقيقية .

ويمكن التقليل من ماهية خطأ الصوديوم بتغيير مكونات الغاز . ويظهر خطأ الصوديوم في استجابة قطب الزجاج القياسي عند استخدامه في المحاليل القاعدية ($pH < 9$) ، وتزداد قيمة هذا الخطأ كلما إزدادت قاعدية المحلول . ويلاحظ كذلك خطأ آخر في استجابة قطب الزجاج ، وذلك عند استخدامه في المحاليل الحامضية القوية ($pH > 1$) ، ولكن أسباب هذا الخطأ لا تزال غير واضحة .

أقطاب الأغشية الصلبة وأغشية المواد الراسبة Solid State and Precipitate Electrodes

تشابه أقطاب الأغشية الصلبة وأغشية المواد الراسبة ، بوجود غشاء يفصل المحلول القياسي ومحلول العينة في كلا النوعين . ويمتاز غشاء قطب الحالة الصلبة بكونه بلورة مفردة single crystal معالجة دoped بمِلح مادة أخرى . وبالمقابل ، ففي قطب المادة الراسبة ، يتكون الغشاء إما من ملح مادة متبلورة عديمة الذوبان ، أو من مادة خاملة مشربة impregnated بهذا الملح . ويمثل قطب الفلوريد الذي تصنعه شركة Orion Research Inc - نموذجاً للنوع الأول ، حيث يتكوّن غشاؤه من بلورة LaF مفردة معالجة بمِلح $Eu(II)$ ، أما القطب الذي يتكوّن غشاؤه من قرص مضغوط - press-ed pellet من أحد هاليدات الفضة ، فهو يُمثل نموذجاً للنوع الثاني ، (وتصنعه شركة Orion أيضاً) . وتشابه ميكانيكية استجابة هذه الأقطاب لأيوناتهما ، بميكانيكية التبادل الأيوني في قطب الزجاج ، بفارق في التفاصيل الدقيقة فقط ، لكلا الحالتين .

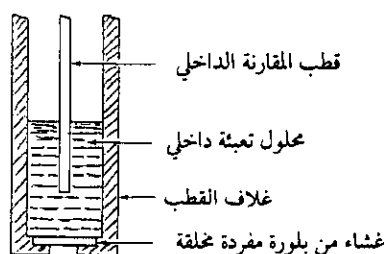
ومن حسن الحظ ، فهناك مواد متبلورة متعددة معروفة تمتاز بموصلية أيونية ionic conductivity جيدة على درجة حرارة الغرفة . والأيون الذي يشارك عادة في عملية التوصيل هو أيون النَسَق البلُّوري lattice ion ، الذي يتميز بأصغر نصف قطر وأصغر شحنة . والمواد المتبلورة بطبيعتها مستقرة ميكانيكياً ، وغالباً ما تكون خاملة كيميائياً ، وذائبيتها قليلة .

ويحدث التوصيل في الحالة البلورية بواسطة ميكانيكية تشوّه النَسَق البلُّوري lattice defect mechanism . وتتميز هذه الميكانيكية بأن الأيونات المتنقلة mobile ions في نَسَق البلّورة تتحرك داخل فراغات التشوّه vacancy defects المجاورة لها . ومن الناحية العملية ، يمكن التحكم بالفراغات بحيث تتلاءم مع حجم وشكل وشحنة أيونات متنقلة معينة ، الأمر الذي يحدّد قابلية هذه الفراغات لدخول نوع معين فقط من الأيونات ونتيجة لذلك ، فإن الأيونات الأخرى في المحلول لا تشارك في عملية التوصيل داخل النَسَق البلُّوري . وبهذه الطريقة ، فإن الغشاء البلوري يُظهر انتقائية معينة تجاه نوع واحد من الأيونات .

وربما تُشكّل هذه الأقطاب أبسط أنواع الأقطاب الانتقائية ، وذلك لأن الأيونات الغريبة تُستثنى فعلياً من دخول النَسَق البلوري . وهكذا فإنها تستجيب دائماً لنوع واحد من الأيونات وفقاً لمعادلة نرنست . وإذا حدث أي تداخل من أيونات غريبة ، فسيكون بسبب تفاعلات كيميائية على سطح البلورة .

أقطاب الأغشية الصلبة Solid State Electrodes

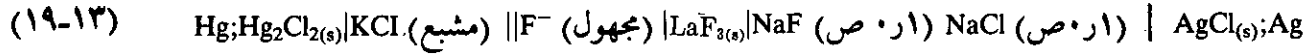
يتكون الغشاء في هذه الأقطاب من بلورة مفردة معالجة بمادة أخرى ، ويمثّل الشكل ١٣-٤ نموذجاً تخطيطياً لهذا النوع من الأقطاب ، وهي تُصنّف عادة بمقاومتها النوعية resistivity المنخفضة ، التي تتناقص إلى قيمة أقل عند معالجة البلّورة . ويتراوح العمر النموذجي لهذه الأقطاب على درجة الحرارة العادية من سنة إلى سنتين . ويتغيّر كل من مدى الانتقائية ، وحد التركيز الأدنى للكشف lower limits of detection يتغيّر نوع القطب . أما حد التركيز الأعلى للكشف ، فهو في المحلول المشبع ، ولكن هذه الأقطاب لا تُستخدم عادة في المحاليل المشبعة ، إذ يكون الحد الأعلى للتركيز المقاس عملياً حوالي ١ ح .



الشكل ١٣-٤ : نموذج تخطيطي لقطب الغشاء الصلب .

ويعد قطب LaF_3 ، الذي وضع للاستعمال أول مرة عام ١٩٦٦ ، من أكثر أقطاب الأغشية الصلبة استعمالاً . ويستجيب غشاء هذا القطب الفريد ، ذو البلورة المفردة ، لأيون الفلوريد دون أي تداخل فعلي من أي أنيون أو كاتيون موجود في المحلول . وتكون استجابة هذا القطب لتركيز أيون الفلوريد ، وفقاً لمعادلة نرنست في المدى ، من ١ ح حتى أقل من $10^{-٥}$ ح F^- ، ويتداخل في استجابته الأيون OH^- فقط . وتمثّل الخلية النموذجية التي تحوي كل من قطب

الكالوميل المشبع ، وقطب الفلوريد الذي يحتوي على قطب المقارنة الداخلي Ag|AgCl ، على النحو التالي :



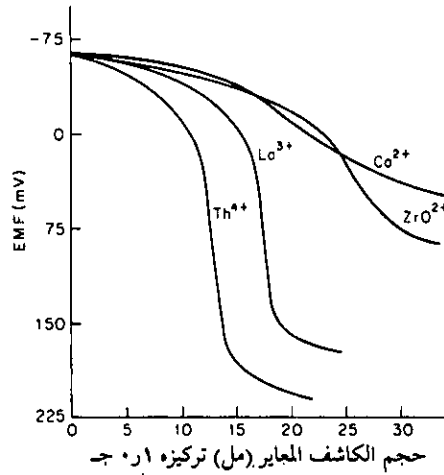
ويعطى جهد هذه الخلية بالمعادلة التالية

$$(20-13) \quad E_j + E_a + \frac{1}{a_{\text{F}^-}} \log \frac{(RT) 2.303}{F^-} + E_{\text{SCE}} - E_{\text{AgCl}} = E_{\text{خلية}}$$

حيث تشير $E_j, E_a, E_{\text{SCE}}, E_{\text{AgCl}}$ إلى جهود ثابتة تمثل : جهد قطب المقارنة الداخلي ، جهد قطب المقارنة الخارجي ، الجهد اللاتناسقي ، جهود التقاء السائل على التوالي . هذا ، وبتعبير قطب الفلوريد في محلول يحتوي على فعالية معروفة من أيون الفلوريد ، فإنه يتم التخلص من الحاجة لمعرفة القيم الصحيحة للجهود الثابتة المذكورة . ولقد وُجدَ عملياً ، أن وجود أي من الأيونات : $\text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{Mg}^{2+}, \text{K}^+, \text{Na}^+$ لا يؤدي إلى تدخل في استجابة هذا القطب .

ومن التطبيقات النموذجية لهذا القطب ، استخدامه لتحديد كمية الفلوريد في العظام ، وفي الهواء ، والغاز العادم ، ومغاطس الطلاء بالكروم chromium plating baths ، والمعادن ، والماء ، ومعاجين الاسنان . وأصبح هذا القطب ، بلا منازع في فترة قصيرة من الزمن ، أداة هامة جداً في التحليلات الكيميائية .

ويمكن معايرة أيون الفلوريد باستخدام قطب الفلوريد . ويمثل الشكل ١٣-٥ منحنيات معايرة أيون الفلوريد ،



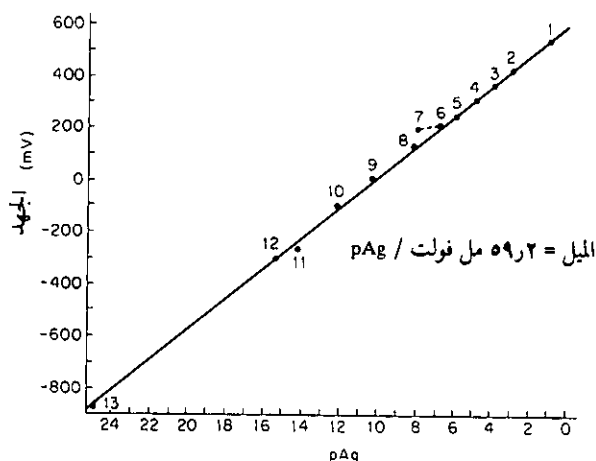
الشكل ١٣-٥ : معايرة أيون الفلوريد باستخدام قطب LaF_3 بمعايير مختلفة .

[المرجع : T.S.Light and R.F. Mannion, Anal. Chem, 41, 107, (1969).]

باستخدام معايريات مثل $\text{La}^{3+}, \text{Th}^{4+}$ ومعايريات أخرى . فإذا كان الوسط الذي تجري فيه المعايريات يحوي ٦٠-٨٠٪ إيثانول ، فإن تحسناً في مدى المعايرة سيظهر في المنحنيات . وتكون النسبة المولية للمتفاعلين $\text{F}^- / \text{La}^{3+}$ كنسبة $\frac{3}{1}$ ، ووجد أن النقطة التي يكون عندها ميل منحنى هذه المعايرة أكبر ما يمكن ، لا تنطبق مع نقطة التكافؤ الحقيقية . هذا ويمكن تعيين جهد نقطة التكافؤ ، باستخدام محاليل فلوريد قياسية . كذلك يمكن استخدام هذا القطب لتعيين ما تحتويه

عينة من La^{3+} .

وقطب الغشاء الصلب الذي يأتي في المرتبة الثانية من الاهمية ، هو الذي يتكون غشاؤه من كبريتيد الفضة Ag_2S . ويشبه كبريتيد الفضة LaF_3 ، في كونه موصل أيوني يمتاز بمقاومة منخفضة ، خصوصاً عند معالجته مع أملاح الفضة الأخرى . وأيونات الفضة هي الأيونات المنتقلة في هذا الغشاء . ومن الصفات الهامة الأخرى لهذا الغشاء ، ذائبته المنخفضة ، ومقاومته للعوامل المؤكسدة والمختزلة ، وسهولة تشكيله على صورة أقراص pellets . ويصل هذا القطب إلى حالة الاتزان بسرعة عند غمره في المحلول ، وعلى ما يبدو أنه يتفوق على قطب فلز الفضة في الكشف عن أيون الفضة في محاليله . هذا واقتراح أن يُستخدم هذا القطب في الكشف عن أيون الكبريتيد حتى تركيز حوالي 10^{-19} وذلك في محاليل حامضية ، في حين أن تركيز Ag^+ الذي يمكن الكشف عنه أيضاً يصل إلى حوالي 10^{-20} وذلك عن طريق المعايرة . ويوضح الشكل ٦-١٣ إستجابة هذا القطب للأيون Ag^+



الشكل ٦-١٣ : استجابة قطب كبريتيد الفضة لفعالية أيون الفضة .

[المرجع : R.A.Durst, "Ion Selective Electrodes", National Bureau of Standards, Special Publications, 314, R.A.Durst ed., Washington, D.C., p.375 (1969)]

النقطة	مكوّنات المحلول	pAg (محسوبة)	E (ملي فولت)
١	$AgNO_3$ 10^{-1}	١.١	٥٥٠ +
٢	$AgNO_3$ 10^{-2}	٣	٤٣٨ +
٣	$AgNO_3$ 10^{-4}	٤	٣٨٥ +
٤	$AgNO_3$ 10^{-5}	٥	٣٢٣ +
٥	$AgNO_3$ 10^{-6}	٦	٢٦٠ +
٦	$AgNO_3$ 10^{-7}	٧	٢٢٥ +

٧	١٠- ⁺ AgNO ₃	٨	٢١٣+
٨	محلول مشبع من AgI	٨ر٢	١٥٠ +
٩	محلول مشبع من AgI + ١٠- ^٦ KI	١٠ر٣	٢١+
١٠	محلول مشبع من AgI + ١٠- ^٤ KI	١٢ر٣	٩١-
١١	محلول مشبع من AgCl + ١ - Na ₂ S ₂ O ₃	١٤ر٢	٢٥٦-
١٢	محلول مشبع من AgCl + ٠.١ KI	١٥ر٥	٢٩٨ -
١٣	٠.١ - NaOH + ١ - Na ₂ S	٢٤ر٩	٨٧٢-

ويمكن استخدام قطب Ag₂S والأقطاب المتحوّرة عنه (مخلوط الهاليد والكبريتيد ، مخلوط الأيون الفلزي وكبريتيد الفضة) للكشف عن أيونات متعددة . وأدرج في الجدول ١٣-٢ تسع من هذه الأقطاب وخواصها .

الجدول ١٣-٢ : بعض أنواع أقطاب الفضة - كبريتيد الفضة

الأيون المراد تعيينه	تركيب الغشاء	المتداخلات الرئيسية
Cl ⁻	AgCl/Ag ₂ S	Br ⁻ , I ⁻ , S ²⁻ , NH ₃ , CN ⁻
Br ⁻	AgBr/Ag ₂ S	I ⁻ , S ²⁻ , NH ₃ , CN ⁻
I ⁻	AgI/Ag ₂ S	S ²⁻ , CN ⁻
SCN ⁻	AgSCN/Ag ₂ S	Br ⁻ , I ⁻ , S ²⁻ , NH ₃ , CN ⁻
S ²⁻ , Ag ⁺	Ag ₂ S	Hg ²⁺
CN ⁻	AgI/Ag ₂ S	I ⁻ , S ²⁻
Cu ²⁺	CuS/Ag ₂ S	Hg ²⁺ , Ag ⁺
Pb ²⁺	PbS/Ag ₂ S	Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Cu ²⁺
Cd ²⁺	CdS/Ag ₂ S	Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Cu ²⁺

أقطاب أغشية المواد الراسبة Precipitate Electrodes

يتكون غشاء أقطاب المواد الراسبة من مخلوط يتكون من مادة خاملة لاصقة inert binder مُشربة بالمادة الفعالة ، وقد سُكِّل هذا المخلوط وقُطِع أو صُغِط بالشكل المناسب .

وقد استُخدِم في هذه الاقطاب مواد لاصقة متعددة مثل شمع البارافين Paraffin wax ، الكلوديون Collodion ، بولي فينيل كلوريد ، بولي ستيرين ، بولي إيثيلين ، مطاط السيليكون Silicon rubber . ومع أن الدور الرئيسي لهذه المواد اللاصقة يتمثل في تزويد المادة الفعالة بقلب حامل inert matrix إلا أن بعض خصائص هذه المواد يجب أن تُؤخَذ في

الاعتبار لما لها من تأثير ، وذلك مثل قدرتها على الالتصاق adhesion ، والانتفاخ swelling ، وقوتها الميكانيكية ، وتوافرها . وأكثر هذه المواد استعمالاً هي مطاط السيليكون .

ولقد أُدرِجَ في الجدول ١٣-٣ عدد من أنواع أقطاب أغشية المواد الراسبة التي استُخدِمَ فيها بعض أملاح الفلزات شحيحة الذوبان ، وبعض الكِلَابَات chelates . وحيث أنه ليس من السهولة الحصول على كثير من هذه الأقطاب تجارياً ، فإن مصادر المعلومات المتوافرة عنها حُصِّلَ عليها من مختبرات البحث . ونظراً لتعدد طرق تحضير هذه الأقطاب ، وتعدد المواد التي تدخل في تركيبها بالإضافة إلى كثير من العوامل الأخرى التي لا يمكن التحكم بها ، فليس من الغريب أن يظهر أحياناً تعارض عملي بينها ، الأمر الذي يؤدي إلى صعوبة في التنبؤ بأفضل الطرق لتصميم هذه الأقطاب . ومع ظهور هذا التعارض ، إلا أنه أمكن استنتاج بعض الخصائص التي لها تأثير كمي على استجابة هذه الأقطاب . فمثلاً ، أمكن التوصل إلى أن خصائص هذه الأقطاب تكون حساسة جداً لكل من حجم دقائق المادة الفعالة ، وشكلها البلوري ، وظروف ترسيبها ، وحاصل إذابتها .

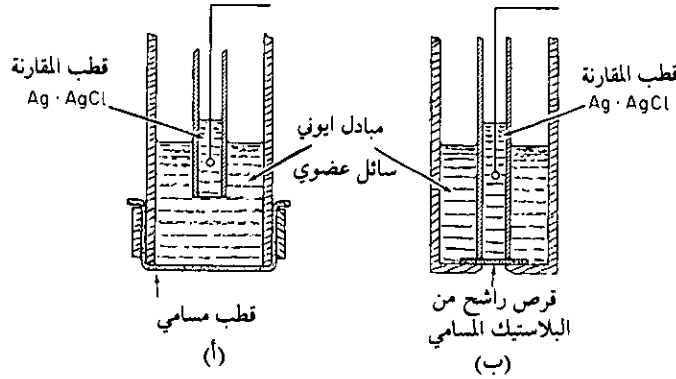
ويلزم في الغالب تهيئة القطب للعمل بنقعه Soaking في المحاليل التي سَيَجْرِي القياس عليها . ومن حسن الحظ فإن التعليمات الخاصة بتصميم هذه الأقطاب منشورة في كثير من الدوريات العلمية .

الجدول ١٣-٣ : نماذج متعددة من أقطاب أغشية المواد الراسبة

المادة الفعالة	القالب الحامل	الأيون المحسوس
ستيرات الكالسيوم	بارافين	Ca^{2+}
رباعي فينيل بورات البوتاسيوم	نسيج بولي ستيرين	K^{+}
كبريتات الباريوم	بارافين	Ba^{2+}
هاليد الفضة	بارافين أو مطاط السيليكون	Ag^{+} ، هاليد
كبريتيد الفضة	مطاط السيليكون	S^{2-}, Ag^{+}
فلوريد الكالسيوم	مطاط السيليكون	F^{-}
ثاني أكسيد التيتانيوم	بولي إيثيلين	OH^{-}, H^{+}
تنجستات الرصاص	بارافين	WO_4^{2-}, Pb^{2+}

هذا ، ومن الممكن أن نذكر في هذا الصدد ، أن هذه الأقطاب تُظهر نوعاً من الانتقائية تجاه أيوناتها ، ويمكن استخدامها في التطبيقات العملية . وأكثر أنواع هذه الأقطاب قدرة على استعادة قياساته هو النوع الذي يحوي غشاءً من مطاط السيليكون المشرب بهاليد الفضة .

يتكون المبادل الأيوني السائل liquid ion exchanger في أبسط صوره من سائل عديم الامتزاج بالماء (يتميز بخاصية التبادل الأيوني) موضوع بين محلولين مائين . ولقد دُرست الخواص الكهربائية لهذا النظام في عام ١٩٠٨ . والمحدد الرئيسي الذي يواجه تصميم هذا القطب ، هو محدّد ميكانيكي . فيلزم أن يُشارك المبادل الأيوني السائل المستخدم في هذه الأقطاب في اتصال الكتروليتي مع محلول العينة ، وفي الوقت نفسه ، يجب أن يكون الاختلاف بين المحلولين أوزائبيّة المبادل الأيوني في محلول العينة معدوماً تقريباً . هذا ويمكن تحضير أقطاب من هذا النوع تستجيب للكاتيونات والانيونات .



الشكل ٧-١٣ : نموذج تخطيطي لقطب الغشاء السائل

وبين الشكل ٧-١٣ طريقتين للتغلب على العقبة الميكانيكية المذكورة . ففي الشكل ٧-١٣ أ ، يُحفظ الغشاء السائل داخل أنبوب زجاجي ، تُبث في طرفه السفلي غشاء مُميز dialysis membrane من السيلولوز . ويمتاز غشاء المُميز السيلولوزي بنفاذيته لكل الأيونات ولكنه لا يسمح للمبادل الأيوني بالنفاذ منه . ويكون قطب المقارنة الداخلي غالباً $Ag|AgCl$ ، الذي يوضع بحيث يُغمر في المبادل الأيوني السائل ، وتُثبت بواسطة مادة الآجار الجيلاتينية agar gel . ويعاني هذا القطب من مقاومة عالية (حيث أن الغشاء الحقيقي يمتد في المسافة بين غشاء المُميز وقطب المقارنة) وكذلك زمن استجابته response time طويل .

أما القطب المُبين في الشكل ٧-١٣ ب ، فهو أقرب إلى نموذج الأقطاب المصنّعة تجارياً . ففي مثل هذا التركيب ، يُحفظ المبادل الأيوني السائل داخل مسامات غشاء مسامي porous membrane رقيق ، ويتصل من الأعلى بمستودع يحوي مزيداً من المبادل الأيوني السائل الذي تُغذى به مسامات القرص وقت الحاجة . ويُستخدم في هذا التركيب أيضاً قطب المقارنة الداخلي $Ag|AgCl$. وتكون المقاومة الداخلية في هذا النموذج أقل بكثير من النموذج السابق ، حيث أن الغشاء الحقيقي يكون رقيقاً جداً ، وكذلك فإن زمن استجابته يكون قصيراً .

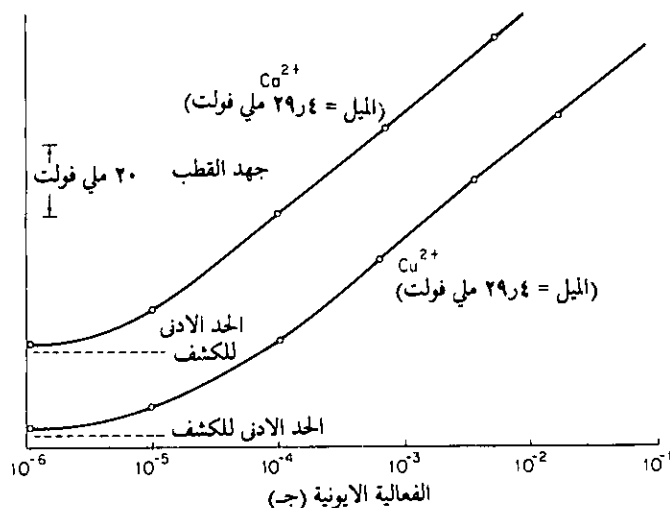
وتجدر الإشارة إلى أنه يكون بمقدور الأملاح (والأحماض وغيرها) الذائبة غير المتفككة (undissociated) ، أن تتحرك خلال الغشاء السائل . ويُتم على السطح الفاصل بين كل من الغشاء ومحلول العينة ، عملية تبادل بين أيونات العينة والأيونات المُتَنَقِّلة في المبادل الأيوني ، وذلك وفقاً للانتقائية التي يمتاز بها المبادل الأيوني السائل . وهكذا ، فإن مدى انتقائية القطب لأيون معين تتحدد مباشرة من انتقائية المبادل الأيوني .

وعند محاولة تصميم قطب يمكن الاستفادة منه في التطبيقات العملية لقياس تركيز أيون معين ، يلزمُ البحث عن مادة تمتلك الانتقائية المطلوبة تجاه هذا الأيون ، والخصائص الأخرى الواجب توافرها فيها ، وإن لم تكن هذه المادة متوافرة تجارياً ، فيمكن تحضيرها حسب المواصفات المطلوبة . واقتُرح أن يتخذ ثابت الاستقرار (stability constant) للمُتَصِلَات (ligands) كمؤشر رئيسي لاختيار المتصلة المناسبة كمبادل أيوني في الغشاء . فمثلاً ، إذا كانت النسبة بين ثابتي الاستقرار المتصلة ما ، مع كل من الأيون المطلوب قياسه ، وأي أيون آخر موجود معه في المحلول المائي ، عالية ، فإنه من الممكن التوقع بأن تكون انتقائية معقد هذه المتصلة مع ملح الأيون المطلوب عالية تجاه هذا الأيون في محلوله ، وذلك عندما يكون هذا المعقد غشاء قطب سائل . هذا ، ومن الممكن تحويل تركيب المبادل الأيوني لزيادة ذائبته في مادة الغشاء (من المعروف أنه إذا كان المبادل الأيوني صلباً ، فيمكن استخدام سائلاً عضوياً لاذابته في الغشاء) . وإذا هناك فرصة لتكوّن معقدات مع أيون الهيدروجين H^+ داخل الغشاء وذلك بجانب المعقد الأصلي ، فمن المُتَوَقَّع حدوث تداخل كبير من أيونات الهيدروجين الموجودة في المحلول مع الأيون المطلوب قياسه . وغالباً ما يكون تأثير المذيب العضوي المستخدم لاذابة المبادل الأيوني قليلاً على الانتقائية .

الجدول ١٣-٤ : نماذج لبعض أقطاب الأغشية السائلة

الأيون المراد قياسه	موضع التبادل الأيوني	الأيون المراد قياسه	موضع التبادل الأيوني
Ca^{2+}	$(RO)_2PO_2^-$	ClO_4^-	R_4N^+
Ca^{2+} and Mg^{2+}	$(RO)_2PO_2^-$	Cl^-	R_4N^+
Cu^{2+}	$R-S-CH_2-COO^-$	BF_4^-	Ni^{2+}
Pb^{2+}	$R-S-CH_2-COO^-$	NO_3^-	Ni^{2+}

ولقد أُدرِجَ في الجدول (١٣-٤) عدد من الأقطاب السائلة الانتقائية ، ومواقع التبادل الأيوني (exchange site) في غشاء كل من هذه الأقطاب ، والأيون المُقاس بواسطة كل منها . ويبيّن الشكل (١٣-٨) منحنيات التعيير ، لكل من قطبي Cu^{2+} ، Ca^{2+} . ويحتل قطب الكالسيوم أهمية خاصة ، لما يُبرزه من انتقائية لأيونات الكالسيوم بالمقارنة مع Mg^{2+} ، K^+ و Na^+ ولذلك فإنه يستخدم بشكل واسع في تحليل المياه ، وفي الأبحاث البيولوجية .



الشكل ١٣ - ٨ : استجابة كل من القطبين الانتقائيين لأيوني النحاسيك والكالسيوم بدلالة فعالية هذه الأيونات

[المراجع : J.W.Ross, Jr., "Ion Selective Electrodes", National Bureau

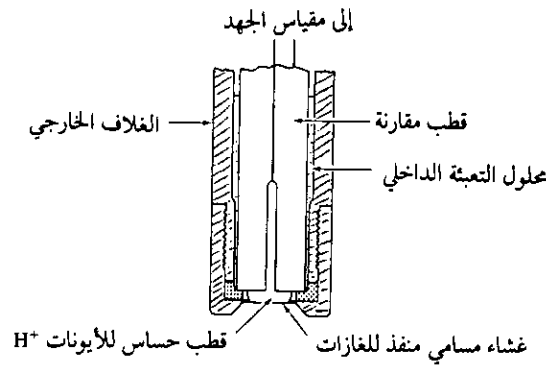
of Standards, Special Publication 314, R.A.Durst, ed., Washington, D.C., p.57(1969)]

وتمتاز استرات حامض الفوسفوريك ، المستخدمة كمبادلات أيونية في غشاء قطب الكالسيوم ، بسهولة تحضيرها بحيث تحتوي على سلاسل طويلة من الهيدروكربونات . ومن خصائص هذه الاسترات : سهولة إذابتها في كثير من المذيبات العضوية ، وقدرتها على تكوين معقدات مستقرة مع الكالسيوم دون غيره من الكاتيونات . وعند استخدام ثنائي إستر حامض الفوسفوريك يمكن تجنب التداخل من أيونات الهيدروجين (أي لا تكون هناك فرصة لتكوين خليط من المعقدات في غشاء القطب) . ولقد تمّت القياسات الموضحة في منحنى تعيير Ca^{2+} (الشكل ١٣ - ٨) بواسطة قطب صُنِعَ غشاؤه من ثنائي ديسيل حامض الفوسفوريك $didecyl\ phosphoric\ acid$ ، مذاب في ثنائي أو كتييل فينيل الفوسفونات $diocetyl\ phenyl\ phosphonate$. ولقد لوحظ مسلك نرنست Nernst behaviour للقطب في محاليل Ca^{2+} التي تحوي تراكيز تتراوح في المدى بين 10^{-1} إلى 10^{-5} ح . وتُعزى القيمة المنخفضة للحد الأدنى للتركيز المقاس بواسطة هذا القطب إلى الذائبية المنخفضة للملح ثنائي ديسيل حامض الفوسفوريك .

الأقطاب الحساسة للغازات والانزيمات Gas-and Enzyme-Sensing Electrodes

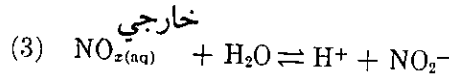
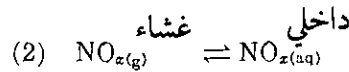
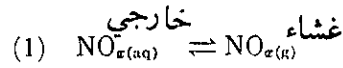
يوضح الشكل (٩-١٣) نموذجاً لقطب حساس للغازات . وهذا القطب عبارة عن خلية تتكون من قطب مقارنة وقطب كشف . ويتحدد جهد قطب الكشف بمرور الغاز إنتقائياً خلال غشاء منفذ للغازات (gas permeable membrane) . ويتوافر الآن تجارياً عدة أقطاب مختلفة حساسة للغازات . وفيما يلي وصف لقطب أكسيد النيتروجين باختصار ؛ مع ملاحظة أن الأقطاب الحساسة للغازات الأخرى مثل CO_2, SO_2, NH_3, H_2S تعمل كلها على المبدأ نفسه .

يتكوّن قطب أكسيد النيتروجين من غشاء رقيق ذو مسامات دقيقة جداً (ميكروية) $microporous$ ، ومنفذ للغاز ، ولكنه يمنع الماء والالكتروليتات من دخوله والمرور إلى الجهة الأخرى منه . فلو افترض أن غاز أكسيد النيتروجين NO_x عبارة عن خليط من أكسيدي النيتروجين NO, NO_2 ، وأن هذا الغاز في حالة اتزان مع محلول حامضي من HNO_2 .



الشكل ١٣-٩ : قطب حساس لغاز أكسيد النيتروجين

فعند دخول هذا الغاز الغشاء إلى المحلول الداخلي فانه سيصل إلى حالة اتزان معه . ويتوقف موضع الاتزان النهائي على الخطوات التالية :

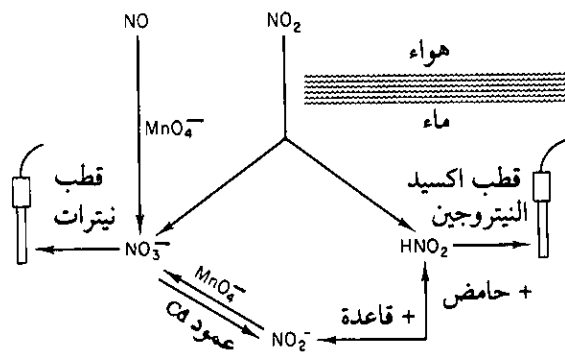


وعندما يتغير تركيز NO_x في العينة فان تركيز H^+ في المحلول الداخلي سيتغير ، الأمر الذي يؤدي إلى تغير جهد القطب . ويتحدد جهد قطب الكشف بتركيز HNO_2 (يُعبّر عنه عادة بأكسيد النيتروجين NO_2 في المحلول الداخلي ، وتُطبق على هذه العلاقة المعادلة التالية :

$$(13-21) \quad \frac{\text{مُقاس K-E}}{0.0592} = \text{PNO}_2$$

هذا ، ويؤخذ بعين الاعتبار ، أن قطب الكشف يستجيب مباشرة لتركيز H^+ ، ولذلك فان هذا القطب سيُعبّر بطريقة مماثلة لتغيير قطب الزجاج (إرجع إلى قطب الزجاج) ، وذلك للتخلص من الثابت K في المعادلة (١٣-٢١) ، ويستخدم لهذا الغرض محاليل تحوي تراكيز معلومة من NO_2 .

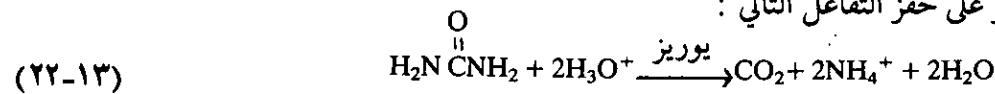
ويمتاز قطب NO_2 باستجابته السريعة ، وعدم تأثره بكثير من المواد المتداخلة ، وإمكان استخدامه لقياس تركيز NO_2^- في الماء حتى تراكيز منخفضة تصل إلى ٠.٢ جزء في المليون . ويستخدم هذا القطب بشكل واسع لتعيين تراكيز النيتريت nitrite ، في كل من الأطعمة ، ومحاليل الأطعمة الملحية food brines ، ومياه المجاري sewage ، والمياه العادمة waste waters ، وفي المناطق المحيطة بالأمكن الصناعية . ويوضح الشكل (١٣-١٠) كيفية تحويل كل من النترات والنيتريتات وأكاسيد النيتروجين في الطبيعة إما إلى NO_3^- ، وذلك لتعيينها بواسطة القطب الانتقائي للنترات ، أو إلى HNO_2 ، وذلك لتعيينها بواسطة القطب الحساس لغاز النيتروجين .



الشكل ١٣-١٠ : رسم تخطيطي يبين طرق تعيين كل من أكاسيد النيتروجين والنترات باستخدام أقطاب كشف مناسبة .

هذا وقد طُورت أنواع متعددة من الأقطاب الحساسة للإنزيمات . وفي هذه الأقطاب ، تُثبت immobilized طبقة من الإنزيم بحيث تكون ملاصقة لغشاء قطب كشف بشكل مماثل للغشاء المنفذ للغازات في أقطاب الغازات . وتُحوّل المادة المراد تعيينها إلى نوع من الأيونات لها تأثير مباشر على استجابة جهد قطب الكشف، ويتم التحويل هذا خلال تفاعل يعمل فيه الإنزيم الملاصق للغشاء كمادة حفّازة . وحيث أن عمل الإنزيم يتميز بانتقائية كبيرة ، تكون بذلك استجابة القطب خاصة بمواد محدّدة فقط .

وبعد القطب الذي يُستخدم فيه إنزيم يوريز urease من أقدم الأمثلة على هذه الأقطاب . وفي هذا القطب ، تُثبت طبقة من الإنزيم ملاصقة لغشاء قطب زجاجي حساس للكاتيونات (cation-sensitive glass electrode) وفي وجود اليوريا يعمل الإنزيم اليوريز على حفز التفاعل التالي :



ويستجيب قطب الكشف لتركيز NH_4^+ ، وتكون استجابة القطب مطابقة لمعادلة نرنست في مدى التراكيز من 10^{-4} حـ إلى حوالي 10^{-1} حـ من اليوريا . وعموماً ، فإن أقطاب الإنزيمات المختلفة صمّمت لتلائم التحاليل الكمية المطلوبة في المختبرات الطبية والفسلوجية والكيمياء الحيوية . ومع أن أقطاب الإنزيمات المستعملة الآن ليست موثوقة كغيرها من الأقطاب الانتقائية للأيونات ، إلّا أنها ما زالت حديثة العهد وفي دَوْر التطور .

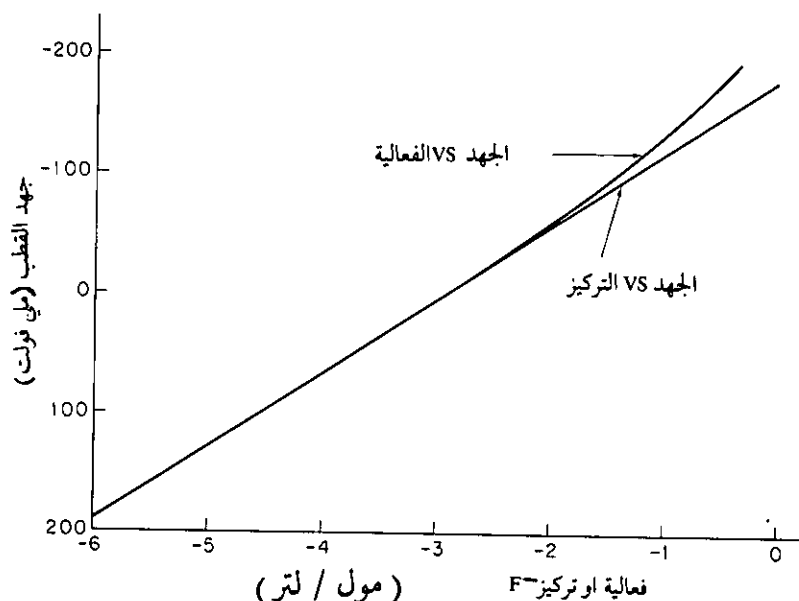
تعبير الأقطاب الإنتقائية Calibration

يُربط جهد قطب الكشف الانتقائي مع فعالية الأيون المحسوس بهذا القطب بمعادلة شبيهة لمعادلة نرنست المستخدمة في حالة الأقطاب الحساسة لأيون الهيدروجين المذكورة سابقاً [أنظر المعادلة (١٣ - ٦)] . وتمثّل هذه المعادلة على النحو التالي :

$$- \log M = \frac{n(E - E^0)}{0.0592} \quad (١٣-٢٣)$$

ولقد وُجد عند رسم العلاقة بين جهد القطب وفعالية الأيون المحسوس ، أنها علاقة خطية ، تمتد على مدى واسع من التراكيز ، كما هو مبين في الشكل ١٣-٨ ، ويتوقف المدى الخطي هذا على نوع القطب الانتقائي للأيونات . وإذا افترض على وجه التقريب أن الفعالية والتركيز متساويان فإن قيمة الخطأ في العلاقة الخطية ستكون ذات أهمية بالغة ، وذلك لأن معامل الفاعلية activity coefficient سوف لا يكون ثابتاً على طول هذا المدى الواسع من التراكيز . وهكذا فإذا لم يؤخذ مقدار التغير في معامل الفعالية بالإعتبار فإن العلاقة البيانية الناتجة من رسم الجهد مع التركيز سوف لا تكون

خطية ، وسيكون مقدار الانحناء curvature في الخط البياني أكبر ما يمكن في أكثر المحاليل تركيزاً ، وبالتالي فإن خطأ التقريب في هذه المنطقة في المنحنى ستكون أكبر ما يمكن . ويبيّن الشكل (١١-١٣) مقارنة بين منحنى تعبير قطب الفلوريد في تراكيز مختلفة لايونات الفلوريد ؛ حيث يبين أحدهما العلاقة بين القطب وفعالية الأيونات والآخر بين جهد القطب وتراكيز هذه الأيونات .



الشكل ١٣- ١١ : استجابة قطب أيون الفلوريد بدلالة فعالية وتركيز أيون الفلوريد

وتعد طريقة تعبير الاقطاب ، بقياس جهد القطب في مجموعة من المحاليل القياسية للأيون المحسوس بالقطب هي الطريقة المفضلة ، وذلك لأسباب عدة . إذ تتوافر طرق عدة لتحضير المحاليل القياسية ، وتكون عمليات القياس بسيطة ومباشرة ، واستجابة القطب سريعة لدرجة كافية ، تُستخدَم فيها هذه الطريقة في تطبيقات القياس المستمر continuous monitoring . وللتقليل من الخطأ الناجم عن تأثير فعالية الأيونات في المحلول إلى الحد الأدنى ، تُضاف كمية فائضة من الكتروليت خامل إلى كل من مجموعة المحاليل القياسية ، والعينات المعدة للتحليل . هذا ويجب أن يكون تركيز الالكتروليت المضاف كبيراً ، لدرجة تكفي لأن تكون القوة الأيونية ionic strength لكل من المحاليل القياسية ، والمحاليل المجهولة التركيز ، لا تختلف بعضها عن بعض ، بكميات ذات قيمة ، وتستخدم طريقة التعبير التجريبية empirical هذه على مدى واسع مع الأقطاب الانتقائية للأيونات .

ويتم تعبير الاقطاب الانتقائية بطريقة أخرى ، هي طريقة الإضافة القياسية standard addition method . وطبقاً لهذه الطريقة ، يُقاس الجهد المتولد عن قطب الكشف ، في حجم معلوم من محلول العينة المجهول ، قبل وبعد إضافة حجم معلوم من محلول قياسي لأيونات العينة المراد تعيين تركيزها . وقد افترض أن القوة الأيونية لمحلول العينة سوف لا تتأثر مع الإضافة ، وذلك لصغر الكميات المضافة ، وبالتالي فإن معامل الفعالية لمحلول العينة يبقى ثابتاً .

فاذا افترضنا أن أيون العينة المجهولة أحادي التكافؤ (أي أن $n=1$) وأن الفعالية تساوي التركيز ، و E_2, E_1 هما الجهدان المقاسان قبل وبعد إضافة المحلول القياسي على التوالي ، فيمكن كتابة المعادلة (١٣-٢٣) على النحو التالي :

(٢٤-١٣)

$$\frac{K-E_1}{0.0592} = \text{لو } C_m -$$

كذلك ،

(٢٥-١٣)

$$\frac{K-E_2}{0.0592} = \frac{C_m V_m + C_v V_v}{C_v + V_v} \text{ لو } -$$

حيث C_m و V_m هما تركيز وحجم العينة المجهولة على التوالي ، C_v و V_v هما تركيز وحجم محلول المادة القياسية المضافة .
وبحل المعادلتين (٢٤-١٣) و (٢٥-١٣) آنياً تنتج المعادلة التالية :

$$(٢٦-١٣) \quad C_m = \frac{C_v C_v}{C_v + V_v} \left[\frac{V_m}{C_v + V_v} - \left(\frac{E_2 - E_1}{0.0592} \right) - 1 \right]$$

ويمكن من هذه المعادلة حساب قيمة C_m بعد معرفة القيم المجهولة الاخرى من التجربة .

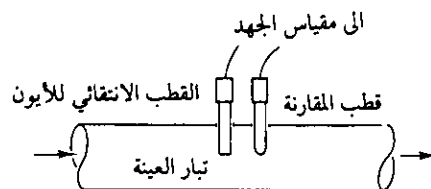
وتجدر الإشارة إلى أن استخدام طريقة الإضافة القياسية لا تقتصر على القياسات بالأقطاب الانتقائية فقط ، بل تتعدى ذلك إلى العديد من الطرق الآلية .

تطبيقات Applications

لقد عُرفت الأقطاب الانتقائية للأيونات (باستثناء قطب الزجاج الحساس للرقم الهيدروجيني) بشكل فعلي منذ عشر سنوات . واصبح بالامكان الآن الاعتماد على استجابة هذه الاقطاب للجهد في حل كثير من المشكلات العملية . فمثلاً ، تُستخدم هذه الاقطاب على نطاق واسع في الأبحاث الطبية والبيولوجية والابحاث المتعلقة بالماء والهواء والمحيطات والصيدلانيات ، كذلك تستخدم في التحاليل الكيميائية الروتينية . ويتوافر تجارياً في الوقت الحاضر ، عدد من الأقطاب الموثوقة الحساسة للأيونات التالية

H^+ ، هاليدات (I^- , Br^- , Cl^- , F^-) ، Cu^+ , Cd^{2+} , Ag^+ , K^+ , ClO_4^- , NO_3^- , Pb^{2+} , BF_4^- , SCN^- , Na^+ , S^{2-} وتتوافر كذلك أقطاب للكشف عن الغازات مثل NO_2 , NO , CO_2 , SO_2 , H_2S , NH_3 هذا بالإضافة إلى عدد من الانزيمات المختلفة .

ويمكن استخدام الأقطاب المذكورة في حالات القياسات المنفردة في الأنظمة الساكنة ، وكذلك قياسات في الأنظمة المستمرة ، (أنظر الشكل ١٣-١٢) ، وفي عمليات المعايرة أيضاً . وسنورد فيما يلي ، باختصار ، عدد من التطبيقات التي تستخدم فيها هذه الاقطاب .



الشكل ١٣ - ١٢ : القياس في تيار مستمر بواسطة قطب انتقائي للأيونات

يعد التسمم بالرصاص إحدى المسائل التي تهم المجتمع ، وبالتالي فيجب توافر طريقة سريعة لتحليل الرصاص في المواد المختلفة . فمن المعروف أن كمية الرصاص في عينات الدم والبول يمكن تعيينها بطريقة الامتصاص الذري atomic

absorption ، أو بالطريقة اللونية colorimetric ، وذلك بعد الحرق الرطب ashing للعينة وإضافة أحد الكواشف اللونية الخاصة بالرصاص . وتجدر الإشارة إلى أن العينة تتلف بعد التحليل في كلا الحالتين .

هذا ومن الممكن قياس كمية الرصاص في عينة الدم أو البول بطريقة مباشرة ، باستخدام قطب الغشاء البلوري PbS|Ag₂S crystal membrane electrode ، حيث تكون كمية الرصاص في الحالات العادية حوالي ٤٠ ميكروجم / ١٠٠ مل في الدم ، و ١٠-٥٠ ميكروجم / ١٠٠ مل في البول . وليس من الضروري في هذه الطريقة ، القيام بمعالجات أو عمليات فصل بسيطة للعينة قبل التحليل ، كذلك فإن عملية التحليل تتم في حوالي عشر دقائق .

وتجدر الإشارة إلى أنه من العسير تعيين كميات مُعايرة من الفلور ، بخلاف الهالوجينات الأخرى . هذا ويمكن مُعايرة أيون الفلوريد بسهولة بواسطة محلول ٠.٠٥ ص من Th(NO₃)₄ في ٨٠٪ إيثانول الذي يعمل كمعاير ، ويستخدم قطب الفلوريد للكشف عن نقطة النهاية (أنظر الشكل ١٣-٥) . ويمكن أن تكون كميات العينات المحللة في المدى من ١ - ١٠ مجم ، وتكون صحة القياس المطلقة (absolute accuracy) المتوقعة حوالي $\pm 0.3\%$.

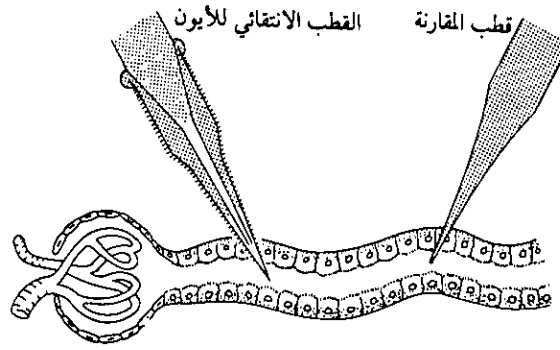
وقد استخدم قطب الكلوريد لتعيين كمية أيون الكلوريد في عدد من العينات الصناعية والفيسيولوجية . ومن الطرق ذات الأهمية الخاصة في هذا المجال نذكر ، الطريقة السريعة وصحيحة القياس التي تستخدم لتعيين أيون الكلوريد في العرق sweat ، وتستخدم النتائج المستحصل عليها في تشخيص تليف المثانة cystic fibrosis .

كذلك من الممكن أن تُستبدل خطوتنا التقطير والمعايرة في طريقة كيلدال Kjeldahl (أنظر الفصل الثامن) بقطب الأمونيا . إذ بعد أن يُحوّل نيتروجين العينة إلى أيون الأمونيوم ، يُجعل المحلول قاعدياً ، ويُعين تركيز الأمونيا باستخدام قطب الأمونيا . وبالإمكان استخدام هذا القطب لقياس الأمونيا حتى تركيز منخفض يصل إلى حوالي ١٠^{-٦} ح .

ويُستخدم قطب الكالسيوم لتعيين أيون الكالسيوم في كل من : مياه السخانات ، التربة ، المواد الغذائية ، الدقيق flour ، المعادن ، الحليب ، ماء البحر ، المصل ، السوائل البيولوجية ، السكر ، سائل عجينة الورق pulping liquor ، وتجدر الإشارة إلى أن تعيين Ca²⁺ في المجالات المذكورة لم يكن دائماً مباشراً ، بل يتضمن بعضها أساليب المعايير . ويعد الكالسيوم المتأين مادة فعالة من الناحية الفسيولوجية ، إذ عُرف الكثير من العمليات الفسيولوجية التي تعتمد بشكل رئيسي على فعالية أيونات الكالسيوم Ca²⁺ .

ولقد قيل «أنه لا مجال للشك بأن أيونات الكالسيوم Ca²⁺ هي واحدة من أهم المواد الالكتروليتية في فسيولوجية الانسان» . ولقد تمّ بنجاح قياس تركيز Ca²⁺ في السوائل البيولوجية والعينات ذات العلاقة باستخدام كل من قطب الكالسيوم ذي المباديل الأيوني السائل وقطب الكالسيوم المُصمَّم خصيصاً للقياس في الأنظمة المستمرة . ويلتزم القطب الثاني قياسات Ca²⁺ في المصل والسوائل البيولوجية الأخرى وذلك لانتقائيته العالية لأيون الكالسيوم Ca²⁺ على أيوني K⁺, Na⁺ . فمثلاً ، يمكن تعيين الكالسيوم المتأين في المصل ، وكذلك في عينة الدم الكلي (قبل الفصل) المضاف لها كمادة الهيارين heparinized بشكل مباشر . واستخدمت أقطاب الكالسيوم هذه أيضاً ، لقياس ثوابت الاستقرار لمعقدات Ca²⁺ وفي بعض الحالات لتَقْصِي حركية تكوين المعقدات .

وتطبيق آخر على استخدام هذه الأقطاب (الشكل ١٣-١٣) ، هو قياس pH ، أو فعالية الكاتيونات الموجودة في السائل الجوفي لأنابيب الكلية luminal fluid in kidney tubules ، وهو في موضعه insitu في الجسم ، وتحوي هذه الأنابيب ذات الحجم الميكروئي سائل ما قبل البول preurine ، واستخدم لهذا التطبيق أحد أنواع الأقطاب ذات الطرف الميكروئي micro tipped electrodes كالمبين في الشكل ١٣ - ١٣ .

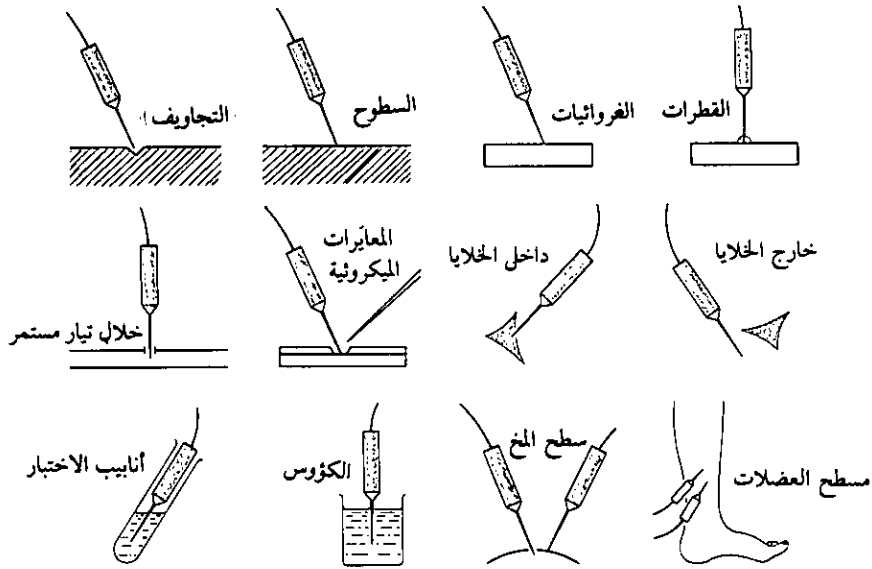


الشكل ١٣-١٣ : طريقة استخدام قطبي المقارنة والكشف الميكروثي في الأنابيب القريبة من السطح في تجويف الكلية

lumen of kidney proximal tubule

[المرجع : R.N.Khuri, "Ion Selective Electrodes," National Bureau of Standards, Special Publication 314, R.A.Durst, Ed., Washington, D.C., p.287 (1969).]

ويتوافر كثير من الأقطاب الانتقائية للأيونات كأقطاب ميكروثية ، وتستخدم بشكل روتيني في تطبيقات متعددة . ويلخص الشكل ١٣-١٤ كثيراً من التطبيقات للأقطاب الميكروثية .



الشكل ١٣-١٤ : نماذج لتطبيقات تستخدم فيها الأقطاب الميكروثية الانتقائية للأيونات أو لقياس pH.

القياسات باستخدام مقياس الرقم الهيدروجيني . Measurements With a pH Meter

تتصف كل من أقطاب الزجاج وأقطاب الأغشية الصلبة وأغشية السائل في سائل بمقاومة داخلية عالية (في مدى الميغا أوم) ، وتعد هذه الصفة من محددات limitations استخدام هذه الأقطاب . ولذلك كان من الضروري تحويل دائرة مقياس الجهد الكهربائي (أنظر الفصل العاشر) قبل استخدامه مع هذه الأقطاب . ومع ذلك ، فقد أمكن استخدام مقياس الجهد بالدائرة البسيطة مع أقطاب كل من الهيدروجين والكوينيدرون والانتون .

وحتى يمكن قياس جهد الخلية ، يجب أن يمر تيار كهربائي مقداره ، i ، خلال هذه الخلية . وعليه ، فإن فولتية

مقدارها iR ستتولد ، والتي بدورها ستعاكس جهد الخلية ، وذلك لأن R هي المقاومة التي تُبدىها الخلية للتيار ، i . هذا ويجب أن تكون قيمة iR أقل من ١ ملي فولت ، حتى يكون الخطأ في فولتية الخلية المقاسة أقل من ١ ملي فولت . وحيث أن مقاومة غشاء الزجاج في قطب الزجاج النموذجي تكون في حدود ١٠ ميغا أوم ، فيكون الحد الأعلى للتيار الممكن مروره في خلية هذا القطب - شريطة أن تظل قيمة iR ١ ملي فولت واحد - هو ١٠^{-١٠} أمبير .

ويمكن حساب هذه القيمة من قانون أوم على النحو التالي :

$$10^{-10} \text{ أمبير} = \frac{0.001 \text{ فولت}}{10 \times 10^6 \text{ أوم}} = \frac{E}{R} = i$$

وعموماً ، فإن أنواع الجلفانومترات المستخدمة في مقياس الجهد البسيط تتطلب تياراً أكبر من ١٠^{-١٠} أمبير حتى تكون عنده القدرة لحدوث انحراف يمكن ملاحظته في إبرة الجلفانومتر . وعليه فكلما زادت مقاومة القطب الانتقائي للأيونات ، كلما تناقصت إمكانية استخدام مقياس الجهد البسيط .

وقد صُمم نوعان من مقاييس الجهد للتغلب على المشكلة المذكورة ، وهما : مقياس رقم الهيدروجين ذو القراءة المباشرة direct reading pH meter ، ومقياس رقم الهيدروجين ذو الكشف الصفري null-detector potentiometric pH meter . وعموماً ، فإن صحة قياسات مقياس الرقم الهيدروجيني ذو القراءة المباشرة تتراوح في المدى ± 0.1 وحدة pH . وأما الجهاز الصفري null-instrument فله القدرة على إعطاء قياسات بصحة تتراوح في المدى ± 0.01 وحدة pH .

هذا ، ويمكن إجراء بعض التحويرات الالكترونية في تصميم كلا الجهازين ، وذلك لتلائم القياسات المختلفة عند تغير درجة الحرارة . فيُضاف مفتاح يمكن بواسطته قراءة الجهد أو قيم pH مباشرة ، وتُضاف بعض التوصيلات لتغذية النتائج إلى جهاز تسجيل recorder ، ويُوازن الجهد اللاتاسقي ، وكذلك يمكن إظهار النتائج بالطريقة الرقمية digital readout . وتجدر الإشارة الى أنه يمكن قياس قيم pH متناهية في الدقة (تصل الى ٠.٠٠١ وحدة pH) ، حيث يُقابل التدرج الكامل للمقياس إما ٥.٠ أو ١.٠ أو ٢ وحدة pH . ويحتوي هذا النوع من الأجهزة ، غالبية الثمن ، على مقياس جهد كهربائي متذبذب القصبة - Vibrating reed electrometer ، أو قطعاعات choppers ، وذلك لتضخيم الإشارة الناتجة .

- ١ - وضح الفرق بين كل من قطب الكشف ، القطب الانتقائي للأيونات ، قطب المقارنة .
- ٢ - بين فيما إذا كان نصف الخلية التالي يمكن استخدامه لتحديد تركيز أيون الهيدروجين

$$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$$
- ٣ - وضح المقصود بقطب الهيدروجين والشروط الخاصة الواجب توافرها عند استخدامه .
- ٤ - اكتب الخلية التي تنتج عن كل من قطب الهيدروجين وقطب المقارنة Ag-AgCl .
- ٥ - اشتق معادلة تعطي قيمة pH للخلية المبيّنة في السؤال ٤ .
- ٦ - أنقد القول التالي : كوينيدرون مخلوط يتكون من باراكوينون وبارا هيدروكوينون بنسب مولية متساوية .
- ٧ - أذكر أربعة أنواع رئيسية من الأقطاب التي تُستخدم لتحديد أيون الهيدروجين .
- ٨ - اكتب التفاعل الأساسي الذي يؤدي إلى الجهد لكل قطب من قطبي الخلية المبيّنة في السؤال ٤ .
- ٩ - أذكر أي الأقطاب المبيّنة في السؤال ٤ لا يمكن استخدامه لقياس تركيز أيون الهيدروجين تحت الظروف العملية التالية:
 أ - ٠.٠٠١ ص NaOH
 ب - عينة تحوي O_2 وستحلل بطريقة البولاروغرافيا Polarography لتحديد الأكسجين بها .
 ج - محلول قاعدته طفيفة يحوي ٣ ص NaCl .
 د - محلول يتكوّن من كميات متكافئة صيغاً equiformal من كل من القصدير II والقصدير IV .
 هـ - محلول لزوجه عالية .
 و - اختبار مدى الثقة reliability لقطب عملي جديد استُحدث لقياس تركيز أيون الهيدروجين .
- ١٠ - اشرح كيف يمكن استخدام قطب الزجاج في معايرة الحامض - القاعدة الحجمية ، وما هي المحدّدات لاستخدامه في هذه المعايير .
- ١١ - من الضروري غالباً قياس pH بشكل مستمر في تيارات السوائل الجارية . اقترح طريقة إجراء هذه القياسات ، وما هي العقبات أمام طريقتك المقترحة .
- ١٢ - بين الفرق بين الأنواع الرئيسية الثلاثة للأقطاب الانتقائية للأيونات .
- ١٣ - ما المقصود باستجابة نرنست Nernstian response ؟
- ١٤ - ما الخصائص الرئيسية لغشاء زجاجي حتى يعطي استجابة تنطبق مع استجابة نرنست ؟
- ١٥ - ما المقصود بالانتقائية عند الحديث عن الأقطاب الانتقائية للأيونات ؟
- ١٦ - ما المصادر التي تولّد الجهد في خلية تحوي كل من قطب الزجاج وقطب الكالوميل المشبع ؟ وبين أي هذه الجهود أكثر أهمية ؟
- ١٧ - بين لماذا يكون من الضروري تعيير الخلايا التي تحوي كل من القطب الانتقائي للأيون وقطب المقارنة .
- ١٨ - اشرح كيف تعيّر خلية تحوي كل من قطب الزجاج وقطب الكالوميل المشبع .
- ١٩ - اقترح تجربة تُبين بواسطتها أن الجهد المتولّد عبر غشاء الزجاج لا يكون بسبب انتشار الأيونات خلال هذا الغشاء .
- ٢٠ - بين الفرق بين كل من الأقطاب ذات الغشاء الصلب والأقطاب ذات غشاء المادة الراسبة .
- ٢١ - اشرح كيفية تعيير الخلية التي تحوي القطب الانتقائي لأيون الفلوريد .
- ٢٢ - وضح الفرق الرئيسي بين كل من مقياس رقم الهيدروجين ومقياس الجهد

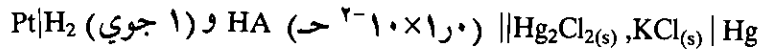
١ - استُخدم قطب هيدروجين وقطب كالوميل مشبع لتعيين رقم الهيدروجين لمجموعة من المحاليل المنظمة . لحسب الجهد المتولّد عن كل من هذه المحاليل ، إذا علمت أن قيمة pH لكل منها كما يلي (افترض أن قيمة جهد التقاء السائل صغيرة جداً بحيث يمكن إهمالها ، وأن قطب الهيدروجين في الظروف القياسية) :

*أ - ٤٦ ، ب - ٨٠ ، ج - ١١٤ ، د - ٢٣ .

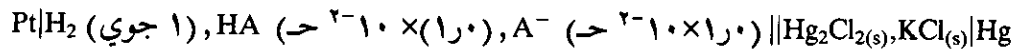
٢ - احسب قيم pH لكل من محاليل الخلية المكوّنة من الاقطاب المذكورة في السؤال ١ ، علماً بأن الجهد المتولّد عن كل من هذه المحاليل كما يلي :

*أ - ٣١٥ فولت ب - ٨١٤ فولت ج - ٤٦٣ فولت د - ٧١١ فولت .

*٣ - احسب قيمة Ka للحمض الضعيف في الخلية التالية ، علماً بأن الجهد المتولّد عن هذه الخلية ٤٨١ فولت



٤ - احسب قيمة Ka للحمض الضعيف في الخلية التالية ، علماً بأن الجهد المتولّد عن هذه الخلية ٥١٨ فولت :



٥ - أثبت أن pH للخلية المتكونة من القطبين : أنتيمون / أكسيد أنتيمون - قطب كالوميل مشبع تُعطى بالعلاقة التالية :

$$\frac{\text{خلية K-E}}{0.0592} = \text{pH}$$

٦ - احسب مايلي مستخدماً منحني التعيير المبين في الشكل ١٣-١١ (افترض أن كل من درجات الحرارة ، وتأثير الفعاليات لكل المحاليل متشابهة) :

أ - الجهد الذي يسجله مقياس الجهد إذا كان محلول الخلية ماء مصدره طبيعي naturally occuring water ، يحتوي على ١٨ جزء في المليون من الفلوريد .

ب - كمية الفلوريد في عينة من ماء حجمها جالون معبّراً عنها بكل من : جزء في المليون F ، وملجرامات F ، إذا كانت القراءة التي يسجلها مقياس الجهد لهذه العينة + ٢٥٠ ملي فولت .

٧ - عند قياس جهد قطب الفلوريد المتولّد عن عيّنة من محلول فلوريد مجهول حجمها ٢٥٠ مل ، وُجِدَ أن هذا الجهد يساوي - ١٤٠ ملي فولت وذلك عند استخدام قطب كالوميل مشبع كقطب مقارنة . فإذا أُضيفت لهذه العينة ٢٥٠ مل أخرى من محلول NaF الذي تركيزه ٤١٥ × ١٠^{-٣} ص ، وكان الجهد المتولّد بعد الإضافة - ١٦٥ ملي فولت ، احسب ملجرامات الفلوريد الموجودة في عينة حجمها ٢٥٠ مل .

*٨ - عُولِجَت عيّنة تربة وزنها ٨١٧٢ جم ، بمحلول أسيتات صوديوم (pH له تساوي ٨٢) ، وعُرضت للقوة الطاردة عن المركز centrifuged . ثم فُصِّلَت طبقة المحلول الراكدة التي تحوي الكالسيوم ، وخفّفت الى ١٠٠٠ مل وكان الجهد المتولّد عن ٥٠ مل من هذا المحلول مقداره + ٢٠٠ ملي فولت ، وذلك عند استخدام قطب الكالسيوم وقطب الكالوميل المشبع . فإذا أُضيفت ٢٥ مل من محلول ٣٨٥ × ١٠^{-٢} حـ كالسيوم وكان الجهد الجديد المتولّد على قطب الكالسيوم ٠٠ ملي فولت ، احسب % Ca وملجرامات Ca / جم تربة .

* اجابات الاسئلة المميزة بهذه العلامة مدونة في نهاية الكتاب .

- ٩ - يُستخدم القطب الانتقائي للكلوريد لتعيين الكلوريد في عصير البندورة المملح Salted tomato juice . فاذا أعطت عينة من عصير البندورة حجمها ١٠ مل جُهداً مقداره - ١٧ر٢ ملي فولت ، وعند إضافة ١٠٠ مل من محلول NaCl الذي تركيزه ٢٠٠ × ١٠^{-٣} حـ والمُحمض بحامض النيتريك أصبح الجهد - ٣٤ر٦ ملي فولت . احسب تركيز Cl⁻ في عصير البندورة معبّراً عنه بكل من مول/لتر ، و مجم/لتر .
- ١٠ - عند معايرة عينة من الفلوريد حجمها ٥٠ر٠ مل بمحلول ٠ر١١٥ ص La(NO₃)₃ كمادة معايرة وعلى pH تساوي ٥ وباستخدام كل من قطب الفلوريد وقطب الكالومييل المشبع سُجِّلَت الجهود التالية :

حجم المعايير	ملي فولت	حجم المعايير	ملي فولت
٠ر٠	- ١١٠	٢٥ر٠	- ٥٠ر٠
٥ر٠	- ١٠٥	٢٧ر٠	- ٤٠ر٠
١٠ر٠	- ٩٨	٢٩ر٠	+ ٥ر٠
١٥ر٠	- ٨٥	٢٩ر٥	+ ٣٠ر٠
٢٠ر٠	- ٧٧ر٠	٣٠ر٠	+ ٥٠ر٠
		٣٥ر٠	+ ١١٠

احسب كمية F في العينة معبّراً عنها بكل من مجم والجزء في المليون .

الفصل الرابع عشر

معايرات الترسيب

Precipitation Titrations

Introduction مقدمة

معايرة الترسيب هي تلك التي تتم فيها معايرة المادة ، بواسطة محلول قياسي ، لمفاعل مُرْسَب. وعند اكتمال الترسيب الذي يعرف بقياس اتحاد الكميات في التفاعل ، يستدل على زيادة المادة المعايرة او اختفاء المادة المتفاعلة . ويمكن التعرف على نقطة التكافؤ بأدلة اللون ، وبالطرق الآلية . ومن الطرق الآلية قياس الجهد ، باستعمال اقطاب كاشفة أو انتقائية الايون .

وتعتبر فكرة معايرة الترسيب قديمة جدا . فمثلا ، عام ١٨٣٢ عَيَّنَ جاي لوساك ايون الفضة بالكلوريد . كذلك ، فإن مور وفولهارد Mohr and Volhard الذين تُعرف باسمائهما معايرات ترسيب معينة ، تتضمن ايونات الفضة والهاليدات ، قد قدما اسهامهما في ١٨٥٦ و ١٨٧٤ على التوالي . وفي بداية القرن التاسع عشر ، كانت طريقة تكوين التعكير ($AgCl$) تستعمل بنجاح لتعيين الوزن الذري للفضة ، والكلور ، والعديد من المعادن المفصولة ، على شكل كلوريدات معادن نقية .

Titration Requirements متطلبات المعايرة

يعتبر تكون راسب اثناء المعايرة هو الفارق الرئيسي بين معايرة الترسيب والطرق الحجمية الأخرى . لذلك ، تشمل متطلبات المعايرة تكوين راسب محدد التركيب ، بالإضافة الى المتطلبات الخاصة بالطرق الحجمية الأخرى .

فيجب ان توجد علاقة محددة لحساب الوزن ، بين المعاير والعينة المؤدية لتكوين راسب ، وبالرغم من ان الراسب ليس معزولا فإن الطبيعة الامتزازية للراسب تجاه المعاير ، يمكن ان تؤدي الى اخطاء كبيرة . ولهذا السبب ، فإن العديد من التفاعلات المتضمنة تكوين راسب ، مثل معايرة ايونات المعادن مع الهيدروكسيد او الكبريتيد كمعاير ، ليست مفيدة .

ولما كانت اضافة المعايرة تتم بسرعة ، لذا يجب الوصول الى حالة الاتزان بين الراسب وأيوناته في المحلول بسرعة . وسيؤدي البطء في الوصول الى حالة الاتزان الى زيادة في حجم المعاير . وبالإضافة الى معدل التفاعل السريع ، فمن الضروري أن يكون ثابت الاتزان (K_{sp}) مفضلا ، بمعنى أن يكون صغيرا ، مما يدل على بطء ذوبان ناتج المعايرة (الراسب) .

واخيراً ، فإن تعيين نقطة التكافؤ للمعايرة ، قد يكون هو المعامل المحدد . فبالرغم من أن العديد من طرق استعمال الأدلة ممكن الا أنه ، افضل الطرق بشكل عام ، للتعرف على نقطة النهاية في تفاعلات الترسيب هي احدى الطرق الآلية .

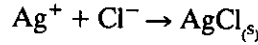
هناك العديد من تفاعلات الترسيب التي اصبحت معروفة ، الا أنها ليست جميعها مناسبة لمعايرات الترسيب .

والسبب في ذلك هو عدم تحقيق شرط ، او اكثر ، من الشروط المذكورة سابقا . وقد تكون اكثر معايرات الترسيب استعمالا هي معايرة الهاليدات (Cl^- , Br^- , I^-) واشباه الهاليدات Pseudohalides (S^{2-} , HS^- , RS^- , CN^- , SCN^-) ، مع ايون الفضة (أو العكس) ، ومعايرة ايون الكبريتات مع ايون الباريوم (أو العكس) .

منحنى المعايرة Titration Curve

لنفترض حالة معايرة $AgNO_3$ بكلوريد الصوديوم $NaCl$ ، لتعطي الناتج عديم الذوبان $AgCl$ ، وفقا للمعادلة :

(١٤ - ١)



فأثناء اضافة المعايير ينقص تركيز ايون الفضة بالتدريج ، حيث يترسب $AgCl$. وعند الوصول الى نقطة التكافؤ نكون قد أضفنا كمية من $NaCl$ مكافئة لمحلول $AgNO_3$. الا ان تركيز ايون الفضة لا يمكن ان يكون صفرا ، لأن راسب $AgCl$ في حالة اتزان مع ايوناته . وتتحدد كمية ايون الفضة في المحلول بحاصل ذوبان $AgCl$ ويتم الوصول الى نقطة التكافؤ عند الوصول الى تركيز ايون الفضة هذا (تركيز الاتزان) . واذا اضيفت زيادة من $NaCl$ يجب ان ينقص تركيز ايون الفضة اكثر بسبب تأثير الايون المشترك .

توصف هذه العملية كاملة بمنحنى المعايرة ، الذي يرسم العلاقة بين التغير في تركيز ايون الفضة وحجم $NaCl$ المعايير . فاذا كان Cl^- يُعاير بواسطة Ag^+ ، ترسم علاقة بين تركيز ايون الكلوريد وحجم نترات الفضة $AgNO_3$ المعايير .

المثال ١٤ - ١ :

احسب التغير في تركيز ايون الفضة وايون الكلوريد اثناء معايرة ٤.٠٠ مل من ١٠٠.٠ ص $AgNO_3$ بواسطة

١٠٠.٠ ص $NaCl$.

pAg الاصلية .

قبل بدء المعايرة يكون تركيز ايون الفضة = ١٠٠.٠ ص . لذلك تكون pAg هي :

$$pAg = -\log [Ag^+] = -\log 10^{-1} = 1$$

وحيث انه لم تتم اضافة ايون كلوريد عند هذه النقطة فلا يمكن تعريف pCl .

اثناء المعايرة .

عند ٢٥٪ من المعايرة يكون قد اضيف ١.٠ مل من ١٠٠.٠ ص $NaCl$. لذلك تحسب كمية Ag^+ المتبقية في

المحلول كما يلي :

عدد ملي مولات Ag^+ في البداية : ٤.٠ مل $\times$ ١٠٠.٠ ص = ٤٠٠ ملي مول

عدد ملي مولات Cl^- المضافة : ١.٠ مل $\times$ ١٠٠.٠ ص = ١٠٠ ملي مول

عدد ملي مولات Ag^+ المتبقية : ٥٠.٠ مل ٣٠٠ ملي مول

$$[Ag^+] \cong C_{Ag^+} = \frac{300 \text{ ملي مول}}{500 \text{ مل}} = 0.600 \text{ ج}$$

$$pAg = -\log (0.600) = 0.22$$

ويجب ان يلاحظ في الحسابات ، أن التركيز المستعمل لأيون الفضة لا يحتوي على الكمية البسيطة الناتجة عن ذوبان AgCl . وهذا تقريب معقول لأن تركيز ايون الفضة الناتج من ذوبان AgCl مهمل ، بالمقارنة بكمية الفضة (٠.٦٠٠ ج) الزائدة عن ايون الكلوريد .

ولحساب pCl ، يجب أن يؤخذ تأثير الايون المشترك في الاعتبار ، لأنه يوجد زيادة من ايون الفضة في المحلول* . لذلك ،

$$[Cl^-] [Ag^+] = {}^2(ج) {}^{10-10} \times 1.8 = K_{sp}$$

$$S = [Cl^-]$$

$${}^{10-10} \times 1.8 \approx [Ag^+] \times 0.600$$

$$S [0.600] = {}^{10-10} \times 1.8$$

$$S = {}^{9-10} \times 3.00$$

$$pCl = -\log [0.600 \times 10^{-9}] = 8.78$$

وللمرة الثانية ، لم تؤخذ في الاعتبار Ag^+ الناتج عن ذوبان AgCl كجزء من تركيز ايون الفضة . فلو انها اعتبرت لكتبنا المعادلة التالية :

$$S + 0.600 = [Ag^+]$$

وبعد التعويض في تعبير حاصل الاذابة نحصل على تركيز الكلوريد من :

$$[S + 0.600] S = {}^2(ج) {}^{10-10} \times 1.8$$

بحل المعادلة ينتج أن تركيز ايون الكلوريد $= 10^{-9} \times 3.00$. وبذلك فان التقريب معقول .

تحسب النقاط الاخرى خلال المعايرة بنفس الطريقة . الا ان التقريب يكون لقيمة pCl اقل دقة في الجزء الاول من المعايرة ، ولقيمة pAg بالقرب تماما من نقطة التكافؤ .

نقطة التكافؤ .

يتم التوصل الى نقطة التكافؤ عندما يضاف ٤٠.٠ مل من محلول NaCl الى المحلول . عند هذه النقطة ، يكون المحلول محلولاً مشبعاً لكلوريد الفضة AgCl على اتصال بكلوريد الفضة الصلب . وبالتالي يمكن حساب تركيز ايون الفضة وايون الكلوريد في المحلول من حاصل الاذابة .

$$[Cl^-] = S = [Ag^+]$$

$$S.S = {}^2(ج) {}^{10-10} \times 1.8$$

* يجب ان يلاحظ ان المعادلة $pCl + pAg = pK_{sp}$ ،

يمكن اشتقاقها من تعبير K_{sp} . وبذلك ، عند اى نقطة في المعايرة ، اذا حسبت pAg يمكن حساب pCl بواسطة هذه المعادلة (او العكس) .

$$S = 1.34 \times 10^{-10} \text{ ج}$$

$$pCl = pAg = -\log [1.34 \times 10^{-10}] = 8.87$$

بعد نقطة التكافؤ .

عندما يضاف ٥٠.٠ مل من NaCl يحتوي المحلول على زيادة من NaCl لذلك ، يتأثر تركيز ايون الفضة في المحلول بتأثير الايون المشترك .

ويحسب تركيز ايون Cl^- و pCl بواسطة :

$$\begin{aligned} \text{عدد ملي مولات } Cl^- \text{ المضافة} &= 50.0 \times 0.100 \text{ ص} = 5.00 \text{ ملي مول} \\ \text{عدد ملي مولات } Ag^+ \text{ الاصلية} &= 40.0 \times 0.100 \text{ ص} = 4.00 \text{ ملي مول} \\ \text{عدد ملي مولات } Cl^- \text{ الزائد} &= 9.00 \text{ ملي مول} \end{aligned}$$

$$[Cl^-] \cong C_{Cl^-} = \frac{9.00 \text{ ملي مول}}{100.111 \text{ ج}}$$

وقد اعتبر تركيز ايون الكلوريد الناتج من ذوبان AgCl مهملا عند اجراء هذه الحسابات . ويمكن ان يُبين ان مثل هذا التقريب معقول ، وقد يكون مصدر قلق فقط عند النقاط التي تلي نقطة التكافؤ مباشرة .

$$pCl = -\log [1.11 \times 10^{-2}] = 1.95$$

ولحساب pAg

$$S = [Ag^+]$$

$$[Cl^-] \cong C_{Cl^-} = 0.111 \text{ ج}$$

والتعبير الاكثر دقة لتركيز الكلوريد $[Cl^-]$ هو

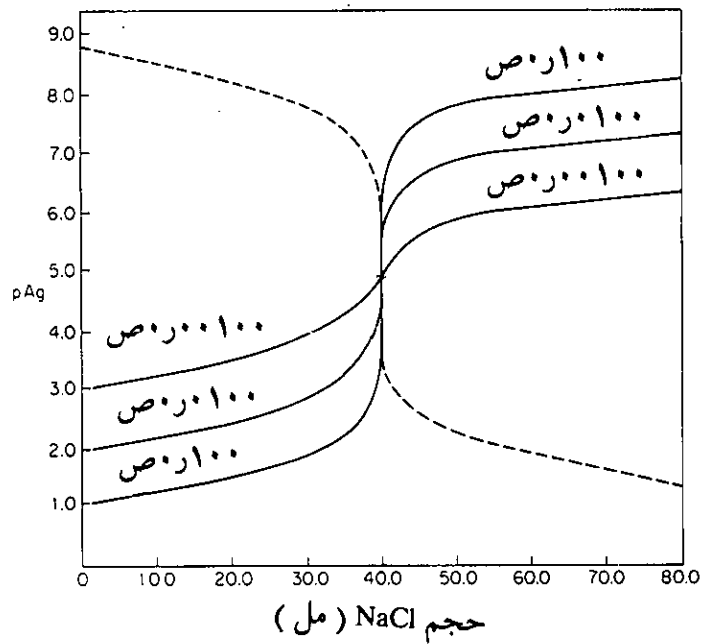
$$[Cl^-] = C_{Cl^-} = 0.111 + S$$

وبالتعويض في تعبير K_{sp} واستعمال تقريب قيمة Cl^- نحصل على :

$$1.8 \times 10^{-10} (\text{ج})^2 = S \times 0.111$$

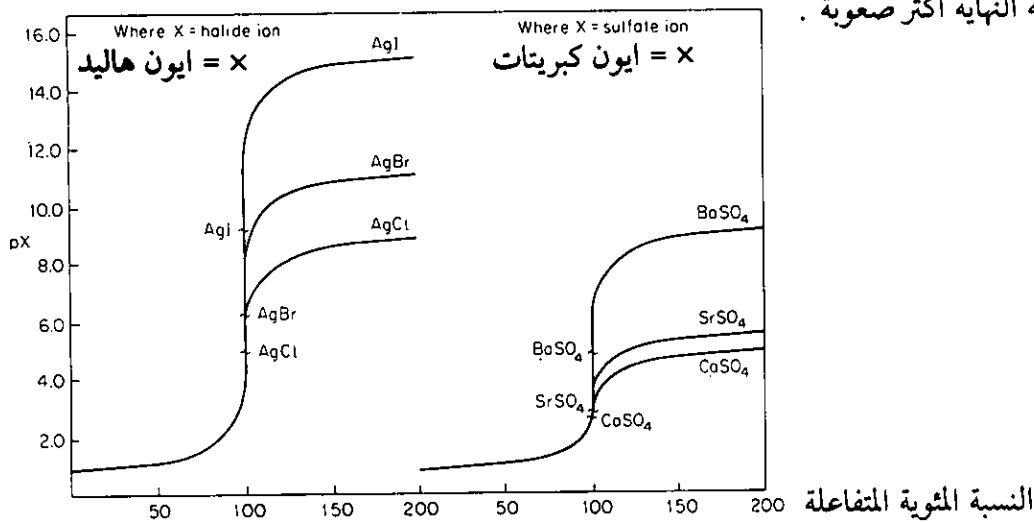
$$S = 1.62 \times 10^{-9} \text{ ج}$$

$$pAg = -\log [1.62 \times 10^{-9}] = 7.79$$



الشكل ١٤ - ١ : منحنيات معايرة محسوبة لمعايرة ٤٠.٠ مل من ٠.١٠٠ ص AgNO_3 مع ٠.١٠٠ ص NaCl . يوضح تأثير التخفيف بفرض ظروف ٠.١٠٠ و ٠.٠٠١٠٠ ص للمعاير وللعينة. منحنى المعايرة المتقطع عبارة عن رسم للعلاقة بين pCl مع حجم AgNO_3 .

وبين الشكل (١٤ - ١) نموذجاً لمنحنى معايرة محسوباً. ففي جوار نقطة التكافؤ يتغير تركيز أيون الفضة سريعاً جداً. ولما كان التركيز عند نقطة التكافؤ يتحدد فقط بحاصل الاذابة فإن هذه النقطة لا تعتمد على التركيزات المستعملة في المعايرة. إلا أن الأجزاء الأخرى من المنحنى تتأثر بمستوى تركيز المادة المعايرة والعينة. وهذا التأثير موضح في الشكل (١٤ - ١) حيث استعملت محاليل للمادة المعايرة والعينة بتركيزات ٠.٠١ ص و ٠.٠٠١ ص. فكلما نقص تركيز النظام (المادة المعايرة والعينة) يصبح التغير المفاجيء في تركيز أيون الفضة أقل وضوحاً. وبهذا النقص في التغير المفاجيء، يصبح التعرف على نقطة النهاية أكثر صعوبة.



الشكل ١٤ - ٢ : منحنيات معايرة متوقعة لمعايرات عديدة. وبالرغم من عدم ظهور ذلك في الشكل، فإن الانكسار سيصبح أكثر حدة كلما زادت ذائبية ناتج التفاعل.

ويتأثر حجم الإنكسار في منحني المعايرة كذلك بقيمة حاصل الاذابة ، فكلما نقصت ذائبية الراسب المتكون اثناء المعايرة K_{sp} (اقل) ، يزداد حجم هذا الانكسار ، ويصور الشكل (١٤ - ٢) هذا التأثير ، حيث يعرض عددا من منحنيات المعايرة النظرية ، لعدد من المواد التي تختلف قيم K_{sp} لها . ومن هذه المنحنيات ، يمكن استنتاج انه يمكن ان يعاير كل من الهاليدات كميأ بآيون الفضة ، ويمكن معايرة الكبريتات كميأ بآيون الباريوم ، كما يمكن معايرة الكبريتات معايرة نصف كمية بآيون الاسترانسيوم ، اما معايرة الكبريتات بآيون الكالسيوم فهي ليست معايرة كمية ، مع العلم بأن جميع هذه الاستنتاجات مبنية على اساس عدم حدوث مشاكل حركية او تفاعلات جانبية . كذلك يمكن التنبؤ بأنه يمكن المفاضلة بنجاح تام في مخاليط $I^- - Br^-$ و $I^- - Cl^-$ ، وينجح معقول في مخاليط $Br^- - Cl^-$ باستعمال معاير فضة .

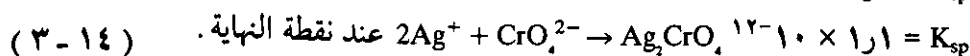
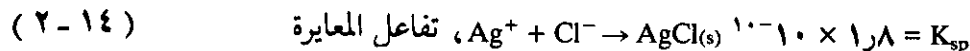
التعرف على نقطة النهاية .

تعرف ثلاثة طرق تقليدية هي : طريقة مور Mohr ، وطريقة فولهارد Volhard ، وطريقة فاجان Fajan ، وتستخدم هذه الطرق كواشف لون للتعرف على نقطة التكافؤ . وعموما ، تتضمن هذه الطرق الثلاثة معايرة ايون فضة مع هاليد أو شبه هاليد . وبذلك ، فإن اختيار مفاعلات كيميائية كأدلة انما هو لهذه التفاعلات ، ولا يمكن تطبيقها افتراضيا لمعايرات ترسيب اخرى . الا ان اساس التعرف على نقطة النهاية في هذه الطرق الثلاثة ، وبالذات تكوين راسب ملون ، وتكوين لون متجانس او تكوينه على السطح ، يمكن تطبيقه على طرق اخرى .

طريقة مور .

يتكون راسب ملون عند نقطة النهاية في طريقة مور . فعند معايرة ايون الكلوريد بآيون فضة تكون التفاعلات

هي :

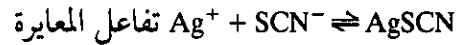


يضاف Na_2CrO_4 ، الذي يعمل كدليل ، الى محلول عينة الكلوريد . ولكي يكون ايون الكرومات مفيدا كدليل ، يجب ان لا يتفاعل مع أيون الفضة حتى الوصول الى تركيز ايون الفضة عند نقطة التكافؤ . وذلك يعني ان ايون الفضة يجب ان يرْسب ايون الكلوريد اولا ، ثم يلي ذلك تكوين كرومات الفضة Ag_2CrO_4 الاحمر اللون . ويمكن التنبؤ بذلك بمقارنة K_{sp} لكلوريد الفضة $AgCl$ و Ag_2CrO_4 . ولسوء الحظ ، فان المعايرة كلها تتأثر باللون متناقضة . فأيون الكرومات اصفر ، وراسب $AgCl$ ابيض ، وراسب Ag_2CrO_4 احمر . وبذلك ، لكي يمكن رؤية اللون الاحمر على الاصفر فإن العين تتطلب ان يكون تركيز الكرومات CrO_4^{2-} صغيراً . وبسبب هذه العوامل المتنافسة فإن طريقة مور تتضمن خطأ معايرة يجب التعويض عنه . وحيث أنه يتوافر نظم اخرى للتعرف على نقطة النهاية فان طريقة مور لا تستعمل في الوقت الحاضر بشكل واسع ، كما كانت في الماضي ، وعموما ، فانه يمكن استعمال طريقة مور لتعيين الكلوريد والبروميد ، ولكن ليس لتعيين اليوديد والثيوسيانات .

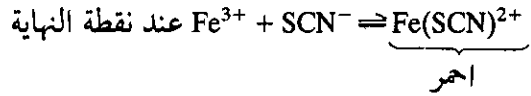
طريقة فولهارد .

في طريقة فولهارد ، يعاير ايون الفضة مباشرة بمحلول ثيوسيانات قياسي ، وتعرف نقطة النهاية بتكوين معقد ذائب واضح اللون . ويضاف للمحلول ايون الحديدك Fe^{3+} ، الذي يعمل كدليل . ففي الظروف المناسبة ، وبمجرد اضافة زمادة من SCN^- يتكون لون احمر غامق ، نتيجة لتكوين مركب معقد مع ايون الحديدك Fe^{3+} .

(١٤ - ٤)



(١٤ - ٥)



ويمكن ان تتكون معقدات ثيوسيانات حديد اخرى ، ولكن ذلك يتطلب وجود تركيزات SCN^- اعلى من الموجود عند نقطة النهاية . وبالرغم من ان ثابت الاتزان للتفاعل (١٤ - ٥) ليس مفضلاً تماماً ، الا ان لون المعقد Fe(SCN)^{2+} واضح تماماً ، وبذلك فإن تركيزات صغيرة من هذا المعقد يمكن التعرف عليها . وقد قدر عملياً ان الحد الأدنى لتركيز Fe(SCN)^{2+} في المحلول الذي يمكن رؤيته بالعين المجردة هو حوالي ١٠×٦٤^{-٦} ج .

ويمكن معايرة الهاليدات كذلك ، ولكن طريقة تحليلها مبنية على معايرة غير مباشرة . حيث تضاف كمية زائدة معلومة من محلول الفضة بواسطة الماصة الى محلول عينة الهاليد . وبالتالي ، يعاير المتبقي من Ag^+ بمحلول SCN^- قياسي باستعمال Fe^{3+} كدليل .

واذا قورن حاصل اذابة AgSCN ، بحواصل اذابة الهاليدات ، يُستنتج أن AgCl هو الاكثر ذوباناً .

$$١٣^{-١٠} \times ٥٢ = K_{sp}(\text{AgBr}) , \quad ١٢^{-١٠} \times ١٠ = K_{sp}(\text{AgSCN})$$

$$١٧^{-١٠} \times ٨٣ = K_{sp}(\text{AgI}) , \quad ١٠^{-١٠} \times ١٨ = K_{sp}(\text{AgCl})$$

وبذلك ، عند معايرة Cl^- بطريقة غير مباشرة يذوب بعض راسب AgCl ، لتكوين راسب AgSCN ، عند معايرة الزائد من Ag^+ بمحلول SCN^- . اما بالنسبة للمعايرة غير المباشرة للبروميد Br^- واليوديد I^- ، فيجب عدم توقع اى خطأ لان هذه الهاليدات ، كاملاح فضة ، اقل ذوباناً بالمقارنة بثيوسيانات الفضة AgSCN .

وبالرغم من ذلك ، فإن طريقة فولهارد لا تزال صالحة للاستعمال لمعايرة ايون الكلوريد ، شريطة استخدام احدى الطرق التجريبية العديدة المختلفة . ففي الطريقة الاولى ، يُرشح راسب كلوريد الفضة ، ويفصل عن المحلول ، تاركاً الزيادة من ايون الفضة القياسي . وبمجرد ازالة راسب AgCl ، تكون المعايرة مع محلول SCN^- القياسي معايرة مباشرة .

والطريقة الثانية المفيدة ، هي بان يضاف النيتروبنزين الى المحلول المحتوي على AgCl والزيادة من Ag^+ . فيغلف النيتروبنزين راسب AgCl ، ونتيجة ذلك يظهر وكأنه قد تم ابعاد الراسب بالترشيح . وعند المعايرة بمحلول ثيوسيانات قياسي فإن SCN^- لن تكون قادرة على اختراق طبقة النيتروبنزين الرقيقة الموجودة على AgCl . ولما كانت هذه الطريقة لا تتضمن الترشيح فهي عموماً اسرع من الاولى ، واذا استعملت طريقة الترشيح يجب التسخين بهدوء (الهضم Digestion قبل الترشيح وذلك لزيادة حجم بلورات AgCl ، وجعلها اكثر ملائمة للترشيح) .

والتطوير الاخير الذي يمكن استخدامه هو باستعمال زيادة كبيرة من Fe^{3+} . فقد وجد انه اذا كان تركيز Fe^{3+} حوالي ٧×١٠^{-٢} ص ، فإنه يتم الحصول على معايرات مرضية ، ونقاط نهاية تفاعل ثابتة . وباستعمال تركيزات كبيرة جداً من Fe^{3+} ، تجد SCN^- نفسها متضمنة في اترانين متنافسين هما : (١) اذابة كلوريد الفضة لتكوين راسب ثيوسيانات الفضة و (٢) تكوين معقد مع Fe^{3+} ويمكن بيان غياب الخطأ في المعايرة حسابياً . ويمكن تعيين الانيونات الاخرى التي تُرسب على شكل املاح فضة بطريقة فولهارد . الا ان التحليل الناجح ، ممكن فقط ، اذا كان ملح الفضة للانيون المطلوب

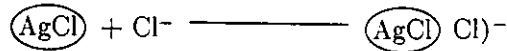
تعيينه اقل ذوبانا من راسب AgSCN ، او اذا طورت الطريقة لتتغلب على الذاتية المنعكسة .
طريقة فاجان .

ان تأثير الدليل في طريقة فاجان مبني على ظهور ، او عدم ظهور ، لون على سطح الراسب . ولما كانت الطريقة تتضمن امتزاز الكاشف او مَجَّ Desorption لذلك تسمى الكواشف بكواشف الامتزاز .

وللدليل الامتزاز خواص حامضية - قاعدية و يترسب في الاتزان :

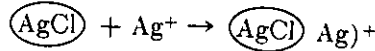


ويتحدد اتجاه هذا الاتزان بقيمة pH للمحلول ، وقيمة K للدليل الامتزاز . وعند افضل الظروف التجريبية يكون الفلوريسين Fluorescein في المحلول على شكل IN^- . ويعتبر الفلوريسين اكثر الادلة استعمالا لمعايير $\text{Ag}^+ - \text{Cl}^-$.
وفي طريقة فاجان ، يعاير محلول ايون الكلوريد بمحلول Ag^+ قياسي . وقبل الوصول الى نقطة التكافؤ ، يغطي سطح الراسب AgCl بطبقة اولية من ايون الكلوريد ، لذلك يكون للراسب سطح مشحون بشحنة سالبة .

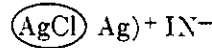


وبذلك ، يتلون المحلول بلون فلوريسي اصفر باخضرار ، وهو لون الشكل الانبوني للفلوريسين ، لانه غير ممتز على راسب AgCl .

وبعد المرور بنقطة التكافؤ ، تتغير شحنة السطح لأن راسب AgCl يترسب في وجود ايونات الفضة .



وفي الحال ، يتصرف انيون الفلوريسين كأيون مضاد ويمتز على سطح AgCl .



ويسبب ذلك تلون الراسب بلون احمر قرمزي . وتأثير الدليل تأثير منعكس . فاذا اضيفت كمية كافية من محلول ايون الكلوريد الى المحلول السابق ، للعودة الى الجانب الاخر من نقطة التكافؤ ، تختفي الطبقة الممتزة الحمراء القرمزية ، ليتكون محلول اصفر باخضرار . بالاضافة الى ذلك ، فإن العملية بوضوح ، هي ظاهرة سطحية ، تتضمن الامتزاز ، لأن ذوبانية ملح الفضة لانيون الفلوريسين لم يتم تجاوزها .

ويتطلب الاستعمال الناجح لدليل امتزاز طريقة تجريبية تساعد على الامتزاز السطحي . وهذا على النقيض من التحليل الوزني المعتاد حيث تبذل كل الجهود للتقليل من الامتزاز السطحي وبالتالي ، يمكن بيان عدة عوامل تفضيلية لدليل الامتزاز وهي :

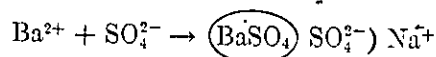
١ - يجب ان يكون حجم جسيمات الراسب صغيرا وفي حالة تشتت واضحة . ومثالاً ، يجب ان تبقى الجسيمات المعلقة في هذه الحالة بشكل منتظم خلال المعايرة . وغالبا ما تضاف مركبات تساعد على ابقاء ظرف تشتت واضح . ففي معايرة $\text{Ag}^+ - \text{Cl}^-$ تحقق اضافة الدكسترين هذا الغرض . ووجود الكتروليتات بتركيز مرتفع يؤدي الى تخثر الجسيمات المشتتة .

٢ - يجب ان تكون الايونات الاولية الرئيسية المتضمنة في الامتزاز من نفس نوع الايونات التي تُكون الراسب .
٣ - يجب ان يكون دليل الامتزاز ممتازا بقوة .

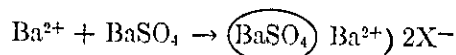
٤ - يجب ان يكون الملح المتكوّن بين انيون الدليل (او الكاتيون) والايون الاولي ذائبا بدرجة كافية .

٥ - ولما كان دليل الامتزاز حامضاً ضعيفاً ، او قاعدة ، فان pH للمحلول ، و K_a للدليل ، سيحددان تركيز الشكل الماز للدليل . لهذا السبب ، يجب ضبط pH للمحلول بعناية اثناء المعايرة .

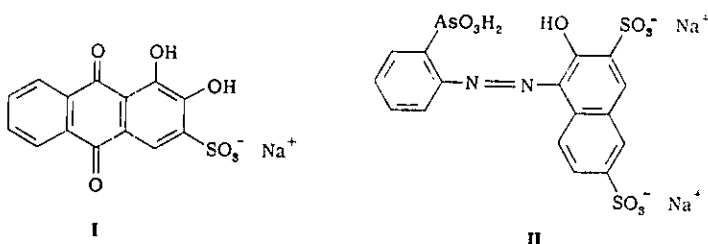
ومن الممكن تعيين الكبريتات بأيون الباريوم ، حيث تعين نقطة النهاية باستخدام دليل امتزاز . فعند $pH = ٣.٥$ ، وفي مذيب خليط من الماء والكحول ، تكون كبريتات الباريوم المتكونة راسباً مازاً بدرجة كبيرة ، ويميل الى البقاء في حالة معلق . ويمكن تمثيل المعايرة قبل نقطة التكافؤ كما يلي :



وبعد نقطة التكافؤ :



ويمكن استعمال دليلين هما الاليزارين الاحمر (I) Alizarin red S ، والثورين (II) . ويسلك كل منهما كدليل انيوني يحل محل X^- في التفاعل السابق . ويمكن رؤية نقطة النهاية بسهولة ، حيث يتغير لون المحلول من اصفر الى احمر ارجواني ، على سطح الراسب .



ولقد كان التأكيد الرئيسي في هذه المناقشة على معايرة ايون الهاليد ، او العكس ، بطريقة مور ، وفولهارد ، وفاجان . كذلك ، فإن هناك مجموعة من تفاعلات ترسيب اخرى مفيدة في التحاليل ، وتدون الجداول (١٤ - ١) و (١٤ - ٢) العديد من هذه التفاعلات . والتفاعلات ذات العلاقة المباشرة بها هي تلك التفاعلات التي لا يتفكك فيها الراسب المتكون ، ولكن يبقى في المحلول . ويمكن ان تعامل الانظمة بنفس الطريقة التي تعامل بها تفاعلات الترسيب . ولكن ، في الحسابات يكون ثابت الاتزان المطلوب هو ثابت التفكك ، وليس ثابت الاتزان .

وبالرغم من توافر ادلة للعديد من معايير الفضة ، والمعايير المدونة في الجداول (١٤ - ١) و (١٤ - ٢) ، فإن الدليل هو نفسه احد التحديدات الرئيسية في معايير الترسيب . فيجب ان يحدث للدليل تغير مرئي عند الوصول الى pX معينة . فاذا حدث التغير مبكراً جداً ، او متأخراً جداً ، ينتج خطأ معايرة . ويمكن تصحيح خطأ المعايرة غالباً في عملية التقييس ، الا ان هذا يتطلب ضبطاً واعياً ، وتكراراً في عملية التعامل مع المفاعلات ، وفي الطريقة التجريبية .

الجدول ١٤ - ١ : تطبيق معايير الترسيب باستخدام نترات الفضة^١

ملاحظات	الايونات
فولهارد	
في وجود ملح الفضة	SCN^- , CNO^- , I^- , Br^- , ASO_4^{3-}
تتطلب ازالة ملح الفضة	S^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Cl^- , CN^- , CrO_4^{2-} , CO_3^{2-}
تتضمن اختزال Ag^+ الى Ag	BH_4^-
مبنية على تفاعل مع $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	K^+
معايرة مباشرة باستعمال Na_2CrO_4	Cl^- , Br^-

١ لا يشمل الجدول الطرق الالية للتعرف على نقطة النهاية .

الجدول ١٤ - ٢ : ادلة الامتزاز^١

معايير مع	الايون	الدليل
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, MoO_4^{2-}	Alizarin red S
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	F^-	
AgNO_3	SCN^- , Cl^- , Br^- , I^-	Bromophenol blue
$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	Br^-	
CNS^- , Cl^- , or Br^-	Hg_2^{2+}	
AgNO_3	SCN^- , Cl^- , Br^- , I^-	Congo red
$\text{Pb}(\text{OAc})_2$	HPO_4^{2-}	Dibromofluorescein
AgNO_3	Cl^- , Br^- , I^-	Dichlorofluorescein
$\text{Pb}(\text{OAc})_2$	BO_2^-	
AgNO_3	CN^- , Br^- , SCN^-	Diphenylcarbazone
Pb^{2+}	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ and $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	Solochrome red B
SCN^- , halides	Ag^+	Tartrazine
Ag^+	Cl^- and Br^-	Tetrachlorofluorescein
Ag^+	SCN^-	Bromocresol purple
Ag^+	SCN^-	Bromothymol blue
Ag^+	Br^- , I^- , SCN^-	Eosin
Ag^+	Halides, SCN^- , and $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	Fluorescein
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	SO_4^{2-}	
$\text{Pb}(\text{OAc})_2$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	
Ag^+	I^-	Diiododimethyl Fluorescein
Ag^+	SCN^- , Cl^- , Br^- , and I^-	Dibromofluorescein
Ag^+	Cl^-	Dimethylfluorescein
Ag^+	I^-	Rose bengal
AgNO_3	Cl^- , Br^-	Diphenyl amine blue

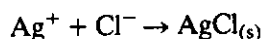
^١ مأخوذة عن D.D Perrin, "Organic Complexing Reagents," p. 132 Interscience, New York, 1964. See also J.F. Coetzee, "Treatise on Analytical Chemistry." Part I, Vol. 1, p. 784. Interscience, New York, 1959.

ولهذه الاسباب ، تفضل حاليا الطرق الآلية المطورة حديثا ، مثل طرق قياس الجهدية Potentiometry ، للتعرف على نقطة التكافؤ .

قياس الجهدية .

يمكن تعيين نقطة تكافؤ لعدد من تفاعلات الترسيب بقياس الجهدية ، حتى لو لم يكن هناك تغير في عدد التأكسد اثناء المعايرة . وتكون الاقطاب الانتقائية للأيونات أو نوع آخر من الاقطاب الادلة مجتمعة مع قطب مرجع خلية عاملة ممتازة لتتبع المعايرة ،

فلننظر الى معايرة ايون الفضة بايون الكلوريد او :

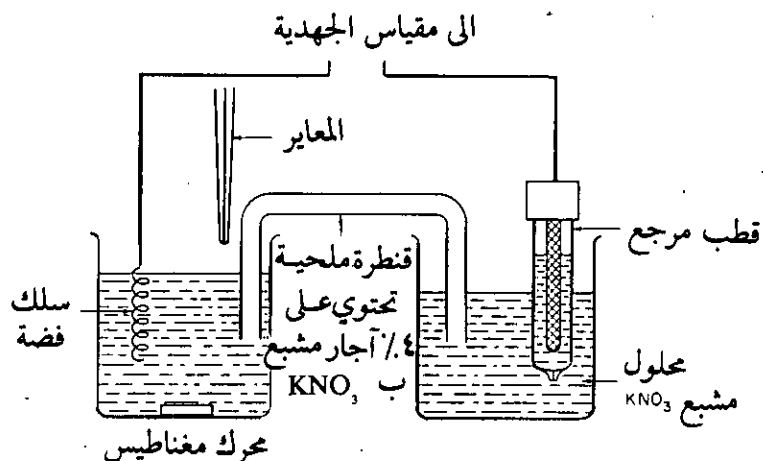


اثناء اجراء المعايرة يتناقص تركيز Ag^+ في المحلول . فاذا ادخل سلك من الفضة في المحلول يتكون ثنائي المؤكسد Redox Couple, Ag^+/Ag ، ويتغير الجهد عند سلك الفضة كلما تناقص تركيز ايون الفضة ، تبعا لمعادلة نيرنست - Nernst equation

$$-E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^{\circ} = E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} \quad (14-7)$$

ولكي تجرى قياسات فرق جهد يجب ان تكمل الخلية باضافة قطب مرجع ، مثل قطب الكالوميل المشبع . لذلك ، بينما يُضاف المُعايير يتغير جهد الخلية (كما هو معرف بمعادلة نيرنست) ويتبع منحنى معايرة على شكل حرف S اذا رسمت العلاقة بين جهد الخلية وحجم المادة المُعايرة .

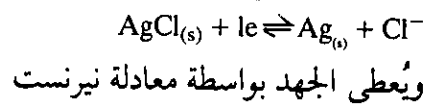
وبين الشكل (١٤ - ٣) ترتيبا نموذجيا للخلية لمعايرة $\text{Ag}^+ - \text{Cl}^-$



الشكل ١٤ - ٣ : خلية قياس الجهدية لمعايرة الفضة مع محلول الهاليد .

وتستعمل قنطرة ملحجية لأكثر الأعمال دقة ، وذلك لتوصل الجزء المرجع الى الجزء العامل ، لانه اذا وضع قطب الكالوميل القياسي مباشرة في محلول العينة ، يحدث تسرب لكلوريد البوتاسيوم KCl في المحلول . ولكن ، وللاغراض الروتينية ، حيث تعين كميات كبيرة (ماكروئية) من الفضة ، يمكن ان يغمر قطب الكالوميل القياسي مباشرة في محلول العينة . وسيتبع منحني المعايرة الناتج تجريبيا المنحني المحسوب المبين في الشكل (١٤ - ١) ، شريطة قياس فروق الجهد المضبوطة .

ويمكن ان تستعمل نفس الخلية للمعايرة العكسية ، حيث يعاير ايون الكلوريد بواسطة ايون الفضة . الا انه في هذه الحالة يصبح سلك الفضة مطليا بكلوريد الفضة AgCl عندما تبدأ المعايرة ، ويتحدد الجهد بواسطة $AgCl/Ag$ او :



$$E_{AgCl, Ag} = E^{\circ}_{AgCl, Ag} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Cl^{-}]}{1} \quad (١٤ - ٨)$$

وبذلك ، عندما يتغير تركيز الكلوريد اثناء المعايرة يتغير ايضا جهد الخلية (يجب اضافة قطب مرجع لتكملة الخلية) وينتج منحني معايرة على شكل حرف S عند رسم العلاقة بين جهد الخلية وحجم المعاير .

يمكن استعمال قطب ملح الفضة / فضة لقياس فرق الجهد في معايرات الانيونات التي تكون املاح فضة غير ذائبة . فمثلا ، يمكن الحصول على نتائج كمية للمعايرات الانفرادية لكل من $Fe(CN)_6^{4-}$ ، $(C_6H_5)_4B^{-}$ ، N_3^{-} ، SH^{-} ، S^{-} ، $Fe(CN)_6^{3-}$ ، SCN^{-} ، Cl^{-} ، Br^{-} ، I^{-} ، $C_2O_4^{2-}$ ، CN^{-} ، PO_4^{3-} ، وانيونات اخرى مع $AgNO_3$ كمادة معايرة .

ومن الناحية النظرية ، فإن أي قطب معدني يجب ان يستجيب لتفاعل ترسيب يتم فيه ازالة ايونات معدن القطب من المحلول بالترسيب اما من الناحية العملية ، فان القليل من الاقطاب يُعطي الاجابة السريعة والمنعكسة ، اللازمة لمعايرة ناجحة لقياس فرق الجهد . وعموما فان اكثر الاقطاب استعمالا ، هما اقطاب الفضة والزئبق (انظر الفصل ١٠) .

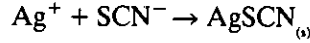
والاقطاب الانتقائية للايونات التي سبق وصفها في الفصل العاشر ، هي تطوير حديث قد وسع مجال التعرف على نقطة التكافؤ في معايرات الجهدية لتفاعلات الترسيب . فمثلا باستعمال قطب الفلوريد ، يمكن معايرة الفلوريد في محلول كحولي لنترات اللانثانوم $La(NO_3)_3$ او لنترات الثوريوم $Th(NO_3)_4$ لينتج راسب LaF_3 او ThF_4 ، انظر الشكل (١٣ - ٥) . كما يمكن تعيين هاليدات أخرى منفردة ، او في مخاليط ، باستعمال قطب انتقائي للأيون ، ونواتر الفضة كمعاير . ويمكن استعمال قطب انتقائي لأيون الرصاص لتعيين الرصاص ، حيث تكون اكسالات الصوديوم محلولاً مُعَيَّرًا . واذا استعمل خليط من مذيبيات الديوكسان - والماء ، فانه يمكن معايرة الكبريتات باستعمال قطب انتقائي لأيون الكبريتات حيث تستعمل نترات الرصاص $Pb(NO_3)_2$ كمعاير .

الحسابات . Calculations

المثال ١٤ - ٢ .

عينة من سبيكة فضة وزنها ١٧٥٥ رجم ، اذيت واحتاجت الى ٢٠٩٢ مل من محلول ثيوسيانات بوتاسيوم ٠٠٧١٠١ ر ص (معايرة فولهارد) . احسب النسبة المئوية للفضة في السبيكة .

لما كان التفاعل هو :



فإن النسبة المولية للتفاعل هي ١ : ١ لذلك :

$$\frac{\text{مل SCN} \times \text{ص SCN} \times \text{النسبة المولية للتفاعل} \times \text{Ag} \times ١٠٠}{\text{وزن العينة ، مجم}} = \text{Ag} \%$$

$$\frac{٢٠٩٢ \text{ مل} \times ٠٠٧١٠١ \text{ ر ص} \times \text{مل / مول} \times ١ / ١ \times ١٠٧٩ \text{ مجم / مل} \times \text{مول} \times ١٠٠}{١٧٥٥} = \text{Ag} \%$$

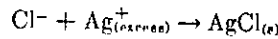
$$= ٩١٣٣ \%$$

المثال ١٤ - ٣ .

يفرز الشخص البالغ العادي في البول ٧٥ - ٢٠٠ ملي مول من الكلوريد ، في فترة ٢٤ ساعة ، وتوجد طرق طبية عديدة لتعيين الكلوريد في البول ، احدهما مبني على طريقة فولهارد ، حيث يضاف حجم معلوم قياسي من نترات الفضة الى عينة الكلوريد ، وتعاير الفضة المتبقية بمحلول ثيوسيانات بوتاسيوم قياسي .

جمعت عينة بول لمدة ٢٤ ساعة ، وبخرت ثم خففت الى ١٠٠٠ مل في دورق ذي سعة محدودة . وبعد ذلك ، اخذ ٢٥٠٠ مل من المحلول واضيف الى ٥٠٠٠ مل من محلول نترات الفضة ٠١٢٤١ ر ص . عویر المتبقي من الفضة فاحتاج الى ٢١٢٢ مل من محلول ٠١٢١١ ر ص KSCN . احسب كمية الكلوريد المُفَرَزَة في ٢٤ ساعة .

التفاعلات هي :



حيث النسبة المولية لكلا التفاعلين ١ : ١ ، لذلك :

$$\text{مجم Cl} = (\text{مل Ag} \times \text{ص Ag} - \text{مل SCN} \times \text{ص SCN}) \times \text{النسبة المولية للتفاعل} \times \text{Cl}$$

$$\text{مجم Cl} = (0.1241 \times 21.22 - 0.1211 \times 21.22) \times 1/1 \times 35.45 = 35.45$$

$$\text{مجم Cl} = 128.9$$

$$\text{ملي مول Cl} = \text{مجم Cl} \div \frac{\text{مجم Cl}}{\text{ملي مول}}$$

$$\text{ملي مول Cl} = 35.45 - 128.9 = 36.36 \text{ ملي مول Cl}$$

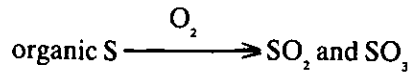
ولما كان الحجم المأخوذ ٢٥ مليلترا فإن هذا هو عدد الملي مولات في ٢٥ مل . ويكون عدد الملي مولات في ١٠٠٠ مل والذي يساوي عدد الملي مولات في فترة ٢٤ ساعة هو :

$$36.36 \text{ ملي مول} \times \frac{1000 \text{ مل}}{25 \text{ مل}} = 1454 \text{ ملي مول Cl} / 24 \text{ ساعة}$$

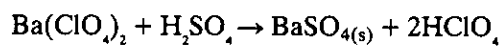
ويمكن ان تستخدم هذه الطريقة لتحليل الكلوريد في عدد من العينات الفسيولوجية . ولكن ، اذا وجد بروتينات يجب ازلتها اولاً ، لان البروتينات تترسب كاملاح فضة .

المثال ١٤ - ٤ .

مركب معروف بقيمة العلاجية كان سيستعمل كمقياس وقدم لتحليل الكربون C والهيدروجين H ، والكبريت S . وقد عين C و H كما وصف في الفصل السابع حيث اجريت عملية احراق لكمية صغيرة من عينة في تيار سريع من الاكسجين :



وجمعت منتجات الاكسدة في محلول مخفف لفوق اكسيد الهيدروجين H_2O_2 للتأكد من التحويل الكمي الى SO_3 ، واستعملت لتعيين S . وكان وزن العينة ٥.٢٠٦ مجم وتمت معايرة SO_3 المذاب $(\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4)$ باستعمال ١.٦٧ مل من $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ في ٨٠٪ كحول باستعمال دليل الامتزاز اليزارين الاحمر Alizarin Red S . فاذا احتاج ٩.٠٠ مل من ٠.١٠٢٠ ص H_2SO_4 الى ٩.٠٥ مل من $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ للوصول الى نقطة التكافؤ المعاييرة تحت نفس الظروف ، احسب S٪ في العينة .



$$\text{ص Ba}(\text{ClO}_4)_2 \times \text{مل Ba}(\text{ClO}_4)_2 = \text{ص H}_2\text{SO}_4 \times \text{مل H}_2\text{SO}_4 \times \text{النسبة المولية للتفاعل}$$

$$\text{ص Ba}(\text{ClO}_4)_2 \times 9.05 \text{ مل} = 0.1020 \text{ ص} \times 9.00 \text{ مل} \times 1$$

$$\text{ص Ba}(\text{ClO}_4)_2 = 0.1014$$

$$\frac{\text{ص Ba(ClO}_4)_2 \text{ مل Ba(ClO}_4)_2 \times \text{النسبة المولية للتفاعل} \times 100 \times S}{\text{وزن العينة}} = S\%$$

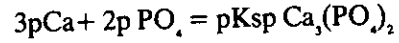
$$\frac{0.01014 \text{ ص} \times 167 \text{ مل} \times 1 \times 32.06 \text{ مجم} / \text{ملي مول} \times 100}{206 \text{ مجم}} = S\%$$

$$S\% = 10.43\%$$

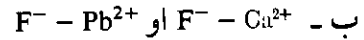
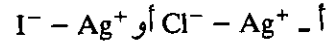
Questions

استئلة

- ١ - ما المزايا التي تقدمها معايرة ترسيب ؟
- ٢ - ما التحديدات الموجودة في معايرة ترسيب ؟
- ٣ - ما المتطلبات التي يجب تحققها لمعايرة ناجحة ؟
- ٤ - بين ان



- ٥ - اشرح كيف يؤثر الايون المشترك على منحنى المعايرة في معايرة ترسيب .
- ٦ - اى معايرات الترسيب تعطي منحنى معايرة اكبر ؟ علما بان المكوّن الثاني هو المعايير :



- ٧ - اشرح باستعمال حواصل الاذابة لماذا طريقة مور مناسبة لتعيين ايون الكلوريد ولكن ليس لتعيين ايون اليوديد .

- ٨ - اشرح كيف يعمل دليل الامتزاز .

- ٩ - ما الطرق التجريبية لتحسين نوعية ادلة الامتزاز في التعرف على نقطة النهاية .

- ١٠ - اشرح لماذا يمكن ان تكون pH للمحلول اقل عند استعمال ثنائي كلوروفلوريسين بالمقارنة بالفلوريسين في معايرة $Ag-Cl$ ؟

- ١١ - ما معايرة الترسيب التفاضلية ؟ اذكر مثالا .

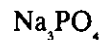
- ١٢ - قيمة Ksp لكاربونات الرصاص = 5.6×10^{-14} . فهل كربونات الصوديوم معايير جيد لمعايرة الرصاص ؟ اشرح اجابتك ؟

١ - احسب pAg لكل مما يلي . افترض ان الحجم جمعي .

*أ - محلول ناتج عن خلط ٢٥ر٤ مل من محلول ٠١٤١ر ص AgNO_3 مع ٦٠ر٠ مل من محلول ٠٨٥٤ر ص NaBr

ب - محلول ناتج عن خلط ٣٥ر١ مل من محلول ٠٢١٥ر ص AgNO_3 مع ٤١ر٦ مل من محلول ٠١٠٩ر ص NaBr .

ج - محلول ناتج عن خلط ٤١ر١ مل من محلول ٠١٢١ر ص AgNO_3 مع ٤١ر١ مل من محلول ٠١٢١ر ص .



٢ - احسب pPb^{2+} و pIO_3^- لمحلول محضر بخلط ٢٥ر٠ مل من ٠١٠٠ر ص $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ و ٢٥ر٠ مل من ٠١٠٠ر ص .



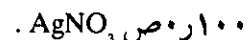
*٣ - احسب pSO_4^{2-} و pBa^{2+} عند اضافة صفر ، ١٠ر٠ ، ٢٠ر٠ ، ٤٠ر٠ ، ٥٠ر٠ ، ٦٠ر٠ ، ٧٠ر٠ مل من

٠١٠٠ر ص BaCl_2 الى ٥٠ر٠ مل ٠١٠٠ر ص Na_3PO_4 . ارسم هذه العلاقة .

٤ - احسب pCa^{2+} و pF^- عند اضافة صفر ، ١٠ر٠ ، ٢٠ر٠ ، ٤٠ر٠ ، ٥٠ر٠ ، ٦٠ر٠ ، ٧٠ر٠ مل من ٠٥٠ر ص

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ الى ٥٠ر٠ مل من ٠١٠٠ر ص NaF . ارسم هذه العلاقة .

*٥ - احسب مليجرامات الفضة المتبقية في المحلول بعد اضافة ٨٠ر٠ مل من محلول ٠١٢٥ر ص KCl الى ٤٥ر٠ مل من



*٦ - تعطى (٢٠ر٠٠) مل من محلول KCl ٠٢٣١١ر جم من راسب AgCl . احسب صيغة محلول كلوريد البوتاسيوم .

٧ - ما هي صيغة محلول KSCN اذا احتاجت ٦٠ر٠٠ مل منه ٣٧ر١٥ مل من نترات الفضة ٠١١٥٥ر ص . ؟

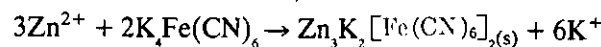
*٨ - يمكن فصل البزموت من تداخلات عديدة بالترسيب على شكل BiOCl . اخذت عينة بزموت وزن ٢ر٤٠٥ جم ،

وبعد ترسيب BiOCl اعيدت اذابتها في HNO_3 . ثم اضيف الى هذا المحلول ٣٠ر٠٠ مل من محلول ٠٩٥٥٥ر ص

AgNO_3 وعويرت الفضة المتبقية مع ١٤ر١٥ مل من محلول ٠٨٥١١ر ص KSCN بطريقة فولهارد . احسب النسبة

المئوية Bi_2O_3 في العينة .

٩ - يمكن معايرة الخارصين بمحلول حديد وسيانيد البوتاسيوم طبقا للمعادلة :



فاذا تمت معايرة ٥٠ر٠ مل من محلول $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ باضافة ١٨ر١٠ مل من ٠١٣١٠ر ص $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ، احسب

مليجرامات الخارصين Zn في مل من المحلول .

١٠ - يمكن تعيين الكلوريد في المصل بطريقة فولهارد . عومل ٢ر٠٠ مل من عينة مصل باضافة ٣ر٥٢٥ مل من محلول

نترات الفضة ٠١١١٠ر ص وتمت معايرة ايون الفضة المتبقي بسحاحة ميكروية باضافة ١ر٨٠٢ مل من محلول

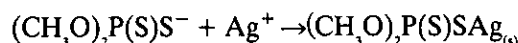
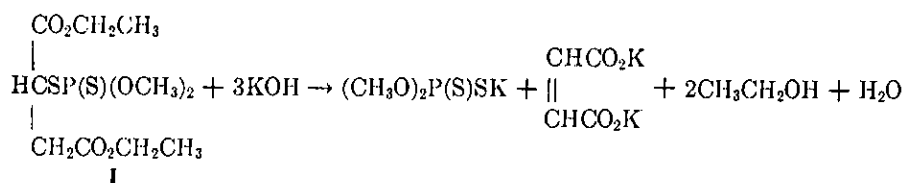
ثيوسيانات صوديوم NaSCN ٠٩٥٢١ر ص باستعمال Fe^{3+} كدليل . احسب مليجرامات Cl في مل من المصل .

١١ - احتاجت ١٥ر٠٠ مل من محلول كلوريد صوديوم عند معايرتها الى ٥٣ر٦٢ مل من محلول ٠٦٣٠٠ر ص AgNO_3 .

احسب وزن NaCl بالجرام / لتر لمحلول الملح .

*اجابة الاسئلة المميزة بهذه العلامة موجودة في نهاية الكتاب .

١٢ - وصفت حديثا طريقة لمعايرة المالاثيون Malathion I (٣٣٠ر٤) مع نترات الفضة في المنتجات التجارية (المالاثيون مبيد للحشرات) .



فاذا كان وزن العينة ١٠٠٠٠ جم وتطلبت معايرتها ٢٦ر١٩ مل من ٠ر١٠٥٠ ص AgNO_3 ، احسب النسبة المئوية للمالاثيون في العينة .

١٣ - احترقت قطعة من العظم وزن ٦٤ر١٥٢ جم واذيب المتبقي وخفف الى ١٠٠ مل تقريبا . اخذت ٥٠ر٠ مل وعوبرت بمحلول نترات الثوريوم $\text{Th(NO}_3)_4$ باستخدام قطب انتقائي لايون الفلوريد وقطب كالوميل مشبع . وعينت نقطة النهاية من منحنى المعايرة ووجد انها عند اضافة ٦ر٥٣ مل من $\text{Th(NO}_3)_4$ ٠ر٨٤١١ ص . احسب مليجرامات F في العظم .

١٤ - في التعيين الميكروني للفلوريد العضوي تصهر العينة اما مع معدن Na او K في قنبلة نيكل مصممة خصيصا . وانتجت معالجتها بعد ذلك محلولاً لفلوريد غير عضوي . فاذا كان وزن العينة ٦٤ر٢٨ مجم ، وبعد صهرها احتاجت الى ٤ر١١٨ مل من محلول ٠ر٠٠٤١٥٦ ص نترات ثوريوم $\text{Th(NO}_3)_4$ في معايرة ميكرونية باستعمال قطب انتقائي لايون الفلوريد وقطب كالوميل مشبع للتعرف على نقطة النهاية ، احسب %F في المركب العضوي .

الفصل الخامس عشر

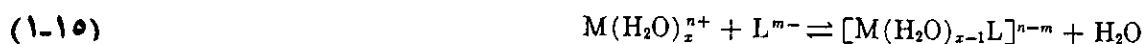
المعقدات في الكيمياء التحليلية : معايير تكوّن المعقدات

Complexes in Analytical Chemistry: Complexometric Titrations

Introduction مقدمة

الأيون المعقد ، هو الأيون الذي تكون فيه مواضع التناسق مشغولة جزئياً أو كلياً . وعموماً ، فإن الأيونات الفلزية يمكن أن تتواجد على أشكال حرة (غير متناسقة مع غيرها uncoordinated) ، عندما تكون في الحالة الغازية فقط ، وذلك عند درجات حرارة عالية . وحال ذوبان الأيون الفلز في المذيب ، يتكون غلاف رقيق sheath من جزيئات المذيب (تسمى هذه العملية تَمْدُوب solvation) حول كل من الأيون الفلز وأنيونه المصاحب له ، وذلك بأن تَشْغُل جزيئات المذيب مواضع التناسق في الأيونات . هذا ويعتمد كل من مدى التَمْدُوب وعدد جزيئات المذيب المتناسقة على نوع كل من الأيون الفلز والمذيب .

وإذا قورنت ألوان المحاليل المخففة للمركبات : $\text{CuCl}_2, \text{CuSO}_4, \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ فانه سيلاحظ تَدْرُجاً في شدة اللون الأزرق من محلول إلى آخر ، مع أن كلاً منها يحتوي على أيون النحاس Cu^{2+} . وهذا ما يدعو إلى استنتاج أن الأيون Cu^{2+} يتناسق بِصُورٍ مختلفة في كل من المحاليل الثلاثة ، وأن درجة من التناسق بين Cu^{2+} والأيونات لا بُدَّ من حدوثها أيضاً . ولذلك ، فيمكن وصف تفاعلات تكوّن المعقدات في المحاليل بشكل محدد ، بتفاعل يُسْتَبَدَّل فيه جزيء أو أكثر من جزيئات المذيب الموجودة في غلاف تناسق (coordination sphere) الأيون الفلز بمجموعة أخرى ، وذلك كما في التفاعل التالي :



حيث تشير L إلى جزيء ، أو أيون مشحون ، ومن الممكن أن تُسْتَبَدَّل بالتعاقب ، المجموعات المائية المتبقية في التفاعل (1-15) بالجزء أو الأيون L لتعطي بذلك مجموعة من المعقدات مثل $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{x-3}\text{L}_3]^{n-3m}$ ، $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{x-2}\text{L}_2]^{n-2m}$ ، الخ

ويدعى الأيون الفلز الداخلي في تكوين المعقد في التفاعل (1-15) بالأيون المركزي central ion ، وتسمى المجموعات التي ترتبط بهذا الأيون المركزي ، المتصلات ligands (تسمى أيضاً عوامل تَعْقِدُ complexing agents ، أو مجموعات تناسق* coordination groups) . ويسمى أقصى عدد من المتصلات التي يمكن أن تتناسق حول الأيون المركزي ، عدد تناسق (coordination number) الأيون المركزي . ويكون للأيون المركزي في الغالب أكثر من عدد تناسق واحد . (يشير التناسق في علم البلّورات crystallography إلى عدد الوحدات البلّورية المتجاورة ، ومن الممكن أن يساوي عدد التناسق في المعقدات أو لا يساويه) .

وتسمى المتصلات التي ترتبط مع الأيون المركزي بموضع واحد ، المتصلات أحادية التسنن unidentate ligands .

* سَتُسْتَعْمَلُ هذه المصطلحات خلال الكتاب بالتبادل .

والغالبية العظمى من هذه المتصلات تكون غير عضوية ، ومن الأمثلة عليها نذكر ، $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ والهاليدات . أما إذا احتوت المتصلة الواحدة إثنين أو أكثر من مواضع التناسق coordination sites ، فتدعى المتصلات عندئذ المتصلات متعددة التسنن multidentate ligands وغالباً ما تكون هذه المتصلات جزيئات أو أيونات عضوية فالجزيء أو الأيون الذي يحتوي موضعين تناسق يسمى ثنائي التسنن bidentate ، والذي يحتوي على ثلاثة مواضع يسمى ثلاثي التسنن tridentate والذي يحتوي على وجود أربعة مواضع يسمى رباعي التسنن tetradentate . هذا وفي حالة وجود خمسة أو ستة مواضع تناسق يمكن استخدام البادئتين ، خماسي penta أو سداسي hexa على التوالي . ويوضح الجدول ١-١٥ ، أمثلة متعددة لهذه المركبات .

الجدول ١-١٥ : أمثلة على المتصلات* متعددة التسنن

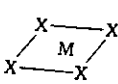
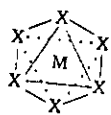
$\begin{array}{c} \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \\ \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \text{ثنائي إيثيلين ثلاثي أمين} \\ \text{Dithylenetriamine} \\ \text{ثلاثي التسنن} \end{array}$	$\begin{array}{c} \downarrow \quad \downarrow \\ \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \text{إيثيلين ثنائي أمين} \\ \text{Ethylenediamine} \\ \text{ثنائي التسنن} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HO}-\text{CCH}_2 \quad \text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \\ \downarrow \quad \downarrow \\ \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N} \\ \uparrow \quad \uparrow \\ \text{HO}-\text{CCH}_2 \quad \text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \text{حامض إيثيلين ثنائي أمين رباعي أسيتيك} \\ \text{Ethylenediaminetetraacetic acid} \\ \text{سداسي التسنن} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{N} \quad \text{NH} \quad \text{NH} \quad \text{NH}_2 \\ \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \\ \text{ثلاثي إيثيلين هيترو رباعي أمين} \\ \text{Triethylenheterotetraamine} \\ \text{رباعي التسنن} \end{array}$

* تشير الأسهم إلى ذرات المتصلة الداخلة في التناسق .

ويؤدي تعدد مواضع التناسق في المتصلة الواحدة إلى تكوّن الحلقات . ويدعى هذا النوع من المركبات التناسقية بالكلّابات chelates ، وتدعى المتصلات الداخلة في التناسق عندئذ عوامل تكوّن الكلّابات chelating agents ومن الجدير بالذكر أنه من الممكن أن يحتوي المركب التناسقي coordination compound على أيونين أو أكثر من الأيونات المركزية . وتعمل بعض المتصلات في مثل هذه الأنظمة كجسور تناسق coordinating bridges ، ويسمى مركب التناسق الناتج ، معقد متعدد الأنوية polynuclear complex .

هذا ، ويُظهر كل نوع من أنواع التناسق شكلاً هندسياً معيناً . وأكثر أعداد التناسق شيوعاً وفائدة في الكيمياء التحليلية هي ٢ ، ٤ ، ٦ . ويبيّن الجدول (١٥-٢) أمثلة لمعقدات توضّح أعداد التناسق الثلاثة المذكورة . وكذلك الشكل الهندسي الممكن لكل حالة تناسق .

الجدول ١٥ - ٢ : التناسق والاشكال الهندسية للمعقدات ذات الأهمية للمحلل الكيميائي

عدد التناسق	الشكل الهندسي	المميزات	تمثيل الشكل الهندسي فراغياً	أمثلة
	Type	Description	Configuration	
٢	خطي	متصلتين على طرفين متقابلين لمحور يمر في الأيون المركزي	X-M-X	$[H_3N - Ag - NH_3]^+$
٤	رباعي الأوجه	أربع متصلات موزّعة على زوايا رباعي الأوجه والذرة المركزية متموضعة في مركز الشكل		$[FeCl_4]^-$
٤	مربع مستوي	أربع متصلات موزّعة على زوايا مربع يحتوي مستواه على الذرة المركزية		معقد Ni مع ثنائي ميثيل جلايوكسيم
٦	ثماني الأوجه	أربع متصلات موزّعة على زوايا مربع ، وواحدة أعلى وأخرى أسفل مستوى سطح هذا المربع والذرة المركزية متموضعة في مركز ثماني الأوجه		معقدات الفلزات مع حامض إيثيلين ثنائي أمين رباعي استيك

وعموماً ، فإن الخواص الهامة لكل من الأيونات الفلزية والمتصلات التي تؤثر في التناسق هي :

١ - الحجم والشحنات : يؤثر هذان العاملان بقوة على الروابط وقوى التجارب الالكتروستاتيكية .

- ٢ - ثنائي القطبية dipole : تشير قيمة عزم ثنائي القطبية dipole moment ، إلى مدى انفصال الشحنة في المتصلة والذي بدوره سيؤثر على سلوك المتصلة الالكتروستاتيكي أو على قدرتها في المشاركة بالالكترونات .
 - ٣ - تشوهية (القابلية للتشوه) (deformability) الأيون المركزي : يتغير التركيب الالكتروني للأيون المركزي بوجود مجال كهربائي يؤثر عليه . وعموماً فإن قابلية الأيون المركزي للتشوه تزداد بزيادة عدد الكترونات المستويات الداخلية للطاقة .
 - ٤ - استقطابية (قابلية الاستقطاب) (polarizability) المتصلات : يتأثر التركيب الالكتروني للمتصلة بوجود مجال كهربائي ناجم عن الأيون الفلزّي ، ويزداد هذا التأثير بزيادة المجال الكهربائي .
 - ٥ - أسباب أخرى : هناك أيضاً عدد من العوامل الأخرى التي يجب أن تؤخذ في الاعتبار وهي ، متطلبات التجسيم steric requirements في المعقدات ، قوة الاماهة ، خواص ثابت العزل dielectric constant ، وغيرها .
- هذا وتجدر الإشارة إلى أن فهم عمليات التناسق أمر حيوي للمخلل الكيميائي ، وذلك لسببين : أولاً ، يمكن استخدام هذه المعلومات للتنبؤ بتركيب المتصلات التي تمتلك الخواص المطلوبة لتستخدم في التحاليل . ثانياً ، إن كثيراً من التفاعلات الهامة الكيميائية والكيميائية الحيوية (تحضير المركبات العضوية وغير العضوية وميكانيكية ، هذه التفاعلات ، تفاعلات الإنزيمات ، تفاعلات الأيض metabolism reactions ، تفاعلات تحرير الأدوية drug release ، وغيرها .) تشتمل على تكوين نواتج بالتناسق . ولهذا فإن المعرفة بأساسيات كيمياء التناسق مطلوبة للمحلل الكيميائي حتى يتمكن من تفصلي وفهم هذه العمليات .

Calssification of Ligands

تصنيف المتصلات

هناك طرق عدة لتصنيف المتصلات التي يمكن استخدامها في تكوين المعقدات ، وأحد الطرق الواضحة تلك التي تعتمد على المتصلة ، فيما إذا كانت عضوية أو غير عضوية (أنظر الجدول ١٥ - ٣) . وعموماً فإن المتصلات العضوية تُستخدم على مدى أوسع من غيرها للتطبيقات في الكيمياء التحليلية .

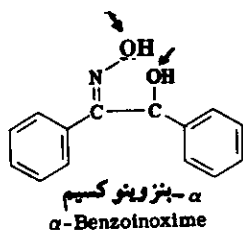
هذا ويمكن تقسيم المتصلات العضوية وفقاً لكونها مكوّنات أملاح salt formers أو كلابات Chelates وتُقسّم الكلابات أيضاً إلى كلابات تتضمن تكوين حلقة واحدة أو حلقات متعددة multiple rings ، وتتضمن مجموعة الكلابات أحادية الحلقة ، أفراداً استُبدل فيها أيوناً هيدروجين ، وأخرى استُبدل فيها أيون هيدروجين واحد ، وثالثة لم يحدث فيها استبدال لأيونات الهيدروجين ، وذلك أثناء تفاعلات التناسق ويبين الجدول ١٥ - ٣ أمثلة لجميع الأنواع المذكورة .

غير عضوية

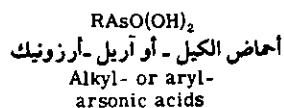
أيونات سالبة			جزيئات متعادلة
أحادية التسنن			NH ₃
F ⁻	SCN ⁻	CN ⁻	NH ₂ OH
Cl ⁻	CH ₃ COO ⁻	NO ₂ ⁻	H ₂ O
Br ⁻	NO ₃ ⁻	OH ⁻	
I ⁻	BO ₂ ⁻	HCO ₃ ⁻	
ثنائية التسنن			
BO ₃ ³⁻	SO ₄ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	
C ₂ O ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₃ ²⁻	

عضوية

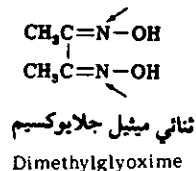
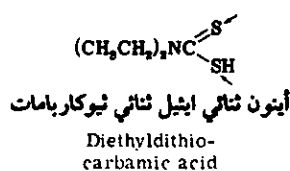
ثنائية التسنن



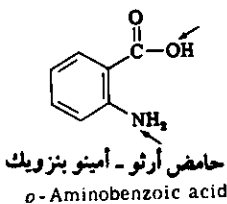
خسارة أيون هيدروجين



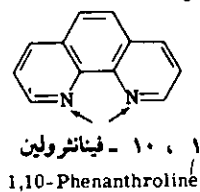
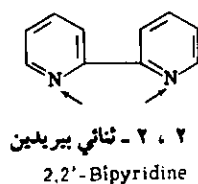
Loss of one hydrogen ion



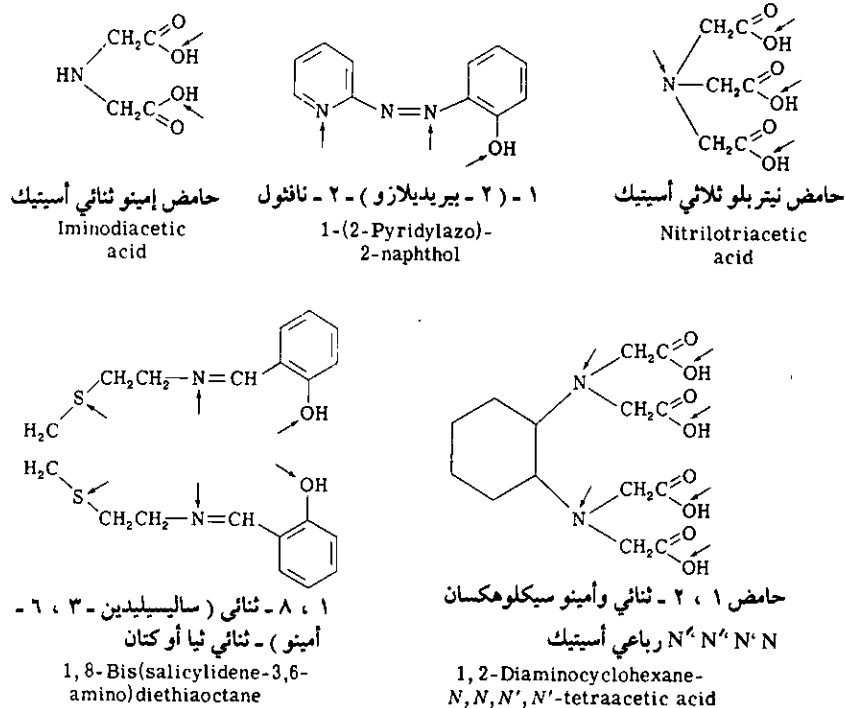
خسارة أيون هيدروجين واحد



لا تحدث خسارة في أيونات الهيدروجين

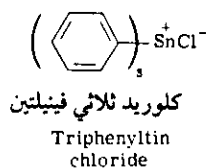
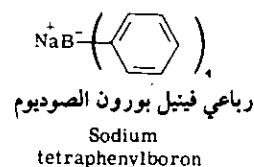
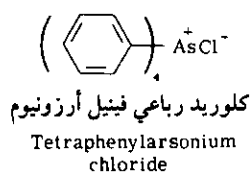


متعددة الحلقات



حامض إيثيلين ثنائي أمين رباعي أستيتك (Ethylenediaminetetracetic acid) انظر الجدول ١٥ - ١)

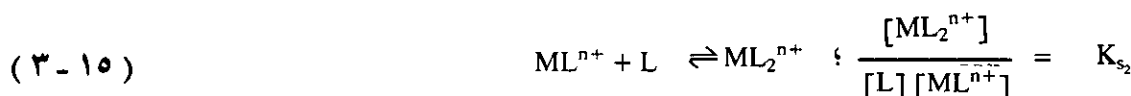
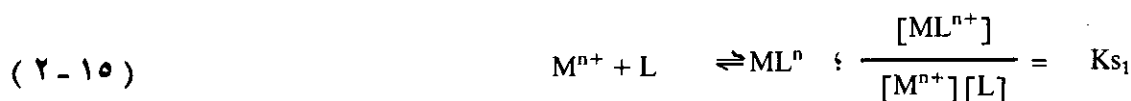
مكونات الاملاح*



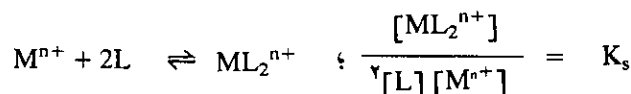
* أنظر الجدول (١٥ - ١) لأمثلة أخرى . تشير الأسهم الى مواضع التناسق . يمكن اقتراح متصلات أخرى كثيرة ، ومع ذلك ففي كثير من الاحوال لم يتم التحقق بشكل جلي من الذرات التي تدخل في التناسق . وتجدر الاشارة أيضا إلى أنه من الممكن أن تشغل جزيئات المذيب مواضع التناسق حول الأيون الفلزي . هذا ولم يُذكر في الجدول أمثلة على تكون دايمر dimer أو ترايمر trimer أو أوليغيمر oligimer .

إن فهم مبدأ تكون المعقدات وتفككها ، يسهل إمكانية الحساب والتنبؤ بأفضل الظروف العملية ، لإجراء طرق التحليل التي تعتمد على تكون المعقدات . وعلاوة على ذلك ، فيلزم توافر أساليب تقنية صحيحة القياس ، لتعيين الثوابت المتعلقة بهذه التفاعلات ، حتى يتسنى توضيح سلوك الأنظمة الكيميائية الجديدة التي تتأثر بتكون المعقدات .

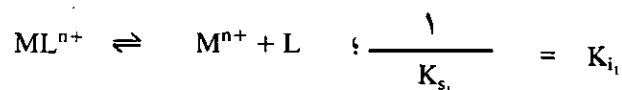
وتُشتق الثوابت التي تصف تكون المعقدات وتفككها ، من المبادئ الأساسية للاتزان . وهكذا ، فعند تكون المعقد ML_2^{n+} يمكن كتابة خطوات الاتزان المتعاقبة والتعابير التي تعطي ثابت التكون لكل خطوة منها ، على النحو التالي :



حيث تشير كل من K_{s1} و K_{s2} إلى ثابتي الاستقرار stability constants (وهذان الثابتان هما تعبير آخر لثابت التكون الذي يستخدم له عادة الرمز K_f) للخطوتين الأولى والثانية على التوالي . وعند جمع خطوتي الاتزان السابقتين في خطوة واحدة ، فإن هذه الخطوة هي تعبير عن ثابت الاستقرار الكلي ، K_s ، لها على النحو التالي :



هذا ويمكن استخدام ثوابت عدم الاستقرار instability constants ، K_i ، (ثوابت التفكك K_d) كبداية لثوابت الاستقرار . وقيم هذه الثوابت هي معكوس ثوابت الاستقرار ، ويمكن كتابتها كما يلي :



هذا ، ومن الممكن اعتبار الثوابت السابقة كثوابت حقيقية ، إذا استخدمت الفعاليات ومعاملات الفعالية . ولكن ذلك ليس سهلاً من الناحية العملية ، ويواجه صعوبات جمة . ومن المعتاد عملياً أن تُعَيَّن هذه الثوابت عند قوة أيونية ثابتة في محاليل مخففة ، حيث يكون من الممكن تقريب قيمة الفعالية بشكل معقول لتصبح مساوية لقيمة التركيز . وكما أُشير سابقاً ، فإن كثيراً من المعقدات تتميز بذائية محدودة في الماء ، ولهذا فيجب استخدام مخاليط من الماء ومذيبات

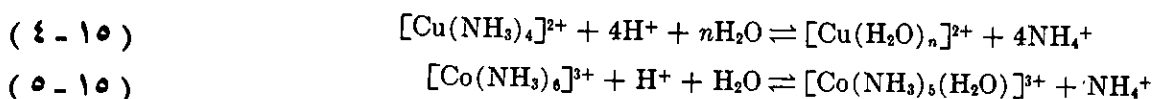
عضوية أو استخدام مذيبات عضوية صرفة لأغراض إذابة المعقدات ويجب أن تُؤخذ مثل هذه العقبات (تقريب الفعالية لتساوي التركيز ونوع المذيب) في الاعتبار ، عند مقارنة مدى الاستقرار لمعقدات مختلفة .
والعوامل التي تؤثر في استقرار المعقدات عديدة ، ويتعلق أغلبها بكل من المتصلات والأيونات الفلزية ، وسنذكر منها ما يلي :

- ١ - قاعدية المتصلات : يمكن ربط استقرار مجموعة من المعقدات التي تحتوي على مواضع قاعدية (basic sites) مع قدرة المتصلات لاستقبال البروتون (علاقة برونستد) ؛ ووجود المواضع الأكثر قاعدية يعني معقدات أكثر ثباتاً .
- ٢ - عدد حلقات كلابة الفلز لكل مرتبطة : ان زيادة عدد الحلقات الكلابة بين كل متصلة والأيون الفلزي تؤدي إلى زيادة استقرار المعقد (يعرف ذلك بتأثير الكلابة (chelate effect))
- ٣ - حجم حلقة الكلابة : إن تكون حلقات خماسية أو سداسية يؤدي بشكل عام إلى أكثر المعقدات استقراراً. كذلك ، فان المتصلات التي تكون الكلابات ستكون أكثر ثباتاً من تلك التي تكون معقدات بسيطة .
- ٤ - تأثيرات الرنين (resonance) : يؤثر الرنين في تقرير ما إذا كانت حلقة خماسية أو سداسية ستتكون ، كما يؤثر على الاستقرار من خلال التأثير على الاقتران conjugative effect
- ٥ - تأثير التجسيم (steric effects) : يتعلق هذا التأثير بالحجم ، وهو بذلك مجموعة من العوامل التالية : المتطلبات الفراغية spatial للمتصلة ، والمسافات بين مواضع التناسق ، وحجوم الأيونات الفلزية المركزية .
- ٦ - طبيعة المتصلات : إن نوع الرابطة التي تتكون بين المتصلة والأيون الفلزي ستؤثر على الاستقرار .
- ٧ - طبيعة الأيون الفلزي : يؤثر الأيون الفلزي على نوع الارتباط بين ذرة المتصلة المانحة والأيون الفلزي ، وكلما زادت قابلية الرابطة لتكوين رابطة الكترولستاتيكية كلما كان المعقد أكثر استقراراً .

حركية تفاعلات تكون المعقدات Kinetics

إن قيمة ثابت الاستقرار للمعقد لا توحى بكيفية وصول النظام (التفاعل) إلى الاتزان أو بالزمن اللازم لوصول حالة الاتزان . وليس من الممكن الحديث كمياً عن هذين المظهرين الهامين لتفاعلات التعقد إلا بعد توضيح مركبات هذه التفاعلات .

هذا ومن الممكن أن تتضمن تفاعلات تكون المعقدات مجموعة من الخطوات المعقدة ، وعليه فإن الزمن اللازم لحدوث مثل هذه التفاعلات سيتفاوت على مدى واسع . فالتفاعل (١٥ - ٤) مثلاً ، يتم فعلياً حال خلط المحاليل ، بينما يكون التفاعل (١٥ - ٥) بطيئاً جداً :



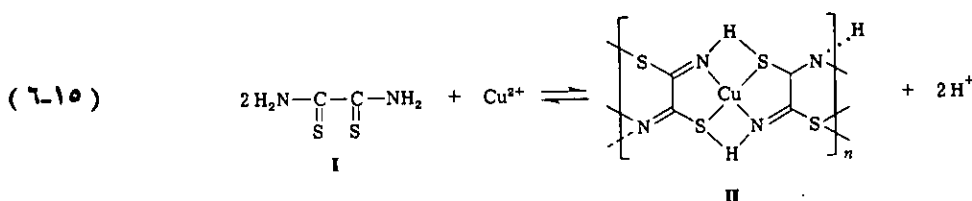
ولوصف هذا المسلك في سرعة التفاعلات ، اقترح المصطلحان : غير فعال (خامل) (inert) وغير مستقر (نشط) (labile) . فالمعقد $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ يوصف بأنه معقد غير مستقر ، بينما يوصف المعقد الآخر $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ بأنه معقد غير فعال فالمعقد غير المستقر هو الذي يخضع للتفاعل حال خلطة مع المتفاعلات ، على افتراض أن ظروف التجربة هي الظروف العادية (normal conditions) (أي أن زمن الخلط دقيقة واحدة ، وعلى درجة حرارة الغرفة ، وتركيز المحاليل ٠.١ ص) . أما المعقد غير الفعال فهو الذي يشارك في التفاعلات التي تكون بطيئة جداً لدرجة لا يمكن القياس عندها ، أو تلك التي تجري على سرعات بطيئة ، لكن من الممكن قياسها بالطرق المألوفة ، بافتراض إجرائها عند الظروف العادية ، للتفاعل كما ذكر أعلاه . هذا ويجب أن لا يحدث خلط بين كل من المصطلحين غير فعال وغير مستقر مع المقصود باستقرار المعقد المذكور سابقاً . إذ لا يوجد علاقة بين ثابت الاستقرار لتكوين المعقد وبين تسميات المعقدات كمعقدات غير مستقرة أو غير فعالة .

مزايا المركبات التناسقية وواجه استخداماتها العملية Advantages and Practical Aspects of Coordination Compounds

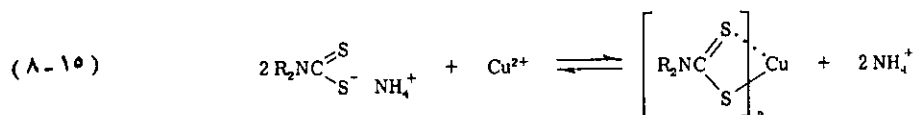
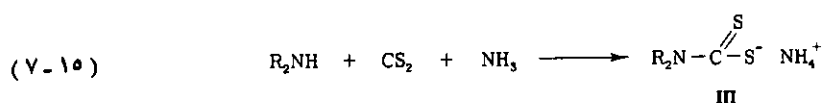
تمتلك المركبات التناسقية خواصاً فيزيائية وكيميائية متعددة لها فائدة كبرى للمحلل الكيميائي . وسنذكر فيما يلي بعضاً من هذه الخواص الهامة :

توليد لون مميز Production of a Characteristic Color

انه من الممكن أن يدلّ تكون مركب تناسقي مُكوّن على وجود أيون فلزي أو أنيون . فاذا وُضعت قطرة من محلول Cu^{2+} المتعادل على قطعة من ورق الترشيح ، وأمسيك بها فوق بخار الأمونيا لفترة ، ثم عولجت بقطرة من محلول ١٪ ثنائي ثيوكساميد dithioxamide الكحولي (حامض روبينيك rubenic acid) ، I ، ، فسيظهر لون أسود ، أو أخضر ، وذلك لتكوّن المركب التناسقي المبلمر ، II ، وهذه دلالة على وجود النحاس . والحد الأدنى للتركيز الممكن الكشف عنه بهذه الطريقة هو ٠.٠٦ ميكروجم نحاس وهناك أيضاً كثير من اختبارات البُقعة spot tests المميّزة التي تعتمد على تكون مركبات تناسقية .



ستستخدم كثير من اختبارات البُقعة المتضمنة تكون مركبات تناسقية للكشف عن وجود المجموعات الوظيفية العضو . فمثلاً ، يمكن تحويل أمين ثانوي إلى أحد مشتقات ثنائي ثيوكاربامات ، III ، والذي بدوره سيتناسق مع Cu^{2+} كونه مركباً لونه بني مائل للحررة ، ويذوب هذا المركب في الكلوروفورم معطياً محلولاً مائلاً للحمرة . وتتم التفاعلات المذكورة على النحو التالي .



ويمكن استخدام التفاعل (٨ - ١٥) أيضاً لتعيين النحاس كمياً ، وذلك لأن شدة لون المحلول تتناسب مع تركيز المركب التناسقي فمثلاً ، يمكن تعيين كمية نزرة من النحاس تصل إلى ٥ ميكروجم Cu^{2+} لكل ٥٠ مل من المذيب $CHCl_3$ ، وذلك باستخدام ثنائي إيثيل أمونيوم ثنائي ثيوكاربامات diethylammonium diethyldithiocarbamate . وتعد هذه الطريقة نموذجاً لكثير من تفاعلات التناسق التي تُستخدم بشكل روتيني في تعيين الكاتيونات والانيونات غير العضوية والمركبات العضوية ، وذلك بطرق القياس الطيفية الضوئية spectrophotometric methods . إن ظهور اللون خلال تفاعلات التناسق وإتباع ذلك بالقياسات الطيفية الضوئية يُعطي واحداً من التطبيقات العامة لتفاعلات التناسق في الكيمياء التحليلية (أنظر الفصل التاسع عشر) .

وفي الغالب يُستخدم تكون المعقد في تفاعل ما كدليل للكشف عن نقطة النهاية في طرق القياس الحجمية . ولقد تم استعراض أمثلة متعددة لهذا التطبيق بينما سبق . فتعد مثلاً طريقة فولهارد الموضحة في الفصل الرابع عشر نموذجاً لهذه الأمثلة . ويُستخدم أيضاً دليل فِروين ferroin أو مشتقاته في معايرات التأكسد والاختزال (انظر الفصل الحادي عشر) . وتعد هذه حالة خاصة ذلك لأنه التغير في حالة التأكسد يؤدي إلى إزاحة الحديد من المركب التناسقي كذلك فإن عمل دلائل الامتصاص (الفصل الرابع عشر) ربما يتضمن تفاعلات تناسق إلى حد ما ، وكما سيوضح فيما بعد ، فإن المركبات التناسقية وما ينتج عنها من تغير في اللون تعد طريقة ممتازة للكشف عن نقط النهاية في معايرات تكون الكالابات chelometric titrations

الذائبية Solubility

إن تحويل المادة إلى مركب تناسقي غالباً ما يؤدي إلى تغير جوهري في الذائبية ، وتستخدم خاصية تغير الذائبية هذه ، بشكل فعال في القياسات الوزنية gravimetry (انظر الجدول ٧ - ٢) وفي طرق الفصل .

وتمتاز عوامل الترسيب العضوية لى عوامل الترسيب غير العضوية بعدد من المزايا ، وربما يكون من أبرزها ، درجة الانتقائية العالية التي توفرها عوامل الترسيب العضوية . وعلاوة على ذلك ، فإن المركبات التناسقية غير الذائبة المشتقة من عوامل الترسيب العضوية تكون بشكل عام خالية من الترسيب الأيوني المصاحب ionic coprecipitation ، وتمتاز بأوزان جزيئية عالية ونظراً لكبر الوزن الجزيئي فإن وزن المادة المترسبة يكون كبيراً جداً بالقياس إلى الكمية القليلة من المادة التي رُسبت . وتبعاً لذلك فإن أخطاء عمليات كل من الوزن والترشيح تصبح أقل أهمية ، مُضافاً إلى ذلك إمكان تطبيق الطريقة على كميات ضئيلة من العينة المحللة

فاذا كان المعقد الناتج كاتيوني cationic فمن الممكن استخدام أنيون عضوي وذلك لمعادلة الشحنة على الأيون المعقد . وتتوقف طبيعة الأيون العضوي السالب المختار لهذا الغرض على نوع الذائبية المطلوبة . وكذلك إذا كان المعقد الناتج أنيوني anionic فان طبيعة الكاتيون المختار لمعادلة الشحنة عليه ستؤثر على ذائبية المركب الناتج .

هذا ، وإن تحويل المادة المراد تعيينها إلى مركب تناسقي سيؤدي أيضاً إلى تغيير في الذائبية بالنسبة للمذيبات العضوية . وبعد ذلك خاصية مفيدة في التحاليل الكمية . فالمركب التناسقي المتكوّن بين كل من Cu^{2+} وثنائي إيثيل ثنائي ثيوكاربامات ، لا يذوب في الماء . وحيث أن هذا الراسب يذوب في $CHCl_3$ ، فمن الممكن تعيين النحاس بطريقة القياس الطيفية الضوئية وذلك بالاستفادة من لون المعقد عند ذوبانه في $CHCl_3$.

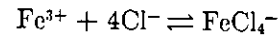
وتجدر الإشارة إلى أن الفرق في الذائبية بين مكوّنات مخلوط يمكن أن يُستخدَم كوسيلة لفصل هذه المكوّنات بعضها عن بعض فمن الممكن مثلاً ، أن يُعطي أحد مكوّنات المخلوط مركباً تناسقياً غير ذائب ، بينما تُعطي المكوّنات الأخرى مركبات تناسقية ذائبة ، أو أنها لا تتفاعل مع عامل الترسيب العضوي وبالمثل فانه يمكن استخدام القدرة على الترسيب كطريقة لزيادة تركيز أحد المكوّنات الموجودة بكميات ضئيلة .

وهناك طريقة فَصْل أخرى مفيدة يُسمح فيها بتوزّع مخلوط بين سائلين غير قابلين للامتزاج . فاذا تم اختيار السائلين بشكل مناسب فان أحدهما سيحتوي على مركب تناسقي واحد ، بينما سيحتوي الآخر على بقية مكونات المخلوط إما بشكل متناسق أو طليق . وغالباً ما يكون لبعض ظروف التجربة دور هام في تعيين مدى التوزّع extent of distribution ؛ ومن الظروف الهامة نذكر : قيمة pHمدى التركيز ، تركيز الالكتروليت الخامل ، وعوامل أخرى كثيرة . وتُعرف طريقة الفصل هذه بطريقة الاستخلاص بالسائل solvent extraction (أنظر الفصل السابع والعشرون)

الكروماتوغرافيا Chromatography

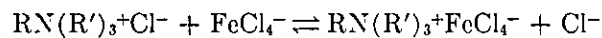
إن طرق الكروماتوغرافيا مثل طرق الاستخلاص بالسائل ، مهمة جداً في عمليات الفصل ، وتعتمد معظم تطبيقاتها على تكوين المعقدات فمثلاً يُكوّن الأيون Fe^{3+} عدة معقدات كلورية chloro complexes عندما يكون موجوداً في محلول حامض الهيدروكلوريك . ويتم تَكُون أحد هذه المعقدات على النحو التالي :

(٩ - ١٥)



ومن الممكن أن يتواجد الحديد في هذا المحلول على خمسة صور هي : Fe^{3+} ، $FeCl^{2+}$ ، $FeCl_2^+$ ، $FeCl_3$ ، و $FeCl_4^-$ ، وسيحدّد الصنف الغالب من هذه الأصناف الخمسة بواسطة ثابت الاتزان لكل خطوة وتركيز HCl . وسنفترض للسهولة أن التفاعل الغالب في ظروف الاتزان هو التفاعل (٩ - ١٥) . فزيادة تركيز حامض الهيدروكلوريك تؤدي إلى حجز معقد الحديد بواسطة مباديل أيوني راتنجي ، وذلك على النحو التالي :

(١٠ - ١٥)



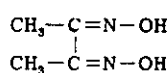
حيث تشير R إلى قالب الترابط matrix الراتنجي المبلمر . وعند تقليل تركيز حامض الهيدروكلوريك أقل من ١ حـ فانه معقد الحديد سيتفكك [عكس التفاعل (١٥ - ٩)] مطلقاً أيونات الحديد من عمود الكروماتوغرافيا . هذا ويمكن استخدام تراكيز مختلفة من حامض الهيدروكلوريك وذلك للأيونات الفلزية الأخرى وتبعاً لذلك ، فبضغط تركيز HCl يمكن فصل الأيونات الفلزية بعضها عن بعض .

هناك أنواع أخرى متعددة من عوامل التعقّد التي يمكن استخدامها في عمليات الفصل الكروماتوغرافية . وفي الوقت نفسه تتوافر مساندات supports أخرى يمكن أن تُستخدَم أيضاً بجانب المبادلات الأيونية الراتنجية ، وتتمثل الخاصية التي على أساسها يتم فصل المكونات بعضها عن بعض في بعض هذه الحالات بالفرق في الذائبية بين هذه المكونات ، وفي حالات أخرى بالفرق بين قابلية المركبات التناسقية للتطاير . وسيتم مستقبلاً بحث الأساليب التقنية للفصل . (الفصول من ٢٢ حتى ٢٧) .

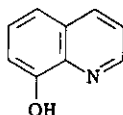
الانتقائية Selectivity

تكوّن كثير من المتصلات معقّدات مستقرة مع عدد قليل من الأيونات المركزية فمثلاً ، يُكوّن ثنائي مثيل جلايوكسيم ، IV ، (وسيشار له بالأسهم DMG) معقّدات مستقرة غير ذائبة مع كل من Ni(II) و Pd(II) . ومن الجدير بالذكر أن هناك أيونات فلزية متعددة تُكوّن معقّدات مع DMG إلا أن هذه المعقّدات ليست مستقرة جيداً أي أنها ذائبة . وهكذا فإن DMG يُكوّن معقّدات خاصة ومحددة (Specific) مع كل من Ni(II) و Pd(II) .

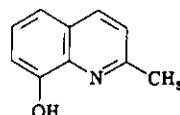
هذا ومن الممكن في الغالب تحسين انتقائية عامل التعقّد بعد إجراء تحويل بسيط في تركيبه . فمثلاً ، يعمل ٨ - هيدروكسي كينولين 8-hydroxyquinoline ، V ، على ترسّب Mg(II) و Al(III) بجانب أيونات فلزية أخرى متعددة . ولهذا فإن هذا الكاشف لا يمكن استخدامه لفصل Mg(II) عن Al(III) ، ولكن إذا أُدخلت مجموعة ميثيل إلى المركب ، V ، في الموضع ٢ - ، [يصبح المركب الحديد ٢ - ميثيل - ٨ - هيدروكسي كينولين ، VI ،] فانه سيتكون كاشف جديد يُكوّن معقّداً مع Mg(II) فقط . وتعمل مجموعة الميثيل على منع تكوّن المعقّد مع Al(III) وذلك لأسباب تجسيمية .



IV

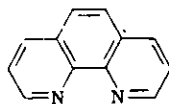


V

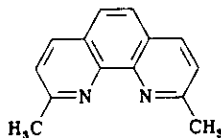


VI

ويحدث الشيء نفسه في حالة ١ ، ١٠ - فينانثرولين ، VII ، الذي يُكوّن معقّداً ملوّناً مع كل من Fe(II) و Cu(I) . ولكن عند استبدال مجموعتي ميثيل في الموضعين ٢ - و ٩ - ، فان كاشفاً جديداً ، VIII ، سيتكون ، ويتفاعل هذا الكاشف مع Cu(I) فقط . ويستخدم هذان الكاشفان بشكل واسع لتحديد كل من الحديد والنحاس بطريقة القياس الطيفية الضوئية .



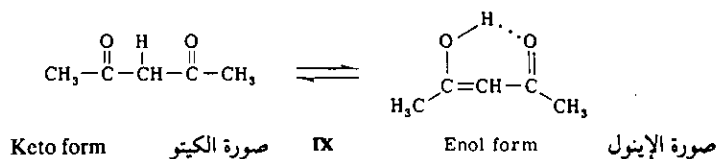
VII



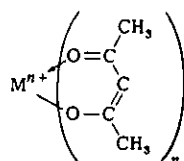
VIII

ويعمل أسيتيل أسيتون ، IX ، ومشتقاته كمثال آخر . إذ تتكوّن الكِلَابَة باستبدال ذرة الهيدروجين الحامضية ،

(١١-١٥)



وحدوث التناسق من خلال ذرتي الأكسجين وذلك على النحو التالي :

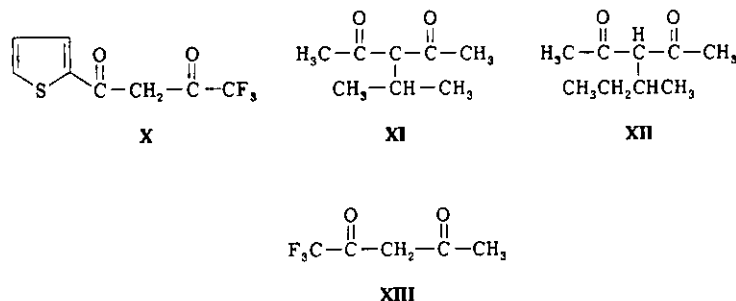


تنسب n إلى شحنة الأيون الفلزي

ولمعدّ الكِلَابَة هذا تطبيقات كثيرة ، إذ يتكوّن مع معظم العناصر الانتقالية .

كذلك يمكن أن تتغير خواص أسيتيل أسيتون بشكل كبير من خلال التحويلات في تركيبه . ويكون مركب α- ثينويل ثلاثي فلور وأسيتون ، × ، α-thenoyltrifluoroacetone معقدات تشبه إلى حد ما معقدات أسيتيل أسيتون إلا في بعض الخواص حيث تمتاز معقدات المركب الأول ، × ، بأنها : (١) أكثر ذائبية في البنزين وغيره من المذيبات الأخرى التي لا تمتزج مع الماء (٢) وتتكون عند قيم pH قليلة وتعمل مجموعة ثيوفين thiophene على زيادة الذائبية ، في حين أن خاصية إجتذاب الإلكترونات (السالبة الكهربائية) electronegativity الكبيرة لكل من مجموع الثيوفين وذرات الفلور تؤدي إلى متصلة بخواص حامضية أقوى منها في أسيتيل أسيتون .

وإذا استبدلت مجموعة أيزوبروبيل ، XI ، أو مجموعة بيوتيل ثانوي ، XII ، sec-butyl على ذرة الكربون رقم ٣ في أسيتيل أسيتون ، فإن ذلك يؤدي إلى ظهور معاوقة تجسيمية steric hindrance في المركب المستبدل ، التي بدورها تؤدي إلى إعاقة تكوّن المعقد ، وبالتالي فإن معقدات كل من Fe(III) و Cu(II) الملونة سوف لا تتكون .



وتجدر الإشارة إلى أنَّ إحلّال عدة ذرات فلور في مشتقات أسيتيل أسيتون سوف لا تعمل على زيادة حامضية المركبات المستبدلة فحسب ، بل تؤدي بشكل عام إلى زيادة الضغط البخاري للمعقدات . ولقد استُخدمت هذه الزيادة في القدرة على التطاير بشكل عالٍ لفصل الأيونات الفلزية بواسطة كروماتوغرافيا الغاز gas chromatography . هذا وقد اقترحت كواشف عدّة لهذا الغرض ، وربما يكون أكثرها نفعاً هو ثلاثي فلور أسيتيل أسيتون ، trifluoroacetylacetone . XIII

الحجب Masking

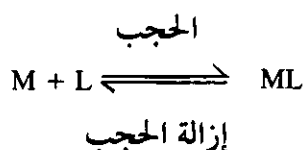
إن استخدام عوامل الحجب masking agents يمنع الأصناف الأخرى ، غير الصنف المراد دراسته ، من المشاركة في التفاعل . وتتضمن عملية الحجب في معظم الحالات ، إضافة مركب تناسقي يكون معقداً مع الصنف المتداخل فقط . ويؤدي ذلك إلى إنقاص تركيز الأيون المتداخل إلى الحد الذي يفقد عنده القدرة على القيام بتفاعلاته العادية . وهكذا ، فلا ضرورة لعملية الفصل المسبقة اللازمة للتخلص من أثر الأصناف المتداخلة ، عندما يُضاف عامل الحجب المناسب .

والميزة الرئيسية في عملية الحجب كوسيلة للتخلص من التداخلات هي بساطتها ، فمن الممكن ، غالباً ، التقليل أو التخلص نهائياً من تأثير تداخل الأيونات المختلفة ، بإضافة كمية فائضة من عامل الحجب . وبهذا ، فلن يكون هناك استهلاك مفرط للوقت ، ولا ضرورة لاستخدام أدوات أو طرق معالجة خاصة .

ويظهر أن المأخذ الوحيد على تطبيق طريقة الحجب ، هو ميلها لأن تكون فناً ، أو إحدى طرق التجربة والخطأ . فمع أن معظم عوامل الحجب هي عوامل تعقد (complexing agents) ، إلا أن بيانات ثوابت التكوّن ما زالت غير كافية ، وذلك للتقليل من الحسابات الخاصة بتأثير الحجب .

إزالة الحجب (الإظهار) Demasking

تعد عملية إزالة الحجب عكس عملية الحجب نفسها ، وهكذا فيمكن تمثيل العمليتين بالمعادلة التالية :



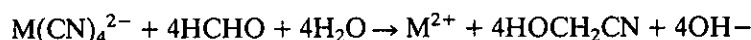
والأساس في إزالة الحجب هو تحرير المادة المتداخلة ، التي حُجبت ، حتى يمكن إرجاعها في المحلول ودراستها وتحليلها .

وهناك طريقتان لإزالة الحجب هما : (١) تغيير تركيز أيون الهيدروجين بشكل كبير ، (٢) وتكوين معقد جديد ، أو مركب آخر غير متأين ، الذي بدوره يكون أكثر استقراراً من المعقد الأصلي .

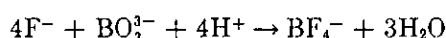
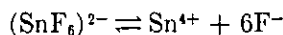
وتعد عملية تحرير الأيونات الفلزية التي حُجبت بأيون السيانيد مثلاً على النوع الأول . فمعظم أيونات الفلزات الثقيلة تُكوّن مع أيون السيانيد معقدات مستقرة نسبياً . وإذا أُضيف لها حامض معدني قوي فإن المعقد سيتحطم لصالح تكوين سيانيد الهيدروجين .

تتوافر كذلك أمثلة أخرى يمكن أن يُستخدم فيها مبدأ الزيادة في قيمة pH لإزالة الحجب ، فتتحلل مثلاً معقدات كل من اكسالات Al- و Zr-F و Fe-SCN إذا حُوّلت محاليلها إلى قاعدية ، ثم يُرشح راسب أكسيد الفلز المائي المتكوّن ، وبذلك يُزاح عامل الحجب ، وتُذاب بعد ذلك أملاح الهيدروكسيد ثنائية .

ومن أمثلة النوع الثاني ما يلي : تحطّم معقدات السيانيد بإضافة فورمالدهيد حسب المعادلة التالية :



كذلك يمكن تحرير الفلز من معقدات الفلور بإضافة أملاح البورات كما يلي :



هناك أيضاً طريقة ثالثة يمكن تطبيقها لإزالة الحجب وذلك بالتحطّم الكيميائي chemical destruction ، ويلزم لنجاح هذه الطريقة أن تتوافر ظروف معتدلة للتفاعل حتى لا تُفقد الاصناف المحجوبة أو يتغير تركيبها .

وعموماً ، فإن للحجب منافع ذات قيمة كبيرة في أي نوع من القياسات التي تُجرى في المحاليل . وتبعاً لذلك ، فإن الحجب يعزّز ويبسّط كثيراً من مجالات التحليل الكيميائي (مثل طرق كل من : القياس الوزني gravimetry ، التأكسد والاختزال ، تكوّن الكِلَابَات ، القياس الكهربائي electrometric ، القياس الطيفي الضوئي) وذلك لأنه لم يعد هناك ضرورة لعمليات الفصل ، قبل التحليل الكيميائي

Titrimetric methods

طرق المعايرة

من الممكن استخدام العديد من المتصلات كمواضيع معايرة في التحاليل الكميّة . ولربما يعادل هذا النوع من التطبيقات في الأهمية ، تلك التي تُستخدم فيها المتصلات في طرق التحاليل الطيفية الضوئية . ولذلك فستعالج هذه المعايير كموضوع مستقل .

تُصَفُّ هذه المعايير بتكوّن معقد ذائب في الماء غير متفكك undissociated ، ويتفق تركيبه مع الحسابات الكيميائية (stoichiometric complex) ، وذلك عند إضافة المادة المعايرة إلى محلول عينة الاختبار . وتُشكّل الأساليب التقنية ، المستخدمة لأجراء هذه المعايرة في المختبر ، نماذج من طرق المعايرات الحجمية ، ومن الممكن تلخيص المبادئ الأساسية لهذه المعايرة كما يلي :

(١) اختيار معاير كَلَابَة مناسب ؛ (٢) اختيار الظروف المناسبة للتجربة التي تُعطي أفضل معايرة ممكنة (ويتضمن ذلك ضبط قيمة pH أثناء المعايرة ووجود متصلات منافسة) ؛ (٣) اختيار طريقة مناسبة للكشف عن نقطة نهاية المعايرة .

ومن الجدير بالذكر ، أن معايير تكوّن المعقدات تجمع بين مزايا ومحددات كل من طرق تكوّن المعقدات وطرق المعايرة . فمثلاً ، مع أن ناتج التفاعل (المعقد المتكوّن) يكون مادة غير متفككة إلا أنه لا يعاني من أخطاء الترسيب المصاحب ، كما في معايير الترسيب ، وحيث أن عامل تكوّن المعقد يتناسق مع أيونات فلزية معينة فقط ، فهذه الطريقة إذن ، توفر قَدراً كبيراً من الانتقائية . كذلك ، فإن حسابات الكميات لهذه التفاعلات ليست دائماً محدّدة بوضوح ، كما هو الحال في معايير التأكسد ، والاختزال ، والتعادل ، والترسيب . وإذا كان عامل تكوّن المعقد المعاير ، مركب عضوي ، فيجب الانتباه إلى مدى ذائبته . وسيظهر العديد من مزايا هذه المعايير ونواحي قصورها ، بوضوح أكثر عند مناقشة المواضيع القادمة .

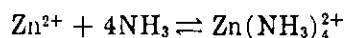
Titrants

المعايير

تُكوّن معظم المتصللات أحادية التسنن سلسلة من المعقدات وذلك على شكل خطوات ، بحيث تتضمن كل خطوة ثابت تكوّن خاص بها . ومن المعتاد أن تكون قيم هذه الثوابت صغيرة ، ومتقاربة جداً بعضها من بعض ، ولذلك فإن تفاعل المعايرة لا يتضمن حسابات كمية محدّدة بوضوح وحيث أنه لا يتكوّن معقد واحد يتفق مع حسابات الكميات ، فإن نقطة التكافؤ لا تُلاحظ بسهولة .

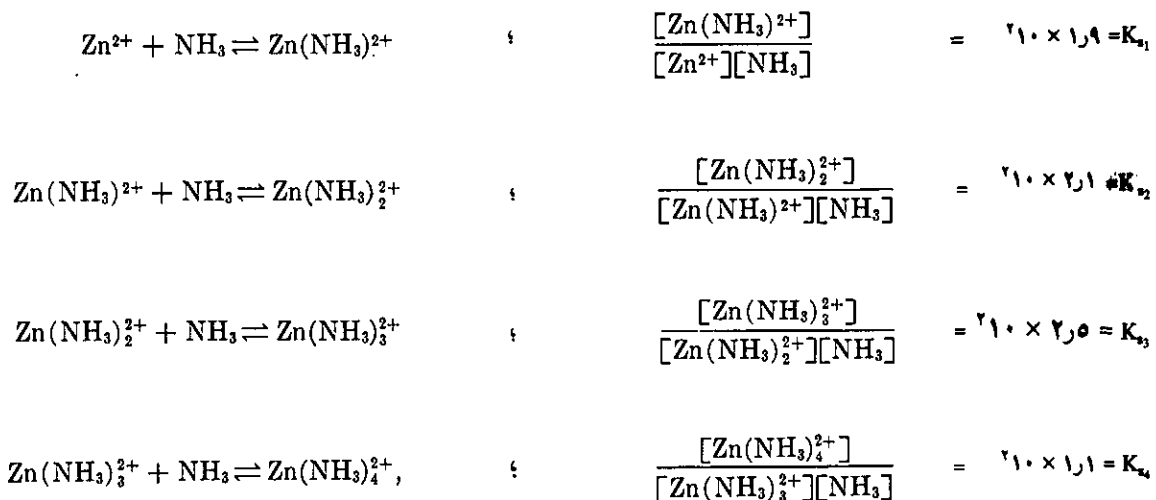
فمن الممكن مثلاً ، اقتراح الأمونيا كمادة معايرة لتعيين الخارصين (II) وذلك وفقاً للتفاعل التالي :

(١٥ - ١٢)



• تشير معايير تكوّن المعقدات إلى تلك التي يُستخدم فيها أي نوع من المتصللات كمادة معايرة ؛ في حين أن « معايير تكوّن الكلابات » Chelometric titrations تشير إلى استخدام عامل تكوّن الكَلَابَة كمادة معايرة

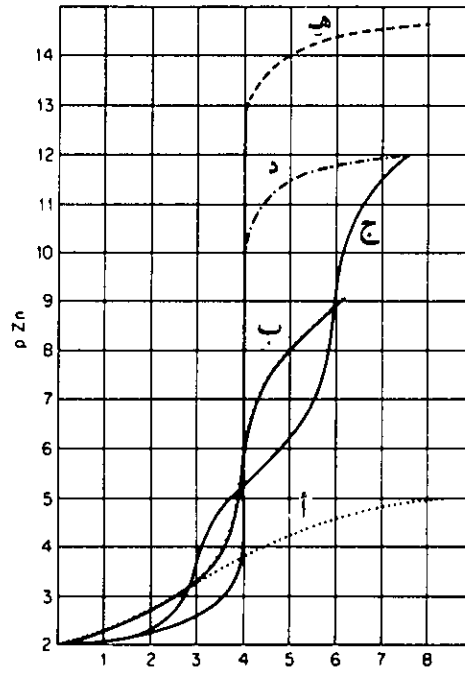
ومع هذا ، فإن التفاعل (١٥ - ١٢) لا يُمثّل حقيقة ما يحدث في المحلول ، ذلك لأن تكوّن معقدات خارصين - أمونيا يتم بالتدريج حسب الخطوات التالية :



وبذلك فإن ثابت التكوّن للتفاعل (١٥ - ١٢) سيعبر عنه بالمعادلة :

$$10 \times 10^9 = K_4 K_3 K_2 K_1 = K_5$$

ويبدو أن مخلوطاً من NH_3 و Zn^{2+} بنسبة مولية ٤ : ١ سيُحبَّذ تكوين النواتج إلى حد بعيد . وإذا أُخذت في الاعتبار الخطوات التي يتكوّن بها المعقد ، فإن الحسابات على أساس أن أربعة مولات NH_3 تتحد مع مول واحد من Zn ، تُوضّح أن أيون الخارصين موجود في المحلول على خمس صور : Zn^{2+} ، $\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}$ ، $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ ، $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ ، $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ؛ وأن تراكيز هذه الصور تزداد حسب الترتيب الميّن . هذا ولا يكون مثلاً تركيز $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ تماماً ضعفي تركيز $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$. وعليه فإن نقطة التكافؤ لا يمكن أن تلاحظ عند أي من النسب المولية ١ : ١ ، ١ : ٢ ، ١ : ٣ ، ٤ : ١ [أمونيا - خارصين (II)] . وإذا تمّت متابعة التغيّر في تركيز Zn^{2+} عند أي نقطة في منحنى المعايرة (أنظر الشكل ١٥ - ١) هذا ومعظم الأنظمة الأخرى التي يُستخدَم فيها عوامل تعقّد أحادية التسنن كمعايير تعاني من المشكلة نفسها كما في حالة الخارصين . وبالإضافة إلى ذلك فهناك العديد من عوامل التعقّد أحادية التسنن التي تتناسق مع الأيونات الفلزية على سرعات بطيئة جداً لتعتبر مفيدة في طرق القياس الحجمية .



الشكل (١٥ - ١) : منحنيات معايرة خاصة بمعايرة الحارصين مع متعددات الأمين المعايير : (أ) أمونيا ؛ (ب) إيثيلين ثنائي أمين ؛ (جـ) ثنائي إيثيلين ثلاثي أمين ؛ (د) ثلاثي إيثيلين رباعي أمين ؛ (هـ) ثلاثي أمينو ثلاثي إيثيلين أمين [مأخوذة عن : G. Schwarzenbach, Analyst, 80, 713, (1955)]

ومع أن المتصلات العضوية متعددة التسنن تُكوّن معقدات أكثر استقراراً من المتصلات أحادية التسنن ، إلا أن استخدامها كمعايير ظل محدوداً جداً ، وذلك لعاملين : (١) مع أن تفاعلاتها تكون في معظم الحالات سريعة ، إلا أن هذه السرعات لا تزال غير ملائمة لأساليب المعايرة المباشرة .

(٢) لا يزال المقعد يتكوّن بشكل تدريجي حتى يكتمل تناسق الأيون الفلزي . وعموماً ، فإن الفروق في الاستقرار بين الخطوات المنفردة تكون في هذه الحالات أكبر منها في حالة المتصلات أحادية التسنن ، ولكن لا يزال هناك صعوبة في تحديد نسبة مولية مضبوطة للتفاعل كما هو متوقع .

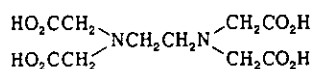
وفي أواسط الأربعينات ، ثم اقترح أحماض أمينية متعددة الكربوكسيل polyamino carboxylic acids ، ومركبات متعددة الأمين polyamines لتستخدم كمعايير مفيدة . وعموماً ، فإن عوامل تكوّن الكلابات المذكورة تعدّ فريدة في كونها تفي بنوع الخواص المطلوبة للمعايير الناجحة .

Polyaminocarboxylic Acids

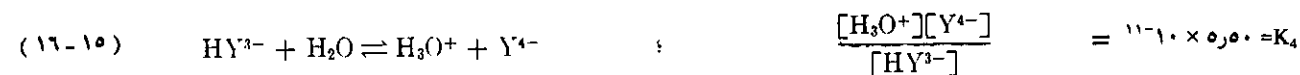
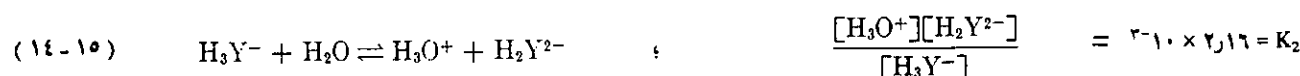
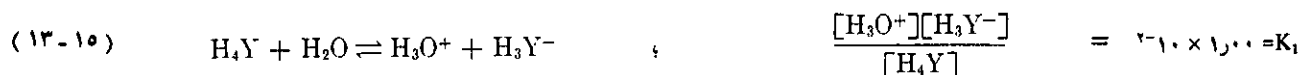
الأحماض الأمينية متعددة الكربوكسيل

تُجمّع الأحماض الأمينية متعددة الكربوكسيل بين خواص التناسق التي توفرها ذرة النيتروجين القاعدية وتلك التي توفرها مجموعة الكربوكسيل فتُظهر المجموعة الأولى (ذرة النيتروجين القاعدية) قابلية قوية للتناسق مع أي من Co ، Cd ، Zn ، Cu ، Ni والأيونات الفلزية الأخرى التي تُكوّن معقدات مع الأمونيا . وتُظهر المجموعة الثانية (مجموعة الكربوكسيل مثل أيون الاسيتات) قابلية للتناسق مع كل الأيونات الفلزية تقريباً . ومن الجدير بالذكر أن الأمونيا منفردة أو مجموعة الكربوكسيل منفردة تُكوّن معقدات ضعيفة ، ومن ناحية أخرى ، فإذا وجدت المجموعتان متباعدتين بشكل مناسب في جزيء واحد بحيث يعمل هذا الجزيء كمتصلة متعددة التسنن ، تتناسق مع الأيونات الفلزية من خلال

ذرات النيتروجين وذرات الأكسجين الكاربوكسيلية ، فان ذلك يؤدي إلى زيادة ملحوظة في استقرار معقداتها وعلاوة على ذلك ، فان تعدد مواضع التناسق من خلال ذرات النيتروجين والأكسجين ، وتكوين حلقات خماسية ستؤدي إلى زيادة تأثير الكلالة ، وبالتالي إلى تحسين مدى استقرار المعقد . ولقد تم إحراز مثل هذا التركيب باستبدال مجموعات الاسيتات بذرات الهيدروجين في الأمونيا ، وذلك من خلال طريقة تحضير مناسبة ، ولقد أدت الأبحاث المتعلقة بهذا النوع من الكواشف إلى تحضير حامض إثيلين ثنائي أمين - N ، N' ، N' ، N' ، رباعي أسيتيك ، الذي سيشار بالأحرف EDTA* ، XIV .



XIV



ويبين الجدول ١٥ - ٤ قائمة بقيم لوغريتم ثوابت الاستقرار لمجموعة من معقدات ١ : ١ ، خارصين : حامض أميني كاربوكسيلي . وتجدر الإشارة إلى أن تأثير الكلالة يزداد بسرعة مع زيادة عدد مواضع التناسق في المتصلة ، الأمر الذي يؤدي إلى زيادة كبيرة في الاستقرار . وتكون تفاعلات الخارصين مع كل من عاملي التعقد ، حامض نيتريلو ثلاثي أسيتيك ، NTA ، و EDTA ، سريعة ، والمعقدات الناتجة مستقرة جداً ، والنسبة المولية للمعقدات : ١ : ١ ، خارصين : متصلة . هذا وقد أدرجت ثوابت الاستقرار للمعقدات المتكونة بين هاتين المتصلتين والأيونات الفلزية الأخرى في الملحق رقم V .

* تدعى مادة EDTA أيضاً ، حامض (إثيلين ثنائي نيتريلو) رباعي أسيتيك ، وهي متوفرة تجارياً تحت أسماء متعددة . ومن هذه الأسماء : فيرسين (Versene) ، كومبليكسون-III (Complexone-III) ، نولابون (Nullapon) ، سيكوسترين (Sequestrene) ، تريلون B (Trilon B) ، إدرانال III (Idran-III) . وبما أن جزيء EDTA يمتلك أربع ذرات هيدروجين قابلة للاستبدال ، فيشار له بالصورة المختصرة H_4Y . ويستخدم في هذا الكتاب ، المختصر H_4Y أو الصور الأيونية الأخرى (Y^{4-} ، HY^{3-} ، H_2Y^{2-} ، H_3Y^-) وذلك لتدل على صور EDTA المختلفة في المحلول . ومن ناحية أخرى فان الأحرف EDTA تستخدم لتدل على وجود المتصلة في المحلول ، وستحدد صورتها بطروفي التجربة (تمثل في الغالب ، الصورة H_2Y^{2-}) .

الجدول ١٥ - ٤ : لو (ثوابت الاستقرار) لمعقدات ١ : ١ ، خارصين : متصلة .

المتصلة	الصيغة الجزيئية	لو K (٥)
أمونيا	NH_3	٢٠٢٨
حامض أمينواسيتيك (جلاليسين) (١)	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	٥٣٣
حامض إمينوثنائي أسيتيك (ب)	$\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$	٧٠٣
حامض نيتريلوثنائي أسيتيك (NTA) (ج)	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_3$	١٠٤٥
حامض إثيلين ثنائي أمين رباعي أسيتيك (EDTA) (د)	$\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$	١٦٥
	$\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$	

ومع أن NTA يعد مناسباً كمادة معايرة ، إلا أن الكاشف الأكثر استعمالاً هو EDTA . وقد أمكن استنباط طرق معايرة مباشرة وغير مباشرة باستخدام كاشف EDTA ، وذلك لتعيين كل الأيونات الفلزية تقريباً بالإضافة إلى كثير من الأنيونات .

هذا ، وقد تعددت استعمالات EDTA في التحاليل الكيميائية وذلك للأسباب التالية :

١ - تُكوّن EDTA مع الأيونات الفلزية معقدات تمتاز بكونها مستقرة ، وذائبة ، والنسبة المولية لمكوناتها ١ : ١ (أيون فلزي : EDTA) .

٢ - يمكن أن تتوافر درجة من الانتقائية في معقدات EDTA مع الأيونات الفلزية ، وذلك من خلال الفروق بين ثوابت الاستقرار لهذه المعقدات ، وإمكانية ضبط قيم pH ، لمحاليلها . هذا ويمكن تصنيف الأيونات الفلزية إلى ثلاث مجموعات ، تبعاً لثوابت تكوينها . ويظهر هذا التصنيف في الجدول ٢٠ - ٥ . وعموماً ، فإن فلزات المجموعة I تُعَايَر في ظروف قاعدية pH من ٨ حتى ١١ ، وفلزات المجموعة II تُعَايَر في ظروف حامضية إلى قاعدية قليلاً PH

$$(أ) \quad ٢٣٥ = pK_{a1} ; (H_2A^+) \quad ٩٧٨ = pK_{a2} . (HA)$$

$$(ب) \quad ٢٧٣ = pK_{a1} ; ٩٤٦ = PK_{a2} .$$

$$(ج) \quad ١٩٧ = pK_{a1} ; ٢٥٧ = pK_{a2} ; ٩٨١ = pK_{a3} .$$

$$(د) \quad ٢٠٠ = pK_{a1} ; ٢٦٧ = pK_{a2} ; ٦١٦ = pK_{a3} ; ١٠٢٦ = pK_{a4}$$

(هـ) القيم الخاصة بالأيونات الفلزية الأخرى مُدرّجة في الملحق رقم ٧ .

[هذه القيم مأخوذة عن :

J.Bjerrum, G.Schwarzenbach, and: L.G.Sillen, Stability Constants: Organic Ligands, Part I, The Chemical Society, Burlington House, London, 1957).]

(من ٤ حتى ٧) ، وفلزات المجموعة III تُعَايَر في ظروف حامضية (pH من ١ حتى ٤) . (وتعتمد قيمة pH الفعلية للمعايرة على نوع الأيون الفلزّي) . وعلاوة على ما ذُكِرَ فإن فلزات المجموعة III يمكن أن تُعَايَر بوجود فلزات المجموعة II أو المجموعة I وذلك عند pH منخفضة . أما فلزات المجموعة II فيمكن أن تُعَايَر على مدى pH المخصّص لها بوجود فلزات المجموعة II ولكن ليس بوجود فلزات المجموعة III، والمعايرة في وسط قيمة pH له في المدى ٤-٧ ستعطي مجموع ما يحتويه المحلول من عناصر المجموعتين II و III . وإذا تمّت المعايرة عند قيم pH أعلى من السابقة (٨-١١) فإن فلزات المجموعات الثلاث ستُعَايَر معاً . وهكذا فإن فلزات المجموعة I لا يمكن أن تُعَايَر بوجود فلزات المجموعة II أو فلزات المجموعة III ، عن طريق التحكّم بقيمة PH للمحلول . ولقد افترض فيما سبق أن الأيونات الفلزية تبقى موجودة في المحلول عند قيم pH المقترحة ، ولكن من الناحية العملية ، تنميّا معظم الأيونات الفلزية عند قيم pH معيّنة إلا إذا عدّلت ظروف التجربة لمنع هذا التميؤ .

الجدول ١٥ - ٥ : تصنيف الأيونات الفلزية في معايير EDTA طبقاً لقيم لو (ثوابت الاستقرار) .

المجموعة I

٨٦٣ Sr ²⁺	٨٦٩ Mg ²⁺
٧٧٦ Ba ²⁺	١٠٧٠ Ca ²⁺

المجموعة II

١٧٣ TiO ²⁺	١٨٧٩ Cu ²⁺	١٣٥٨ Mn ²⁺
١٢٧٠ V ²⁺	١٦٥١ Zn ²⁺	١٤٣٣ Fe ²⁺
١٨٧٧ Vo ²⁺	١٦٥٩ Cd ²⁺	فلزات أرضية نادرة ١٥٣ - ١٩٨
	١٨٣ pb ²⁺	
	١٦١٣ Al ³⁺	١٦٢١ Co ²⁺
		١٨٥٦ Ni

المجموعة III

٢٢~ Sn ²⁺	٢٥١ Fe ³⁺	٢١٨ Hg ²⁺
١٧٧ Ti ³⁺	٢٠٢٧ Ga ³⁺	٢٣~ Bi ²⁺
٢٣٢ Th ⁴⁺	٢٤٩٥ In ³⁺	٣٦~ Co ³⁺
٢٥٩ V ³⁺	٢٣١ Sc ³⁺	٢٣~ Cr ³⁺

* انظر الملحق رقم ٧

٣ - يعد ملح EDTA ثنائي صوديوم ثنائي مائي مادة قياسية أولية مقبولة . ولا يُستخدَم الحامض الحر أو ملح أحادي الصوديوم لمادة EDTA لغرض تحضير المحاليل القياسية ، وذلك لأنها غير قابلين للذوبان في الماء ، بينما ملح ثنائي الصوديوم يذوب في الماء بسهولة . وتكون قيمة PH لمحلول الملح ثنائي الصوديوم ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) في الماء حوالي ٥-٤ . ويُوصى عادة باستخدام أواني بلاستيكية بدلاً من الأواني الزجاجية لحفظ محاليل $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ، وذلك خوفاً من رشح leaching الأيونات الفلزية من الزجاج إلى هذه المحاليل .

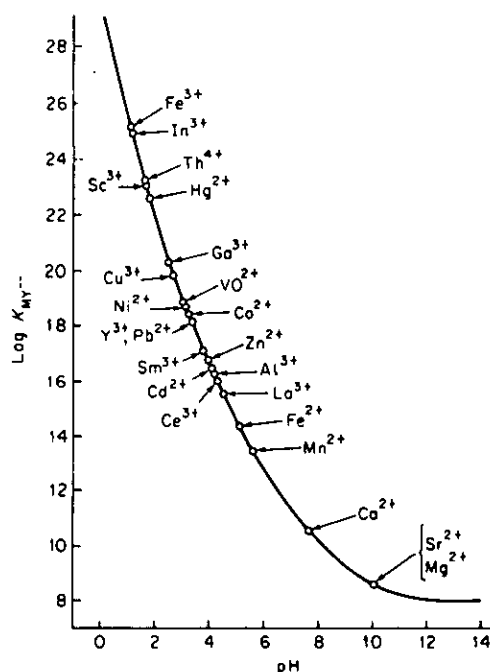
- ٤ - جميع معقدات الفلزات - EDTA تكون ذائبة في الماء ، ويتكوّن معظمها بسهولة .
 ٥ - سهولة الكشف عن نقطة التكافؤ في المعايرات التي تُستخدم فيها EDTA وذلك بالطرق الكيميائية والآلية .
 ٦ - تلائم هذه المعايرة تعيين الفلزات بتراكيز في المدى نصف الميكروني و الماكروني .

هذا ، ويمثّل تفاعل $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ مع الأيون الفلزي ، وكذلك تعبير ثابت التكوّن للمعقد الناتج ، كما يلي :



$$(١٨-١٥) \quad \frac{[\text{MY}]^{n-4} [\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}] [\text{M}^{n+}]} = K_s$$

وحيث أن هذا التفاعل (وبالتالي المعايرة) سيكون حساساً جداً لتغيّرات pH ، فإن جميع المعايرات التي تُستخدَم فيها EDTA كمادة مُعايرة يجب أن تتضمن محلولاً منظماً بسعة تنظيم كافية ، وذلك لتنظيم تركيز أيونات الهيدروجين التي تنتج أثناء المعايرة . هذا ، وسيؤثر على المعايرة أيضاً ، كل من تميؤ الأيون الفلزي ، وتناسقه مع متصلات أخرى في المحلول (أنظر الفصل السادس عشر لتفاصيل أكثر عن هذه التأثيرات) . وبعد أخذ هذه التأثيرات في الاعتبار يمكن الرجوع إلى الشكل ١٥ - ٢ الذي يبيّن أقل قيمة للرقم الهيدروجيني التي يمكن عندها إجراء معايرة للأيونات الفلزية مع EDTA بشكل فعال .



الشكل ١٥ - ٢ : قيم pH الصغرى اللازمة لاجراء معايرات ناجحة لعدد من الأيونات الفلزية مع EDTA .

[مأخوذة عن : [C. N. Reilley and R. W. Schmid, Anal. Chem., 30,947, (1958)]

تعد المتصلات متعددة الأمين ، أحد أصناف العوامل الكلابية التي تُشتق باستبدال المجموعة $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ بذرات الهيدروجين في NH_3 أو RNH_2 . ويمكن بهذه الطريقة الحصول على كل من متعددات الأمين ثلاثية الاستبدال tertiary substituted polyamines ، ومتعددات الأمين مستقيمة السلسلة straight chain polyamines ؛ ويمكن ذكر المثالين التاليين على هذين النوعين : β, β', β'' : ثلاثي أمينو إيثيل أمين (β, β', β'' -tiaminoethylamine) $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ ، وثلاثي إيثيلين رباعي أمين (triethylenetetramine) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ على التوالي

إن أبسط مركبات هذه المجموعة هي الأمونيا نفسها . وبعد تحويل جزئيء الأمونيا إلى أحد متعددات الأمين ، كما ذُكر ، يُصبح تأثير الكلابية هو العامل الذي يقرر مدى استخدام هذه الكواشف لمعايير . ويبرز هذا التأثير في الشكل ١٥ - ١ ، حيث يظهر فيه منحنيات معايرة لعدة أيونات فلزية مع أمينات مختلفة . وقد أُدرج في الجدول ١٥ - ٦ ، ثوابت تكون معقدات الخارصين مع متعددات الأمين المبينة في الشكل ١٥ - ١ ، بالإضافة إلى معقدات كل من Ni(II) ، Cu(II) أيضاً .

هذا ، ولا تعد الأمونيا معياراً نافعاً لعدم ظهور نقطة تكافؤ حقيقية محددة على منحنى معايرتها كما هو موضح بالشكل ١٥ - ١ . وتكون كل من إيثيلين ثنائي أمين ، وثنائي إيثيلين ثلاثي أمين معقدات بنسبة مولية ١ : ٢ ، خارصين : متصلة ، ومع أن تأثير الكلابية له دور جزئي هنا ، إلا أن أيأ من هذين الكاشفين لا يعد معياراً مناسباً ، وذلك للتعقيدات في خطوتي التناسق . ويظهر تأثير الكلابية بشكل واضح في كل من ثلاثي إيثيلين رباعي أمين ، وثلاثي أمينو ثلاثي إيثيل أمين ، وكذلك في رباعي إيثيل خماسي أمين الذي لم يظهر في الشكل ١٥ - ١ . وتمتاز هذه المعايير بأنها تكون معقدات بنسبة مولية محددة وهي ١ : ١ (خارصين : متصلة) ، وبسهولة الكشف عن نقطة التكافؤ في معايرتها ، ولهذا فهي معايير مفيدة .

وتعمل المتصلات متعددة الأمين كعوامل تعقد ممتازة مثل EDTA ، ولكنها في الوقت نفسه لا تعد معايير شاملة لأنها لا تكون معقدات مستقرة إلا مع الأيونات الفلزية التي تتناسق عادة مع NH_3 . والمركبين الشائعي استعمال ، كمعايير ضمن مجموعة متعددات الأمين ، هما : ثلاثي إيثيلين رباعي أمين (تراين trien) ، ورباعي إيثيلين خماسي أمين (تترين tetren) ، ولقد أُدرجت ثوابت الاستقرار لمعقداتها الفلزية في الملحق رقم ٧ .

وعموماً ، فإن أنواع تراين وتترين المتوفرة تجارياً ، وهي كواشف سائلة ، من الأصناف الصناعية technical grade ، وبالتالي ستحتوي معها الأمينات الأقل درجة lower amines كشوائب . وتُنقى هذه المركبات ، ببلورتها على شكل أملاح الكبريتات من محلول حامض الكبريتيك . ومن الممكن بلورتها وتنقيتها على شكل أملاح النترات إذا كان أيون الكبريتات سيتداخل في المعايرة . وتمتاز محاليل هذه الأملاح باستقرار جيد وعليه فستُستخدم كمعايير عادة .

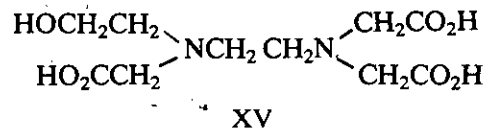
الظروف العملية للمعايرة Experimental Conditions

تكون تراكيز محاليل EDTA المعايرة عادة في المدى ٠.٠١-٠.٠٥ ص . وحيث أن طرق الكشف عن نقطة النهاية (باستخدام دليل فلز - لوني metallochromic indicator) لهذه المعايير حساسة جداً ، فيمكن بذلك إجراء معاير على تراكيز في المدى نصف الميكروني أو الماكروني بسهولة .

إن مُعايَرات EDTA حسّاسة جداً لقيمة pH أثناء المعايرة ، وتَتطلَّب المعايرة الناجحة اختيار مدى pH مناسب (أنظر الشكل ١٥ - ٢) . وحيث أن أيونات الهيدرونيوم تتولَّد في التفاعل [أنظر التفاعل (١٥-١٧)] ، فيجب أن يتميَّز المحلول المنظَّم (المستخدم لتنظيم pH أثناء المعايرة) بسعة تنظيم كافية .

وتجدر الإشارة إلى أن سرعة التفاعل بين الأيون الفلزّي وعامل التبعُد المعايير بطيئة جداً أحياناً . وللتغلب على هذه الصَّعوبة ، يمكن استخدام إحدى طريقتين ، وذلك : إما بإجراء معايرة مباشرة عند درجة حرارة مرتفعة ، أو بإجراء معايرة عكسية .

وتتوافر مواد متعددة يمكن قبولها كمواد قياسية أولية لتقييس الأحماض الأمينية متعددة الكربوكسيل كمعايير ومن هذه المواد : CaCO_3 ، والفلزات النقية مثل Cu, Cd, Zn . وأملاح الكادميوم لحامض ٢- هيدروكسي إيثيل ثنائي أمين ثلاثي أسيتيك ، XV . وفي الوقت نفسه ، فإن كل هذه المواد القياسية الأولية ، ما عدا CaCO_3 ، يمكن استخدامها لتقييس المعايريات متعددة الأمين .



طرق الكشف عن نقطة النهاية End-Point Detection

تتضمَّن طرق الكشف عن نقطة النهاية في معايريات تكوَّن المعقدات طرقاً بصرية أو آلية - ويمكن الكشف عن نقطة النهاية باستخدام الدلائل البصرية ، وذلك بتغيُّر في قيمة pH أو في اللون أو التفلور أو تغيُّر في حالة المادة المعايرة . وترتكز الطرق الآلية على قياس التغيُّر في أحد الخواص الكهروكيميائية (الجهود أو التيار أو المقاومة) ، أو خاصية صوتية (الامتصاص أو التفلور) ، أو خاصية حرارية (حرارة التفاعل) .

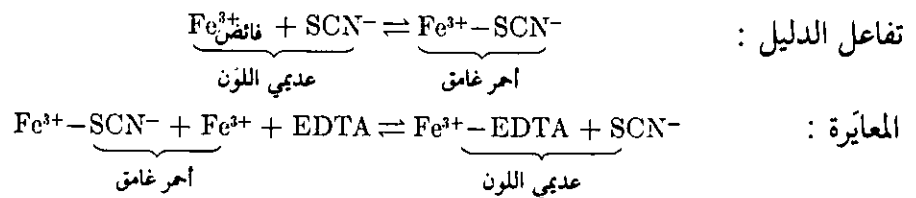
الكشف عن نقطة النهاية بصرياً Visual End—Point Detection

إن أكثر طرق الكشف البصري عن نقطة النهاية استخداماً في التطبيقات العملية ، هي التي تُستخدم فيها دلائل فلز - لونية ودليل فلز - لوني ، هو مركب يمتلك القدرة على القيام بدور عامل تعقُّد تجاه الأيون الفلزّي المراد تعيينه . ويتميَّز المعقد المتكوَّن بين الفلز والدليل (معقد الفلز - الدليل) بلون غامق ، يختلف بشدة عن لون الدليل الحر ، وذلك تحت الظروف المناسبة . وحيث أن كمية الدليل المضافة تكون ضئيلة جداً ، فلا يُلاحظ خطأ في المعايرة . ومن الضروري كذلك ، أن تكون قيمة ثابت استقرار معقد الفلز - الدليل قيمة مثلى optimum فإذا كانت قيمة ثابت الاستقرار كبيرة جداً ، فإن عيْن الاختبار ستستهلك مادة معايرة أكثر من المطلوب ، وذلك للوصول لنقطة التكافؤ . أما إذا كانت قيمة ثابت الاستقرار صغيرة جداً ، فإن العينة ستستهلك مادة معايرة أقل من المطلوب للوصول لنقطة التكافؤ . ومن الممكن معالجة تأثير استقرار معقد الفلز - الدليل على المعايرة باعتبار جميع خطوات الاتزان التي تحدث في المحلول .

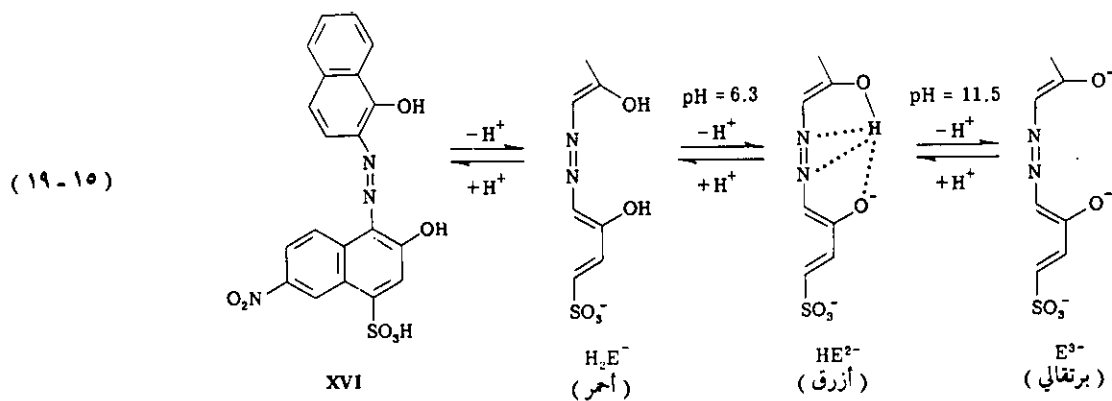
ويتوافر في الوقت الحاضر لكل أيون فلزي عدد من الدلائل التي يمكن استخدامها معه . ويُختار الدليل المناسب في الغالب على أساس سهولة رؤية التغير في اللون .

وتجدر الإشارة إلى أنه بجانب عمل معظم الدلائل الفلز - لونية البصرية كعوامل تعقد ، فهي تعمل أيضاً كدلائل الحامض - القاعدة ، وهكذا فإنها قادرة على تغيير لونها بتغير قيم pH للمحلول ، وفي الوقت نفسه ، فإن دلائل الفلز - لونية التي لا تعمل كدلائل الحامض - القاعدة لا تزال أيضاً قادرة على التناقص مع الأيونات الفلزية ، ويعد أيون الثيوسيانات أحد الأمثلة لهذه الدلائل .

هذا ويكون الحديد (III) معقداً أحمر اللون مع أيون الثيوسيانات . وعند إضافة EDTA كمادة معايرة عند pH ٣ ، فإن Fe (III) يتزاح من المعقد SCN⁻-Fe(III) . وحيث أن كلاً من الأيون SCN⁻ والمعقد EDTA-Fe(III) عديمي اللون في المحلول ، فإن لون المحلول سيتغير من الأحمر إلى عديم اللون عند المرور بنقطة التكافؤ . والتفاعلات التي توضح عمل هذا الدليل هي :



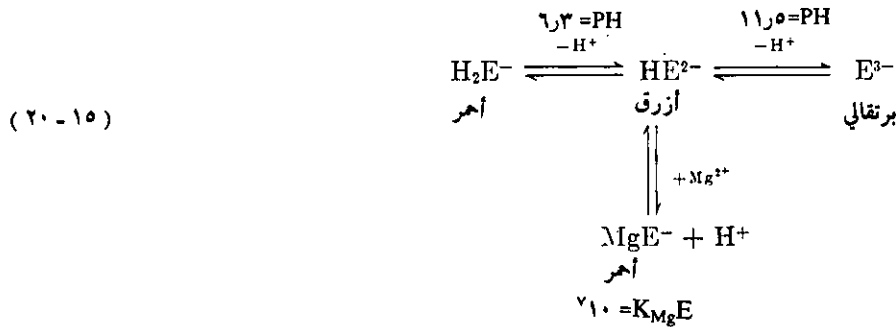
ودليل إيريوكروم الأسود Eriochrome Black .T, XVI,(T) هو من أوائل الدلائل التي دُرست خواصها ، ووجد أنه يفيد في معايرات عسر الماء (Mg—Ca). ويوجد في هذا الدليل ثلاثة مواضع حامضية ، إثنان منها لها علاقة بتغير اللون . وتتغير ألوان الدليل على النحو التالي :



$$K_{a1} = \text{حامض قوي} , K_{a2} = 5.0 \times 10^{-7} , K_{a3} = 2.8 \times 10^{-12}$$

ويظهر من خطوات الاتزان أنه عندما تكون pH المحلول أقل من ٦.٣ يكون لون محلول إيريوكروم الأسود (T) أحمر ، ويصبح لون محلوله أزرق عندما تكون pH المحلول في المدى ٦.٣ - ١١.٥ ، ويصبح برتقالياً عندما تصل PH المحلول إلى ١١.٥ أو أكثر .

ويمكن كتابة خطوات الاتزان التي تحدث في المحلول الذي يحوي Mg(II) بوجود دليل الايريكروم الأسود (T) كما يلي :



وعند $\text{pH} = ١٠$ ، يكون Mg(II) معقداً مع دليل إيريوكروم الأسود (T) . وعند تقليل قيمة pH المحلول ، فإن لون المعقد يميل نحو لون الدليل الحر عند pH منخفضة . وبالمثل ، فعند pH عالية يكون من الصعب التمييز بين لون الدليل الحر ولون معقد الفلز - الدليل . وتبعاً لذلك ، فإن قيمة pH المثلى optimum التي تتم عندها معايرة Mg(II) أعلى من ذلك ، تصبح عملية تميؤ Mg(II) عاملاً يجب أخذه بالحسبان . والمحلول المنظم المناسب لهذه المعايرة هو $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3$ (pH له من ٩.٥ إلى ١٠) . وعند الوصول إلى نقطة التكافؤ ، يتغير لون المحلول من أحمر خمري wine-red إلى أزرق سماوي sky-blue ، حيث تعمل EDTA على إزاحة آخر آثاره من Mg(II) المرتبطة مع الدليل في المعقد $\text{E}^- - \text{Mg}$

وتجدر الإشارة إلى أن تأثير الفلز على لون الدليل في معقد الفلز - الدليل ، يكون مشابهاً لتأثير أيون الهيدروجين على لون هذا الدليل . ولهذا السبب فإن الدليل يُستخدم عند pH أعلى من قيمة pH التي يتحول عندها لونه . وعليه فإنه من المتوقع أن يكون التغير في اللون أثناء المعايرة من لون مشابه للون الدليل عند pH أقل من قيمة pH التي يتحول عندها لونه عادة ، إلى اللون الذي يُشاهد عادة عند pH أعلى من قيمة pH التي يتحول عندها لونه .

هذا وتجدر ملاحظة ضبط التجربة بعناية فائقة حتى يعمل الدليل بالطريقة المناسبة . فمثلاً ، إذا نقصت قيمة pH إلى أقل من ١٠ ، فإن معقد $\text{E}^- - \text{Mg}$ يصبح أقل استقراراً ، ولا يتكوّن إلا بوجود كمية فائضة من Mg(II) . وإذا كان ثابت استقرار معقد الفلز - الدليل كبيراً جداً فإن نقطة النهاية تظهر متأخرة ، في حين أنه إذا لم يكن المعقد مستقرّاً لدرجة كافية فإن نقطة النهاية ستظهر مبكراً . وعموماً فإن استقرار معقد الفلز الدليل يجب أن يكون أقل من استقرار معقد الفلز - الكلابة بحوالي ١٠ إلى ١٠٠ مرة .

هذا ولا يصلح دليل الايريوكروم الأسود (T) منفرداً لمعايرة Ca(II) كما في حالة Mg(II) ، وذلك لأن المعقد المتكوّن بين هذا الدليل و Ca(II) ليس على درجة كبيرة من الاستقرار . وهكذا فيلزم إضافة كمية قليلة من Mg(II) إلى محلول Ca(II) ، وذلك إما بإضافة جزء معلوم من محلول Mg(II) المخفف ، أو بإذابة كمية قليلة من Mg(II) مع محلول EDTA المعايير عند تحضيره . فإذا استُخدمت الطريقة الأولى ، فإن حجم محلول EDTA المكافئ لكمية Mg(II) الضابطة يجب أن يطرح من حجم EDTA الكلي الذي استُخدم للمعايرة . أما إذا استُخدمت الطريقة الثانية ، فإن حجم EDTA المكافئ لكمية Mg(II) الضابطة سيؤخذ في الاعتبار أثناء تقييس محلول EDTA . هذا ، ويجب أن لا يُستخدم محلول EDTA الذي يحتوي كميات قليلة من Mg(II) كمعايير لأيونات فلزية أخرى غير Ca(II) .

وعند تطبيق هذه المعايرة على عسر الماء (Ca+ Mg) ، فإنه يلزم حجب المتداخلات التي تتواجد عادة في عينات الماء .

فإضافة سيانيد الصوديوم ستمنع تداخل كل من Fe(III),Cu(II) ، بالإضافة إلى تداخلات أخرى أقل أهمية ، وذلك من خلال تكوين معقدات الفلزات - السانيد .

ويمكن استخدام دليل إيريوكروم الأسود (T) في معايرة عدة أيونات فلزية أخرى . ويُبين الجدول ١٥ - ٧ وصفاً مختصراً لهذه التطبيقات .

الجدول ١٥-٧ : تطبيقات على استخدام إيريوكروم الأسود (T) كدليل في معايرات EDTA

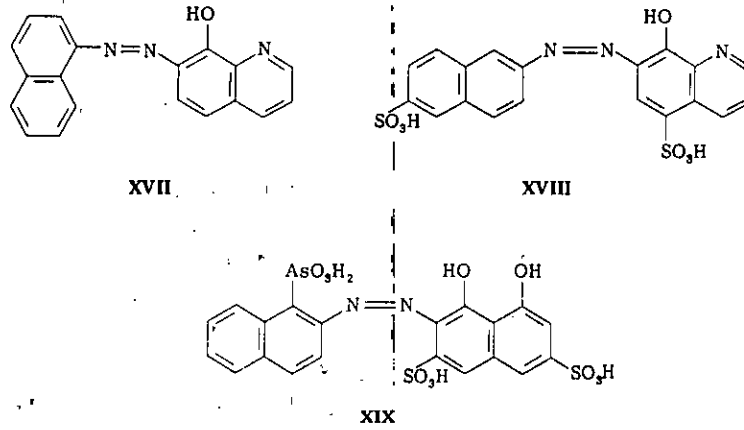
الفلز	ظروف المعايرة
معايرات مباشرة	
Ca, Mn, Pb, Cd, Zn, Mg	pH = ١٠
	pH = ١٠ بوجود آثار قليلة من Mg
In , الفلزات الارضية النادرة	pH = ٨-٩ بوجود ترترات
Sc	pH = ٧-٨ بوجود مالات malate
معايرات غير مباشرة	
Cu, Ni, Co, Fe ³⁺ , Al , الفلزات الارضية النادرة ،	عند pH = ١٠ عادة ، واستخدام Mg. للمعايرة العكسية .
Ag, الفلزات البلاتينية ، Hg ²⁺ , Ga	

هذا ، وقد وجد أن العديد من صبغات الأزو azo dyes التي تمتلك كلاً من خواص الترابط بالكلاية ، وخواص الحامض - القاعدة ، مفيدة كدلائل في معايرات تكوين المعقدات . وسوف لا يتطرق البحث هنا إلى سرد كل دلائل الفلز- لونية المفيدة للمعايرات ، بل ستوجه الدراسة لتوضيح نماذج من الدلائل التي تُستخدم عملياً لمجموعات الفلزات : I, II, III ، وذلك عند معايرتها بمادة EDTA . وسيتم التأكيد من خلال ذلك على أنواع التراكيب الكيميائية الواجب توافرها في المركبات حتى تُستخدم كدلائل نافعة .

وعلى العموم ، فإن الاتجاه المتبع في تحضير دلائل فلز- لونية جديدة يتمثل في تحويل تركيب العوامل الكلاية المعروفة ، أو إحلال مجموعة كلاية في جزيء مُلوّن ، ومن المعتاد أن تتضمن هذه الدلائل مجموعة أو أكثر من مجموعات

حامض السلفونيك ، الأمر الذي يزيد من ذائبيتها في الماء . كذلك يمكن إحلال مجموعات وظيفية في مواضع معينة في الجزيء بحيث تؤثر على كل من اللون وخواص الحامض - القاعدة للمركب .

ومجموعة الأزو هي أحد المجموعات وفيما يلي تركيب ثلاث من هذه الدلائل ودورها في معايير تكون المعقدات :
 نافثيل آزوكسين، (XVII)، naphthyl azoxine، والدليل NAS (XVIII) وأرسينازو I (XIX)، arsinazo I.



ويتشابه الدليلان XVII, XVI في كونها يحتويان على الرابطة التناسقية نفسها الموجودة في مركبا ٨- هيدروكسي كينولين 8—hydroxyquinoline . ويستخدم هذان الدليلان بشكل واسع في معايير فلزات المجموعة II مع EDTA .

ويكون تغير اللون المصاحب لكلا هذين الدليلين من أصفر شاحب pale yellow (لون معقد الفلز - الدليل) إلى أحمر وردي pinkish (لون معقد الفلز - EDTA) ، وتعتمد شدة اللون على تركيز الدليل المستخدم في المعايرة . ويستخدم دليل نافثيل آزوكسين بصورة مفيدة في مدى pH من ٣ إلى ٧ ، في حين أن دليل NAS مفيد في مدى pH من ٣ إلى ٩ . ويبدو أن التناسق بين الأيون الفلزي وهذه الدلائل ، يحدث خلال كل من مجموعة الهيدروكسيل ، ونيتروجين البيريدين ، وبشكل فعال خلال نيتروجين الأزو . وعموماً فإن الدليل NAS يُفضل على الآخر لأنه يمتاز عنه بكون التغير في لونه أكثر حدة ، ومدى pH الذي يتغير فيه لونه أكثر اتساعاً .

وأما دليل أرسينازو I فهو مفيد في معايير مجموعتي الفلزات II, III ، وبالتخصيص مع كل من الفلزات الأرضية النادرة ومع Th . ويكون التغير في اللون في حالة معايرة الفلزات الأرضية النادرة في مدى pH من ٤ إلى ٦ وذلك من اللون البنفسجي المحمر reddish-violet إلى اللون الخوخ peach . هذا ولم تُحدد بعد مواضع التناسق في هذا الدليل . ويلخص الجدول ٨-١٥ تطبيقات كل من الدليلين ، NAS ، وأرسينازو I .

الجدول ١٥ - ٨ : تطبيقات استخدام دليلي NAS وأرسينازو I في معايرات EDTA

Arsenazo I (ب، ج)		NAS (د)	
عامل الحجب	الأيون المعايير الأيون المضاف ^(هـ)	الأيون المعايير الأيون المضاف شروط الحجب	
	Ca^{2+} $\text{pH} = 10$	Cd^{2+} Al^{3+} ١ غم NaF ، $\text{pH} = 6.5$	
	Mg^{2+} $\text{pH} = 10$	Cu^{2+} Al^{3+} ٢٥ مل NaF ، $\text{pH} = 6.5$	
	Dy^{2+} $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$	Pb^{2+} Al^{3+} ٥٠ مل NaF ، $\text{pH} = 6$	
	Sm^{3+} Ca^{2+} (٣ : ٤)	VO^{2+} Al^{3+} ٢٥ مل NaF ، $\text{pH} = 6$ ، Zn (٨) (B)	
	Y^{3+} Ca^{2+}	Y^{3+} Al^{3+} ١٠ مل ٢ ، ٤ - بتان دايون ، $\text{pH} = 6.5$	
سيانيد	Er^{3+} Cu^{2+}	Yb^{3+} Al^{3+} ١٠ مل ٢ ، ٤ - بتان دايون ، $\text{pH} = 8$	
سيانيد	Y^{3+} $\text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$	Co^{2+} Cr^{3+} استينات صوديوم ، $\text{pH} = 5.5 - 6.5$	
يوديد	Y^{3+} Hg^{2+} (٣ : ١)	Cu^{2+} Cr^{3+} استينات صوديوم $\text{pH} = 6.8$	
ثنائي ثيوكاربامات	Nd^{2+} $\text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	Ni^{2+} Cr^{3+} استينات صوديوم $\text{pH} = 6.5$	
ثنائي ثيوكاربامات	Y^{3+} $\text{Vo}_2^{2+}, \text{pb}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$	Cd^{2+} Fe^{3+} ١٠ مل سترات ، ٥٠٪ استينون ، $\text{pH} = 8.5$	
ثنائي ثيوكاربامات	Y^{3+} Zn^{2+} (٣ : ٢)	Cu^{2+} Fe^{3+} ٢٥ مل سترات ، ٥٠٪ استينون ، $\text{pH} = 8.5$	
سلفوساليسيلات	Dy^{3+} Al^{3+}	Mn^{2+} Fe^{3+} ١٠ مل سترات ، ٥٠٪ استينون ، $\text{pH} = 8.5$	
سلفوساليسيلات	Er^{3+} Al^{3+} (٥ : ٢)	pb^{2+} Fe^{3+} ١٠ مل سترات ، ٥٠٪ استينون ، $\text{pH} = 8.5$	
سلفوساليسيلات	La^{3+} Al^{3+}	Al^{3+} Mg^{2+} ٥.٣ pH ، Cu (٨)	
سلفوساليسيلات	Pr^{3+} Al^{3+}	Cu^{2+} MoO_4^{2-} ١٠ مل سترات ، $\text{pH} = 9$	
سلفوساليسيلات	Sm^{3+} Al^{3+} (١ : ٢)	Cu^{2+} Sn^{4+} ٢ غم NaCl ، ٢٥ مل NaF ، $\text{pH} = 4$	
سلفوساليسيلات	Y^{3+} Al^{3+} (١ : ٢)	Ni^{2+} N^{4+} ٢ غم NaCl ، ٢٥ مل NaF ، $\text{pH} = 6$	
نيوبريا	Y^{3+} Cu (٣ : ١)	Zn^{2+} Sn^{4+} ٢ غم NaCl ، ٢٥ مل NaF ، $\text{pH} = 6$	
		Ni^{2+} Th^{4+} ١٠ مل سترات ، $\text{pH} = 8$	
		Zn^{2+} Th^{4+} ١٠ مل سترات ، $\text{pH} = 6.5$	
		Cu^{2+} WO_4^{2-} ١٠ مل ترترات ، $\text{pH} = 6.5$	
		Ti^{4+} WO_4^{2-} H_2O_2 ، Cu (B) ، ترترات ، $\text{pH} = 4.5$	
		Cd^{2+} Zr^{4+} ١٠ مل سترات ، $\text{pH} = 6.5$	
		Cu^{2+} Zr^{4+} ١٠ مل سترات ، $\text{pH} = 9$ ، Zn (B)	
		Co^{2+} Zr^{4+} ١٠ مل سترات ، $\text{pH} = 6.5$	

(أ) مأخوذة عن : [J.S.Frits,J.E.Abbink,and M.A.Payne, Anal.Chem.33,1381,(1961)]

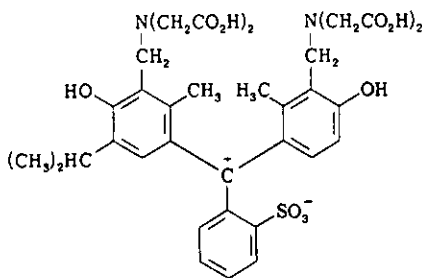
(ب) مأخوذة عن : [J.S.Frits,and D.J.Pietrzyk,Anal.Chem.30,1111,(1958)]

(ج) $\text{pH} = 5.5 - 6.5$ إلّا في الحالات المذكورة في الجدول فتكون غير ذلك .

(د) النسبة بين الأيون المضاف إلى الفلز الأرضي النادر ، ١ : ١ ، ما عدا الأماكن المشار إليها .

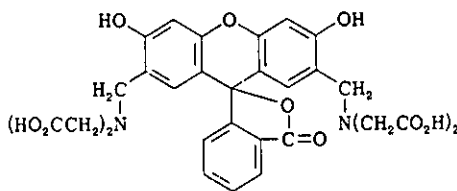
(هـ) معايرات عكسية .

هذا ، ومن الممكن أن تُحوّر دلائل الحامض - القاعدة المتوافرة حتى تصبح صالحة كدلائل لمعايير تكون المعقدات ، وذلك بإدخال مجموعة كِلَابَة إليها كما هو مَوْضَح بالمثالين التاليين :



أزرق ميشيل، ثيمول

XX



کالسين

XCT

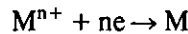
ويُحضَّر أزرق ميثيل ثيمول ، XX ، من أزرق ثيمول الذي يُستخدَم عادة كدليل الحامض - القاعدة ، ويُستخدَم هذا الدليل لمعايرة أيونات فلزات المجموعة III (والمجموعة II أيضا) وذلك عند pH أقل من ٢ر٧٠ ويكون التغير في لون هذا الدليل من اللون الأزرق (لون معقد الفلز الدليل) إلى اللون الأصفر الليموني Lemon yellow (وهو لون معقد الفلز مع المعاير EDTA) . ويُستخدَم هذا الدليل بشكل خاص مع كل من Bi^{3+} و Th^{4+} و Zr^{4+} في مدى pH من ٢ إلى ٣ ، بينما يُستخدَم في مدى pH أعلى (من ٤ إلى ٦) مع كل من Sc^{3+} ، والفلزات الأرضية والأرضية النادرة ، والعديد من فلزات المجموعة II ثنائية التكافؤ .

ويُحضَّر دليل كالسين ، XXI من الفلورسين ، دليل الحامض - القاعدة ، ويحتفظ الدليل الجديد (الكالسين) بخواص الفلورة التي يتميَّز بها الفلورسين . ومن ثَمَّ فإنه يمكن الكشف عن نقطة النهاية في معايرات EDTA ، باستخدام هذا الدليل وذلك من خلال التغيُّر في فلورته . ويُستخدم هذا الدليل أيضاً للكشف عن نقطة النهاية للمعايرات العكسية عند pH حامضية القيمة ؛ إذ تُضاف في هذه الحالة كمية فائضة من EDTA إلى محلول الأيون الفلزّي ، وما يتبقَّى من EDTA يُعايَر مع محلول قياسي من $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. وتُتميَّز نقطة النهاية بكبت التفلُّور quenching fluorescence (أي نقصان شدة التفلور) وذلك بافتراض حدوث التناسق بين مجموعات كل من الهيدروكسيل الفينولية والنيتروجين والاسيتات مع $\text{Cu}(\text{II})$. وتجدر الإشارة إلى أن الدليل الحر لا يتفلور عند قِيَم pH عالية ($\text{pH} = 12$) والذي يتفلور هنا هي معقدات Ca - الدليل و Ba - الدليل و Sr - الدليل . وعليه فمن الممكن معايرة هذه الأيونات الفلزية مباشرة مع EDTA وتُتميَّز نقطة النهاية باختفاء الفلورة . وتُستخدَم هذه المعايرة بشكل خاص لتعيين الكالسيوم .

الكشف عن نقطة النهاية بطريقة القياس الجهدية Potentiometry

يمكن استخدام طريقة القياس الجهدية للكشف عن نقطة النهاية في معايرات الفلزات ، مع كل من الأحماض الأيونية متعددة الكربوكسيل ، ومتعددات الأمين . وحيث أنه لا يوجد تغير في حالة التأكسد أثناء المعايرة ، فيجب إدخال زوج أكسدة واختزال (redox couple) إلى محلول الاختبار ، واستخدام قطب كشف مناسب ، أو قطب إنتقائي للأيونات ، وذلك ليتم الكشف عن نقطة النهاية بطريقة القياس الجهدية .

ومن الممكن في بعض الحالات ، معايرة الأيون الفلزي مع مُعايير مكوّن للمعقدات ، وذلك باستخدام قطب كشف يتكوّن من الفلز المراد الكشف عنه ويُعَيّن الجهد على قطب الكشف بواسطة نصف التفاعل التالي :



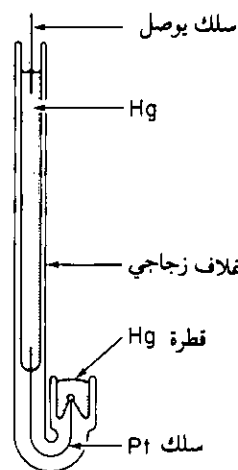
وبالتالي ، فإن الجهد على هذا القطب يُعطى بالمعادلة التالية :

$$E = E_{M^{n+}, M}^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log [M^{n+}]$$

وحيث أن تركيز الأيون الفلزي يتناقص أثناء المعايرة ، فإن الجهد على قطب الكشف سيتغيّر تبعاً لذلك . وعند الوصول إلى نقطة التكافؤ ، فإن قيمة pM تتغيّر بشكل مفاجيء ، الأمر الذي يؤدي إلى تغير مفاجيء في الجهد أيضاً ويُستخدَم عادة قطب الكالوميل المشبع لاكمال الخلية .

ومن الناحية النظرية ، فإن طريقة الكشف عن نقطة النهاية الموصوفة في الفقرة السابقة ، يجب أن تُوفّر عملية ممتازة للكشف عن نقطة النهاية . أما من الناحية العملية ، فهناك أنظمة محدودة فقط تُوفّر إمكانية استعادة القياس وسرعة الاستجابة والقابلية للانعكاس ، وهي الشروط التي تتطلبها المعايرة الجهدية المباشرة البسيطة

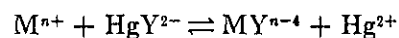
ولقد ذُلّت المحدّدات التي اعترضت هذه الطريقة ، باستخدام « قطب الزئبق » mercury electrode أو قطب انتقائي للأيونات (الفصل الثالث عشر) كقطب كشف . وبالتالي أصبح من الممكن استخدام طريقة القياس الجهدية لمتابعة أي معايرة تُستخدَم فيها EDTA أو متعددات الأمين ، وذلك باستخدام الأقطاب المذكورة وضبط ظروف التجربة لتُناسب طريقة القياس هذه .



الشكل ١٥ - ٣ : نموذج لقطب الزئبق ذو الانبوب - J

ويتكوّن قطب الزئبق المذكور (الشكل ١٥ - ٣) من قطرة زئبق على اتصال مع محلول يحتوي على كل من الأيون الفلزي المراد تعيينه وقطرة أو إثنين من محلول المعقد ، $Hg(II)$ - الكلابة . فإذا افترض أن الكلابة هي EDTA ، فإنه يمكن تعيين جهد نصف الخلية بواسطة زوج التأكسد والاختزال Hg/HgY^{2-} . كذلك فإن جهد زوج التأكسد والاختزال هذا يتأثر أيضاً بالأيون الفلزي ، M^{n+} ، المراد معايرته وذلك لأنه هو الآخر يكون معقداً مع EDTA . وعليه فقبل الشروع بإضافة المعايير EDTA يكون وضع من الاتزان قد نشأ في محلول الاختبار بين الأيون المراد تعيينه ، M^{n+} ، من جهة والأيون المضاف للمحلول HgY^{2-} من جهة أخرى وذلك على النحو التالي

(٢١ - ١٥)



ويُعبر عن ثابت الاتزان لهذا التفاعل كما يلي :

(٢٢ - ١٥)

$$\frac{[MY^{n-4}][Hg^{2+}]}{[HgY^{2-}][M^{n+}]} = \frac{K_{MY^{n-4}}}{K_{HgY^{2-}}} = K_{eq}$$

وتكتب معادلة نرنست لنصف الخلية Hg^{2+}/Hg كما يلي :

(٢٣ - ١٥)

$$\frac{1}{[Hg^{2+}]} \text{ لو } \frac{0.0592}{2} - E_{Hg^{2+}, Hg}^{\circ} = E$$

وبجمع المعادلتين (٢٢ - ١٥) ومعادلة نرنست لنصف الخلية Hg^{2+}/Hg تنتج معادلة عامة تُعطي الجهد الابتدائي وكذلك الجهد عند أي نقطة أثناء المعايرة ، والمعادلة هي :

(٢٤ - ١٥)

$$\frac{[MY^{n-4}]K_{HgY^{2-}}}{[M^{n+}][HgY^{2-}]K_{MY^{n-4}}} \text{ لو } \frac{0.0592}{2} - E_{Hg^{2+}, Hg}^{\circ} = E$$

وبإعادة ترتيب المعادلة (٢٤ - ١٥) يمكن الحصول على الصورة التالية :

(٢٥ - ١٥)

$$\frac{1}{[M^{n+}]} \text{ لو } \frac{0.0592}{2} + \frac{[MY^{n-4}]K_{HgY^{2-}}}{[HgY^{2-}]K_{MY^{n-4}}} \text{ لو } \frac{0.0592}{2} - E_{Hg^{2+}, Hg}^{\circ} = E$$

ومن هنا يظهر بأن الجهد عند نقطة التكافؤ يتبع أساساً بتركيز الأيون الفلزي المراد معايرته ، ويتضح ذلك من المعادلة (٢٥ - ١٥) ، حيث أن المقدار اللوغاريتمي الأول (على اليمين) في هذا المعادلة يحتوي على قيمتين ثابتتين ، وكذلك فإن تركيز كل من HgY^{2-} و MY^{n-4} يقترب من قيمة ثابتة . وهكذا فإن كل من تركيز الأيون الفلزي وجهد القطب يتغيران بشدة عند نقطة التكافؤ .

ولقد استُخدم قطب الزئبق بجانب قطب المقاومة في المعايرات التي تتضمن استخدام كل من EDTA ومتعددات

الأمين . وعموماً ، فإن قيمة التغير في الجهد عند منطقة التكافؤ تصل إلى حد كبير يُقدَّر بحوالي ٢٥٠ ملي فولت وتكون حادة جداً ، والكشف عنها سهلاً وصحيح القياس هذا وكلما كان المعقد المتكوّن أكثر استقراراً ، كلما زاد مقدار إنكسار الجهد في منحنى المعايرة ، ويُخصّص الجدول ١٥ - ٩ تطبيقات قطب الزئبق المذكور في معايير EDTA .

الجدول ١٥ - ٩ : الأيونات الفلزية التي عوّيرت كيميا مع EDTA باستخدام قطب الزئبق*

H	الفلزات المعايرة																He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	A	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Ra	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf							

ومن الجدير بالذكر ، أن استجابة قطب الزئبق للتغير في الجهد تتأثر بكمية الأكسجين المذابة ، وبشكل خاص في المعايريات الميكروثية . ويزر هذا التأثير بدرجة أكبر في المحاليل القلوية . وإذا طُرِدَ الأكسجين من المحلول بتمرير غاز النيتروجين به قبل المعايرة فيمكن الحصول على إنكسار في جهد منحنيات المعايرة يمتاز بحدّته ووضوحه وكبر قيمته . كذلك ستتداخل أيونات الهاليد أيضاً ، وذلك لأنها تُكوّن هاليدات الزئبقوز عديمة الذوبان . ومع أنه يمكن تحمّل تراكيز قليلة من الهاليدات دون أن تتداخل إلا أنه يُفضّل أن لا تكون موجودة أصلاً .

ومن ناحية أخرى ، فإن الاقطاب الانتقائية للأيونات ، يمكن أن تُستخدَم لمتابعة معايريات تُكوّن المعقدات . وحيث أن هذه الاقطاب تستجيب للأيون الفلزي الحر في المحلول ، فانه يمكن الحصول على منحنى معايرة يربط التغير في قيمة pH مع حجم معاير التعقد . ولقد وُصِفَت خواص هذه الاقطاب في الفصل الثالث عشر .

تطبيقات Applications

لقد استُخدِمت معايريات EDTA بشكل فعّال لتعيين عسر الماء ، ومن الممكن استخدامها أيضاً في التحاليل الطبية لتعيين الكالسيوم والمغنيسيوم في كل من البول والمصل . ويُستخدَم عادة دليل كالسين - الأحمر Cal-red للكشف عن نقطة التكافؤ في حالة الكالسيوم ، بينما يُستخدَم إيريوكروم الأسود (T) للكشف عن نقطة التكافؤ في حالة المغنيسيوم .

هذا ويمكن ذكر أمثلة عملية أخرى متعددة تُستخدَم فيها معايريات تُكوّن الكلابات ، فمثلاً يُعَيَّن كل فلز من فلزات المخلوطة الذي يحتوي على ، Mg و Cu و Zn ، بمعايرته مع EDTA عند pH تساوي ١٠ (باستخدام المحلول المنظّم NH_4^+) ، وذلك باستخدام دليل إيريوكروم الأسود (T) ، دون اللجوء إلى عملية الفصل المُسَبَّقة . وتتم المعايرة ، بأخذ جزء معلوم من المحلول الذي يحوي مخلوط الفلزات الثلاثة ويُعاير مع EDTA ، وتُعاير الفلزات الثلاثة في هذه

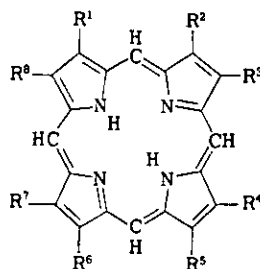
الخطوة مجتمعة ، ثم يؤخذ جزء آخر من المحلول نفسه ويضاف له أيون السيانييد ، وذلك لحجب أيونات كل من Zn و Cu بتكوين معقدات السيانييد معهما ، وستعطي المعايرة مع EDTA في هذه المرة قيمة Mg في العينة . وعند الوصول إلى نقطة النهاية ، يُضاف فورمالدهيد إلى محلول المعايرة ، ويؤدي ذلك إلى تحطيم معقد Zn- السيانييد ويتحرر أيون الخارصين في المحلول . ثم تُستأنف المعايرة مع EDTA حتى الوصول إلى نقطة تكافؤ أخرى ، التي تعطي بدورها كمية الخارصين ، ثم تُحسب كمية النحاس بالفرق . ويبيّن الجدول ١٥ - ٨ أمثلة أخرى تُوسّع من مجال استخدامات EDTA في المعايرات وذلك من خلال طرق الحجب .

كذلك ، فإن معايرات EDTA مع الفلزات ، وهي منفردة ، بعد فصلها من مخاليطها ، تعد معايير مثالية مناسبة . وهكذا ، فإن معايرات EDTA غالباً ما تقتزن بطرق الفصل بالمبادلات الأيونية (أنظر الفصل السادس والعشرون) ، أو بالاستخلاص بالسوائل (أنظر الفصل السابع والعشرون) .

الأسئلة Question

- ١ - عرف المصطلحات التالية : الأيون المركزي ، المتصلة ، التناسق ، متعددة التسنن ، الكلّابات ، عدد التناسق ، معقد متعدد الأنوية .
- ٢ - ما الفرق بين عامل التعقّد وعامل الكلّابة ؟
- ٣ - بين أهمية اختبارات البقعة في الحالات العملية .
- ٤ - اقترح تجربة توضح أن التفاعل (١٥ - ٦) هو تفاعل ملائم لتحديد Cu(II) بطرق القياس الطيفية الضوئية .
- ٥ - اذكر بعض مزايا عوامل الترسيب العضوية على عوامل الترسيب غير العضوية .
- ٦ - يمكن استخدام كلوريد تترافينيل أرزونيوم tetraphenylarsonium chloride لترسيب Zn(II) من محلول حمض بحامض HCl ، اكتب تفاعل الترسيب هذا .
- ٧ - اقترح مواضع التناسق في حامض بركرولينيك picrolinic acid .
- ٨ - اكتب التفاعل بين Al(III) و ٨ - هيدروكسي كينولين .
- ٩ - ما المقصود بتأثير الكلّابة ؟
- ١٠ - ما الفرق بين كل من المعقد غير الفعّال والمعقد غير المستقر ؟
- ١١ - اشرح لماذا يكون AgCl أكثر ذائبية في محلول أموني منه في الماء .
- ١٢ - اشرح لماذا يكون اختزال Fe(III) بوجود ١ ، ١٠ - فينانثرولين أكثر سهولة مما لو كان غائباً .
- ١٣ - اكتب سلسلة تفاعلات توضح سلسلة المعقدات التي تتكوّن بين Co (II) و NH₃ .
- ١٤ - ما الفرق بين ثابت التفكك وثابت التكوّن ؟
- ١٥ - علل سبب الاستقرار الكبير لمعقد EDTA- الفلز .
- ١٦ - اشرح لماذا تكون المتصلات أحادية التسنن عادة معايير تعقّد ضعيفة .
- ١٧ - اقترح الخواص التي يجب أن تتوافر في عامل التعقّد حتى يُعدّ معياراً ملائماً .

- ١٨ - اشرح كيف تعمل دلائل الفلز - لونية .
- ١٩ - أذكر أنواع اقطاب الكشف المختلفة التي يمكن استخدامها لمتابعة معايرة EDTA بطريقة قياس الجهد .
- ٢٠ - يكون Cu(II) معقدات مع الأحماض الأمينية (RCHNH₂CO₂H) بالنسبتين الموليتين ١ : ١ و ١ : ٢ . أكتب خطوات تكون هذه المعقدات وأشير إلى مواضع التناسق .
- ٢١ - إن جزيء بورفيرين حديدوز ferrous porphyrin (هيم heme) والمركبات الشبيهة به قادرة على تحفيز كثير من التفاعلات البيولوجية المختلفة (قبل انتقال الأكسجين في الدم) . اقترح مكان تموضع Fe²⁺ في مركب بورفيرين .
الموضح ، I .

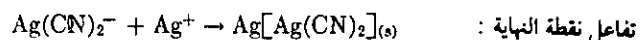
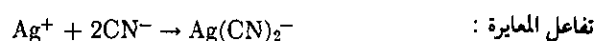


I

- ٢٢ - إن مركب Mg - بورفيرين (كلوروفيل chlorophyll) مسؤول عن عملية تحويل الطاقة الضوئية إلى طاقة كيميائية . اقترح الموضع الممكن لوجود Mg²⁺ في مركب بورفيرين ، I .

المسائل Problems

- *١ - من المحتمل أن تكون أقدم طرق التحليل بالمعايرة التي تعتمد على تكون المعقدات هي المعايرة بطريقة Liebig titration لتعيين أيون السيانيد ، وتتم هذه المعايرة حسب التفاعلات التالية :



فاذا لزم ٢٤ر١٠ مل من محلول ٠ر٠٥٠١٥ ص AgNO₃ لمعايرة ٠ر٦٥٤٨ جم من عينة تحوي أيون السيانيد ، فاحسب النسبة المئوية لكمية CN في العينة .

*٢ - احسب وزن Na₂H₂Y₂·2H₂O اللازم لتحضير ١٥٠٠ مل من محلول ٠ر٠٢٥٠ ص EDTA

*٣ - عينة نقية من MgCO₃ وزنها ٠ر١١٨٤ جم ، أذيت ، وعدلت قيمة pH لمحلولها ، ثم عيرت مع EDTA حتى نقطة نهاية الدليل إيريوكروم الأسود (T) . فاذا لزم ١٧ر٦١ مل من محلول EDTA ، فاحسب صيغة محلول EDTA .

• إجابات المسائل المميزة بهذه العلامة موجودة في نهاية الكتاب .

٤ - عينة من مرهم $ZnSO_4 \cdot ZnO$ وزنها ٦ر٥١١٥ جم ، أُذيت وَخُفَّتْ إلى ٢٥٠ مل . فإذا أُخِذَ منها جزء حجمه ٥٠ مل وَعُدَّتْ قيمة PH له ، ثم عوِيرت مع ١٥ر٤٤ مل من محلول ٠ر٠٤٩١٨ ص EDTA احسب النسبة المئوية للخارصين Zn الموجود بالعينة .

٥* - تتوافر تجارياً أصناف مختلفة ومتعددة من الأقراص المضادة للحموضة antiacid tablets ، وتحتوي هذا الأقراص في العادة مجموعة المركبات التالية : $CaCO_3$ ، $MgCO_3$ ، MgO بالإضافة إلى مواد مألثة .

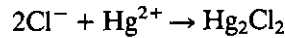
فإذا أُخِذَت عشرة أقراص وزنها الكلي ٦ر٦١٤٤ جم وَأُذيت ، ثم خُفَّتْ إلى ٥٠٠ مل ، وأُخِذَ منها جزء حجمه ٢٥ر٠٠ مل وَعُدَّتْ pH له ، ثم عوِيرت مع ٢٥ر٤١ مل من ٠ر١٠٤١ ص EDTA بوجود دليل ايريوكروم الأسود (T) . احسب النسبة المئوية للعناصر القلوية الترابية (على شكل % Mg) في العينة .

٦ - احسب نسبة $Zn(NO_3)_2$ المئوية في عينة وزنها ٥ر٦١١ جم إذا لزمها ٢ر١٤٢ مل من محلول ٠ر٠٧٥٦ ص EDTA المعايير .

٧ - يُعَيَّن الكالسيوم في المصل بمعايرته ميكروئياً مع EDTA . أُخِذَت عينة مصل حجمها ١٠٠ ميكرو لتر ، وأُضيف لها قطرتان من محلول ٢ ص KOH . وأُضيف بعد ذلك دليل كالسين الأحمر ، ثم عوِير المحلول مع ٠ر٠٠١٠١٥ ص EDTA باستخدام سحاحة ميكروئية . فإذا لزم ٢ر٢٤٦ مل من المادة المعايرة ، احسب ملجرامات Ca لكل ١٠٠ مل من المصل . تكون كمية الكالسيوم في مصل الشخص اليافع سليم البنية من ٩ إلى ١١ ملجم / ١٠٠ مل .

٨* - يمكن استخدام الطريقة الموصوفة في المسألة ٧ لتعيين Ca في البول . ويحتوي البول أيضاً على Mg الذي يُمكن حَجْبُه بإضافة ٠ر١ مل من محلول ٠ر٠٥ حـ سترات . وحيث أن كمية الكالسيوم في البول تعتمد لدرجة كبيرة على التغيرات الغذائية والمرضية diet and pathological variations فإن الشخص اليافع صحيح الجسم يفرز ١٠٠ - ٣٠٠ ملجم Ca / ٢٤ ساعة . فإذا جُمِعَت عينة على مدى ٢٤ ساعة ثم خُفَّتْ بالضبط إلى ١٠٠٠ مل . وأُخِذَ منها جزء حجمه ١٠ مل ثم عولج بالطريقة الموصوفة سابقاً ، وَلَزِمَ ٥ر١٢ مل من محلول ٠ر٠١١٠٠ ص EDTA لمعايرتها ميكروئياً . احسب ملجرامات Ca التي تُفَرَز كل ٢٤ ساعة .

٩ - تعتمد الطريقة الشائعة لتعيين الكلوريد في أي من المصل أو البول على معايرة العينة مع محلول $Hg(NO_3)_2$ باستخدام سحاحة ميكروئية ، ودليل ثنائي فينيل كاربازون ، وذلك وفقاً للتفاعل التالي :



أُخِذَت عينة مصل حجمها ٢٠٠ر٠ مل وأُضيف لها ٢ مل H_2O ، وقطرة واحدة من ١ ص HNO_3 ، و ٣ قطرات من الدليل المذكور ، ثم عوِيرت مع ٩٩٥ر٠ مل من محلول ٠ر٠١٠٦١ ص $Hg(NO_3)_2$ احسب ملجرامات Cl^- لكل ١٠٠ مل من عينة المصل .

١٠ - يمكن تعيين الكبريتات بمعايرتها بطريقة غير مباشرة مع EDTA . أُخِذَت عينة كبريتات قابلة للذوبان في الماء وزنها ٠.٥٥١٢ جم ثم أُذِيت ، وحمض محلولها بحامض HNO_3 وأضيفت لها كمية فائضة من محلول $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. فاذا نُقِلَ راسب PbSO_4 من المحلول بالترشيح وغسل هذا الراسب ثم أُذِيت ثانية في NH_3 بإضافة ٥.٠٠٠ مل من محلول ١٠.٥١ ص EDTA ، وتُركَ لفترة مناسبة من الزمن ثم عُوِيَت الكمية الزائدة من EDTA (عند $\text{pH} = 10$) مع ٨.٤١ مل من ١١.٨١ ص $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ بوجود إيريوكروم الأسود (T) كدليل . احسب % SO_4 في العينة .

١١ - إن معدن وود Wood's metal هو عبارة عن سبيكة من $\text{Sn} - \text{Cd} - \text{Pb} - \text{Bi}$ فاذا أُذِيت عينة وزنها ٢.٣١٨ جم من هذه السبيكة في HNO_3 الساخن وعند تبخيرها جزئياً تكوّن راسب من أكسيد القصدير الكالمائي ورُشِّحَ هذا الراسب وحُرقَ إلى SnO_2 فوجد أنه وزن SnO_2 الناتج هو ٠.٣٦٦١ جم . ثم أُخِذَ الرشع وماء الغسيل معاً وخفف الجميع إلى ٥٠٠ مل ، وأُخِذَ جزء من هذا المحلول حجمه ٥٠ مل وعدّلت pH له إلى ٢ ، ثم عُوِيَر مع ١١.٢٠ مل من ٠.٥٠٠٠ ص EDTA بوجود دليل برتقالي زايلينول XylenolOrange (لمعايرة Bi) ثم أُضيف كمية قليلة من هكسامين ، واستؤنفت مع EDTA حتى نقطة نهاية أخرى ($\text{Pb} + \text{Cd}$) ولِزِمَ لذلك إضافة ١٠.٨١ مل . وأضيفَ بعد ذلك أرثور فيناثرولين لتحرير Cd من معقدة مع EDTA ، فاذا لِزِمَ لمعايرة EDTA المنطقة ٦.١٥ مل من محلول ٠.٤٦٣٤ ص $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ وذلك حتى حدث التغير في اللون (Cd) . احسب % Cd ، % Pb ، % Bi ، % Sn في معدن وود .

الفصل السادس عشر

مقدمة لأنظمة الاتزان متعدد المراحل

Introduction to Multiple Equilibrium Systems

مقدمة Introduction

لقد طُبِّقَ مفهوم الاتزان ، وقياس ثابت الاتزان على مجالات مختلفة من الكيمياء ، والعلوم الأخرى ذات العلاقة . إذ من الممكن أن تَشْتَمَلَ العمليات البيولوجية في الحيوان والنبات مثلاً ، على خطوات إتران تتضمن الرقم الهيدروجيني ، وما يصاحبه من عمليات منظّمة . والاتزان عَبْرَ السطوح البينية interface ، مثل جدران الخلايا الحية وغيرها من الأغشية ، له أهمية كبرى . ويحدث مراراً أن تتعرض العمليات البيولوجية إلى تَغْيِرات غير عادية أو غير مرغوب فيها وذلك كنتيجة لتعطيل أو تغيير في وضع الاتزان لهذه العمليات وكذلك ، فإن مدى الاستفادة من الدواء وأيضه ، تتضمن خطوات إتران معينة ، وهناك العديد من الأمثلة الأخرى أيضاً .

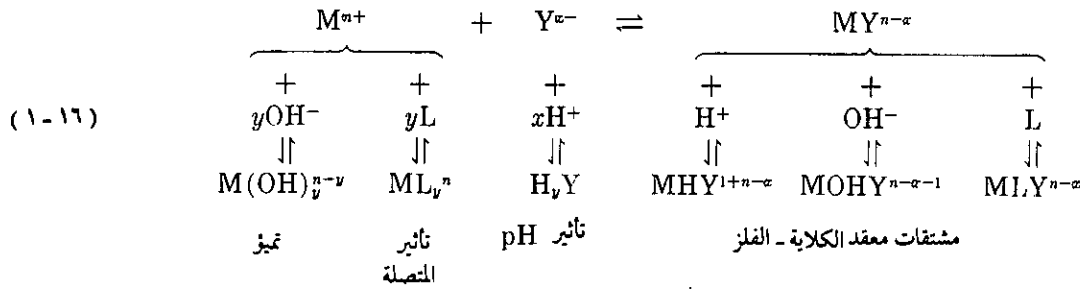
وتتضمن هذه الأنظمة على الغالب ، خطوات إتران متعددة ومعقدة . ولذلك ، فالقصد من هذا الفصل هو إعطاء مقدمة لطريقة كتابة وتقييم الأنظمة ذات الاتزان المعقد ، وذلك من خلال معالجة معايريات الفلزات مع EDTA بالتفصيل . ويتضمن هذا النظام الخاص ، تأيُن الأحماض متعددة البروتونات polyprotic acids ، H_4Y ، (K_a) ، وتأيُن الأيونات الفلزية (K_{sp}) ، وتكوُن المعقدات (K_s) . وبالتالي فإن الصيغ الموضحة في هذا الفصل ، يمكن تطبيقها على عمليات التعادل والترسيب ، وتكوُن المعقدات التي تكوُن جزءاً من أنظمة الاتزان المذكورة سابقاً ، وذلك لفهمها بطريقة أكثر دقة .

تأثير متغيّرات التجربة العملية على معايريات EDTA Effect of Experimental Variables in EDTA Titrations

يلزم لنجاح معايريات تكوُن الكالابات أن تُضَبَّط كل من المتغيرات التالية قيمة pH للمعايرة ، ونوع وتركيز المحلول المنظّم ، وعوامل الحجب ، وستعتمد عملية ضبط المؤثرات المذكورة على كل من الأيون الفلزي ، وعامل التعقد المعايير . وكما نُوه سابقاً ، فإن ثوابت الاستقرار ، المذكورة سابقاً لبعض الأنظمة ، كانت قد عُيِّنَت تحت ظروف تكون فيها المادة المعايرة في أقوى صورة تناسق لها

وهكذا ، فإن الظروف المستخدمة في المختبر لمعايرة مثل هذه الأنظمة لا تشبه بأي حال الظروف التي استخدمت لتعيين ثوابت الاستقرار . وعليه ، فمن الممكن الوصول إلى نتائج مغلوطة حول المعايرة إذا أكتُنِيَ بمجرد النظر إلى ثابت استقرار التفاعل مع تجاهل الظروف العملية المستخدمة في هذه المعايرة . وهكذا ، فحتى تكون الحسابات التي تؤدي إلى منحني المعايرة المتوقع ذات قيمة ، يجب أن يُؤخَذ في الاعتبار ، الظروف العملية للتجربة .

يظهر في أنظمة المعايريات المذكورة عدد من الاتزانات المتنافسة (competing equilibria) ، التي تلخص بالخطوات التالية :



حيث M^{n+} هو الأيون الفلزي ، و Y^{x-} المادة المعايرة . وستغير أهمية كل من التأثيرات المبينة في المعادلة (١٦ - ١) ، وفقاً لظروف التجربة العملية . وعموماً ، فإن عملية تكوّن مشتقات معقد الكلابة . الفلز تعد مؤثراً ثانوياً ، وسوف لا يُنظر إليه بالتفصيل .

تأثير pH على الاتزان pH Effect

يمكن ملاحظة دور أيون الهيدروجين في المعايريات المذكورة ، بالرجوع إلى المعادلة (١٦ - ١) ، فهو يعمل تماماً كعمل الأيون الفلزي ؛ إذ يتنافس بشكل مباشر مع هذا الأيون للتفاعل مع العامل المعاير EDTA . ولذلك ، فإن الأيونات الفلزية التي تكوّن معقدات ضعيفة مع EDTA (فلزات المجموعة I في الجدول ١٥ - ٥) يجب أن تُعاير في محاليل قاعدية ، في حين أن الفلزات التي تكوّن معقدات أكثر استقراراً يمكن معايرتها في محاليل حامضية .

فإذا أُعطيت القيمة $[Y]$ لتعبّر عن مجموع تراكيز صور EDTA الحرة (غير المتعقدة) في المحلول ، فيمكن بذلك كتابة المعادلة التالية :

$$(٢-١٦) \quad [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y] = [Y]$$

وباعادة ترتيب تعابير ثوابت الاتزان المبينة في المعادلات من (١٥ - ١٣) حتى (١٥ - ١٦) ، بحيث يُكتب بالشكال التي تُعطي قيم كل من :

$$[Y^{4-}] , [HY^{3-}] , [H_2Y^{2-}] , [H_3Y^{-}] , [H_4Y] \quad (\text{فمثلاً} , \text{ نجد أن } [H_3Y^{-}][H^{-}] = [H_4Y]) , \text{ وبالتعويض عن } K_1$$

قيم هذه المقادير في المعادلة (١٦ - ٢) ، مع حذف جميع صور EDTA من المعادلة ، ما عدا الصورة $[Y^{4-}]$ ، تنتج المعادلة التالية :

$$(٣-١٦) \quad [Y^{4-}] + \frac{[H^+][Y^{4-}]}{K_4} + \frac{[Y^{4-}]^2[H^+]}{K_4K_3} + \frac{[Y^{4-}]^3[H^+]}{K_4K_3K_2} + \frac{[Y^{4-}]^4[H^+]}{K_4K_3K_2K_1} = [Y]'$$

وبقسمة المعادلة (١٦ - ٣) على المقدار $[Y^{4-}]$ ينتج أن :

$$(١٦ - ٤) \quad 1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]}{K_4 K_3} + \frac{[H^+]}{K_4 K_3 K_2} + \frac{[H^+]}{K_4 K_3 K_2 K_1} = \frac{[Y']}{[Y^{4-}]}$$

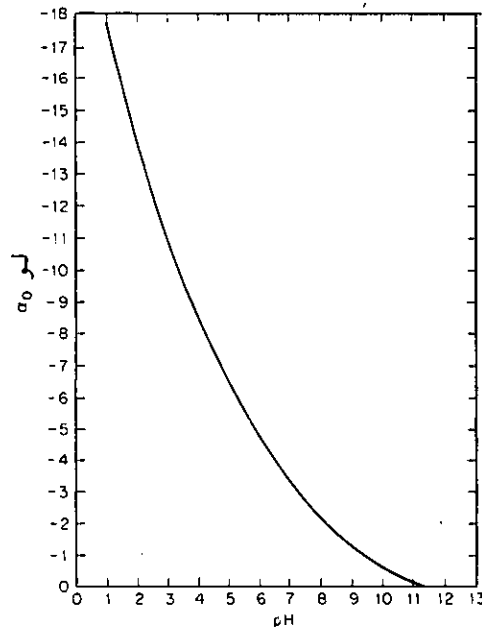
هذا ويمكن ربط المقدارين $[Y]$ و $[Y^{4-}]$ بمقدار جديد كما يلي :

$$[Y^{4-}] = \alpha_0 [Y']$$

حيث α_0 تمثل الجزء (الكسر) fraction الدال على قيمة الصورة $[Y^{4-}]$ من مجموع تراكيز صُور EDTA كلها .
وهكذا فليحسب الجزء الموجود في المحلول على الصورة $[Y^{4-}]$ عند أي قيمة pH ، فان المعادلة (١٦ - ٤) ستكتب على النحو التالي :

$$(١٦ - ٦) \quad 1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]}{K_4 K_3} + \frac{[H^+]}{K_4 K_3 K_2} + \frac{[H^+]}{K_4 K_3 K_2 K_1} = \frac{1}{\alpha_0}$$

وباستعمال قيم مختلفة لتركيز أيون الهيدروجين ، والتعويض عن ثوابت الاتزان بقيمتها ، فيمكن بذلك حساب قيم α_0 ، أو الجزء الذي يتواجد في المحلول على الصورة Y^{4-} ، بدلالة pH . ولقد وضحت هذه العلاقة في الشكل ١٦ - ١ .



الشكل ١٦ - ١ : قيم α_0 بدلالة pH في محلول EDTA

α_0	pH	α_0	pH
$4-10 \times 4.8$	٧.٠	$14-10 \times 3.7$	٢.٠
$3-10 \times 5.4$	٨.٠	$11-10 \times 2.5$	٣.٠
$2-10 \times 5.2$	٩.٠	$9-10 \times 3.6$	٤.٠
$1-10 \times 3.5$	١٠.٠	$7-10 \times 3.5$	٥.٠
$1-10 \times 8.5$	١١.٠	$5-10 \times 2.2$	٦.٠
$1-10 \times 9.8$	١٢.٠		

وحيث أن EDTA ستتواجد في المحلول على صور أخرى (غير الصورة Y^{4-}) كما نقصت قيمة pH ، فمن المفيد معرفة تركيز كل من هذه الصُور ، عند أي قيمة من قيم pH . هذا ، ويمكن اشتقاق المعادلات التي تعطي قيمة الجزء الذي يتواجد في المحلول ، على أي صورة من صور EDTA المختلفة ، بدلالة كل من تركيز أيون الهيدروجين ، وثابت الاتزان ، وذلك بطريقة مشابهة للطريقة التي اشتُقت بها قيمة α_0 . ولقد حُصت هذه المعادلات ، في الجدول ١٦ - ١ . وتجدر الإشارة إلى أن الرقم المكتوب أسفل القيمة α لكل صورة من صور EDTA ، يُعبّر عن عدد أيونات الهيدروجين المصاحبة لهذه الصورة .

الجدول ١٦ - ١ : ملخص للمعادلات التي تعطي قيم α للصُور المختلفة EDTA .

$$\alpha_0 = \left(\text{تدل على الجزء الخاص بالصورة } [Y^{4-}] \right) = \frac{[Y^{4-}]}{[Y]'}$$

$$1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_4 K_3} + \frac{[H^+]^3}{K_4 K_3 K_2} + \frac{[H^+]^4}{K_4 K_3 K_2 K_1} = \frac{1}{\alpha_0}$$

$$\alpha_1 = \left(\text{تدل على الجزء الخاص بالصورة } [HY^{3-}] \right) = \frac{[HY^{3-}]}{[Y]'}$$

$$1 + \frac{K_4}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K_3} + \frac{[H^+]^2}{K_3 K_2} + \frac{[H^+]^3}{K_3 K_2 K_1} = \frac{1}{\alpha_1}$$

$$\alpha_2 = \left(\text{تدل على الجزء الخاص بالصورة } [H_2Y^{2-}] \right) = \frac{[H_2Y^{2-}]}{[Y]'}$$

$$1 + \frac{K_4 K_3}{[H^+]^2} + \frac{K_3}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_2 K_1} = \frac{1}{\alpha_2}$$

$$\alpha_3 = \left(\text{تدل على الجزء الخاص بالصورة } [H_3Y^-] \right) = \frac{[H_3Y^-]}{[Y]}$$

$$1 + \frac{K_4 K_3 K_2}{[H^+]^3} + \frac{K_3 K_2}{[H^+]^2} + \frac{K_2}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K_1} = \frac{1}{\alpha_3}$$

$$\alpha_4 = \left(\text{تدل على الجزء الخاص بالصورة } [H_4Y] \right) = \frac{[H_4Y]}{[Y]}$$

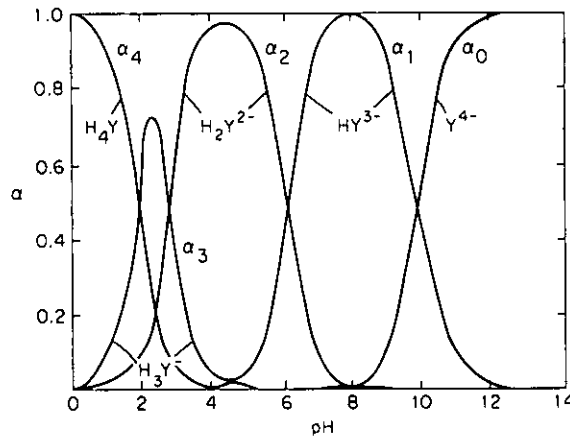
$$1 + \frac{K_4 K_3 K_2 K_1}{[H^+]^4} + \frac{K_3 K_2 K_1}{[H^+]^3} + \frac{K_2 K_1}{[H^+]^2} + \frac{K_1}{[H^+]} = \frac{1}{\alpha_4}$$

وحيث أن قيم α تعبر عن الجزء الخاص بكل صورة من صور EDTA عند pH معينة ، فإن مجموع قيم α للصورة كلها عند pH ثابتة تساوي ١ ، أي أن :

$$(٧-١٦)$$

$$1 = \alpha_4 + \alpha_3 + \alpha_2 + \alpha_1 + \alpha_0$$

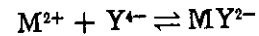
وعند رسم قيم α بدلالة pH بيانياً ، تنتج منحنيات كالمبيّنة في الشكل ١٦ - ٢ . ويظهر من هذا الشكل أن صورة EDTA الغالبة في المحلول عند $pH < ١٠$ هي $[Y^{4-}]$ ، أما في مدى pH من ٦ إلى ١٠ فتغلب الصورة $[HY^{3-}]$ ، وتغلب الصورة $[H_2Y^{2-}]$ في المدى من ٣ إلى ٦ ، والصورة $[H_3Y^{-}]$ في المدى من ٢ إلى ٣ ، أما الصورة $[H_4Y]$ فتكون هي الغالبة عند $pH > ٢$.



الشكل ١٦ - ٢: قيم α_1 ، α_2 ، α_3 ، α_4 بدلالة pH لمحلول EDTA .

ومن الجدير بالذكر ، أن معرفة قيم α وتطبيقاتها على الإتزان ، لا تقتصر فقط على حالة EDTA ومشتقاتها ، بل تتعداها إلى جميع حالات الأحماض متعددة البروتونات (polyprotic acids) والقواعد متعددة المجموعات الوظيفية . ويمكن اشتقاق معادلات الإتزان ، والاشكال البيانية ، لجميع حالات الأحماض والقواعد المذكورة ، وكذلك استخدام هذه المعادلات لحساب قيم pH ، ومكونات محاليلها ، أو محاليل أملاحها . ويبيّن الملحق VI أشكالاً بيانية لتعدد مراحل الإتزان في بعض المركبات ، حيث H_3PO_4 يمثل واحداً منها (انظر كذلك الملاحظة الهامشية المبينة في الصفحة ١٨٤ في الفصل الثامن) .

ولقد بُنيت قيم ثوابت التكوّن المشتقة لمعقد فلز - EDTA ، على تركيز الصورة $[Y^{4-}]$ في المحلول ، وذلك على النحو التالي :



$$(٨-١٦)$$

$$\frac{[MY^{2-}]}{[Y^{4-}][M^{2+}]} = K_s$$

وحيث أن $[Y^{4-}]'_{\alpha_0} = [Y^{4-}]$

فان المعادلة (٨-١٦) تصبح كما يلي :

(٩ - ١٦)

$$\frac{[MY^{2-}]}{[Y']\alpha_0[M^{2+}]} = K_s$$

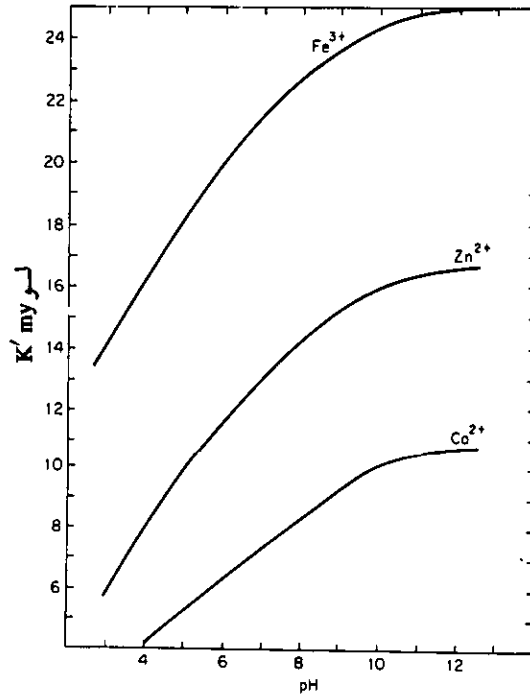
وباعادة ترتيب المعادلة (٩ - ١٦) ينتج أن :

(١٠ - ١٦)

$$\frac{[MY^{2-}]}{[Y']\alpha_0[M^{2+}]} = K_{Y'} = \alpha_0 K_s$$

حيث $K_{Y'}$ هو ثابت (التكوّن أو الاستقرار) مشروط Conditional Constant ، ويتغير بدلالة α_0 (وهكذا بدلالة pH أيضاً) ، كذلك فإن $[Y']$ تعطي تركيز محلول EDTA (بالصيغة) في المخلوط . ويمكن بهذه المعادلة (١٠ - ١٦) حساب مدى فعالية القابلية لحدوث التفاعل (بين الأيون الفلزّي و EDTA) عند pH معيّنة ، شريطة أن يكون تأثير pH على الإتزان هو الخطوة المناهضة الوحيدة .

ولنفرض مثلاً ، معايرة مخلوط من Ca^{2+} ، Zn^{2+} ، Fe^{3+} (بنسبة ١ : ١ : ١) مع EDTA ويمكن الحصول على قيم لو (ثوابت الاستقرار) لمعقدات هذه الفلزّات مع EDTA من الجدول ١٥ - ٥ ، وهذه القيم هي : ١٠ر٧ ، ١٦ر٥ ، ٢٥ر١ على التوالي . هذا ويمكن حساب الثوابت المشروطة لمعقدات هذه الأيونات مع EDTA بدلالة pH وذلك باستخدام كل من قيم α_0 المشتقة من الشكل ١٦ - ١ ، وقيم لو (ثوابت الاستقرار) ، والمعادلة (١٠ - ١٦) . وتبيّن المنحنيات الموضّحة في الشكل ١٦ - ٣ ، العلاقة بين لو (ثوابت التكوّن المشروطة) للمعقدات المذكورة عند قيم pH مختلفة . وتجدر الإشارة هنا ، إلى أن تأثير pH هو الذي أخذ بعين الاعتبار فقط ، أما في الحالات التي تكون فيها النسبة بين مكوّنات المخلوط غير النسبة المذكورة فيجب أن يؤخذ في الاعتبار أيضاً تأثير فعل الكتلة لكل من هذه الأيونات .



الشكل ١٦ - ٣ : تغير ثوابت التكوّن المشروطة لمعقدات فلز - EDTA بدلالة pH : تأثير pH على المتصلة .

ويظهر من الشكل ١٦ - ٣ أنه عند قيمة pH = ١٠ أو أكثر ، أن الأيونات Ca^{2+} و Zn^{2+} و Fe^{3+} ستعابير كمجموعة واحدة . وفي الوقت نفسه ، فإن الإمكانية متوافرة للمفاضلة في هذه المعايرة (وذلك لأن معقدات هذه الفلزّات تتدرّج بالنسبة لثباتها على النحو التالي : $EDTA-Fe(III) \gg EDTA-Zn(II) \gg EDTA-Ca(II)$) شريطة استخدام أسلوب

تقني مناسب ، لمتابعة هذه المعايرة ، مع استمرار إضافة المعايير وكلما نَقَصَتْ قيمة pH المحلول ، فإن استقرار المعقد EDTA-Ca تَقِلُّ بسرعة ، إلى درجة يجب أن يصبح عندها بالإمكان معايرة Zn^{2+} و Fe^{3+} كمجموعة واحدة ، بوجود Ca^{2+} ، وذلك عند pH من ٤ حتى ٦ . وإذا نقصت قيمة pH المحلول حتى المدى من ٢ إلى ٣ ، فإن ذلك يؤدي إلى هبوط حاد في استقرار المعقد EDTA-Zn(II) ، وهكذا ، فسيُعَايَر في هذه الحالة Fe^{3+} فقط .

فإذا كان الخليط المراد تعيين فلزاته يتكوّن من $Ca(NO_3)_2$ ، $Zn(NO_3)_2$ ، $Fe(NO_3)_3$ ، وزيدت pH لمحلول هذا الخليط إلى ١٠ باستخدام NaOH ، فإن Fe(III) سَيَتَرَسَّب بشكل كمي على صورة أكسيد مائي hydrous oxide . وحيث أن Zn(II) أيون أمفوتيري فإن جزءاً منه سيعترسب أيضاً على صورة أكسيد مائي ، وسيظل الأيون Ca(II) في المحلول . وتبعاً لذلك ، فإن تأثير pH ليس هو الوحيد المسؤول عن المعايرة ، ويجب أن يُحوَّر الثابت المشروط ليعبر أيضاً عن تأثير التميؤ (hydrolysis effect) . ومن الناحية العملية يمكن منع الترسب بإضافة متصلة ligand من نوع آخر غير EDTA إلى المحلول فيُضاف لمخلوط المعايرة ، المحلول المنظّم NH_4Cl-NH_3 الذي سيُحافظ على الأيونات Zn(II) لتظل في المحلول عند pH ١٠ ، إذ سيمنع هذا المحلول المنظّم تميؤ أيون الخارصين بجعله على شكل معقد خارصين - أمونيا . ويتطلّب الإبقاء على الأيون Fe(III) في المحلول عند pH ١٠ وجود أحد المتصلات القوية ، ولهذا السبب فإن Fe(III) سوف لا يُعَايَر (أو سيعاير في حالات نادرة فقط) عند هذه الظروف القاعدية للمخلوط .

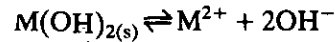
تأثير التميؤ Hydrolysis Effect

إن زيادة pH المحلول ستؤدي إلى ظروف يتميّز عندها الأيون الفلزي ، الأمر الذي سيؤدي بالتالي إلى تخفيض الثابت المشروط . وعليه فهناك قيمة مثلى لرقم الهيدروجين ، يجب أن يُعَايَر عندها الأيون الفلزي ، وتعيّن قيمة pH المثلى هذه بالاعتماد على كل من : pH المحلول التي يحدث عندها التميؤ ، وثابت استقرار المعقد المتكوّن من الفلز والمدة المعايرة ، وعلى قيمة (أو قيم) K_a لعامل الكِلَابَة المعايير .

هذا ويمكن تمثيل تميؤ فلز ثنائي التكافؤ كما يلي :



وفي الوقت نفسه ، فإن المادة الصلبة الناتجة ستكون في اتزان مع أيوناتها على النحو التالي :



وبافتراض أن التركيب المضبوط للأكاسيد المماهة سيكون على صورة هيدروكسيدات بسيطة (والتي ليست هي الحالة دائماً) ، فيمكن التعبير عن حاصل الإذابة لهذه الهيدروكسيدات بالمعادلة التالية :

$$[OH^-] [M^{2+}] = K_{sp}$$

أو أن ،

$$\frac{[K_w] [M^{2+}]}{[H_3O^+]} = K_{sp}$$

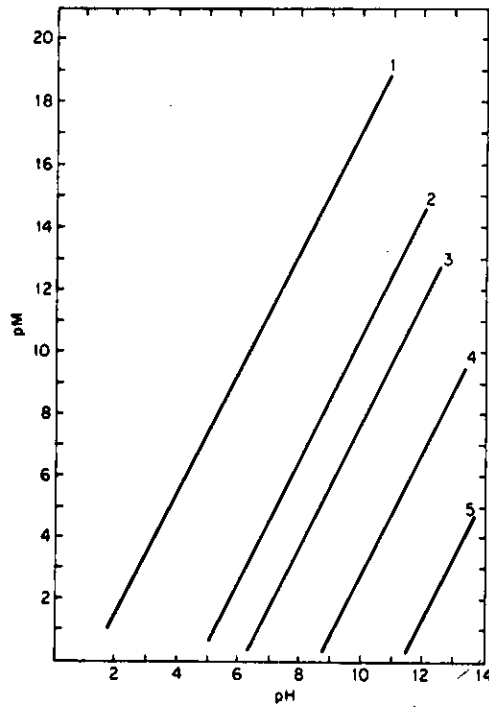
وبإعادة ترتيب هذه المعادلة وتحويل مقاديرها إلى (- لو) ينتج أن :

$$- \text{لو} [M^{2+}] = - \text{لو} K_{sp} - \text{لو} [H_3O^+] + \text{لو} 2$$

ويمكن كتابة هذه المعادلة على النحو التالي :

$$(11-16) \quad \text{لو} 2 - (pH) 2 + pK_{sp} = pM^{2+}$$

ومن الممكن رسم قيم تركيز الأيون الفلزي الحر بدلالة pH المحلول بيانياً وذلك باستخدام المعادلة (١٦ - ١١) ويوضح الشكل ١٦ - ٤ رسماً بيانياً من النوع المذكور لعدد من الفلزات الأيونية .



الشكل ١٦ - ٤ : التغير في تركيز الأيون الفلزي (أيون فلزي ثنائي التكافؤ) بدلالة pH : تأثير الترُسب على شكل

هيدروكسيدات . (١) Hg^{2+} ، $pK_{sp} = 2.54$ $[Hg(OH)_2]$ ؛ (٢) Cu ، $pK_{sp} = 18.59$ $[Cu(OH)_2]$ ؛ (٣) Zn ، $pK_{sp} = 15.68$ $[Zn(OH)_2]$ ؛ (٤) Mg ، $pK_{sp} = 10.74$ $[Mg(OH)_2]$ ؛ (٥) Ca ، $pK_{sp} = 5.26$ $[Ca(OH)_2]$.

هذا ويمكن اشتقاق المعادلة التالية من المعادلة ١٦ - ١٠ :

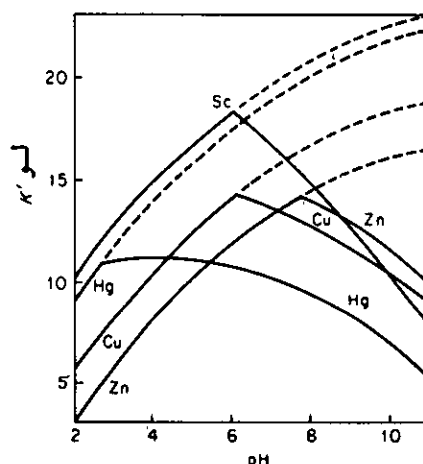
$$(12-16) \quad [M^{2+}] K' = \alpha_0 K_s$$

وبضمم المعادلتين : (١٦ - ١١) و (١٦ - ١٢) ، وتحويل المعادلة الناتجة إلى دالة لوغاريتمية تنتج المعادلة التالية :

$$(13-16) \quad \text{لو} K' = \text{لو} K_s + \text{لو} \alpha_0 + \text{لو} 2 - (pH) 2 + pK_{sp}$$

وبين المعادلة (١٦ - ١٣) العلاقة بين الثابت المشروط K' و pH المحلول ، مع الأخذ في الاعتبار تأثير pH المعاكس على كل من التميؤ وقدرة المعايير للعمل كمادة كلابة .

ويوضح الشكل ١٦ - ٥ المنحنيات المحسوبة نظرياً للعلاقة بين K' و pH من المعادلة (١٦ - ١٣) ، وذلك لأربعة أيونات فلزية مختلفة . [هذا ويجب أن تُحوّر المعادلة (١٦ - ١٣) عند حساب المنحنى الخاص بالأيون Sc (III) ، لأن المعادلة اشتقت أصلاً للأيونات الفلزية ثنائية التكافؤ] . وتشير الخطوط المتقطعة في الشكل ١٦ - ٥ إلى علاقة K' مع pH على افتراض أن التميؤ لا يحدث ويظهر من المعلومات المبينة في الشكل ١٦ - ٥ أن قيمة pH المثلى المتوقعة لمعايرة كل من Sc (III) ، Cu(II) ، Hg(II) ، Zn(II) ستكون ٦ ، ٣ ، ٦ ، ٧.٥ على التوالي .



الشكل ١٦ - ٥ : تغيّر قيم K' (ثابت الاستقرار المشروط) بدلالة pH وذلك بوجود EDTA : تأثير التميؤ .

[مأخوذة من : C.N. Reilly, R.W. Schmid, and F.S. Sadek, J.Chem. Ed., 36, 555 (1959)]

وبين الجدول ١٦ - ٢ مقارنة بين قيم ثوابت الاستقرار المشروطة وقيم ثوابت الاستقرار الديناميكية-thermodyna- mic stability constants ، وذلك عند pH المثلى للمعايرة . هذا ، وتجدر ملاحظة أن التدرج في قيم استقرار معقدات الفلزات المبينة في الجدول ١٦ - ٢ قد تغيّر عند المعايرة على الشروط المثلى وذلك بسبب تأثير التميؤ .

الجدول ١٦ - ٢ : مقارنة بين ثوابت الاستقرار المشروط وثوابت الاستقرار الديناميكية الحرارية عند قيم pH المثلى وذلك لتوضيح أثر التميؤ

الأيون الفلزي	لو K' (الديناميكي الحراري)	لو K (المشروط)
Sc ³⁺	٢٣ر١	١٨ر٤
Hg ²⁺	٢١ر٨	١٠ر٩
Cu ²⁺	١٨ر٧٩	١٤ر١
Zn ²⁺	١٦ر٥	١٤ر٠

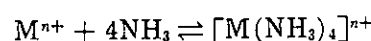
هذا ، ومن الصعب اشتقاق المعادلات المضبوطة التي تصف تأثير التميؤ ، وذلك لأن طبيعة تفاعلات التميؤ هذه ما زالت غير مفهومة بشكل واضح ، حتى أن الحالات التي تكون فيها نواتج التميؤ معروفة بالضبط ، غالباً ما تكون قيم ثوابت الاتزان فيها غير معروفة . ومهما يكن من أمر ، فإنه من المعتاد أن يلاحظ توافق معقول من الناحية النوعية بين تأثيرات التميؤ المحسوبة نظرياً وتلك المشاهدة عملياً .

تأثير المتصلة Ligand Effect

يمكن الحصول على قيمة معينة لـ pH في محلول ما بإضافة محلول منظم له . وفي الوقت نفسه ، فإن المحاليل المنظمة تحوي مكونات يمكنها أن تعمل كمتصلات منافسة لعامل التعتد الأصلي . وكنموذج للمحاليل المنظمة نذكر محلول أمونيا - أمونيوم المنظم ، حيث تتوافر الامكانية بوجود هذا المحلول لتكوّن معقدات الفلز - الأمونيا . وتعمل إضافة المتصلة المنافسة أيضاً على منع تميؤ الأيونات الفلزية .

وبالرجوع إلى المعادلة (١٦ - ١) ، يمكن استنتاج أن وجود متصلات منافسة يؤدي إلى نقص في تركيز الأيون الفلزي الحر ، وهذا بدوره يؤدي إلى تقليل قيمة الثابت المشروط .

ويمكن حساب تأثير المتصلة بطريقة مماثلة لتأثير pH . فإذا افترضنا أن M^{n+} هو الأيون الفلزي المراد معايرته ، وأن الأمونيا هي المتصلة المنافسة ، وأن الحد الأعلى لتناسق الفلز مع الأمونيا هو ٤ ؛ فيمكن كتابة تفاعل التناسق التالي على خطوات :



كذلك يمكن التعبير عن ثوابت اتزان هذه الخطوات بالمقادير K_1 ، K_2 ، K_3 ، K_4 .

فإذا كان $[M]$ هو تركيز الأيون الفلزي الحر ؛ M^{n+} ، في المحلول ، فإن التركيز الكلي $[M]'$ لهذا الأيون الفلزي سيعطى بالمعادلة التالية :

$$[M] = \beta_0 [M]'$$

حيث β_0 تمثل الجزء من التركيز الكلي للأيون الفلزي الموجود في المحلول على صورة أيون فلزي حر* .

وتشبه الطريقة الرياضية لاشتقاق قيمة β ، طريقة اشتقاق قيمة α ، وهكذا ، فمن تعابير ثوابت الاتزان لمعقدات الفلز - الأمونيا ، ومن المعادلة :

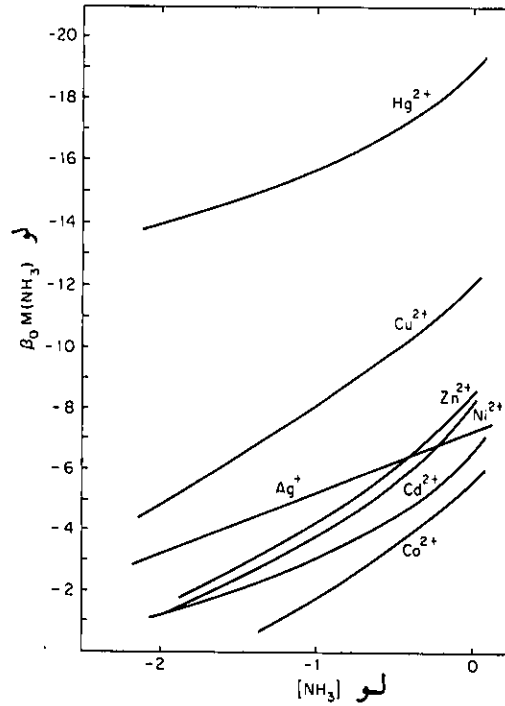
$$[M(NH_3)_4] + [M(NH_3)_3] + [M(NH_3)_2] + [M(NH_3)] + [M] = [M]'$$

* استخدم الرمز β بدلا من الرمز α وذلك لتجنب الالتباس . كذلك فإن β_0 تشير إلى الجزء الذي يمثل تركيز الأيون الفلزي غير المتناسق ، في حين أن β تشير إلى الجزء الذي يمثل الأيون الفلزي المتناسق مع أربع متصلات .

يمكن استنتاج أن :

$$(١٥ - ١٦) \quad {}^4[\text{NH}_3] K_1 K_2 K_3 K_4 + {}^3[\text{NH}_3] K_3 K_2 K_1 + {}^2[\text{NH}_3] K_2 K_1 + [\text{NH}_3] K_1 + 1 = \frac{1}{\beta_0} = \frac{[\text{M}']}{[\text{M}]}$$

فاذا كانت ثوابت الاتزان للخطوات الأربع معروفة فيمكن حساب قيم β_0 بدلالة تركيز المتصلة (أنظر الشكل ١٦ - ٦) . وكلما زاد استقرار معقد الفلز - الأمونيا أو كلما زاد تركيز الأمونيا ، فإن تركيز الأيون الفلزي الحر ينقص ، الأمر الذي يؤدي إلى نقص في الثابت المشروط لمعقد الفلز المشتق من الفلز والمعاير .



الشكل ١٦ - ٦ : تأثير تركيز متصلة الأمونيا على قيم β_0

ومن الجدير بالذكر أنه يمكن ملاحظة تأثير المتصلة المنافسة فقط ، على ثابت الاتزان بدمج المعادلتين (١٦ - ١٥) و (١٦ - ٨) معاً لتنتج المعادلة التالية :

$$(١٦ - ١٦) \quad \frac{[\text{MY}^{2-}]}{[\text{Y}^{4-}] [\text{M}']} = K_M' = \beta_0 K_s$$

حيث K_M' هو ثابت مشروط يتضمن تأثير المتصلة المنافسة في المحلول و $[\text{M}]'$ هو تركيز الأيون الفلزي الصيغي في المحلول . ويمكن تطبيق هذه الحسابات على أي متصلة منافسة أخرى ، شريطة أن تكون خطوات الاتزان معروفة . وهكذا فيمكن بهذه الطريقة معالجة تكوين معقدات الهيدروكسيد التي تعد خطوة تحضيرية لتأثير التميؤ .

الثابت المشروط : التأثير المشترك Conditional Constant: Combined Effect

يُعبّر عن التأثير المشترك لكل من pH والمتصلة المنافسة ، على ثابت استقرار معقد الفلز الذي يتكوّن أثناء المعايرة بالتعويض عن كل من $[M]$ و $[Y^{4-}]$ في المعادلة (١٦ - ٨) بقيمتيهما من المعادلتين (١٦ - ٥) و (١٦ - ٢٤) ، وهكذا ينتج أن :

$$\frac{[MY^{2-}]}{\alpha_0 [Y]^{\beta_0} [M]^{\gamma}} = K_s$$

وكذلك فإن ،

$$(١٧ - ١٦) \quad \frac{[MY^{2-}]}{[Y]^{\beta_0} [M]^{\gamma}} = \beta_0 \alpha_0 K_s = K_{M'Y'}$$

حيث أن $K_{M'Y'}$ ثابت مشروط يتضمن كل من تأثير pH ، وتأثير المتصلة المنافسة ، فإذا كانت المتصلة المنافسة هي OH^- ، فيمكن القول ، بالاعتماد على كل من pH المحلول والنظام الذي تتم فيه المعايرة ، بأن التغير في تركيز الأيون الفلزي ربما يكون بسبب التميؤ ، فضلاً عن تكون المعقدات المنافسة الذاتية .

ويمكن بواسطة المعادلة (١٦ - ١٧) حساب الثابت المشروط ومنحنى المعايرة تحت مجموعة ظروف عملية معينة . ولقد وُجد من التجربة ، أن ثابت التكوّن المشروط يجب أن يكون على الأقل 10^8 ، أو أكثر ، وذلك للحصول على معايرة صحيحة القياس ، بدرجة معقولة .

المثال ١٦ - ١ :

احسب ثابت التكوّن المشروط لمعايرة 50.0 مل من 0.0100 ص Zn^{2+} مع 0.0100 ص EDTA بوجود محلول منظم أموني pH له $10 =$ ، (افترض أن تركيز متصلة الأمونيا ، $NH_3 = 0.0100$ ص) . حساب قيمة α_0 : حيث أن $pH = 10$ ، فإن $[H_3O^+] = 10^{-10}$ وبالتعويض في المعادلة ١٦ - ٦ ينتج أن

$$\frac{[Y^{4-}]}{11^{-10} \times 0.0500 \times 7^{-10} \times 6.92 \times 3^{-10} \times 2.16 \times 2^{-10} \times 0.0100} = \frac{1}{\alpha_0}$$

$$1 + \frac{[Y^{3-}]}{11^{-10} \times 0.0500} + \frac{[Y^{2-}]}{11^{-10} \times 0.0500 \times 7^{-10} \times 6.92} + \frac{[Y^{1-}]}{11^{-10} \times 0.0500 \times 7^{-10} \times 6.92 \times 3^{-10} \times 2.16} +$$

أي أن $\alpha_0 = 0.355$

ويمكن الحصول على النتيجة نفسها من الشكل ١٦ - ١

حساب قيمة β_0 : حيث أن تناسق الخارصين (II) تجاه الأمونيا يساوي ٤ ، فانه يلزم أربعة ثوابت تكون . وبالتعويض في المعادلة (١٦ - ١٥) حيث $[NH_3] = 10^{-10}$ م ص ينتج أن :

$$\frac{21 \times 21 \times 21 \times 19 + 2[.10.] 21 \times 21 \times 21 \times 19 + [.10.] 21 \times 19 + 1}{\beta_0} = \frac{1}{\beta_0}$$

وعليه فان $\beta_0 = 4.68 \times 10^{-5}$

هذا ويمكن الحصول على النتيجة نفسها من الشكل ١٦ - ٦ .

حساب قيمة K_M' : باستخدام قيمة ثابت التكوّن الديناميكي الحراري ، K_3 ، للمعقد EDTA-Zn (المعطي في الملحق V) ، وكذلك القيم المحسوبة لكل من α_0 و β_0 والتعويض عن هذه القيم في المعادلة ١٦ - ١٦ [شريطة أن تكون هذه القيم قد اشتقت تحت الظروف نفسها التي اشتقت عندها المعادلة (١٦ - ١٦)] ينتج أن :

$$\beta_0 \quad \alpha_0 \quad \mathbf{K}_s = \mathbf{K}_M' \mathbf{Y}'$$

$$0.1 \times 4,718 \times 10^{-1} \times 3,500 \times 10^{-1} \times 3,2 = K_M'Y'$$

$$110 \times 0.32 = K_M'Y'$$

حسابات منحنى المعايرة Calculation of a Titration Curve

يتم حساب منحنى المعايرة تحت مجموعة من الظروف العملية ، باعتبار كل من النسبة المولية للتفاعل reaction stoichiometry ، وثابت التكوّن المشروط . وعموماً ، فإن منحنى المعايرة يُمثل رسماً بيانياً للعلاقة بين قيم pM بدلالة الحجم المضاف من عامل الكِلابة .

المثال ١٦ - ٢ : احسب منحني المعايرة تحت الظروف العملية المبيّنة في المثال ١٦ - ١ .

لقد حُسِبَت كل من قيمتي α_0 و β_0 في المثال ١٦ - ١ ويمكن الحصول على الشكل العام لمنحنى المعايرة بحساب عدد قليل من النقاط على هذا المنحنى عند إضافة صفر مل من EDTA : يكون تركيز أيون الخارصين ١٠٠.٠ ص عند بداية المعايرة . وتجدد الإشارة هنا إلى أن تركيز الخارصين هذا ليس هو تركيز أيونات الخارصين الحرة في المحلول ، وذلك لتكوّن معقدات الخارصين - الأمونيا . هذا ويمكن حساب تركيز أيونات الخارصين الحرة في المحلول باستخدام المعادلة (١٦ - ١٤) ، حيث تُحسَب قيمة β_0 من المعادلة (١٦ - ١٥) أو يُحَصَّل عليها مباشرة من الشكل ١٦ - ٦ (أنظر المثال ١٦ - ١) . وعليه فإن ،

$$(\text{ج} \cdot ١٠٠ = [\text{NH}_3])^{-1} \times 4,68 = \beta_0$$

$$[Zn^{2+}] = 0.100 \text{ ص}$$

$$0.10 \times 4.68 \times 0.100 = \beta_0 [Zn^{2+}] = [Zn^{2+}]$$

$$0.10 \times 4.68 = [Zn^{2+}]$$

$$pZn = 3.3$$

عند إضافة ٢٥٠ مل EDTA :

$$0.50 \text{ مل} \times 0.100 \text{ ص} = 0.050 \text{ ملي مول } Zn^{2+} \text{ (عند البداية)}$$

$$\frac{0.050 \text{ ملي مول EDTA (الكمية المضافة)}}{0.050 \text{ ملي مول } Zn^{2+} \text{ (الكمية الفائضة)}} = \frac{0.100 \text{ ص} \times 0.050 \text{ مل}}{0.050 \text{ مل}}$$

$$[Zn^{2+}] = C_{Zn^{2+}} = \frac{0.050 \text{ ملي مول}}{0.050 \text{ مل}} = 0.333 \text{ ص}$$

حيث $C_{Zn^{2+}}$ هي مجموع تراكيز أصناف Zn^{2+} غير المرتبطة مع EDTA وقد افترضنا هنا أن المعقد EDTA-Zn لا يتفكك مطلقاً ، وحيث أن ثابت تكون هذا المعقد كبير جداً ، فهذا الافتراض معقول . ويمكن حساب قيمة $[Zn^{2+}]$ من المعادلة (١٦ - ١٤) على النحو التالي :

$$[Zn^{2+}] = 0.10 \times 4.68 \times 0.10 \times 3.3 = 0.10 \times 3.3$$

$$[Zn^{2+}] = 0.10 \times 3.3 = 0.33$$

$$pZn = 8.1$$

هذا ، ويمكن حساب pZn عند أي نقطة ، قبل الوصول لنقطة التكافؤ ، بالطريقة نفسها ، ولكن يجب تجنب التقريب المذكور أعلاه في الحسابات ، عند النقاط القريبة من نقطة التكافؤ ، حيث يبدأ تركيز أيون الخارصين بالنقصان بسرعة كبيرة .

عند إضافة ٥٠٠ مل EDTA : إن نقطة التكافؤ تكون قد وصلت عند هذا الحد من الإضافة ، وسيكون الحجم الكلي للمحلول عند هذه النقطة ١٠٠ مل . وحيث أن ثابت تكون المعقد كبير فإن كمية المعقد المتفككة تكون صغيرة جداً لدرجة يمكن إهمالها بالمقارنة بتركيز المعقد غير المتفكك . ولذلك فإن ،

$$[ZnY^{2-}] = C_{ZnY^{2-}} = \frac{0.100 \text{ ص} \times 0.050 \text{ مل}}{0.050 \text{ مل} + 0.050 \text{ مل}} = 0.050 \text{ ص}$$

وعلاوة على ذلك ، فيمكن القول وتقريب ممتاز أن تركيز EDTA الحرة (غير المرتبطة) في المحلول يساوي تركيز أيونات الخارصين غير المرتبطة مع EDTA ، أو أن ،

$$[Zn^{2+}]' = [Y']'$$

وبالتعويض في المعادلة (١٦ - ١٧) ، (أنظر المثال ١٦ - ١ لحساب قيمة α_0) ينتج أن :

$$\frac{0.0500}{[Zn^{2+}]' [Zn^{2+}]'} = 0^{-10} \times 4.68 \times 1^{-10} \times 3.55 \times 1.610 \times 3.2$$

$$\text{أي أن } 7^{-10} \times 3.07 = [Zn^{2+}]'$$

ونُحسب كمية $[Zn^{2+}]$ الحرة في المحلول من المعادلة (١٦ - ١٤) ، فينتج أن ، $[Zn^{2+}] = 0^{-10} \times 4.68 \times$

$$7^{-10} \times 3.07$$

$$1.1^{-10} \times 1.44 = [Zn^{2+}]$$

$$1.08 = p_{Zn}$$

عند إضافة ٧.٥ مل EDTA :

$$7.5 \text{ مل} \times 0.100 \text{ ص} = 7.50 \text{ ملي مول EDTA (الكمية المضافة)}$$

$$\frac{5.00 \text{ ملي مول } Zn^{2+} \text{ (عند البداية)}}{2.50 \text{ ملي مول EDTA (الكمية الفائضة)}} = 0.100 \text{ ص} \times \frac{5.00 \text{ مل}}{12.5 \text{ مل}}$$

$$0.200 = \frac{2.50 \text{ ملي مول}}{12.5 \text{ مل}} = [Y^{4-}] = C_{Y^{4-}}$$

كذلك فإن ،

$$0.400 = \frac{5.00 \text{ ملي مول}}{12.5 \text{ مل}} = [ZnY^{2-}]' = C_{ZnY^{2-}}$$

وبالتعويض في المعادلة ١٦ - ١٧ ينتج أن :

$$\frac{0.400}{0.200 \times [Zn^{2+}]'} = 0^{-10} \times 4.68 \times 1^{-10} \times 3.55 \times 1.610 \times 3.2$$

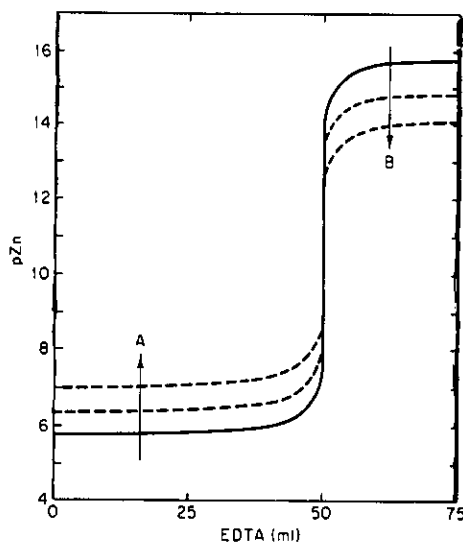
$$1.2^{-10} \times 3.76 = [Zn^{2+}]'$$

وبالتعويض في المعادلة ١٦ - ١٤ ينتج أن :

$$1.2^{-10} \times 3.76 \times 0^{-10} \times 4.68 = [Zn^{2+}]$$

$$1.6^{-10} \times 1.76 = [Zn^{2+}]$$

$$1.575 = p_{Zn}$$



الشكل ١٦ - ٧ : منحنى معايرة EDTA-Zn . الخط المتصل : يُمثّل المنحنى المحسوب لمعايرة ٥٠.٠ مل من ٠.١٠٠ ص Zn(II) مع ٠.١٠٠ ص EDTA عند pH ١٠ . الخط المتقطع : يُمثّل تأثير المتغيرات على منحنى المعايرة . (أ) تُمثّل تأثير زيادة تركيز المتصلة المنافسة ؛ (ب) تُمثّل تأثير نقص pH المعايرة .

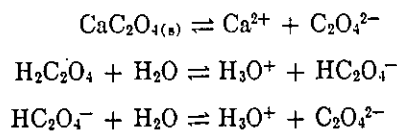
يوضح الشكل ١٦ - ٧ منحنى معايرة (محسوب نظرياً) Zn^{2+} مع EDTA ، عند $pH = ١٠$ ، باستخدام محلول أموني منظم . ويوضح هذا الشكل أيضاً ، كلاً من تأثير المتصلة المنافسة ، وتأثير pH ، على المعايرة ، وذلك من الناحية النوعية فقط . وكلما ازداد تركيز المتصلة المنافسة (NH_3) ، فإن جزء منحنى المعايرة ، الذي يسبق نقطة التكافؤ ، سيرتفع إلى أعلى . وبالمقابل ، فإن زيادة pH المعايرة ، تؤدي إلى انخفاض جزء منحنى المعايرة ، الذي يلي نقطة التكافؤ إلى أسفل . وعليه ، فإذا أُجريت المعايرة عند pH أقل من قيمة pH المثلى ، وبوجود متصلة منافسة قوية ، فإن مقدار التغير في قيمة pM عند منطقة نقطة التكافؤ ، سيتقلص بكمية كبيرة . وربما يكون هذا التقلص كبيراً ، إلى حد يصبح عنده مقدار التغير في قيمة pM قليلاً جداً ، أو معدوماً . ومع أن الشكل ١٦ - ٧ يبين هذا التأثير من الناحية النوعية ، إلا أن وصفه كمياً ممكن بسهولة ، وذلك بتغيير الظروف العملية المستخدمة في الأمثلة ١٦ - ١ و ١٦ - ٢ .

وتجدر الإشارة إلى أنه اعتمد على التأثيرات المذكورة سابقاً مجمعة ، وذلك عند اشتقاق قيم pH الصغرى المقترحة (المبينة في الشكل ١٥ - ٢) لاجراء معايرات فعالة للأيونات الفلزية

أمثلة أخرى على حسابات منحنى المعايرة Other Examples

لا يقتصر مفهوم الثابت المشروط والحسابات المتعلقة به على معايرات الأيونات الفلزية مع EDTA فقط . وعموماً ، فيمكن توسيع دائرة هذه الحسابات لتشمل أنواعاً أخرى من أنظمة الاتزان في المعقدات ، ويوضح المثالان التاليان بعضاً من هذه الحسابات .

المثال ١٦ - ٣ : احسب ذائبية CaC_2O_4 في محلول pH له ٢ ؛ $K_{sp} = 4.00 \times 10^{-9}$ ، $K_{a1} = 5.90 \times 10^{-2}$ ، $K_{a2} = 6.40 \times 10^{-5}$. لا يعد مثل هذا المحلول نظاماً بسيطاً بالنسبة لحاصل الإذابة ، ذلك لأن CaC_2O_4 هو ملح لحامض ضعيف متعدد البروتونات . ولذلك فيمكن كتابة خطوات الاتزان في محلول هذا الملح على النحو التالي :



كذلك ، فان تعابير ثوابت الاتزان لهذه الخطوات هي :

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}][\text{Ca}^{2+}] = 4.00 \times 10^{-9} = K_{sp}$$

$$\frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} = 5.90 \times 10^{-2} = K_{a1}$$

$$\frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} = 6.40 \times 10^{-5} = K_{a2}$$

وبما أن ،

$$S = [\text{Ca}^{2+}] \text{ (الذائبية)}$$

$$\alpha_0 S = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

حيث α_0 تمثل قيمة الجزء الخاص بالصنف $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ من مجموع تراكيز أصناف الأكسالات (مجموع C) الموجودة بالمحلول أو أن :

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = C \text{ مجموع}$$

هذا ويمكن استنتاج [انظر المعادلتين (١٦-٢) و (١٦-٦)] ان

$$1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a2} K_{a1}} = \frac{1}{\alpha_0}$$

أو أن ،

$$\alpha_0 \left[1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a2} K_{a1}} \right] = 1$$

ولذلك ،

$$^1\left[1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a_1}} + \frac{^2[H_3O^+]}{K_{a_2} K_{a_1}}\right] (S) (S) = ^{-10} \times 4.00$$

$$^1\left[1 + \frac{(^{-10} \times 4.00)}{^{-10} \times 5.90} + \frac{^2(^{-10} \times 4.00)}{^{-10} \times 6.40 \times 5.90}\right] ^2S = ^{-10} \times 4.00$$

$$^{-10} \times 3.27 = S$$

وإذا أهملت قيمة pH ، فإن الذائبية المحسوبة من Ksp ستكون : $(^{-10} \times 4.00)^{\frac{1}{3}} = ^{-10} \times 6.331$ ح

المثال ١٦ - ٤ : احسب التركيز بالجزئية لكل صنف من أصناف الفوسفات الموجودة في محلولها عند pH مقدارها ٦.٨٠ ، علماً بأن تركيز الفوسفات الكلي ١.٠٠ ص .

يظهر في الملحق VI شكلاً يبين منحنى توزيع H_3PO_4 في محلوله (يُبين التغير في قيم α بدلالة pH المحلول) . يمكن من هذا الشكل ، استنتاج أن الصنفين H_3PO_4 و PO_4^{3-} يكاد أن يكونا معدومين ، وأن $\alpha_1 = 0.28$ ، $\alpha_2 = 0.72$. وحيث أن مجموع $C = 1.00$ ح $[H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}]$ (وتجدر ملاحظة أن تراكيز كل من H_3PO_4 و PO_4^{3-} قد أهملت) ، فإن تراكيز الأصناف الرئيسية تكون :

$$[H_2PO_4^-] = 0.72 \text{ ح}$$

$$[HPO_4^{2-}] = 0.28 \text{ ح}$$

وستكون هذه هي تراكيز NaH_2PO_4 و $NaHPO_4$ التي تلزم لتحضير محلول منظم pH له ٦.٨٠ . ولذلك فإن الرسم البياني الذي يوضح توزيع أصناف الأحماض (أو القواعد) الضعيفة ، يمكن استخدامه للتنبؤ بتراكيز المحاليل المنظمة المحضرة من هذه الأحماض وأملاحها .

الأسئلة Questions

- ١ - اذكر المتغيرات العملية التي يجب أن تُعدّل حتى تتحسن انتقائية معايرات EDTA
- ٢ - اشرح لماذا يكون تركيز Ca^{2+} الحر بوجود EDTA في محلول حامضي أكبر منه في محلول أموني .
- ٣ - اشرح لماذا تكون أكسدة Fe^{2+} بوجود EDTA أسهل منها في غيابها .
- ٤ - ما المقصود بتأثير التميؤ ؟
- ٥ - ما دلالة α_0 ؟
- ٦ - اشتق تعبيراً يعطي قيمة α_0 لحامض الفوسفوريك .
- ٧ - اشتق تعبيراً يعطي قيمة α_1 لحامض الفوسفوريك .
- ٨ - اشتق تعبيراً يعطي قيمة α_2 لحامض الفوسفوريك .

- ٩ - اشتق تعبيراً يعطي قيمة α_3 لحامض الفوسفوريك .
- ١٠ - استخدم المعادلات المشتقة في الأسئلة من ٦ حتى ٩ لرسم التغير في قيمة α مع pH بيانياً . ما دلالة هذا الرسم البياني ؟
- ١١ - ما دلالة β_0 ؟
- ١٢ - ارسم بيانياً نموذجياً لمنحنى معايرة يبين العلاقة بين التغير في قيمة pH المحلول ، وحجم (مل) المعاير EDTA .
- أ - وضح تأثير pH على شكل منحنى المعايرة .
- ب - وضح تأثير NH_3 (افترض تكوّن المعقد فلز - NH_3) على منحنى المعايرة عند تراكيز مختلفة من NH_3 .
- ح - وضح تأثير التخفيف على منحنى المعايرة .
- د - بافتراض أن المحلول يحوي خليط من أيونين فلزيين مختلفين ؛ وضح تأثير الفرق بين قيم K لكل من معقدي الفلز EDTA

Problems

المسائل

- *١ - احسب ثابت التكوّن المشروط للمعقد EDTA-Cu^{2+} ، بدلالة التغير في pH (من ٣ - ١١) متجاهلاً كل من تأثير التميؤ والمتصلة .
- *٢ - احسب ثابت التكوّن المشروط للمعقد EDTA-Cu^{2+} بوجود محلول منظم أموني عند $\text{pH} = 10$ (افترض أن $[\text{NH}_3] = 0.100$ ح) .
- *٣ - يبين بحساب ثوابت التكوّن المشروطة أن Cd^{2+} يمكن أن يُعاير مع EDTA بوجود Mg^{2+} عند $\text{pH} = 5$ (افترض أن كل من تأثير التميؤ وتأثير المتصلة المنافسة مهملان) .
- ٤ - يبين بحساب ثوابت التكوّن المشروطة أن Th^{4+} يمكن أن يُعاير بوجود Nd^{3+} عند $\text{pH} = 3$ (افترض أن كل من تأثير التميؤ وتأثير المتصلة المنافسة مهملان) .
- *٥ - احسب ثابت التكوّن المشروط للمعقد EDTA-Hg^{2+} في مدى pH من ٢ إلى ٨ ، باعتبار تأثير كل من pH والتميؤ . ما قيمة pH المثلى لنجاح معايرة Hg^{2+} مع EDTA . $K_{sp} \text{Hg(OH)}_2 = 6 \times 10^{-26}$
- ٦ - احسب منحنى معايرة Cd^{2+} مع EDTA عند $\text{pH} = 10$ ، عندما يكون $[\text{NH}_3] = 0.1$ ح ، وذلك برسم pCd مع حجم (مل) المعاير بيانياً . افترض أن ٤٠.٠ مل من ٠.١٠٠ ص Cd^{2+} هي التي ستُعاير مع ٠.١٠٠ ص EDTA . احسب منحنى المعايرة تحت الظروف السابقة نفسها ما عدا استخدام $[\text{NH}_3] = 0.1$ ح . ارسم ثانية المنحنيين معاً ، وشرح تأثير تركيز NH_3 على منحنى المعايرة .

* إجابات المسائل المميزة بهذه العلامة موجودة في نهاية الكتاب

الفصل السابع عشر

المبادئ الأساسية للطرق الطيفية الضوئية (المطيافية) Fundamental Principles of Optical Spectroscopy

مقدمة Introduction

يعد امتصاص وانبعاث الطاقة الإشعاعية (radiant energy) بواسطة الجزيئات والذرات ، الأساس الذي بنيت عليه كثير من الطرق الكيميائية التحليلية . وبتفسير النتائج التي يحصل عليها ، يمكن الوصول إلى معلومات تخص كلاً من التحليل النوعية والكمية . ومن الناحية النوعية ، فإن مواضع خطوط (Lines) أو أشرطة (bands) الامتصاص أو الانبعاث التي تظهر في الطيف الكهرومغناطيسي (electromagnetic spectrum) تعمل كمؤشرات لوجود مادة معينة . أما من الناحية الكمية ، فيقاس مدى شدة (intensity) خطوط أو أشرطة الامتصاص والانبعاث نفسها لكل من المادة المجهولة والمادة القياسية . ويُعَيَّن تركيز المادة المجهولة بالاستعانة بهذه المعلومات .

وتُترجم البيانات التي يُحصل عليها من القياسات الطيفية على شكل رسم بياني لطاقة الاشعاع الممتصة أو المنبعثة بدلالة مواضعها في الطيف الكهرومغناطيسي . ويُعرَّف هذا الرسم البياني بالطيف (spectrum) . وتقاس مواضع حدوث الامتصاص أو الانبعاث بوحدات الطاقة أو وحدات الطول الموجي (Wavelength).

مناطق الطيف الكهرومغناطيسي Regions of the Electromagnetic Spectrum

تتضمن الطرق الطيفية الضوئية (optical spectroscopy) مناطق الطيف الكهرومغناطيسي ، الممتدة بين ١٠٠ أنجستروم (١٢٤ إلكترون فولت) و ٤٠٠ ميكرومتر (٣١ × ١٠^{-٣} إلكترون فولت) . ولقد أدرجت مناطق الطيف الكهرومغناطيسي في الجدول (١٧-١) جنباً إلى جنب مع أنواع الأطياف المصاحبة لها . ويحدث ، عند أطوال موجية أقصر من طول موجة الأشعة فوق البنفسجية الفراغية vacuum ultraviolet ، فعل متبادل بين الأنوية nuclear interaction ، الأمر الذي يؤدي إلى أمواج تعرف بالأشعة السينية (x-rays) ، وأشعة جاما (γ-rays) . وأما مناطق الموجات الطويلة على الطرف الآخر من الطيف الكهرومغناطيسي ، فتُعرف بمناطق الأمواج الدقيقة (الميكرونية) microwaves وأمواج الراديو radiowaves (وتتضمن منطقة كل من الرنين الالكتروني المغناطيسي ، والرنين النووي المغناطيسي electron and nuclear magnetic resonance) حيث تلاحظ الحركة البدارية precession للالكترونات غير المزدوجة (المتفردة) unpaired وبعض الأنوية .

هذا ويُقسَّم الطيف إلى سلسلة من المناطق ، يناظر كل منها نوع الامتصاص أو الانبعاث الحاصل . فمثلاً ، تحدث انتقالات الكترونية electronic transitions للذرات أو الجزيئات في المنطقة فوق البنفسجية ، أما في المنطقة تحت الحمراء فتظهر اهتزازات جزيئية molecular vibrations .

الجدول ١٧ - ١ مناطق الطيف الكهرومغناطيسي

المنطقة	حدود الطول الموجي (الوحدات الشائعة) ^(أ)	حدود العدد الموجي (سم ^{-١})	حدود التردد ^(ب) (هيرتز Hz)
الأشعة السينية	١٠ ^{-٢} - ١٠ ^{-١} أنجستروم		٢٠١٠ - ١٦١٠
فوق البنفسجية البعيدة (الفراغية)	١٠ - ٢٠٠ نانومتر		١٦١٠ - ١٥١٠
فوق البنفسجية القريبة	٢٠٠ - ٤٠٠ نانومتر		١٥١٠ - ١٤١٠ × ٧٥
المرئية	٤٠٠ - ٧٥٠ نانومتر	١٣٠٠٠ - ٢٥٠٠٠	١٤١٠ × ٧٥ - ١٤١٠ × ٤٠
تحت الحمراء القريبة	٧٥٠ - ٢٠٠ ميكرومتر	٤٠٠٠ - ١٣٠٠	١٤١٠ × ٤٠ - ١٤١٠ × ١٢
تحت الحمراء المتوسطة	٢٠٠ - ٥٠ ميكرومتر	٢٠٠ - ٤٠٠٠	١٤١٠ × ١٢ - ١٤١٠ × ٦٠
تحت الحمراء البعيدة	٥٠ - ١٠٠٠ ميكرومتر	١٠ - ٢٠٠	١١٠٠ - ١٢١٠ × ٦
الموجات الدقيقة (الميكرونية)	١٠٠ - ١٠ سم	٢٠ - ١٠	٦١٠ - ١١١٠
موجات الراديو	١ - ١٠٠٠ متر		٨١٠ - ٥١٠

(أ) يعبر عن مواضع المناطق غالباً بهذه الوحدات .

(ب) محسوبة من العلاقة $\nu = \frac{c}{\lambda}$

وحدات القياس Units of Measurement

يمكن التعبير عن مواضع الامتصاص أو الانبعاث في الطيف الكهرومغناطيسي بثلاث وحدات مختلفة : وحدات الطول الموجي ، λ ، وحدات التردد frequency ، وحدات الطاقة . ووحدات الطول الموجي ، هي السنتيمتر وأجزاؤه الأصغر subdivisions هي : ملي ميكرون ($10^{-٧}$ سم) ، نانومتر* ($10^{-٩}$ سم) ، أنجستروم ($10^{-٨}$ سم) ، ميكرومتر ($10^{-٤}$ سم) . أما وحدات التردد فهي ، دورة في الثانية ، cycles per second أو هيرتز (Hz) ؛ ووحدات الطاقة هي ، الكترون فولت (eV) ، كليو فولت (KeV) ، ميغا فولت (MeV) أو كالوري (Cal) ، كيلو كالوري (K cal) . وكذلك فإن وحدات العدد الموجي هي سم^{-١} والايروج ergs . ويبين الجدول ١٧ - ٢ معاملات التحويل Conversion factors بين الوحدات المختلفة للطاقة .

الجدول ١٧ - ٢ معاملات تحويل وحدات الطاقة

الوحدة	ايروج/جزئي	سم ^{-١}	كالوري/مول	الالكترون فولت/جزئي
الالكترون فولت	١٢-١٠ × ١٦٠٢	٨٠٦٨٣	٢٣٠٦٣	١
١ كالوري/مول	١٧-١٠ × ٦٩٤٦	٠٣٤٩٨	١	٥-١٠ × ٤٣٣٦
١ سم ^{-١}	١٦-١٠ × ١٩٨٥	١	٢٨٥٨	٤-١٠ × ١٢٣٩
١ ايروج/جزئي	١	١٥-١٠ × ٥٠٣٦	١٦١٠ × ١٢٣٩	١١١٠ × ٦٢٤٢

* يُفضَّل استخدام النانومتر على الملي ميكرون .

وحيث أن عمليتي الامتصاص والانبعاث تخضعان لقوانين الكم (تتميز كل ذرة أو جزيء بمستويات طاقة ذرية أو جزيئية محددة) ، فإنه يمكن ربط علاقات بين الطاقة والتردد وطول الموجه . ويعبر عن العلاقة بين الطاقة والتردد بالمعادلة التالية :

$$h\nu = E \quad (١ - ١٧)$$

حيث E طاقة الفوتون photon (الكم الضوئي) المنبعث أو الممتص بالايرجات ، h ثابت بلانك Planck's Constant وهو 6.626×10^{-34} إيرج/ثانية ، ν التردد بالهيرتز Hz . ويرتبط التردد مع الطول بدلالة سرعة الضوء ، C ، بالمعادلة التالية :

$$\lambda \times \nu = C = (3 \times 10^{10} \text{ سم/ثانية}) \quad (٢ - ١٧)$$

وبتعويض المعادلة (٢ - ١٧) في المعادلة (١ - ١٧) تنتج العلاقة التالية

$$\frac{hc}{\lambda} = E \quad (٣ - ١٧)$$

وإذا قيس λ بالسنتيمترات فإن ،

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (٤ - ١٧)$$

حيث وحدات $\bar{\nu}$ هي سم^{-١} (مقلوب السنتيمتر أو كايسر Kayser) وهكذا فإن المعادلة التالية ، تعطي العلاقة النهائية المطلوبة لتحويل الوحدات بعضها من بعض :

$$h\nu c = E \quad (٥ - ١٧)$$

وتجدر الملاحظة أنه بزيادة الطاقة ينقص الطول الموجي ، وبالمقابل ، فإن الطاقة تتناسب طردياً مع التردد . ومن المعتاد أن تُختار الوحدات ، بحيث يكون من الأسهل استخدام الأعداد في التعامل وفي الحسابات . ومن الأسهل أن يُحدّد موضع ما في المنطقة المرئية ، باستخدام الانجستروم أو النانومتر بدلاً من وحدات التردد . فالقول مثلاً ، بأن هذا الموضع يُقابل ٢٠٠٠ أنجستروم أو ٢٠٠ نانومتر يكون أسهل بكثير من استخدام القيمة 1.5×10^{15} هيرتز مثلاً .

المثال ٧ - ١ : حول ٢٠٠٠ أنجستروم إلى كل من سم ، سم^{-١} ، الكترون فولت ، إيرج ، كالوري ، هيرتز Hz .
التحويل المطلوب

$$\begin{aligned} \text{انجستروم} \leftarrow \text{سم} \quad 2000 \text{ أنجستروم} &= 2000 \times 10^{-8} \text{ أنجستروم} \\ 2000 \times 10^{-8} \text{ أنجستروم} &= 2000 \times 10^{-10} \text{ سم} \\ \text{سم} \leftarrow \text{سم}^{-1} \quad 1 &= \frac{1}{2000 \times 10^{-10} \text{ سم}} \\ &= 500 \times 10^4 \text{ سم}^{-1} \\ \text{سم}^{-1} &= \frac{1}{\text{سم}} \end{aligned}$$

* لم يتضمن معامل التحويل جميع الأرقام المعنوية

$$\text{سم}^{-1} \leftarrow \text{الكترون فولت} = \frac{5000 \times 10^4 \text{ سم}^{-1}}{80683 \text{ سم}^{-1} / \text{الكترون فولت}} = 6200 \text{ الكترون فولت} \quad 80683 \text{ سم}^{-1} / \text{الكترون فولت}$$

$$\frac{ch}{\lambda} = E \quad \text{سم}^{-1} \leftarrow \text{إيرج} \quad E = \frac{6626 \times 10^{-27} \text{ إيرج ثانية} \times 300 \times 10^{10} \text{ سم}^{-1} / \text{ثانية}}{2000 \times 10^{-10} \text{ سم}} = 9940 \times 10^{-12} \text{ إيرج/جزيء}$$

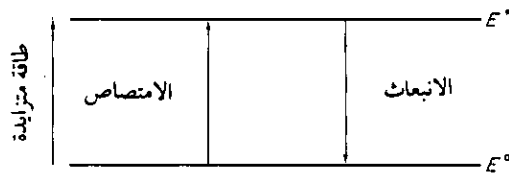
$$\text{الكترون فولت} \leftarrow \text{كالوري} \quad 6200 \text{ الكترون فولت} \times 23063 \text{ كالوري مول}^{-1} = 23063 \text{ كالوري مول}^{-1} \quad 23063 \text{ كالوري مول}^{-1} / \text{الكترون فولت}^{-1} = 1430 \times 10^3 \text{ كالوري مول}^{-1}$$

$$\text{سم}^{-1} \leftarrow \text{هيرتز} \quad 2000 \times 10^{-10} \text{ سم}^{-1} \times \nu = 300 \times 10^{10} \text{ سم}^{-1} / \text{ثانية} \quad \nu \times \lambda = 3 \times 10^{10} \quad \nu = \frac{300 \times 10^{10} \text{ سم}^{-1} / \text{ثانية}}{2000 \times 10^{-10} \text{ سم}} = 15 \times 10^{10} \text{ هيرتز}$$

Absorption and Emission of Electromagnetic Radiation

امتصاص وانبعث الاشعاع الكهرومغناطيسي

عندما تمتص ذرة أو جزيء كمية من الطاقة فانها سيرتقيان إلى حالة طاقة التهييج (excited state). ومن الممكن أن يُنسب مستوى طاقة محدّد لكل حالة تهييج ، وستكون مستويات الطاقة الممكنة مميزة لذرة أو جزيء معينين . ويُمثّل الشكل ١٧ - ١ مخططاً بسيطاً لمستوى طاقة الذرات أو الجزيئات . ويُمثّل الخطان الأفقيان مستوى طاقة داخل الذرة أو الجزيء ، حيث تعبّر E^0 عن الحالة الالكترونية الأدنى (أو حالة الأساس) ground electronic state ، و E^* تعبّر عن حالة التهييج الالكترونية . وبمقدور الالكترون الانتقال من المستوى E^0 إلى مستوى E^* ، إذا زُوّد بكمية من الطاقة على شكل ضوء أو حرارة . وعليه ، فامتصاص الطاقة يؤدي إلى وضع الذرة أو الجزيء في حالة التهييج .



الشكل ١٧ - ١ : رسم تخطيطي لمستوى طاقة بسيط E^0 ، مستوى الطاقة السفلي ؛ E^* ، مستوى الطاقة

العلوي .

و حال وصول الذرة أو الجزيء إلى حالة التهيج ، يصبح بإمكانها التخلص من الطاقة الزائدة عن طريق عدد من العمليات . أولاً ، من الممكن أن تَصْطَدِّمَ الدقائق المنشَّطة energetic particles بجزيئات المذيب ، أو أي جزيئات أخرى ، وبالتالي فإن طاقتها الزائدة تنتقل إلى الوسط المحيط بها . ثانياً ، من الممكن أن تفقد الذرات أو الجزيئات فعاليتها ، باطلاق عدد من الفوتونات (انبعاث) مكافئ لفرق الطاقة بين المستويين E^0 و E^* . وفي كلتا الحالتين السابقتين ، فسيتمهي المطاف بالذرة أو الجزيء إلى حالة الالكترونية الأدنى أو حالة الأساس .

ويؤدي امتصاص محلول بيرمنجنات البوتاسيوم مثلاً للضوء الأبيض ، إلى تلوّن هذا المحلول باللون الأرجواني . وينتج هذا اللون بسبب امتصاص المحلول للمكوّن الأخضر من اللون الأبيض ، وبالتالي فإن المكونين النافذين الأحمر والأزرق سيمتزجان ، الأمر الذي يؤدي إلى تكون المحلول اللون الأرجواني . وحيث أن المكون الأخضر هو الذي امتص ، فإن الفرق في الطاقة بين المستويين E^0 و E^* يناظر حوالي ٥٠٠٠ أنجستروم ، أو حوالي ٣٥ إلكترون فولت . وبالمثل ، فعند تسخين الصوديوم تهيج ذراته (E^0 إلى E^*) وبالتالي ، ينبعث من ذرات الصوديوم المتهيجة الضوء الأصفر الذي يُناظر موجة طولها حوالي ٦٠٠٠ أنجستروم (حوالي ٣٠ إلكترون فولت) . وهكذا فإن الفرق الجوهرى بين الانبعاث والامتصاص ، هو أن فقدان الالكترون لفعاليتها يؤدي الى انبعاث الطاقة ، في حين أن ارتقاء الالكترون إلى مستوى طاقة أعلى يؤدي إلى امتصاص الطاقة .

وتتطلب حركة الالكترون من E^0 إلى E^* (امتصاص) إضافة طاقة ، والطاقة اللازمة لهذا الانتقال تساوي الفرق بين طاقتي هذين المستويين . ويحدث العكس في حالة الانبعاث ، ففيها يفقد الالكترون فعاليتها بانتقاله من E^* إلى E^0 حيث يتصاحب ذلك بانبعث الفونونات . وستكون طاقة الاشعاع المنبعثة مكافئة للفرق بين E^0 و E^* .

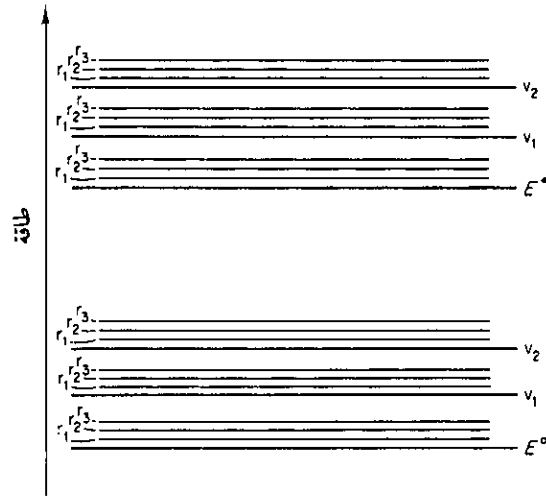
والأسئلة التي يجب أن تُسأل عند هذا الحد : ما النتائج العملية لهذه الانتقالات ؟ ما نوع الأطياف التي يُحصَل عليها ، وما المظاهر الطبيعية لها ؟

الفروق بين الأطياف الجزيئية والذرية من حيث المنشأ والمظهر

Differences in the Origin and Appearance of Molecular and Atomic Spectra

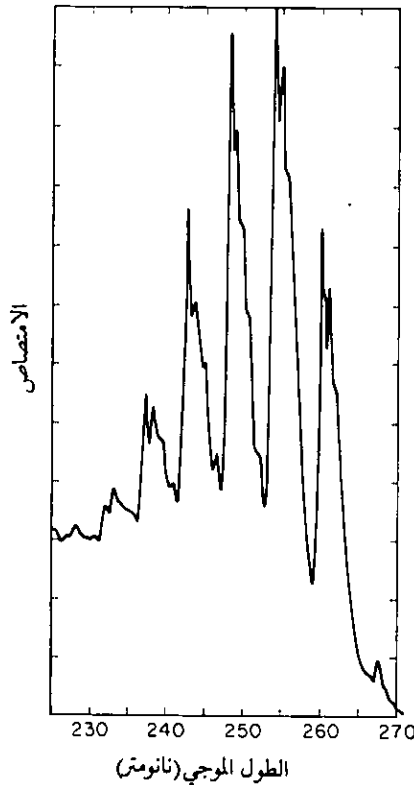
إن بإمكان الذرات في الجزيء أن تهتز وتدور بالنسبة لبعضها بعضاً . وتمتاز كل من الاهتزازات والدورانات بحالات طاقة محددة ، ولكن الفرق في الطاقة بين المستويات العليا والدنيا في هذه الحالات ، يكون أقل منه في حالة الانتقالات الالكترونية . فيوجد فوق كل مستوى طاقة الكتروني عدد من مستويات الطاقة الاهتزازية والدورانية (أنظر الشكل ١٧ - ٢) . ومن هنا يمكن استنتاج أن الانتقالات الالكترونية تتطلب أكبر قدر من الطاقة ، في حين أن الانتقالات الدورانية تتطلب أقل قدر من الطاقة .

هذا ومن الممكن حدوث انتقالات من مستويات الطاقة الاهتزازية والدورانية المتعددة الموجودة في الحالة الالكترونية الأدنى إلى مستويات الطاقة الاهتزازية والدورانية المناظرة لها والموجودة في حالة التهيج الالكترونية . ولهذا السبب ، فإن الطيف الناتج عن الجزيئات يظهر عريضاً . ويدعى هذا النوع ، الأطياف الشريطية (band spectra) ،



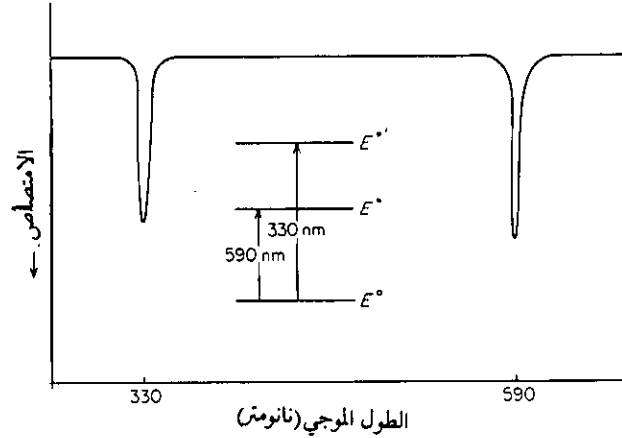
الشكل ١٧ - ٢ : رسم تخطيطي لمستويات الطاقة الجزيئية . يظهر في الرسم كل من مستويات الطاقة الالكترونية (E) ، ومستويات طاقة الاهتزاز (V) ، ومستويات طاقة الدوران (r) .

وذلك لأنه ينتج عن مجموعة من الانتقالات المذكورة سلسلة من الخطوط التي تُكوّن الشريط . ولتوضيح هذا ، فقد أُعطي طيف إمتصاص بخار البنزين في الشكل ١٧ - ٣ . وتُقابل كل قمة (peak) في هذا الطيف انتقالاً من مستويات اهتزازية مختلفة بين حالي الطاقة الالكترونيين E^* و E^0 . وعلاوة على ذلك ، فإن عدد الانتقالات يفوق إلى حد كبير عدد القمم التي تظهر في الطيف ، وذلك لأن المطياف (مقياس الطيف) الذي استُخدم لمشاهدة هذا الطيف الشريطي ليس قادراً على التفريق بين الانتقالات ، وإظهار كل منها منفصلة عن الأخرى .



الشكل ١٧ - ٣ : طيف امتصاص بخار البنزين

أما في حالة الذرات ، فمن الواضح أنها لا تستطيع الاهتزاز أو الدوران مثل الجزيئات . وهكذا ، فإنه لا يوجد في الذرة مستويات طاقة اهتزازية أو دورانية . والانتقال بين مستويات الطاقة في ذرة ما يؤدي إلى ظهور خطوط حادة (sharp lines) كما يظهر في الطيف المبين في الشكل ١٧ - ٤ . ويمثل هذا الشكل طيف الامتصاص لبخار الصوديوم بجانب مخطط جزئي لمستويات طاقته . وتُعرف الأطياف التي تنشأ من الذرات بالأطياف الخطية (line spectra).



الشكل ١٧ - ٤ : طيف امتصاص بخار الصوديوم

وعلى هذا ، فيصبح من السهل تحديد فيما إذا كان الاشعاع الممتص أو المنبعث بواسطة أحد الأصناف هو من الجزيئات أو من الذرات . فالجزيء كما دُكر سابقاً ، يُعطي طيفاً شريطياً ، في حين أن الذرة تعطي طيفاً خطياً . وعلاوة على ذلك ، وحيث أن الفرق في الطاقة بين المستويات الالكترونية للجزيئات والذرات يختلف من حالة إلى أخرى ، فمن الممكن استخدام مواضع هذه الأشرطة أو الخطوط لتحديد نوع الأصناف التي تعطي هذه الأطياف .

قانون بير : قانون القياس الضوئي (الفوتومترية) Beer's law: Law of Photometry

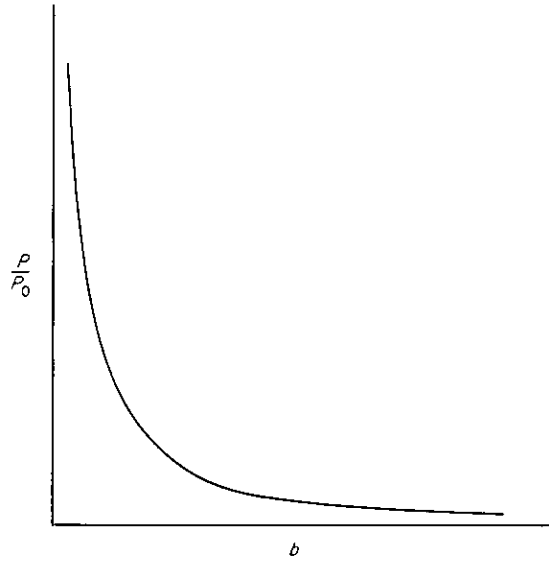
يعتمد الطرق الطيفية لتحليل الكيميائي على قانونين أساسيين . ويطبق هذان القانونان على التغير في القوة الاشعاعية لشعاع ضوئي أحادي اللون monochromatic ، مع تغيّر كل من طول المسار الضوئي للعينة ، b (Sample pathlength) ، والتركيز ، c .

ويُنسب القانون الأول لوضعه بوجر Bouger . وينص هذا القانون ، على أنه كلما زاد سمك العينة التي تمتص الضوء فإن كمية الضوء النافذ من العينة ، والمقاسة على الطول الموجي للامتصاص ، تنقص .

وتُعرف قوة الاشعاع الوارد أحادي الموجة ، بالرمز ، P_0 . وتُعرف أيضاً قوة الاشعاع النافذ (أي كمية الاشعاع

التي لا تمتصها العينة) بالرمز P . فإذا رسمت العلاقة $\frac{P}{P_0}$ بيانياً ضد قيمة b ، فسيُنتج منحنى مشابه للمنحنى المرسوم في

الشكل ١٧ - ٥ . ويُعطي هذا الرسم البياني اللاخطي العلاقة بين النسبة $\frac{P}{P_0}$ وقيمة b .

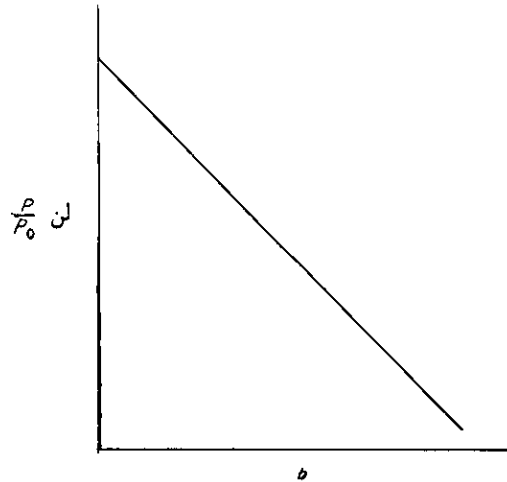


الشكل ١٧ - ٥ : رسم بياني للعلاقة $\frac{P}{P_0}$ ضد طول المسار الضوئي b .

أما المعادلة التي تصف المنحنى المبين في الشكل ١٧ - ٦ فتعطي على النحو التالي :

$$\text{لن } \frac{P}{P_0} = kb - \quad (١٧ - ٦)$$

حيث تُمثِّل k ثابت تناسب يتعلق بكمية الاشعاع الممتصة .



الشكل ١٧ - ٦ : رسم بياني للعلاقة لن $\frac{P}{P_0}$ ضد طول المسار الضوئي b .

وهناك مصطلح آخر مفيد في هذا العدد وهو الانفاذية (transmittance) ، ويعرّف بالمعادلة التالية :

$$\text{لن } \frac{P}{P_0} = T \quad (١٧ - ٧)$$

وبالتالي فإن النسبة المئوية للانفاذية ($T\%$) هي حاصل الضرب : $T \times 100\%$. أما المصطلح الموصى باستعماله فهو الامتصاص (A) (absorbance) ، ومن الممكن تعريفه بالمعادلة التالية :

$$A = -\log \frac{P}{P_0} \quad (17-8)$$

وينص القانون الثاني ، على أنه كلما زاد تركيز المحلول الذي يمتص الاشعاع ، فإن قوة الانفاذية المقاسة على الطول الموجي للامتصاص تنقص بكشل لوغاريتمي مكافئ لطول المسار الضوئي ويعبر عن هذا القانون بالمعادلة

$$\log \frac{P}{P_0} = k'c \quad (17-9)$$

ومن ثم فإنه من الممكن استخدام المعادلة (17-9) لربط التركيز مع النسبة $\frac{P}{P_0}$ ، حيث يرتبط الثابت k' مع شدة الامتصاص .

وبجمع المعادلتين (17-6) و (17-9) والتحويل إلى لوغاريتم الأساس 10 ، يمكن الحصول على المعادلة التالية :

$$\log \frac{P}{P_0} = kbc \quad (17-10)$$

وبادخال قيمة الامتصاص A (المعادلة 17-8) في المعادلة (17-10) يتم الحصول على قانون بير من العلاقة التالية :

$$kbc = A \quad (17-11)$$

حيث تشير k إلى امتصاصية (absorptivity) المادة المار فيها الضوء . ويعد هذا الثابت مقياساً نسبياً لشدة المتصاص المركب ، ويعتمد بدوره على كل من المذيب ، والطول الموجي ، والوسط الكلي للعينة ، ولكنه في الوقت نفسه لا يعتمد على كل من طول مسار الضوء ، والتركيز .

وحيث أن كلا من مُصطلحي النسبة المئوية للانفاذية ، والامتصاص ، يُستخدَمان بشكل واسع ، فيمكن ربطهما معاً بالعلاقة التالية :

$$A = -\log \frac{1}{100/(T\%)} = 2 - \log T\% \quad (17-12)$$

وبناء على ما سبق ، فإن كلاً من الامتصاص ، والنسبة المئوية للانفاذية ، والانفاذية لصنف جزئي مُعَيَّن ، تعتمد على تركيز هذا الصنف . هذا ويمكن استخدام أي من الوحدات لتعريف كل من طول المسار الضوئي والتركيز . حيث أن الامتصاص هو عدد لا بُعدي (dimensionless) ، فإن وحدات الامتصاصية هي معكوس حاصل ضرب وحدات طول المسار الضوئي في التركيز . فإذا عُبر عن كل من طول المسار الضوئي والتركيز بالسنتيمترات ومول / لتر على التوالي ، فإن وحدات الامتصاصية هي لتر مول⁻¹ سم⁻¹ . وتُدعى الامتصاصية المحسوبة في هذه الحالة بالامتصاصية الجزيئية (المولارية) molar absorptivity ، ϵ ، وبالتالي فإن المعادلة (17-11) تُصبح على الشكل التالي :

$$\epsilon bc = A \quad (17-13)$$

المثال ١٧ - ٢ : إذا كانت الامتصاصية الجزيئية لمحلول مائي من مادة ملونة (E) ٣٢٠٠ عند ٥٢٥ نانومتر . احسب الامتصاص ، والنسبة المئوية للانفاذية لمحلول تركيزه ٣٤٠ × ١٠^{-٤} ص ، وذلك عند استخدام خلية طول مسارها الضوئي ١٠ سم .

$$cb\epsilon = A = 3200 \text{ لتر/مول} \cdot \text{سم} \times 10^{-4} \times 340 \text{ سم} = 1.088$$

$$A = 1.09$$

$$A = 2 - \text{لو} \% T$$

$$1.09 = 2 - \text{لو} \% T$$

$$- \text{لو} \% T = 0.91 , \% T = 81 \%$$

المثال ١٧ - ٣ : انتيميسين antimycin مادة تجريبية كمبيد للفطريات ، وتظهر النهاية العظمى للامتصاص لهذه المادة . عند ٣٢٠ نانومتر . فإذا أعطى محلول لهذا المركب ، تركيزه ١١ × ١٠^{-٤} ج ، امتصاصاً مقداره ٥٢.٠ فاحسب الامتصاصية الجزيئية له (افترض أن طول المسار الضوئي يساوي ١ سم) .

$$cb\epsilon = A$$

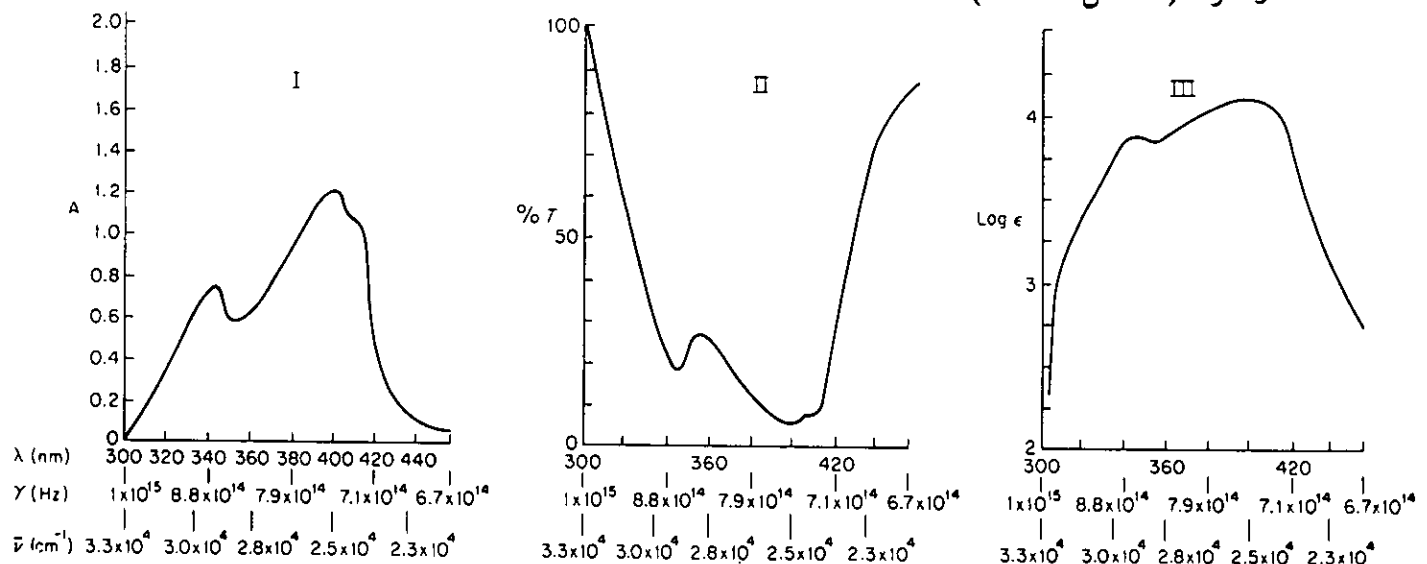
$$\frac{A}{cb} = \epsilon$$

$$\epsilon = \frac{52.0}{11 \times 10^{-4} \text{ مول لتر}^{-1} \times 1 \text{ سم}} = 4.73 \times 10^5 \text{ لتر مول}^{-1} \text{ سم}^{-1}$$

Presentation of Data: The Spectrum and Concetration

طريقة عرض البيانات : الطيف والتركيز

إن القاعدة في عرض الطيف يجب أن تتبع الرسم البياني للعلاقة بين الطاقة (المنبعثة أو الممتصة) ومقدار امتصاص الاشعاع . وأكثر الطرق شيوعاً هي رسم الامتصاص ، أو النسبة المئوية للانفاذية ، أو ، لو ϵ ضد الطول الموجي ، أو الطاقة أو التردد (الشكل ١٧ - ٧) .

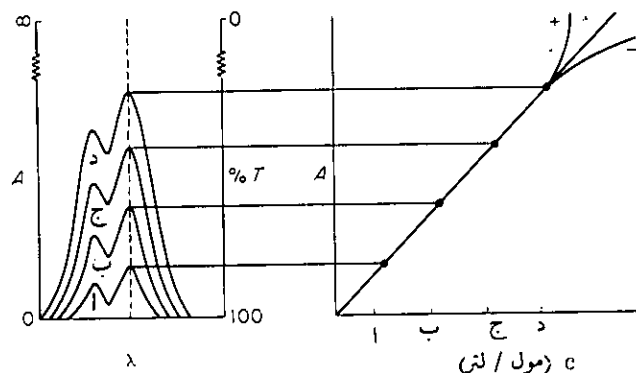


الشكل ١٧ - ٧ : طرق عرض البيانات الطيفية . (I) الامتصاص ضد الطاقة ؛ (II) النسبة المئوية للانفاذية ضد

الطاقة ؛ (III) لو ϵ ضد الطاقة .

وتمثل منحنيات الامتصاص أ ، ب ، ج ، د ، التي تظهر في الشكل ١٧ - ٨ ، الزيادة في التراكيز مادة العينة . ويزداد الامتصاص (A) بزيادة التراكيز ، في حين تقل النسبة المئوية للانفاذية %T . ويوضح هذا الشكل أيضاً مثلاً لرسم قانون بير بيانياً . ويظهر أن العلاقة خطية ، كما هو متوقع من قانون بير ، وذلك عند رسم قيم A ، مُقاسة على طول موجي بالقرب من النهاية العظمى للامتصاص ، ضد تراكيز كل من أ ، ب ، ج ، د ، . ويمثل ميل هذا الخط الامتصاصية الجزيئية ، ϵ ، شريطة أن يكون طول المسار الضوئي اسم .

ويمكن استخدام منحنى تعيير يربط %T مع التركيز ، ولكن العيب في هذا المنحنى يتمثل في عدم اعطائه علاقة خطية .



الشكل ١٧ - ٨ : علاقة الأطياف بالتراكيز . يمثل هذا الشكل تحويل البيانات الطيفية إلى علاقة قانون بير بيانياً . لاحظ أن الانحرافات يمكن أن تحدث في الاتجاه الموجب (+) أو الاتجاه السالب (-) .

Deviation from Beer's Law

الانحراف عن قانون بير

يلاحظ الانحراف عن قانون بير ، عندما تكون العلاقة البيانية الممثلة للتركيز مع الامتصاص لاختية ، كما يظهر في الشكل ١٧ - ٨ . فإذا كان الانحراف باتجاه المحور الرأسي ، فإنه يُعرف بالانحراف الموجب (positive deviation) ، في حين إذا الانحراف باتجاه المحور الأفقي فإنه يعرف بالانحراف السالب (negative deviation) . وفي أي من الحالتين ، فإن الالتزام التام بقانون بير (يتناسب الامتصاص طردياً مع التركيز) غير موجود في جميع المناطق . ومع ذلك ، ففي معظم الحالات ، يوجد مدى من التراكيز تظهر فيه علاقة قانون بير خطية .

وأهم العوامل التي تؤدي إلى الانحراف عن قانون بير هي :

- ١ - تأثير المحيط ، مثل درجة الحرارة ، والضغط ، والمذيب .
- ٢ - أخطاء آلية (instrumental errors) ، مثل الاشعاعات الشاردة (stray radiations) ، ومدى ثابت منبع الاشعاع (radiation source) ، والمكشاف (detector) ، ومُنتقي الطول الموجي (Wavelength Selector) ، وضابط الفتحة (slit control) ، والكرونيات الجهاز ، ومدى الوثوق من الأجزاء الضوئية .
- ٣ - الانحرافات الكيميائية ، وتتضمن التغيرات في الاتزان الكيميائي مثل pH ، ووجود عوامل التعقّد ، والتنافس في تفاعلات الأيونات الفلزية ، والاعتماد على التركيز .
- ٤ - تغير معامل الانكسار في العينة .
- ٥ - اللا أحادية اللون في الاشعاع (nonmonochromaticity) .

إن المبدأ الأساسي للأجهزة المستخدمة للقياس في جميع مناطق الطيف الكهرومغناطيسي الضوئية هو مبدأ واحد . ولكن ، من الممكن أن تختلف بعض المكونات من آلة إلى أخرى ، طبقاً للمنطقة الضوئية المستخدمة في الدراسة . فمثلاً ، يعد مكشاف المنطقة تحت الحمراء الذي يستجيب لتغيرات حرارية أكثر فعالية من الخلية الضوئية . ويعد مكشاف الخلية الضوئية أكثر فائدة في المناطق فوق البنفسجية والمرئية .

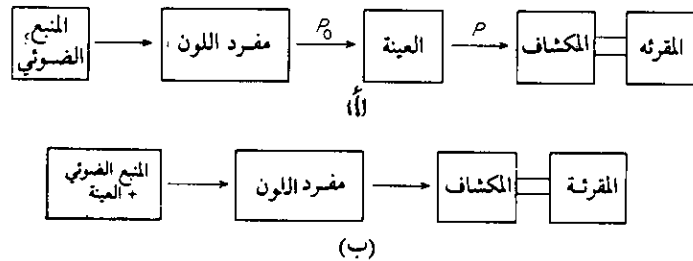
ويجب أن تكون جميع المكونات الضوئية شفافة بالنسبة لمنطقة الطيف التي تحت الدراسة . وهكذا ، تُستخدَم في مكونات الأجزاء الضوئية مواد مختلفة ، لتتلاءم هذه الأجزاء مع القياس في مناطق الطيف المختلفة .

ويمكن تقسيم الجهاز المستخدم الى مجموعة من المكونات ، هي :

(أ) منبع إشعاع ، (ب) مُفرد اللون (monochromator) ، (ج) وعاء العينة (sample container) ، (د) مكشاف . وفي جهاز الامتصاص ، تُفصل العينة عن منبع الاشعاع كما هو مبين في الشكل ١٧ - ٩ أ . وبالمقابل ، فإن جهاز الانبعاث يجمع بين كل من المنبع و العينة في وحدة واحدة ، كما يظهر في الشكل ١٧ - ٩ ب .

وتمثل الإشارة المسجلة في قياسات الامتصاص ، النسبة $\frac{P}{P_0}$ ، حيث P هي قوة الاشعاع أحادي اللون النافذ ، و

P_0 هي قوة الاشعاع الوارد ، أما في حالة قياسات الانبعاث ، فتُقاس شدة الاشعاع المنبعث .



الشكل ١٧ - ٩ : رسم تخطيطي لقياس الطيف (المطياف) Spectrometer.

(أ) مقياس الامتصاص (مطياف الامتصاص) ، (ب) مقياس طيف الانبعاث (مطياف الانبعاث)

Sources

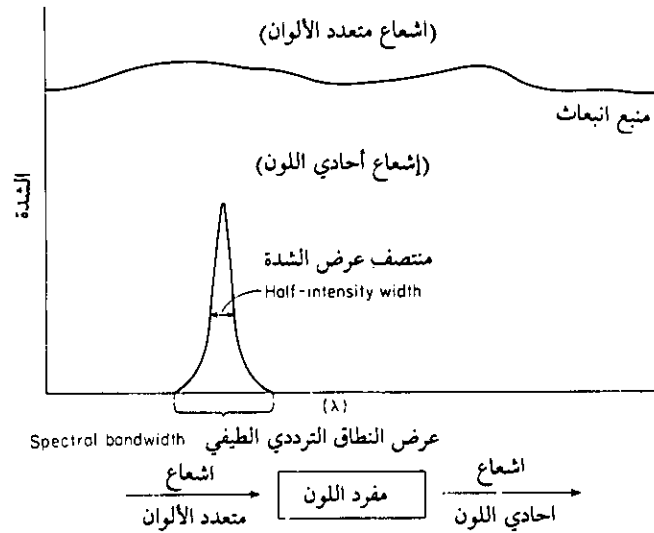
منابع الاشعاع

يجب أن تتوافر المتطلبات التالية في وحدة منبع الاشعاع الخاصة بمقياس طيف الامتصاص . أولاً ، يجب أن تكون الإشارة المنبعثة (P_0) في معظم الحالات على شكل اشعاع متصل (continuous radiation) ، وذلك في منطقة الطيف المدروسة . ثانياً ، يجب أن يكون مصدر الاشعاع مستقراً . وثالثاً ، يجب أن تنبعث من المنبع الضوئي إشارة يمكن قياسها على طول منطقة الطيف المدروسة . ومن الناحية المثالية ، فإن المنبع الذي يعطي شدة منتظمة (uniform intensity) على طول المنطقة المدروسة ، هو المنبع المفضل . ولكن من سوء الحظ ، فإن هذا المنبع المثالي ، غير متوافر ، ويجب أن تتوافر الاحتياطات التي تأخذ في الاعتبار تغيرات شدة المنبع ، ويتم ذلك بوضع إسفين أو حجاب قرصي (iris diaphragm) في ممر الاشعاع . والغرض من هذه الأدوات هو التحكم في الاستجابة الخطية للمكشافات على منطقة الطيف المدروسة كلها . وهناك طريقة أخرى ، لتغيير شدة منبع الاشعاع ، تتمثل في تغيير مقدار الطاقة الكهربائية التي تزود المنبع ، وذلك أثناء مسح (scanning) منطقة الطيف .

مُفَرِّد اللون Monochromator

يُستخدم مفرد اللون لفصل الاشعاع متعدد الألوان إلى صورة أحادية اللون مناسبة . وهناك مزايا عدة يمكن الحصول عليها باستخدام الاشعاع أحادي اللون . أولاً ، حيث أن قانون بير اعتمد في اشتقاقه على إشعاع أحادي اللون ، فانه من المتوقع أن يكون الالتزام بقانون بير أقرب ما يمكن ، إذا تحققت المتطلبات الآلية للحصول على إشعاع أحادي اللون . ومن المزايا الأخرى أيضاً ، زيادة حساسية القياسات ، وكذلك نقص التداخل الناجم عن المركبات الغريبة .

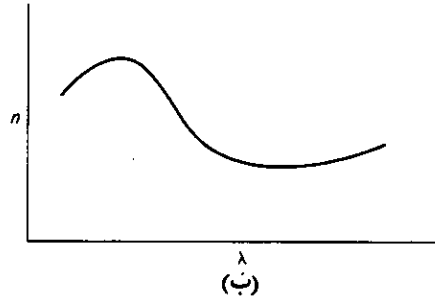
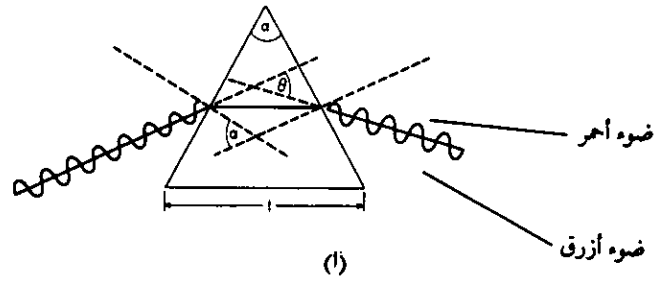
وتتضمن وحدة مُفَرِّد اللون ما يلي : (١) عدسة تركيز بؤري (focusing lens) (٢) فتحة دخول (entrance slit) (٣) أداة تشتيت (dispersing device) (٤) فتحة خروج (exit slit) . وتحكم أداة التشتيت بالخصائص أحادية اللون للاشعاع الوارد على العينة . ويوضح الشكل ١٧ - ١٠ عملية تحويل الاشعاع متعدد الألوان إلى إشعاع أحادي اللون . وتعتبر المنشورات ، والمُحزّزات (gratings) ، من أدوات التشتيت المفيدة . وهناك كذلك ، مُفَرِّدات لون يُستخدَم فيها المرشحات ، وذلك مثل الزجاج الملون ، ومرشحات التداخل ، (interference filters) ومرشحات المحلول ، (solution filters) . هذا ، ومن المعتاد أن تنفذ مرشحات المحلول أطوالاً موجية ، تتميز بأشرطة طيفية ، باستخدام مجموعة من المرشحات . والمأخذ على هذا الترتيب ، هو أن بعضاً من الطاقة تُمتص وتُعكس دائماً بواسطة المرشح ، وهكذا فإن شدة الحزمة الاشعاعية تنقص تبعاً لذلك .



الشكل ١٧ - ١٠ : مقارنة بين الاشعاع أحادي اللون ومتعدد الألوان . ان الاشعاع متعدد الألوان هو الشعاع الوارد إلى مُفَرِّد اللون ، بينما يكون الاشعاع أحادي اللون هو الطاقة النافذة عن طريق مُفَرِّد اللون (أنظر الرسم التخطيطي) .

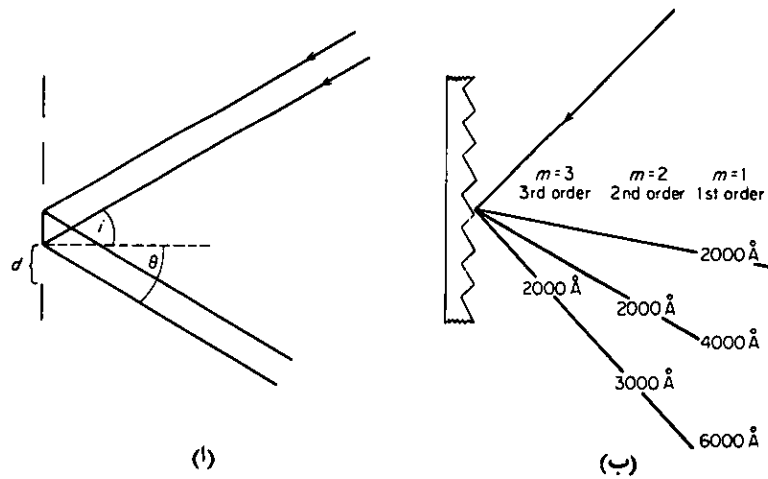
وأكثر الطرق رواجاً لتوليد إشعاع أحادي اللون هي التي تُستخدَم فيها المنشورات والمُحزّزات . إذ تقوم المنشورات بفصل الضوء الأبيض إلى مكوناته ، عن طريق الانكسار ، وهذا موضح في الشكل ١٧ - ١١ أ . وتعتمد عملية فصل الأطوال الموجية المختلفة على التغير في معامل الانكسار لمادة المنشور بتغير الطول الموجي . وهكذا ، فان تشتت الأطوال

الموجية المفردة يكون تشتتاً لاخطياً ، أي أن مقدار الفصل بين طولين موجيين ، عند طاقة عالية ، يكون أقل منه ، لطولين موجيين ، في حالة طاقة منخفضة (أنظر الشكل ١٧ - ١١ ب)



الشكل ١٧ - ١١ : الفعل المتبادل بين المنشور والاشعاع . (أ) يبين الانكسار بواسطة المنشور ، حيث α هي زاوية انكسار المنشور ، و θ هي زاوية الانكسار ، (ب) التغير في معامل الانكسار بدلالة الطول الموجي .

وتُحضّر المحزّزات بشقّ الخرز (grooves) على سطح صفائح منفّذة أو عاكسة للاشعاع . ومن الممكن أن يحتوي سطح نموذجي من هذه السطوح على خطوط تتراوح ما بين ٢٥٠٠ و ٦٠٠٠٠ خط/إنش ، ويكون المظهر الطبيعي لهذا السطح أساساً ، عبارة عن مجموعة من الخطوط المستقيمة الدقيقة المتوازية التي لا يمكن تمييزها . ويعمل المحزّز على مبدأ التداخل البناء (constructive interference) ، والتداخل الهدّام (destructive interference) للاشعاع (أنظر الشكل ١٧ - ١٢) . ومن المميزات الرئيسية للمحزّز أنه يعطي تشتتاً خطياً بدلالة λ



الشكل ١٧ - ١٢ : حيود الاشعاع بواسطة المحزّز . (أ) حيود الاشعاع ، حيث d هي المسافة بين الخرز groove spacing ، i زاوية الورود ، θ زاوية الحيود ؛ (ب) الرتب المختلفة التي تظهر في الحيود .

وتمتاز الأجهزة التي تُستخدَم فيها المنشورات أو المحزّزات على الأجهزة التي تُستخدَم فيها المرشحات بميزتين رئيسيتين هما : أولاً ، يمكن استخدام أجهزة المنشورات أو المحزّزات لمسح طيف الامتصاص ، في حين أن أجهزة المرشحات تُستخدَم لقياس الامتصاص على طول موجي واحد . والميزة الثانية ، أن أجهزة المنشورات أو المحزّزات يكون بمقدورها إعطاء طيف أكثر تفصيلاً ، وذلك لما تتميّز به من قوة تفريق (resolution) أعلى من تلك ، كذلك تعطي استجابة خطّية للعلاقة بين الامتصاص والتركيز ، على مدى تركيز أوسع .

أوعية العينات Sample Containers

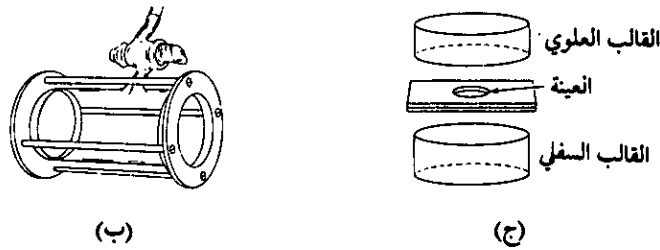
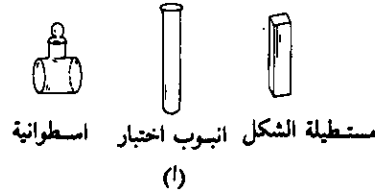
يجب أن تفي أوعية العينات بمتطلّبين رئيسيين ، إذ يجب أن تُصنَّع من مواد تتميّز بشفافية في منطقة الطول الموجي المراد القياس عنده ؛ كذلك يجب أن يكون طول المسار الضوئي لهذه الأوعية ممكن الاستفادة ، أو أن تصمَّم الأوعية بطريقة يكون من السهل فيها قياس طول المسار الضوئي لها . ولقد أُدرج في الجدول ١٧ - ٣ بعض المواد التي تُستخدَم بكثرة في خلايا العينات (Sample Cells) ، وكذلك المناطق التي يكون فيها هذه الخلايا شفافة . وتجدر الإشارة أيضاً ، إلى أن هناك أجزاء أخرى من الجهاز ، يجب أن تُصنَّع من مواد مُنفَّذة مثل العدسات .

الجدول ١٧ - ٣ : المواد التي تصنع منها خلايا العينات والمنشورات

المادة	منطقة الطول الموجي
المنطقة فوق البنفسجية - المرئية	
SiO ₂	٢٠٠ نانومتر - ٤ ميكرومتر
الزجاج اللين	٣٥٠ نانومتر - ٢٥ ميكرومتر
بايركس pyrex	٣٠٠ نانومتر - ٢٥ ميكرومتر
فايكور vycor	٢٨٠ نانومتر - ٢٥ ميكرومتر
المنطقة تحت الحمراء ^(١)	
NaCl (ملح صخري)	١٥ ميكرومتر
KBr	٢٧ ميكرومتر
إيرتران - ٢ (ب) Irtran-2	١٤ ميكرومتر
كوارتز بلوري	٤ ميكرومتر
KCl	٢٠ ميكرومتر
Tl Cl - Tl Br	٣٠ ميكرومتر

(أ) تُمثِّل الأطوال الموجية المُدرّجة ، النهاية العظمى للطول الموجي النافذ
(ب) تمثل مجموعة من المواد المصنَّعة تجارياً ، والعديد منها مقاوم للمحاليل المائية .

ويبين الشكل ١٧ - ١٣ تصميمات متعددة لأوعية العينات المتوافرة ، لقياس أطيف المناطق ، فوق البنفسجية والمرئية وتحت الحمراء . ولقد تمَّ تصميم كل من هذه الخلايا ، لتلاءم وطريقة الاستخدام المُعدَّة له . فمثلاً ، تُستخدَم الخلية المبيّنة في الشكل ١٧ - ١٣ للحصول على أطيف المحاليل في المنطقة فوق البنفسجية - المرئية . وتُصِفُ هذه الخلية بطول مسار ضوئي مقداره اسم ، وأن المادة التي صُنِعت منها تقرّر منطقة الطول الموجي التي ستنفذ منها . وبغرض القياسات في المنطقة فوق البنفسجية - المرئية ، تصنع الخلية عادة من الكوارتز . وإذا استخدمت خلية من الزجاج فانها تكون نافعة للقياس في المنطقة المرئية فقط .



الشكل ١٧ - ١٣ : خلايا متعددة مفيدة في طرق الامتصاص الطيفية . (أ) خلايا المنطقة فوق البنفسجية - المرئية ؛ خلية غاز للمنطقة تحت الحمراء ؛ (ج) قرص KBr .

والخلايا المستخدمة في أجهزة قياس الطيف البسيطة هي نوع من أنابيب الاختبار "test tube type" cuvets . وحيث أن السطح الخارجي لهذه الخلايا يكون مُقَوَّساً وغير متجانس بالنسبة لسمك الجدار ، فإن كمية معينة من الاشعاع الوارد عليه ، ستعاني انكساراً أثناء مرورها . وهكذا فإن وضع الخلية باتجاهات مختلفة في حامل الخلية ، سيؤدي إلى إعطاء قيم امتصاص مختلفة . ويجب أن تؤخذ الحيلة عند وضع الخلية في الجهاز ، بحيث توضع في الاتجاه نفسه ، عند تكرار عمليات القياس .

وتمتاز خلايا الغازات بمسار ضوئي طويل ، ويُبين الشكل ١٧ - ١٣ ب خلية تُستخدَم للعينات الغازية عند القياس في المنطقة تحت الحمراء ، وتكون وجوه هذه الخلية ، من كلوريد الصوديوم .

ويمكن اختبار العينات الصلبة في المنطقة تحت الحمراء باستخدام واحد من أساليب تقنية متعددة . فمن الممكن مثلاً ، خلط المادة الصلبة خلطاً متجانساً مع KBr ، وضغط المخلوط الناتج بعناية ، ليصبح على شكل قرص (pellet) . وهذه العملية مُوضَّحة في الشكل ١٧ - ١٣ ج .

ومن سوء الحظ ، فإن اختبار العينات للتحليل الكمي في المنطقة تحت الحمراء ، أصعب منه في حالة المنطقة فوق البنفسجية والمرئية ، ويرجع ذلك لصعوبة التحكم بكل من طول المسار الضوئي في العينة وحالتها الطبيعية . وطبقاً

لقانون بير ، فإن الامتصاص يتناسب طردياً مع طول المسار الضوئي ، وهذا يعني أن طول المسار الضوئي يجب أن يكون معروفاً بالضبط أو من الممكن استعادته ، وذلك لِيُطَبَّقَ قانون بير على القياسات في المنطقة تحت الحمراء . وتعد عملية استعادة طول المسار الضوئي ذات أهمية بالغة عند استخدام منحنيات التعمير للتحليل . ولذلك ، فعند اعتبار الأساليب الموصوفة أدناه ، يجب أن يؤخذ في الاعتبار السؤال التالي : هل من الممكن استعادة طول المسار الضوئي ؟ أو هل من الممكن قياسه ؟

ومن الممكن أن تكون العينة في أحد الحالات الطبيعية الثلاث : الصلبة والسائلة والغازية . ومن السهل التعامل مع الحالتين الثانية والثالثة . إذ يمكن استخدام السائل على صورة نقيّة ، أو على صورة محلول . فعند وضع السائل في خلية ، ولتكن مثلاً ، خلية التجويف (cavity cell) ، حيث تُستخدَم رقيقة فاصلة (spacer) ، لتفصل بين نافذتي NaCl ، فإن مشكلة المسار الضوئي ، لا تكون ذات بال في هذه الحالة . إذ يمكن قياس عرض الرقيقة الفاصلة ، أو يمكن قياس المسافة بين النافذتين . ومن سوء الحظ ، فإن نظام ترتيب الخلية يتطلب أن تكون نوافذ NaCl مستوية ضوئياً* (optically flat) ، وهذا ما يمكن تحقيقه دائماً في القياسات الروتينية وبالإضافة إلى ذلك ، فإن بخار الماء الذي يصل إلى نوافذ NaCl من الهواء ، أو من العينة نفسها ، أو من طريقة تناول الخلية وتنظيفها ، من الممكن أن يؤدي إلى خدش في نوافذ NaCl وبالتالي سيؤثر ذلك على طول المسار الضوئي للخلية . وتجدر الإشارة ، إلى أنه من الممكن أن يظل طول المسار الضوئي ممكن الاستعادة بشكل مُرضٍ ، إذا تم اتخاذ الحيلة عند التعامل مع عينة السائل ، أو المحلول ، في هذا النوع من الخلايا .

ويُستخدم للغازات أحد الخلايا المبيّنة في الشكل ١٧ - ١٣ . ومن السهل استعادة أطوال المسارات الضوئية في هذه الخلايا ، وكذلك التحكم بها .

أما المواد الصلبة ، فإنها تواجه عقبات أكبر منها في حالتي السوائل والغازات . فإذا أمكن أذابتها ، فمن الممكن معالجتها باستخدام خلية التجويف . والعقبة الوحيدة في هذه الخلية تتمثل في دور المذيب ، فيجب أن لا يُعطي قمم امتصاص (absorbance peaks) في مناطق الطيف التي تَمْتَصُّ فيها المادة الصلبة نفسها . وإذا لم يكن ممكناً استخدام المذيب ، فهناك أساليب تقنية أخرى متوافرة . فيمكن استخدام أسلوب الأقراص (pellet technique) المذكور سابقاً . وفي هذه الحالة ، يُعرّض خليط من KBr ، والمادة الصلبة إلى ضغط مقداره ٢٠٠٠٠ - ٣٠٠٠٠ باوند لكل إنش مربع ، psi ، وذلك بوضعه في مكبس هيدروليكي (hydraulic press) من فولاذ لا يصدأ (stainless steel) . ويجب أن يكون القرص الناتج شفافاً . وتظهر ، أحياناً ، أطيف شاذة ، وتُعزى هذه الأطيف ، في العادة ، إلى عدم نظافة المكبس ، أو إلى تغير في تركيب العينة الكيميائية ، نتيجة لعملية الضغط أو الطحن . هذا ، ومن السهل قياس أطوال القرص ، ولكن من الصعب الحصول على قرص بسمك ثابت ، ومن الممكن استعادته .

وهناك أسلوب آخر لمعالجة المواد الصلبة ، وهو أسلوب المخلوط (مُل) (mull technique) . ويُستخدم في هذه الطريقة بضع مليللجرامات من المادة الصلبة التي توضع على قرص من NaCl ، ويضاف لها قطرة أو قطرتان من زيت

* في مثل هذا الترتيب يتم تقليص كمية الاشعاعات المنعكسة والمتبعثرة عن نوافذ الخلية إلى الحد الأدنى ، وذلك على الطول الموجي الذي تجرى عليه عملية القياس .

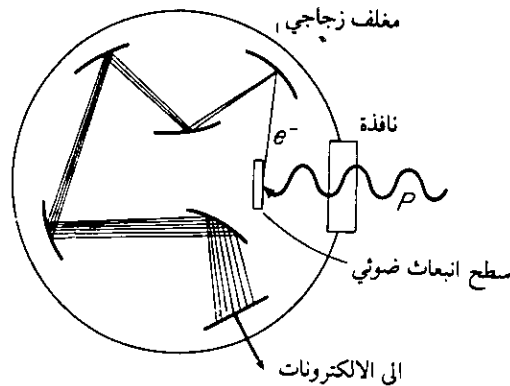
معدني . ثم يُفرش smeared المخلوط أو ١ المل على قرص NaCl ، وذلك بوضع قرص NaCl آخر فوق القرص الأول على شكل الساندويتش . وفي العادة يُدلك القرصان معاً حتى يصبح المخلوط صافياً . ويكون من الصعب جداً في هذه الحالة استعادة أو قياس سمك طبقة المخلوط الرقيقة . ويتطلب الحصول على أفضل طيف أن يكون تفتت البلورات كاملاً ، بحيث يؤدي إلى دقائق صغيرة تصل إلى حجم الخلايا الأولية البلورية ، ولهذا فيجب أن يكون هذا هو أحد أهداف عملية اختيار العينة وتجهيزها .

ولقد تمت الإشارة سابقاً إلى NaCl كمادة تُستخدم في نوافذ الخلايا . وهناك مواد أخرى يمكن أن تُستخدم أيضاً (أنظر الجدول ١٧ - ٣) .

المكشافات Detectors

من أجهزة الكشف الشائعة ، يمكن ذكر المضاعفات الضوئية (photomultipliers) ، والواح التصوير (photo-graphic plates) ، والمزدوجات الحرارية (thermocouples) ، وخلايا التوصيل الضوئية (photoconductive cells) . ويلائم كل من هذه الأجهزة الكشف عن منطقة معينة في الطيف الكهرومغناطيسي .

ويعتمد عمل المضاعفات الضوئية على مبدأ تضخيم الفوتونات photon amplification . فعندما يسقط فوتوناً على مهبط ضوئي photocathode فإنه يتسبب بانبعثات الإلكترونات التي تتضاعف بسقوطها على سلسلة من المصاعد anodes (الشكل ١٧ - ١٤) . وفي هذه الطريقة ، تتحول الطاقة الإشعاعية إلى طاقة كهربائية يمكن قياسها بسهولة باستخدام الإلكترونيات electronics . ويمتاز هذا المكشاف بحساسيته الفائقة ، وسرعة استجابته للإشعاع ، في منطقة الطيف من ١٠٠٠ إلى ١٢٠٠٠ أنجستروم .



الشكل ١٧ - ١٤ : مكشاف المضاعف الضوئي .

وتمتاز ألواح أو أفلام التصوير بمزايا خاصة ، تتمثل في مقدرتها على جَمَل (integrating) طاقة الإشعاع على مدى فترة زمنية معينة . هذا ويلزم أن تتوافر وسائل التطهير (developing facilities) ، حتى يُستخدم هذا المكشاف بكفاءة .

ويستخدم المزدوج الحراري بشكل رئيسي للقياسات في المنطقة تحت الحمراء ، ويعمل على مبدأ الكشف الحراري (heat detection) . ونظراً لعدم كفاءة أي من ألواح أو أفلام التصوير أو المضاعفات الضوئية للقياسات في المنطقة تحت الحمراء ، فيُفضل استخدام المزدوج الحراري في معظم الأجهزة التي تقيس في المنطقة تحت الحمراء .

أما خلايا التوصيل الضوئية مثل خلية الطبقة الحاجزة (barrier layer cell) وخليئة PbS ، فإنها تعمل على مبدأ الزيادة في التوصيل الكهربائي ، وذلك بسبب طاقة الإشعاع المرتبطة بها . ويُستخدم هذا المكشاف للقياس في المناطق المرئية ، وتحت الحمراء القريبة ، وتحت الحمراء .

وفي الواقع ، يمكن تصنيف المكشافات إلى نوعين : فهي إما مكشافات حرارية (heat detectors) (مثل الازدواج الحراري ، والمقاوم الحراري thermistor ، والبولومتر bolometer ، والعمود الحراري thermopile ، ومكشاف جولي Golay detector) ، أو مكشافات فوتونية (photon detectors) (مثل ، المضاعفات الضوئية ، وخلية الطبقة الحازجة ، وخلية PbS ، ولوح أو فيلم التصوير) . والمتطلبات الرئيسية للمكشافات هي ، أن تستجيب لمنطقة الطيف المطلوبة ، وأن تتميز بوضع من الثبات . وبين الجدول ١٧ - ٤ بعض المكشافات الشائعة ومدى كل منها وقيود استعمالها .

ويتوافر ، تجارياً ، عدد من الأجهزة التي يمكن الحصول عليها ، بأسعار مختلفة . ويتناسب سعر هذه الأجهزة طردياً مع مدى التعقيد في الآلة . فمن السمات المفيدة التي تُحدّد أسعار هذه الأجهزة : نظام الحزمة المزدوجة (double beam) ، وعملية التسجيل (recording) ، وعملية المسح الاوتوماتيكي (automatic scanning) ، والزيادة في مدى الطول الموجي ، وامكانية تغيير عرض الفتحة أو التحكم به ، وامكانية تبادل الانظمة الضوئية ، وثبات وخطية (linearity) الالكترنيات ، ومدى جدارة متغيرات الجهاز بالثقة . ويضاف إلى ذلك كله ، ضرورة تلاؤم الجهاز الذي يستخدم مع طبيعة المشكلة المراد حلها .

الجدول ١٧ - ٤ : مكشافات للأشعة الكهرومغناطيسية

المنطقة	المكشاف	ملاحظات
فوق البنفسجية - المرئية	خلية انبعاث ضوئية photoemissive cell (أو خلية ضوئية)	إن هذا المكشاف مفيد في المدى من ٢٢٠ نانومتر إلى ١ ميكرومتر . وتعتمد حساسيته على نوع الفلز القلوي المستخدم ، ويتلف بتعرضه لاشعاعات ذات شدة عالية . تشبه الخلية الضوئية ، ما عدا أن عملية التضخيم الكبيرة تتم في الانبوب بواسطة ترتيب من المصاعد (الأنودات) والداينودات dynodes مفيدة في المدى بين ٤٠٠ - ٨٠٠ نانومتر ، متينة ولكنها تعاني من الكلال fatigue
	خلية المضاعف الضوئي	يلزم عملية تظهر كيميائية ، وتعتمد خواصها على نوع المستحلب emulsion ليست حساسة كثيراً ، ومدى الحساسية متغير ولكنه يكون في المعتاد بين ٤٠٠ - ٧٥٠ نانومتر . يستخدم فيها PbS أو PbSe أو أشباه موصلات Semiconductors أخرى . وتستخدم في المنطقة ما بين ٧ - ٣٣ ميكرومتر ويمتاز بحساسية غير انتقائية عالية في المنطقة بين ٨ - ٤٠ ميكرومتر . يتركب من سلك مقاومة أو مقاوم حراري يُكوّن جزءاً من قنطرة ويتستون Wheatstone bridge . ويمتاز بحساسية غير انتقائية عالية في المنطقة بين ٨ - ٤٠ ميكرومتر . يعتمد عملها على الطاقة الكلية الساقطة على المكشاف مرنة حساسة جداً ، وتستخدم في المدى بين ٨ - ١٠٠ ميكرومتر .
	خلية فولتية ضوئية photovoltaic cell (خلية الطبقة الجاهزة) لوح التصوير والفيلم	
تحت الحمراء القريبة	خلية التوصيل الضوئية	
الحمراء	الازدواج الحراري البولومتر	
	الخلية الغازية pneumatic cell (خلية جولي)	

- ١ - اذكر المناطق المختلفة في الطيف الكهرومغناطيسي ومجالات استخدام كل منها .
- ٢ - صف ثلاث طرق للتعبير عن الموضع في الطيف الكهرومغناطيسي .
- ٣ - ما الفرق بين امتصاص وانبعث الاشعاع ؟
- ٤ - بين كيف تختلف الأطياف الذرية عن الأطياف الجزيئية .
- ٥ - أذكر قانون بير ، وعرف كل المقادير المستخدمة فيه .
- ٦ - أذكر العلاقات بين كل من $\frac{P}{P_0}$ ، T ، $T\%$ ، A .
- ٧ - ما الطرق المختلفة لاطهار طيف ما ؟ وكيف ترتبط بعضها مع بعض ؟
- ٨ - ما أسباب الانحراف عن قانون بير ؟
- ٩ - صف مكونات مقياس الطيف الضوئي ، وبين استخدام كل منها .
- ١٠ - ما الفرق بين المنشور والمحرز ؟

Problems

المسائل

- ١ - حوّل كلّاً من الآتية إلى وحدات طول موجية (أ) بالنانومترات (ب) أنجستروم (ج) ميكرومتر (د) كيلوكالوري/مول (هـ) اسم (و) إلكترون فولت/جزيء (ز) إيرج/جزيء (ح) كالوري/مول (ط) هيرتز (ي) أنجستروم (ق) كيلوالكترون فولت/جزيء (ك) سم⁻¹
- ٢ - حوّل كلّاً من الآتية إلى وحدات طاقة بالكلورات :
(أ) ٧٩ إلكترون فولت/جزيء (ب) ٨٠٠٠٠ هيرتز (ج) ١٠٥ إيرج/مول (د) ٠.٧٠ كيلوكالوري/مول (هـ) ١٥ سم (و) ٥٢٠٠ أنجستروم (ز) ٩٠ كليوا الكترون فولت/جزيء (ح) ٣٠٠ سم⁻¹ .
- ٣ - ينبعث من الصوديوم خطان على ٥٩٠ نانومتر و ٣٣٠٠ أنجستروم . احسب الطاقة المناظرة لكل من الانتقالين معبراً عنها بالالكترون فولت/جزيء
- ٤ - حوّل الوحدات المبينة في السؤال الأول إلى وحدات تردد بالهيرتز .
- ٥ - حوّل قيم الامتصاص التالية إلى $T\%$
(أ) ٠.٢١ (ب) ٠.٦٥ (ج) ٠.٧٨ (د) ٠.٠٤ (هـ) ٠.٢١ (و) ١.٧٥ (ز) ٠.٠١ (ح) ١.٩ .
- ٦ - حوّل كلّاً من الآتية من $T\%$ (النسبة المئوية للانفاذية) إلى A (الامتصاص) :
(أ) ٣٢٪ (ب) ٥٤٪ (ج) ٧٢٪ (د) ٥٢٪ (هـ) ٠.١٪ .
- ٧ - احسب قيمة الامتصاص للمحاليل التالية :
(أ) محلول ١.٠٣ × ١٠^{-٣} جـ ؛ $\epsilon = ٧٢٠$ ؛ طول المسار الضوئي = ١.٠ سم
(ب) محلول ١.٦٠ جـ ؛ $\epsilon = ٢٠$ ؛ طول المسار الضوئي = ٠.١ سم
(ج) محلول ٣.٢ × ١٠^{-٥} جـ ؛ $\epsilon = ٣٠٠٠٠$ ؛ طول المسار الضوئي = ١.٠ سم

* اجابات المسائل المميزة بهذه العلامة موجودة في نهاية الكتاب .

٨ - احسب الامتصاصية الجزيئية (المولارية) للمحاليل التالية :

(أ*) $A = 0.71$ ؛ التركيز $= 1 \times 10^{-4}$ ج ، طول المسار الضوئي $= 10$ سم

(ب) $A = 0.53$ ؛ التركيز $= 5 \times 10^{-4}$ ج ، طول المسار الضوئي $= 10$ سم

(ج) $A = 1.2$ ؛ التركيز $= 74$ جم/لتر ؛ طول المسار الضوئي $= 10$ سم الوزن الجزيئي للمذاب $= 120$.

(د) $A = 0.45$ ؛ التركيز $= 31$ جم/مل ؛ طول المسار الضوئي $= 20$ سم ؛ الوزن الجزيئي للمذاب $= 73$.

٩ - محلول يحوي 0.701 مجم من المذاب لكل 100 مل من المذيب ، والنسبة المئوية للانفاذية فيه 40% ، وذلك في خلية طول مسارها الضوئي 100 سم .

(أ*) احسب امتصاص هذا المحلول .

(ب) ماذا ستكون قيمة الامتصاص و $T\%$ إذا استخدمت خلية طول مسارها الضوئي 200 سم .

(ج) ماذا ستكون قيمة الامتصاص و $T\%$ إذا احتوى المحلول على 0.420 مجم من المذاب لكل 1000 مل من المذيب .

١٠* - استخدم البيانات الطيفية المبينة في الشكل ١٧ - ٧ لحساب تركيز المذاب في المذيب (استخدم المنحنيين III و I) بافتراض أن طول المسار الضوئي 10 سم .

الفصل الثامن عشر

التحليل النوعي : المناطق فوق البنفسجية والمرئية وتحت الحمراء

Qualitative Analysis: Ultraviolet. Visible and Infrared

مقدمة Introduction

تُستخدَم الطرق الطيفية ، عموماً ، بشكل روتيني ، لاختبار المواد المجهولة ، سواء أكانت هذه المواد في الحالة الخام أم في حالة النقية . ومن الممكن أن تُبرهن هذه القياسات على وجود أو غياب العناصر المختلفة أو المجموعات الوظيفية functional groups ، أو أن تعطي معلومات تركيبية أخرى . ومن حسن الحظ ، فقد أصبحت أجهزة قياس الطيف رخيصة الثمن ، ومتوافرة بسهولة في السنوات الأخيرة . وهكذا ، فإن هذه الأجهزة مألوفة ، الآن ، في معظم المختبرات . ومع أن استخدامات الطرق الطيفية في الممارسات العملية الروتينية لا تُقدَّر بثمن ، إلا أنه من الضروري استخدام أساليب تقنية إضافية ، لتُعزِّز الخصائص التركيبية للجزيئات .

والأساس الذي يُستخدَم للتعرف على المواد المختلفة ، هو أن طيف الامتصاص يُظهر عدداً من أشرطة الامتصاص التي لها علاقة مباشرة مع الوحدات التركيبية داخل الجزيء . فمثلاً ، يلاحظ امتصاص مجموعة الكربونيل في الاسيتون في كلا المنطقتين ، فوق البنفسجية وتحت الحمراء ، على الطول الموجي نفسه الذي يُلاحظ عليه امتصاص مجموعة الكربونيل في ثنائي ايثيل كيتون diethyl ketone . وبالمثل ، فإن مواضع امتصاص مجموعة الهيدروكسيد في المنطقة تحت الحمراء لكل من الميثانول والايثانول والبروبانول تكون بشكل أساسي هي نفسها .

ولقد أدى الانتظام في ظهور أشرطة الامتصاص الناتجة عن مجموعات تركيبية معينة إلى تحديد ترددات المجموعات (group frequencies). وفي بعض الأحيان ، يمكن أن تتم عملية تحديد الترددات المناظرة للمجموعات على أساس المشاهدات العملية المتكررة ، وفي أحيان أخرى يتم الوصول الى عملية التحديد هذه بواسطة المعلومات الفيزيائية ، أو العلاقات التجريبية . وحديثاً جداً ، تم استخدام الحسابات للتنبؤ بالترددات المناظرة للمجموعات .

وعموماً ، فإن عملية التفسير تعتمد على مقارنة كل من : مواضع (الطول الموجي) الامتصاص ، وشدة الامتصاص (ε) ، وظهور أشرطة جديدة في الطيف (التي تظهر بسبب تأثير أحد المجموعات التركيبية على الأخرى) ، مع تحديدات معلومة مسبقاً لأنظمة مشابهة . وتتبع هذه الطريقة أيضاً ، مع الاطياف الأكثر تعقيداً .

Electronic Spectra : Organic Compounds

الاطياف الالكترونية : المركبات العضوية

يتكون طيف جزيئات المواد العضوية البسيطة وهي في حالتها الغازية (كما وصف في الفصل السابع عشر) من قمم ضيقة (narrow peaks) ، وتُمثِّل كل قمة انتقالاً من المستويات الاهتزازية والدورانية في الحالة الالكترونية الأدنى ، إلى مجموعة مستويات أخرى مناظرة لها في حالة التهيج . وعند غياب الحالات الاهتزازية والدورانية ، يُلاحظ ظهور خط أحادي منفرد مُتميز (Single discrete line) ، لكل انتقال ما بين الحالات الالكترونية الممكنة . وكلما زادت المركبات

تعقيداً ، فإن الزيادة في عدد الانتقالات بين المستويات الدورانية والاهتزازية لحالتين الكترونيتين تكون ممكنة . والنتيجة النهائية لهذه الزيادة ، هي تقارب شديد للقمم الضيقة ، الأمر الذي يؤدي إلى أشرطة امتصاص عريضة ، وتُشاهد النتيجة نفسها عند إذابة بخار المادة في مذيب معين .

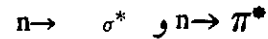
الانتقالات بين مستويات الطاقة

تتضمن الانتقالات الالكترونية في المركبات العضوية في أغلب الحالات ، انتقال الكترونات σ ، (سيجما) والكترونات n ، والكترونات π (باي) ويظهر في الشكل ١٨ - ١ رسماً تخطيطياً لمستويات الطاقة ووضَّح الانتقالات الممكن حدوثها .

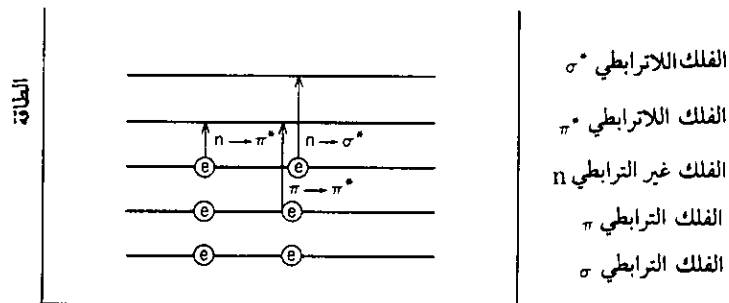
وتجدر الإشارة إلى أن الكترونات سيجما تَسْتَقَرُّ في روابط σ (σ -bonds) . ويمكن اتخاذ رابطة التكافؤ الأحادية بين ذرتي كربون ، كما توجد في الهيدروكربونات المشبعة ، مثلاً نموذجياً على ذلك . وتكون الكترونات σ - في هذه الرابطة ممسوكة بأحكام ، وعليه ، فإن طاقة المنطقة فوق البنفسجية ، أو تحت الحمراء ، ليست كافية للتغلب على قوة الجذب هذه .

أما الكترونات n ، أو التي تدعى بالالكترونات غير الترابطية (nonbonding electrons) ، فهي توجد على ذرات مثل O, N ، الهالوجينات ، S. وتكون هذه الالكترونات ممسوكة بقوة أقل من الكترونات σ . وفي هذه الحالة ، يكون بمقدور الطاقة فوق البنفسجية أو تحت الحمراء حل عملية التهيج على الحدوث .

وتخضع الالكترونات غير الترابطية ، أو الكترونات n ، إلى نوعين من الانتقالات :



حيث تشير التسمية إلى أن الكترون n في الحالة الأولى يرتقي إلى حالة التهيج π^* ، وفي الحالة الثانية يرتقي إلى حالة التهيج σ^* . ومع أن الامتصاص هنا يحدث على أطوال موجية أعلى من حالة الهيدروكربونات المشبعة ، إلا أنه في الوقت نفسه يحدث على أطوال موجية أقصر من ٢٠٠ نانومتر . وتحتوي كل من الايثرات ، الثيولثيرات ، ثنائي كبريتيدات ، هاليدات الألكيل ، أمينات الألكيل على الكترونات n ، ولذلك فهي تُصنَّف على أنها شفافة في المنطقة البنفسجية .



الشكل ١٨ - ١ : رسم تخطيطي بسيط لمستويات الطاقة في جزيء عضوي . تحدث الانتقالات عندما يرتقي الاكترون من فلك ممتلئ إلى فلك غير ممتلئ

والرابطة غير المشبعة التي تحتوي على أربعة الكترونات ، يكون فيها إثنان من نوع الالكترونات n ، وإثنان من نوع الالكترونات π . وأسهل الكترونات الجزيء للتهيج هي الكترونات π . وعموماً فإن انتقال الكترون π ، يؤدي إلى الامتصاص في المنطقة فوق البنفسجية والمرئية . وكأمثلة نموذجية على ذلك ، يمكن اتخاذ البنزين ، والايثيلين ، ومجموعة الكاربونيل ، حيث تُستخدَم الإشارة $\pi^* - \pi$ ، لتصف عملية الانتقال .

حاملات اللون Chromophores

عندما يمتص مركب عضوي الاشعاعات فوق البنفسجية أو المرئية فإن أكثر الخصائص الطيفية أهمية هي : موضع شريط الامتصاص (عظمى λ) ، وشدة الامتصاص في هذا الشريط (ϵ) . وبالإضافة إلى كون عظمى λ مفيدة في عمليات التحليل النوعي ، فهي أيضاً تعتبر مقياساً للطاقة اللازمة للانتقال . ومن الناحية الأخرى ، فإن الشدة ، وهي مفيدة لأغراض التحليل الكمي ، تعتمد بشكل كبير على قطبية الحالة المثيجة ، وعلى احتمال الانتقال الحاصل بعد حدوث التأثير المتبادل بين النظام الالكتروني وطاقة الاشعاع .

ولمساعدة الكيميائي في تحويل القياسات المذكورة أعلاه معلومات ذات معنى ، فقد صُنِفَت المجموعات الوظيفية العضوية التي تخضع للانتقالين $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ ، كمجموعات حاملة اللون (مجموعات كروموفورية) Chro-mophoric groups أو حاملات اللون Chromophores . ويمكن القول أنها المجموعات مُهَيِّجَة اللون (Color - exciting groups) . ويسمى الجزيء الذي يحمل مجموعة حاملة اللون مُؤَلِّد اللون (chromogen) .

الجدول ١٨ - ١ بيانات الامتصاص لعدد من حاملات اللون (أ)

المجموعة حاملة	النظام	المثال	عظمى λ (نانومتر)	عظمى ϵ (ب)	المذيب
إثيلين	$RCH = CHR$	إثيلين	١٩٣	١٠٠٠٠	بخار
أستيلين	$RC \equiv CR$	أستيلين	١٧٣	٦٠٠٠	بخار
كاربونيل	$RR'C = O$	أستون	١٨٨	٩٠٠	٤ - هكسان
كاربونيل	$RHC = \overset{\cdot}{O}$	أستالدهيد	٢٩٣٫٤	١١٫٨	كحول
كاربوكسيل	$RCOOH$	حامض أستنيك	٢٠٤	٦٠	ماء
أميدو	$RCONH_2$	أستاميد	٢٠٨		
نيتريل	$RC \equiv N$	أستونيتريل	١٦٠		
أزو	$RN = NR$	أزوميثان	٣٤٧	٤٫٥	
نيتروزو	$RN = O$	نيتروزوبيوتان	٣٠٠	١٠٠	إيثر
			٦٦٥	٣٠	
نيترو	RNO_2	نيتروميثان	٢٧١	١٨٫٦	كحول
نيترات	$RONO_2$	إثيل نيترات	٢٧٠	١٢	دايوكسان
نيتريت	$RONO$	اميل نيتريت	٢١٨٫٥	١١٢٠	إيثر البترول
			٣٥٦٫٥	٥٦	

(أ) مأخوذة عن E.A. Braude, Ann, Reports, Chem. Soc. 42, 105, (1945).

(ب) تُعرَّف ϵ هنا بأنها الامتصاصية الجزيئية عند النهاية العظمى للامتصاص على الطول الموجي عظمى λ .

ولقد أُدرِجَ في الجدول ١٨ - ١ بيانات خاصة بالمركبات البسيطة التي تحتوي على مجموعة واحدة من حاملات اللون . وتجدر الإشارة إلى أن حاملات اللون لا تَمْتَصُّ جميعها بشدة ، وكذلك ليس من المفروض أن تَمْتَصَّ في كلا

المنطقتين فوق البنفسجية والمرئية . ويمكن أن يؤثر نوع المذيب المستخدم على كل من الطول الموجي وشدة الامتصاص .
ويُبين الجدول ١٨ - ٢ بعض المصطلحات الفنية المفيدة عند وصف التغيرات الطيفية .

الجدول ١٨ - ٢ : تعريفات تصف التغيرات الطيفية

المصطلح	التعريف
باثوكرومي (إزاحة إلى طول موجة أعلى) bathochromic	يكون تغير الطول الموجي إلى طول موجي أعلى أو إلى طاقة أقل .
هيسوكرومي (إزاحة إلى طول موجة أقصر) hypsochromic	يكون تغير الطول الموجي إلى طول موجي أقصر أو إلى طاقة أكبر .
الفرط اللوني hyperchromic	زيادة شدة الامتصاص .
النقص اللوني hypochromic	نقصان شدة الامتصاص

وتجدر الإشارة إلى أن الجدول ١٨ - ١ يخلو من بعض المجموعات مثل الهيدروكسيل والأمينو والهالوجين . ولقد وُجدَ عملياً أن وجود هذه المجموعات سيؤدي إلى إزاحات في مواضع النهاية العظمى للامتصاص مع تغيرات في شدة امتصاص حاملات اللون ، وتسمى هذه المجموعات داعمة اللون (مجموعات أو كسوكرومية) auxochromic groups أو دعامات اللون (أو كسوكرومات) auxochromes . وتجدر الإشارة أيضاً إلى أهمية موضع المجموعة حاملة اللون بالنسبة إلى المجموعة داعمة اللون في المركب نفسه . فمثلاً ، إذا كانت داعمة اللون (المجموعة التي تحتوي على ذرة غير متجانسة heteroatom تمتلك الكترونات n غير الترابطية) متصلة بشكل مباشر فقط مع حاملة اللون ، فإن ذلك يؤدي إلى نوع من الاقتران ، يسمى اقتران π -n Conjugation $n-\pi$ وتلاحظ عندئذ التغيرات الطيفية .

تعدد حاملات اللون Multiple Chromophores

إن المركب الذي يحتوي على مجموعتي أيشيلين منفصلتين تماماً بعضهما عن بعض ، سيسلك من الناحية الكيميائية كما لو كان موضعاً اللاتشبع لا يعتمدان بعضهما على بعض كلياً . ويمكن أن يكون مركب ١ ، ٥ هكساديين (1,5 - hexadiene) مثلاً على هذا النوع من المركبات . فإذا تفاعل هذا الدايين $(CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CH = CH_2)$ مع Br_2 ، فإن إضافة Br_2 ستكون على كلا الرابطين الشائيتين double bonds ، ويجري التفاعل وكأنه تم مع البروبين propene ، مع فارق أن مركب هكساديين قادر على إضافة ضعفي كمية Br_2 المضافة في حالة البروبين .

ويمكن ملاحظة المشاهدات نفسها عند الاختبار الضوئي للمركبات المذكورة . فيحدث الامتصاص للدايين على الطول الموجي نفسه الذي يمتص عليه البروبين ، في حين أن شدة امتصاص الدايين ، تكون أكبر منها في حالة البروبين . وعموماً ، فإذا تواجد حاملا لون أو أكثر على مؤلّد اللون نفسه ، فإن الأطياف التي يُحصَل عليها ، ستكون ، بشكل عام عبارة عن حاصل جمع طيفي كلا حاملي اللون معاً . وهذا ما سيحدث إذا كانت حاملات اللون منفصلة بعضها عن بعض برابطتين احاديتين أو أكثر .

أما المركب الذي تكون فيه مجموعتا اللاتشبع منفصلتين بعضهما عن بعض ، برابطة أحادية واحدة مثل ٣١ بيوتاديين، 1,3-butadiene $CH_2 = CH - CH = CH_2$ ، فيكون سلوكه الكيميائي مختلفاً تماماً عن سلوك المركب ٥١ - هكساديين . وبالنسبة لبيوتاديين ، فإن إضافة Br_2 تكون على المواضع ١ و ٣ ، ويكون ناتج الاضافة الأولى (الموضعين ١ و ٣) هو الناتج الغالب (predominant product) . وفي الخلاصة ، ففي المركب الذي يحتوي على نظام اقتران (Conjugation System) ، تتوزع الإلكترونات - π على أربعة مراكز ذرية على الأقل .

وتبعاً لذلك ، فليس من المدهش أن تتأثر أيضاً الخواص الضوئية لمثل المركبات المذكورة . فعندما تقترب مجموعتان من حاملات اللون في مركب واحد ، كما في حالة ٣١ - بيوتاديين ، فإن الانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ تعاني إزاحة إلى طول موجي أعلى bathochromic shift ، وذلك بمقدار حوالي ١٥ - ٤٥ نانومتر . فيمتص الايثلين على طول موجي مقداره ١٩٣ نانومتر ، بينما تظهر قمة امتصاص أكثر شدة لمركب ٣١ - بيوتاديين على طول موجي مقداره ٢١٧ نانومتر . وإذا زادت عدد مراكز الاقتران في الجزيء ، فإن الامتصاص ينزاح إلى أطوال موجية أعلى منها في الحالة التي يكون فيها اقتران واحد .

ويتم الاقتران بتبادل أنواع أخرى من حاملات اللون أو بتبادل نوعين مختلفين ، بحيث يَفْصَلُ بينهما في وضع التبادل رابطة أحادية . ويبيّن الجدول ١٨ - ٣ أمثلة على أنظمة أخرى لاقتران حاملات اللون .

الجدول ١٨ - ٣ : أنظمة أخرى لاقتران حاملات اللون

حامل اللون	المثال	عظمى ^٨ (نانومتر)	عظمى ^٩	المذيب
$>C=C-C=C<$	بيوتاديين Butadiene	٢١٧	٢٠٩٠٠	هكسان
$>C=C-C\equiv C-$	فينيل أسيتيلين Vinylacetylene	٢١٩ ٢٢٨	٧٦٠٠ ٧٨٠٠	هكسان
$>C=C-C=O$	كروتونالدهيد Crotonaldehyde	٢١٨ ٣٢٠	١٨٠٠٠ ٣٠	إيثانول
$-C-C=C-C(=O)-$	٣ - بنتين - ٢ ون 3-penten-2-one	٢٢٤ ٣١٤	٩٧٥٠ ٣٨	إيثانول
$-C\equiv C-C=O$	١ - هكسين - ٣ ون 1-hexyn-3-one	٢١٤ ٣٠٨	٤٥٠٠ ٢٠	إيثانول
$>C=C-CO_2H$	سيس - حامض كروتونيك Cis-Crotonic acid	٢٠٦ ٢٤٢	١٣٥٠٠ ٢٥٠	إيثانول
$-C\equiv C-CO_2H$	ء - حامض بيوتيل بروبيوليك n-butylpropionic acid	٢١٠	٦٠٠٠	إيثانول
$>C=C-C=N-$	N - بيوتيل كروتونالديمين N-n-butylcrotonaldimine	٢١٩	٢٥٠٠٠	هكسان
$>C=C-C\equiv N$	ميثاكريلونيتريل methacrylonitrile	٢١٥	٦٨٠	إيثانول
$>C=C-NO_2$	١ - نيترو - ١ - بروين 1-nitro-1-propene	٢٢٩ ٢٣٥	٩٤٠٠ ٩٨٠٠	إيثانول

يتضح من النظرة الأولى للأنظمة الأروماتية أنها من الممكن أن تُصنّف مع أنظمة الاقتران الأخرى . ومع ذلك ، فإن أطياها تختلف قليلاً من حيث المظهر ، بمقارنتها مع أطيا أنظمة الاقتران الأخرى . فمثلاً يمتص البنزين بشدة على طول موجي مقداره ١٩٨ نانومتر (عظمى = ٨٠٠٠) ، ويمتص أيضاً بشدة أقل إلى حد ما على طول موجي مقداره ٢٥٥ نانومتر (عظمى = ٢٣٠) ، وذلك عند استعمال هكسان حلقي كمذيب (انظر الشكل ١٧ - ٣) . ويكون شريط الامتصاص المناظر للطول الموجي ٢٥٥ نانومتر عريضاً جداً ، بحيث يمتد من ٢٣٠ حتى ٢٧٠ نانومتر ، ويتكون من مجموعة من الخطوط متعددة القمم ، أو يكون دقيق التركيب (fine structure) . ويُعزى سبب حدوث هذه القمم إلى المستويات الفرعية الاهتزازية (vibrational sublevels) ، وتأثيرها على الانتقالات الالكترونية ($\pi \rightarrow \pi^*$) .

وإذا تم استبدال مجموعة وظيفية واحدة في البنزين ، فإن تأثيرات ثلاثة ستشاهد على أطيا البنزين . الأول ، فقدان التفصيلات التي كانت ظاهرة في التركيب الدقيق لأشرطة الأطيا . ثانياً ، تزداد شدة الامتصاص . وثالثاً ، يلاحظ حدوث إزاحات إلى أطوال موجية أعلى وفي بعض الحالات ، يكون التأثير الكلي للاستبدال كبيراً جداً ، وذلك لأن المجموعة المُستبدلة تتكون اقتراناً من نوع $n - \pi$ بين حلقة البنزين . ومن الأمثلة على هذه المجموعات : $-NO_2$ ، $-CHO$ ، $-OH$ ، $-NH_2$. وهناك مجموعات أخرى تؤدي إلى حدوث تأثير أوكسوكرومي auxochromic effect (إزاحة إلى طول موجي أعلى) ، مثل الهالوجينات و $-CH_3$.

ويمكن توقع السلوك نفسه في أطيا امتصاص بعض المركبات ، مثل مشتقات النافثالين ، والأنثراسين ، وغيرها من المركبات متعددة الأروماتية . وهكذا ، فكلما ازداد عدد حلقات البنزين فإن الاقتران يزداد ؛ وبالتالي ، فإن الامتصاص يحدث على أطوال موجية أعلى .

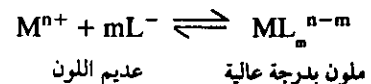
كذلك ، فإن هناك كثيراً من المركبات الحلقية غير المتجانسة ، قادرة أيضاً على الامتصاص في منطقة الأشعة فوق البنفسجية ، وإضافة مجموعات وظيفية لهذه المركبات ، سيؤدي إلى إزاحة في موضع عظمى λ ، كما حدث في حالة مشتقات البنزين بالضبط .

أطيا المواد غير العضوية Inorganic Spectra

إن كثيراً من المركبات غير العضوية تكون شفافة ، تجاه الإشعاعات فوق البنفسجية ، والمرئية . ومن ناحية أخرى ، فمن الممكن تحويل كثير من المركبات غير العضوية إلى « معقدات » ، وذلك من خلال استخدام « متصلات » مناسبة ، وتتميز هذه المعقدات بعدم شفافيتها في المناطق فوق البنفسجية والمرئية . وتساعد هذه الميزة المحلل الكيميائي على تحليل مقادير نزرة من الأيونات في عدد كبير من الأنظمة .

وبشكل عام ، يمكن أن توصف عملية تكوين المعقد بأنها قابلية أيونات الفلزات والمتصلات على الارتباط ببعضهما مع بعض ، بشكل يكون فيه غلاف التناسق (Coordination Sphere) المحيط بأيون معين مملوءاً (انظر الفصل الخامس عشر) . وباستخدام متصلات وأيونات فلزية معينة يتم الحصول على محاليل مُلوّنة بدرجة كبيرة ، ويوصف هذا الاتزان على النحو التالي :

(١٨ - ١)



وعلى العموم ، فان طيف امتصاص المعقدات ينشأ من ثلاثة أنواع من الانتقالات :

- ١ - تهيج داخل المتصلة ،
 - ٢ - تهيج الأيون الفلزي ،
 - ٣ - تهيج مصاحب لتحويل الشحنة (charge transfer excitation).
- وسيدرس كل نوع من هذه الانتقالات في البنود التالية :

التهيج داخل المتصلة Excitation within the Ligand

حيث ان جميع المتصلات جزيئات عضوية ، فان الدراسة السابقة المتعلقة بأطياف الجزيئات العضوية ، يمكن تطبيقها في هذا البند أيضاً . فانتقالات مثل $\sigma^*, n \rightarrow \pi^*, n \rightarrow \sigma^*, n \rightarrow \pi^*$ ، يمكن أن تلاحظ في المناطق فوق البنفسجية ، وتحت الحمراء ، من الطيف الكهرومغناطيسي . وعند تكون المعقدات ، فانه يُتوقع أن يحصل تغير في كل من الطول الموجي الذي تحدث عنده النهاية العظمى للامتصاص ، وفي الامتصاصية الجزيئية (المولارية) ايضاً . ومع أن هذه التغيرات تكون طفيفة في معظم الحالات ، إلا أنها يمكن أن تلاحظ ، وهي مشابهة للتغيرات التي تحدث بسبب تبرتن المتصلة protonation.

تهيج الأيونات الفلزية Excitation of Metal Ions

عندما يرتبط الأيون الفلزي مع المتصلة ، فمن الممكن توقع أن طاقة مستويات الأيون الفلزي ستتغير ، الأمر الذي يؤدي إلى الانتقالات . وهذه الانتقالات التي غالباً ما يكون لها امتصاصيات جزيئية ما بين ١ إلى ١٠٠ ، لا تُستخدم في التحاليل الكيميائية الكمية . ومع ذلك فمن الممكن أن تظل أشرطة الامتصاص هذه أيضاً قابلة للاستعمال لتوضيح بنية المركبات .

الانتقالات المصاحب لتحويل الشحنة Charge Transfer Transition

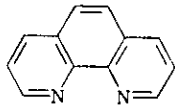
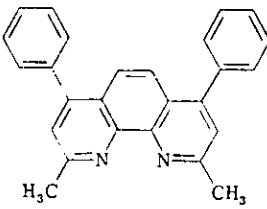
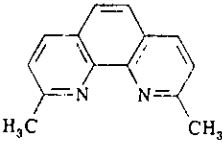
يمكن وصف الانتقال هنا ، بأنه حركة الإلكترون من المتصلة إلى الفلز ، أو من الفلز إلى المتصلة ، وذلك في داخل المعقد . وغالباً ما يُعزى اللون الغامق للمعقد ، إلى الانتقال المصاحب لتحويل الشحنة . ويعد هذا اللون الغامق للمعقد ذو قيمة هامة للمحلل الكيميائي ، عند تعيين الكميات النزرة من الأيونات الفلزية . ويُعتقد بأن منشأ الأشرطة الناتجة عن تحويل الشحنة (Charge transfer bands) يعود إلى أنواع الانتقالات التالية :

- ١ - إرتقاء الإلكترون من أفلاك σ الترابطية إلى أفلاك الشاغرة في الأيون الفلزي .
- ٢ - إرتقاء الإلكترون من مستويات π في المتصلة إلى أفلاك الشاغرة في الأيون الفلزي .
- ٣ - إرتقاء الكثرونات σ - الترابطية إلى أفلاك π الشاغرة في المتصلة .

وتكون شدة الانتقالات المصاحبة لتحويل الشحنة عالية جداً ($\epsilon = 10^4 - 10^5$) ، وتظهر في المنطقتين : فوق البنفسجية والمرئية . وتُعين موضع الطول الموجي الذي تحدث عنده النهاية العظمى للامتصاص بمدى سهولة انتقال الإلكترون . وبمعنى آخر ، فان طاقة الامتصاص تعد دالة لمدى سهولة أكسدة أو اختزال كل من المتصلة والأيون الفلزي . والانتقال الذي يحدث عادة ، يكون مصحوباً باختزال الأيون الفلزي وأكسدة المتصلة . ومع هذا ، فيمكن مشاهدة العكس ، وذلك عندما يتكون المعقد بارتباط الأيون الفلزي ، وهو بحالة تأكسد منخفضة مع متصلة تمتلك ألفة عالية للإلكترونات ، كما في حالة معقد Fe(II) - فينانثرولين .

ولغرض زيادة حساسية عامل تعقد عضوي معين ، فانه من الضروري زيادة الامتصاصية الجزيئية . وكما اقترح في البند السابق ، فانه يتم الحصول على ذلك ، بزيادة عدد مراكز الاقتران داخل المتصلة . وبزيادة كمية الاقتران فان المقدرة على حدوث الانتقال المصاحب لتحويل الشحنة ستزداد . وهذا موضح في الجدول ١٨ - ٤ ، حيث يُبين هذا الجدول مقارنة بين الخصائص الطيفية لكل من المعقدات التالية : Cu(I) - نيوكوبروين ، Cu(I) - باثدكوبروين ، Cu(I) - ١ ، ١٠ - فينانثرولين . ومن المتوقع أن تكون الخصائص الطيفية متشابهة لكل من معقدي Cu(I) - نيوكوبروين و Cu(I) - ١ ، ١٠ - فينانثرولين ، وذلك لان مجموعتي الميثيل المستبدلين على حلقة فينا نثرولين لا تدخلان في نظام اقتران . وعكس هذا ، هي حالة معقدة Cu(I) - باثوكوبروين ، حيث تكون حلقات البنزين المستبدلة على حلقة فينانثرولين ضمن نظام اقتران ، الأمر الذي يؤدي إلى امتصاصية جزيئية ذات قيمة كبيرة .

الجدول ١٨ - ٤ : الخصائص الطيفية لبعض معقدات Cu(I) - فينانثرولين

المركب	1,10-Phenanthroline	Bathocuproine	Neocuproine
	١٠ ، ١ - فينا نثرولين	باثوكوبروين	نيوكوبروين
التركيب			
الامتصاصية الجزيئية	٧٢٥٠	١٤١٦٠	٧٩٥٠
المذيب	كحول - اكنيل	كحول - هكسيل	كحول ايسواميل
عظمى ^٨ (نانومتر)	٤٣٥	٤٧٩	٤٥٤

Vibrational Spectra: Qualitative Identification

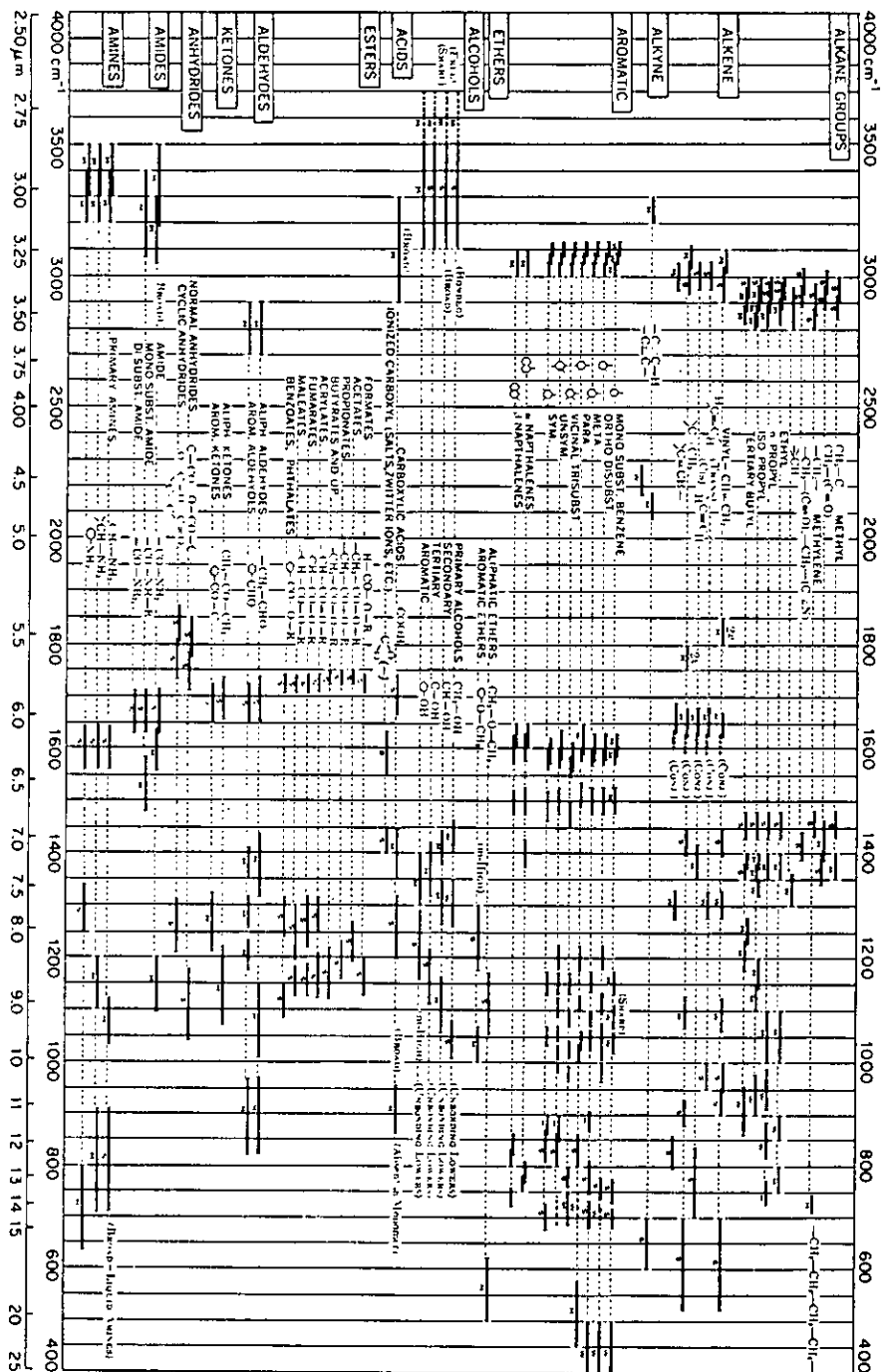
الاطياف الاهتزازية : التعرف على المركبات نوعياً

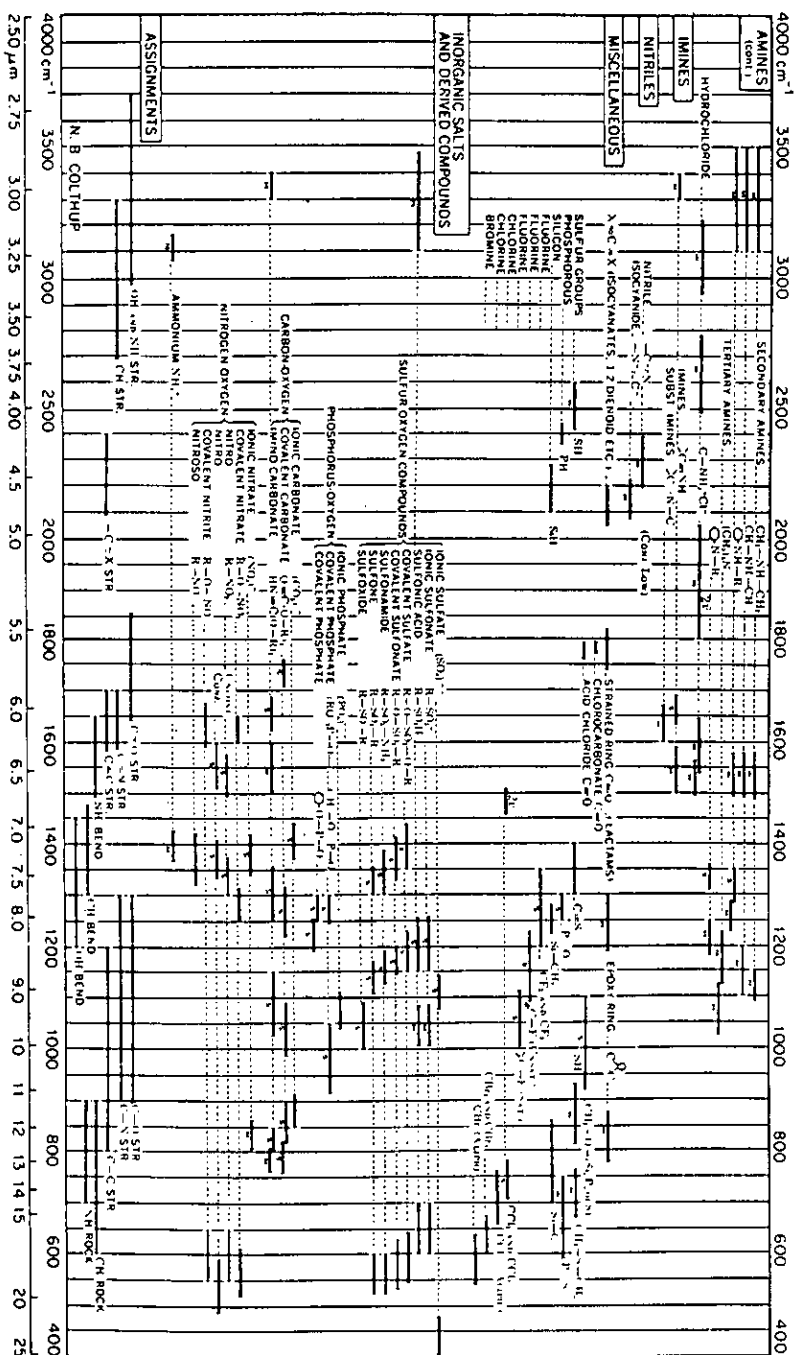
تُستخدَم المنطقة تحت الحمراء من ٢٥ إلى ١٥ ميكرومتر لملاحظة الحركات الاهتزازية لمجموعات الذرات والجزيئات . وكما في حالة المنطقتين فوق البنفسجية والمرئية ، فان مواضع أشرطة الامتصاص في المنطقة تحت الحمراء تلعب دوراً هاماً في التعرف على المجموعات الوظيفية ، وفي توضيح البنية الجزيئية ، وذلك لأن جميع الجزيئات ستخضع لهذا النوع من الحركة . وكأداة عملية ، فان هذه المنطقة تُوفّر فرصاً ممتازة لتوضيح البنية .

ولضمان تفسير صحيح وسريع للطيف ، يجب أن تُسلكَ طريق مُنسقة وذلك بمقارنة الطيف الذي يُحصل عليه بقائمة تُحقق تمهيدية (preliminary check list) ، كالقائمة المبينة في الجدول ١٨ - ٥ . وباستخدام هذه البيانات كدليل ، يمكن بواسطتها الوصول لتفسيرات أكثر تعقيداً وذلك بالرجوع إلى المرجع الخاص والكُرَاسات والكتب التي تحوي أطيافاً معروفة ، ومخططات المضاهاة correlation charts مثل التي تظهر في الشكل ١٨ - ٢ .

الجدول ١٨ - ٥: قائمة تحقق تمهيدية مفيدة في تفسيرات طيف المنطقة تحت الحمراء

الطيف	تحديد المجموعات
١ - امتصاص عند ٢٥ - ٣٢ ميكرومتر التحقق : ٥٧١ - ٦١ ب ٥٩ - ٦٧ ج ٧٥ - ١٠٠ د حوالي ١٥٠	١ - مركبات تحوي N-H, O-H أحماض أميدات (يظهر شريطين في العادة) مركبات تحتوي على —O— أمنينات أولية (عريض) أوليفينات ، مركبات أروماتية أنماط البنزينويد (ضعيف)
٢ - امتصاص حاد عند ٣٢ - ٣٣٣ ميكرومتر التحقق : ٥٠ - ٦٠	أوليفينات مركبات أروماتية (شريطين)
ب ٩٥ - ١٠ ج ١٠ - ٦٩٠	
د ١١٠ - ١٥٠	مركبات أروماتية (عدة أشرطة قوية جداً) مركبات أليفاتية .
٣ - امتصاص حاد عند ٣٥ - ٣٥٥ ميكرومتر التحقق : ٦٧ - ٧٠ ب ٧١ - ٧٤ ج ١٣٣ - ١٣٩	—CH ₂ —CH ₂ — —CH ₃ —(CH ₂) _n — الدهيدات الدهيدات و كيتونات استيلينات ، نيتريلات استرات ، هاليدات أسيل (قمة واحدة) إنها يدريدات (قمتان) مركبات تحتوي على —O— الدهيدات ، كيتونات ، أحماض .
٤ - شريطين ضعيفين عند ٣٤ - ٣٧ ميكرومتر التحقق : ٥٧ - ٦١	مركبات تحتوي على —O— (ملاحظة : ربما تختلط مع الأشرطة الهيكلية skeletal bands) مركبات أروماتية وكلوريدات .
٥ - امتصاص ٤٠ - ٥٠ ميكرومتر ٦ - أشرطة قوية وحادة عند ٤٤ - ٥٨ ميكرومتر التحقق : ٧٥ - ١٠٠	
٧ - أشرطة قوية وحادة عند ٥٧ - ٦١١ ميكرومتر ٨ - أشرطة قوية عند ٧٥ - ١٠٠ ميكرومتر	
٩ - أشرطة قوية عند ١١٠ - ١٥٠ ميكرومتر	





الشكل ١٨ - ٢ : الترددات المميزة للمجموعات في منطقة الجلف تحت الحمراء . لقد أشير للانعكاسات التوافقية overtone bands

مأخوذ عن : N. B. Colthup, Stamford Research Laboratories, American Cyanamid Co., and the editor of the Journal of the Optical Society

ومع أنه من الممكن الوصول إلى استنتاجات تتعلق بالخواص التركيبية للجزيء ، من البيانات الطيفية في المنطقة تحت الحمراء ، إلا أنه من الأفضل أن تُضمَّن قياسات أخرى ، وذلك لغرض الدراسات الخاصة بالتركيب . وعموماً ، فإن هذه القياسات الإضافية تُدعم الاستنتاجات التي حُصلَ عليها من الأطياف في المناطق تحت الحمراء . فيمكن بسهولة قياس بعض الخواص الطبيعية للمواد مثل درجة الغليان ، ودرجة الانصهار ، ومعامل الانكسار . وبالإضافة إلى هذه الخواص ، يمكن عمل القياسات التالية :

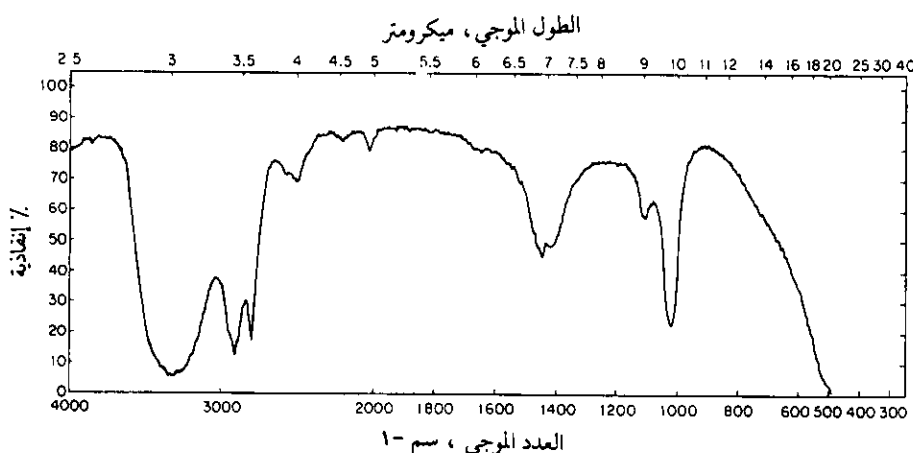
التحليل الأولي (العنصري) elemental analysis ، أطياف الرنين النووي المغناطيسي (nmr) ، أطياف الكتلة mass spectra ، القياسات في المنطقة فوق البنفسجية ، الخواص الكهروكيميائية . وتجدر الإشارة في هذا الصدد إلى ضرورة اكتساب خبرة عملية وافرة حتى يصبح بمقدور الشخص أن يفسر أطياف المنطقة تحت الحمراء بشكل روتيني .

أمثلة على الأطياف Examples of Spectra

إنه لمن الصعوبة بمكان أن تُستخدَم الطرق الطيفية في كل من المناطق فوق البنفسجية والمرئية وتحت الحمراء لتفسير البنية الكاملة للجزيء . ومع ذلك ، فهناك بعض الخصائص البنائية التي من الممكن أن تُجمَع من البيانات الطيفية التي يُحصل عليها . وفي هذا النوع من الدراسة ، من المهم أيضاً الاطلاع بمعلومات متكاملة عن العينة ، فذلك سيعطي إشارة مسبقة لنوع الجزيء الذي سيلاحظ .

المثال ١٨ - ١ :

عينة مجهولة لا تمتص في المنطقتين ، فوق البنفسجية والمرئية . وسُجِّل طيفها في المنطقة تحت الحمراء ، حيث يظهر في الشكل ١٨ - ٣ . ما المعلومات التي يمكن أن تُستنتَج حول تركيب هذه المادة المجهولة ؟



الشكل ١٨ - ٣ : طيف المنطقة تحت الحمراء لمركب مجهول . (مأخوذ من : Sadtler Research Laboratories, Philadelphia, Pa.)

بالرجوع إلى قائمة التحقق التمهيدية ، فانه يمكن إدراج البيانات في جدول خاص كما هو مبين في الجدول ١٨ - ٦

الجدول ١٨ - ٦ : التفسيرات التمهيدية لطيف المنطقة تحت الحمراء المبين في الشكل ١٨ - ٣

الطيف (انظر الشكل ١٨ - ٣)	التحقيق (ميكرومتر)	تحديد المجموعات
١ - شريط عريض عند ٣ ميكرومتر		OH أو NH (مرتبطة برابطة هيدروجينية)
لا يوجد امتصاص	٥٧ - ٦١	ليس حامضياً
لا يوجد امتصاص	٥٩ - ٦٧	ليس أميداً
٩٨ ميكرومتر	٧٥ - ١٠٠	من المحتمل —O—
١٦ ميكرومتر		من المحتمل ، أمين أولي (—NH ₂)
٢ - لا يوجد امتصاص	٣٢٣ - ٣٣٣	المجموعات اللامشعة غير موجودة
		ليس أروماتياً
٣ - أشرطة عند ٣٤ و ٣٥٥ ميكرومتر		اليفاقي C-H
شريط عند ٧٥ ميكرومتر		—CH ₂ - أو —CH ₃
٧٠ ميكرومتر	٧١ - ٧٤	CH ₃
لا يوجد امتصاص	١٣٣ - ١٣٩	ينفي وجود —(CH ₂) _n —
٤ - لا يوجد أشرطة ضعيفة عند ٣٤ - ٣٧ ميكرومتر		ليس ألدهيداً أو كيتوناً
لا يوجد امتصاص	٥٧ - ٦١	
٥ - لا يوجد امتصاص	٤٠٠ - ٥٠	
٦ - لا يوجد امتصاص	٥٤ - ٥٨	
٧ - لا يوجد امتصاص	٥٧ - ٦١	
٨ - شريط عند ٩٨ ميكرومتر		—O—
٩ - لا يوجد امتصاص	١١٠ - ١٥٠	كحول ، إيثر

هذا ، ومن البيانات التي تُحصَل عليها حتى هذا الحد ، يمكن استبعاد عدد من المجموعات الوظيفية مثل الألدهيدات والكيتونات والأحماض والنيتريلات والهالوجينات . كذلك فان الجزئيء في هذه المادة ليس أروماتي أو لا مشبع unsaturated ، وذلك لغياب الامتصاص في المنطقتين فوق البنفسجية وتحت الحمراء . ومن الممكن القول بأن الجزئيء يحتوي على CH (من المحتمل على شكل CH₃) وكذلك على مجموعة OH أو NH₂ المرتبطة برابطة هيدروجينية (انظر الشكل ١٨ - ٢) هذا ومن الضروري الآن التمييز بين NH و OH . فمن الممكن أن يظهر من مخططات المضاهات

المبينة في الشكل ١٨ - ٢ أن مجموعتي NH و OH تَظهران في الطيف عند الاطوال الموجية التالية :

OH (أولي)	NH
٢٦ - ٣٣	٢٦ - ٣٣
٦٨ - ٧٣	٥٧ - ٦٣
٧٤ - ٧٨	٧٧ - ١١٤
٩٥ - ١٠	١١٤ - ١٤٥

وبالرجوع إلى الطيف ، فانه يتطابق أكثر مع كحول أولي primary alcohol عن كونه أمين أولي primary amine . وهكذا ، فيُستنتج بأن الجزيء هو لكحول أولي مشبع .

هذا ويلزم معلومات إضافية لتعيين التركيب المضبوط للجزيء . وهكذا فقد أُدرجت فيما يلي بعض الخواص الطبيعية الأخرى مثل الوزن الجزيئي ، درجة الغليان ، درجة الانصهار ، الحالة الطبيعية ، التحليل الأولي :

الوزن الجزيئي	٣٢٠.٣
درجة الغليان	٦٤.٧°م
الحالة الطبيعية	سائل صافي على درجة حرارة الغرفة
C%	١٢.٦
H%	٣٧.٥
O%	٤٩.٩
	١٠٠%

الصيغة الأولية (التجريبية) CH_2O

وهكذا ، فمن البيانات الإضافية يصبح من الواضح أن الجزيء المجهول الميثانول .

الأسئلة Questions

- ١ - اشرح كيف يستخدم طيف مركب ما للتحليل النوعي .
- ٢ - اشرح واعط أمثلة على أنواع الانتقالات التي تحدث في الجزيئات العضوية .
- ٣ - ما المقصود بالمصطلحات التالية : إزاحة باثو كرومية ، إزاحة هيسو كرومية ، الفرط اللوني ، النقص اللوني ؟ أعط مثالاً لكل منها .
- ٤ - صف التأثيرات الطيفية الناتجة عن إضافة حاملات اللون إلى الجزيء .
- ٥ - ما أنواع الانتقالات الطيفية المصاحبة للمعقدات ؟
- ٦ - أي أنواع الانتقالات الطيفية ممكن أن يُستخدَم لزيادة الحساسية في التعيينات الكمية .
- ٧ - بين كيف تُستخدَم منطقة الأشعة تحت الحمراء من الطيف الكهرومغناطيسي لأغراض التحليل النوعي .

المسائل Problems

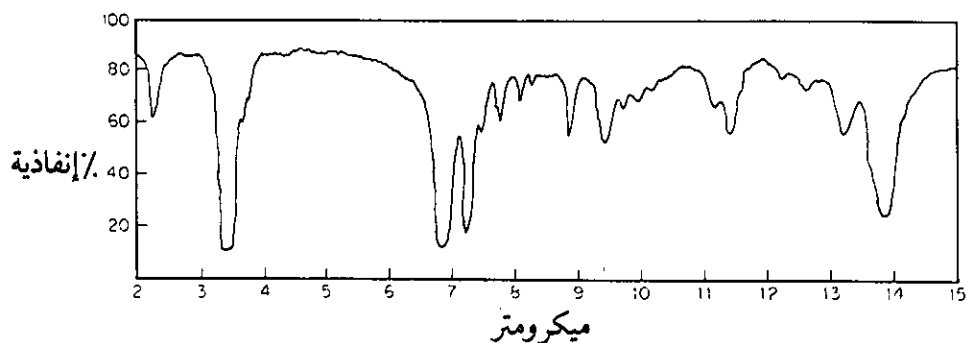
١ - تنبأ بقيم λ وعظمى ϵ للمركبات التالية من البيانات المعطاة في الجدول ١٨ - ١ :

- أ - نيتروإيثان
ب - حامض بروبيونيك
ج - ميثيل أيسوبيوتيل كيتوني
د - فورمالدهيد
- هـ - نيتروبنزين
و - سيانيد الهيدروجين
ز - برومين

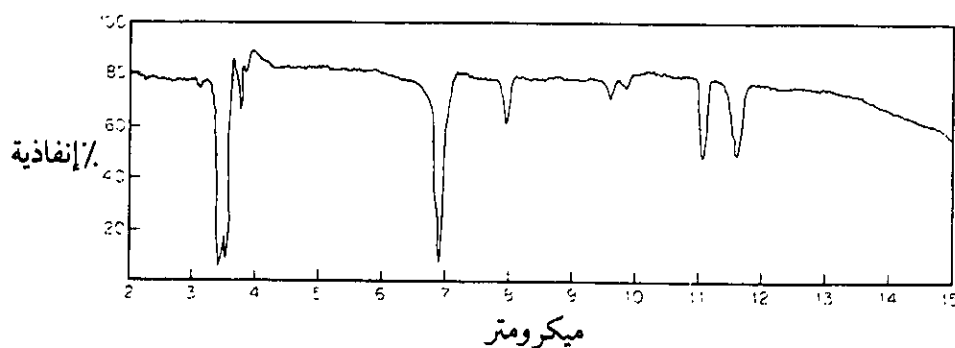
٢ - من البيانات المعطاه في الجدولين ١٨ - ١ و ١٨ - ٣ ، تنبأ بقيم كل من عظمى λ وعظمى ϵ (لكل من المركبات التالية :

- أ - هيكساتراين
ب - OCHCHCHO
ج - $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$
د - $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$
هـ - $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{H}$

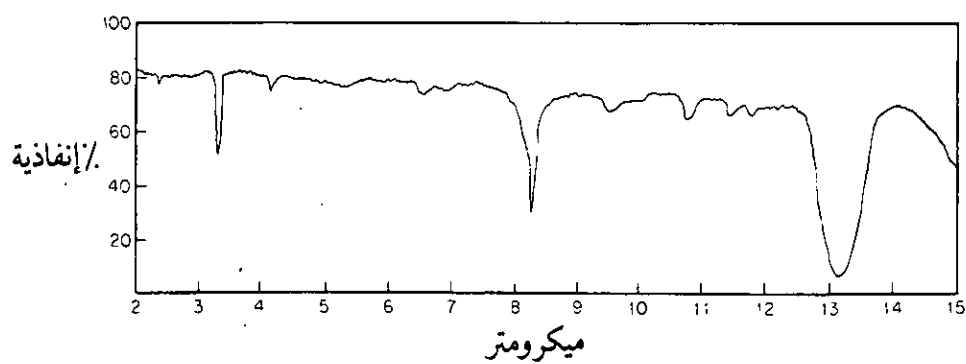
٣ - مركب صيغته الأولية C_8H_{16} ، 688°M . ما تركيب هذا المركب إذا كان طيفه هو المبين أدناه ؟



٤ - مركب وزنه الجزيئي ٨٤ر١٥ وصيغته الأولية CH_2 . ما تركيبه إذا كان طيفه هو المبين أدناه ؟



٥ - مركب وزنه الجزيئي ١١٩٫٣٩ ودرجة غليانه ٦١°م ، وطيفه مبين أدناه فما تركيبه ؟



الفصل التاسع عشر

التحليل الكمي بطرق الامتصاص الطيفية Quantitative Analysis in Absorption Spectroscopy

مقدمة Introduction

يتوافر كثير من المقالات العلمية التي تُعالج استخدام طرق الامتصاص الطيفية في التحليل الكمي ، ويمكن الحصول عليها من المراجع العلمية الأساسية . يمكن ذكر بعض النماذج لتطبيقات هذه الطرق فيما يلي : طرق تحليل الأدوية ، (drug assay) ، وتعيين نقاوة المركبات العضوية ، والتحليل الطبية (clinical analysis) ، وتحليل الفلزات النّزرة . وسيُبحث هذا الفصل الخطوات الضرورية للقياسات الكمية بواسطة طرق الامتصاص الطيفية ، وستُوضح هذه الخطوات بأمثلة متعددة .

وعند تقويم طرق القياس الطيفية الضوئية ، فمن الضروري البحث عن خصائص معينة . وتُوضح القائمة التالية التغيرات الأكثر أهمية ، والتي يجب أن تكون جزءاً من الطريقة ، أو أن تتضمنها مناقشة الطريقة :

- ١ - الامتصاصية الجزيئية (المولارية)
- ٢ - الاستقرار والحساسية بالنسبة للزمن ودرجة الحرارة .
- ٣ - تأثير قيمة pH .
- ٤ - أطيف الامتصاص للمتفاعلات والنواتج
- ٥ - طبيعة التفاعل ، وتضمن معرفة حساب الكميات للتفاعل ، وبعض التفصيلات العملية الأخرى .
- ٦ - رَسْم علاقة قانون بير بيانياً ، ومدى التركيز الذي تكون فيه هذه العلاقة خطيّة .
- ٧ - التداخلات وطرق التخلص منها .

وتجدر الإشارة إلى أن كثيراً من المركبات غير العضوية والعضوية البسيطة لا يمكن تعيينها بطرق الامتصاص ، وذلك بسبب صِغَر قِيَم امتصاصياتها الجزيئية وهكذا فإنه يمكن تحسين الحساسية ، وصحة القياس ، باستخدام واحد من الأساليب التقنية العملية التالية

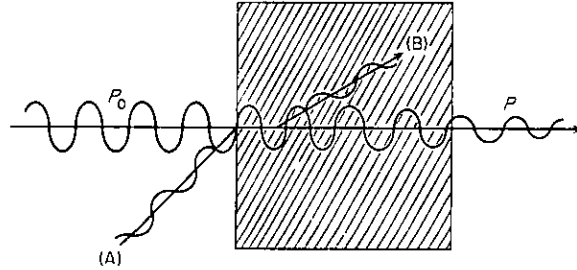
- ١ - طرق القياس اللونية الدقيقة (precision colorimetry) . ويتم في هذه الطرق تحويل الأجهزة المستخدمة ، مما يؤدي إلى اتساع كل من تدريجيّ الإمتصاص والنسبة المثوية للإنفاذية . وعند استخدام هذه الأجهزة على نحو لائق ، فإنها تساعد في تعيين المواد التي لها امتصاصيات جزيئية صغيرة .
- ٢ - تكوين المعقدات . ويتم في هذه الطرق تحويل الأيونات غير العضوية إلى معقدات . ونظراً للتَغْيَر الذي يَتِم في كل من التناسق Coordination ، وتكوّن الحلقة ring formation ، والتراكيب الفراغية spatial configuration ، فإن الامتصاص يزداد بكمية كبيرة بالإضافة إلى إزاحته إلى أطوال موجية أخرى (أنظر الفصلين ١٥ و ١٨) .

٣ - المعايرة الضوئية photometric titration . تعد هذه طريقة قياس حجمية عادية . والفرق الوحيد بينها وبين طرق القياس الحجمية ، يتمثل في استبدال العين بجهاز لقياس الامتصاص . وتمتاز هذه الطريقة بالسهولة وصحة القياس ، حيث يتم الكشف عن التغير في الامتصاص باستخدام جهاز لهذا الغرض . هذا ، ويمكن متابعة أي تفاعل يصاحبه تغير في الامتصاص بواسطة هذا الأسلوب التقني .

٤ - الكبت (quenching) ، ويعتمد أسلوب هذه الطريقة (من المحتمل أن تكون أقل الطرق الأربع استخداماً) على أساس أن المادة المحللة ستفاعل مع مادة أخرى تمتاز بقدرة عالية للامتصاص ، وأثناء التفاعل ، ينقص الامتصاص بدرجة كبيرة . وهكذا ، فيجب أن يجري قياسات . ففي الحالة الأولى ، يقاس امتصاص الكاشف المتفاعل ، وفي الحالة الثانية ، يُعَيَّن الامتصاص بعد إضافة العينة . وتُربط علاقة بين كل من الفرق بين قيمتي الامتصاص في الحالتين والتركيز . وتتطلب هذه الطريقة منحنى تعيير .

التحليل الكمي : المنطقة فوق البنفسجية - المرئية . Quantitative Analysis: Ultraviolet- Visible

إن الأساس الذي تعتمد عليه طرق القياس الطيفية الكمية ، هو التزام النظام الذي ستجرى عليه عملية القياس بقانون بير ، فعندما يصطدم الاشعاع بعينة موضوعة في خلية ، فإن كل كم (quantum) من الإشعاع يمكن أن يتأثر مثلما هو موضح في الشكل ١٩ - ١ . فإذا كانت قيم كل من الانعكاس ، والتبعثر ، والانكسار ، صغيرة جداً ، فإن تغير النسبة $\frac{P}{P_0}$ سيتبع قانون بير ، شريطة أن لا تبرز أي مشاكل كيميائية (انظر الفصل السابع عشر) . وهكذا فسيكون من الممكن ربط علاقة كمية بين الإنفاذية أو الامتصاص والتركيز . ومن ناحية أخرى ، فإذا كان عدد الإنعكاسات أو كمية الضوء المتبعثر كبيرة ، فإن هذه الخصائص ستؤدي إلى تقليص استخدام قانون بير . ومن حسن الحظ ، فإن الإنعكاس أو التبعثر ليس دائماً غير مرغوبين ، والحقيقة أن كلاً منهما يمكن أن يُستخدم في العلاقة الكمية .



الشكل ١٩ - ١ : الفعل المتبادل بين الاشعاع والمادة . عندما يمر الإشعاع خلال وسط فيمكن أن يُمتَص ، ويُعكَّس (A) ويتبعثر (B) وينفذ .

وهناك طرق عدة مفيدة لمعالجة بيانات الامتصاص التي يُحصَل عليها في عمليات التحليل فمع أن تدرج الامتصاص absorbance scale يُغَطِّي المدى من صفر حتى ما لا نهاية ، إلا أن أفضل صحة للقياس تكون في مدى الامتصاص بين ٠.١ إلى ٠.١٠ . وهكذا ، فيجب تهيئة الظروف العملية للتجربة ، بحيث تكون قيم الامتصاص دائماً ضمن المدى المذكور . فإذا كان امتصاص المحلول عالياً جداً ، فيجب تخفيف هذا المحلول ، وبالمقابل ، فإذا كان الامتصاص صغيراً جداً فيلزم زيادة تركيز المحلول . ومن المعتاد ، أن تُبنى القراءات ، في مثل هذه الحالات ، على

قياسات طيفية ضوئية أولية . ويمكن تَوَقُّع خطأ في التعينات الكمية مقداره ٢٪ أو أقل من هذا ، وذلك تحت ظروف عملية آلية مُفضَّلة .

وكما سيُوضَّح في الأمثلة التالية ، فإنه من الممكن تطبيق قانون بير على التعينات الكمية ، تحت مُتَغَيِّرات متعددة . وتعتمد جميع الحسابات في الأمثلة المبينة (ما عدا حالة واحدة) ، العلاقة الخطئية ، بين الامتصاص وتركيز الصنف الذي يمتص . وطريقة التعبير ، هي الطريقة الوحيدة التي يمكن أن تُستخدَم ، عندما يحدث انحراف عن قانون بير .

طريقة المقارنة بمادة قياسية Standard Comparison

يمكن التعبير عن امتصاص المادة المجهولة ، A_1 ، وامتصاص المادة القياسية ، A_2 ، بقانون بير على النحو التالي :

$$\epsilon_1 b_1 C_1 = A_1$$

$$\epsilon_2 b_2 C_2 = A_2$$

وهكذا فإن :

$$\frac{\epsilon_1 b_1 C_1}{\epsilon_2 b_2 C_2} = \frac{A_1}{A_2}$$

وحيث أن $\epsilon_2 = \epsilon_1$ (للمركب نفسه) وكذلك $b_2 = b_1$ (إذا استُخدِمت الخلية نفسها للقياس في الحالتين ؛ غالباً ما يكون طول المسار الضوئي للخلية ١ سم) ، وهكذا فيمكن القول أن :

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{A_1}{A_2}$$

المثال ١٩ - ١ أذيت عينة من الفولاذ وزنها ١.٠٠٠ جم في HNO_3 . وأُكْسِدَ Mn الموجود في العينة إلى KMnO_4 وذلك بواسطة KIO_3 ، ثم خُفِّفَ المحلول الناتج إلى ١٠٠ مل . وكانت قراءة الإمتصاص لهذا المحلول عند الطول الموجي الموصوف لهذه الحالة هي ٠.٧٠٠ وذلك باستخدام خلية طول مسارها الضوئي ١.٠٠ سم . فإذا قيس امتصاص محلول قياسي من KMnO_4 تركيزه 1.0×10^{-4} ص تحت الظروف نفسها وأُعْطِيَ امتصاصاً مقداره ٠.٣٥٠ ، فما النسبة المئوية للمنجيز Mn في الفولاذ .

$$\frac{C_1 (\text{مول/لتر})}{(1.0 \times 10^{-4} \text{ مول/لتر})} = \frac{0.700}{0.350}$$

$$[Mn] = [KMnO_4] = 1.0 \times 10^{-4} \times 3.04 = C_1$$

$$Mn\% = \frac{C_1 \times \text{وزن Mn الذري} \times \text{عامل التخفيف}}{\text{وزن العينة}} \times 100$$

$$\text{Mn\%} = \frac{3.0 \times 10^{-4} \text{ مول/لتر} \times 54.94 \text{ جم/مول} \times 100 \text{ لتر} \times (1000 \text{ مل/لتر}) \times 100}{1000 \text{ حجم}}$$

$$\text{Mn\%} = 17.0\%$$

طريقة إضافة المادة القياسية Standard Addition

يُحضّر في هذه الحالة محلّوّن : المحلول أ ، يحتوي على المادة المجهولة فقط ، والمحلول ب ، يحتوي على حجم معلوم من المحلول أ ، مضافاً إليه حجم معلوم من محلول قياسي للمادة المجهولة التركيز نفسها ، ثم يُقارَن المحلول أ مع المحلول ب ، وهكذا فيمكن التعبير عن امتصاص كل من المحلولين أ ، ب على النحو التالي :

$$\text{مجهول } A = \text{مجهول } bC$$

$$\frac{bC (\text{مجهول } V_1C + \text{قياسي } V_2C)}{V \text{ مجموع}} = A (\text{مجهول } + \text{قياسي})$$

حيث V_1 هي حجم المحلول المجهول أ ، V_2 هي حجم المحلول القياسي ، مجموع V هي الحجم الكلي في محلول ب أي $V_1 + V_2$ ، هذا شريطة أن لا يُخفّف المحلول الجديد مرة أخرى . وبأخذ النسب بين المعادلتين المذكورتين أعلاه ، يمكن الحصول على المعادلة النهائية التالية .

$$\frac{\text{مجهول } C \text{ مجموع } V}{(\text{مجهول } V_1C + \text{قياسي } V_2C)} = \frac{\text{مجهول } A}{A (\text{مجهول } + \text{قياسي})}$$

$$\text{مجهول } C = \frac{\text{قياسي } V_2C \text{ مجهول } A}{V_1 A \text{ مجهول } - V \text{ مجهول } A (\text{مجهول } + \text{قياسي})} \quad (19-1)$$

المثال ١٩ - ٢ : أُخذَ جزءان منفصلان من محلول العينة المحضّرة سابقاً في المثال ١٩ - ١ ، حجم كل منهما ٥٠٠ مل ، ثم أُضيف لأحدهما ٥٠٠ مل من محلول KMnO_4 القياسي (١٠٠ × ١٠^{-٤} ج) وكانت البيانات التي حُصلَ عليها على النحو التالي :

المحلول الأصلي	المحلول المجهول	المحلول المجهول + المحلول القياسي
٥٠٠ مل من العينة	٥٠٠ مل من العينة	٥٠٠ مل من العينة
لا شيء	لا شيء	٥٠٠ مل من المحلول القياسي الذي تركيزه ١٠٠ × ١٠ ^{-٤} ج
٥٠٠ مل	٥٠٠ مل	١٠٠٠ مل

فإذا كان امتصاص المحلول الأول ٧٠٠ ، وامتصاص المحلول الثاني ٤٥٦ ، فما تركيز المحلول المجهول ؟

$$\frac{\text{قياسي } V_2C \text{ مجهول } A}{V_1A \text{ مجهول } - \dot{V} \text{ مجموع } A \text{ (قياسي + مجهول)}} = C \text{ مجهول}$$

$$\frac{(20.700)(5 \text{ مل})(-10 \times 10^{-4} \text{ ح})}{(10 \text{ مل})(-0.465) - (0.700)(5 \text{ مل})} = C \text{ مجهول}$$

$$C \text{ مجهول} = 3.04 \times 10^{-4} \text{ ح}$$

قانون بير Beer's Law

يمكن حساب تركيز المحلول الذي يمتص الاشعاع بواسطة قانون بير ، شريطة معرفة امتصاصية الصنف الذي يمتص .

المثال ١٩ - ٣ : من البيانات المعطاة في المثال ١٩ - ١ ، احسب نسبة المنجنيز في عينة الفولاذ .

$$\epsilon = \frac{A}{bc} = \frac{0.350}{1.00 \text{ سم} \times 1.052 \times 10^{-4} \text{ ح}} = 2300 \text{ لتر/مول سم} .$$

وبعرفة هذا الثابت مع البيانات الأخرى للمحلول المجهول ، يمكن حساب تركيز المحلول المجهول وذلك على النحو التالي :

$$C = \frac{A}{\epsilon b} = \frac{0.700}{2300 \text{ لتر/مول سم} \times 1.00 \text{ سم}} = 3.04 \times 10^{-4} \text{ ح}$$

هذا ويمكن حساب وزن المنجنيز ونسبته المئوية في العينة بالطريقة نفسها كما في المثال ١٩ - ١ .

طريقة التعبير Calibration

إن المبدأ في هذه الطريقة هو أن يُحضّر سلسلة من المحاليل القياسية ، التي تحوي تراكيز معلومة من الصنف الذي يمتص . ثم يُقاس امتصاص كل من هذه المحاليل ، وترسم بياناً العلاقة بين قيم الامتصاص والتراكيز المناظرة لها . ثم تُعامل المادة المجهولة بالطريقة نفسها كالمحاليل القياسية ، ويُقاس امتصاص هذه المادة وتُستخدم قيمة الامتصاص هنا لقراءة التركيز مباشرة من منحني التعبير .

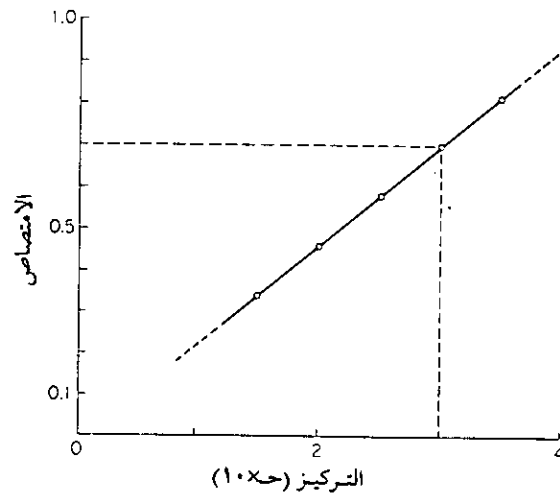
وتُستخدم طريقة التعبير أكثر من أي طريقة أخرى ، وذلك لأغراض التعيينات الكمية . وتمتاز هذه الطريقة على غيرها بأنها تُعدّل عدد من القيم للحصول على أفضل خط يتلاءم مع البيانات (أنظر الفصل الثالث) . وهكذا ، فإن التعيينات الكمية ستكون بهذه الطريقة أكثر صحة من تلك التي يحصل عليها باستخدام قيمة واحدة من البيانات المستخدمة هنا ، وذلك لحساب الامتصاصية الجزيئية .

والعينات التي يتم معالجتها بسهولة كما تبين في الأمثلة المذكورة أعلاه ليست كثيرة في التطبيقات العملية ، وذلك لأنه غالباً ما يتواجد في محلول العينة عناصر أخرى التي بدورها ستتدخل في عملية التحليل بطريقة من عدة طرق ، فمثلاً ، هناك أصناف في المحلول ربما تمتص على الطول الموجي نفسه . ومن نماذج المشاكل الأخرى التي تواجه عملية التحليل : ذائبية الكواشف المستخدمة ، ثبات اللون ، النقاوة ، توافر الكواشف ، متغيرات الجهاز .

المثال ١٩ - ٤ : من البيانات المعطاة في المثال ١٩ - ١ ، ومن منحنى التعبير المبين في الشكل ١٩ - ٢ ، لحسب النسبة المئوية للمنجنيز في العينة .

$$A_{\text{مجهول}} = 0.700$$

بالرجوع إلى منحنى التعبير ، نجد أن تركيز المحلول المجهول هو 300×10^{-4} ح ثم نحسب النسبة المئوية للمنجنيز بالطريقة نفسها المستخدمة في المثال ١٩ - ١ .



الشكل ١٩ - ٢ : رسم تعبير بياني لقانون بير في محلول بيرمنجنات البوتاسيوم

المثال ١٩ - ٥ : إن النهاية العظمى لامتصاص مادة الكيرونسيوم alcurnium (مادة مُهدئة للتوتر العضلي) تظهر عند طول موجي مقدارة ٢٩٢ نانومتر . حُضرت مجموعة محاليل قياسية من هذه المادة ثم قيس الامتصاص لكل منها وكانت النتائج على النحو التالي :

التركيز (ح)	الامتصاص
500×10^{-4}	0.22
100×10^{-4}	0.43
200×10^{-4}	0.85
المحلول المجهول	0.73

فاذا استُخدِمت الخلية نفسها (طول مسارها الضوئي ١٠٠ سم) لجميع العينات إ حسب تركيز المحلول المجهول .

الطريقة (١) :

$$\frac{A_{\text{قياسي}}}{C_{\text{مجهول}}} = \frac{A_{\text{مجهول}}}{C_{\text{قياسي}}}$$

$$\frac{0.85}{0.73} = \frac{0.85 \times 200 \times 10^{-10} \text{ ح}}{C_{\text{مجهول}}}$$

$$C_{\text{مجهول}} = 0.73 \times 200 \times 10^{-10} \text{ ح}$$

الطريقة (٢) :

$$E_{bc} = A$$

$$\frac{0.85}{(0.85 \times 200 \times 10^{-10} \text{ ح}) (0.73 \text{ سم})} = \frac{A}{E_{bc}} = \epsilon$$

$$\epsilon = 0.85 \times 200 \times 10^{-10} \text{ لتر مول}^{-1} \text{ سم}^{-1}$$

$$C = \frac{0.73}{0.85 \times 200 \times 10^{-10} \text{ لتر مول}^{-1} \text{ سم}^{-1}} = \frac{A}{E_b} = C$$

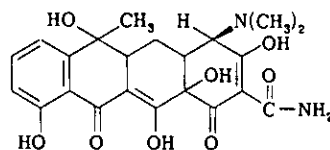
Analysis of Organic Compounds

تحليل المركبات العضوية

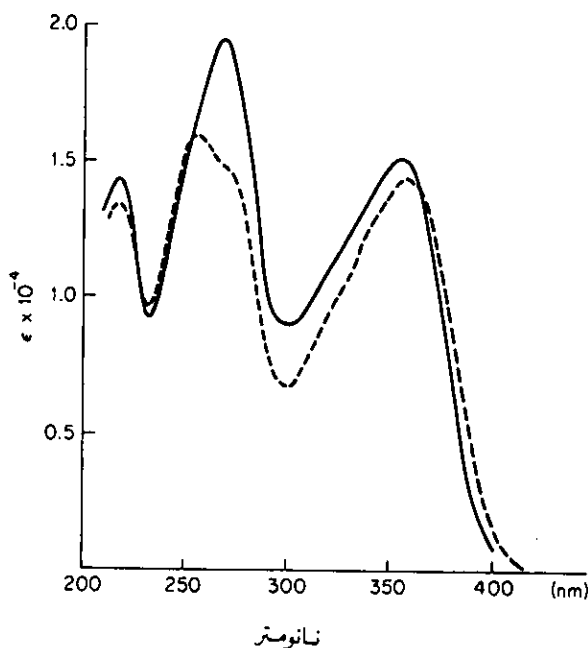
لقد تَبَيَّنَ في الفصل الثامن عشر أن هناك عدداً كبيراً من الجزيئات العضوية تمتص الاشعاع في المنطقتين فوق البنفسجية والمرئية . ويمكن تعيين تلك الجزيئات التي لها امتصاصيات جزيئية عالية بطريقة مباشرة ، أما تلك التي تكون امتصاصياتها قليلة ، فانها من الممكن أن تُحوَّل بطريقة كيميائية إلى مشتقات لها امتصاصيات جزيئية عالية .

ويمكن القول ، أن عملية تعيين مكوّن واحد يمتص الاشعاع تكون بشكل عام سهلة ، هذا ، على فرض أنه المكوّن الوحيد الذي يمتص في مخلوط العينة ، أو أنه المكوّن الذي يمتص على الطول الموجي المحدّد لعملية التحليل . ومن الناحية العملية فان الخطوة الأولى في التحليل تتم بَمَسْح طيف الامتصاص للعينة ، ثم يُختار الطول الموجي الذي سَيُستخدَم لعملية القياس (يستخدم عامة ، الطول الموجي المناظر للنهاية العظمى للامتصاص) .

فمثلاً ، يمكن تعيين هيدروكلوريد تتراسايكلين tetracycline hydrochloride الموضح تركيبه أدناه ، وذلك بطريقة



القياس الطيفية الضوئية . ويُستخدَم هذا العقار كدواء مضاد للجراثيم antimicrobial وكمضاد حيوي للحيوانات . ويظهر طيف امتصاص هذا المركب في الشكل ١٩ - ٣ ، وتُظهِر كذلك النهاية العظمى للامتصاص على طولين موجيين هما ٢٦٨ و ٣٥٥ نانومتر .



الشكل ١٩ - ٣ : طيف الامتصاص لكل من : تتراسايكلين (-) وإيتتراسايكلين (. . .) في ٠.١ ع . H₂SO₄

[مأخوذ من : A.P. Doerschuk, B.A. Butler, J.R.D. McCormick, JACS, 77, 4689 (1955). Copyright by the American chemical Society]

ويمكن اتباع الطريقة العملية التالية لتعيين النسبة المئوية لمركب تتراسايكلين في قرص من أقراص هذه المادة فتُحضَّر مجموعة من المحاليل القياسية (ما بين ١٠^{-٤} و ١٠^{-٥} حـ) وذلك في محلول ٠.١٠ ص HCl ثم تُعَيَّن قيمة إمتصاص كل من هذه المحاليل على طول موجي مقداره ٣٥٥ نانومتر .

ولتحضير عينة التتراسايكلين ، تُؤخذ عشرة أقراص ، تُسحق ، ثم تُخلط بشكل متجانس ، ويُوزن ، بالضغط ، مقدار من هذا المخلوط ، ويُقَفَّف بالمذيب إلى الحجم المطلوب ، ويقاس الامتصاص له ، ثم يُحَسَّب التركيز بالمقارنة مع المحاليل القياسية .

المثال ١٩ - ٦ : عولجت عشرة أقراص من هيدروكلوريد تتراسايكلين (الوزن الجزيئي ٤٨٠.٩) كما ذكر

سابقاً ، وأُخذَ جزء منها ووزن بالضبط ، وكان وزنه ٠٤٥٠٠ جم ، ثم أُذيب في ١٠٠ لتر من ٠.١٠ ص HCl . وأُخذَ بعد ذلك ١٠.٠ مل بالضبط من المحلول وخُفِّفَت إلى ١٠٠.٠ مل في دورق قياس حجمي . ووجدَ أن امتصاص هذا المحلول في خلية طول مسارها الضوئي ١٠.٠ سم هو ٠.٩٤٠ . احسب النسبة المئوية لهيدروكلوريد - تتراسايكلين في القرص الواحد .

رقم المحلول القياسي	التركيز (مول/لتر)	الامتصاص	b (سم)
١	$10^{-5} \times 250$	٠.٤٦	١٠.٠
٢	$10^{-5} \times 420$	٠.٧٦	١٠.٠
٣	$10^{-5} \times 500$	٠.٩٠	١٠.٠
٤	$10^{-5} \times 640$	١.١٥	١٠.٠

إذا كان الرسم البياني لقانون بير خطياً في المنطقة التي تمتص فيها العينة المجهولة ، فيمكن استخدام طريقة المقارنة بمادة قياسية . وعليه فإن ،

$$C_{\text{عينة}} = C_{\text{قياسي}} \left(\frac{A_{\text{عينة}}}{A_{\text{قياسي}}} \right) = \frac{(10^{-5} \times 250) (0.940)}{0.46}$$

$$C_{\text{عينة}} = 10^{-5} \times 511 \text{ ح}$$

وللتأكد بأن الحسابات صحيحة ، يمكن مقارنة العينة بالمحاليل القياسية الأخرى ، ثم يُؤخذَ معدل القيم المحسوبة في جميع الحالات ، وذلك كما يلي :

المحلول القياسي	تركيز العينة المجهولة (ح)
١	$10^{-5} \times 511$
٢	$10^{-5} \times 519$
٣	$10^{-5} \times 522$
٤	$10^{-5} \times 523$

إذن ، $C_{\text{عينة}} = 10^{-5} \times 518 \pm 0.4 \times 10^{-5}$ (معدل الانحراف) ثم تحسب النسبة المئوية لهيدروكلوريد تتراسايكلين على النحو التالي :

$$\% \text{ هيدروكلوريد تتراسايكلين} = \frac{\text{حجم هيدروكلوريد تتراسايكلين}}{\text{حجم عينة}} \times 100$$

$$\% \text{ هيدروكلوريد تتراسايكلين} = \frac{1000 \text{ لتر} (0.100 \text{ لتر} / 0.10 \text{ لتر}) \times 5.19 \times 10^{-3} \times 480.9 \text{ (حجم / مول)} \times 100}{0.450 \text{ جم}} = 6.55\%$$

تحليل المركبات غير العضوية Inorganic Analysis

تتم الطريقة الشائعة لتحويل الاصناف التي تمتص الإشعاعات إلى أصناف تمتص ، بواسطة تفاعل تعقد ، فإذا اختر عامل كلابة ، chelating agent ملائم ، فإن ذلك يؤدي إلى امتصاصيات جزيئية عالية . وبالتالي فإن طرق القياس الطيفية الضوئية التي تُستخدَم فيها المتصللات غالباً ما تنطبق لتعيين الأيونات الفلزية النزرة .

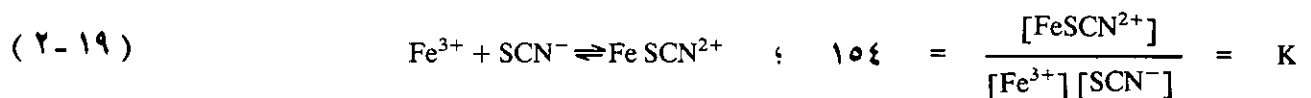
ولقد أُدرِجَ في الجدول ١٩ - ١ عوامل تعقد عدة تُستعمل في طرق التحليل الطيفية الضوئية ، الخاصة بتحليل الايونات الفلزية ، وعموماً ، فإن المتطلبات الأساسية لنجاح عملية التحليل الكمي ، بواسطة طرق القياس الطيفية الضوئية ، من خلال استخدام عوامل تعقد ، ستحدد بما يلي :

- ١ - يجب أن يكون تفاعل التعقد مكتملاً ، ويتفق مع حسابات كمياته
- ٢ - يجب أن يكون المعقد مستقراً .
- ٣ - يجب أن لا يتداخل طيف امتصاص المعقد مع طيفي امتصاص المتصلة أو الأيون الفلزي .

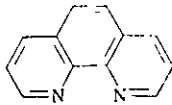
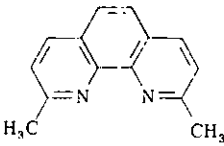
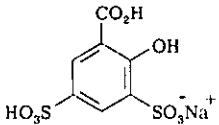
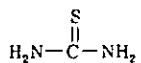
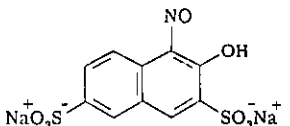
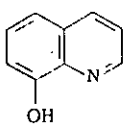
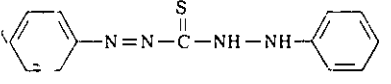
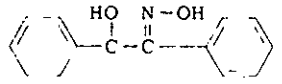
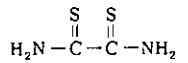
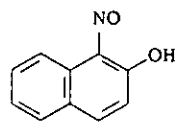
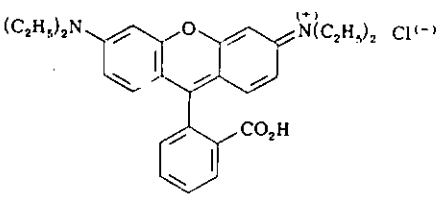
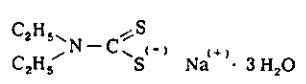
وعلاوة على ما ذُكر أعلاه ، فيمكن إحراز ميزتين أُخرَيَيْن عند تحويل الأيون الفلزي إلى معقد . فمثلاً سيتفاعل عامل الكلابة في الغالب فقط مع أعداد قليلة جداً من الأيونات الفلزية ، وهذا ما يُوفّر شيئاً من الانتقائية عند تكوين المعقد . ثانياً ، حتى وإن كَوُنَت أيونات فلزية متعددة معقدات مع الكاشف نفسه ، فإن خصائص الامتصاص لكل منها ، ربما تختلف عن الآخر ، لدرجة تسمح بتعيين أيون فلزي مُعَيَّن ، بوجود الأيونات الأخرى .

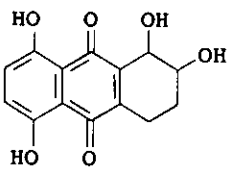
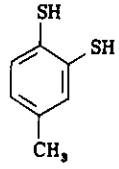
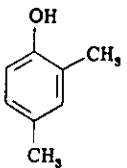
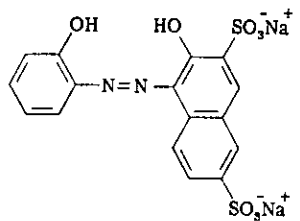
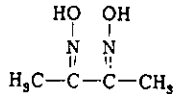
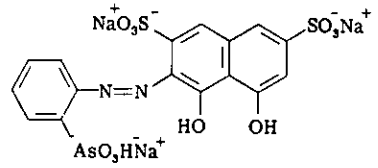
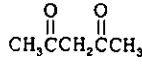
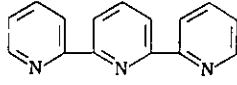
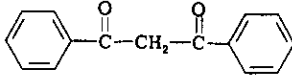
هذا وتتاثر قيمة امتصاص محاليل المعقدات ، بمتغيرات متعددة ، ومن المحتمل أن يكون أهم هذه المتغيرات ، هو تأثير الاتزان . ويوضّح ذلك بالمثال التالي .

يُكوّن الحديد (III) مع الثيوسيانات معقداً أحمر ذائب وفقاً للتفاعل التالي :



الجدول ١٩ - ١ : نماذج لبعض الكواشف المستخدمة في التحاليل الطيفية الضوئية^(١)

الكاشف	التركيب	الأيون المُحلَّل (ب)
١٠ ، ١ فينانترولين	1,10-Phenanthroline 	Fe(II)
٩ ، ٢ - ثنائي ميثيل - ١٠ ، ١ فينانترولين	2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline 	Cu(I)
حامض سلفوساليسيليك	Sulfosalicylic acid 	Al(III), Ti(IV)
ثيوبوريا	Thiourea 	Bi(III), Os
ملح نيتروزو R	Nitroso R-salt 	Co(II)
٨ - هيدروكسي كينولين	8-Hydroxyquinoline 	Zn(II), Al(III), Ce(III), Ga(III), In(III), Mg(II), Sc(III), others
ثنائي ثيزون	Dithizone 	Pb(II), Hg(II), Zn(II), Bi(III)
أوكسيم α - بنزوين	Benzoin α -oxime 	Cu(II), Mo(V)
ثنائي ثيو أوكساميد	Dithiooxamide 	Ni(II), Co(II), Cu(II), Bi(III)
١ - نيتروزو - ٢ - نافثول	1-Nitroso-2-naphthol 	Co(II)
رودامين B	Rhodamine B 	Sb(V)
ثنائي إيثيل ثنائي ثيوكاربامات الصوديوم	Sodium diethyldithiocarbamate 	Cu(II)

الكاشف	التركيب	الايون المحلل (ب)
كونيا ليزارين	Quinalizarin 	B
٣ ، ٤ - ثنائي ثيول تولوين	Toluene-3,4-dithiol 	Sn(IV), Mo(V), W(VI)
٢ ، ٤ - زيلينول	2,4-Xylenol 	NO ₃ ⁻
ثورون	Thoron 	Th(IV), Zr(IV)
ثنائي ميثيل جلايوكسيم	Dimethylglyoxime 	Ni(II)
ارسينازو	Arsenazo 	Hf(IV), Zr(IV)
اسيتيل اسيتون	Acetylacetone 	Be(III)
٢ ، ٢' ، ٢'' - ثلاثي بيريدين	2,2',2''-Terpyridine 	Co(II)
ثنائي بنزويل ميثان	Dibenzoylmethane 	UO ₂ (II)

(أ) يتكون راسب في بعض الحالات فيذاب في مذيب عضوي .

(ب) إن الأيونات المدرجة هي تلك التي تُحلل في أغلب الحالات بالكشف المقابل . وعند إدراج أيون واحد فهذا لا يعني أن الكاشف متخصص لهذا الأيون فقط .

والسؤال الذي يطرح نفسه هنا هو : ما كمية الثيوسيانات التي يجب إضافتها إلى الحديد لتؤكد أن ١٠٠٪ من الحديد قد استهلك تماماً لتكوين المعقد ؟ فحيث أن ثابت الاتزان صغير ، يجب أن تكون كمية الثيوسيانات المضافة فائضة بكمية كبيرة عن حاجة التفاعل ، وهكذا فإن الامتصاص يعتمد على تركيز الثيوسيانات . وفي نظام كهذا فإن قانون بير يربط الامتصاص مع تركيز المعقد ، وذلك لأن الصنف الوحيد في المحلول الذي يمتص الإشعاع ، ويُعبّر عن هذه العلاقة بالمعادلة التالية :

$$\epsilon b [\text{FeSCN}^{2+}] = A$$

افترض أن تركيز الحديد (III) بقي ثابتاً . وحيث أن كلاً من الامتصاصية الجزيئية للأيون FeSCN^{2+} ، وطول المسار الضوئي ثابتين ، فإنه كلما إزداد تركيز الثيوسيانات يميل الاتزان في المعادلة ١٩ - ٢ إلى اليمين ، مكوناً كمية أكبر من المعقد . وهكذا ، فإنه من الضروري إضافة فائض من الثيوسيانات ، وذلك لغرض تعيين تركيز الحديد (III) بقياسات صحيحة .

فإذا لزم ٩٩٩٩٩ مول٪ من الحديد (III) في عملية تكوّن المعقد ، فإن نسبة تركيز Fe(SCN)^{2+} إلى تركيز Fe^{3+} ستكون ٩٩٩٩٩/٠٠١ ، وبتعويض هذه القيمة ، في تعبير ثابت الاتزان الخاص بهذا التفاعل (المعادلة ١٩ - ٢) ، فإن تركيز الثيوسيانات المحسوب عندئذٍ سيعادل ٦٤٩٠ مرة قدر تركيز الحديد .

المثال ١٩ - ٧ : من البيانات المذكورة أدناه ، احسب تركيز الحديد في المحلول ، بافتراض أن الثيوسيانات موجودة بكمية فائضة كثيراً .

رقم المحلول القياسي	b (سم)	A عند ٤٦٥ نانومتر	تركيز المعقد (حـ)	ϵ
١	١.٠٠	٢.٠٠	$10^{-4} \times 5.00$	4.00×10^3
٢	١.٠٠	١.٢٠	$10^{-4} \times 1.00$	1.20×10^4
٣	١.٠٠	٠.٦٠	$10^{-5} \times 5.00$	1.20×10^4
٤	١.٠٠	٠.١٣	$10^{-5} \times 1.00$	1.30×10^4
المحلول المجهول	١.٠٠	٠.٥٤		

وبمجرد النظرة الأولى ، يظهر بوضوح أن علاقة قانون بير البيانية ليست خطية في مدى التركيز المستخدم . فالمحلول القياسي الأول مُركّز جداً ، أما المحلول القياسي الرابع فهو مخفف جداً ، وذلك لأن قيمة امتصاص هذا المحلول تقترب من الصفر ، ولذا ، فإن خطأ كبيراً يمكن توقعه ، ولذلك فيمكن تحضير محلول قياسي آخر ، تركيزه يقع في المدى بين $10^{-4} \times 1.00$ و $10^{-5} \times 5.00$ حـ ، وذلك للتأكد من قيم الامتصاصية الجزيئية لهذين التركيزين . افترض أن التركيز الثالث (الجديد) يعطي الامتصاصية الجزيئية نفسها (1.20×10^4) .

وعليه ، فيمكن الآن حساب تركيز المحلول المجهول مباشرة ، باستخدام قانون بير ، وذلك على النحو التالي :

$$\epsilon bc = A$$

$$0.54 = (\text{معقد } C) (1.00 \text{ سم}) (1.2 \times 10^4 \text{ لتر/مول سم})$$

$$C \text{ معقد} = 4.50 \times 10^{-5} \text{ مول/لتر}$$

ومع أن الثيوسيانات استُخدِمت كعامل تعقّد لتعيين تركيز الحديد (III) ، إلا أن هذا النظام لا يلتزم تماماً بجميع المتطلبات المذكورة سابقاً وذلك للحصول على عملية قياس ناجحة . فالمعقد غير مستقر على مدى فترة طويلة من الزمن ، الأمر الذي يؤدي إلى نقص قيمة الامتصاص . وتُلاقي طريقة تكوين معقد الحديد مع ١ ، ١٠ - فينانثرولين أكثر قبولاً لتعيين الحديد بطريقة القياس الطيفية الضوئية . ويمتاز هذا المعقد باستقراره على مدى فترة طويلة ، وبامتصاصية جزيئية عالية . إلا أن المأخذ على هذه الطريقة ، هو ضرورة اختزال الحديد (III) كميّاً إلى الحديد (II) وذلك بعد إذابة العينة .

المثال ١٩ - ٨ : نُقِلَتْ ١٠.٠٠ مل من عينة ماء تحوي كمية نزرّة من الحديد إلى قمع فصل separatory funnel . وفي الوقت نفسه حُضِرَت مجموعة من محاليل الحديد القياسية . أُضيف هيدروكلوريد هيدروكسيل أمين إلى كل من عينة الماء والمحاليل القياسية وذلك لاختزال أيونات الحديد إلى الحديدوز ، ثم أُضيف محلول منظّم ، وتبع ذلك إضافة باثوفينانثرولين bathophenanthroline إلى كل من المحاليل المذكورة . فاذا أُضيفت أيضاً ٦.٠٠ مل من كحول الاميل (لا يمتزج مع الماء) إلى كل من المحاليل وذلك لاستخلاص معقد الحديد المتكون ($\text{Fe}[\text{bathophen}]_3^{2+}$) ثم قيس إمتصاص كل من المستخلصات عند طول موجي مقداره ٥٣٣ نانومتر باستخدام خلية طول مسارها الضوئي ١.٠ سم ، استُخدِمَت البيانات المبيّنة أدناه لحساب تركيز الحديد في العينة الأصلية معبراً عنه بالجزء في المليون .

تركيز الحديد في الماء	حجم المحلول القياسي المأخوذ	تركيز الحديد في كحول الاميل	الامتصاص
(ميكروجم/مل)	(مل)	(ميكروجم/مل)	
٠.١٠٠	١٠.٠٠	٠.١٦٧	٠.٠٨
٠.١٠٠	٢.٠٠	٠.٣٣٣	٠.١٦
١.٠٠٠	٥.٠٠	٠.٨٣٣	٠.٤١
١.٠٠٠	١٠.٠٠	١.٦٦٧	٠.٨٣
١.٠٠٠	٢.٠٠	٣.٣٣٣	١.٦١
المحلول المجهول	١٠.٠٠		٠.٥٤

من البيانات المبينة أعلاه ، يظهر أن علاقة قانون بير خَطِيئة في المدى الذي يمتص فيه المحلول مجهول التركيز ، وهكذا ، فإن العلاقة التالية :

$$\frac{\text{عينة C}}{\text{قياسي C}} = \frac{\text{عينة A}}{\text{قياسي A}}$$

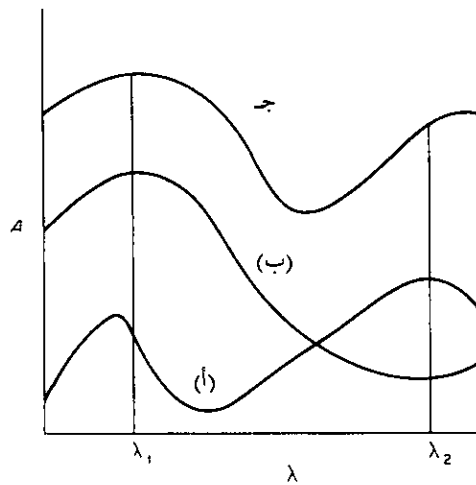
يمكن أن تُطبّق ، إذا استُخدِمَ في عملية المقارنة ، محلول قياسي له قيمة امتصاص مساوية تقريباً لامتناس العينة . وهكذا ، فإن ،

$$\text{عينة C} = \left(\frac{0.54}{0.41} \right) \times 0.833 \text{ ميكروجم/مل} = 1.10 \text{ ميكروجم/مل}$$

وهكذا ، فإن الوزن الكلي للحديد في المحلول المجهول يكون ١١٠ ميكروجم ، أي أن تركيز الحديد فيه يساوي ١١٠ ميكروجم/ ١٠.٠٠ مل أو ١١٠ جزء في المليون .

تحليل مزيج متعدد المكونات Multicomponent Analysis

إنه من الممكن ، أن تُعَيَّن كمية كل من مكُونات مخلوط بطرق القياس الطيفية الضوئية ، مع أن أطياف امتصاص هذه المكُونات تُكوِّن متداخلة بعضها مع بعض . وسبب ذلك ، أن مقادير الامتصاص هي مقادير جَمْعِيَّة (additive) . ويَظْهَر في الشكل ١٩ - ٤ طيفا المكُونَيْن أ ، ب ، فإذا مُزِجَا معاً ، فإنه من الممكن أن يُحَصَّل على طيف المزيج حـ . وبفحص الاطياف الناتجة بعناية ، يمكن التوصل إلى أن الطيف المَبِين في حـ ، هو حاصل إضافة الطيفين أ ، ب بعضهما إلى بعض .



الشكل ١٩ - ٤ : منحنيات الامتصاص : (أ) طيف المكُون I ؛ (ب) طيف المكُون II ؛ (حـ) مجموع طيفي المكُونَيْن I و II .

ولمعالجة هذه المسألة رياضياً ، يمكن اختيار طولين موجيين λ_1 و λ_2 وحيث أن مجموع الامتصاص عند كل من λ_1 و λ_2 ، هو ناتج عن جمع المكُونَيْن I و II عند كل من هذين الطولين الموجيين ، فيمكن كتابة المعادلة التالية بتطبيق قانون بير :

$$\epsilon_{\lambda_1}^{II} b c_{\lambda_1}^{II} + \epsilon_{\lambda_1}^I b c_{\lambda_1}^I = A_{\lambda_1} \quad (١٩ - ٣)$$

$$\epsilon_{\lambda_2}^{II} b c_{\lambda_2}^{II} + \epsilon_{\lambda_2}^I b c_{\lambda_2}^I = A_{\lambda_2} \quad (١٩ - ٤)$$

وتُشيرُ الرموز العلوية superscripts ، والرموز السفلية subscripts ، إلى كل من المكُونات والطول الموجي على التوالي .

هذا ويمكن تعديل عدد من الظروف ، لتبسيط المسألة رياضياً ، فمثلاً ، يمكن استخدام الخلية نفسها لجميع

القياسات ، وإذا كان طول المسار الضوئي لهذه الخلية ١٠٠ سم ، فإن قيمة المقدار b ، ستُحذف من المعادلتين ، وفي أي من الحالتين ، يجب أن يكون من الممكن تعيين b بسهولة ، ومن ناحية أخرى ، فحيث أن الامتصاصيات الجزيئية تعتمد على الطول الموجي ، فإن :

$$\epsilon_{\lambda_2}^{II} \neq \epsilon_{\lambda_1}^{II} \text{ و } \epsilon_{\lambda_2}^I \neq \epsilon_{\lambda_1}^I$$

كذلك ،

$$c^{II} = c_{\lambda_2}^{II} = c_{\lambda_1}^{II} \text{ و } c^I = c_{\lambda_2}^I = c_{\lambda_1}^I$$

وعليه ، فإنه يمكن تبسيط المعادلتين (١٩ - ٣) و (١٩ - ٤) على الصورتين التاليتين :

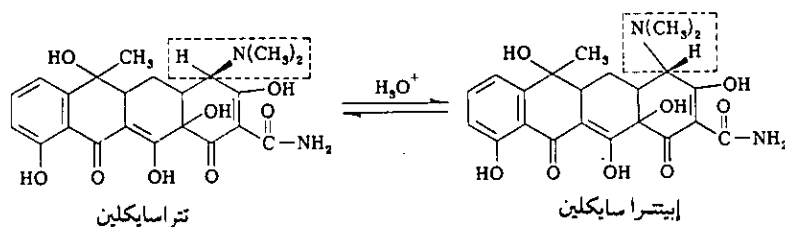
$$\epsilon_{\lambda_1}^{II} c^{II} + \epsilon_{\lambda_1}^I c^I = A_{\lambda_1}$$

$$\epsilon_{\lambda_2}^{II} c^{II} + \epsilon_{\lambda_2}^I c^I = A_{\lambda_2}$$

وهكذا ، فإنه سينتج أخيراً معادلتان بستة مجاهيل ، أربعة منها يمكن أن تُعَيَّن عملياً . فمثلاً ، تُقاس مجموع مقادير الامتصاص عند كل من λ_1 و λ_2 ، وتُحسب الامتصاصيات الجزيئية عند كل طول موجي وذلك من أطيف المركبات وهي في الحالة النقية (الشكل ١٩ - ٤ أ و ب) . وتبعاً لذلك ، فسيتمهي المطاف بمعادلتين تحويان مجهولين هما c^{II} و c^I ، وتحل هاتان المعادلتان آنياً .

وفي حالة الأنظمة الأكثر تعقيداً ، يجب كتابة العدد المناسب من المعادلات ثم تعيين الامتصاصيات الجزيئية عند الاطوال الموجية المناسبة . وتجدر الإشارة إلى أن عملية كتابة عدد (N) من المعادلات (حيث تشير N إلى عدد المكونات والاطوال الموجية المختارة لإجراء القياسات عندها) ووجوب حلها آنياً ، ليست صعبة كما تبدو لأول وهلة . فيمكن تذليل هذه الصعوبات نسبياً وحلها بسهولة بإجراء الحسابات بواسطة الحاسب الالكتروني . وبما يزيد من أهمية هذه الطريقة هو إمكانية تطبيقها على المناطق فوق البنفسجية والمرئية وتحت الحمراء بالسهولة نفسها .

فاذا تركّ تتراسايكلين مثلاً في محلول حامضي ، فإن تفاعلاً قابلاً للانعكاس يسمى الأئمة epimerization سيحدث على النحو التالي :



ومع أنه يظهر أن هذا التغير في التركيب ليس ذو قيمة ، إلا أن العقار لا يكون نشطاً في الصورة الإيميرية وهكذا فمن الضروري أن تُعَيَّن نسبة الصورة تتراسايكلين إلى الصورة إبيتتراسايكلين . هذا ويمكن استخدام طرق القياس

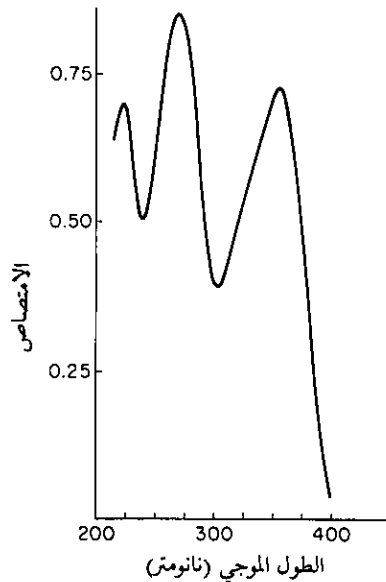
الطيفية الضوئية بشكل فعال ، لتعيين هذه النسبة ، ويوضح الشكل ١٩ - ٣ طيفي كل من تتراسايكلين وإيبتتراسايكلين . ومع أن الجزئيات متشابهة ، إلا أن هناك فرقاً ملحوظاً بين الطيفين ، ومَرَدُّ ذلك هو الاختلاف في التركيب البنائي لكل منهما .

ولقد بُنيَ الأساس في تعيين هذين المكوّنين على الفرق في الامتصاصية الجزيئية لكل من تتراسايكلين وإيبتتراسايكلين ، عند الطولين الموجيين ٢٦٧ و ٢٥٤ نانومتر .

هذا ، ويمكن حساب تركيز كل من المكوّنين من قيم الامتصاص المقاسة ، عند الطولين الموجيين المذكورين ، ففي البداية ، يجب تعيين الإمتصاصية الجزيئية لكل مكوّن عند كل من الطولين الموجيين ، وقد وُجِدَ أنها ١٦٠٠٠ و ١٩٠٠٠ للمكوّن تتراسايكلين عند ٢٥٤ و ٢٦٧ نانومتر على التوالي . كذلك فهما ١٦٠٠٠ و ١٥٠٠٠ للمكوّن إيبتتراسايكلين عند ٢٥٤ و ٢٦٧ نانومتر على التوالي . وإذا تمت القياسات عند الطولين الموجيين المذكورين ، فيمكن كتابة المعادلات التالية ، باستخدام الامتصاصيات الجزيئية لكل حالة ، وبافتراض أن طول المسار الضوئي ١ر٠٠ سم :

$$\begin{aligned} \text{عند الطول الموجي ٢٥٤ نانومتر :} \\ (٧ - ١٩) \quad A_{٢٥٤} &= \text{ترا}bc \text{ترا} \epsilon + \text{إي}bc \text{إي} \epsilon \\ (٨ - ١٩) \quad A_{٢٥٤} &= \text{ترا} \times ١٦٠٠٠ + C \text{إي} \times ١٦٠٠٠ \\ (٩ - ١٩) \quad A_{٢٦٧} &= \text{ترا}bc \text{ترا} \epsilon + \text{إي}bc \text{إي} \epsilon \\ (١٠ - ١٩) \quad A_{٢٦٧} &= \text{ترا} \times ١٩٠٠٠ + C \text{إي} \times ١٥٠٠٠ \end{aligned}$$

المثال ١٩ - ٩ : اعتبر مجموعة من البيانات التحليلية النموذجية لحالة تتراسايكلين . فإذا أُعْطِيَ طيف محلول من مخلوط تتراسايكلين وإيبتتراسايكلين في الشكل ١٩ - ٥ ، فما تركيز كل منهما في المخلوط ، علماً بأن قيم الامتصاص التي تناظر الطولين الموجيين الموصوفين سابقاً هما ٠ر٧٥٠ و ٠ر٧٩٠ على التوالي .



الشكل ١٩ - ٥ : طيف الامتصاص لمخلوط تتراسايكلين وإيبتتراسايكلين .

بالتعويض في المعادلتين (١٩ - ٨) و (١٩ - ١٠) ينتج ما يلي :

$$٠.٧٥٠ = ١٦٠٠٠ \times \text{ترا} + ١٦٠٠٠ \times \text{إي} \times C$$

$$٠.٧٩٠ = ١٩٠٠٠ \times \text{ترا} + ١٥٠٠٠ \times \text{إي} \times C$$

وبحل المعادلتين آنياً يمكن الحصول على التراكيز التالية

$$\text{ترا} = ٢١٧ \times ١٠^{-٥} \text{ مول/لتر}$$

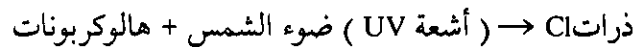
$$\text{إي} = ٢٣٧ \times ١٠^{-٦} \text{ مول/لتر}$$

الأوتوماتية في التحليل بطرق القياس الطيفية الضوئية Automation in Spectrophotometric Analysis

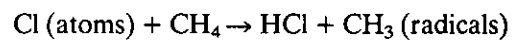
هناك سببان رئيسيان ساهما في تطوير الأجهزة المستخدمة لتمام عمليات قياس الامتصاص بطريقة أوتوماتية ، أولاً ، توافر طرق امتصاص عديدة ، لتعين العينات العضوية وغير العضوية ، ثانياً ، كثير من طرق التحليل الروتينية التي يجب أن تُكرَّر بانتظام تُنفَّذ بطرق الامتصاص . فهناك الآن الكثير من عمليات التحليل التي تُنفَّذ بشكل روتيني ، بواسطة أجهزة القياس الطيفية الضوئية الأوتوماتية (automated spectrophotometric instruments) ، ومن عمليات التحليل هذه : العديد من التحاليل الطبية ، والبيئية ، والصناعية ، وتحاليل ضبط الجودة في الصناعات الصيدلانية .

وعند تطوير جهاز قياس الامتصاص ليعمل بشكل أوتوماتي يجب التغلُّب على عدد من المشاكل الرئيسية . وحيث أن تركيب الجهاز يتطلب دخول العينة له بطريقة أوتوماتية مثلاً ، فمن الضروري أن يتم التمييز بين كل عينة والتي تليها عند دخولها في الجهاز ، ويجب أن تدخل محاليل الكواشف إلى الجهاز بكميات مناسبة ، كذلك يجب تزويد الجهاز بحجيرات (Chambers) لتسمح بحدوث التفاعلات التي تولد اللون ، وأخيراً يجب أن تتوفر خلية امتصاص معدة للجريان المستمر خلالها (flow-through) ويوضح المثال التالي ، نموذجاً لجهاز يعمل بشكل أوتوماتي .

هناك اهتمام مستمر بتعيين أيون الكلوريد (على شكل HCl) في طبقات الجو العلوي وفي هذه المنطقة ، تنشأ عدة تفاعلات نتيجة إنتشار الهالوكربونات إلى طبقة الأوزون وفي النهاية ، تتحلل الهالوكربونات بفعل التفاعلات الكيميائية الضوئية حسب المعادلة التالية :



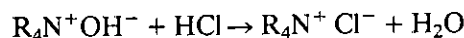
ومن ثم ، فإن ذرات Cl تتفاعل مع الهيدروكربونات ، منتجة HCl ، بتركيز يقترب من أجزاء في البليون . ويتم التفاعل على النحو التالي :



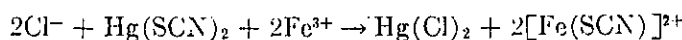
(جذور)

وحيث أنه يلزم اختبار منطقة واسعة من الجو العلوي بشكل مستمر ، فيجب جمع العديد من عينات Cl ، ونظراً لهذا العدد الكبير من العينات فالمطلوب هو استخدام طريقة تحليل أوتوماتية .

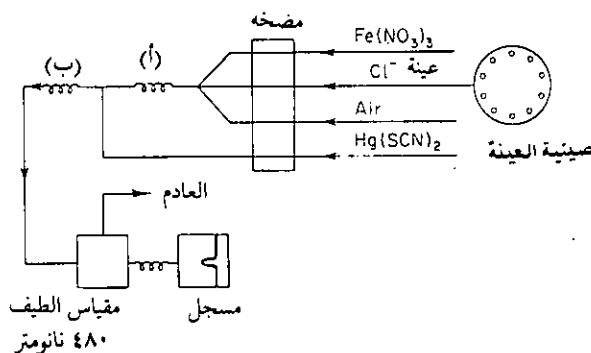
وتتم عملية الحصول على العينة بأن تُدَلَّى ورقة مُشبعة بهيدروكسيد أمونيوم رباعي ($R_4N^+ OH^-$) quaternary ammonium hydroxide ، من طائرة تطير على ارتفاعات شاهقة . وتُجَمَّع العينة بِضَخِّ الهواء باتجاه الورقة خلال فترة زمنية ومعدل سرعة جريان مُحدَّدَيْن . ويتم في هذه الفترة جمع الكلوريد على الورقة ، من خلال تفاعل الحامض - القاعدة التالي :



ومن الممكن جمع ما يُقَرَّب من حوالي ٢٥٠ عينة في رحلة الطيران الواحدة . وفي المختبر ، تُذَاب المادة $R_4N^+ Cl^-$ في حجم معلوم من الماء ، وتُدخَل إلى جهاز مُزوَّد بأدوات النظام الأوتوماتي كالمبين في الشكل ١٩ - ٦ ، وتُدار الصينية tray التي تحمل العديد من العينات والمحاليل القياسية وذلك بسرعة دوران ثابتة ، وهكذا فإن كل عينة تدخل إلى الجهاز بطريقة أوتوماتية . ويتم خلط كل من محلول $Fe(NO_3)_3$ والعينة والهواء عند النقطة أ ، ويكون دَوْرُ الهواء هنا لا يُسَهِّل عملية الخلط فحسب ، بل والأهم فانه يُزوَّد الجهاز بفقاعة bubble تفصل بين العينات المتتالية ، ويدخل محلول $Hg(SCN)_2$ عند النقطة ب ، ويحدث التفاعل التالي :



ويتم التَحَكُّم بمعدل سرعات جريان السوائل عن طريق اختيار قُطر مناسب للأنابيب المُستخدَمة في مضخة الجهاز . وأخيراً فإن اللون الأحمر لمعقد $Fe(SCN)^{2+}$ يُعَيَّن بواسطة مقياس الطيف ، وهذا ويمكن باستخدام الجهاز المبين في الشكل ١٩ - ٦ تحليل أربعين عينة في الساعة ، وبوجود كمية نُزرة من الكلور يصل تركيزها إلى حوالي ٠.٣ جزء في البليون في العينة الأصلية .



الشكل ١٩ - ٦ : النظام الأوتوماتي لتعيين الكلوريد .

هذا وفي الطرق الأوتوماتية المذكورة ، يجب أن يكون بالامكان التَحَكُّم بعدة مُتَغَيِّرات ، وإمكان استعادتها ، ومن هذه المتغيرات : معدل سرعة جريان السوائل ، وتراكيز المحاليل ، ودرجة الحرارة ، وزمن الخلط ، وأطوال واقطار الأنابيب ، وكمية العينة . وحال إنجاز التَحَكُّم بجميع هذه المتغيرات ، تكون المهمة الرئيسية للعامل على الجهاز ، هو المحافظة على تزويد الكواشف إلى الجهاز بشكل مستمر ، وكذلك ملاحظة تقديم العينات إلى الجهاز ، وتزويد القرص الدوار بهذه العينات ، ومن الميزات الهامة للأجهزة التي تعمل بشكل أوتوماتي ، سهولة ربطها مع حاسب الكتروني .

التحليل الكمي بالأشعة تحت الحمراء Quantitative Infrared

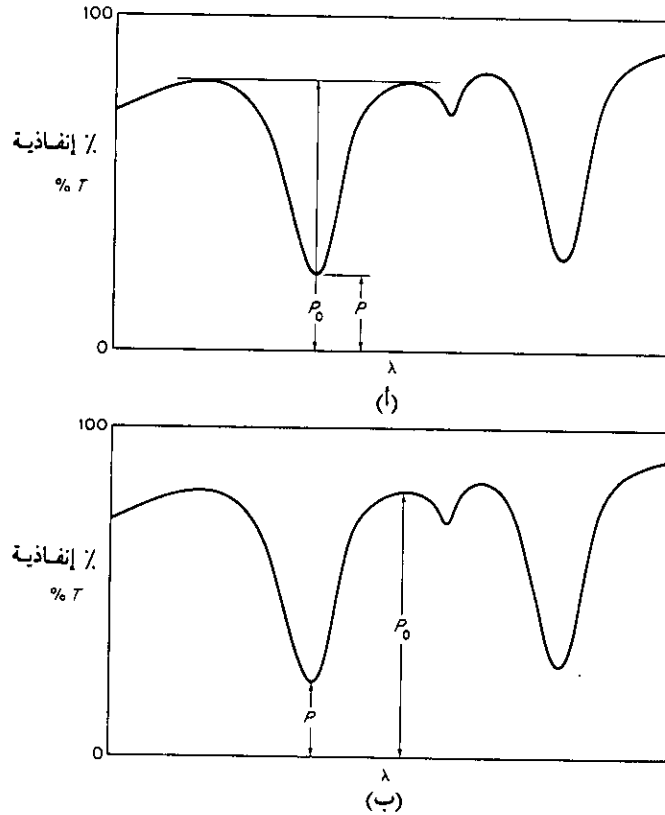
تعتمد تفسيرات الاطيف تحت الحمراء على قانون بير أيضاً . وكما أشير سابقاً ، فإن أصعب المشاكل التي تواجه تطبيق قانون بير على المنطقة تحت الحمراء تتمثل في أمرين هما : (١) معرفة طول المسار الضوئي بقياس صحيح وامكانية استعادته (٢) معرفة الامتصاصية الجزيئية. ومن سوء الحظ ، فان كلا الحالتين تتأثران إلى حد كبير بأسلوب اختيار وتجهيز العينة للتحليل (sampling technique) ، وغالباً ما يصعب التحكم بذلك .

وعند استخدام الخلية لتسجيل طيف عينة في المنطقة تحت الحمراء ، يتغير عادة سُمك العينة في المدى ما بين ٠.١ و ٠.١ مم . وعند الربط بين امتصاص المحلول وبين التركيز المناظر لهذه القيمة ، فان طول مسار الخلية الضوئي أو عدة خلايا يجب أن يكون معلوماً في حدود $\pm 1\%$. ويمكن حل هذه المشكلة ، باستخدام الخلية نفسها لجميع القياسات .

وتتمثل الصعوبة الثانية في تعيين قيمة ϵ ، إذا ليس من السهولة تعيين هذه القيمة . فتعتمد الامتصاصية الجزيئية على عدة متغيرات في الجهاز ، تختلف من عملية قياس إلى أخرى ، وعليه ، فان تكرار الحصول على قيمة ثابتة للامتصاصية الجزيئية ϵ من يوم لآخر أو من جهاز لآخر هو أمر مشكوك فيه .

وعلاوة على ما ذكر ، فلحساب الامتصاصية الجزيئية لمادة ما على طول موجي معين فان نسبة P إلى P_0 يجب أن تُعَيَّن . وحيث أن نوافذ الخلية ليست ملساء مثل نوافذ الكوارتز أو الزجاج ، فان كمية الاشعاعات المتبعثرة تتغير بمقدار ذي قيمة من خلية إلى خلية أخرى . ومن الممكن التغلب على هذه المشكلة بإجراء القياسات بالطريقة الموضحة في الشكل

٧ - ١٩



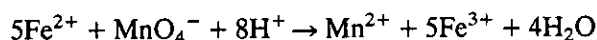
الشكل ٧ - ١٩ : طرق التعبير في حالة الأطياف تحت الحمراء . (أ) طريقة الخط القاعدي baseline ؛ (ب)

طريقة النسبة التجريبية empirical ratio

ومن حسن الحظ ، فلا حاجة لقياس قيم كل من ϵ وطول المسار الضوئي ، وذلك لأن طريقة المقارنة بمادة قياسية هي المستخدمة لغرض التحليل الكمي في منطقة الطيف تحت الحمراء ، وهكذا فباستخدام الخلية نفسها لمجموعة من القياسات يمكن التأكيد على أن كل من طول المسار الضوئي ، والتبعثر ، والامتصاصية الجزيئية تبقى ثابتة لسلسلة من القياسات .

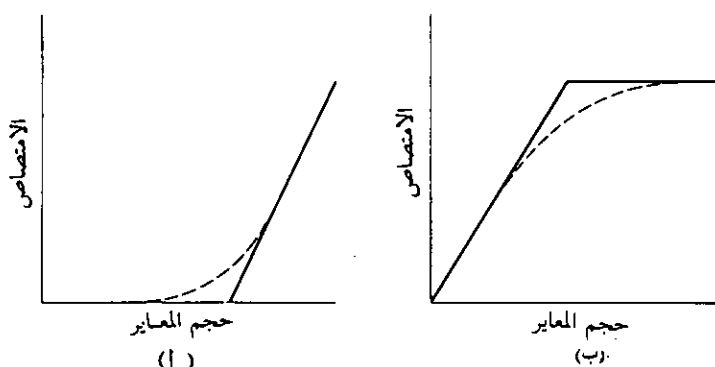
المعايرات الضوئية Photometric Titrations

يتم تعيين نقطة النهاية في المعايرات الضوئية باستخدام مقياس الطيف الضوئي . فعند معايرة الحديد (II) مع البيرومجنات التي تتم طبقاً للتفاعل التالي :



يُضبط الطول الموجي الذي ستم عليه عملية القياس عند ٥٢٠ نانومتر (الطول الموجي الذي تمتص عنده البيرومجنات) . وتوضع الخلية التي تحوي عينة الحديد (II) داخل الجهاز ، ثم تُضاف البيرومجنات المعايرة بالتدريج على شكل كميات صغيرة متتالية . ومن الممكن أن تبقى قراءة الامتصاص على الجهاز ثابتة نسبياً حتى تصبح البيرومجنات فائضة عن حاجة الحديد (II) . وعند هذا الحد يبدأ الامتصاص بالزيادة بشكل خطي متناسب مع كمية البيرومجنات المضافة ، وتحدد نقطة النهاية بنقطة تقاطع الخطين .

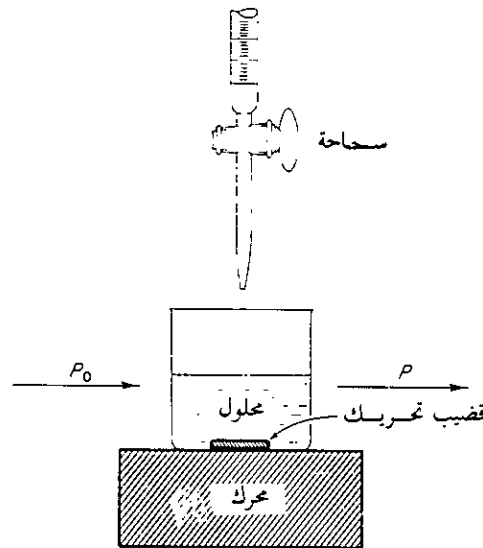
وهناك كثير من التفاعلات المختلفة التي يمكن متابعتها بطريقة المعايرة الضوئية المذكورة . وكل ما يلزم لنجاح هذه المعايرة هو أن يحدث تغير في قيم امتصاص أحد المتفاعلات أو النواتج وذلك أثناء اجراء المعايرة ، ويبين الشكل ١٩ - ٨ منحني معايرة ممكنان



ومن مزايا المعايرة الضوئية ما يلي :

- ١ - سهولة الكشف عن التغيرات الطفيفة في اللون بواسطة مقياس الطيف الضوئي .
- ٢ - إمكانية استخدام هذه المعايرة للمحاليل ذات الألوان الغامقة التي من الممكن أن يتداخل لونها مع لون الدليل البصري .

- ٣ - تُستَخدم سلسلة من النقاط لتحديد نقطة النهاية .
- ٤ - حيث أن طريقة الاستكمال الاستقرائي (extrapolation) هي المستخدمة للوصول لنقطة النهاية ، فإن التفاعلات التي تكون فيها ثوابت الاتزان صغيرة يمكن أن تُطبَّق عليها هذه المعايير ، وفي هذه الحالات تظهر منحنيات المعايرة على شكل متقوس في منطقة نقطة النهاية .
- ٥ - يمكن الكشف عن التغيرات في لون الدليل بسهولة .
- هذا وليس من الضروري أن يكون الجهاز معقداً حتى يتم الحصول على نتائج جيدة . ويظهر في الشكل ١٩ - ٩ تركيباً بسيطاً لجهاز تجري فيه المعايرة عملياً . فبالنسبة للقياسات في المنطقة المرئية يمكن نُحْيِل أن الكأس موضوعة داخل حجرة الخلية المعدّة في أي من الأجهزة التجارية المتعددة . وينطبق المبدأ نفسه على استخدام أجهزة المناطق فوق البنفسجية ويمكن استخدامها بالطريقة نفسها كما في المنطقة المرئية .



الشكل ١٩ - ٩ : التركيب العملي لأدوات المعايرات الضوئية .

ويحتوي الجدول ١٩ - ٢ قائمة بعدد من المعايرات الضوئية العملية التي ذُكرت في المراجع ، وفي كثير من الاحوال ، يُضَفَى على التجربة قَدْرُ عالٍ من الانتقائية وذلك بفضل تَتَبُع التفاعل بالطرق الطيفية الضوئية .

الجدول ١٩ - ٢ : نماذج لبعض التحاليل بالمعايرات الضوئية

طرق معايرات الحامض - القاعدة

معايرة الفينولات مع NaOH ؛ تتم متابعة الامتصاص الناتج عن تكوّن أيون الفينولات phenolate ion .

معايرات التأكسد والاختزال

معايرات Ce(III) مع Co(III) ؛ تتم متابعة تكوّن Ce(IV) .

معايرات تكوّن المعقدات

معايرة Bi(II) مع EDTA ؛ يُضاف Cu(II) ، وتتم متابعة ظهور معقد EDTA-Cu ، أو تُضاف ثيوبوريا وتتم متابعة اختفاء معقد Bi - ثيوبوريا

معايرة Fe(III) مع EDTA ؛ يتم متابعة اختفاء معقد حامض Fe - سلفوساليسيليك .

معايرة Cu(II) مع EDTA أو ترايين trien ؛ تتم متابعة تكوّن معقد EDTA-Cu أو Cu - ترايين .

معايرات الترسيب

معايرة SO_4^{2-} مع Ba(II) ؛ تتم متابعة ظهور التعكير .

معايرة F^- مع Th(IV) ؛ تتم متابعة تفاعل Th(IV) مع الدليل SPADNS بوجود الراسب المتكوّن .

أسئلة Questions

- ١ - ما العوامل التي يجب أن تؤخذ في الاعتبار عند تقويم طريقة قياس طيفية ضوئية ؟
- ٢ - اكتب قانون بير وبين العوامل التي يعتمد عليها كل مقدار في القانون .
- ٣ - ما تأثير المَعْلَق الغروي على قراءة الامتصاص ؟
- ٤ - ما أفضل مدى امتصاص لعمليات قياس الامتصاص الطيفية الضوئية كميًا .
- ٥ - إذا كان الامتصاص المقاس لمحلول قليل جدًا . فكيف يمكن تصحيح ذلك ؟
- ٦ - إذا كان الامتصاص المقاس لمحلول عالٍ جدًا . فكيف يمكن تصحيح ذلك ؟
- ٧ - اذكر الطرق المختلفة لاستخدام قانون بير في التعينات الكمية .
- ٨ - بين لماذا تُستخدَم المعقدات في تحليل الأيونات الفلزية كميًا .
- ٩ - اذكر المتطلبات الواجب توافرها في مُعَقَّد لِيُستخدَم لغرض التعينات بطرق القياس الطيفية الضوئية .
- ١٠ - بين كيف يتم تحليل نظام متعدد المكونات .
- ١١ - اذكر الصعوبات التي تواجه استخدام المنطقة تحت الحمراء للتحليل الكمي ، وكيف يمكن التغلب على هذه الصعوبات ؟
- ١٢ - ما المتطلبات الواجب توافرها للمعايرات بطرق القياس الطيفية الضوئية ؟
- ١٣ - ما مزايا استخدام المعايرات الطيفية الضوئية Spectrophotometric titrations ؟
- ١٤ - بين كيف تُعَيَّن نقطة النهاية في المعايرات الطيفية الضوئية ؟

- ١* - محلول لمركب معين تركيزه $10^{-1} \times 10^{-2}$ م يعطي امتصاصاً مقداره ٠.٢١ عند الطول الموجي الذي تحدث عليه النهاية العظمى للامتصاص . فإذا كان طول المسار الضوئي للخلية ١٠ سم ، احسب الامتصاصية الجزيئية لهذا المحلول .
- ٢ - إذا كان مقدار الامتصاص لمحلول مركب معين تركيزه $10^{-3} \times 10^{-2}$ م هو ٠.٥٢ عند الطول الموجي الذي تحدث عليه النهاية العظمى للامتصاص وكان طول المسار الضوئي للخلية ٠.١ سم ، احسب الامتصاصية الجزيئية لهذا المركب .
- ٣* - إذا كانت الامتصاصية الجزيئية لمركب معين عند الطول الموجي للامتصاص هي ١٣٢٠٠ لتر/مول سم . وكان مقدار امتصاص محلول هذا المركب في الماء هو ٠.٤١ ، واستُخدمت خلية طول مسارها الضوئي ١٠ سم ، احسب تركيز هذا المحلول .
- ٤ - احسب تركيز المحلول الذي مقدار امتصاصه ٠.٧٢ مستخدماً منحنى التعبير الميّن في الشكل ١٩ - ٢ . عبّر عن التركيز بالمول/لتر وبالجرام/لتر .
- ٥ - بالرجوع للشكل ١٩ - ٢ ، احسب الامتصاصية الجزيئية لبيرمنجنات البوتاسيوم ، بافتراض ان طول مسار الخلية الضوئي ١٠ سم .
- ٦ - بالرجوع للشكل ١٩ - ٣ ، بين الطول الموجي الأكثر حساسية للتغيرات في تركيز كميات نذرة من تتراسايكلين .
- ٧ - يحتوي محلول على ٣٠٠ جزء في المليون من مُذاب مَعِيْن ، فإذا كانت النسبة المئوية لإنفاذية هذا المحلول ٠.٦٥٪ وذلك في خلية طول مسارها الضوئي ١٠ سم .
- أ* - احسب مقدار امتصاص هذا المحلول .
- ب* - احسب مقدار الإنفاذية والامتصاص لمحلول يحتوي على ٠.٢ جزء في المليون من المذاب .
- ج* - احسب مقدار الامتصاصية الجزيئية للمذاب إذا كان وزنه الجزيئي ١٥٥ .
- ٨ - إذا كانت إنفاذية (مقاسة عند ٥٢٠ نانومتر) محلول من بيرمنجنات البوتاسيوم الذي تركيزه ٠.٥ جزء في المليون هي ٠.٢٧٪ وذلك باستخدام خلية طول مسارها الضوئي ١٠ سم ،
- أ - احسب امتصاص هذا المحلول
- ب - احسب الامتصاص والنسبة المئوية للإنفاذية لمحلول يحتوي ٣٢٠ جزء في المليون $KMnO_4$.
- ح - إذا أُذيبت عينة من الفولاذ وزنها ١٠٠ ر غم ، ثم أُكسِدَت إلى MnO_4 وخفِضَت إلى ١٠٠.٠ مل وكان الامتصاص لهذا المحلول ٠.٥٢ فاحسب ملجرامات المنجنيز في العينة الأصلية .
- د - احسب الامتصاصية الجزيئية لبيرمنجنات البوتاسيوم .
- هـ - احسب كل من النسبة المئوية للإنفاذية والامتصاص لمحلول تركيزه ٠.١ جزء في المليون إذا استُخدمت خلية طول مسارها الضوئي ١٠ سم .
- ٩ - احسب الامتصاصية الجزيئية لمركب وزنه الجزيئي ١٩٢ ، علماً بأن إنفاذية محلول هذا المركب تركيزه ٠.١٥٠٪ (نسبة وزنية) وذلك عند استخدام خلية طول مسارها الضوئي ١٠ سم .

* إجابات المسائل المميزة بهذه العلامة موجودة في نهاية الكتاب .

١٠ - عينة لأحد المواد غير الفعالة في الدواء drug excipient وزنها ١٠٠٠٠ جم ، تحوي مقادير نزره من الحديد ، أُذِيَّت في حامض النيتريك ثم سُخِّنَتْ حتى الغليان ، وَخَفَّفَتْ حتى ١٠٠ مل . أُخِذَ من محلولها ١٠ مل وعولج هذا المحلول بالطريقة نفسها المذكورة في المثال ١٩ - ٨ . فإذا كان مقدار امتصاص هذه العينة هو ٢٧٠. وذلك عند طول موجي مقداره ٥٣٣ نانومتر وباستخدام خلية طول مسارها الضوئي ١ سم . احسب تركيز الحديد في العينة الأصلية معبراً عنه بالنسبة المئوية وبالأجزاء في المليون من الحديد ، استخدم البيانات المعطاة في المثال المذكور .

١١ - محلول دواء معين تركيزه $10^{-3} \times 100$ حـ ، ومقدار امتصاصه ٤٠٠. عند ٢٧٠ نانومتر و ٠.١٠ عند ٣٤٥ نانومتر . وكان مقدار امتصاص محلول ناتج الأيض للدواء metabolite of the drug الذي تركيزه $10^{-4} \times 100$ حـ هو ٠.٠٠٠ عند ٢٧٠ نانومتر و ٤٦٠. عند ٣٤٥ نانومتر ، فإذا تمَّ استخلاص الدواء وناتج أبيضه من عينة بول وَخَفَّفَ المُسْتَخْلَص إلى ١٠٠ مل ، وكان امتصاص هذا المستخلص بعد التخفيف ٣٢٥. و ٧٢٠. عند الطولين الموجيين ٢٧٠ و ٣٤٥ نانومتر على التوالي ، احسب عدد مولات الدواء وعدد مولات ناتج الأيض في عينة حجمها ١٠٠ مل .

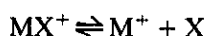
*١٢ - يمكن تعيين الأمونيا بطرق القياس الطيفية الضوئية باستخدام كاشف نسلر Nesler's reagent (محلول قلوي من KI و HgCl_2) وذلك طبقاً للتفاعل التالي :



فإذا أُخِذَت عينة من ماء الشرب حجمها ٥٠٠ مل وَحُوِّلَ محلولها إلى قاعدي ثم قُطِّرَت الأمونيا بواسطة التقطير البخاري . وَجُمِعَت الأمونيا بعد ذلك وَأُضِيفَ لها كاشف نسلر وَخَفَّفَتْ إلى ٢٥٠ مل ، فإذا وَجِدَ أن مقدار امتصاص هذا المحلول هو ٤٦١. عند ٤٢٥ نانومتر ، وَحُضِّرَ محلول قياسي باذابة ٣١٤١٠ جم من NH_4Cl في اللتر ، ثم أُخِذَت ١٠ مل من هذا المحلول وَخَفَّفَتْ إلى لتر ، وَأُخِذَت ٢٥ مل من المحلول النهائي وَأُضِيفَ لها كاشف نسلر ، وَخَفَّفَتْ إلى ١٠٠ مل ، وقيس امتصاص هذا المحلول فوجد أنه ٥١٥. ، احسب عدد ملجرامات NH_3 في عينة الماء . عبّر عن الجواب بالأجزاء في المليون .

١٣ - يعد ثنائي ثيزون كاشف حساس لتعيين كل من Bi ، Cu ، Hg ، Pb (انظر التجربة رقم ٢٦) . عولجت عينة ماء حجمها ٥٠٠ مل كما ذكر في التجربة ٢٦ ، ثم استُخْلِصَ معقد Hg - ثنائي ثيزون بواسطة ٢٥ مل من CHCl_3 . وكان مقدار امتصاص هذا المحلول ٥١٥. عند ٥١٠ نانومتر في خلية طول مسارها الضوئي ١ سم . فإذا عولج جزء (١٠ مل) من محلول $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (تركيزه ٠.٠٧٥ جم/لتر) بالطريقة السابقة نفسها ، وكان مقدار امتصاصه ٦١١. ، احسب تركيز Hg في عينة الماء معبراً عنه بالملجرام/مل وبالأجزاء في المليون .

١٤ - المعقد الذائب MX^+ يتفكك طبقاً للتفاعل التالي :



فاذا كان المعقد MX^+ هو الذي يمتص عند طول موجي مقداره ٥٦٠ نانومتر في حين أن كل من الأيون الفلزي M^+ والمتصلة X لا يمتصان عند هذا الطول الموجي . وكان مقدار امتصاص محلول MX^+ الذي تركيزه ٢١٠×١٠^{-٤} حـ هو ٠.٤٨١ عند ٥٦٠ نانومتر وذلك في خلية طول مسارها الضوئي ١ سم ، وحضر محلول آخر بإضافة ١٠ مل من محلول M^+ الذي تركيزه ١٢٨×١٠^{-٣} حـ إلى ١٠ مل من محلول X الذي تركيزه ١٣١×١٠^{-٣} حـ وخفف المحلول الناتج إلى ١٠٠ مل بالضبط . فاذا كان مقدار امتصاص هذا المحلول هو ٠.٢٧٨ ، احسب ثابت التكون للمعقد MX^+ .

١٥* - يُعَيَّن الكوليستيرول (cholesterol) في الدم باستخلاصه بواسطة $CHCl_3$. ثم يعالج مستخلص $CHCl_3$ مع انهايدريد أسيتيك و H_2SO_4 المركز ، ويُقاس اللون المتولد عند طول موجي مقداره ٦٣٠ نانومتر عولجت عينة دم (٠.٥٠ مل) كما ذكر أعلاه ثم قيس امتصاص محلول هذه العينة ووجد أن مقداره ٠.٥١٨ (خلية طول مسارها الضوئي ١ سم) . فاذا كان حجم المستخلص $CHCl_3$ - انهايدريد أسيتيك - H_2SO_4 هو ١٠.٠ مل ، وأضيف له ١.٠٠ مل من محلول كوليستيرول قياسي (٥٠ مجم / لتر) الذي عولج مسبقاً بالطريقة نفسها ، ثم قيس امتصاص المحلول الناتج وكان ٠.٤٦٢ ، احسب عدد ملجرامات كوليستيرول / ١٠٠ مل من الدم

١٦ - زُعم أن القرص الواحد من أقراص فينيل بيوتازون phenylbutazone NF يحتوي على ١٠٠ مجم من الدواء الفعّال فإذا وُزِنَ المُحلَّل ٣٠ قرصاً (٦٣٠.٢٠ جم) وحَوَّلَهَا إلى مسحوق دقيق . واستُخْلِصَ جزء من العينة مقداره ٠.٢٦ جم بالكحول ، ثم رُشَّحَ وخُفِّفَ الرشيع filtrate بالكحول إلى ١٠٠ مل . وبعد ذلك أُخِذَ جزء من المحلول حجمه ١٠.٠ مل وخُفِّفَ إلى لتر واحد بواسطة محلول ٠.١ ص $NaOH$. فاذا وُجِدَت قيمة امتصاص هذا المحلول أنها ٠.٦٢٢ وذلك في خلية طول مسارها الضوئي ١ سم ، ومن المعروف ان امتصاصية مادة هذا الدواء هي ٦٦ لتر جم^{-١} سم^{-١} .

أ - احسب عدد ملجرامات الدواء الفعّال في القرص الواحد (استخدم معدل وزن القرص الواحد) .

ب - هل يتوافق هذا الصنف مع تحديدات NF المكتوبة على حبة فينيل بيوتازون .

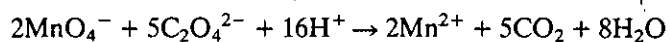
ج - انقد طريقة المُحلَّل الكيميائي .

١٧ - يمتص الشكل الحامضي لحمض احادي القاعدية عند طول موجي مقداره ٤٧٥ نانومتر ($\epsilon = ٣٤ \times ١٠^٤$ لتر مول^{-١} سم^{-١}) ، في حين أن الشكل القاعدي لهذا الحامض لا يمتص عند الطول الموجي نفسه . فاذا كان مقدار الامتصاص لمحلول مُنظَّم حتى pH مقدارها ٣.٩٠ وتركيزه ٢٧٢×١٠^{-٥} حـ هو ٠.٢٦١ عند ٤٧٥ نانومتر . احسب قيمة K_a لهذا الحامض الضعيف . لقد استُخِدِمَت خلية طول مسارها الضوئي ١ سم في جميع القياسات .

١٨ - محلول يحوي خليط من تراسايكلين وإيبتتراسايكلين ، وُجِدَ أن مقدار امتصاصه عند كل من الطولين الموجيين ٢٥٤ و ٢٦٧ نانومتر هو ٠.٦٧ و ٠.٧٢ على التوالي ، احسب نسبة تراسايكلين إلى إيبتتراسايكلين في هذا المحلول ، مستخدماً الامتصاصيات الجزئية المعطاة خلال الكتاب .

١٩ - حَوِّل طيف تراسايكلين لِيَقْرَأ الإمتصاص ضد الطول الموجي مفترضاً أن تركيز المحلول ١×١٠^{-٤} حـ وطول المسار الضوئي للخلية ١.٠ سم (انظر الشكل ١٩ - ٣)

٢٠* - عوِّبر جزء من محلول $KMnO_4$ حجمه ١٠.٠٠ مل وذلك مع محلول $H_2C_2O_4$ الذي تركيزه ٠.١٠٠٠ ص ، فاذا تمَّ الكشف عن نقطة نهاية التفاعل :



بطريقة القياس الضوئية وذلك بملاحظة اختفاء البيرمنجنات عند ٥٢٠ نانومتر احسب تركيز $KMnO_4$ من البيانات المبينة أدناه :

مل $H_2C_2O_4$	A	مل $H_2C_2O_4$	A	مل $H_2C_2O_4$	A
٠.٠٠	١.٤٣	٢.٠٠	٠.٦٠	٣.٥٠	٠.٠٩
٠.٥٠	١.٢١	٢.٢٥	٠.٥١	٣.٧٥	٠.٠٤
٠.٧٥	١.١١	٢.٥٠	٠.٤٣	٤.٠٠	٠.٠٢
١.٠٠	١.٠٣	٢.٧٥	٠.٣٥	٤.٢٥	٠.٠١
١.٥٠	٠.٨٢	٣.٠٠	٠.٢٧	٤.٥٠	٠.٠٠
١.٧٥	٠.٧١	٣.٢٥	٠.١٨	٤.٧٥	٠.٠٠

٢١ - إذا سُحِّقَت عشرة أقراص من سلفانيلاميد (٢٥١٠ جم) ثم استُخْلِصَت بواسطة ١٠٠ مل من الكحول ، ورُشِّحَت وَخُفِّفَ الرشيح إلى ١٠٠ لتر بالضبط وذلك باستخدام محلول ٠.١٠ ص $NaOH$ ، وكان امتصاص المحلول الناتج هو ٠.٩٩ عند ٢٥٠ نانومتر ، احسب وزن سلفانيلاميد في كل قرص إذا علمت أن لامتصاصية لهذه المادة هي ١٢ لتر جم^{-١} سم^{-١} عند الطول الموجي المذكور . افترض أن طول المسار الضوئي للخلية المستخدمة هو ١٠ سم .

*٢٢ - إذا كان مقدار امتصاص محلول هيدروكلوريد بروكاين procaine hydrochloride الذي تركيزه ١٠.٠ مجم/لتر هو ٠.٦٥ عند ٢٩٠ نانومتر . فما تركيز المحلول الذي قيمة امتصاصه ٠.٩٣ ؟ احسب الامتصاصية الجزيئية لمادة هيدروكلوريد بروكاين عند ٢٩٠ نانومتر إذا علمت أن وزنه الجزيئي هو ٢٧٢.٨ .

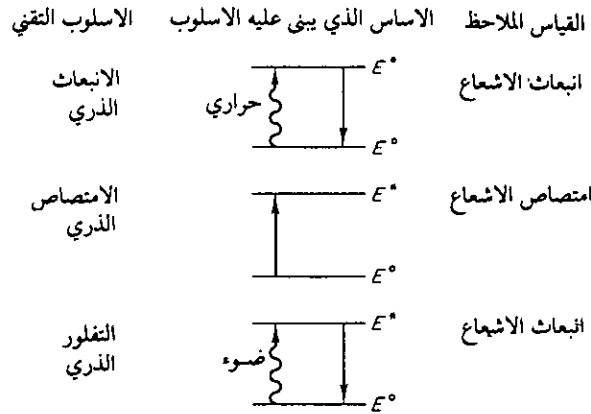
الفصل العثرون

الطرق الطيفية الذرية (مطيافية الذرات)

Spectroscopy of Atoms

مقدمة Introduction

تُستخدم الطرق الطيفية الذرية بشكل رئيسي لتحديد الفلزات النزرة (trace metals) ، في أنواع مختلفة من العينات المأخوذة من أوساط عضوية أو غير عضوية . والأساليب التقنية المختلفة التي تتضمنها الطرق الطيفية الذرية هي : طرق الانبعاث الذري الطيفية (مطيافية الانبعاث الذري) atomic emission spectroscopy ، وطرق الامتصاص الذري الطيفية (مطيافية الامتصاص الذري) atomic absorption spectroscopy . ولقد تمَّ عرض المبادئ الأساسية لطرق ملاحظة أطيف الانبعاث الذري وأطيف الامتصاص الذري في الفصل السابع عشر ، وهي مُلخّصة أيضاً في الشكل ٢٠-١ .



الشكل ٢٠-١ : العمليات الأساسية في طرق : الانبعاث الذري ، والامتصاص الذري ، والتفلور الذري .

وفي الانبعاث تبخر ذرات المادة المراد تعيينها ، وذلك عند تزويدها بطاقة حرارية ، إما بالاحتراق أو بالتفريغ الكهربائي وتناسب شدة الانبعاث التي يظهر على شكل خطوط طيفية طردياً مع التركيز ، وتعتمد في الوقت نفسه على درجة حرارة الوسط .

أما في حالة الامتصاص ، فإن الإشعاع الوارد على بخار فلز ما ، يسبب تهيئاً إلكترونياً من الحالة الأدنى (حالة الأساس) ground state إلى حالات تهيئ متتالية . وتكون النسبة المقاسة عملياً بين قوة الإشعاع النافذ وقوة الإشعاع الوارد متناسبة طردياً مع التركيز .

وتعتبر طرق التفلور الذري الطيفية (مطيافية التفلور الذري) atomic fluorescence spectroscopy أسلوباً تقنياً حديثاً ما زال في دور التطور . وفي هذه الطريقة ، يُسبب ارتطام الإشعاع ببخار عينة فلز مُعَيَّن ارتقاء الإلكترونات إلى

مستويات التَهْيِج ، ثم تعود الذرات بعد ذلك إلى الحالة الأدنى . ويصاحب ذلك انبعاث الاشعاع . وتتطلب عملية قياس الإشعاع المنبعث ، أن يُوضَعَ المِكْشاف على زاوية معينة بالنسبة للاشعاع الوارد .

الانبعاث الذري Atomic Emission

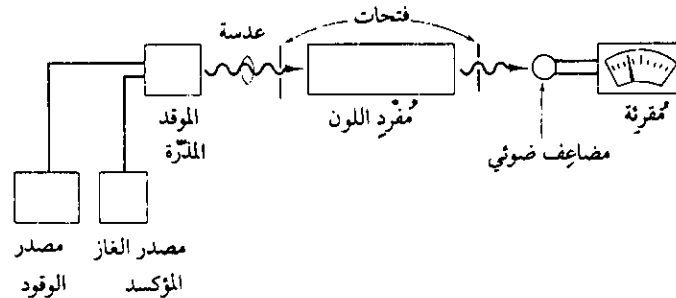
الانبعاث اللهبى Flame Emission تعد طرق قياس الانبعاث اللهبى الطيفية (مطيافية الانبعاث اللهبى) Flame emission spectrometry فرعاً خاصاً من طرق الانبعاث الطيفية التي يُسْتَخْدَم فيها اللهب لتَهْيِج الذرات . وعندما يُرَدَّد nebulize المحلول الذي يحتوي على أيون مُعَيَّن خلال اللهب ، تحدث سلسلة من العمليات المتتالية ، وهي بالترتيب :

- ١ - يَتَبَخَّر المذيب تاركاً دقائق الملح المذاب .
- ٢ - يَتَبَخَّر بعد ذلك الملح ويتفكك إلى ذرات .
- ٣ - تَهْيِج الذرات بواسطة اللهب .
- ٤ - تنبعث الاشعاعات من الذرات المتهيجة ، وتكون هذه الاشعاعات بدورها مُميّزة للأصناف المنبعثة عنها .

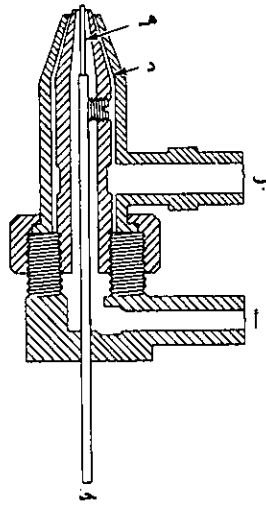
وتجدر الإشارة إلى أن كفاءة اللهب على تكوين ذرات متهيجة تكون منخفضة . وبالتالي فإن بعض العمليات التي تحدث في اللهب مثل تَكُون الأصناف الجزيئية ، وعدم اكتمال كل من تبخّر وتهيج الذرات ، تؤدي إلى إنقاص شدة انبعاث الاشعاع الناتج عن الذرات .

ونظراً لطاقة اللهب المنخفضة نسبياً ، فليس من الممكن أن يحدث تهيج فيه لجميع العناصر إلى الحد الذي يمكن الاستفادة منه كما هو الحال في طريقة التَهْيِج بالقوس الكهربائي arc excitation . ويُنَحْصَر التطبيق الرئيسي لطرق الانبعاث اللهبى في عملية تعيين العناصر القلوية والقلوية الترابية على تراكيز منخفضة تصل إلى حوالي ٠.١ ميكروجم / مل من المحلول (٠.١ جزء في المليون) .

ويظهر في الشكل ٢٠-٢ ، الجهاز الذي يُسْتَخْدَم لملاحظة الانبعاث الناتج اللهب . والمكوّنات الأساسية في هذا الجهاز هي : اللهب ، ومُقرِّد اللون ، ومجموعة المِكْشاف المقرئة detector readout system . ويتم توليد اللهب في الجزء الذي يحوي الموقد والمِدْرَة nebulizer ، وذلك كما هو مُوضَّح في الشكل ٢٠-٣



الشكل ٢٠-٢ : رسم تخطيطي لقياس الطيف اللهبى Flame photometer



الشكل ٢٠-٣ : وحدة الموقد- المذرة (من شركة بكمان Beckman) .

(أ) مجرى الأكسجين أو الهواء ؛ (ب) مجرى الاسيتيلين أو الهيدروجين ؛ (ج) انبوب بالاديوم شعري لنقل المحلول المراد تحليله ؛ (د) تَسْرِب الاسيتيلين أو الهيدروجين ؛ (هـ) مَسْرِب الأكسجين أو الهواء .

ويُغذَّى كل من الوقود والغاز المؤكسِد إلى حجرتين منفصلتين داخل الموقد ، ثم يختلطان في الخارج بعد مرورهما من فوهات الخروج ، ويؤدي ذلك إلى تولّد لهب عنيف وبتدفق الغاز المؤكسِد بمحاذاة الأنبوب الشعري المعدّ لسحب العيّنة فإن ذلك سيؤدي إلى إحداث فراغ عند فوهة الأنبوب ، الأمر الذي يعمل على سحب المحلول إلى اللهب . ولقد أُدرِج في الجدول ٢٠ - ١ أكثر الغازات (الوقود والغاز المؤكسِد) شيوعاً للاستخدام في اللهب .

الجدول ٢٠-١ : مخاليط الغازات الشائعة المستخدمة في اللهب

الوقود	الغاز المؤكسِد	درجة حرارة اللهب ٥ م
هيدروجين	هواء	٢٠٠٠
هيدروجين	أكسجين	٢٧٠٠
اسيتيلين	هواء	٢٠٠٠
اسيتيلين	أكسجين	٢٨٠٠

أما بالنسبة لمفرد اللون فإنه يشبه من حيث التصميم الضوئي optical design تلك الأنواع المذكورة في الفصل السابع عشر . إذ أنه يحتوي على فتحات لدخول الإشعاع وخروجه ، وعدسات ، وأداة مشتتة للضوء (منشور أو مُحزّن) . ويستخدم غالباً مضاعف ضوئي ليقوم بعمل المكشاف ، ويربط مع مُضخَم amplifier ، وعدّاد المُقَرَّنة meter readout .

يُلاحَظ التداخل في اللهب ، عندما يزداد أو ينقص عدد الأصناف المتهيجة ، لسبب من الأسباب . ويمكن تصنيف التداخلات إلى مجموعتين : تداخلات كيميائية ، وتداخلات طيفية . وتحدث التداخلات الكيميائية ، عندما تتفاعل أحد الأصناف الموجودة في اللهب مع الذرات المراد قياسها ، الأمر الذي يؤدي إلى نقص في مقدار الانبعاث . والتفاعل الذي يحدث بين الكالسيوم والجزئيات التي تحتوي على الفسفور ، هو أحد الأمثلة على التداخلات الكيميائية هذه . فإذا رُدَّدَ في اللهب محلول يحتوي على الكالسيوم وأحد مركبات الفسفور الذائبة ، فإن تركيز ذرات الكالسيوم في اللهب سينقص بسبب جزئيات تحوي ذرات الكالسيوم . وهكذا فإن شدة الانبعاث من الكالسيوم تنقص كلما إزداد تركيز الفسفور . أما التداخلات الطيفية ، فمن الممكن ملاحظتها عندما يحدث انبعاث في اللهب من صنف آخر على الطول الموجي نفسه الذي تنبعث عنده الاشعاعات من المركب المراد قياسه . وكمثال على هذه التداخلات ، يمكن اعتبار أن محلولاً يحوي كلاً من الكالسيوم والصوديوم قد رُدَّدَ في اللهب علماً بأن الصوديوم هو المادة المراد تعيينها . وتُقاس شدة انبعاث الصوديوم عند الطول الموجي ٥٨٨٩ أنجستروم . ويظهر من شدة الانبعاث ، أن العينة تحتوي على صوديوم أكثر مما وُضِعَ أصلاً في المحلول . ويعود سبب ذلك إلى تَكُونُ صنف آخر ، تولّد عن اللهب ، وهو CaO ، حيث تنبعث عن هذا الصنف إشعاعات ، على الطول الموجي نفسه للصوديوم . كذلك فإن نواتج الاحتراق الحاصلة عن كل من الوقود والعامل المؤكسد عندها القابلية أيضاً للتداخل في عملية تكوين الذرات الفلزية في اللهب ، وذلك بتحويل هذه الذرات إلى أكاسيد وهيدروكسيدات الفلز . وغالباً ما تكون هذه النواتج عبارة عن أصناف جزيئية ثابتة جداً ، الأمر الذي يؤدي إلى نقص في تركيز الذرات الفلزية بمقدار ملحوظ .

ولتعيين تركيز أيون فلزي معين في محلوله ، فانه من فانه من الضروري أن يصاحب ذلك عملية تعيين مدى كل من التداخلات الطيفية والكيميائية . ويُخَفِّض تأثير هذه التداخلات إلى الحد الأدنى في معظم العينات ، إما بإضافة المادة المتداخلة إلى المحاليل القياسية ، أو باستخدام أسلوب إضافة المادة القياسية (standard addition technique) .

التعينات الكمية Quantitative Determination

إن المبدأ في التحاليل الكمية ، أن تُربط علاقة بيانية بين شدة الانبعاث وتركيز الصنف الباعث للاشعاعات ، وذلك من خلال منحنى تعيير (يربط العلاقة بين شدة الانبعاث والتركيز) . وهذه الطريقة حساسة جداً لعناصر معينة ، بحيث أن المحاليل التي تحوي أقل من ١ جزء في المليون يمكن أن تُحلَّل بصحة قياس أكبر من $\pm ٥\%$. ويبين الجدول ٢٠-٢ قائمة ببعض العناصر التي تم تعيينها بالطرق الضوئية اللهبية flame photometry .

الجدول ٢٠-٢ العناصر القابلة للتهيج في هب استيلين - هواء*

العنصر	الطول الموجي	الحد الأدنى الممكن كشفه (مول/لتر)
Ag	٣٢٨٠ر٧	٠.٠٠٠٠٠٥
Ba	٥٥٣٥ر٥	٠.٠٠١
Ca	٤٢٢٦ر٧	٠.٠٠٠٠١
Cs	٤٥٥٥ر٣	٠.٠٠٠٥
K	٤٠٤٤ر٢	٠.٠٠٠٠٢
Li	٦٧٠٧ر٩	٠.٠٠٠٠٠١
Mg	٢٨٥٢ر١	٠.٠٠٠٠٢
Na	٥٨٩٠ر٠	٠.٠٠٠٠١
Rb	٤٢١٥ر٦	٠.٠٠٠٠١
Zn	٣٠٧٢ر١	٠.٥

عناصر أخرى : -

Fe,Dy,Cu,Cr,Co,Cd,Au,Ni,Nd,Mn,La,In,Hg,Gd,Ga,Y,Tl,Sc,Ru,Rh,Pr,Pb.

*[Mavrodineau, "Flame Spectroscopy," Wiley, New York, 1965. : مأخوذ عن]

هذا وقد استُبدلت الطريقة الضوئية اللهبية بتلك الطرق المُرهِقَة والمستهلِكة للوقت ، وذلك في تعيين عدد من الأيونات الفلزّية . فُتُسَخِّدَم هذه الطريقة في الكيمياء الطبية لتعيين تركيز كل من الصوديوم والبوتاسيوم في المصل والبول بسرعة . وعند تحليل الصوديوم في عَيِّنة بول مثلاً ، تُخَفَّف العَيِّنة بنسبة ١ : ١٠٠٠ ، ثم تُقاس شدة الإنبعاث عند ٥٨٩ نانومتر ، وتقارَن مع سلسلة محاليل قياسية لأيون الصوديوم ، وذلك من خلال منحني تعيير . وعند تعيين البوتاسيوم في البول ، فإن العينة يجب أن تُخَفَّف بنسبة ١ : ٢٥٠ . وتجدر الإشارة إلى أن معدل ما يفرزه الشخص السليم من هذه الأيونات الفلزّية عن طريق البول هو ، حوالي ٧٥ - ٢٠٠ ملي مكافئ صوديوم ، و ٤٠ - ٨٠ ملي مكافئ بوتاسيوم كل ٢٤ ساعة .

الانبعاث البلازمي Plasma Emission

يُستَخدَم في طريقة الانبعاث البلازمي الطيفية (مطيافية الانبعاث البلازمي) Plasma emission spectrometry نوع خاص من المنايع ذات درجة الحرارة العالية ، والذي طُوِّر على مدى السنوات العشر الماضية . ويتم في هذه الطريقة توليد البلازما بواسطة إزدواج حثّي inductive coupling ، أو إزدواج سِعْوِي capacitive coupling بين غاز قابل للتأين ، ومجال

مغناطيسي متولّد عن منبع ترددات الراديو radiofrequency source أو مجال كهربائي من منبع الأشعة الدقيقة (الميكرونية) microwave source . ويعتمد توليد البلازما على مقدرة الإلكترونات ذات السرعات العالية لتأين الغاز المحصور ، وهذا ما يُبقي على البلازما ويغذيها . ويمكن أن تتخذ البلازما هيئة تشبه اللهب أو تكون محصورة داخل أنبوب من الكوارتز .

ويُبين الشكل ٢٠-٢ الجهاز الأساسي الذي يُستخدَم لملاحظة الانبعاث البلازمي ، بخلاف أن منبع البلازما هنا يَستبدل المجموعة التي تضم الموقد ، والمُدرة ، المبيّنات في هذا الشكل . وفي تجربة نموذجية في هذا المجال ، يتم حقن عيّنة غاز ، أو عيّنة غير مُذَيّبة جزئياً partially desolvated analyte ، وذلك في منبع البلازما . فتتبخّر العينة وتتهيج الذرات بفعل درجات الحرارة العالية ، ويتبع ذلك انبعاث اشعاعات مميزة للعينة . ثم تُربط علاقة بين شدة الاشعاع المنبعث مع التركيز في العينة الأصلية وذلك بالمقارنة بشدة الاشعاعات المنبعثة عن سلسلة من المحاليل القياسية .

ومن مزايا منبع انبعاث البلازما على اللهب ، أن الانبعاث الناتج عن البلازما لا يعتمد على عملية الاحتراق ، كذلك فإن درجات الحرارة الناجمة عن البلازما ، أعلى بكثير من تلك الناجمة عن اللهب . ونظراً لدرجات حرارة البلازما العالية فإن كفاءة عملية التهيج تزداد ، وهكذا فإن الحساسية ستزداد لمعظم العناصر . وعلاوة على ذلك ، فإن عدد التداخلات الكيميائية سينقص ، وذلك بسبب تأثير درجة الحرارة العالية وبساطة الغاز المتدفق ، الذي يكون عادة غاز الارغون .

ويتمثل المأخذ الرئيسي على منبع البلازما ، في صعوبة المحافظة على إمداد البلازما ، خاصة عندما تُحقن كميات كبيرة من العينة داخل المنبع . ولهذا السبب فإن العينات تُحدّد عادة بالمواد الغازية والمحاليل غير المذَيّبة .

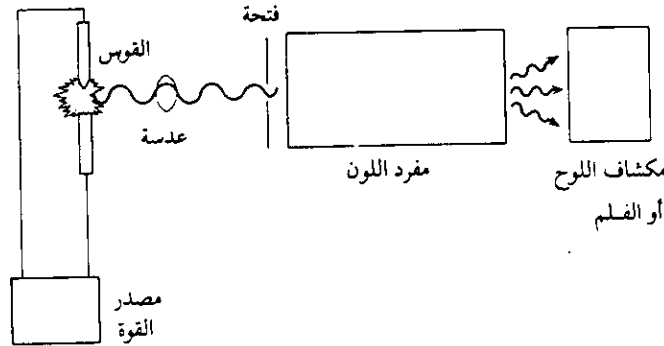
وقد تمّ تطبيق هذا الأسلوب التقني على تعيين العناصر عن طريق التحليل المباشر للمحاليل ، ولتعيين المركبات المتدفقة من أعمدة كروماتوغرافيا الغاز ، (أنظر الفصل الرابع والعشرون) . ويبيّن الجدول ٢٠-٣ ملخصاً لتطبيقات هذا الأسلوب والحساسية في كل حالة .

الجدول ٢٠-٣ : تطبيقات على طريقة الانبعاث البلازمي الطيفية

المنصر	نوع العينة	الحد الأدنى للتركيز المكتشف عنه
As	دَق كروماتوغرافيا الغاز ، المبيدات الحشرية	٢٠ بيكوجم
As	محلول مباشر	٠.٣ ميكروجم / مل
C	دَق كروماتوغرافيا الغاز ، مواد عضوية	١٠ نانوجم
Hg	دَق كروماتوغرافيا الغاز ، مواد عضوية	٠.٥ بيكوجم
Hg	محلول مباشر	٣٠ بيكوجم
S	دَق كروماتوغرافيا الغاز ، مواد عضوية	٠.٢ بيكوجم
Se	محلول مباشر	٠.٤ ميكروجم / مل
Zn	محلول مباشر	٠.٦ بيكوجم / مل

انبعاث القوس الكهربائي Arc Emission

يمكن ملاحظة أطيف الانبعاث الذرية بواسطة طرق انبعاث القوس الكهربائي الطيفية (مطيافية القوس الكهربائي) arc emission spectroscopy . ويمثل الشكل ٢٠ - ٤ مخططاً نموذجياً لمُرْسَام طيف الانبعاث emission spectrograph . ويتكوّن هذا الجهاز من : وحدة منبع source unit ، ومُفْرَد اللون ، والمكشاف (الذي يكون فليماً أو film أو مكشاف اللوح plate detector) . وتحتوي وحدة المنبع على قُطْبَيّ كربون ، يوضعان بصورة ما ، بحيث يكون أحدهما سُفْلِي ، وشُكْلِي على صورة فنجان ، والآخر عُلوِي ، وطرفه السفلي مستدق pointed . وتوضع العينة في قطب الفَنجَان ، ويُولَد القوس الكهربائي بين القطبين ، وذلك من مصدر كهربائي عالي الواطئة high wattage .



الشكل ٢٠ - ٤ : مِرْسَام طيف الانبعاث

وتمر الاشعاعات المنبعثة من خلال نظام ضوئي مناسب ، ثم تُشَتَّت إلى أطوال موجية منفردة ، بواسطة مُفْرَد اللون . ويُكشَف عن الاشعاعات المُشَتَّتة ، بواسطة لوح تصوير . وبعد تظهير اللوح ، يظهر عليه سلسلة من الخطوط والأشرطة ، كما يُرى في الشكل ٢٠ - ٥ .



الشكل ٢٠ - ٥ : صور طيف الانبعاث لعدد من الفلزات

التحليل النوعي Qualitative Analysis

حيث أن كل نوع من الذرات يبعث طيفاً خطياً يميّزها عن غيرها ، فإنه من الممكن أن تُستخدَم مواضع هذه الخطوط في الطيف الكهرومغناطيسي للتحليل النوعي . وهناك طريقتان يمكن استخدامها لتفسير الطيف المرسوم على لوح التصوير . ففي الطريقة الأولى ، تُعَيَّن الأطوال الموجية التي تظهر عندها الخطوط الطيفية الخاصة بالعينة ، ثم تقارَن هذه الأطياف الموجية بجداول قياسية ، تحوي الأطوال الموجية لخطوط الانبعاث الصادرة عن العناصر المنفردة . أما

الطريقة الثانية ، فتتضمن عملية مقارنة مباشرة بين الخطوط الطيفية المميزة للعيّنة مع طيف عنصر منفرد ، أو طيف مخلوط قياسي من العناصر ، مرسوم على لوح التصوير نفسه . وفي أي من الحالتين ، فانه يلزم أن يَغْلِبَ وجود ثلاثة خطوط متشابهة على الأقل ، وذلك لتأكيد وجود عنصر معين .

وفي معظم الحالات ، تعتبر شدة خطوط الطيف ذات دلالة مهمة . فهناك بعض الخطوط في طيف العنصر تكون ذات شِدَّة عالية جداً ، وهي أول خطوط الطيف التي تظهر عندما تكون التراكيز منخفضة جداً . وهكذا ، فان هذه الخطوط يجب أن تكون موجودة في الطيف حتى تؤكّد عملية التعرّف على العناصر . وتتضمن الجداول القياسية عادة الشّدات النسبية relative intensities لكل خط من خطوط الطيف ، بجانب الأطوال الموجية المناظرة لهذه الخطوط .

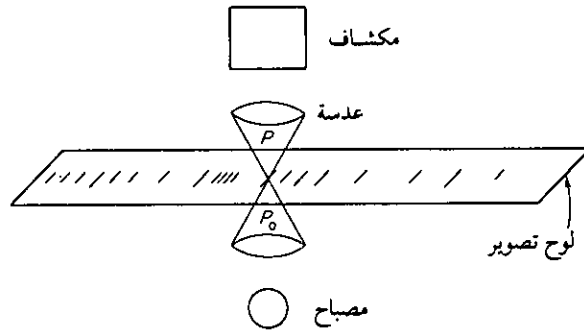
ويُسجّل طيف الانبعاث الصادر عن ذرات الأصناف المختلفة على لوح تصوير غير مُعَيَّر uncalibrated . وهكذا ، فلتعيين الطول الموجي المناظر لكل خط يظهر على اللوح ، يلزم أن يُعَيَّر هذا اللوح . وتتم عملية التعيير ، بأن يُبيّج فلز مُعَيَّن (النحاس في العادة) في القوس الكهربائي ويُسجّل طيفه . ثم يُحرّك اللوح رأسياً إلى موضع آخر ، ويُسجّل عليه طيف العينة التي تحوي العناصر المجهولة ، بعد تهييج هذه العناصر ، وعليه ، فان خطوط الانبعاث تُسجّل تحت طيف الفلز القياسي . ويتوافر في المعتاد حوالي ١٢ موضعاً على اللوح الواحد ، وهكذا يمكن الحصول على أطياف الانبعاث لعدد من العينات على لوح التصوير نفسه . ويُعَيَّر اللوح بعد تظهيره باستخدام خطوط العنصر القياسي كأطوال موجية للمقارنة ، بحيث يمكن تحويل أي موضع على اللوح إلى وحدات أطوال موجية .

وإذا كانت أداة التشتت المستخدمة في الجهاز هي المحرز ، فان تَشَتَّت الاشعاع بالنسبة للطول الموجي يكون خطياً . الأمر الذي يسمح بتعيير اللوح . بوحدات أنجستروم / ملم (تشتت خطي معكوس reciprocal linear dispersion) . وهكذا ، يمكن تعيين الطول الموجي المناظر لأي خط بواسطة القياس المضبوط للمسافة بين خط العنصر القياسي وبين خط العينة ، ثم ضَرْب هذه القيمة في مقدار التشتت الخطي المعكوس ، وإضافة أو طرح حاصل الضرب من طول موجة الخط القياسي . فمثلاً ، إذا كان مقدار التشتت الخطي المعكوس للجهاز ٧٠٦ر٥ أنجستروم / ملم ، ويظهر خط العينة عند ٧٩٣١ر٧ ملم في اتجاه نقصان الطاقة من خط النحاس المقارن الذي يظهر عند ٣٢٤٧ر٥٤ أنجستروم ، وعليه فان الطول الموجي المناظر لخط العينة هو ٣٢٩٢ر٧٩ أنجستروم .

ولتعيين التشتت الخطي المعكوس للجهاز ، يلزم استخدام خَطَّين أو أكثر من خطوط المقارنة ذات الأطوال الموجية المعروفة . ثم تُعَيَّن المسافة (ملم) بين كل خَطَّين من هذه الخطوط ، وتُقَسَّم قيمة الفرق بين الطولين الموجيين لهذين الخطين على الطول المَقَّاس بينهما . ويعطي ناتج القسمة قيمة التشتت الخطي المعكوس (أنجستروم / ملم) . هذا ، ويجب إجراء القياس على عدة مجموعات من الخطوط وذلك لِضَمَان صحة عالية لقيمة هذا العدد .

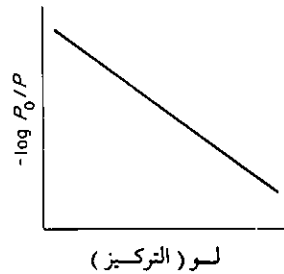
أما إذا استُخْدِمَ المنشور كأداة تشتت في الجهاز ، فان علاقة التشتت مع الطول الموجي أو الطاقة تكون لا خَطَّية ، الأمر الذي يجعل عملية تعيير اللوح أكثر صعوبة . وفي هذه الحالة يُعَيَّر اللوح بقياس مواضع عدد من الخطوط القياسية بجانب حل مجموعة من المعادلات الآتية مع الأخذ في الاعتبار مجموعة من الثوابت ونتائج القياسات . ويُعَيَّن الطول الموجي المناظر لكل من خطوط العينة ، باستخدام المواضع المقاسة والثوابت المحسوبة أو بالمقارنة مع حالات قياسية .

ترتبط شدة خطوط الانبعاث وبالتالي كثافة هذه الخطوط على لوح التصوير مع كمية المادة الموجودة في العينة الأصلية . وتُقاس كثافة الخطوط باستخدام مقياس الكثافة الضوئية (المكثاف الضوئي) densitometer (الشكل ٦-٢٠) الذي يشبه في كثير من الخواص مقياس الطيف الضوئي . وتمثل الفروق الرئيسية بين هذين المقياسين في أن مقياس الكثافة الضوئية لا يحتوي على مُفرد اللون ، واستبدل فيه لوح أو فيلم التصوير بالخلية cuvette . هذا ويُستخدَم مقياس الكثافة الضوئية لربط كل من قوة الاشعاع الوارد (P_0) وقوة الاشعاع النافذ (P) مع كثافة خط معين . ومن ثَمَّ فإن كثافة الخطوط تُربط مع التركيز من خلال الرسم للتعير calibration plot الذي يربط بين لوغاريتم الكثافة $\frac{P}{P_0}$ ضد لوغاريتم التركيز .



الشكل ٦-٢٠ : مقياس الكثافة الضوئية Densitometer

وفي تجربة نموذجية ، يُحضّر منحنى التعير بمساعدة مادة قياسية داخلية internal standard . فتؤخذ سلسلة متتابعة من الصور ، وذلك بتعريض الفلم أو لوح التصوير للضوء عدة مرات متتالية ، وتقارَن كثافة خط العينة مع كثافة خط فلز آخر . ويؤدي هذا إلى التخلص من تأثير التغير في ظروف التهيئ . وبعد إجراء سلسلة من القياسات ، تُرسم بياناً العلاقة بين لوغاريتم نسبة شدة خط العينة في كل مرة إلى شدة خط الفلز القياسي الداخلي ، ولوغاريتم تركيز العينة . ويظهر مثال في الشكل ٧ - ٢٠ حيث يُعين تركيز عينة مجهولة ، بواسطة كثافات خطوط كل من العينة ، والفلز القياسي ، يُعين تركيز العينة المجهولة بالمقارنة مع منحنى التعير .



الشكل ٧ - ٢٠ : منحنى تعير لربط كثافة الخطوط مع التركيز

هذا ، وتكون طريقة إضافة المادة القياسية داخلياً internal standard method ممكنة الاستعمال ، إذا التزمت الخطوط بالمتطلبات التالية :

- ١ - أن يستجيب كل من الخططين من حيث شدتهما إلى أي تغير في ظروف التهيئ .
- ٢ - أن تكون منشأ خطوط كلا العنصرين من الذرات أو الأيونات .

ومن الجدير بالذكر ، أن طريقة الانبعاث الطيفية هذه ، تُستخدَم بشكل أساسي كأداة للتحاليل النوعية ، ونصف الكمية semiquantitative ، وذلك لأن صحة القياس في هذه الطريقة ، ليست جيدة مثل غيرها من الطرق . وتُستخدَم بشكل عام ، لتعيين تراكيز الفلزات في المواد الصلبة ، التي تتراوح ما بين بضع في المائة إلى أقل من ١ جزء في المليون ، وذلك بصحة قياس أفضل من ١٥٪ . ومن أعظم مزايا هذه الطريقة ، ما يلي :

- ١ - يعمل لوح التصوير على حمل شدة الضوء . وهكذا فمن الممكن تعيين الفلزات النزرة .
- ٢ - يمكن تبخير وإثارة العينات الصلبة في هذه العملية . كذلك ، يمكن تناول الفلزات والسوائل بالسهولة نفسها كالمواد الصلبة .

ومن المآخذ على هذه الطريقة ما يلي :

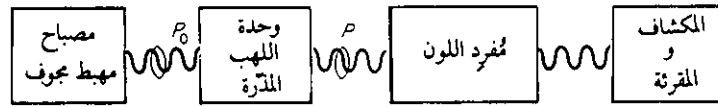
- ١ - ارتفاع ثمن الجهاز والأدوات المصاحبة له .
- ٢ - تستهلك عملية التحليل وقتاً طويلاً ، خاصة إذا كانت عينة واحدة ستحلل فقط .
- ٣ - غالباً ما يلزم تصنيع المواد القياسية .

الامتصاص الذري Atomic Absorption

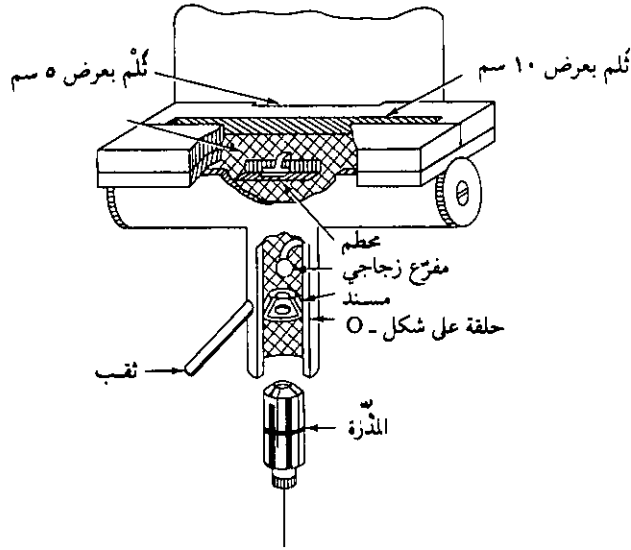
إن المبدأ الأساسي في طرق الامتصاص الذري الطيفية الضوئية (مطيافية الامتصاص الذري) atomic absorption spectrophotometry هو أن يمتص الإشعاع ، بواسطة ذرات غير مُتهَيَّجة ، وهي في الحالة الغازية . وهذه الطريقة مزايا على طرق الانبعاث اللهبية ، للأسباب التالية :

- ١ - يمكن تعيين عدد أكبر من الفلزات كميّاً .
- ٢ - التداخلات الطيفية هنا قليلة .
- ٣ - حساسية أعلى لمعظم الفلزات .

ويتكوّن الجهاز هنا ، من منبع ضوئي ، وخلية ، ومُفرد اللون ونظام المكشاف . ويوضّح الشكل ٢٠ - ٨ مخططاً لترتيب هذا الجهاز . وينبعث إشعاع خطي من المنبع الضوئي ، (مهبط مجوّف hollow cathode) ، ويتّصف هذا الإشعاع بطول موجي مساوٍ تماماً للطول الموجي المناظر لأحد خطوط العنصر المراد تعيينه ، وذلك لأن هذا المنبع مصنوع من مادة العينة نفسها . وهكذا ، فإذا كان المطلوب هو تعيين الحديد ، فإن مادة المنبع يجب أن تكون من الحديد .



الشكل ٢٠-٨ : رسم تخطيطي لمقياس الامتصاص الذري الطيفي الضوئي .



الشكل ٢٠-٩ : موقد الانسياب الصفائحي Laminar flow المستخدم لطرق الامتصاص الذري الطيفية الضوئية .

وفي هذه الطريقة يُرَدَّد محلول العينة إلى موقد مَزَج (غاز - هواء) مُتَقَدِّم . premixed gas-air burner ، صُمِّم بحيث يكون المسار الضوئي فيه طويل (أنظر الشكل ٢٠-٩) . ثم يُمرَّر الإشعاع إلى مُفَرِّد اللون ، ويقاس بواسطة المكشاف . وتكون كمية الاشعاع الممتصة متناسبة طردياً مع تركيز العنصر في العينة . ويُحْضَر منحنى التعيير بقياس قيم الامتصاص لسلسلة من المحاليل القياسية .

ويمكن استخدام طرق الامتصاص الذري لقياس تراكيز منخفضة من الأيونات الفلزية في المحاليل . ويُبيِّن الجدول ٢٠-٤ مدى حساسية هذه الطريقة لتحليل العديد من الأيونات الفلزية .

ولقد طُبِّقَت هذه الطريقة على مدى واسع للعينات البيولوجية والزراعية والمدنية والجيولوجية وعينات التلوث .

ففي مجال التلوث مثلاً ، قام مجلس الآثار البريطاني (١٩٦٤) Council of British Archeology باعداد قائمة بالأماكن التاريخية في كل من إنجلترا ، وسكوتلندا وويلز ، التي يجب أن تتم فيها دراسة شاملة للبيئة . وعالجت أحد هذه الدراسات تلوث الجو بالرصاص من عادم السيارات في بلدة وارويك Warwick بإنجلترا . وقد تم جمع عينات من الهواء ، وتمريضها خلال ورق ترشيح واتمان رقم ١ (Watman No.1) وذلك للتخلص من الدقائق الموجودة في الهواء . وقد قيس حجم الهواء المار إلى ورقة الترشيح بواسطة عداد غاز gas meter . وبعد ذلك ، عولجت ورقة الترشيح بحامض النيتريك الذي تركيزه ١٠٪ ، ورُشِّحت لإزالة المواد غير الذائبة، ثم خُفِّفَت إلى حجم معلوم . وبعدها تمَّ تعيين تركيز الرصاص بواسطة طريقة الامتصاص الذري الطيفية الضوئية باستخدام محاليل قياسية عولجت بطريقة مشابهة . وقد أشارت النتائج إلى أن جَوَّ الطرق المزدحمة بالسيارات يحوي كمية من الرصاص أكبر منها في جَوَّ الطرق الأقل ازدحاماً (الشكل ٢٠-١٠)

الجدول ٢٠-٤ : بعض العناصر التي يمكن تعيينها بواسطة طرق الامتصاص الذري الطيفية الضوئية *

العنصر	المادة المحللة	مدى التركيز في المحلول (بالجزء الخط التحليلي في المليون) والانحراف المعياري (±) Analytical line (انجستروم)
Li	محاليل اختبار	٤-٠.٠٣ ٦٧٠٧ر٨
Na	نباتات	٢٠٠٠-٠.٢ ٣٢٣٢ر٦
Na	مستخلصات التربة	٠.١-٠.٥ (٠.٠٨) ٥- (٠.٢) ٥٨٩٠ر٩
		٥٨٩٥ر٩
K	مستخلصات التربة	٠.١-١ (٠.٠٦) ١٠- (٠.١) ٧٦٦٤ر٩
		٧٦٩٩ر٠
Cu	سبائك أساسها النحاس	٢٥ (٠.٢٤) ٥٠- (٠.١٢) ٣٢٤٧ر٥
Cu	محاليل اختبار	٢٠٠-٢ ٢٢٢٧ر٨
Rb	محاليل اختبار	٢٠-٠.١ ٧٨٠٠ر٢
Ag	محاليل اختبار	١ (٠.١٥) ٥٠- (٠.١) ٣٢٨٠ر٧
Cs	محاليل اختبار	٢٠-٠.٢ ٢٨٥٢ر١
Au	محاليل اختبار	١٥ (٠.١٥) ٥٠- (٠.١) ٢٤٢٨ر٠
Au	محاليل اختبار	٢٠٠-٢ ٢٦٧٦ر٠
Mg	نباتات ، تربة ، مياه الصرف ، أمصال الدم ، الحليب ، lysimeter	٠.٣ (٠.٠٢) ٣- (٠.٠٦) ٢٨٥٢ر١
Mg	أمصال الدم	٠.٣ (٠.٠٣) ٢- (٠.٠٢) ٢٨٥٢ر١
Mg	نباتات ، مستخلصات التربة	٠.٥ (٠.٠٨) ٥- (٠.٠٦) ٢٨٥٢ر١
Ca	أمصال الدم	٤-١٠ (٠.١) ١٥- ٤٢٢٦ر٧
Ca	نباتات	٢٠٥-٥٠ ٤٢٢٦ر٧
Ca	مستخلصات التربة	٢٠٥-٥٠ ٤٢٢٦ر٧
Sr	محاليل اختبار	٢٠-٠.٢ ٤٦٠٧ر٣
Ba	محاليل اختبار	٨-١٠٠٠ ٥٥٣٥ر٦
Zn	نحاس أصفر معالج بالرصاص	٥ (٠.٠٣) ٢٥- (٠.٠٥) ٢١٣٨ر٦
Zn	نباتات	١ (٠.٠١) ١٠- (٠.٣) ٢١٣٨ر٦
Cd	محاليل اختبار	٤-٠.٠٣ ٢٢٨٨ر٠

٢٥٣٦ر٥	١٠٠٠-١٠	محاليل اختبار	Hg
٢٨٧٤ر٢	٥٠٠-٣	محاليل اختبار	Ga
٢٧٦٧ر٩	١٠٠-١	محاليل اختبار	Tl
٢٨٦٣ر٣	٣٥٠-٥	محاليل اختبار	Sn
٢٨٣٣ر١	٢٠٠-١٠٠	نحاس أصفر معالج بالرصا ص	pb
٣٥٧٨ر٧	٢٠-٠٢	محاليل اختبار	Cr
٢٣١١ر٥	٢٠٠-٢	محاليل اختبار	Sb
٣٠٦٧ر٧	٣٠٠-٢	محاليل اختبار	Bi
٣١٣٢ر٦	٨٠-٠٥	محاليل اختبار	Mo
٤٠٣٠ر٧	٧٥-١٠	نحاس اصفر معالج بالرصا ص	Mn
٢٧٩٤ر٩	٢٥(٠١)-٠٥(٠٤)	تربة ، مستخلصات التربة ، نباتات	Mn
٢٤٨٣ر٣	٢٥(٠١٤)-١٢٥(٠١)	نباتات	Fe
٢٤٠٧ر٢	٢٠-٠٢	محاليل اختبار	Co
٣٤١٤ر٨	٥٠-١٠	نحاس أصفر معالج بالرصا ص (١)	Ni
٣٤٣٤ر٩	٢(٠٤)-١٠٠(٠٦)	محاليل اختبار	Rh
٢٤٧٦ر٤	٢(٠١)-١٠٠(٠٥)	محاليل اختبار	Pd
٢٦٥٩ر٤	١٠(٠٣)-١٠٠(٢٠)	محاليل اختبار	Pt

*[مأخوذ عن : R.Mavrodineau,Flame Spectroscopy ,Wiley,New York,1955]



الشكل ٢٠-١٠ : تأثير حركة المرور Traffic على تراكيز الرصاص في الجو .
 القيم المدرجة مُقاسة شهرياً . (V.22) ازدحام شديد ؛ (V.27) ازدحام خفيف .
 [J.Bullock and W.Lewis, Atmospheric Environment, 2,517 , 1968 : مأخوذ عن]

المثال ٢٠-١ : احسب تركيز الرصاص (ميكروجم / م³) في عينة هواء ، وذلك باستخدام المعلومات المبينة أدناه . علماً بأن كمية الهواء المارة من ورقة الترشيح كانت ١٠٠٠ م³ . وأذيت ورقة الترشيح في محلول ١٠٪ HNO_3 ، ثم رُشحت وخففت إلى ١٠٠٠ مل في دورق قياس حجمي . كذلك حُضرت مجموعة من المحاليل القياسية في ١٠٪ HNO_3 أيضاً . وكانت قيم الامتصاص لهذه العينات على النحو التالي :

الامتصاص

تركيز Pb
(ميكروجم / مل)

٠.١٥

٢٠٠

٠.٣١

٤٠٠

٠.٤٧

٦٠٠

٠.٦٠

٨٠٠

٠.٧٧

١٠٠٠

٠.٥٨

العينة المجهولة

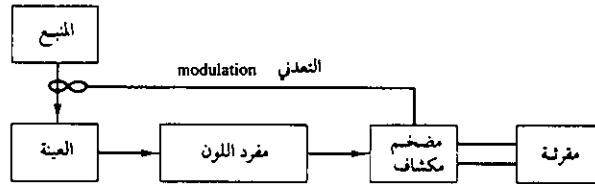
وَبَرَسْم منحنى التعيير (الامتصاص ضد التركيز) من البيانات المذكورة أعلاه ، عُيِّن تركيز الرصاص في العينة المجهولة على أنه ٧٥ ميكروجم/مل . هذا ويمكن حساب تركيز الرصاص في العينة المجهولة على النحو التالي :

$$٧٥ \text{ ميكروجم/مل} \times ١٠٠٠ \text{ مل} = ٧٥٠ \text{ ميكروجم Pb (في جميع العينة)}$$

$$\text{مقدار Pb في جميع العينة} = \frac{٧٥٠ \text{ ميكروجم}}{١٠٠٠ \text{ مل}} = ٠.٧٥ \text{ ميكروجم Pb / مل}$$

التفلور الذري Atomic Fluorescence

تُعد طرق التفلور الذري الطيفية atomic fluorescence spectroscopy ، أحدث الأساليب التقنية المستخدمة لتحديد الفلزات . وبالمقارنة مع الامتصاص الذري الذي يُقاس فيه مقدار ما تمتصه العينة من الاشعاع الوارد عليها من مهبط مجوّف ، فإن مبدأ التفلور الذري مبني على ملاحظة الانبعاث بعد تهيج الأصناف الذرية بواسطة طول موجي مُنتقى . ويبيّن الشكل ٢٠-١١ ، رسماً تخطيطياً لمقياس التفلور الذري الطيفي (مطياف التفلور الذري) -atomic fluorescence spectrometer . هذا ، وتجدر الإشارة إلى أن المنبع الضوئي يجب أن يكون متعامداً مع المحور الضوئي للنظام ، وإن الاشعاع يجب أن يُعدّل modulated بحيث يتم الكشف فقط عن الاشعاع الرنيني resonance radiation للعينة ، والنتائج عن المنبع فقط .



الشكل ٢٠-١١ : رسم تخطيطي لمقياس التفلور الذري الطيفي

وأكثر المنابع الضوئية نجاحاً في مجال التفلور الذري هو مصباح التفريغ اللاقطبي electrodeless discharge lamp . وهذه المصابيح عبارة عن أنابيب من الكوارتز مسدودة بإحكام ، وتحتوي بداخلها غاز آرغون والفلز المطلوب . ويتم تشغيل هذه الانابيب بواسطة مولّد أشعة دقيقة (ميكروثية) microwave generator الذي يعمل على تبخير وتهيج الفلز في الداخل ليعطي خطوط طيف ذرية ذات شدة عالية ، تعيش لمدة طويلة من الزمن . هذا وعند التشغيل ، يلزم وقت طويل لتسخين الأنبوب قبل الاستعمال .

ومع أن عدداً كبيراً من الابحاث ظهرت في المراجع لمعالجة استخدام هذا الاسلوب التقني ، إلا أن حالات قليلة فقط كانت فيها التطبيقات على عينات حقيقية . ولقد أُشير في هذا الصدد إلى تعيين ما يتسرّب من الفلزات المتآكلة في الزيوت ، وفي تعيين فلزات منتقاه في سوائل التغيرات الكيميائية الحيوية metabolic fluids . وحيث أن ما يلاحظ في كل من طرق التفلور الذري وطرق الانبعاث الذري متشابهة ، فإن طرق التعيينات الكمية في كلا الحالتين متشابهة .

الأسئلة Questions

- ١ - صف الطرق المستخدمة لتهييج الذرات .
- ٢ - صف المكونات الرئيسية في مرسام طيف القوس arc spectrograph
- ٣ - بين كيف تُستخدم صورة طيف القوس الكهربائي arc spectrograme للتحليل النوعي .
- ٤ - ٨ ما غرض استخدام مقياس الكثافة البصرية ؟ وكيف يُستخدم في التعينات الكمية ؟
- ٥ - اذكر الفرق بين الامتصاص الذري والانبعث الذري .
- ٦ - صف المكونات الرئيسية في وحدة الامتصاص الذري .

المسائل Problems

- ١ - عينة تحتوي على الصوديوم ، وزنها ١٢٤٥٦ رجم ، أُذيبت وخُففت إلى ١٠٠ مل ، ثم حُللت باستخدام خط الصوديوم المناظر للطول الموجي ٥٩٠ نانومتر . احسب النسبة المئوية للصوديوم في العينة الأصلية وذلك باستخدام البيانات التالية ؛

تركيز الصوديوم (مجم/لتر)	قراءة الانبعاث
٠ر٥	٢٤
١ر٠	٤٩
٢ر٠	١٠٣
٢ر٥	١٢٠
٤ر٠	١٩٠
المحلول المجهول	١٢١

- ٢ - عينة تحوي خارصين ، وزنها ٢٩٦٧٤ رجم ، أُذيبت في حامض مخفف ، ثم خُففت إلى ١٠٠ر٠ مل ، وحُللت بطريقة الامتصاص . احسب تركيز الخارصين في العينة الأصلية معبراً عنه بالجزء في المليون ، وذلك من البيانات التالية :

تركيز الخارصين (ميكروجم/مل)	الامتصاص
١ر٠	٠ر١١
٣ر٠	٠ر٣٠
٥ر٠	٠ر٥٤
٦ر٠	٠ر٦٧
٧ر٠	٠ر٧٩
٢٠ر٠	١ر١٣
المحلول المجهول	٠ر٣٧

* اجابات المسائل المميزة بهذه العلامة موجودة في نهاية الكتاب .

٣ - مادة عضوية تحتوي على الكالسيوم حُلِّلت كمياً لمعرفة تركيز هذا العنصر . فاذا أُذيبت كمية من المركب وزنها ٠٧٣٥٠ جم ، ثم خُفِّفت إلى ١٠٠٠ مل بالضبط ، وقورنت شدة الانبعاث الناتجة عنها مع تلك الناتجة عن عدة محاليل قياسية احسب النسبة المئوية للكالسيوم في العينة .

تركيز الكالسيوم (مجم/مل)	شدة الانبعاث
٠٥٠	٢٣
٠٧٥	٣٥
١٠٠	٤٥
١٢٥	٥٨
١٥٠	٧٠
المحلول المجهول	٦٢

٤ - عينة حديد وزنها ٠٩٤٢١ جم ، تحوي كمية نزره من النحاس وُعِينت كمية النحاس هذه بواسطة الامتصاص الذري بطريقة إضافة المادة القياسية . فاذا أُذيبت عينة الحديد في حامض وخُفِّفت إلى حوالي ١٠٠٠ مل باستخدام دورق قياس حجمي ثم أُضيف إلى ٢٥ مل من محلول هذه العينة ٢٥ مل من محلول النحاس الذي تركيزه ٤٥٠ جزء في المليون . احسب تركيز (بالجزء في المليون) النحاس في العينة الأصلية .

امتصاص العينة = ٠٢٢

امتصاص العينة مع المادة القياسية المضافة = ٠٣١

٥ - هُيِّجت عينة معدنية بواسطة مرسام طيف القوس الكهربائي . وكانت الخطوط الغالبة - التي وُجِدَت بعد تظهير لوح التصوير عند الاطوال الموجية التالية : ٢٤٢٧٩٢ ، ٢٦٧٥٩٦ ، ٢٨٠٢٢٠ ، ٣٢٧٣٩٩ ، ٣٢٤٧٥١ ، ٥١٠٥٥٠ ، ٥١٥٣٢٤ ، ٥٢١٨٢٢ أنجستروم فما هو تركيب السبيكة ؟

٦ - هُيِّجت عينة في قوس كهربائي ، وسُجِّل الطيف المنبعث على لوح تصوير . عَيِّن نوعياً مكونات العينة باستخدام الخطوط التالية ؛

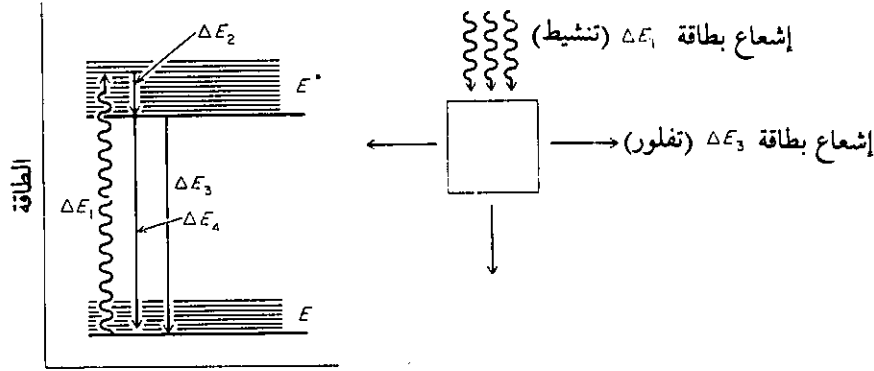
٢٢٨٨٠٢	انجستروم	٣٦١٠٥٠	انجستروم	٣٧٤٨٢٨	انجستروم
٢٨١٦١٩	انجستروم	٣٧١٩٩٦	انجستروم	٦٢٣١٧٦	انجستروم
٣٢٦١٠٦	انجستروم	٣٧٣٧١٣٣	انجستروم	٦٢٤٣٣٦	انجستروم
٣٤٠٣٦١	انجستروم	٣٧٤٥٥٧	انجستروم	٦٤٣٨٤٧	انجستروم
٣٤٦٦٢٠	انجستروم				

الفصل الحادي والعشرون

الوميض Luminescence

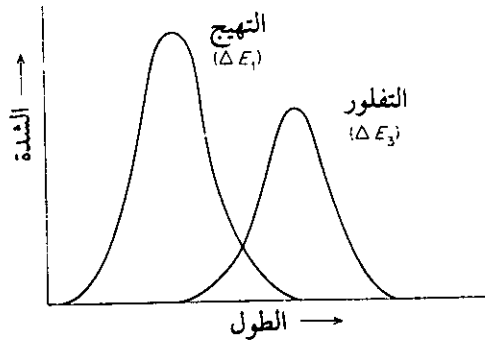
الفلورة Fluorescence

الفلورة هي أحد أشكال الوميض ، وفيها ينبعث الضوء من عينة مُعرَّضة للإشعاع ، وذلك كما هو مُوضَّح في الشكل ٢١ - ١ . فتُعرَّض عينة تحوي مركب فلوري fluorescent compound للإشعاع من ضوء بطاقة مقدارها ΔE_1 بحيث يعمل هذا الإشعاع على ارتقاء إلكترون مُعين من مستوى الطاقة E إلى مستوى الطاقة E^* . والآن ، يمكن للمركب أن يفقد طاقته بطريقتين : (١) بالتصادم collision مع جزيئات المذيب (فقدان الفعالية بالتصادم collisional deactivation ، وهذا مُوضَّح بالقيم ΔE_2 و ΔE_4 في الشكل (٢١ - ١) ، (٢) بإشعاع طاقة ، ΔE_3 ، بعد فقدان جزئي لها على شكل ΔE_2 .



الشكل ٢١ - ١ : رسم تخطيطي لمستويات الطاقة التي تصف التفلور

وتكون طاقة الطول الموجي للتنشيط activation wavelength أكبر من طاقة الطول الموجي للانبعاث أو الفلورة ، وذلك كما هو مُوضَّح في الشكل ٢١ - ٢ . ومع ذلك هناك مركبات تَفْلُور Fluoresce عند طول موجي طاقته تساوي طاقة التنشيط activation energy (وهذا ما يدعى بتفلور الرنين resonance fluorescence) . وتستغرق العملية كلها التي يحدث فيها التهيُّج (ΔE_1) والاسترخاء الاهتزازي vibrational relaxation (ΔE_2) والانبعاث (ΔE_3) ، زمنًا يتراوح بين 10^{-10} - 10^{-8} ثانية .



الشكل ٢١ - ٢ : أطيايف التنشيط والتفلور

شدة الانبعاث Intensity of Emission

يُعبر عن شدة التفلور (F) بالمعادلة التالية :

$$F = \phi P_o \epsilon b C \quad (21-1)$$

حيث ϕ هي حاصل الكم quantum yield، شدة الاشعاع الوارد، ϵ الامتصاصية الجزيئية، b طول المسار الضوئي، C التركيز. وتنطبق هذه المعادلة على المحاليل ذات التركيز المنخفض جداً فقط.

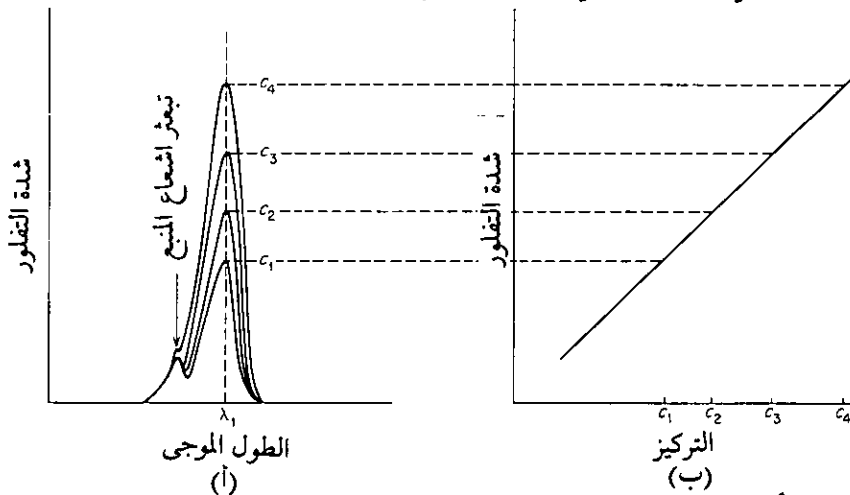
والجدير بالذكر أن حاصل الكم ϕ هو مقياس الكفاءة لتوليد إشعاعات الفلورة fluorescent radiation، ويُعبر عنه بالمعادلة التالية :

$$\phi = \frac{\text{عدد الفوتونات المنبعثة}}{\text{عدد الفوتونات الممتصة}}$$

فاذا كانت قيمة $\phi = 1$ مثلاً، فهذا يعني أن كل فوتون يُمتص سينبعث على شكل إشعاعات فلورة. هذا وتُجدر الإشارة إلى أن حاصل الكم يكون دائماً أقل من 1، وفي بضع حالات فقط تقترب قيمته من الوحدة. وفي معظم الحالات يكون حاصل الكم قليلاً جداً، ولهذا فإن كثيراً من المركبات تُصنّف كمركبات غير فلورية nonfluorescent، مع أن تراكيبيها تسمح بالتفلور.

ويظهر من المعادلة 21-1 أن شدة التفلور تتناسب طردياً مع كل من شدة الاشعاع الوارد P_o ، والتركيز C . وكلما ازدادت قيمة P_o (أو ازدادت قوة المنبع) فإن كمية الفلورة الملاحظة ستزداد أيضاً، كذلك كلما ازداد تركيز المكونات المتفلورة فإن تفلورها يزداد.

وإذا تمّ قياس أطيايف الفلورة لسلسلة من المحاليل تتدرّج تراكيزها في الزيادة ($C_1 > C_2 > C_3 > C_4$) فإن خطوطاً بيانية كالمبيّنة في الشكل 21-3 سيُحصل عليها. وعند رسم قيم النهايات العظمى لشدة التفلور عند الطول الموجي المعطى λ_1 ضد التركيز، فإن سيُحصل على منحنى تعيير كالمبيّن في الشكل 21-3 ب. ويتراوح عادة التركيز الذي تكون عليه الطريقة نافعة في مدى الجزء في المليون أو أقل من ذلك.



الشكل 21-3 : التغير في شدة التفلور بدلالة التركيز (أ) طيف التفلور عند تراكيز مختلفة ؛ (ب) رسم بياني لمنحنى التعيير.

العوامل المؤثرة على حاصل الكم Factros Affecting the Quantum Yield

لقد استنتج سابقاً ، أنه لا يمكن ملاحظة فلورة جميع الجزيئات . والجزيئات التي تتفلور بكفاءة كم عالية تحتوي عموماً على واحد ، أو أكثر ، من المكونات التركيبية التالية :

- ١ - تمتاز بامتصاصية جزيئية عالية .
- ٢ - تحتوي على عدد من الروابط الثنائية الاقترانية conjugated double bonds أو تمتاز باستقرار رنيني resonance stability عالٍ .
- ٣ - تحتوي على مجموعات مانحة للإلكترونات electron-donating groups مثل NH_2 أو OH .
- ٤ - تمتاز بتركيب قاس rigid structure في جزيئاتها كالمعقدات الفلزية مثلاً . هذا ، وليس من الضروري أن تتوافر الميزات التركيبية لتوليد تفلور في الجزيء .

وتجدر الإشارة إلى أن بعض الميزات التركيبية أيضاً تميل إلى كبت التفلور (quenching) . فبعض المجموعات الوظيفية تميل إلى إنقاص تفلور الجزيء ، ومن هذه الجزيئات ، مثلاً : اليوديد ، البروميد ، النيترو ($-\text{NO}_2$) ، الكاربوكسيل ($-\text{CO}_2\text{H}$) . كذلك ، فإن نقصاً في التفلور ربما يحدث أيضاً ، عندما يكون الجزيء معقدات مع الأيونات الفلزية الثقيلة ، مثل الزئبق .

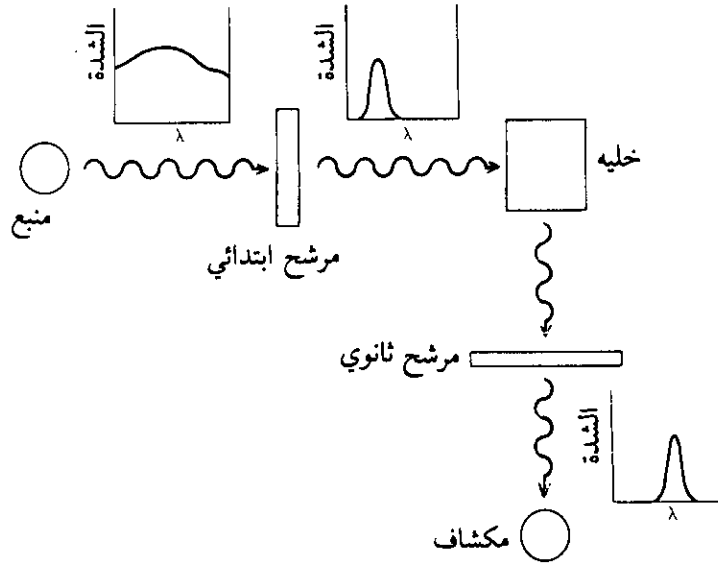
وينطبق مصطلح الكبت على جميع العمليات التي تميل لانقاص حاصل الكم . ومن هذه العمليات ، مثلاً :

- ١ - فقدان الفعالية بالاصطدامات مع جزيئات المذيب .
- ٢ - استهلاك الطاقة لكسر الروابط .
- ٣ - امتصاص إشعاع التفلورة بواسطة مكونات أخرى في المحلول .

وعموماً ، فيلزم تطبيق الفلورة إلى حد كبير في العلوم الحياتية ، حيث يلزم تعيين كميات نذرة من النواتج الأيضية (metabolites) ، والعقاقير ، وغيرها كميّاً . فمثلاً ، يمكن تعيين تراكيز نذرة من ثيامين (thiamine) ، ورايوفلافين (riboflavin) ، ونواتجها الأيضية في الأنسجة ، والسوائل الحيوية . كذلك ، فإن الفلورة تُستخدَم في ضبط الجودة لجرعات الدواء .

تركيب جهاز الفلورة Instrumentation

يجب أن يحتوي الجهاز الذي يقيس الفلورية على المكونات الأساسية التالية : منبع انبعاث في المنطقة فوق البنفسجية ، ومكشاف (المنطقة فوق البنفسجية - المرئية) ، وطريقة لفصل إشعاع الفلورة عن الإشعاعات المنشطة الأخرى . ويوضح الشكل ٢١ - ٤ رسماً تخطيطياً للجهاز بسيط . وفي هذا الجهاز ، يمرّ الإشعاع من المنبع خلال مرشح ، ويؤجّه على العينة الموضوعة في الخلية . ثم يمرر إشعاع الفلورة ، المنبعث من العينة ، خلال مرشح آخر ، وتقاس كمية الطاقة عندئذ بواسطة المكشاف .



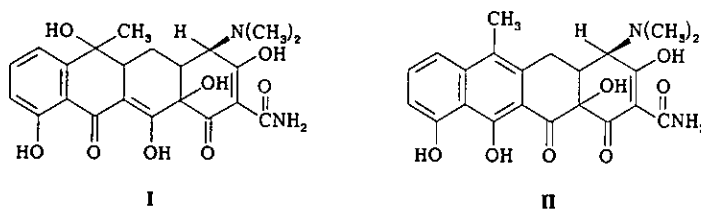
الشكل ٢١ - ٤ : رسم تخطيطي لمقياس الفلورة fluorometer مُسَحَّت الاطيفاف عند كل نقطة تغيير .

وتشير منحنيات مسح الطول الموجي wavelength scans المبينة في الشكل ٢١ - ٤ إلى توزيع شدة الاشعاع عند أي نقطة على طول المسار الضوئي . وينبعث الاشعاع في البداية من مصباح زينون (xenon lamp) بضغط عالي ، بحيث يُعطي ضوءاً يغطي جميع الأطوال الموجية . ثم يُمرَّر هذا الاشعاع ، خلال مُرْشَح ، أو منشور ، أو مُحْزَز ، وذلك ليعطي طاقة التنشيط المناسبة ، التي تُوجَّه على العينة . وبعد أن تتفلور العينة (من جميع الجهات) فان الأشعة المنبعثة عنها تُقاس بواسطة مكشاف ، مُثَبَّت على زاوية قائمة بالنسبة للمرشح . والغرض من المرشح الثانوي هو فصل الاشعاعات المتبعثرة غير المطلوبة . ويُستَخدم منبع ذو طول موجي ثابت ، مثل مصباح الزئبق وذلك في الأجهزة الأقل تعقيداً . وبالجمع بين هذا المنبع ، وعدد من المرشحات ، يمكن اختيار أطوال موجية معينة ، لُتُستَخدم في التهيج .

وتُقاس شدة الفلورة كنسبة مئوية للانفاذية . ولذلك ، فكلما ازدادت شدة الفلورة ، فان النسبة المئوية للانفاذية تزداد . ويتطلب القياس هنا ، عملية تقييس لمستوى ١٠٠٪ انفاذية ، على مقياس الفلورة fluorometer . ويُستَخدم لعملية التقييس هذه ، إحدى اسلوبيين هما :

(١) يوضع في الحجرة المعدّة للعينة داخل الجهاز ، إما محلول كينين quinine المائي المحمض بحامض الكبريتيك (حاصل الكم حوالي ١) ، أو قطعة من الزجاج تحتوي على أيون اليورانيل UO_2^{2+} uranyl (حاصل كم عالي) ، ثم يُضَبِّط الجهاز على ١٠٠٪ انفاذية . (٢) يُستَخدم أكثر المحاليل القياسية (من محاليل العينة المراد تعيينها) تركيزاً لضبط الجهاز على ١٠٠٪ انفاذية . وبعد تقييس مقياس الفلورة (على صفر و ١٠٠٪ انفاذية) ، يُحضّر منحنى التعبير بقياس النسبة المئوية للانفاذية لسلسلة من المحاليل القياسية . وترسّم النسبة المئوية للانفاذية ضد التركيز بيانياً ، لِيُنتِج منحنى التعبير الذي يكون غالباً لاختطياً .

وَيُستَخدَم تتراسايكلين (I) كمضاد حيوي عام ، ويمكن تعيينه بطريقة قياس الفلورية ، وذلك بعد تحويله إلى مركب انهايدرومتتراسايكلين (II) واتباع ذلك بتكوين معقد مع الألمنيوم . وفيما يلي نموذج لطريقة تعيين تتراسايكلين في



المصل . فبعد استخلاص ٠.٢ مل مصل من النظام الأيضي metabolic system ، يضاف لها ٩.٠ مل ماء و ١.٠ مل من ٣٠٪ حامض ثلاثي كلور أسيتيك ، ويُخلط المحلول جيداً بمعاملته بالطرد المركزي . ثم يُؤخذ ٨ مل من الرشيع ويضاف لها ١ مل من ٥ جـ حامض هيدروكلوريك ، ويُغلى المحلول لمدة ٣٠ دقيقة . وبعد أن يُعادل المحلول بهيدروكسيد الصوديوم تُعدّل pH له إلى ٥.٤ وذلك بواسطة محلول منظم ، ويُضاف بعد ذلك ٢ مل من الكلوروفورم . ثم يخلط ١ مل من هذا المحلول مع ١ مل من محلول ٠.١٪ $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ في كحول الايثيل المطلق ويُسمح للمحلول بالبقاء على الأقل ساعة واحدة ليتكوّن المعقد . ويتبع ذلك ملاحظة التفلور عند ٥٥٠ نانومتر باستخدام طول موجي مُنشط عند ٤٧٥ نانومتر . ويُرسَم بياناً شدة التفلور ضد التركيز لسلسلة من المحاليل القياسية ، ويُعطى ذلك خطأً مستقيماً في مدى التراكيز من ٠.١ - ٢٠ ميكروجم تتراسايكلين / مل من العينة . ويبيّن الجدول ٢١ - ١ نتائج دراسة لتركيز تتراسايكلين في مصل الكلب وتغيّر هذا التركيز مع الزمن .

الجدول ٢١ - ١: نتائج دراسة لتركيز تتراسايكلين في مصل الكلب وتغيّر هذا التركيز مع الزمن

الجرعة الوريدية intravenous dose	الزمن بعد الجرعة (ساعة)	التركيز (ميكروجم / مل مصل)
٧٥ مجم / كجم	٠.٥	١٠.٣
	١.٥	٧.٠
	٣.٠	٤.٣
	٥.٠	٣.٥
	٨.٠	٢.٧
	٢٤.٠	٠.٥

ومن الجدير بالذكر ، أن انهايدريد تتراسايكلين يتفلور أيضاً ، ولكن الحاصل الكمي لفلورته يكون أقل منه لمعقد الألومنيوم بحوالي ٣٠ مرة . وهكذا ، فإن تكوّن المعقد يؤدي إلى زيادة الحساسية .

والهيدروكربونات متعددة الحلقات الأروماتية polycyclic aromatic hydrocarbons هي من مُحدثات السرطان carcinogens المعروفة ، وتُعرّف هذه المركبات بالأحرف PAH للسهولة . وتُعتبر مركبات كل من ، بنز (a) انتراسين benz (a) anthracene وبنز (e) بايرين benz (e) pyrene وكرايسين chrysene نماذج لمركبات PAH . وتواجد هذه المركبات في

الجو كنتيجة لاحتراق المواد العضوية عند درجات حرارة كافية لكسر كل من الرابطين C-H و C-C . وتتفاعل الجذور radicals التي تتكون تحت هذه الظروف بعضها مع بعض لتعطي مركبات PAH . هذا ، ومن الأهمية بمكان أن تتوافر المقدرة لتعيين مستوى تراكيز مركبات PAH في الجو ، وحيث أن هذه المركبات تتميز باقتران عالٍ ، وتتفلور في منطقة الطيف المرئية بشدة فلورة عالية ، فقد تمّ تصميم عدد من الطرق التي تعتمد على قياس الفلورة لهذا الغرض .

وفي الطرق المذكورة ، تُجمع مركبات PAH (التي تكون في الهواء كدقائق معلّقة) على مرشح من الزجاج الليفي fiberglass . ثم تُستخلص مركبات PAH من المرشح بالبنزين ، ويُخَرّ البنزين تحت النيتروجين . ثم تُفصل المركبات المتبقية وهي مركبات PAH إلى مكوناتها المنفردة وذلك بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الدقيقة thin-layer chromatography (أنظر الفصل ٢٥) ، ويُستخدَم لذلك مخلوط استخلاص يتكوّن من بنتان (pentane) ، وإيثر ، بنسبة ١٩ : ١ على التوالي . وعندما تنفصل المكونات تماماً بعضها عن بعض ، يُسمح للطبقة بالجفاف ، ويتم الكشف عن البقع المتكوّنة عليها ، تحت ضوء فوق بنفسجي ، فتتفلور هذه البقع ، دالة على أماكنها .

وإذا كان المطلوب مثلاً ، تعيين مركب بنز (a) بايرين (BaP) كميّاً ، تُؤخذ البقعة الخاصة بهذا المركب من مكانها إلى دورق يحوى ٢٠ مل H_2SO_4 . وبعد أن يذوب هذا المركب ، تُقاس شدة الفلورة الناتجة عن محلوله ، عند ٥٤٥ نانومتر ، باستخدام طول موجي مُهيّج عند ٥٢٥ نانومتر . وبمقارنة شدة الفلورة الناتجة مع شدة فلورة محاليل قياسية ، يمكن حساب تركيز مركب بنز (a) بايرين في عينة الهواء . هذا ويمكن بهذه الطريقة الكشف عن كمية نذرة من بنز (a) بايرين تصل إلى ٠.٠١ ميكروجرام .

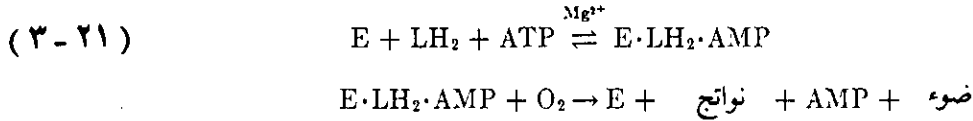
الفسفرة Phosphorescence

تمتلك عدد من الجزيئات المختلفة ، المقدرة على التأخر في بعث الضوء ويُسمى ذلك الفسفرة . ويُلاحظ هذا النوع من الانبعاث بوضع المكشاف على زاوية قائمة بالنسبة لشعاع التنشيط كما في حالة الفلورة . ويتراوح زمن انبعاث إشعاع الفسفرة phosphorescent radiation ، من جزيء متفسفر ، بين 10^{-4} إلى ١ ثانية . وتبعاً لذلك فمن المعتاد أن يُلاحظ التفسفر في المذيبات ذات التراكيب القاسية rigid solvent structures فقط ، حيث يقل عدد التصادمات المؤدية إلى فقدان النشاط إلى حدّه الأدنى . وهكذا ، فعلى وجه العموم فإن فسفرة المحلول تُلاحظ عند درجات حرارة النيتروجين السائل .

ونظراً لأن الميزات التركيبية اللازم وجودها في الجزيء حتى يتفلور ، أو يتفسفر ، هي نفسها ، فإن المركبات التي تتفسفر ، غالباً ما تتفلور . ويُفرّق بين الطريقتين باستخدام مصراع دَوّار rotating shutter ، الذي يعمل على تأخير الفترة الزمنية بين الانبعاث والتنشيط .

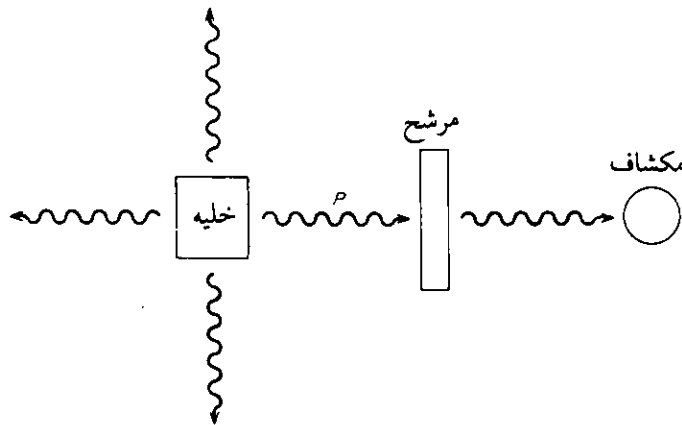
هذا ، ولا تُستخدم طريقة قياس الفسفرة phosphorimetry كطريقة روتينية للتحليل . وتُستخدم فقط عندما تُفشل الطرق الأخرى ، حيث تصبح هذه الطريقة ذات قيمة ، في تعيين تراكيز نذرة ، في مدى جزء في البليون ، أو جزء في المليون .

يعد الوميض الكيميائي نوع من أنواع الوميض الذي تَزوّد فيه الطاقة إلى الجزيء عن طريق تفاعل كيميائي . وبعبارة أخرى فإن الناتج عن هذا التفاعل يكون في حالة التهيج الإلكتروني . هذا ، وتفاعل الحشرة المضيئة firefly هو أفضل الأمثلة على الوميض الكيميائي . إذا يتفاعل لوسيفرين (Luciferin (LH₂ مع ثلاثي فوسفات أدينوزين-Adi- (ATP) nosine triphosphate ، بوجود إنزيم لوسيفيراز (E) luciferase ، وتعطي بذلك معقداً ، ويمثل هذا التفاعل على النحو التالي :



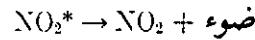
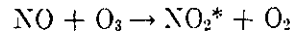
ويتفاعل المعقد الناتج مع الأكسجين ليكون نواتج مصحوبة بانبعاث الاشعاع . وتتناسب كمية الضوء المنبعثة طردياً مع تركيز المركب ATP ، هذا إذا بقيت تراكيز المتفاعلات الأخرى ثابتة لسلسلة من القياسات ، التي يعاد فيها التفاعل ، عند تراكيز مختلفة من ATP.

وبين الشكل ٢١ - ٥ تخطيطاً للجهاز الذي يُستخدم في مثل القياسات المذكورة . وتتكون الوحدة الرئيسية في هذا الجهاز من نظام مُعين لحقن المتفاعلات injection system ، وتجويف خلوي ، ومكشاف . وعند حقن تركيز ثابت من كل من لوسيفيراز ، وكبريتات المغنيسيوم ، ولوسيفرين في عينات قياسية من مادة ATP ، فإنه يمكن بذلك عمل منحنى تعيير يربط شدة الوميض luminescence intensity مع تركيز ATP . ويعد هذا الأسلوب التقني ذا قيمة خاصة ، لأن معظم الكائنات الحية الدقيقة microorganisms تحتوي على مركب ATP . وهكذا ، فيمكن استخدام هذه الطريقة لاختبار فعالية المبيدات البيولوجية biocides ، وتأثير العقاقير ، والكشف عن الكائنات الحية الدقيقة في الأطعمة .



الشكل ٢١ - ٥ : رسم تخطيطي للجهاز المُستخدَم لملاحظة الوميض الكيميائي

ومن تطبيقات الوميض الكيميائي أيضاً ، اختبار وجود أجزاء في البليون من غاز NO في الهواء . وتعتمد طريقة قياس الوميض هنا على تفاعل في الحالة الغازية بين NO ، والأوزون ، الذي يَتَمُّ على النحو التالي :



ويَتَكَوَّن في هذا التفاعل ثاني أكسيد النيتروجين المهيج إلكترونياً ، NO_2^* ، والذي يتراجع إلى الحالة الألكترونية الأدنى عن طريق بعث طاقة التهيج على شكل ضوء . وفي نموذج لأحد المشاهدات ، يُضَخُّ الهواء إلى حجرة في الجهاز تحوي O_3 . ويتم قياس شدة الانبعاث الناتجة بشكل مستمر بواسطة خلية حساسة ضوئياً مثل المضاعف الضوئي .

تبعثر الضوء Light Scattering

عند مرور الضوء خلال خلية تحتوي على دقائق معلقة suspended particles ، يمكن ملاحظة الاشعاعات على جميع الزوايا . وتسمى هذه العملية التبعثر ، وهي موضحة في الشكل ٢١ - ٦ . وفي هذا الجهاز يُسلَّط الاشعاع الوارد ، P_o ، على العينة ، وينتج عن ذلك اشعاعات نافذة بشدة ، P_t ، واشعاعات متبعثرة بشدة ، P_s . وتعتمد كمية التبعثر على عدد الدقائق في المعلق ، وعلى حجم هذه الدقائق ، وطول المسار الضوئي ، وعليه فيمكن كتابة العلاقة التالية :

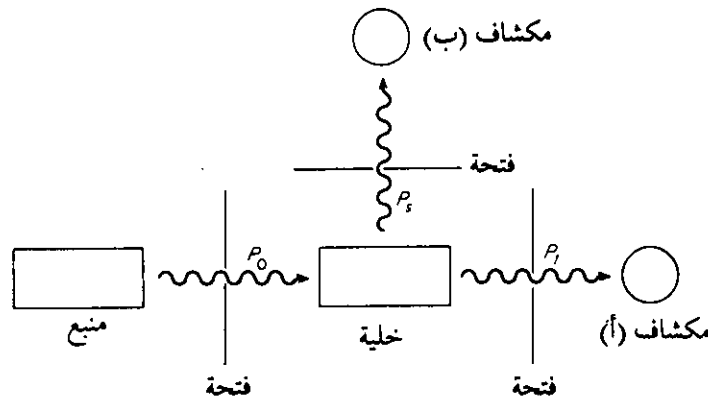
$$KbC = \frac{P_o}{P_t} \quad \text{لو} \quad ٢١ - ٤$$

وتعبر هذه العلاقة عن اعتماد التبعثر [لو $(\frac{P_o}{P_t})$] على التركيز ، C ، وطول المسار الضوئي ، b . ويسمى الثابت K ، ثابت التعكير turbidity constant ، وهو مقدار تناسب proportionality term يتعلَّق بحجم الدقائق .

والعلاقة بين الاشعاع المبعثر ، P_s ، والتركيز ، C ، هي :

$$bk'C = \frac{P_s}{P_o}$$

حيث k' هو ثابت يعتمد على النظام .



الشكل ٢١ - ٦ : رسم تخطيطي لقياس التبعثر الضوئي scattering photometer . يقيس المكشاف في الموضع (أ) الاشعاع النافذ . إن توجيه موضع المكشاف (ب) يسمح بقياس الاشعاع المبعثر .

وبين الشكل ٢١ - ٦ رسماً تخطيطياً لجهاز بسيط ، يُستخدَم لهذه القياسات . وتجدر الإشارة إلى أنه يمكن إجراء نوعين من القياسات بهذا الجهاز . حيث تتم الأولى بملاحظة كمية الضوء المارة بالمحلول ($\frac{P_0}{P_1}$) ، وتسمى الطرق التي تعتمد على هذا القياس طرق قياس التعكير turbidometry . أما إذا قيسَت كمية الاشعاع المبعثرة على زاوية ما (تكون في المضاد ٩٠°) فتسمى الطريقة عندئذٍ طريقة قياس التغيُّم nephelometry . ومن الجدير بالذكر ، أنه عندما تنقص شدة الاشعاع النافذ ، فإن شدة الاشعاع المتبعثر تزداد .

ولقد استُخدِمت طرق بعثرة الضوء لتعيين الوزن الجزيئي للجزيئات الماكروئية (الكبيرة) macromolecules ، وكذلك في الكشف عن نقطة النهاية في المعايرات التي يكون فيها أحد النواتج مادة راسبة وقد تمَّ تطبيق التعكير لقياس تعكير المحاليل الضاربة للملوحة brackish solutions ، ولقياس الضباب الدخاني smog . فمثلاً ، يتم بشكل عام اختبار المواد العالقة في مياه المدن باستخدام مقياس التعكير Turbidometer .

الأسئلة Questions

- ١ - بين الفرق بين الفلورة والفسفرة .
- ٢ - بين كيف تؤثر الزيادة في حاصل الكم على شدة التفلور .
- ٣ - أذكر المتغيرات التي تعتمد عليها شدة التفلور .
- ٤ - أذكر المكونات الأساسية في مقياس الفلورة .
- ٥ - أذكر المكونات الأساسية في مقياس الفسفرة .
- ٦ - ما المقصود بالوميض الكيميائي chemluminescence ؟
- ٧ - ما المتطلبات لحمل الضوء على التبعثر ؟
- ٨ - بين الفرق بين طرق القياس بالتعكير وطرق القياس بالتغيُّم .

*١ - عدد من المحاليل ، تحتوي على تراكيز متعددة من أيونات الخارصين ، ولقد تم تعقّد هذه الأيونات بإضافة كمية فائقة من ٨ - هيدروكسكينيولين 8-hydroxyquinoline ، واستُخلص كل منها إلى ١٠٠ مل كلوروفورم . ثم عُينت شدة التفلور لكل من هذه المحاليل كما هو مبين أدناه :

خارصين (مجم / ١٠٠ مل)	قراءة التفلور (% إنفاذية)	خارصين (مجم / مل)	قراءة التفلور (% إنفاذية)
٣	١٥ر٢	١٢	٦١ر٠
٤	٢٠ر١	١٤	٧٢ر٣
٦	٣١ر٠	١٦	٨٥ر٧
٨	٣٩ر٨	١٨	٩٥ر٣
١٠	٥١ر١	٢٠	١٠٠

قد عولج المحلول المجهول بالطريقة نفسها التي عولجت بها المحاليل القياسية ، ووجد أن قراءة التفلور ٣٧٪ إنفاذية . إ حسب تركيز الخارصين بالمليجرام / ١٠٠ مل وبالمول / لتر .

٢ - افترض أن قراءة التفلور لعينة تحتوي على ١٠ر٣ ميكروجم تتراسايكلين / مل مصّل هي ٣٥ر٧٪ إنفاذية . إ حسب قراءة التفلور لعينات تحتوي على ٧ر٠ ، ٤ر٣ ، ٣ر٥ ميكروجم / مل من المصل .
٣ - احسب تركيز تتراسايكلين في المصل ، إذا كانت قراءة التفلور ٣٧ر٤٪ إنفاذية ، مُستخدِماً البيانات الموضحة في المسألة رقم ٢ .

*٤ - إذا كان ما يحتويه كلب من الدم يعادل رُبْعِي جالون 2 quarts وكانت قراءة التفلور لكل ١ مل من مصله ٢٥ر٧٪ إنفاذية . احسب كمية تتراسايكلين الكلية الموجودة في دمه . استخدم البيانات الموجودة في المسألة رقم ٢ .

٥ - أُذيت كمية مجهولة من رايبوفلائين (١٠ أقراص) في لتر من الماء بالضبط . وخُفّف ١٠٠ مل من المحلول إلى ١٠٠ لتر ، وقيست شدة تفلوره فكانت ٤٢ر٠٪ إنفاذية . فإذا كانت شدة التفلور الناتجة عن محلول قياسي يحتوي على ٩ر٥٪ ملجرام / لتر رايبوفلائين هي ٣٢٪ إنفاذية . إ حسب معدل كمية رايبوفلائين في كل قرص .

*٦ - محلول هيدروكلوريد ثيامين ، يعطي قراءة تفلور مقدارها ٥٢ر٣٪ إنفاذية . فإذا أُضيفت ٥٠٠ مل من محلول قياسي (٢٠ مجم / لتر هيدروكلوريد ثيامين) إلى ٥٠٠ مل من محلول العينة . احسب تركيز ثيامين في العينة المجهولة إذا كانت شدة التفلور المتولّدة عن المحلول الأخير هي ٦٨ر٠٪ إنفاذية .

إشعاع الطاقة $E_1 \Delta$ (تنشيط) إشعاع بطاقة $E_2 \Delta$ (تفلور)

* إجابات المسائل المميّزة بهذه العلامة موجودة في نهاية الكتاب .

الفصل الثاني والعشرون

عمليات الفصل : مقدمة في التحليل الكروماتوغرافي

Separations: Introduction to Chromatography

المجال Scope

تهدف عمليات الفصل المستخدمة في التحليل الكيميائي ، الى تجزئة او تقسيم كتلة ، أو خليط متجانس ، او غير متجانس ، الى الوحدات او المكونات ، أو حتى العناصر التي يتكون منها . وتوجد عدة طرق لاجراء عمليات الفصل . وهذه الطرق مبنية على اساس كيميائية وفيزيائية ثابتة ، يتميز بعضها بالتعقيد ، بينما يتميز البعض الآخر بالبساطة ، كما يتطلب قليلا من البذل في المال والجهد والاهتمام .

وقد تعرض مجال عمليات الفصل الى نمو سريع في السنوات الاخيرة ، لا من حيث الافكار وتطويرها فحسب ، بل من ناحية تقديم أساليب تقنية جديدة أيضاً . لذلك ، فإن الكثير من المخاليل التي كان يستحيل فصلها في الماضي ، أصبحت ممكنة الفصل الآن ، وبطريقة روتينية . ومن الأمثلة المعروفة ، فصل الاحماض الامينية والعناصر الارضية النادرة ، وفصل ١٠ - ٤٠ ذرة من عناصر ما بعد اليورانيوم المحضرة حديثا ، والنظائر ، والسلسلات المتتالية من المركبات العضوية المتشاكلية ، وفصل المعادن من الماء ، والعديد غير ذلك .

ويمكن اعتبار عملية الفصل معالجة تحضرية ، يتم بوساطتها التخلص من مكونات العينة ، التي تتداخل عند تعيينها . كذلك ، في الحالات التي يراد تعيين كل مكون من مكونات العينة على حدة ، تستخدم عمليات الفصل لفصل هذه المكونات . ويترتب على ذلك ، أن اختيار طريقة التحليل ، يجب ان يكون على اساس كمية المكون الموجود ، لا على اساس نوع التداخلات الموجودة . والنتيجة النهائية هي ، ان عملية الفصل تعطي الطرق الكيميائية والآلية المعتادة انتقائية اضافية .

يمكن استخدام عمليات الفصل للتنقية ، او للتحليل النوعي ، او للتحليل الكمي . وتوجد طرق عديدة للفصل ؛ بعضها يستخدم منذ وقت طويل ، مثل [التحليل الوزني (الفصل السابع) ، والتقطير] ، والبعض الآخر عرف حديثا ، مثل (الفصل الكروماتوغرافيا الغازي او الفصل الكروماتوغرافيا باستخدام الطبقة الرقيقة) . والواقع انه ليس من الممكن مناقشة كل هذه الطرق في هذا الكتاب . وستعطى في هذا الفصل مقدمة في طرق الفصل والكروماتوغرافيا ، كما سيناقش في الفصول الخمسة القادمة بالتفصيل العديد من طرق الفصل الاكثراهية ، والأوسع انتشاراً ، في الكيمياء التحليلية والعلوم الطبية .

Classification Of Separation Methods

تصنيف طرق الفصل

تستعمل اساليب مختلفة لتقسيم طرق الفصل ، وتشمل ؛ التقسيم اما تبعا لاشتغالها على خطوات اتزان منفصلة ، او خطوات لا اتزان متصلة ، او تبعا لنوع القوة المتضمنة ، وهل هي ميكانيكية او فيزيائية او كيميائية بطبيعتها ، ونوع الاتزان غير المتجانس المتضمن . وكل هذه الطرق تعاني من تحديد أو آخر . ولا يمكن جمع كل طرق الفصل في قسم واحد ، بسبب تنوع الخواص التي تبني على اساسها .

يبين الجدول (٢٢ - ١) العديد من طرق الفصل ، طبقا للتسميات المتعارف عليها ، كما يحتوي الجدول على وصف مختصر لكل من هذه الطرق . وستناقش في هذا الكتاب طرق الفصل الكروماتوغرافية بأنواعها (كروماتوغرافيا العمود ، وكروماتوغرافيا الغاز ، وكروماتوغرافيا الصحن ، والتبادل الأيوني) ، وطرق الاستخلاص بالمذيبات ، وطرق قياس الوزن (الفصل السابع) .

الجدول ٢٢ - ١ : طرق الفصل Methods Of Separation

الطريقة	اساس الفصل
الترسيب	الفروق في الذوبانية
التقطير	الفروق في التطايرية
التسامي	الفروق في ضغط البخار
الاستخلاص	الفروق بين الذوبانية في مظهرين
التبلور	صفة الذوبانية عادة عند درجة حرارة اقل .
تنقية منطّقية	التبلور عادة عند درجة حرارة مرتفعة .
التعويم	الفروق في الكثافة بين مادة وسائل .
الترشيح الغشائي فائق الدقة	حجم المادة بالمقارنة لجهاز الترشيح
الدبلزة (مَيَز غشائي)	الازموزية ، الانتشار الغشائي .
الترسيب الكهربائي	التحليل الكهربائي عند اقطاب خاملة .
كروماتوغرافيا الامتزاز بالعمود	الطرق الكروماتوغرافية
كروماتوغرافيا التجزئة بالعمود	توزيع المذاب بين المظهر السائل والمظهر الصلب
كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة	في العمود .
كروماتوغرافيا الورق	توزيع المذاب بين سائلين في العمود .
كروماتوغرافيا السائل بالضغط العالي	الامتزاز او التجزئة على صحيفة مفتوحة رقيقة .
كروماتوغرافيا التبادل الأيوني	التجزئة على صحيفة من الورق .
المناخل الجزيئية	كروماتوجرافي السائل باستخدام العمود تحت ضغط
النفاذ عبر الجِل (الترشيح)	عال عند مدخلة .
كروماتوغرافيا الغاز	تبادل الايونات .
الاستشراد الكهربائي المنطقي	حجم المذاب
	توزيع المذاب في الحالة الغازية بين غاز
	وسائل او بين غاز ومظهر صلب .
	الفصل على صحيفة في وجود تيار كهربائي .

تتميز الكروماتوغرافيا ، بين مختلف طرق الفصل ، بوضع خاص ، ذلك انه من الممكن تطبيقها على جميع انواع مشاكل الفصل في مختلف مجالات العلوم ، وتتميز ايضا بنموها نموا هائلاً في الربع الأخير من هذا القرن . ولجميع طرق الكروماتوغرافيا مظاهر عامة ستناقش في بقية هذا الفصل ، ثم يناقش العديد من طرق الكروماتوغرافيا الخاصة في الفصول اللاحقة .

نبذة تاريخية : مع بداية القرن العشرين ، قام عالمان ، احدهما جيولوجي ومهندس مناجم هو دافيد داي ، والآخر متخصص في النبات والكيمياء الفيزيائية وهو ميخائيل تويست ، كل على انفراد ، بإجراء تجارب الكروماتوغرافيا الاساسية . وكان داي يعمل مبدئياً على فصل الزيت الخام على تراب القصار (وسمى الطريقة « بالانتشار الجزئي » بسبب تشابهها بعملية التقطير) ، بينما كان تويست يعمل على فصل مكونات مستخلص مذاب لاوراق النبات .

وقد كانت ابحاث تويست اكثر قرباً للطرق الحالية ، كما انه هو الذي وضع الكثير من المصطلحات الحالية ، المستخدمة في كروماتوغرافيا الامتزاز . استخدم تويست عموداً يحتوي على كربونات الكالسيوم (CaCO_3) ، لفصل عينة من مستخلص لاوراق النبات ، مذاب في أثير البترول ، وذلك بإمرارها عبر العمود ، مع اضافة الاثير النقي ، حيث انفصلت الصبغات الكلوروفيلية ، وظهرت على شكل طبقات ، ذات ألوان مختلفة ، يسهل التمييز بينها . الا انه لسوء الحظ ، لم يُستفد من تجارب تويست ، بالرغم من أنه وصفها بتفصيل واضح ، في حوالي خمسين نشرة علمية ، ولم تحدث تطورات اخرى في الكروماتوجرافيا ، حتى اواخر العشرينات واولائل الثلاثينات من هذا القرن .

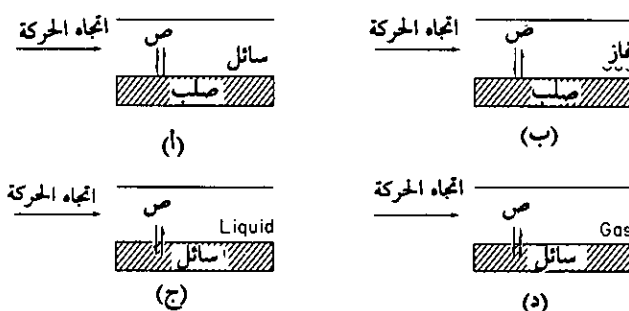
تقسيم الكروماتوغرافيا : يمكن تقسيم الكروماتوغرافيا الى الاقسام العامة التالية : كروماتوغرافيا الامتزاز Adsorption Chromatography ، كروماتوغرافيا التجزئة Partition Chromatography ، كروماتوغرافيا الاستبعاد Ex-clusion Chromatography ، كروماتوغرافيا التبادل الايوني Ion-Exchange Chromatography . ولا ينبغي ان يختلط هذا التقسيم مع التقسيم المبني على العمليات المخبرية ، فعلى سبيل المثال ، يمكن الفصل كروماتوغرافياً بالتجزئة باستخدام (كروماتوغرافيا الورق Paper Chromatography) ، او باستخدام العمود (كروماتوغرافيا التجزئة بالعمود Column Partition) ، وكروماتوغرافيا الطور المنعكس Reversed Phase ، وكروماتوغرافيا الغاز Gas Chromatography) ، او على طبقة رقيقة (كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة Thin-Layer Chromatography) ، ويلاحظ ان المبدأ الاساسي لعمليات التجزئة واحد ، وإنما الاختلاف في الطريقة التي تتم بها التجزئة عملياً . نضيف الى ذلك ، انه من المهم أن نأخذ في الاعتبار نوعية المظاهر الموجودة ، فجميع عمليات الفصل الكروماتوغرافيا تتضمن طوراً متحركاً يمر على طور ثابت . لذلك ، فان المذاب يتوزع بين المظهرين والسبب الخاص لنوع التوزيع يشكل قلب النظام الكروماتوغرافيا .

كروماتوغرافيا الامتزاز وكروماتوغرافيا التجزئة : يلخص الجدول (٢٢ - ٢) نوع مجموعات المظاهر المستعملة . ويمكن وصف توزيع المادة المذابة بين الطورين كما هو مبين في الشكل (٢٢ - ١) . فالحالتان (أ) و (ب) في الشكل ٢٢ - ١ متشابهتان في ان كليهما يتضمنان تفاعلاً على السطح .

الطور الثابت	الطور المتحرك	النوع
صلب	سائل ^(١)	امتزاز ، تبادل ايوني ^(٢) ، استبعاد ^(٢)
صلب	غاز	امتزاز
سائل	سائل	تجزئة
سائل	غاز	تجزئة

وهذا النوع من التفاعل (الامتزاز) هو نتيجة قوى بين ذرات المادة الصلبة على السطح وجزيئات المادة المذابة الموجودة خارج السطح ، كما يتضمن واحدا او اكثر من مجموعات القوى التالية :

- ١ . قوى لندن (London Forces) بين جميع السطوح والجزيئات الممتزة .
 - ٢ . قوى الكتروستاتية بين السطوح القطبية واية جزيئات ممتزة ، او بين السطوح غير القطبية والجزيئات القطبية الممتزة .
 - ٣ . قوى انتقال الشحنة بين المعطيات القوية للالكترونات ومستقبلاتها .
 - ٤ . تكون روابط هيدروجينية .
- هذه القوى ، التي تؤدي الى الإمتزاز الطبيعي ، اضعف من تلك التي تربط المركبات الممتزة ايونياً او تساهمياً . فالإمتزاز الايوني او التساهمي يؤدي الى امتزاز كيميائي وهو ليس مناسباً تماماً لتطبيقات الكروماتوغرافيا مثل الامتزاز الطبيعي .



الشكل (٢٢-١) . انتقال منعكس للمذاب بين الطورين المتحرك والثابت .
ص = صلب .

- (١) الامتزاز ممكن ايضاً بين الطور السائل المتحرك والطور الثابت .
- (٢) طرق التبادل الايوني والاستبعاد تتناسب مع هذا النوع من حيث الوصف ، اما العملية الحقيقية فتتضمن اكثر من ذلك .

وتتصف المركبات التي تمتاز بخاصيتين هامتين هما ؛ المساحة السطحية الكبيرة والمسامية العالية ، الا انه ، في بعض الحالات ، تتأثر هاتان الخاصيتان بقدرة هذه المركبات على الانتفاخ في وجود المذيب يصور الشكل (٢٢ - ١ ج ، د) عمليات التجزئة ، ففي الحالتين نرى ان جزيئات المذاب تكون في حالة اتزان عبر الحد البيني ، الواقع بين الطور الثابت والطور المتحرك . ويتوزع المذاب في الطور الثابت بالتجزئة ، وليس فقط عند السطح ، كما في حالة الإمتزاز . لذلك ، فإن الذوبان في الطورين ، الثابت والمتحرك ، يعتبر جزءا هاما في عملية التجزئة . ولو كان النظام ثابتا ، غير متحرك ، لكانت العملية تشبه بشكل عام ، عملية الاستخلاص بالمذيبات .

وتعتبر الصفات الخاصة والعامة التي تؤثر على الذائبية ، عوامل هامة في تجزئة المادة المذابة بين الطورين . وبذلك ، فإن القوى التي تتحكم في الامتزاز هي نفسها التي يمكن ان تؤثر أيضاً على الذائبية . فعلى سبيل المثال ، الروابط الهيدروجينية ، والتفاعلات بين الجزيئات ثنائية القطبية Dipole-Dipole Interactions وعمليات انتقال الشحنة بين جزيئات المذاب وجزيئات المذيب ، جميعها تؤثر على الذائبية ، هذا ، بالإضافة الى أننا يجب ان نأخذ في الاعتبار التفاعلات القائمة بين جزيئات المذاب مع المذاب ، والمذيب مع المذيب .

في طرق التجزئة ، يثبت الطور الثابت (Stationary Phase) في عمود او صحيفة ، بواسطة ساند خامل ، ومن المعقول ان نتوقع ان هذا الساند قد يؤثر ، في بعض الحالات على سلوك المذاب ، ويتصرف كمادة تقوم بالإمتزاز . وبالمثل ، في طرق الإمتزاز ، فإن المادة التي تمتز ، قد تحتفظ ببعض الطور المتحرك ، كطور ثابت ، وتؤدي الى عملية فصل بالتجزئة . لذلك ، فان عملية الكروماتوغرافيا ليست دائما بالتجزئة وحدها ، او بالإمتزاز وحده .

كروماتوغرافيا الاستبعاد : تشمل كروماتوغرافيا الاستبعاد العمليات الكروماتوغرافية التي يتم بواسطتها فصل مكونات العينة على اساس الحجم الجزيئي . والعديد من هذه الطرق حديث التطوير ، وفي الوقت الحاضر ، نرى أنه من السهل تقسيمها الى قسمين ؛ النفاذ عبر الجل Gel Permeation ، والفصل بالتنخيل Sieving Separations .

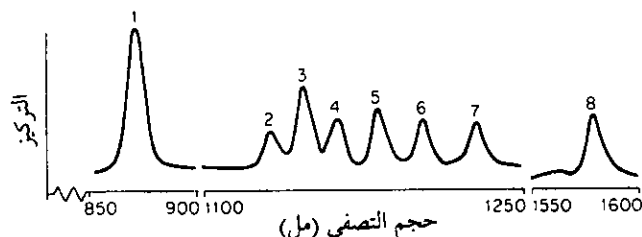
في طرق النفاذ عبر الجل يتم الفصل تبعا لحجم جزيئات المذاب ، ويمكن بواسطتها فصل مخاليط لمركبات ذات وزن جزيئي منخفض او ذات وزن جزيئي مرتفع مثل المبلمرات . وقد استعملت هذه الطرق بنجاح كبير في فصل السكريات ، والبولي بتيديات ، والبروتينات ، والدهون ، والاسفلتيات ، ومطاط البيوتيل ، والبولي اثيلين ، والبولي ستايرين ، ومبلمرات السليكون ، والعديد غير ذلك . كما يمكن استخدامها في تعيين الاوزان الجزيئية للمبلمرات ، ذات الاطوال المختلفة ، في الخليط ، وذلك بعد اجراء التعبير المناسب .

وتتكون السواند الصلبة (الجلات) المستعملة من شبكات مترابطة ثلاثية الابعاد من سلاسل البوليمر ، وهذه الجلات قادرة على الانتفاخ في مذيب معين ، مما يؤدي الى توسعة الفراغ بين سلاسل المبلمر . ولكل جل حجم حرج معين للجزيء ، الذي يستطيع بالكاد النفاذ الى داخله ، والجزيئات الاكبر تمر دون تأخير عبر العمود ، اما الجزيئات الاصغر من الحجم الحرج فتتأثر تبعا لحجومها .

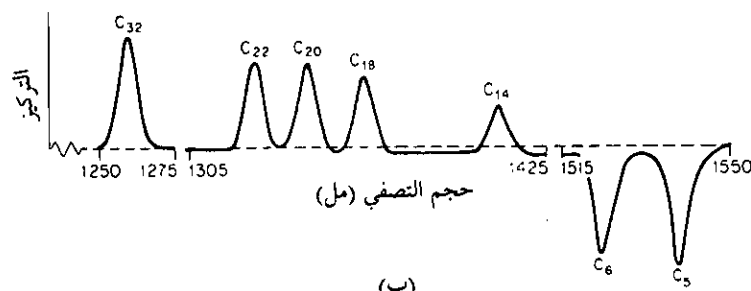
بالاضافة الى عوامل الحجم (الوزن الجزيئي ، وشكل الجزيء خطي او لولبي . . الخ) ، يجب ان يؤخذ في الاعتبار دور الامتصاص والتجزئة والعوامل الكهربائية ، وبين الشكل (٢٢ - ٢) العديد من نماذج لعمليات الفصل .

تعتبر سليكات الالومنيوم المعدنية الطبيعية والمصنعة أكثر المواد فائدة لعمليات الفصل المنخلية ، وتعرف بالزيوليتات . ويسمى الزيوليت النموذجي ، بالمنخل الجزيئي Molecular Seive ، وصيغته الأساسية هي $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ ، حيث M كاتيون تكافؤه (n) ، ويحتوي هذا المنخل على فراغات ، وقنوات دائمة في تركيبه ، ويحدد حجم هذه الفراغات الصفات المنخلية للزيوليت ، بينما تحدد المساحة السطحية الكبيرة ، وتوافر M, Al, Si, O ، الخواص الامتصاصية للزيوليت .

كروماتوغرافيا التبادل الايوني : في هذا النوع من الكروماتوغرافيا ، من الممكن ان يحدث تبادل انعكاسي للأيونات ، بين أيونات الطور السائل (الطور المتحرك) والمادة الصلبة غير المذابة ، التي تحتوي على مواقع أيونية (الطور الصلب) . وتكون M عادة في الزيوليت هي ايون صوديوم ، يمكن تبادله مع الكاتيونات الاخرى . وهنا ، تجدر الإشارة بأن هذا اساس تيسير الماء ، حيث تستعمل الزيوليتات لتبديل Na^+ بكاتيونات Fe^{3+} Mg^{2+} Ca^{2+} ، وغيرها من الكاتيونات عديدة التكافؤ ، الموجودة في الماء العسر . ويوجد العديد من انواع مبدلات الكاتيونات والانيونات (انظر الجدول ٢٢ - ٣)



(أ)



(ب)

الشكل ٢٢-٢ : امثلة لكروماتوجرافيا النفاذ عبر الجل . (أ) فصل الجليسيريدات . العمود : ١٦٠ قدم $\times \frac{3}{8}$ بوصة ، معدل التدفق : ٤ ر. مل / دقيقة ؛ معبأ بالبولىستيرين ثنائي فينيل بنزين $500^\circ A$ جل ؛ القمم ١ . بوليسترين . ٢ . ثلاثي اراشيدين triarachidin . ٣ . ثلاثي سترين tristearin . ٤ . ثلاثي بالميتين tripalmitin . ٥ . ثلاثي ميرستين trimyristin . ٦ . ثلاثي لورين trilaurin . ٧ . ثلاثي كابرين tricaprin . ٨ . اورثوثنائي كلورو بنزين O-dichlorobenzene (ب) فصل هيدروكربونات . ظروف العمود كما هي في (أ) . القمم المنعكسة موجودة بسبب ان التعرف على القمم بواسطة معامل الانكسار .

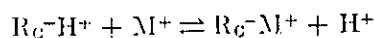
(مأخوذة عن :

J.J.Kirkland,ed; "Modern Practice of Liquid Chromatography. Wiley-Interscience, New York, 1971.)

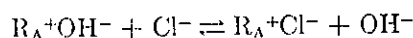
مواد عضوية	مواد غير عضوية
مبدلات الكاتيون	
طبيعية :	طبيعية :
الخشب الصخري نصف المتفحم ، الفحم البني الداكن مطوّرة :	زيوليتات ، طفّل
خشب او فحم مسلفن Sulfonated مصنّعة :	مصنّعة :
راتنجات بوليمرية القالب تحتوي على مواقع حامضية للتبادل .	MgO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂ -Al ₂ O ₃
مبدلات الانيون	
مصنّعة :	طبيعية :
راتنجات بوليمرية القالب تحتوي على مواقع قاعدية للتبادل .	دولوميت
	مصنّعة :
	سليكات المعادن الثقيلة .

وبشكل عام ، يمكن وصف الطور الصلب بأنه طبقة بوليمرية ، او شبكة متبلورة ، او مادة طبيعية مطورة ، تحتوي على مجموعات ايونية ثابتة ، وايونات مقابلة متحركة ، ذات شحنة مضادة . وهذه الاطوار الصلبة هي ايونات التبادل ، الموجودة بكميات متكافئة ، وتكون منفذة وغير قابلة للذوبان ، وتميل الى اظهار انتقائية واضحة تماما تجاه احد الايونات على الآخر . وتقوم المبدلات الكاتيونية بتبادل الكاتيونات بينما المبدلات الانيونية تبدل الانيونات .

(٢٢ - ١)



(٢٢ - ٢)

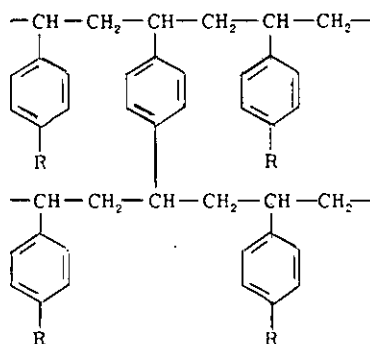


حيث R_C و R_A هما مبدلات الكاتيون والانيون المحتوية على مواقع سالبة وموجبة على التوالي .

وقد بدأ ادخال مفهوم التبادل الايوني في عام ١٨٥٠ ، حيث وصف تبادل الايونات في التربة لأول مرة . الا انه ، بالنسبة للكيمياء التحليلية ، لم يبدأ الاهتمام بالتبادل الايوني حتى عام ١٩٣٥ ، حين تم لأول مرة تصنيع مجموعة من

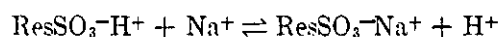
المبدلات الايونية البوليمرية القادرة على تبادل الايونات . وكانت هذه المبدلات تتميز بالقدرة العالية على التبادل ، والقابلية للاختراق بسهولة بواسطة المذيبات ، والثبات واعطاء نتائج متطابقة .

وتبنى اكثر انواع المبدلات الايونية استعمالا على بنية من مبلمر مشترك للبوليستيرين وثنائي فينيل بنزين ، حيث يعمل ثنائي فينيل بنزين كعامل للربط التشابكي ، يضيف الى المبلمر قوة ، يربط السلاسل بعضها ببعض في مواقع مختلفة . ويتركب الراتنج النموذجي للكاتيون والانيون كما يلي :



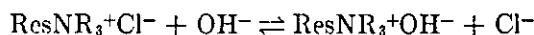
حيث R هي SO_3^-H^+ او $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Cl}^-$ فالمبلمر المحتوى على SO_3H^+ هو مبدل كاتيوني حامضي قوي بينما راتينج الامين الرباعي $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Cl}^-$ هو مبدل انيوني قاعدي قوى ، وكلاهما الكتروليت قوى عديم الذوبان ، (متأين ١٠٠٪) ، ويمكن تمثيل التبادل بالمعادلات :

(٢٢ - ٣)



و

(٢٢ - ٤)



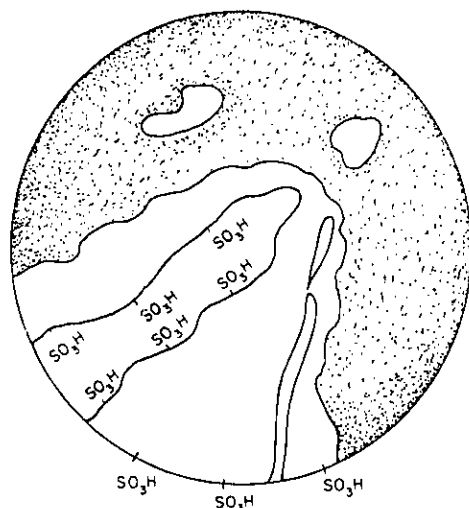
وترمز Res الى قالب الراتنج .

ويؤثر الربط التشابكي على خاصيتين هامتين للمبدل الايوني هما : القوة والانتفاخ . فكلما قل هذا الربط يزداد انتفاخ طبقة التبادل الايوني ويتبع ذلك زيادة في ميل سلاسل المبلمر الى التفتت .

وتركز معظم مواقع التبادل في طبقة التبادل الايوني (انظر الشكل ٢٢ - ٣) ، ولكي يتمكن المذيب من الوصول الى هذه المواقع الداخلية فان المبدل يجب ان يتنفخ . وعموما ، يستعمل ٨ - ١٢٪ ربط تشابكي في الراتنجات التجارية .

ويمكن ادخال انواع اخرى من المجموعات على قالب المبلمر (الجدول ٢٢ - ٤) ، ولا يناسب قالب بوليمر البوليستيرين - ثنائي فينيل بنزين بعض هذه المجموعات . ويلاحظ ان جميع مبدلات الكاتيون في الجدول (٢٢ - ٤) هي مبدلات ايونية حامضية ضعيفة ، فيما عدا مبدل حامض السلفونيك . لذلك ، فان هذه المبدلات تتفكك فقط على مدى محدود للرقم الهيدروجيني pH ، فمثلا مبدل حامض الكربوكسيليك ، يستفاد منه كمبدل ايوني فقط ، عند رقم

هيدروجيني اعلى من ٤ . وبالمثل ، فان جميع المبدلات الايونية القاعدية الضعيفة (فيما عدا $R_4N^+OH^-$ في الجدول ٢٢ - ٤) ، لا يمكن اسعمالها كمبدلات ايونية في محلول قاعدي ، بسبب التفكك غير الكامل . كذلك ، يمكن ادخال مجموعات كلاوية (Chelating) ، ومجموعات تأكسد واختزال ، على قالب المبلر .



الشكل (٢٢-٣) : مبدل كاتيوني نموذجي يمثل المواقع الداخلية والخارجية للتبادل .

الجدول ٢٢ - ٤ المجموعات الوظيفية الشائعة على المبدلات الأيونية

الكاتيون	الأنيون
$-SO_3$	$-NH_2$
$-CO_2H$	$-NHR$
$-OH$	$-NR_2$
$-SH$	$-NR_3^+$
$-PO_3H_2$	

General Concepts

مفاهيم عامة

يوجد العديد من التشابهات بين الطرق وظروف العمل والمفاهيم الاساسية في طرق الكروماتوغرافيا ، وسنناقش في هذا الجزء هذه الصفات العامة .

قد يكون الهدف الاجمالي للكروماتوغرافيا هو العمل كأداة لفصل مخاليط من جزيئات ، سواء أكانت معروفة أم مجهولة التركيب . ويتم ذلك ، بامرار الطور المتحرك المحتوي على الخليط ، على مظهر صلب ، كبير الحجم ، وذو

مساحة سطحية كبيرة . وإذا كانت الظروف المختارة مناسبة ، فإن الفصل يتم في الطورين ، بسبب الفروق في استبقاء Retention الأنواع المختلفة من الجزيئات في الخليط ، في أحد الطورين .

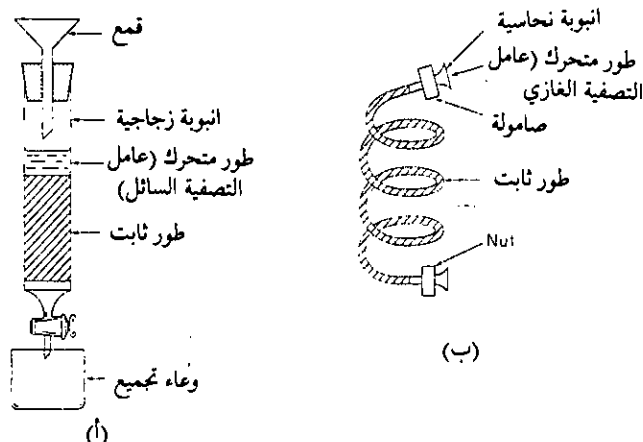
وتتضمن التجربة الأساسية إعداد الطور الثابت ، ثم إدخال العينة وإمرارها على الطور الصلب ، وفي النهاية جمع المكونات ، كل على حدة ، لأغراض التحليل النوعي ، والتحليل الكمي . وتسمى طريقة الفصل باستخدام الطور الثابت معبأ في انبوبة «كروماتوغرافيا العمود» . أما الأنظمة التي تستعمل طبقة رقيقة مسطحة ، مثل الورق أو الطبقات الرقيقة فتسمى «بأساليب الصحائف» . وتعرف المادة الموجودة في الطور الثابت في كروماتوغرافيا الامتزاز بالمادة المازة Adsorbent . بينما تسمى المادة الصلبة الخاملة التي تستعمل لاستبقاء طبقة رقيقة من السائل في كروماتوغرافيا التجزئة «بالسائد» Support . وتعرف عملية مرور الطور المتحرك على المادة المازة أو على السائد بعملية تطهير ، تقوم أثناءها مكونات العينة بفصل نفسها في طبقات أو أشرطة . وعملية التطهير هي عملية تصفية تنابعة ، أو فصل بالتصفي Elution . ويكون الطور المتحرك هو عامل الفصل Eluting agent . أخيراً ، يكشف عن الطبقات المنفصلة أو يتم رؤيتها . ويبين الكروماتوغرام كل هذه العملية كاملة ، ويمكن وصفه بأنه تخطيط للعلاقة بين تركيز مكونات العينة وزمن الفصل Elution time . أو حجم الفصل Elution volume (زمن الاستبقاء أو حجم الاستبقاء) .

قلب الكروماتوغرافيا : يمكن تصور ما يحدث في عمليات الكروماتوغرافيا بسهولة بالنظر إلى «كروماتوغرافيا العمود» ، ومن الطبيعي أن المبدأ نفسه ينطبق على أساليب الصحائف كذلك .

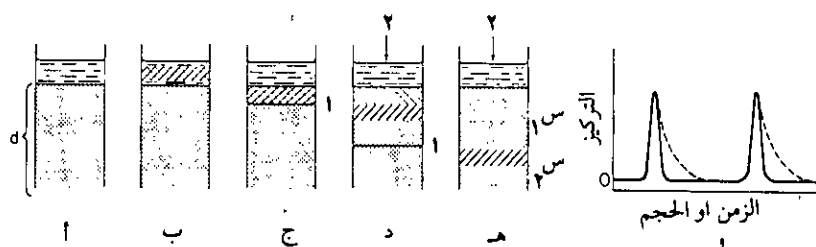
في كروماتوغرافيا العمود ، يوضح الطور الثابت على شكل سائل طيني Slurry في انبوبة اسطوانية ، مسدودة عند القاع ، بقطعة من صوف الزجاج ، أو بقرص مسامي خامل . تذاب العينة في أقل حجم من المذيب ثم توضع في العمود وتمر عليه بالطور السائل المتحرك .

(ويلاحظ أنه في حالة كروماتوغرافيا الغاز يعبأ العمود بالطور الثابت جافاً) . ويبين الشكل (٢٢-٤) نموذجين لعمودين . فإذا كانت الظروف مناسبة للفصل ، فإن كلا من المواد المذابة في الخليط يظهر عند قاع العمود ، مقترنا بحجم استبقاء معين ، أو زمن استبقاء معين .

ويبين الشكل (٢٢-٥) تتابع الحوادث منذ دخول العينة حتى خروجها من العمود ، بدلالة الزمن ، وذلك حسب الترتيب التالي : (أ) يحضر العمود . (ب) تنقل عينة من الخليط (س) إلى العمود . (ج) تمر العينة في العمود وبمرور عامل التصفية عليها يبدأ فصل العينة س . (د) وباستمرار مرور عامل التصفية يتم الفصل الكامل للعينة س . (هـ) وإذا حلل الفيض الخارج من العمود نحصل على الكروماتوغرام في (و) . ويظهر هذا الكروماتوغرام ، في معظم الأحيان ، على شكل منحنى محدد جاوسي الشكل (الشكل المبين بالخط المستمر في الشكل (٢٢-٥) أو مع بعض التذييل الخط المتقطع) ، ويفضل الكروماتوغرام الجاوسي الشكل :



الشكل ٢٢-٤ : تصاميم نموذجية للأعمدة. (أ) كروماتوجرافيا السائل بالعمود ؛ (ب) كروماتوجرافيا الغاز .



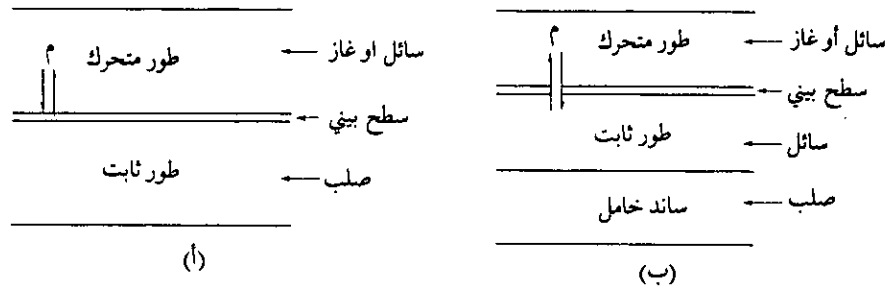
الشكل ٢٢-٥ : خطوات فصل خليط من مادتين . (١) جبهة مذيب العينة ؛ (٢) اضافة عامل التصفية .

كلا المواد المذابة s_1 ، s_2 يعبران نفس الطول في العمود (ل) الا ان السرعة (ع) التي يعبران بها هي :

$$v_{s_2} = \frac{l}{t_{s_2}} \quad \frac{l}{n_{s_2}} \quad \text{ع} \quad \text{و} \quad v_{s_1} = \frac{l}{t_{s_1}} \quad \frac{l}{n_{s_1}} \quad \text{ع}$$

حيث n زمن الظهور ، بحيث ان $s_1 < s_2$. وبشكل عام ، اذا كان هناك اي فارق بين s_1 و s_2 فان فصل المادتين ممكن .

وفي أثناء عملية الفصل ، يشترك المذاب في عملية انتقال كتلة Mass transfer بين كلا الطورين ، وحيث ان النظام ديناميكي فانه من غير الممكن دائما للنظام ان يكون عند نقطة اتزان مضبوطة تماما ، خلال العمود كله . الا انه بضبط الظروف العملية ، فإن التجربة الكروماتوغرافية يمكن ان تجري في ظروف قريبة من الاتزان ، بقدر الامكان . وبين الشكل (٢٢-٦) النوعين من الانتقال الذين يمكن ان يحدثا بين الطورين . ففي (أ) يحدث انتقال بالامتزاز (كذلك بالتبادل الايوني والاستبعاد) بين سائل او غاز وطور صلب كما هو مبين ، بينما (ب) تبين انتقال كتلة بالتجزئة بين غاز او طور سائل وطور سائل . وكما ذكر سابقا ، فإن العوامل التي تؤثر في فروق انتقال الكتلة هي : الرابطة الهيدروجينية ، والتبادل الايوني ، والذائبية ، والعديد من انواع القوى القطبية والتفاعلات .



الشكل ٢٢ - ٦: انتقال كتلة المذاب بين طورين . (أ) المذاب يشترك في الامتزاز ؛ (ب) المذاب يشترك في التجزئة م = مذاب

التظهير الكروماتوغرافيا : يمكن التظهير الكروماتوغرافيا بواسطة اربعة طرق مختلفة :

الفصل بالتصفي او التصفية المتتابعة Elution

والتصفية المتتابعة المتدرجة Gradient Elution

والتحليل الامامي (الجهي) Frontal Analysis

والاحلال Displacement

وبالرغم من انه من الممكن نظريا تطبيق كل من هذه الطرق على جميع الاساليب التقنية للكروماتوغرافيا ، الا انه من الناحية العملية تطبق فقط الاساليب المفيدة والتي تقدم مزايا واضحة في اي اسلوب تقني . لذلك ، وبشكل عام ، فان الفصل بالتصفي اكثر استعمالا من الطرق الاخرى .

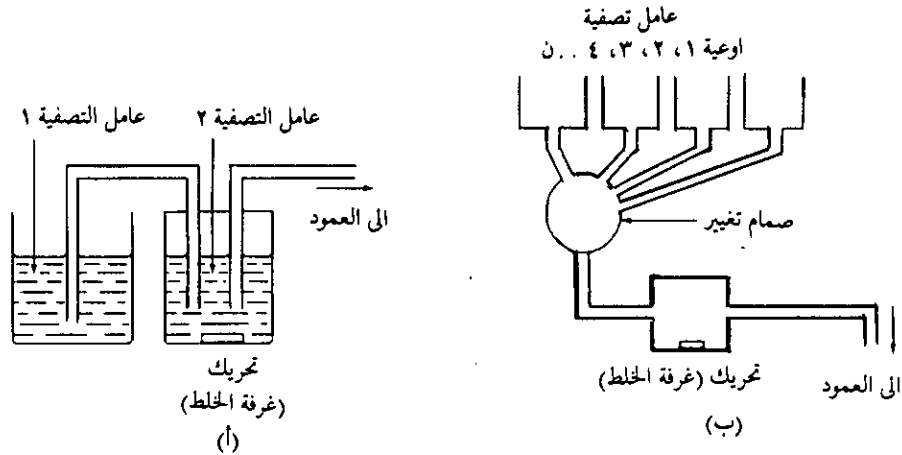
الفصل بالتصفي : في هذه الطريقة ، تضاف العينة المذابة في حجم صغير جدا من المذيب الى عمود الكروماتوغرافيا ، وبالتالي يمر الخليط الفاصل ، خلال العمود ، مما يتسبب في عبور المواد المذابة بسرعات مختلفة . ويكون الفصل في حالة الامتزاز ، بسبب الفروق في ميل المواد المذابة المختلفة للإمتزاز . اما في حالة التجزئة ، فيتم الفصل بسبب الفرق في قدرة المواد المذابة على توزيع نفسها . وهذه الطريقة للتظهير متعددة الاستعمال ، وتستخدم في جميع الوسائل التقنية للكروماتوغرافيا .

التصفية المتتابعة المتدرجة : تتميز هذه الطريقة بتغيير مقصود في ظروفها ، حيث تبدأ التجربة الكروماتوغرافية تحت ظروف فصل متابعي سيئة ، ثم تتغير الى ظروف ممتازة بالتدرج .

وتوجد طريقتان عمليتان لتغيير قوة الفصل بالتصفي ، كما هو مبين في الشكل (٧-٢٢) .

ففي (أ) ، وهي ابسط الطريقتين ، يخلط عامل التصفية في وعاء خلط ويتم التحكم في قوة تصفيته المتتابعة بواسطة توزيع مكونات التصفية Eluting Components في غرفة الخلط . اما الطريقة الاخرى المبينة بالشكل (٧-٢٢) فهي تستخدم صمام تبديل اتوماتيكي للتحكم في التدرج في تركيب المحلول وهذه اكثر تعقيداً من الطريقة الاولى .

طبيعة غرفة الخلط والمعدلات التي يتم بها خلط مكونات التصفية المتتابعة تحدان ما اذا كان التغير في التدرج خطياً أو أسياً . وبشكل عام ، كلما ازداد تشابه السلوك الكروماتوغرافي لمكونات الخليط كلما وجب ان يكون التدرج تدريجياً اكثر حتى يتم الفصل . ويتضمن التدرج عادة تغيرا في الرقم الهيدروجيني او في تركيب المحلول ، او في التركيز الايوني .



الشكل ٢٢ - ٧ : تصميمان لتحضير متدرج .

ويستعمل التدرج لتحويل الطبقات المذيلة الى طبقات جاسية الشكل محددة المعالم وللفصل المواد وثيقة الصلة عن بعضها البعض . كما يمكن استعمال التدرج في درجة الحرارة للتظهير .

التحليل الامامي : تتميز طريقة التظهير هذه بالامرار المستمر لمحلول العينة خلال العمود . وفي اثناء مرور العينة تتجمع المواد المذابة المختلفة في ترتيب تناوبي . فمثلا ، في حالة الامتزاز يتركز المذاب الاقل امتزازا ، في المقدمة ، بينما المذاب الاكثر امتزازا في المؤخرة . وحيث ان العينة تمر باستمرار في العمود فإن المكون الاول فقط هو الذي يمكن الحصول عليه خاليا من المكونات الاخرى .

لذلك ، يستخدم التحليل الامامي لتنقية المذاب الاقل استبقاء . كما ان اعادة الدوران (اعادة تمرير المحلول) Recycling في العادة جزء من الطريقة . لهذه الاسباب ، تستعمل هذه الوسيلة التقنية للتظهير عادة في وحدة صناعية تجريبية وفي عمليات تجارية اكثر في تطبيقات تحليلية .

الاحلال : وفي هذه الطريقة تضاف العينة الى العمود ، وفيما بعد ، يمرر عامل الاحلال خلال العمود . وعامل الاحلال الجيد هو المفضل استبقاؤه بواسطة العمود ، فبينما يستمر سريان عامل الاحلال ، تزداد طبقة الاستبقاء retention zone دافعة جميع المواد المذابة الاخرى امام عامل الاحلال . وهذا يؤدي الى ان المواد المذابة تنظم نفسها في تتابع استبقائي بحيث تكون المواد الاقل استبقاء في المقدمة . واخيرا ، تظهر المواد المذابة من العمود بهذا التركيب متبوعة بعامل الاحلال . ومن الصعب الحصول على فصل كامل لمذاب عن الاخر لان حافة الذيل Tailing edge لطبقة تتداخل مع حافة مقدمة الطبقة التالية . والميزة الرئيسية لهذه الطريقة انه يمكن استعمال كميات كبيرة من العينة بينما عيبها الرئيسي ان النظام الكروماتوغرافي يكون مشحونا تماما في شكل عامل الاحلال بعد انتهاء عملية الفصل . ولهذه الاسباب تستعمل التصفية المتتابعة بالاحلال اساسا للتقنية اكثر منها لعمليات الفصل الكمي .

التحليل الكمي : تستعمل وسيلتان تقنيتان لتحسين المكونات التي يتم فصلها كروماتوغرافيا . ففي الاولى ، يجمع كل من المكونات في وعاء منفصل ثم يعين بواسطة طريقة كيميائية او آلية مناسبة . اما الطريقة الثانية فتعتمد على ان المساحة تحت القمة الكروماتوغرافية تتناسب تناسباً طردياً مع تركيز المكون الموجود في هذه القمة . وفيما يلي وصف مختصر لطرق تعيين

المساحة والتي تنطبق على جميع طرق كروموتوغرافيا العمود كما اننا سنناقش تطبيقها على طرق الصحائف في الفصل الخامس والعشرين .

توجد طرق عديدة لتعيين مساحة القمة وربطها بالتركيز . وهذه الطرق هي : ارتفاع القمة ، والتثليث ، وقياس المساحة ، وقطع القمة ثم وزنها ، والتكامل القرصي والتكامل الالكتروني .

وجميع هذه الطرق تتطلب ادخال العينة بطريقة صحيحة ، وظروف اتزان كروموتوغرافيا مناسبة في العمود ومعدل سريان للطور السائل ممكن الاعداد ، واستجابة سريعة فعالة للكاشف يمكن الاعتماد عليها ، ومسجل دقيق وحساس .

وبمجرد تعيين المساحات يمكن اعداد منحنيات التعبير حيث ترسم العلاقة بين سلسلة من مساحات ناتجة عن محاليل قياسية ، وتراكيزات هذه المحاليل . ثم تعين مساحة القمة الناتجة عن المجهول تحت نفس الظروف الكروموتوغرافية ومن منحنى التعبير يتم تعيين تركيز هذا المجهول . ويمكن استخدام طريقة القياسي الداخلي... وبشكل عام ، تستخدم هذه الطريقة بشكل روتيني في كروموتوغرافيا الغاز (الفصل الرابع والعشرون) .

ارتفاع القمة : يعين ارتفاع القمة بقياس المسافة من خط القاعدة الى اعلى القمة كما هو مبين بالشكل (٢٢-٨) ، وللحصول على افضل النتائج يجب ان تكون القمة محددة المعالم وجاوسية الشكل ومفصولة تماما عن القمم الاخرى . عندئذ ، يمكن اعتبار القمة كمثلث ويكون الارتفاع متناسبا مع المساحة التي تتناسب بدورها مع التركيز . وتعتبر طريقة تعيين ارتفاع القمة اسرع الطرق وبشكل عام اسهلها .

اذا كانت القمم غير منفصلة تماما يحدد خط القاعدة كما هو مبين بالشكل (٢٢-٨) ، والواقع أن انحراف خط القاعدة يمكن ان يضيف خطأ اساسيا ، كذلك فان صغر المدى الخطي لمنحنى التعبير المبني على قياس ارتفاع القمة مقابل التركيز تحديدا اخر لهذه الطريقة .

التثليث : تعتمد هذه الطريقة على ان القمم الكروموتوغرافية هي تقريبا مثلثات ، كما هو مبين في الشكل (٢٢ - ٨ ب و ج) . ففي (ب) تحسب المساحة بضرب ارتفاع القمة في اتساعها عند منتصف ارتفاعها . ويستعمل الاتساع W_1 عند منتصف الارتفاع لحذف الاخطاء الناتجة عن التذليل او العوامل الاخرى التي تؤدي إلى توسيع قاعدة القمة . وفي (ج) يستخدم الاتساع عند قاعدة القمة وتحسب المساحة بواسطة المعادلة $\frac{1}{2} WH$. وهذه الطريقة الثانية تعاني من اخطاء ناتجة عن اتساع القاعدة وصعوبة رسم مماسات القمة اللازمة لتعريف القاعدة وذلك بالاضافة الى تحديدات الطريقة الأولى ، وبسبب هذه العيوب تفضل الطريقة الاولى على الطريقة الثانية ، ولو أن كلا منها سريعة وسهلة نسبيا . وبشكل عام ، فان طرق التثليث تتطلب ان تكون النسبة بين القمة والقاعدة (او نصف الارتفاع) كنسبة ٥ الى ١٠ على الاقل .

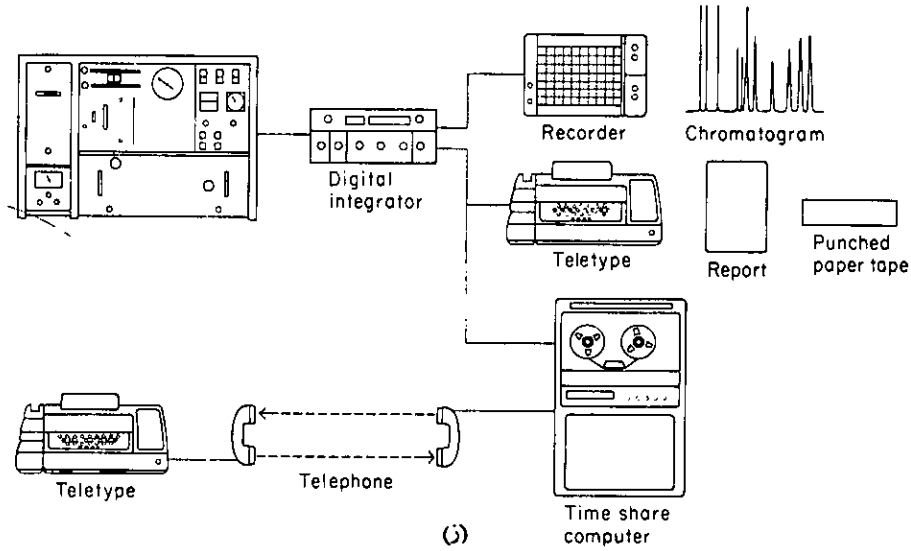
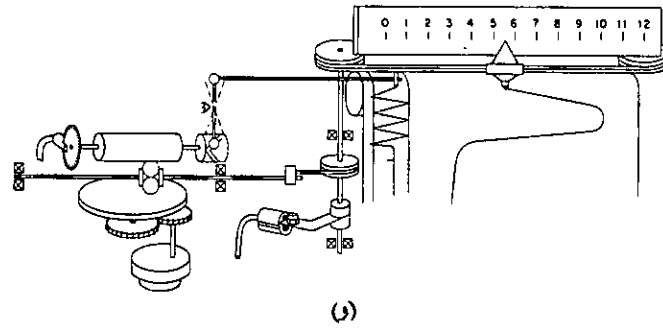
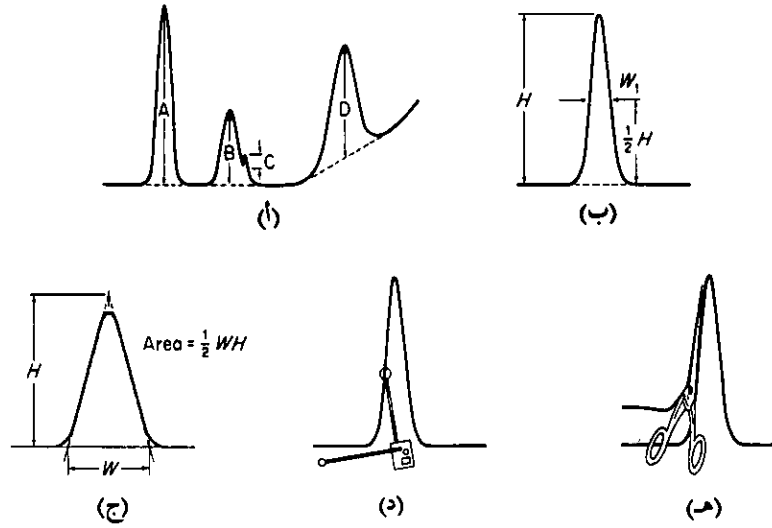
قياس المساحة : يستعمل الجهاز الميكانيكي (البلاييمتر) لتتبع محيط القمة والنتيجة هي تكامل للقمة مع المساحة المسجلة مباشرة على قرص مدرج dial . ويصور الشكل (٢٢-٨) هذا الجهاز واستخدامه .

ويعتبر استخدام البلاييمتر مملاً ويتطلب مهارة وصبراً ممن يعمل عليه . ويختلف عن طريقة التثليث في انه يقيس المساحة الحقيقية للقمة ، وبالتالي فان القمم اللاجوسية يمكن التعامل معها بدقة اكبر منها في حالة استعمال طريقة التثليث .

القطع والوزن : تقطع القمة وتوزن على ميزان حساس كما هو مبين بالشكل ٨-٢٢ هـ . فلاحداً منحني التغير تقطع ورقة القمة الخاصة بكل محلول قياس وتوزن ثم ترسم بياناً العلاقة بين هذا الاوزان وتركيز المحاليل القياسية . وتفضل هذه الطريقة على طريقة التثليث اذا كانت القمم لاجوسية لان اوراق القمة بكاملها يتم وزنها . الا انها تستغرق وقتاً اطول من طريقة التثليث . كذلك ، فان دقة هذه الطريقة تعتمد كثيراً على نوعية ومدى تجانس ورق المسجل . ولما كانت عملية قطع القمم تخرب الكروماتوغرام . لذا يجب تصويره اولاً ثم قطع الكروماتوغرام الاصلي او صورته .

التكامل القرصي والتكامل الالكتروني : آلة التكامل القرصية هي جهاز ميكانيكي يقوم اوتوماتيكياً بنفس العمل الذي يقوم به جهاز قياس المساحة يدوياً . يجهز المسجل بآلة تكامل قرصي تُسَرِّفُها آخر ، وبذلك يعطي تسجيل دائماً للتكامل مع الكروماتوغرام .

اما التكامل الالكتروني فيوجد منه نوعان هما : الات تكامل زمنية - رقمية حقيقية وآلات حاسبة رقمية . ويتميز كلاهما بالدقة والغاء الحاجة الى المسجلات بكل ما يتبعها من قيود . وانه من غير الممكن في هذا الكتاب الدخول في تفاصيل الات التكامل الالكتروني ، اما عملها بصورة عامة تقوم بتحويل الاشارة الكروماتوغرافية الى شكل عددي . وفي وجود تقنية الحاسب الالكتروني الحديثة يمكن التعامل مع مساحة القمة بالاضافة الى الحسابات الاخرى وتفسيراتها . ويبين الشكل (٢٢ - ٨ و ، ز) التكامل القرصي والتكامل الالكتروني .



الشكل ٨-٢٢ : طرق قياس مساحة القمة في الكروماتوجرافيا .
 (أ) قياس ارتفاع القمة ، (ب) الارتفاع $\times$ الاتساع عند منتصف الارتفاع .
 (ج) التثليث ، (د) رسم استشفافي ، (هـ) طريقة القطع والوزن .
 (و) قرص ومجمل
 (ز) نظام مجمل كروماتوجرافيا - مشارك الوقت

صحة القياس - الدقة : Accuracy-Precision يصعب التعميم فيما يتعلق بمدى صحة قياس ودقة طرق تعيين المساحة ، لان العامل المحدد لذلك في عملية الفصل الكروماتوغرافيا ، قد يكون في العملية الكروماتوغرافية نفسها ، او في التحكم في العوامل الالية . وفي الظروف المثالية ، تكون صحة القياس والدقة لطريقة تعيين المساحة وطريقة التثليث (المساحة = $1/2 WH$) هما الاضعف ، بينما تكون صحة القياس والدقة باستعمال التكامل القرصي والالكتروني هما الافضل . وتعطى طريقة التثليث باستخدام حاصل الضرب (ارتفاع القمة $\times$ اتساعها عند منتصف الارتفاع) ، وطريقة قياس ارتفاع القمة ، وطريقة القطع والوزن نتائج متوسطة في صحة القياس والدقة مع اعتبار الطريقة الاخيرة افضل الثلاثة .

بعض المفاهيم الاساسية Somefundamental Concepts

قيمة التوزيع DISTRIBUTION VALUE ان احد المفاهيم الاساسية ، ذات المغزى العملي الكبير ، هو العلاقة التي تصف كمية المذاب المستبقى بواسطة احد الاطوار بالنسبة للطور الاخرى ، ويمكن التعبير عن هذه العلاقة ، بشكلها العام ، كمعامل توزيع K :

$$\frac{C_1}{C_2} = K \quad (٦-٢٢)$$

حيث C_1 و C_2 هما تركيز المذاب في الطور ١ و الطور ٢ على التوالي . ويمكن تطوير هذه العلاقة لاية وسيلة كروماتوغرافيا معينة . وتعتمد قيمة K على درجة الحرارة والضغط ولا تعتمد على التركيز ، الا انه من الناحية العملية فان عدم اعتماد K على التركيز يكون فقط على مدى محدود للتركيز .

وفي طرق التجزئة ، فان معامل التوزيع يسمى معامل التجزئة (وهذا ينطبق ايضا على طرق الاستخلاص بالمذاب (Solvent extraction) . كذلك تكون C_1 هي تركيز المذاب في الطور الثابت C_s و C_2 هي تركيز المذاب في الطور المتحرك C_m ، او

$$\frac{C_s}{C_m} = K_p \quad (٧-٢٢)$$

فكلما زادت قيمة K_p يزداد الاحتفاظ بالمذاب في الطور الثابت .

اما المعامل الذي يصف الامتزاز ، فيعرف مثل معامل التجزئة الا ان C_s في حالة الامتزاز تمثل كمية المذاب الممتز بواسطة الطور الثابت و C_m هي كمية المذاب في الطور المتحرك حيث يجب التعبير عن كليهما بنفس الوحدات لذلك ، فان القيمة العالية لمعامل الامتزاز تدل على احتفاظ اكبر بالمذاب .

وفي التبادل الايوني ، فان معامل التوزيع يتطور ليأخذ في الحساب حجم المحلول ووزن الراتينج لذلك :

$$\frac{\text{Amount of ion on resin per gram of resin}}{\text{Amount of ion in solution per milliliter of solution}} = K_D$$

$$\frac{\text{كمية الايون على الراتينج الموجود في ١ حجم من الراتينج}}{\text{كمية الايون في المحلول لكل مليلتر من المحلول}} = K_D \quad (٨ - ٢٢)$$

ويشار اليها على انها معامل توزيع الفئة batch distribution coefficient

وفي طرق الصحائف ، سواء كانت بالتجزئة او الامتزاز ، فإن استبقاء المواد المذابة يُعبر عنه بارتحاضها بالنسبة لارتحال عامل التصفية التتابعية . ويرمز لهذه النسبة بالرموز R_R, R_f حيث R_f ترمز للسريان الخطي في اتجاه واحد و R_R للسريان الخطي في اتجاه نصف قطري . ويعرف كلاهما كما يلي :

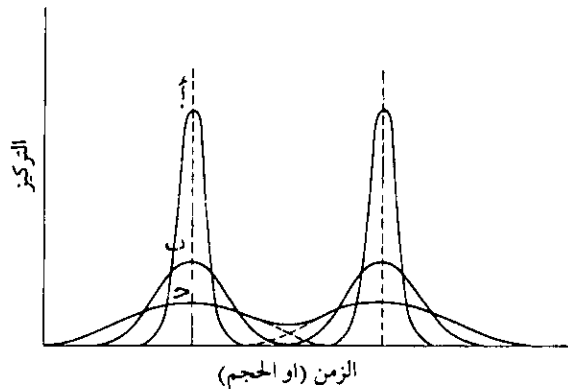
$$\frac{\text{Distance traveled by solute}}{\text{distance traveled by mobile phase}} = (R_R) \text{ or } R_f$$

$$\frac{\text{المسافة التي يقطعها المذاب}}{\text{المسافة التي يقطعها الطور السائل}} = (R_R) \text{ or } R_f$$

وكلما زادت قيمة R_f يقل استبقاء المذاب .

وتختلف قيم R باختلاف نوع الارتحال ، والمادة الماصة ، والمذيب . وتعتبر تأثيرات التركيز ثانوية في عمليات التجزئة بينما تقل قيمة R عادة مع انخفاض تركيز المذاب في حالة الامتزاز . بالإضافة الى ذلك ، يجب التحكم في ظروف التجربة مثل ؛ المذيب والمادة الماصة والمسامية ، وتركيز المذاب ، ودرجة الحرارة وذلك للحصول على قيم R من الممكن تكرارها .

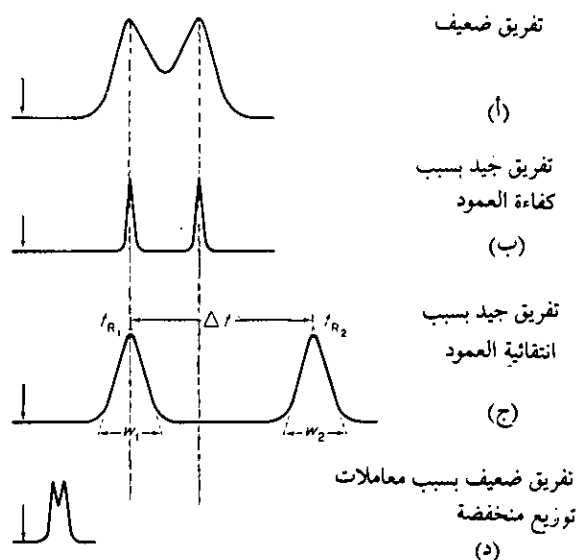
التفريق : عاملان اساسيان يحددان مدى فعالية الفصل ، المسافة بين مراكز الطبقات اثناء ارتحاضها ومدى اندماج كل من هذه الطبقات . فكلما ازدادت المسافة بين مراكز الطبقات تزداد درجة فصلها ومقياس هذا الفرق يسمى بالتفريق Resolution . وتميل الطبقات اثناء ارتحاضها الى ان تنتشر وتتسع ، وبالرغم من ان مراكز الطبقات تكون منفصلة تماما الا انه من الممكن ان يحدث تداخل فيما بينها . ويصور الشكل (٩-٢٢) ذلك ، حيث حجوم القمم تبقى بنفس القيمة . وبالمرور من أ الى ج يحدث اتساع في الطبقات مما يؤدي الى تداخلها ولو ان اعالي القمم تبقى منفصلة بنفس المسافة .



الشكل ٩-٢٢: تأثير تعريض الطبقة . يجب افتراض ان المساحات تحت القمم لكل مكون متساوية .

وبشكل عام ، يمكن ان يبين ان التفريق يتأثر بمعامل توزيع المكون في الخليط الذي يحتوي على مكونين ، وبإنتقائية المكون الثاني ، وبعدد الصفائح النظرية للمكون الثاني . فكلما زاد كل من العوامل المذكورة يزداد تفريق المكونين .

ويبين الشكل ١٠-٢٢ كيف يمكن تحسين التفريق بإجراء تغييرات في تجربة العمود . ففي المنحنى (أ) التفريق الموجود ضعيف ، وفي المنحنى (ب) تحسن التفريق نتيجة لزيادة كفاءة العمود التي يمثلها عدد الصفائح النظرية ، وقد نتج هذا التحسن عن تغيير في معالم Parameters العمود مثل معدل السريان ، وحجم الجسيمات، Particle size ، وقطر العمود ، ودرجة حرارة العمود . اما في المنحنى (ج) ، فقد ازداد التفريق بتحسين الانتقائية اي باختيار طور ثابت وطور متحرك افضل . واذا كانت ظروف التجربة تؤدي الى معامل توزيع صغير ، تكون الانتقائية صغيرة ايضا والنتيجة الحصول على تفريق ضعيف . وهذا واضح في المنحنى (د) .



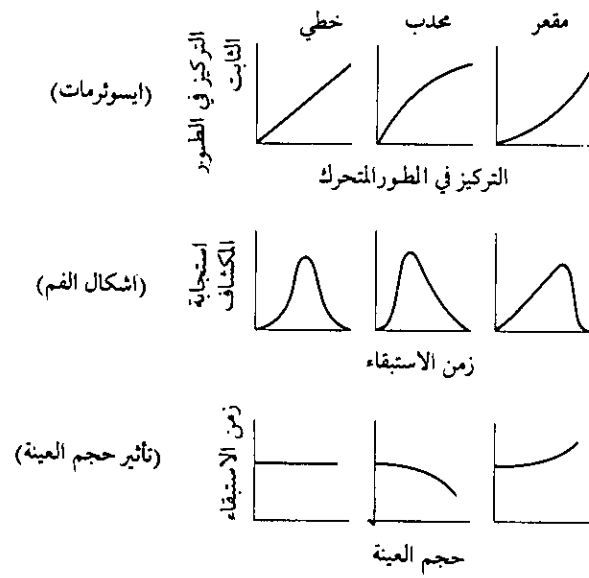
الشكل ١٠-٢٢ : تغيرات في التفريق بسبب التغيرات في كفاءة وانتقائية العمود ومعاملات التوزيع .

ويمكن حساب التفريق من المعادلة التالية : (انظر الشكل (١٠-٢٢) جـ)

$$\frac{\Delta t \times 2}{w_1 - w_2} = \frac{t_{R1} - t_{R2}}{w_1 - w_2} = R$$

حيث t_R هي زمن استبقاء المركب ١ والمركب ٢ و w هي اتساع قاعدة القمة بوحدات الزمن للقمة ١ والقمة ٢ . واذا استخدم حجم الاستبقاء بدلا من الاستبقاء . فانه يجب التعبير عن المسافة بين القمتين واتساعها بوحدات الحجم .

شكل القمة : اذا كان معامل التوزيع لا يعتمد على التركيز ، فان العلاقة بين تركيز المكون في الطور الثابت ، وتركيزه في الطور المتحرك ، هي علاقة خطية . ويسمى الرسم المبين لهذه العلاقة «بالخط المتساوي درجة الحرارة» (أو خط التحارر) (الايسوثيرم Isotherm) . «والخطوط المتحرارة» غير الخطية شائعة ، خاصة النوع المحدب الشكل منها . ويبين الشكل (١١-٢٢) ثلاثة اشكال ممكنة لهذه الخطوط ، كذلك اشكال القمم الكروماتوغرافية الناتجة وكيفية تغير الاستبقاء بدلالة حجم العينة لكل من هذه الخطوط . وبشكل عام ، فان خطوط التحارر (الايسوثيرم) المحدبة موجودة عمليا في جميع مجالات الكروماتوغرافيا . اما خطوط التحارر المقعرة فتحدث فقط في كروماتوغرافيا التجزئة . وينتج كلا خطي التحارر عن تحميل زائد للعمود بكميات اكبر من العينة . وكما هو مبين بالشكل (١١-٢٢) فالايسوثيرم يؤدي الى زيادة في زمن الاستبقاء مع زيادة حجم العينة ، بينما يحدث العكس في حالة الايسوثيرم المحدب .



الشكل ١١-٢٢ : إيسوثرمات كروماتوجرافية وتأثيرها على شكل القمة وأزمنة الاستبقاء .

الانتقائية : الانتقائية هي مقياس لتفضيل الطور الثابت لاحد المواد المذابة على الآخر ، ويعبر عنها بالنسبة (α) ، لذلك ، يكون تعريفها :

$$\frac{K_1}{K_2} = \alpha \quad (10-22)$$

حيث K_1, K_2 هي معاملات توزيع لمذاين مختلفين ، K_1 لاحدهما و K_2 للآخر هو اختيار اختياري ، الا انه من الايسر اعتبار K_1 معامل التوزيع للمذاب الأبطأ .

خلاصة الامر ، ان (α) تصف معدلات الاحتمال النسبية للمذاين ، ولذلك فهي مقياس مباشر لفصل طبقة عن طبقة . فكلما ازداد الفرق بين قيم التوزيع تزداد قيمة (α) مما يدل على فصل احسن .

الكفاءة : يمكن التعبير عن الكفاءة Efficiency في الكروماتوجرافيا كميأ بعدد الصفائح النظرية ، (N) ، أو بالارتفاع المكافئ لصحيفة نظرية واحدة (HETP) أو (H) . والعلاقة بينها هي :

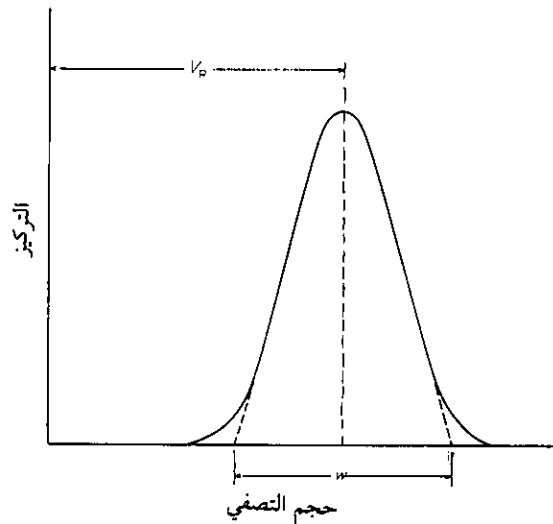
$$\frac{L}{N} = H \quad (11-22)$$

حيث (L) هي طول العمود . وبشكل عام ، يمكن تعريف الصفيحة النظرية الواحدة بأنها طول العمود الذي يجتاز خلاله المذاب اتزاناً كاملاً واحداً بين الطورين .

يحسب عدد الصفائح من العلاقة :

$$\left(\frac{V_R}{W} \right)_{16} = N \quad (12-22)$$

حيث V_R هي حجم الاستبقاء* ، W هي اتساع قمة التصفية التابعة بوحدات الحجم (انظر الشكل ٢٢-١٢) .
[يمكن استبدال حجم الاستبقاء في المعادلة (١٢-٢٢) بزمن الاستبقاء مما يعني ان الاتساع عندئذ يقاس بوحدات الزمن .]



الشكل ١٢-٢٢ : حساب عدد الصفائح من قمة التصفية .

وكما هو مبين بالشكل (٩-٢٢) ، فان انتشار الطبقات واتساعها يدل على نقص في كفاءة العمود . وينشأ انتشار الطبقات في العمود (او في الصحيفة) من ثلاثة مصادر رئيسية هي ، تعدد ممرات التدفق Multiple path flow ، والانتشار الجزيئي Molecular diffusion وطبيعة نقل الكتلة Nature of mass transport ويمكن وصف هذه الاسباب باختصار في الفقرة التالية .

تعدد ممرات التدفق يعني ان جزيئات العينة تنساب خلال العمود بمعدلات مختلفة . فمثلا ، تحدد الممرات التي يمكن الانسياب خلالها حسب حجم ، وشكل وتعبئة الجسيمات . اما الانتشار الجزيئي فيصف الحركة بشكل طولي بعيدا عن الطبقة المتراصة اثناء انسيابها خلال العمود . وعموماً ، فإن تأثير ذلك ثانوي بالنسبة للتأثيرين الاخرين الا اذا استخدمت معدلات تدفق بطيئة للغاية . وتعتبر تأثيرات انتقال الكتلة ، غالبا ، هي المساهم الرئيسي في اتساع الطبقات . فجزيئات المذاب تمر باستمرار الى داخل وخارج الطور الثابت والطور المتحرك (انظر الاشكال ٢٢-١ و ٢٢-٦) ، وفي اثناء ذلك يكون لجزيئات طبقة معينة عند لحظة معينة معدلات تسرع من الجزيئات الاخرى ولذلك ، بسبب هذه الحركة العشوائية الى الداخل والخارج فان الطبقة تتسع اثناء حركتها اسفل العمود .

ويمكن ان يحدث اتساع الطبقات في أجزاء اخرى من الكروماتوغراف غير العمود مثل ؛ جهاز الحقن ، او انابيب التوصيل ، او الكاشف . الا ان تأثيرات هذه الاجزاء تصل الى ادنى حد في جهاز الكروماتوغرافيا الحديث جيد الصنع .

$$\text{* حجم الاستبقاء} = \text{زمن الاستبقاء} \times \text{معدل تدفق المذيب}$$

وتعتبر قيمة (H) مقياسا لكفاءة النظام الكروماتوغرافيا ، فكلما انخفضت قيمة (H) لعمود معين ازدادت كفاءة العمود وكان اكثر قدرة على التفريق عند مجموعة معينة من ظروف التجربة . ولما كانت قيمة (N) متناسبة عكسيا مع (H) ، فان زيادة قيمة (N) تعني تحسين الكفاءة وزيادة القدرة على التفريق . وبفرض ان النظام في حالة الاتزان . فان (H) لا تعتمد على الطول وتعتمد على حجم جسيمات الطور الثابت ، ومعامل انتشار المادة المذابة في الطور المتحرك ، وسرعة الطور المتحرك ، وحركية النظام .

ولكن قيمة (N) تتناسب طرديا مع المسافة التي تقطعها الطبقة . لذلك فان الزيادة في الطول تزيد من عدد الصفائح مما يؤدي الى زيادة في القدرة على التفريق فمثلا ، من الممكن ان يبين ان مضاعفة طول العمود الى اربعة أضعاف في القدرة على التفريق فمثلا ، من الممكن ان يبين أن مضاعفة طول العمود الى اربعة اضعاف يؤدي الى زيادة بين قمة واخرى بمعدل اربعة اضعاف وزيادة التفريق بمعدل ضعفين .

واخيرا فانه من غير الممكن زيادة طول العمود بدون قيود ، وعموما فان هذه القيود تحدد عمليا لا نظريا . فزيادة الطول بشكل زائد تؤدي الى طبقات واسعة ولما كان هذا يؤدي بدوره الى تخفيف المذاب فانه يصعب الكشف عليه . كذلك فان عملية الفصل تستغرق وقتا اطول وتعتبر مبددة جدا بالنسبة لعامل التصفية .

ملخص Summary

في هذا الفصل ، تم التقديم لمفهوم الفصل وللكروماتوغرافيا كوسيلة تقنية . وكان التأكيد الرئيسي لتوضيح المبادئ والمفاهيم اللازمة مع اعطاء القليل جدا من الاهتمام للانجاز الحقيقي أو نوعية الاجهزة اللازمة ، او العديد من التطبيقات العملية لطرق الفصل هذه . وسيتم التعرض لهذه الامور في الفصول الخمسة القادمة .

اسئلة Questions

- ١ - اقترح الطريقة التجريبية المستخدمة في التقطير والفرز بالانتشار الغشائي Dialysis .
- ٢ - كيف تستعمل الوسيلتان التقنيتان المقترحتان في السؤال الاول في الكيمياء التحليلية ؟
- ٣ - فرق بين كروماتوغرافيا الامتزاز وكروماتوغرافيا التجزئة .
- ٤ - اذكر القوى التي تؤثر على الامتزاز وعلى التجزئة .
- ٥ - اقترح تجربة او مجموعة تجارب يمكن ان تبرهن ان طريقة المناخل الجزئية تفصل المخاليط على اساس الحجم .
- ٦ - كيف يمكن ان تثبت ان راتنجات التبادل الايوني تتبادل الايونات بكميات متكافئة ؟
- ٧ - باستعمال تعبيرات الاتزان ، بين كيف ان راتنجات التبادل الايوني المحتوية على مجموعات حامض الكربوكسيليك غير مفيدة عند pH اقل من ٤ .

- ٨ - فرق بين التصفية التابعية والتصفية التتابعية المتدرجة .
- ٩ - ما اكبر قيمة وما هي اقل قيمة للمقدار R_f ؟
- ١٠ - ما اكبر قيمة ، وما هي اقل قيمة للمقدار K_D ؟
- ١١ - هل تعني القيمة العالية للمقدار K_D استبقاء مرتفع او منخفض للمذاب في الطور الثابت في طريقة الصحائف ؟
- ١٣ - عرف التفريق ؟
- ١٤ - ما خواص النظام الكروماتوغرافي التي تؤثر على التفريق ؟
- ١٥ - اذا كانت القمة الكروماتوغرافية في الشكل (٢٢-١٢) قد تم الحصول عليها باستخدام عمود ٧٥×١ سم واذا كانت W و V_R تساوي ٣٧ مل و ٤٢٠ مل على التوالي احسب عدد الصفائح النظرية والارتفاع المكافئ للصفحة النظرية .
- ١٦ - اقترح التأثير على (H) اذا ادجت التأثيرات التالية في تجربة كروماتوغرافيا العمود :
- أ - زيادة في معادل التدفق .
- ٢ - زيادة في قطر العمود .
- ج - زيادة في طول العمود .
- د - زيادة في درجة حرارة العمود .

الفصل الثالث والعشرون

طرق العمود

Column Methods

مقدمة Introduction

يستعمل سائل او غاز كطور متحرك في كروماتوغرافيا العمود. وسندرس في هذا الفصل طرق الامتزاز والتجزئة بالعمود باستخدام اطوار متحركة سائلة. وفي الفصل الرابع والعشرين سندرس الاطوار المتحركة الغازية.

وتتم عمليات كروماتوغرافيا التبادل الايوني، وكروماتوغرافيا الاستبعاد، في الاعمدة ايضا. الا أنه نظرا للاستعمالات الكثيرة لطريقة التبادل الايوني، فسندرس هذه الطريقة على انفراد في الفصل السادس والعشرين. وتعادل كروماتوغرافيا الاستبعاد كروماتوغرافيا التبادل الايوني في الاهمية، خصوصا كوسيلة لفصل الجزيئات الكبيرة، الا ان المجال لا يسمح بمناقشة تفصيلية لهذه الطريقة (انظر الفصل الثاني والعشرين).

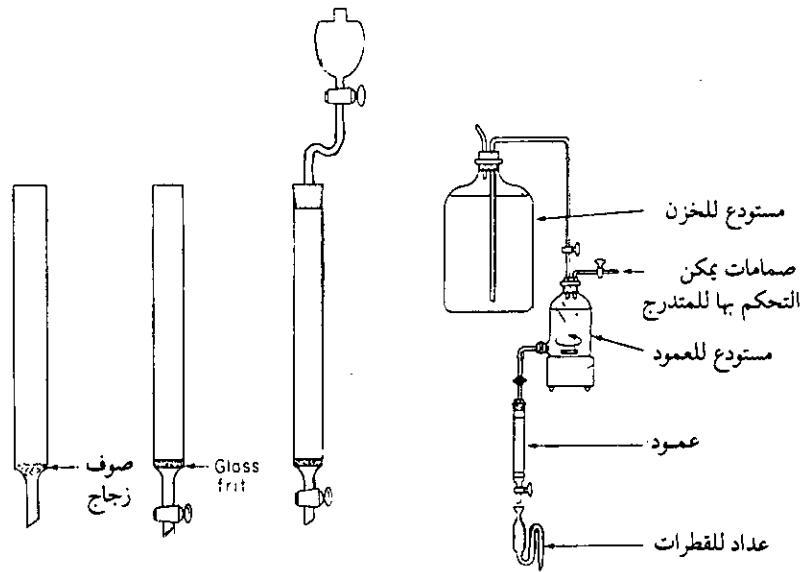
في جميع تطبيقات كروماتوغرافيا العمود باستخدام سائل، يتم ادخال الخليط المراد فصله كعينة صغيرة مركزة في قيمة العمود وتتبعه اضافة الطور المتحرك السائل (عامل الفصل بالتصفي) . فاذا كان الفصل ناتجا عن الامتزاز ، فانه يعتمد على التفاعلات بين المذاب وسطح المادة المازة والمذيب. اما اذا كان الفصل ناتجا عن التجزئة ، فانه يعتمد على توزيع المذاب بين الطور المتحرك والطور السائل الثابت. لذلك ، وللحصول على فصل ناجح في الحالتين ، يجب الاختيار الواعي لابعاد العمود ، والطور المتحرك السائل ، والطور الثابت.

COLUMNS

الاعمدة Columns

تتوافر انابيب الكروماتوغرافيا بحجوم واشكال وتصاميم مختلفة وتكون مصنوعة من زجاج او من مادة كيميائية اخرى خاملة. والهدف الرئيسي لهذه الاعمدة هو ان تساند الثابت (سواء كان مادة مازة او سائل على سطح خامل) في عمود وتسمح بالتحكم في معدل ادخال المذيب وجمع الفيض الخارج منه . ويجب ان تكون النسبة بين طول العمود وقطرة تساوي ١٠ على ٢١ وبشكل عام ، اذا كان الخليط يحتوي على مركبات وثيقة الصلة ببعضها نحتاج الى اعمدة طويلة بينما تستعمل الاعمدة ذات الاقطار الكبيرة لتستوعب كميات اكبر من العينات .

تصمم الاعمدة ، في جميع الحالات تقريبا ، من اجل التصفية المتتابعة الكاملة للطبقات . ويتدفق الطور المتحرك خلال العمود اما بفعل الجاذبية الارضية او باستخدام المضخات Pumps . ويتم التحكم في تدفق هذا المظهر بواسطة محبس ، او مشبك تضيق ، والانابيب التي تنقل الطور المتحرك الى العمود ، والمنبثق منه بعيدا عن العمود ، يجب أن تكون خاملة هي الصلب غير القابل للصدأ والزجاج ، والتفلون Teflon ، والبولي ايثيلين Polyethylene ، وتتصل اجزاء الانابيب بعضها ببعض بواسطة روابط وجلب. ويصور الشكل (٢٣ - ١) العديد من الانواع المختلفة للاعمدة ، ويلاحظ أنه في جميع الحالات ، يوجد عند قاع العمود نوع من السداد (صوف زجاجي ، او زجاج ، او صلب ، او قرص مسامي من التفلون) ، وذلك لمنع عبوة العمود من السقوط .



الشكل ٢٣ - ١ : انواع متعددة من الاعمدة المستخدمة من كروماتوجرافيا العمود.

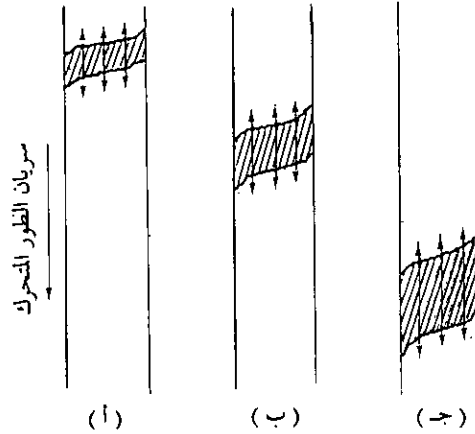
ان المبالغة في تصميم العمود يمكن ان تؤدي الى الهدر ، وسوء العمل . فإذا كان العمود طويلاً جداً ، تطلب ذلك حجوماً كبيرة من الطور المتحرك قبل خروج مكونات الخليط من العمود . كذلك قد تتسع الطبقة في العمود بسبب الانتشار في جميع الاتجاهات (انظر الشكل ٢٣ - ٢) .

وبالرغم من ان معدلات التدفق البطيئة جداً قد تؤدي الى تعريض الطبقة ، إلا أنه بشكل عام ، يُفضل معدل التدفق البطيء على السريع ، إذا لم تحدد سلفاً ، أفضل ظروف التدفق ، كذلك فإن معدل التدفق السريع جداً ، غالباً ما ، يؤدي الى نظام لا اتزان فيه ، وتذليل واضح .

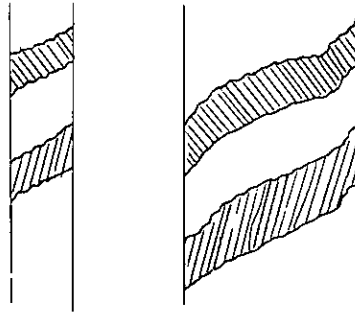
وتعتبر تعبئة العمود من الامور الهامة جداً . ففي معظم تطبيقات العمود يستعمل طين سائل (عبوة العمود مشتتة في عامل التصفية او مذيب العينة) لادخال العبوة في العمود . ويساعد الامرار المستمر للمذيب على استقرار جسيمات العبوة . ولما كانت العينة والطور المتحرك يبحثان عن الممر الأقل مقاومة ، لذلك ، فان الاعمدة ذات العبوة المفككة ، أو كثيرة القنوات تؤدي الى فصل ضعيف . وتنتج هذه الخواص غير المرغوب فيها عادة ، اذا سمح للاعمدة بان تجف ، ولا يمكن حذف هذه القنوات الناتجة ، باعادة ملء العمود بالطور المتحرك ، بل يجب اعادة تعبئة العمود بطين سائل ، والسماح له بالاستقرار ثانية .

كذلك ، فان تعبئة العمود بحيث تكون العبوة ملتزة ، ومتراصة جداً ، يمنع تدفق الطور المتحرك ، ويسبب فارقا كبيراً في الضغط خلال العمود . كما أن تعبئة الاعمدة لتكون مشابهة لاعمدة سبق استعمالها هو احد المتغيرات التي يصعب اعادةها . وقد وجد حديثاً ، انه في بعض وسائل الكروماتوجرافيا يمكن ان تكون عبوات متكررة اكثر اذا تمت تعبئة الطور الثابت جافاً .

ويمكن ان يؤثر قطر العمود وتعبئته في التفريق الظاهر ، فكما هو مبين في الشكل (٢٣ - ٣) ، فإن المسافة بين الطبقتين واحدة في العمود الضيق والعمود الواسع ، الا أنه بسبب التدفق غير المتماثل في العمود الواسع ، تبدو الطبقات وكأنها ستتداخل عند خروجها . كذلك ، فإن الاعمدة المعبأة تعبئة غير متقنة يمكن ان تؤدي الى نفس هذه الملاحظة التجريبية .



الشكل ٢٣ - ٢ : تعويض الطبقة في كروماتوجرافيا العمود اثناء التصفية التتابعية . الزمن في العمود (أ) > (ب) > (ج) .



الشكل ٢٣ - ٣ : تأثيرات التدفق غير المنسق وسوء تعبئة العمود على التفريق في الاعمدة الضيقة والاعمدة الواسعة .

الامتزاز أو التجزئة Adsorption Or Partition

تتميز كل من طريقي الامتزاز والتجزئة بالاعمد بمزاياها وتحدياتها عند التطبيق فعموما ، طرق الامتزاز بالعمود أقل صعوبة في تطبيقها من طرق التجزئة بالعمود . كما أن هناك عاملين عامين يجب ان يؤخذا في الاعتبار ، قبل الاختيار بين الطريقتين وهما ، انواع المركبات المراد فصلها ، وسبب الفصل او الهدف منه .

وبالرغم من أن ميكانيكية الامتزاز والتجزئة يمكن ان تتضمن عمليات معقدة ، فإن هناك عاملا واحدا يبقى بارزاً ، وهو « القطبية » "Polarity" . وبالتالي ، فإن مناقشة عامة لكروماتوجرافية العمود يمكن أن تبنى على هذا العامل وعلى اساسها يكون من الممكن التنبؤ بالسواند ، والطور المتحرك ، والاطوار الثابتة المناسبة .

ان ادراك مزايا او تحديات الامتزاز بالمقارنة بالتجزئة . والعكس يسهل اختيار الوسيلة التقنية المناسبة لمشكلة فصل معينة . وهذه المزايا والتحديات معدة اسفل على شكل مقارنات بين وسيلة واخرى .

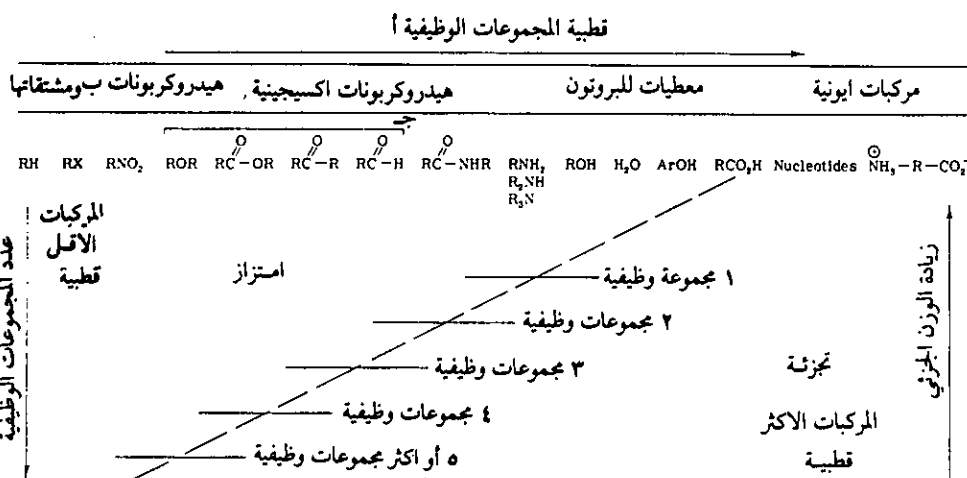
الامتزاز Adsorption

- ١ - الامتزاز اسهل تجريبيا من التجزئة .
- ٢ - يعطي الامتزاز سلوكا متماثلا يمكن تكراره حيث انه يتضمن فقط مادة صلبة وطور متحرك للفصل بالتصفي .
- ٣ - الامتزاز حساس جدا للفروق التجسّمية steric differences للجزيئات المتشابهة . ولذلك . فهو قابل للتطبيق لفصل مخاليط لهذه الانواع من الجزيئات .
- ٤ - يمكن تغيير قطبية الطور المتحرك على نطاق واسع لان الامتزاز مع الطور الثابت غير وارد .
- ٥ - كروماتوغرافيا الامتزاز مناسبة لكميات كبيرة من العينة .
- ٦ - تُفضل كروماتوغرافيا الامتزاز لفصل مخاليط تختلف مكوناتها في القطبية او التركيب اختلافا واسعا .

التجزئة Partition

- ١ - تعطى التجزئة قوة تفريق وفصل اكبر بكثير من الامتزاز ولوانه من الصعب تكرار نفس كمية الطور الثابت والتفاعل بين الطور الثابت والطور المتحرك .
- ٢ - تعتبر التجزئة ، بشكل عام ، مناسبة اكثر للتركيزات المنخفضة للمخاليط . (التقدم الحديث قد تغلب على هذا التحديد في بعض الحالات) .
- ٣ - لما كانت التجزئة معتمدة كثيراً على الذاتية في سائلين ، فان الفروق الصغيرة في الوزن الجزيئي تؤثر على التجزئة . لذلك ، تُفضل التجزئة لفصل المجموعات المتشكلة .
- ٤ - يميل معامل التجزئة لان يكون مستقلا عن التركيز على مدى اكبر بكثير من معامل الامتزاز . (لمعامل التوزيع ايسوثيرم خطي على مدى تركيز اوسع) .
- ٥ - يبدو أن هناك علاقة منطقية اكثر بين تأثير التركيب والبدل Substituent على التجزئة بالمقارنة بالامتزاز .

وهكذا يبدو ، وبشكل عام ، ان طريقة الامتزاز متعددة الاستعمال اكثر ، وانها الطريقة الاكثر اختيارا ، في اغلب الاحيان . وعلى كل حال ، وكما اشرنا سابقا ، فإن الامتزاز والتجزئة مبنيان على فروق في القطبية . ولما كان الامتزاز يزداد بزيادة القطبية فانه يصبح من الاكثر صعوبة تصفية الجزيئات القطبية جدا من المادة المازة . ولهذا السبب ، يستعمل الامتزاز للجزيئات غير القطبية او الاقل قطبية بينما تستعمل التجزئة للجزيئات القطبية . وبين الشكل (٢٣ - ٤) دليلا عاما مريحا . وحيث ان القطبية تزداد بزيادة عدد المجموعات الوظيفية وتقل بزيادة محتوى الكربون والوزن الجزيئي فان خطأً قطبيا يستعمل لهذا التقسيم .



الشكل (٢٣ - ٤) . مرشد للاختيار بين الامتزاز والتجزئة . ملاحظات أ) في حالة المركبات المتعددة المجموعات الوظيفية ، يتحدد موقع هذا الرسم بالمركبات الأكثر قطبية . ب) يجب اعتبار الروابط الثنائية مجموعات وظيفية ، ولو انه يجب ملاحظة ان الرابطة الثنائية لا تزيد من القطبية بقدر الوظائف . والحلقات الاروماتية تزيد أيضاً من القطبية ولكن اكثر من ثلاث روابط مزدوجة . ج) تملك الاسترات والكيونونات والاهيدات نفس القطبية . (نقلا عن J.M.Bobbit, A.F. Schwarting, and R.J.Gitter " Introduction to Chromatography" Reinhold, New York, 1968.)

الامتزاز Adsorption

يمكن ان تستعمل العديد من المواد المازة وعوامل التصفية في كروماتوغرافيا الامتزاز بالعمود ، الا اننا سنناقش فقط الانواع الاكثر شيوعاً من المواد المازة . وبالمثل سنناقش التصفية المتابعة من وجهة نظر ترتيب التصفية المتابعة العام بدلا من تخصيص ظروف تصفية معينة .

المادة المازة :

استخدم الكثير من المواد المازة كما حُضِرَ وطُوِّرَ الكثير . وبشكل عام ، فإن اهم مزايا المادة المازة الجيدة هي : مساحة السطح الكبيرة ، ووجود مواقع قطبية ، وامكانية تكرار درجة التنشيط degree of activation . وتعتبر الخاصية الاخيرة قياسا لقوة الامتزاز وتشير غالبا الى مدى ازالة ماء السطح وهي اصعب خطوة من حيث التحكم بها وامكانية تكرارها .

واكثر المواد المازة شيوعاً مادتان هما : الالومينا Alumina ، والسيليكا جل Silica gel ، وهي مدونة مع العديد من المواد المازة الاخرى في الجدول (٢٣ - ١) ، والمرتبة حسب قوة الامتزاز ، كما ان هناك العديد من المبلمرات العضوية المصنعة التي تبين حديثاً أنها مواد مازة جيدة ، وهي غير مذكورة في الجدول . وتسلسل الامتزاز لمادة مازة يتبع القطبية . وهذا موضح في الجدول (٢٣ - ٢) حيث يبين الامتزاز للمجموعات الوظيفية . وقد يختلف الترتيب قليلا لمركبات معينة او مادة المازة .

الجدول ٢٣ - ١ : مواد المازة شائعة لكروماتوجرافي الامتزاز بالعمود

تزداد قوة الامتزاز	Sucrose	السكروز
	Cellulose	السيلولوز
	Starch	النشا
	Calcium Carbonate	كربونات الكالسيوم
	Calcium Sulfate	كبريتات الكالسيوم
	Calcium Phosphate	فوسفات الكالسيوم
	Magnesium Carbonate	كربونات المغنسيوم
	Calcium Oxide	اكسيد الكالسيوم
	Silicic acid (silica gel)	حامض السليسيك (السليكا جل)
	Charocal	الفحم
	Magnesium oxide	اكسيد المغنسيوم
	Aluminium oxide	اكسيد الالومنيوم

الجدول ٢٣ - ٢ : تسلسل الامتزاز العام للمجموعات الوظيفية .

تزداد القطبية تزداد الامتزاز	Acids and bases	الاحماض والقواعد
	Hydroxy, amino, thio and nitrogroups	مجموعات هيدروكسي وأمينو وثيو ونيترو
	Aldehydes, Ketones, and esters	الدهيدات و كيتونات واسترات
	Halogen compounds	مركبات الهالوجين
	Unsaturated hydrocarbons	هيدروكربونات غير مشبعة
	Saturated hydrocarbons	هيدروكربونات مشبعة

الالومينا :

الالومينا (Al_2O_3) متوافرة في عدة اشكال . والصيغة (Al_2O_3) صيغة خادعة لانها اعتمادا على درجة التجفيف والتحضير فستحتوي على Al^{3+} ، $Al-OH$ ، $AlO-H$ ، و $Al-O^-$ ، كمواقع مسؤلة عن الامتزاز . وتُنشَّط الالومينا بالتسخين في فرن عند درجة $200^\circ C$ او عند درجة $400^\circ C$ (٣ ساعات) . وتُعطي طرق التجفيف هذه نوعين مختلفين من الالومينا المنشط الذي يمكن ان يستعمل في الكروماتوغرافيا الا ان كلا النوعين ليس خاليا من الماء تماما (لاميائي Anhydrous) . وفي الواقع تعتبر الالومينا اللامائية مادة كروماتوغرافيا مازة ضعيفة . ويمكن ان تصنف الالومينا تبعا لطريقة غسلها بالحامض acid washed او بالقاعدة base washed او بمحلول متعادل neutral washed

السيليكا جل :

تنشط السيليكا جل (SiO_2) بتسخينها الى درجة 160°C لمدة ثلاث ساعات . ولا يتم ازالة الماء وتوجد مواقع امتزاز شبيهة بتلك الموجودة في الالومينا الا انها تحتوى على Si. ومثل الالومينا فان السيليكا جل متوافقة مع الماء ومعظم المذيبات العضوية الشائعة . وتنتفخ السيليكا جل انتفاخا يتعين مقداره بنوع المذيب المستعمل .

عامل الفصل بالتصفي (الطور المتحرك) في الامتزاز .

عند اختيار عامل التصفية التتابعية (الطور المتحرك) ، امران يجب ان يؤخذا في الاعتبار . اولهما ، هل يحقق المذيب العوامل العملية مثل اللزوجة ، والثبات والتوافق مع الكاشف ، والذائبية بالنسبة للعينة ، ودرجة النقاوة المناسبة وأخيرا سهولة التخلص منه ؟ . ثانيا ، هل يعطي المذيب الحد الاقصى للتفريق لفصل العينة في وقت معقول ؟ . وهذان الاعتباران الهامان ينطبقان ايضا على اختيار طور متحرك سائل مناسب في كروماتوغرافيا التجزئة .

وبشكل عام ، يمكن استخدام عامل ذى علاقة بالقطبية للربط بين المذيبات كعوامل فصل بالتصفي في كروماتوغرافيا الامتزاز . فلما كان من الممكن التنبؤ بمدى الامتزاز كيفيا تبعا للمجموعة الوظيفية (الجدول ٢٣ - ٢) فإن المذيبات ستبعب نفس الترتيب . وتسمى مجموعة المذيبات المرتبة حسب قوة الكروماتوغرافيا بمجموعة التصفية Elutro-pic series ، ويبين الجدول (٢٣ - ٣) مجموعة منها تضم المذيبات الشائعة فقط مرتبة بحيث ان المذيبات الاقل قطبية في قمة الجدول والاكثر قطبية في اسفل الجدول .

وكلما كان المذاب الممتز اكثر قطبية ، وجب ان يكون عامل التصفية اكثر قطبية ، حتى يكون مناسباً . ولهذا السبب ، فان الامتزاز ليس مفيداً عموماً لفصل المركبات القطبية ، وذلك لأن الربط قوي ، لدرجة ان عوامل الفصل بالتصفي لا تملك قطبية كافية للتغلب على هذا الربط .

الجدول ٢٣ - ٢ : مجموعة تصفية من المذيبات الشائعة

Light petroleum (pet. ether, hexane, heptane)	بتروول خفيف (اثير البترول ، هكسان ، هبتان)
Cyclohexane	سيكلوهكسان
Carbon tetrachloride	رباعي كلوريد الكربون
Toluene	تولوين
Benzene	بنزين
Chloroform	كلوروفورم
Ethyl ether	ايثيل اثير
Ethyl acetate	اسيتات الاثيل
Acetone	اسيتون
n-propanol	ن - بروبانول
Ethanol	ايتانول
Methanol	ميثانول
Water	ماء
Pyridine	بيريدين
Organic acids	احماض عضوية
Inorganic acids and Bases	احماض غير عضوية وقواعد

يمكن استعمال مذيبات مختلطة بشرط ان تكون ممتزجة . لذلك ، يمكن توسيع مدى القطبية في الجدول (٢٣ - ٢) . فمثلا ، يمكن استعمال مخاليط من الايثانول - والكلوروفورم وبالتغير التدريجي في نسبة المذيبين يحدث تغير تدريجي في خليط التصفية .

التجزئة Partition

يجب أن تكون للساند المناسب لکروماتوجرافي التجزئة بالعمود سعة كبيرة لتحمل الطور السائل الثابت ، ويجب ان يكون الساند خاملا تجاه الطور المتحرك ومكونات العينة . وقد يكون الساند اما حاملا لمذيبات قطبية او غير قطبية كطور ثابت . والساند الاخير يستعمل في الوسيلة المعروفة بکروماتوغرافيا الطور المنعكس . والجدول (٢٣ - ٤) يُدَوِّن العديد من السواند الشائعة الاستعمال في نوعي کروماتوجرافي التجزئة بالعمود . فالسواند المستعملة في التجزئة المعتادة تملك خواص قطبية ، بينما السواند المستعملة في کروماتوغرافيا الطور المنعكس غير قطبية . ومن اكثر المواد استعمالا في الوقت الحاضر الكزيلجر Kieselguhr والسيليكا جل ، والسيلولوز .

الجدول ٢٣ - ٤: بعض السواند الشائعة الاستعمال في کروماتوغرافيا التجزئة بالعمود

Kieselguhr ⁽¹⁾	الکزيلجر
Silica gel	السيليكا جل
Cellulose	السيلولوز
Starch	النشا
Glass Powder ⁽¹⁾	بودرة الزجاج
Powdered rubber ⁽¹⁾	المطاط المسحوق
Acetlated cellulose	اسيتلاتد سيلولوز
Various organic polymers	مبلمرات عضوية متعددة

(١) يمكن ان تستعمل لکروماتوغرافيا الطور المنعكس .

السيليكا جل .

تستعمل للامتزاز ويمكن استعمالها ايضا للتجزئة ، الا انه يجب اولا ان تهْمَد Deactivated بتشريها بالماء او اى سائل قطبي آخر . ولو ان السيليكا جل تستعمل بشكل واسع في التجزئة الا انها كثيرا ما تفشل في ان تحقق تماما متطلبا هاما وهو عدم التفاعل مع الطور المتحرك او العينة . ذلك لان خواصها الامتزازية غالبا ما تؤثر في سلوكها الكروماتوغرافي .

الکزيلجر .

هو عبارة عن تراب دياتومي Diatomaceous earth متوافر بدرجات مختلفة ، ويتميز عن السيليكا جل بأنه عادة لا يشترك في تفاعل امتزازي منافس . كذلك ، يمكن استعماله كساند في کروماتوغرافيا الطور المنعكس .

السلولوز .

يتميز مسحوق السلولوز بأنه يستعمل كعبوة عمود كما يستعمل في طريقة الصحيفة وفي كروماتوغرافيا الورق . لذلك ، يمكن اجراء دراسات اولية على الورقة ومن النتائج يتم التنبؤ بظروف العمود اللازمة للفصل . ويستعمل السلولوز غالبا عندما يلزم فصل كميات كبيرة من العينة (على نطاق تحضيرى Preparative scale).

تشرب الساند .

تعتبر الاعمدة في كروماتوغرافيا التجزئة اكثر صعوبة في تحضيرها لان الساند يجب ان يحتفظ بالطور السائل الثابت . وعادة يتم ادخال الطور الثابت السائل على الساند قبل تعبئة العمود . ويتم ذلك بواسطة اساليب عديدة مختلفة لشريب الساند وتعتمد الطريقة المختلفة على الساند الخامل ونوع وكمية الطور السائل الثابت المطلوب .

واكثر الطرق شيوعا هي ان يخلط الساند والسائل خلطا دقيقا باستخدام هاون ومدقة او اى وعاء اخر مع مراعاة ان يكون المسحوق المتشرب بالسائل حر الحركة وليس مبتلا . كما يمكن ايضا تحضير عمود من الساند وامرار الطور السائل خلال العمود حتى يصبح الساند مغطى بالتساوى بطبقة من السائل .

اما في حالة سواند الطور المنعكس ، فالطريقة الشائعة هي ان يذاب السائل الثابت في محلول متطاير ، ثم يضاف الساند الى هذا المحلول ، ويتم التخلص من السائل المتطاير بالتبخير ، تاركا الساند مغطى بطبقة منتظمة . وتسمح هذه الطريقة بالتحكم المنتظم في كمية الطور الثابت ، الموجودة على الساند ، اذا تم وزن الكميته في البداية .

عامل الفصل بالتصفي (الطور المتحرك) في التجزئة .

بشكل عام ، تتحرك الجزيئات التي تذوب اكثر في الطور المتحرك بسرعة اكبر من تلك الاقل ذوبانا . كذلك ، فان الجزيء الاكثر ذوبانا في الطور الثابت يكون ابطأ حركة ، خلال العمود . لذلك ، يجب اختيار سائلين في التجزئة ، أحدهما يعمل كطور ثابت ، والاخر كطور متحرك .

وغالبا ما يكون من الصعب التنبؤ بافضل توافقية من طور متحرك سائل ، وطور ثابت ، لان نظام التجزئة ، قد يتضمن مذيئات مختلطة ، محاليل املاح ، منظمات ، او عوامل تعقدية (Complexing agents) . ويزيد الامر تعقيدا ، أن الطورين يجب ان يكونا في حالة اتزان ، اثناء الكروماتوغرافيا ، واذا دخل مكونا ثالث ، أو اكثر ، في خليط الفصل بالتصفي ، تتغير ظروف الاتزان .

يبين الجدول (٢٣ - ٥) العديد من انظمة التجزئة لكروماتوغرافيا الطور المعتاد ، والطور المنعكس ، والتي تخدم كنقطة بداية لاختيار افضل الظروف . ولحسن الحظ ، فان مناقشات تفصيلية أوسع متوافرة بسهولة ، في العديد من المراجع المخصصة لكروماتوغرافيا التجزئة .

الاطوار المرتبطة Bonded Phases

يتكون الطور المرتبط من ساند صلب يتصل به شطر عضوي برابطة كيميائية . وهذا الجزء لا يمكن استخلاصه ، وثابت حراريا ، وغالبا ما يكون ثابتا تجاه الماء . والسواند الصلبة الاساسية المطورة بطور مرتبط هي السيليكا والالومينا ، وتوجد بعض السواند الاخرى المستعملة .

وقد كانت الفكرة الاساسية ، عند تصميم الاطوار المرتبطة ، هي انه يمكن الحصول على طور ثابت ، له خواص كروماتوغرافيا سائل - سائل (اى ان التجزئة بين الطور المرتبط والطور السائل المتحرك) ، وفي الوقت نفسه يحتفظ هذا الطور بثبات الطور الثابت ، في نظام سائل - صلب . ولا يتسع المجال في هذا الكتاب لمناقشة نتائج ذلك بالتفصيل ، الا انه يمكن التفكير في الطور المرتبط على انه يتصرف تصرفا وسطا ، بين كروماتوغرافيا الامتزاز والتجزئة . وعلى ذلك ، يمكن القول ، بشكل تقريبي ، بان الطور المرتبط القطبي يظهر صفات مشابهة لمركب من ساند صلب وسائل ثابت قطبي ، بينما للطور المرتبط غير القطبي خواص ساند صلب غير قطبي وسائل ثابت غير قطبي .

الجدول ٢٣ - ٥ : انظمة مقترحة لمذيبات لكروماتوجرافي التجزئة بالعمود^(١)

الطور الثابت	الطور المتحرك
التجزئة المعتادة	
الماء	كحولات (بيوتانول ، ايزوبوتانول)
ماء وحامض	هيدروكربونات (بنزين ، تولوين ، سيكلوهيكسان ، هكسان) .
ماء وقلوي	كلوروفورم
ماء ومركبات منظمّة	اسيتات الايثيل .
كحولات مائية (كحول ميثيلي ، وكحول ايثيلي)	ايثيلين جليكول احادى ميثيل الاثير
كحولات (كحول ميثيلي ، وكحول ايثيلي)	ميثيل ايثيل كيتون
فورماميد	بيريدين
جلايكولات (ايثيلين ، بروبيلين ، جليسرول)	تجزئة بالطور المنعكس
ن - بيوتانول	ماء
اوكتانول	ماء وحامض
كلوروفورم	ماء وقلوي
كلوروسيلين وسليكونات	ماء ومركبات منظمّة
زيت معدني	كحولات مائية (ميثانول ، وايثانول)
بارافين	كحولات (ميثانول ، وايثانول)
	فورماميد
	جليكولات (ايثيلين ، بروبيلين ، جليسرول)

(١) مأخوذة من «مقدمة في الكروماتوجرافيا» للمؤلفين A.E.Schwartz, J.M. Bobbitt R.J.Gritter ، الصادر في عام ١٩٦٨ للمؤسسة النشر Litton Educational Publishing, Inc. . سمح باعادة طباعتها بتصريح من Van Nostrand Reinhold Co. .

ويمكن ادخال العديد من المجموعات الوظيفية كطور مرتبط على ساند خامل . وتتراوح خواص هذه المجموعات بين قطبية جدا وغير قطبية وبالتالي تظهر انتقائية متنوعة واسعة . وبالرغم من توفر النجاح الكبير في استعمال الاطوار المرتبطة في كروماتوجرافي العمود والتقدم الذي تحقق في هذا المجال ، فانها لا زالت تعاني من تحديدين هامين .

١ - كفاؤها اقل بالمقارنة بالطور الصلب المطور .

٢ - قدرة تحميل الاطوار المرتبطة قليلة جدا ، وبالتالي يجب استعمال حجوم عينات اصغر .

الكشف عن الفيض الخارج من العمود Detection Of Column Effluent

من الزاوية التاريخية ، كان هذا الفيض يجمع على شكل كميات من السائل ، يحلل كل منها بطريقة كيميائية ، او آلية مناسبة . واخيراً ، ثم تصميم مجمعات اوتوماتيكية للاجزاء حلت محل المجمعات اليدوية . فعندما تبدأ تجربة العمود يجمع مجمع الاجزاء اوتوماتيكيا حجما معيناً من هذا الفيض في انبوبة ثم ينتقل اوتوماتيكيا الى انبوبة اخرى . لذلك ، يمكن تشغيل العمود دون مراقبة شريطة وجود كميات كافية من عامل التصفية .

أما حديثاً ، فقد طورت الآليات لدرجة انه يمكن تتبع فيض العمود باستمرار . وتعطى استجابة الالة لمعدل تدفق عامل التصفية ما يعرف بكروماتوغرام (Chromatogram) الفصل . والمساحة الموجودة أسفل كل منحنى تتناسب مع التركيز . ويكون التحليل ممكناً اذا تم التحكم بعناية في معدل تدفق الطور المتحرك واذا تم التعبير بواسطة محاليل قياسية .

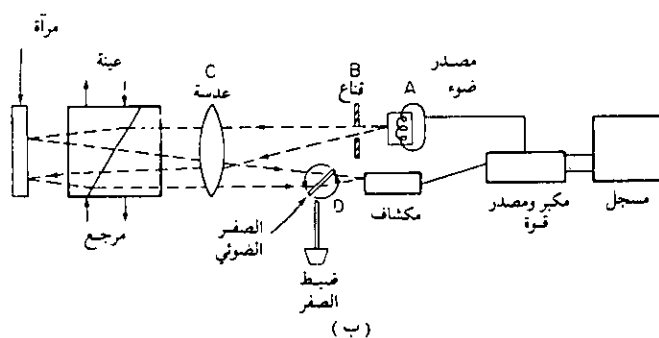
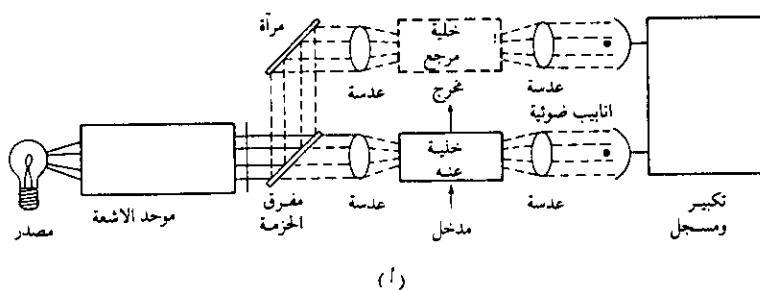
ويتوافر نوعان عامان من أجهزة الكشف هما ، كواشف لخاصية الجملة bulk property detectors وكواشف لخاصية المذاب solute property detectors ، والنوع الاول يقيس تغيراً في خاصية فيزيائية عامة في الطور السائل ، لدى خروجه من العمود . والمثالان النموذجيان لهذا النوع ، هما : قياس معامل الانكسار Refractive index ، والتوصيل Conductance ، أما النوع الثاني ، فهو حساس لتغيرات في خاصية فيزيائية للمذاب ، لدى خروجه في الطور السائل من العمود . والمثال المعروف لذلك هو قياس امتصاص الاشعة المرئية او البنفسجية . وعموماً ، فإن كواشف خاصية المذاب اكثر حساسية وخصوصاً اذا لم يضاف السائل الى الصفة المقيسة .

ويعتبر كاشفا الامتصاص ومعامل الانكسار اوسع الكواشف انتشاراً . ويبين الشكل (٢٣ - ٥) هذين الجهازين . وطريقة عملهما ، بشكل عام ، ان الفيض الخارج من العمود يمر في خلية الامتصاص او في خلية معامل الانكسار ، فاذا احتوى الطور السائل على مذاب يتغير الامتصاص (شريطة اختيار طول موجي صحيح) ، او يتغير معامل الانكسار . وترسم هذه التغيرات على مسجل لتعطينا الكروماتوجرام . ويجب أن تكون الخلايا صغيرة الحجم (اقل من ٥ مل) لتجنب تعريض وانتشار الطبقة الى حجم اكبر . اما في اجهزة الكشف الافضل فيستعمل مبدأ الحزمة المزدوجة Double Beam ، حيث يمرر عامل الفصل بدون عينة خلال خلية مرجع Reference cell ، ويقاس الامتصاص او معامل الانكسار في الخلية المجهولة (الفيض الخارج من العمود) وذلك بالمقارنة بالخلية المرجع .

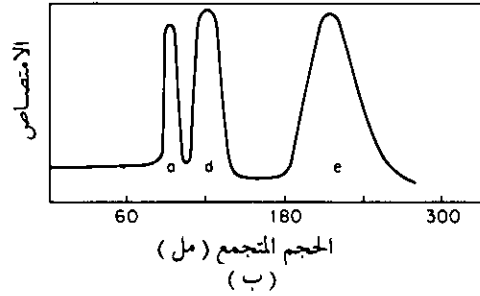
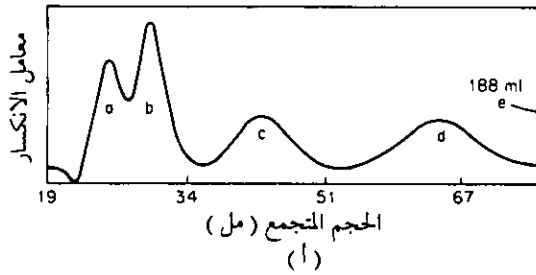
توجد كواشف امتصاص بمفرديات اللون Monochromators او بمرشحات للضوء Filters وهي حساسة جدا ، وكثيرا ما يمكنها الكشف عن كميات تصل الى مستوى نانوجرام (10^{-9} جرام) Nanogram . ومن الطبيعي ان المذيب يجب ان يكون مادة ممتصة للضوء ، ولذلك تتحدد الحساسية بقوة الامتصاص الجزيئية Molar absorptivity للمذاب ودرجة شفافية خليط عامل الفصل . وبشكل عام ، فان درجة استجابة الكاشف لا تتأثر بتغيرات بسيطة في درجة الحرارة ، أو معدل التدفق .

لجميع المواد معاملات انكسار ، ولذلك فان كاشف معامل الانكسار يمكن ان يستعمل لاي مذاب ، الا ان أي تغيير طفيف في المذيب يؤدي الى اختلاف معامل الانكسار ، ولهذا السبب يجب ان يستعمل تصميم الحزمة المزدوجة . كذلك ، فان تغيرات طفيفة في معدل التدفق ، ودرجة الحرارة ، والمظهر المتحرك ستؤثر على حساسية الكاشف . وكنتيجه لذلك ، فان كاشف معامل الانكسار ليس حساسا بقدر كاشف الامتصاص ويستعمل فقط في مدى الميكروجرام (10^{-6} جم) ($1 \times 10^{-6} \text{g} = \mu\text{g}$) .

وتستعمل هذه الكواشف لجميع اساليب السائل باستخدام العمود . الشكل (٢٣ - ٦) يصور العديد من الكروماتوجرامات المختلفة التي تم الحصول عليها باستخدام الكشف بمعامل الانكسار او بالامتصاص .



الشكل ٢٣ - ٥ : المكشافات في الكروماتوجرافيا (أ) مكشاف UV-Vis (ب) مكشاف معامل الانكسار . (من شركة Waters Associates. Inc.)



الشكل ٢٣ - ٦ : الفصل باستعمال معامل الانكسار وباستعمال الامتصاص (أ) فصل مخلوط انيلين باستعمال ٨٠٪ اسيتونيتريل . (ب) فصل مخلوط انيلين باستعمال ٧٠٪ اسيتونيتريل (a) ٢ ، ٦ - ثنائي كلورو - ٤ - نيتروانيلين ؛ (b) اورثو - نيتروانيلين (c) ٤ - ميثيل - ٢ - نيتروانيلين (d) N, N - ثنائي ميثيل - بارا - نيتروانيلين ؛ (e) بارا - نيتروانيلين .

T.C. Gilmer and D.J. Pietrzyk, Anal. Chem. 43, 1585 (1971).

[اعيدت طباعته بتصريح من

حقوق الطبع للجمعية الكيميائية الامريكية]

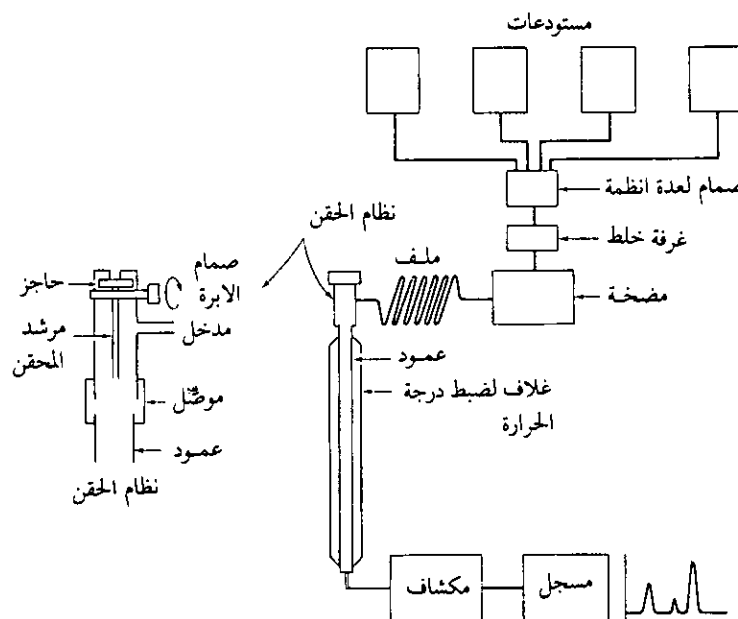
Liquid Chromatography Apparatus

جهاز كروماتوغرافيا السائل

يتركب جهاز كروماتوغرافيا السائل من اربعة اجزاء رئيسية . وقد تم شرح ووصف جزأين منها : العمود والكاشف . والجزءان الاخران هما ، نظام الحقن Injection system ، ونظام الطور المتحرك-المضخة-Mobile phase pump system . والشكل (٢٣ - ٧) يصور جهازا نموذجيا كما يتوافر العديد من التغييرات على هذا التصميم .

يسمح الصمام المتعدد المنافذ باختيار الطور المتحرك المناسب للتدفق المستمر او التدفق المتدرج gradient flow في غرفة خلط صغيرة موضوعة بين المضخة والخزانات reservoirs لتهدىء من التغيرات في الطور المتحرك . المضخة غير القادرة على تقديم ضغط عال عند مدخل العمود ، تقوم بسحب الطور المتحرك من الخزانات وتدفعه خلال العمود وعبر الكاشف مع ابقاء معدل التدفق ثابتاً ومتكرراً . ويوضع بين المضخة والعمود ملف يخفف من التأثير النابض pulsating-action للمضخة . أما أعلى العمود فيوجد نظام الحقن Injection system ، ويوجد نوعان عامان ، كلاهما يتطلب فتح او وقف تجربة الكروماتوغرافيا . فالنوع المبين في الشكل (٢٣ - ٧) هو تصميم عام لنظام الحقن خلال غشاء septum injection port حيث تستعمل محقنة syringe لحقن العينة خلال غشاء حامل مباشرة في الطور المتحرك الدافق . وعادة ، يوجد جهاز ما ليمنع ضغط الطور المتحرك من أن يطبق على الغشاء إلا عندما يتم الحقن . أما النوع الثاني من نظام الحقن ، فيستخدم صماما قابلا للدوران من انبوب الطور المتحرك الى انبوب العينة . وهكذا ، يمكن حقن العينة في خط العينة ، ثم يدار الصمام ، فيغسل الطور المتحرك العينة في الخط الرئيسي . بعد ذلك ، يعاد الصمام

الى وضعه الاصلي وتمر العينة الخليط في العمود ويحدث الفصل ، ويكشف عن الفيض المنبثق من العمود ، ويسجل الكوماتوجرام .



الشكل ٢٣ - ٧ : تصميم نموذجي لكروماتوغرافيا السائل .

High Performance Liquid Chromatography

كروماتوغرافيا السائل ذات الاداء العالي

طورت في السنوات الاخيرة وسيلة تقنية سمي كروماتوغرافيا السائل ذات الاداء العالي (HPLC) ، والاجهزة المطلوبة لهذه الطريقة مشابهة لما هو مبين في الشكل (٢٣ - ٧) ، فيما عدا تغييرين : (١) تستبدل بمضخة الضغط المنخفض مضخة قادرة على تقديم ضغط عند مدخل العمود يعادل (١٠٠٠ - ٦٠٠٠ psi) ، (٢) العمود عبارة عن أنبوبة ضيقة ، (اقل من ١/٤ بوصة) معدنية ، (من الصلب غير القابل للصدأ) ، وتحتوي على مظهر ثابت على شكل جسيمات دقيقة جدا . (يستخدم العمود الضيق للعمل التحليلي . وحديثا صممت اجهزة قادرة على التعامل على المستوى التحضيري باستخدام اعمدة يتراوح اقطارها بين ١ - ٢ بوصة مع ابقاء الضغط العالي عند مدخل العمود) . ولما كان الجهاز بأكمله تحت الضغط العالي ابتداء من المضخة وحتى نهاية العمود ، لذلك يجب ان تكون جميع التوصيلات محكمة بدرجة كافية لمنع اية تسربات .

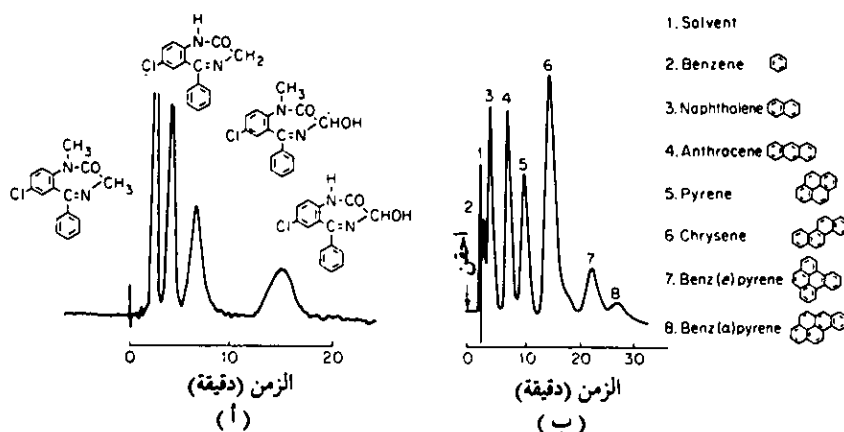
جميع الوسائل الكروماتوجرافية كالامتزاز ، والتجزئة والتبادل الايوني ، والاستبعاد ، جميعها ممكنة في (HPLC) والنظريات التي تشرحها ضغط دخول منخفض لا يتغير بمجرد استعمال ضغط دخول عالٍ .

ويستخدم في (HPLC) ساند ثابت من جسيمات متجانسة الحجم تتراوح بين ٥ ميكرومتر (٥٠ μm) الى ٥٠ ميكرومتر (٥٠٠ μm) معبأ في اعمدة ضيقة التجويف . بهذا الترتيب يتم الحصول على سرعات خطية عالية عند ضغط دخول عال (سرعة عبور العينة خلال العمود) . هذه الزيادة في السرعة الخطية ، وليس استعمال الضغط العالي ، هي التي تؤدي

الى مزايا التفريق الافضل والاسرع والكفاءة الاحسن ، والحساسية الاعلى بالمقارنة بكروماتوجرافي ضغط الدخول المنخفض . ويلاحظ ان جزءا من الحساسية الاعلى يعود الى استعمال مكشافات ذات حجم ميت منخفض (Low dead-volume detectors).

وبالرغم من ان (HPLC) تعتبر وسيلة حديثة ، الا أنها قد تطورت وتحولت الى وسيلة قيمة ، واسعة الانتشار في التحليل العضوي . فمثلا ، تستعمل ، بشكل روتيني ، لعمليات الفصل والتحليل لعينات من البيئة ، والصيدلانيات ، والبيولوجيا . ويصور الشكل (٢٣ - ٨) نموذجين يمثلان الفصل بواسطة (HPLC) . والوقت الذي تظهر فيه كل قمة ، هو خاصية مميزة للمركب (تحليل نوعي) ، ويتناسب الحجم تحت كل قمة مع تركيز المركب (تحليل كمي) . وقد سبق وصف تفاصيل طرق تعبير الكروماتوجرام في الفصل الثاني والعشرين .

وفي كروماتوغرافيا الغاز التي ستعرض لها في الفصل الرابع والعشرين ، يجب أن يكون للمركبات العضوية ضغط بخاري ذو قيمة ، قبل أن يمكن استخدام هذه الوسيلة لفصلها . وهذا يحدد استخدام كروماتوجرافيا الغاز الى ٦٠٪ فقط من المركبات العضوية المعروفة . وعلى العكس من ذلك ، فان طرق (HPLC) تستخدم لفصل جميع الجزيئات العضوية . وكلا الوسيلتين ، يعطيان المحلل الكيميائي طرقا ، لتعيين معظم المخاليط البسيطة والمعقدة للمركبات العضوية ، ليس على مستويات المقادير الكبيرة فقط ، بل أيضا على مستويات المقادير الضئيلة جدا .



الشكل ٢٣ - ٨ : امثلة لكروماتوغرافيا السائل ذات الأداء العالي . (أ) فصل بعض مركبات البنزودايازيبينز benzodiazepines . العمود : ١م × ١م من مادة Durapak-OPN ٣٦ - ٣٧ ميكرومتر (μm) ، عامل التصفية هكسان - ايزوبروبانول بمعدل تدفق ١.٠ مل / دقيقة ، العينة الكلية ٨ ميكروجرام (μg) (ب) فصل بالطور المنعكس للمركبات الأروماتية متعددة الحلقات . العمود : ١م × ٢.١م من مبلمر هيدروكربوني على عبوة زيباكس ٣٧ Zipax 37 ، واستخدام الماء - الميثانول كعامل تصفية . (نقلا عن

J.J. Kirkland, "Modern Practice of Liquid Chromatography" Wiley Interscience, New York, 1971)

- ١ - اذكر العوامل الهامة التي يجب السيطرة عليها عند تحضير عمود لاستخدامه في كروماتوجرافي العمود .
- ٢ - اشرح سبب ان الذائبية هي العامل المسيطر في كروماتوغرافيا التجزئة بالعمود اكثر منها في كروماتوجرافي الامتزاز بالعمود .
- ٣ - اقترح تجربة او مجموعة تجارب تبين الفروق بين قوة الامتزاز بين الالومينا والسيليكا جل .
- ٤ - يمكن تصنيف الالومينا تبعاً لكمية الماء التي تحتويها (درجة التشييط) . اقترح طريقة لتصنيف الالومينا .
- ٥ - اقترح ترتيب امتزازي لخليط من اورثونيتروانيلين o-nitroaniline
ميتانيتروانيلين m-nitroaniline
بارانيتروانيلين p-nitroaniline
- ٦ - اى من نظم التصفية المتتابعة التالية نتوقع ان يعطى ظروف فصل بالتصفي افضل في كروماتوجرافي الامتزاز بالعمود ؟
أ . كلوروفورم أو ايثانول
ب . (١ : ١٠) كلوروفورم - ايثانول او (١ : ١) كلوروفورم - ايثانول
ج . كلوروفورم او هبتان
د . (١ : ١٠) كلوروفورم - هبتان او (١ : ١٠) كلوروفورم - هبتان
هـ . (١ : ١) بيريدين - ماء او (١ : ١) ايثانول - ماء .
٧ - صف طريقة لتشريب ساند شامل بطور ثابت .
- ٨ - ما هي كروماتوغرافيا الطور المنعكس ؟
- ٩ - عند فصل خليط من مركبين بواسطة كروماتوغرافيا العمود حيث احد المكونين موجود على مستوى اثار (ضئيل جدا) ، هل من الافضل للمركب الموجود بكميات ضئيلة جدا ان يظهر اولاً او ثانياً من العمود ؟ ولماذا ؟
- ١٠ - اقترح تصميمياً عاماً لمقياس الفلورة Fluorometer يمكن ان يستعمل للكشف عن الفيض الخارج من العمود .
- ١١ - لماذا يجب التحكم في معدل التدفق في الفصل بالعمود ؟

الفصل الرابع والعشرون كروماتوغرافيا الغاز Gas Chromatography

INTRODUCTION

Introduction : مقدمة

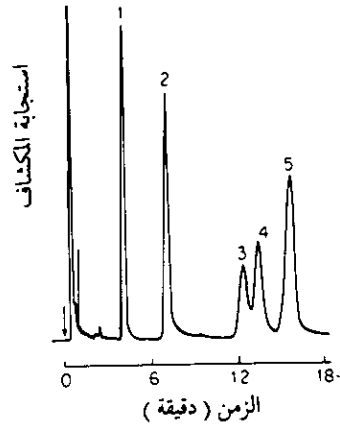
كروماتوغرافيا الغاز وسيلة لفصل مكونات خليط ، وهي في الحالة الغازية ، وذلك اثناء مرور العينة على سائل ثابت ، أو طور صلب . ويتم الفصل ، كنتيجة للاختلافات في التفاعلات ، بين مكونات العينة والطور الثابت . ومع انه قد أُخبر عن عمليات فصل للطور الغازي عن طريق الامتزاز مع مطلع القرن العشرين ، إلا أنه لم يتحقق المعنى الحقيقي ، وقدرة كروماتوغرافيا الغاز حتى عام ١٩٥٢ . ومنذ ذلك العام ، طُوّرت كروماتوغرافيا الغاز الى أن أصبحت الآن مطبقة تقريبا على كل مجال من مجالات العلوم الكيميائية والفيزيائية . وللطريقة عدة مزايا ، فيمكن استعمالها للتحليل النوعي والكمي ، كما أن وقت التحليل قصير ، والجهاز بسيط ، وتتمتع بحساسية عالية ، وأخيراً يمكن تطبيقها على حوالي ٦٠٪ من المركبات العضوية المعروفة للانسان .

ويمكن اعطاء العديد من الامثلة ، لبيان مزايا هذه الطريقة لفصل المركبات . فعمليات الفصل الصعبة جدا ، أو المستحيلة عمليا ، بطرق أخرى ، يمكن أن تكون بسيطة ومباشرة باستخدام كروماتوغرافيا الغاز . فالفصل الناجح للمتشاكلات سيس وترانس (cis and trans isomers) ، أو لنظائر الاكسجين ، أو للمبيدات الحشرية ، يتطلب فقط اختيار العمود ، والظروف المناسبة لكل حالة .

سيتم وصف كروماتوغرافيا الغاز في هذا الفصل من الوجهة التجريبية ، لهذا سيتم عرض الكروماتوغرام ، والجهاز والعوامل التي تؤثر على الفصل .

الكروماتوغرام وتفسيره The Chromatogram And Its Interpretation

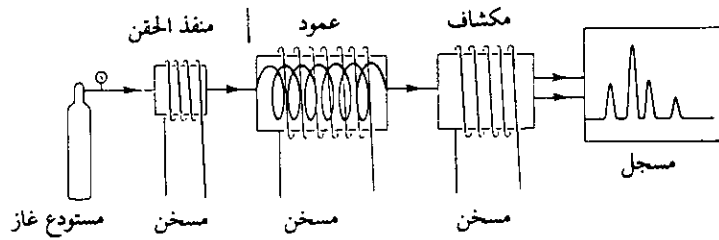
بعد أن يتم الفصل بالتصفي لمكونات الخليط من العمود ، تمر هذه المكونات مباشرة في الكاشف ، وترسم استجابة الكاشف بدلالة الوقت ، أو حجم الغاز الناقل ، على مسجل بمخطط بياني يمكن انتزاعه . وهذا الرسم هو كروماتوغرام الغاز ، ويبين الشكل (٢٤-١) مثالا لذلك . ويجب ملاحظة سمتين هامتين في هذه الكروماتوغرام ؛ الاولى ، ان مكونات تنفصل من العمود على فترات زمنية مختلفة بعد الحقن ، وتسمى هذه الفترة بزمان الاستبقاء (retention time) t_R ، وهي مقدار ثابت ، اذا بقيت جميع ظروف الفصل كما هي عند اعادة الحقن ، وهكذا ، يكون هذا هو أساس التحليل النوعي ، لأنه يمكن مقارنة زمن الاستبقاء لمادة معلومة بزمان الاستبقاء ، تحت نفس الظروف ، للمادة المجهولة . كذلك ، يمكن أن يمثل المحور السيني للكروماتوجرام حجم الاستبقاء V_R ، حيث V_R هي حاصل ضرب زمن الاستبقاء في معدل تدفق الغاز الناقل . أما السمة الثانية ، فتعتبر أساسا للتحليل الكمي ، ذلك ان مساحات القمم تناسب طرديا مع التركيز . فاذا حقنت مجموعة من المحاليل القياسية في الجهاز ، ويكون حجم كل قمة متناسبا مع كمية المادة . ويتم تحليل خليط مجهول ، بحقن حجم معلوم من المجهول ، ومقارنة القمة الناتجة بمنحنى التعيير . وقد سبق وصف الطرق التي تستعمل لقياس مساحة القمة في الفصل الثاني والعشرين .



الشكل ٢٤-١ : كروماتوجرام غاز لأحماض دهنية . (١) ميرستك Myristic ، (٢) بالميتيك Plamitic ، (٣) ستيرك Stearic ، (٤) أوليك Oleic ، (٥) لينولييك Linoleic .
[From K.Hammarstrand, Gas Chromatographic Analysis of Fatly acids ,Varian Aerograph Walnut Creek ,California, 1966.]

الاجهزة Instrumentation

يبين الشكل (٢٤-٢) الأجزاء الرئيسية لجهاز كروماتوغراف الغاز (Gas chromatograph) وهذه الاجزاء هي : مستودع للغاز الناقل ، الذي يقوم بدور الطور المتحرك ، ومُنْفَذ للحقن لإدخال العينة ، وعمود ، وكاشف مع الوسيلة المناسبة لقراءة النتائج . يسري الغاز الناقل خلال الجهاز حاملاً العينة (في الحالة البخارية) التي يتم ادخالها بواسطة محقن ، خلال مَنَفَذ الحقن . يحدث الفصل في العمود ، بسبب تجزئة ، او امتزاز مكونات العينة ، على السائل الثابت ، أو الطور الصلب ، على التوالي . وبعد الفصل ، يكشف عن كل من مكونات العينة ، بواسطة الكاشف بمجرد خروجها من العمود .



الشكل ٢٤-٢ : كروماتوغراف الغاز

الغاز الناقل : الطور المتحرك (الغاز الناقل) في كروماتوغرافيا الغاز هو عادة الهيليوم او النيتروجين . ويستعمل هذان الغازان بكثرة لأنها يحققان المتطلبات التالية :

- ١ . يجب أن يكون الغاز الناقل خاملاً .
- ٢ . يجب أن يكون الغاز الناقل رخيصاً لأن كميات كبيرة منه تستعمل .

٣ . يجب أن يسمح الغاز الناقل للكاشف بالاستجابة بدرجة كافية .

وتستعمل اسطوانة الضغط العالي للغاز كخزان للغاز . ويتصل بالاسطوانة منظم للضغط ، ليخفض ويتحكم بتدفق الغاز خلال العمود ، ويتصل بهذا المنظم مقياس للتدفق (Flow Meter) ليتحكم بمعدل تدفق الغاز .

منفذ الحقن : يوضع منفذ الحقن بحيث يتم ادخال العينة مباشرة في الغاز الناقل . وهو مصمم للحقن اللحظي ، وتبخير العينة ، بحيث يتم ادخالها في الحال في العمود . والمنفذ مصمم من كتلة ثقيلة يمكن الحفاظ عليها عند درجة حرارة مرتفعة ، ويحتوي على غشاء مرن تحقن العينات من خلاله .

يمكن بسهولة أن تحقن عينات صلبة وسائلة وغازية خلال منفذ العينة ، بواسطة محقن مُعَيَّر . فلحقن الغازات ، يستعمل محقن محكم سعة (١٠٥-١٠٠ مللم) . او بطريقة بديلة ، تستعمل عروة للعينة حيث يمرر الغاز اولاً في حجرة معروفة الحجم ، ثم باستعمال صمامات يمرر في تيار الغاز الناقل .

ويتم ادخال السوائل نقية أو كمحالييل بواسطة محاقن سعة (١-١٠٠ ميكرو لتر . ml) . ثم تسحب العينة بواسطة المحقن عدة مرات للتأكد من طرد أية فقاعات غازية ثم تحقن بسرعة كبيرة في مجرى الغاز .

اما المواد الصلبة فيمكن ادخالها بطريقتين : الاولى ، بإذابة المادة في المذيب المناسب (اذا وجد) ثم حقنها كمحلول . والثانية ، بأن تحقن المادة الصلبة مباشرة بواسطة محقن خاص . وهو مصمم بحيث أن المادة الصلبة تبعاً عند نهاية المحقن بطريقة «النقر» (Tapping) . تحقن العينة بعدئذ مباشرة خلال الغشاء بواسطة كُبَّاس . وتعتبر المشكلة الرئيسية في هذه الطريقة انها تعاني من عدم امكانية تكرارها لأن كمية العينة المأخوذة بواسطة المحقن لا يمكن قياسها بدقة .

والعينات التي لا يمكن تبخيرها تماماً بسرعة عند درجة حرارة التشغيل للجهاز يجب أن لا تحقن في منفذ الحقن لأنها لن تتحرك بكميات ذات قيمة . واذا تكرر حقن مثل هذه العينات فستسبب اغلاق منفذ الحقن ، او تخريب العمود ، او تغيير خواص استجابة الكاشف . والعينات ذات الضغط البخاري المنخفض يمكن ان تحول كيميائياً الى مركبات لها ضغط بخاري أعلى ، وهذه المشتقات يمكن ان تحقن في الجهاز . وهذه وسيلة شائعة ونافعة جداً لأنها تزيد من عدد المركبات التي يمكن فصلها بكروماتوغرافيا الغاز . لذلك ، نرى ان طوائف من المركبات مثل الاحماض الأمينية والدهون والمبلمرات ذات الوزن الجزيئي المرتفع ، وكلها في العادة ليست متطايرة جداً ، يمكن ان تنفصل بعد تحويلها الى مركبات متطايرة . فمثلاً ، الاحماض العضوية ذات الضغط المنخفض يمكن ان تحول الى كلوريدات حمضية ذات درجة غليان منخفضة ، او مركبات الستيرويدات steroids يمكن ان تُسَيَّلَ Silylated او ايونات المعادن التي يمكن ان تحول الى معقدات مع هكسا فلوروايسيتيل اسيتون Hexafluoroacetyl acetone . وفي جميع الحالات فإن ضغط البخار للمركب المشتق اعلى بكثير من ضغط البخار للمركب الاصلي .

العمود :

ان اختيار عبوة العمود في كروماتوغرافيا الغاز ، يشكل الاساس لعملية الفصل . يتكون العمود عادة من أنبوبة من الصلب ، غير القابل للصدأ ، او النحاس (القطر الخارجي $\frac{1}{16}$ بوصة ، او $\frac{1}{8}$ بوصة ، او $\frac{1}{4}$ بوصة) ، معبأة إما بمادة صلبة [في حالة كروماتوغرافيا غاز- صلب (GSC)] ، او سائل يغطي مادة صلبة خاملة [في حالة كروماتوغرافيا غاز- سائل (GLC)] . ويوضع العمود داخل فرن ، يمكن التحكم في درجة حرارته (٢٥-٤٠٠ °م) . وتستعمل الانابيب الزجاجية كثيرا للتعامل مع العينات البيولوجية ، او المركبات التي يمكن ان تتفاعل مع النحاس ، أو مع الصلب غير القابل للصدأ .

يتم اعداد عمود (GSC) بأخذ انبوبة مستقيمة ذات طول مطلوب (٣-١٢ قدم) وبقطر معين ، وملئها بالمادة المناسبة ، بعد سداده احدى نهايتها بواسطة صوف الزجاج . ثم يوضع قمع على النهاية الاخرى ، وتضاف المادة المعبئة بواسطة هزازة Vibrator حتى يمتلئ العمود ، ثم تسد هذه النهاية ، وتلف بحيث يمكن وضعها في فرن الجهاز . ويتم تكييف العمود بتسخينه عند درجة حرارة محددة* (وذلك مع مرور الغاز الناقل) لازالة المواد الغريبة . وتستغرق عملية التكييف عادة ٦-١٢ ساعة .

أما عمود (GLC) فيتم بطريقة تختلف قليلا لانه يجب تغطية الساند الخامل بطبقة منتظمة من سائل ذي درجة غليان مرتفعة . وعموما ، يتم ذلك باذابة وزن معلوم من الطور الثابت في مذيب متطاير ثم اضافة الكمية المطلوبة من العبوة الخاملة الى المحلول . ثم يزال المذاب مع استمرار رج الخليط . وبعد ان يتم تبخير كل المذاب تعبأ الطبقة المغطاة بانتظام في العمود ويتم تكييفها . يمكن ان توصف العبوة بالنسبة المثوية للطور السائل (جم سائل / جم ساند) . يمكن استعمال أعمدة شعرية ذات اقطار $\frac{1}{16}$ بوصة او اقل وأطوال تصل الى ٢٠٠ قدم أو أكثر . ولا تعبأ هذه الانابيب وانما تغطي الجدران الداخلية بطبقة من السائل . لذلك ، فهي تستعمل في كروماتوغرافيا التجزئة . وميزة هذا النوع من الاعمدة انها تعطي درجة عالية من الكفاءة (ارتفاعات الصفيحة صغيرة) . الا ان هذا يتبعه تضحية في قدرات التحميل مما يعني ان عينات صغيرة فقط يمكن استعمالها بكفاءة .

اختيار الطور والساند :

لاختيار النظام الصحيح لفصل خليط ، يجب اعطاء المزيد من العناية الى ثبات العمود تجاه مكونات الخليط ، لانه اذا تفاعل العمود مع المركبات المحقونة فيه تنتج قمم غير صحيحة ، وحيود في استجابة المكشاف ، كما يمكن ان ينتج تخريب للجهاز .

وعموما ، يكون للمواد المازة المفيدة في (GSC) مساحات سطوح كبيرة جدا او مستوى عال من المسامية . وميكانيكية الاستعمال التجريبي في (GSC) اقل تعقيدا منها في (GLC) . ولكن اساليب (GSC) هي الاقل استعمالا لانه محدودة لفصل الغازات الدائمة والمركبات غير القطبية ذات الوزن الجزيئي المنخفض . فمثلا ، يمكن فصل النيتروجين والاكسجين بعمود من منخل جزيئي عند درجة حرارة الغرفة . اما بالنسبة لمركبات ذات وزن جزيئي اكبر او مركبات قطبية فيلاحظ تذييل زائد جدا .

* يَكَيّف العمود بتسخينه عند درجة حرارة اعلى من درجة الاستعمال العادي ولكن اقل من الدرجة التي يمكن ان يتحلل عندها العمود او يتبخّر .

يتوافر عدد غير محدود من السواند الحاملة ، والطور الثابتة السائلة في (GLC). وعموما ، يجب أن تحقق الشروط التالية ، في الطور السائل ، حتى يتحقق فصل مقبول :

- ١ . يجب ان يكون مذييا جيدا لمكونات العينة .
 - ٢ . يجب ان تكون قوة الاذابة للسائل مختلفة لكل من مكونات العينة .
 - ٣ . يجب ان يكون للطور السائل ضغط بخاري منخفض جدا .
 - ٤ . ان يكون ثابتا حراريا .
 - ٥ . ان يكون خاملا كيميائيا تجاه العينة .
- ويتم اختيار ساند العمود المناسب والطور السائل غالبا على اساس التجربة والخطأ ، أو من خبرة سابقة (استشارة الكتابات المنشورة عن كروماتوغرافيا الغاز) . وحديثا ، بذل مجهود كبير في اتجاه وضع الاختيار على قاعدة اساسية اكثر . ذلك ، أنه يبدو ، أن الاعتبار الرئيسي يعطي لقطبية الطور الثابت ، والخليط المراد فصله . وكقاعدة عامة ، فإن افضل فصل يمكن الحصول عليه عندما ، يكون الطور السائل تركيبيا مشابها للمكونات التي يتم فصلها . فمثلا ، لفصل مجموعة من الهيدروكربونات ، فان الطور السائل غير القطبي بالمره ، مثل زيت السيليكون سيؤدي الى أحسن النتائج . ومن ناحية اخرى ، اذا كان يراد فصل خليط يحتوي على ماء وميثانول فان طوراً سائلا نصف قطبي يكون مطلوبا في مثل هذه الحالة . وللمخاليط المحتوية على جزيئات مختلفة القطبية ، فان اكثر من عمود ، يجب ان يستعمل . ويبين الجدول (١-٢٤) بعضا من الاطوار السائلة الاكثر شيوعا وتطبيقاتها .

الجدول ١-٢٤ : قائمة جزئية للأطوار الثابتة وتطبيقاتها :

الطور الثابت	التطبيق
اديبونيتريل	Adiponitrile
ابييزون ل	Apiezon L
اسفالت	Asphalt
شمع العسل	Beeswax
كاربواكس ٢٠٠	Carbowax 200
كاربواكس ٢٠ م	Carbowax 20 M
مطاط صمغ السيليكون	Silicone gum Rubber
	SE 30

والغرض الاساسي للطور الصلب (أو الساند) هو تقديم ساند للطبقة الدقيقة المنتظمة من الطور السائل . ويجب ان يكون مساميا ، وله مساحة سطح كبيرة ، وخاملة ، وله قوة ميكانيكية ، ومنتظما من حيث حجم الجسيمات . وقد

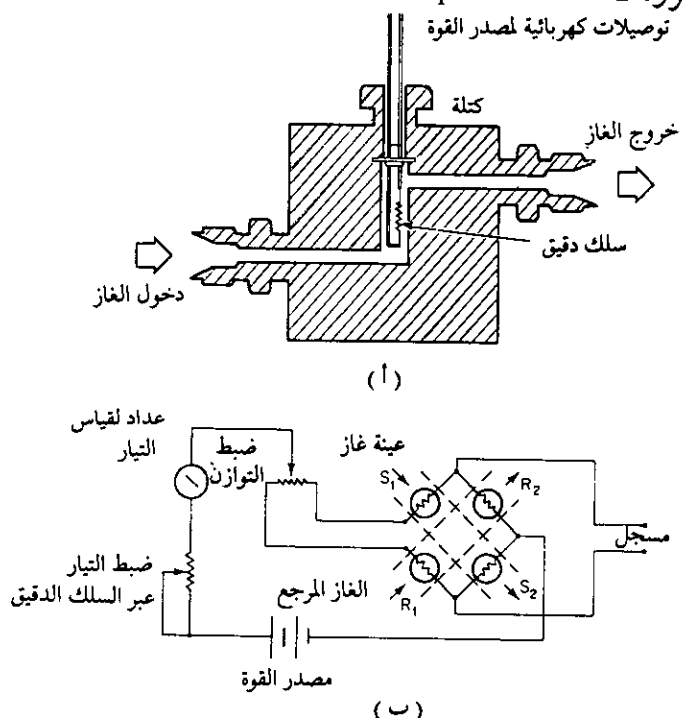
يكون اكثر الاطوار الصلبة استعمالا هو التراب الدياتومي Diatomaceous earth المعروف باسم كزجر وهو متوافر تحت اسماء تجارية مختلفة تبعا للمعالجة التحضيرية (وما اذا كان مغسولا بحامض او قاعدة او بمحلول متعادل) وصفات فيزيائية معينة . سواند اخرى وموزعوها مبينة في الجدول (٢-٢٤) .

الجدول ٢-٢٤ : سواند صلبة لكروماتوغرافيا الغاز :

(Johns Manville)	Chromosorb W	كروموزورب W
(Johns Manville)	Chromosorb P	كروموزورب P
	Firebrick	طوب حراري
(Analabs)	Anachrom U	اناكروم U
(Analabs)	Anachrom A	اناكروم A
(Waters Associates)	Porapak Q	بورباك Q
	Glass beads	كريات زجاجية

المكشافات :

بالرغم من وجود العديد من المكشافات لمراقبة الفيض الخارج من عمود كروماتوغرافيا الغاز الا انه سَيُنَاقَشُ فقط ثلاثة مكشافات : مكشاف التوصيل الحراري thermal conductivity detector ومكشاف تأين اللهب flame ionization detector ومكشاف التقاط الالكترونات electron capture detector .



الشكل ٣-٢٤ : مكشاف التوصيل الحراري وقنطرة ويتستون . (أ) خلية الكشف ، (ب) قنطرة ويتستون .

[From H.M.NcNair and E.J.Ronelli: "Basic Gas Chromatography", Varian Aerograph, Walnut Creek, California, 1969]

وعموما ، فان المكشافات يجب ان تتوافر فيها بعض المتطلبات المعينة لكي تصلح لان تكون مفيدة كأجهزة مراقبة . ومن هذه المتطلبات : الحساسية ، والثبات ، والعمر المعتدل ، والاستجابة الخطية على مدى من تركيبات العينة . ويحقق كل من مكشاف التوصيل الحراري ومكشاف تأين الغازات ، ومكشاف التقاط الالكترونات هذه المتطلبات . ويعمل مكشاف التوصيل الحراري على اساس فكرة ان الجسم الساخن يفقد حرارته بمعدل يحدده تركيب الغاز المحيط . وعلاوة على ذلك فان معدل فقد الحرارة هو مقياس لتركيب الغاز . ويبين الشكل (٢٤ - ٢٣) نموذجا لمكشاف التوصيل الحراري .

ويصنع السلك الدقيق في المكشاف من مادة ذات مقاومة كهربائية ، تختلف كثيرا باختلاف درجة الحرارة . فعند التشغيل ، يسخن هذا السلك بامرار تيار كهربائي ثابت خلاله وتحدد درجة حرارته (غالبا اعلى بمئة درجة مئوية من الكتلة المحيطة به) ، بواسطة التيار المستخدم والغاز المحيط . فاذا كان الغاز الناقل النقي ، مثل الهيليوم ، متدفقا حول السلك تحت ظروف ثابتة فإن الفقد في درجة الحرارة ثابت ، وبالتالي تبقى درجة حرارة السلك ثابتة . وفي الغازات ذات التوصيل الحراري المرتفع يحدث تغير كبير في درجة الحرارة . ولما كان التوصيل الحراري يزداد بنقص الوزن الجزيئي فإن الغازات ذات الوزن الجزيئي المنخفض مثل الهيليوم والهيدروجين تعتبر مثالية كغازات ناقلة عند استعمال كاشف التوصيل الحراري .

واذا كان تركيب الغاز حول السلك متغيرا كما يحدث عند ظهور احدى قمم العينة من العمود ، تتغير درجة حرارة السلك مما يسبب تغييرا في المقاومة الكهربائية للسلك يتم قياسه وتسجيله في النهاية على المسجل .

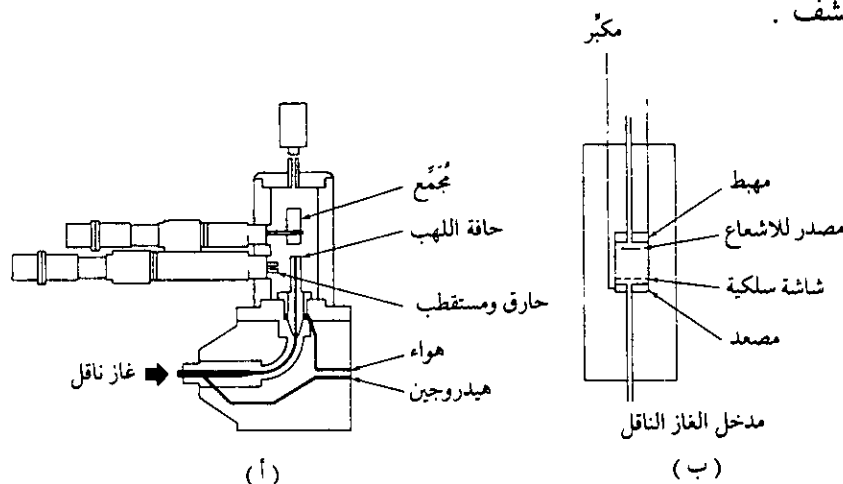
تستعمل دائرة قنطرة ويتستون* لقياس المقاومة ويصور الشكل (٢٤-٣ب) الدائرة المستعملة في خلية التوصيل الحراري . وعند استعمال الدائرة يمر غاز الهيليوم النقي (قبل وصوله الى منفذ العينة) خلال الخلية المرجع (وهي خلية توصيل حراري) ، ثم خلال منفذ العينة الى العمود وبعد ذلك خلال خلية العينة (وهي خلية توصيل حراري أخرى) . فاذا كان الغاز المار في الخليتين نقياً تكون القنطرة في حالة اتزان . اما اذا مرت قمة العينة في خلية العينة تخرج القنطرة عن حالة الاتزان ، والدائرة الكهربائية مصممة بحيث انه تتولد اشارة تعيد الخلية الى حالة الاتزان . وهذه الاشارة هي التي تسجل في النهاية .

تزداد حساسية كاشف التوصيل الحراري بعوامل عدة هي : زيادة التيار المار في السلك ، وخفض درجة حرارة الكتلة المحيطة بالسلك ، واستعمال غاز ناقل ذي توصيل حراري عال (He) ، وأخيرا تخفيض معدل تدفق الغاز الناقل المستعمل .

اما مكشاف تأين اللهب فيتكون من لهب هيدروجين وهواء في مجال الكتروستاتي ، ويبين الشكل (٢٤-٢أ) نموذجا لذلك . فعند دخول الغاز الناقل المحتوي على العينة الى الموقد يختلط بالهيدروجين والهواء ، فاذا كانت العينة عضوية (وليست متأكسدة كليا) فانها تحترق في اللهب وينتج عن احتراقها اجزاء ايونية (ion fragments) والكترونات حرة وهي

* دائرة قنطرة ويتستون تستعمل كثيرا في الاجهزة التعليمية ومن الممكن اجراء تغييرات كثيرة فيها .

بدورها تتحول الى تيار كهربائي . لذلك ، يكون التغير في التيار ، المقاس بواسطة مجموعة من الاقطاب ، متناسبا مع تركيز العينة . ولما كان المكثاف يستجيب فقط لذرات الكربون المؤكسدة فان الزيادة في عدد ذرات الكربون في الجزيء ينتج عنها الحد الأدنى للكشف .

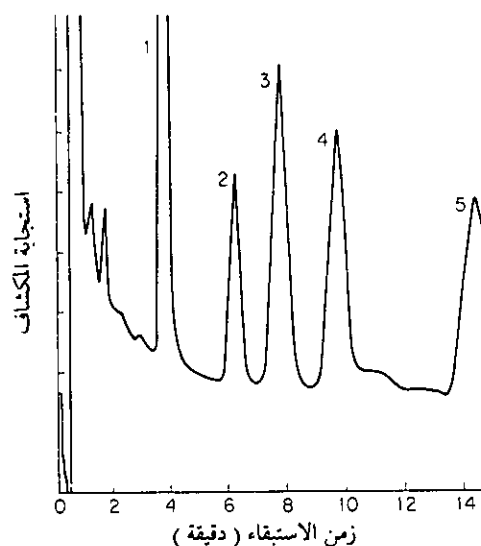


الشكل ٢٤-٤: (أ) مكشاف تأين اللهب و(ب) مكشاف التقاط الالكترونات

[From H.M.Mcnair and E.J.Bonell:,"Basic Gas Chromatography" Varian Aerograph, Walnut Creek,Californina,1969.]

ويعمل مكشاف التقاط الالكترونات على اساس امتصاص الالكترونات بواسطة المركبات التي لها الفة الكترونية Electron Affinity ، أي انه يجب ان يكون في المركب عنصر او مجموعة لها خاصية اجتذاب الالكترونات-Electronegativity . فحيث ان للكربون كفاءة عالية لالتقاط الالكترونات فان هذا المكشاف يستعمل بطريقة روتينية لمراقبة المبيدات الحشرية في البيئة حيث يستطيع ان يكشف عن وجود كميات صغيرة جدا (نانوجرام = 10^{-9} جرام) من المبيدات الحشرية المحتوية على كلور في الظروف العادية .

ويصور الشكل (٢٤-٤ ب) الاجزاء الرئيسية في المكشاف . فهو يتكون من مصدر مشع يطلق الكترونات ، ومهبط يرد الالكترونات ، ومصعد وشاشة سلكية تجمع الالكترونات . فعند دخول مركب الى حجرة الاشعاع تمتص الالكترونات ويلاحظ حدوث نقص في التيار عند المصعد . واذا زاد تركيز العينة يلاحظ حدوث نقص في التيار تبعا لذلك . وبذلك ، فان المكشاف سيستجيب للتغيرات في كمية العينة الخارجة من العمود . ويبين الشكل (٢٤-٥) كروماتوغرام لمجموعة من المبيدات الحشرية حيث استعمل مكشاف التقاط الالكترونات ، ويجب ملاحظة انه يمكن الكشف عن كميات اقل من ١ نانوجرام (ng) بسهولة . يدون الجدول (٢٤-٣) معالم كل من مكشاف التوصيل الحراري ، وتأين اللهب ، والتقاط الالكترونات . فالمكشافات الاولى يستجيبان لجميع المركبات العضوية (مكشاف تأين اللهب لا يستجيب لمركبات الكربون الكاملة التأكسد) وبالتالي يستعمل هذان المكشافان بشكل واسع . وللحصول على حساسية اكبر يستعمل مكشاف تأين اللهب افضل من كاشف التوصيل الحراري . اما مكشاف التقاط الالكترونات فحيث انه يستجيب فقط للمركبات المحتوية على ذرات لها خاصية اجتذاب الالكترونات ، لذلك فاستعماله محدود للكشف عن هذا النوع من المركبات . ومن خواصه المحددة أيضا ان استجابته ليست خطية اساسا (الواقع ان مدى الاستجابة الخطية بدلالة التركيز هو مدى ضيق تماما) . وفي الجدول (٢٤-٣) يوجد ايضا مسح للعديد من المكشافات ذات الاستعمالات الخاصة في كروماتوجرافي الغاز .



الشكل ٢٤-٥: كروماتوجرام غاز لمركبات (١) lindane (٢) heptachlor (٣) aldrin (٤) Dieldrin (٥) heptachlorepoide . تم الفصل عند درجة ١٨٠ م° باستعمال عمود SE-30 . وقد كان وزن كل مكون ٥٨٢٤ ر. نانوجرام .

[From R.J. Gudzinowicz, "The Analysis of Pesticides, Herbicides, and Related Compounds Using the Electron Affinity Detector". Research Department, Jarrel-Ash Company, Naltham, Mass.]

الجدول ٢٤-٣: بعض المكافات كروماتوجرافي الغاز :-

المكشاف	التخصص	أساس العمل	الحد الأدنى في الكشف .
التوصيل الحراري	يستجيب لجميع المركبات	التغير في مقاومة المكشاف	١٠-٥٠ جم
تأين اللهب	يستجيب لمعظم المركبات	التغير في توصيل اللهب	١٠-١١ جم
Ni ⁶³ التقاط الالكترونات	المركبات المهلجنة	التغير في التأين بسبب النشاط الاشعاعي لعنصر Ni ⁶³	١٠-١٢ جم
قياس شدة الضوء اللهب	مركبات الكبريت والفسفور	انبعاث اللهب من S ₂ *, HPO*	١٠-١٢ جم
توصيل هول الالكتروني	مركبات تحتوي على نيتروجين وهالوجين	التفكك الحراري للمركبات الى NH ₃ او HCl ؛ الذوبان في الماء ؛ ثم قياس التغير في التوصيل .	١٠-١٢ جم
التأين بتأثير الضوء	يستجيب لمعظم المركبات	التشعيع باستخدام الاشعة فوق البنفسجية ؛ والتغير في التوصيل	١٠-١٢ جم

يتحدد التفريق في كروماتوغرافيا الغاز كما في غيره من وسائل الكروماتوغرافيا ، بكفاءة العمود وبكفاءة الطور الثابت* . والأولى مقياس للتعرض له الطبقة اثناء مرورها في العمود . وعموماً فإن تصميم العمود وظروف التشغيل تحدد مدى التعرض . ويعبر عن ذلك كميًا بالارتفاع المكافئ لصفحة نظرية Height equivalent to a theoretical plate (HETP) اما كفاءة الطور الثابت فهي مقياس للتفاعل بين مكونات العينة والطور الثابت . وتعين الوضع النسبي لمكونات العينة في الكروماتوغرام . ويمكن تصور أهمية ذلك اذا علمنا ان المركبات التي لها نفس الضغط البخاري يمكن فصلها ايضا شريطة اختيار الطور الثابت المناسب . وقد تمت مناقشة كفاءة العمود وكفاءة الطور الثابت في الفصل الثاني والشعرين . وفي كروماتوغرافيا الغاز تعتبر المعالم التالية ذات أهمية عملية يمكن تغييرها لتحسين كفاءة الفصل .

١ . حجم الجسيمات ومساحة السطح : تؤدي زيادة مساحة السطح او نقص حجم الجسيمات الى زيادة في عدد الصفائح النظرية ، الا ان ذلك يكون مصحوبا بنقص في معدل تدفق الغاز الناقل (عند نفس الضغط المستخدم) وعموماً فان ٨٠/٦٠ شبكة Mesh حجم الجسيم تستعمل في عمود ١/٤ بوصة .

٢ . معدل تدفق الغاز الناقل : يوجد معدل تدفق افضل يؤدي الى حد اقصى للكفاءة . ويتحدد هذا العامل فقط بطريقة تجريبية . فاذا كان معدل التدفق بطيئاً جداً فإن القمم الخارجة ستميل الى ان تكون عريضة بينما اذا كان معدل التدفق سريعاً جداً فإن القمم الخارجة لن تنفصل عن بعضها البعض .

٣ . نوع وكمية الاطوار الثابتة : يعتبر هذا المتغير عاملاً أساسياً في تحديد كفاءة العمود . لذلك ، يجب اعطاء المزيد من العناية لاختيار الطور الثابت المناسب لانه اذا أختير السائل الخطأ لن يتم الحصول على فصل . وتؤثر كمية الطور الثابت على اداء العمود بطرق عديدة . فكلما زاد تركيز الطور الثابت ازداد عدد الصفائح النظرية في العمود ايضا . الا أن هذا لا ينطبق بدون حدود لان كثرة السائل تمل الى جعل الجسيمات متلاصقة بدقة مؤدية الى صفات غير مرغوب فيها في عبوة العمود . كما ان الزيادة الكبيرة في الطور السائل يمكن ان تؤدي الى تذييل في الكروماتوغرام . وعموماً ، بفضل التحميل الخفيف ومعظم الاعمدة تحتوي على ١-١٥٪ من الطور السائل .

٤ . طول العمود : كلما ازداد طول العمود ازداد عدد الصفائح النظرية . الا ان هناك تحديداً عملياً للطول بسبب المشاكل المتعلقة بتدفق الغاز والتي يمكن ان تنشأ مع الاعمدة الطويلة . لذلك ، يتراوح طول معظم الاعمدة بين متر واحد وعشرة أمتار (باستثناء الاعمدة الشعرية) .

٥ . قطر العمود . يزداد عدد الصفائح النظرية كلما نقص قطر العمود .

٦ . درجة حرارة العمود . تتحدد اقصى درجة حرارة تشغيل للعمود بواسطة الضغط البخاري للطور السائل ، والضغط البخاري للعينة ، وكفاءة الفصل . فيجب ان لا تكون درجة الحرارة مرتفعة بدرجة كافية لتبخير الطور الثابت

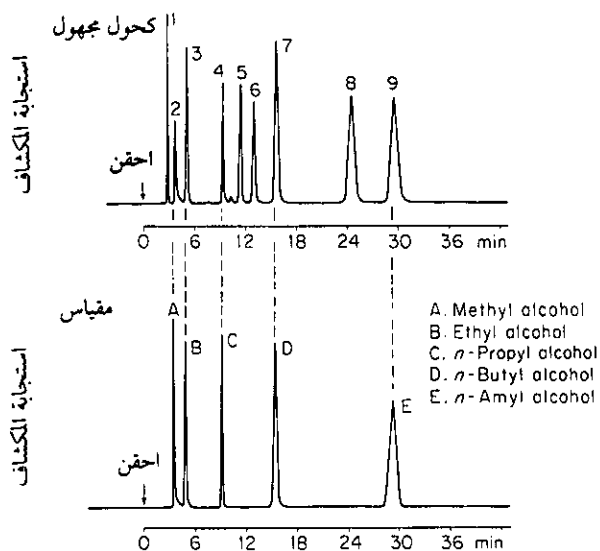
* تستعمل هنا عبارة «كفاءة الطور الثابت» اكثر من «كفاءة المذيب» لان الطور المتحرك عادة لا يتغير بخلاف كروماتوغرافيا السائل بالعمود حيث يتغير غالباً اثناء الفصل .

لان هذا سيؤدي الى تخريب انتظام العمود . ومن ناحية اخرى ، يجب ان تكون درجة الحرارة عالية بدرجة كافية لابقاء العينة في الحالة البخارية . لذلك ، تضبط درجة الحرارة بحيث تعطي عددا كبيرا من الصفائح النظرية تؤدي الى افضل تفريق لمكونات العينة خلال فترة زمنية معقولة .

ومع الخبرة وتوافر جداول الفصل ، والاطوار السائلة ، والسوائد ، فانه من الممكن التنبؤ بظروف الفصل وتوقع درجة معقولة من النجاح .

التحليل النوعي : Qualitative Analysis

يتم التحليل النوعي بواسطة كروماتوغرافيا الغاز بطريقتين ، الاولى مبنية على المقارنة بين زمن الاستبقاء (أو حجم الاستبقاء) للمادة المجهولة بأزمة الاستبقاء (أو حجم الاستبقاء) لمجموعة من المواد القياسية Standards . اما الطريقة الثانية فهي مبنية على جمع كل قمة بمجرد خروجها من المكاشف ثم تشخيصها والتعرف عليها باستعمال اختبارات كيميائية وآلية . فمثلا ، يمكن توجيه الفيض الخارج من العمود الى مطياف الاشعة تحت الحمراء Infrared spectrometer او مطياف الكتلة Mass spectrometer . واذا استعملت نتائج الاستبقاء (أزمة أو حجم الاستبقاء) كوسيلة للتعرف ، فإنه من الضروري ضبط درجة الحرارة ، ومعدل التدفق بعناية ، حيث ان هذه الاعداد للمجهول ، وللمادة القياسية ، هي التي يتم مقارنتها . ولما كان للعديد من المركبات المختلفة نفس زمن الاستبقاء (او حجم الاستبقاء) ، فانه من الضروري استعمال عدة اعمدة ذات انتقائية مختلفة للتأكد من ان المادة المجهولة هي في الواقع نفس المادة القياسية .



الشكل ٦-٢٤ : التعرف على مجهول بمقارنته بمقاييس .

[From H.M.McNair and E.J.Bonelli, Basic Gas Chromatography, Varian Aerograph, Walnut Creek, California, 1969.]

ويصور الشكل (٢٤-٦) كروماتوغرام خليط كحولي مجهول وكروماتوغرام لمجموعة من الكحولات المعروفة تحت ظروف متشابهة . وهكذا ، يمكن بمقارنة الكروماتوغرامين التعرف على عدد من قمم المجهول . ويمكن تأكيد ذلك بجمع كل من القمم التي تم التعرف عليها وفحص كل منها بوسائل آية .

التحليل الكمي Quantitative Analysis

يعتبر التطبيق الاساسي لكروماتوغرافيا الغاز هو في التحليل الكمي للغازات ، والسوائل ، والمواد الصلبة ، وجميعها تقريبا مواد عضوية . وقد بيع اكثر من ١٠٠٠٠٠ جهاز كروماتوغراف غازي بواسطة موردي الآلات لهذه الغايات .

اما طرق تعيير الكروماتوغرام فقد نوقشت في الفصل الثاني والعشرين . ولطبيعة استجابة المكشاف ، يجب تطوير التعامل مع الاعداد . كذلك ، لان كروماتوغرافيا الغاز تعطي درجة عالية من الكفاءة والتفريق ، فإنه من الممكن استعمال مقياس داخلي (Internal standard) ، وستناقش فيما يلي هذه التطورات المضافة .

التسوية : في طريقة التسوية Normalization تعين النسبة المئوية للتركيب بقياس مساحة كل قمة وقسمة المساحات المنفردة على المساحة الكلية : وهنا يفترض ان كل القمم قد مرت من العمود بالتصفية التتابعية وان كل مركب نفس استجابة المكشاف . ويمكن التحقق من الفرض الاول باستعمال عدة أعمدة تختلف في قوة تفريقها وذلك لفحص العينة . اما الفرض الثاني فمن الصعب تقييمه لان استجابة المكشاف ليست نفسها للمركبات المختلفة . اما اذا كانت المركبات متشابهة ، كمجموعة متشاكلة مثلا ، فيمكن ان يفترض ان استجابة المكشاف هي نفسها لجميع مركبات المجموعة . وفي الحالات الاخرى ، يجب استخدام تصحيح لاستجابة المكشاف . كذلك ، فإن طريقة تعيين استجابة المكشاف تختلف للمكشافات المختلفة ، وتفاصيل ذلك موجودة في مصادر أخرى* .

التعير المطلق لتفادي ضرورة تعيين استجابة المكشاف يمكن تعيين كميات دقيقة من العينة . يرسم منحنى تعير للعلاقة بين مساحة القمة او ارتفاع القمة وتركيز العينة . يحقن المجهول بعد ذلك وتعين مساحة القمة او ارتفاع القمة ثم يتم الحصول على تركيز المجهول من منحنى التعير . ويفترض في هذا النوع من التعير ان جميع معالم التجربة يمكن تكرارها بين المواد القياسية والمجهول . وأهم المعالم الواجب تكرارها هي معدل التدفق واستجابة المكشاف .

التقييس الداخلي ان طريقة استعمال المقياس الداخلي Internal Standard في كروماتوغرافيا الغاز تشبه استعمالها في الاساليب الآلية الاخرى . ففي هذه الطريقة يضاف مقياس داخلي الى مجموعة من اوزان معلومة للعينة . وبعد حقن كل منها ترسم العلاقة بين النسبة بين مساحات القمم الخاصة بالعينات والقمم الخاصة بالمقياس الداخلي وبين نسبة اوزانها حيث يجب ان ينتج منحنى تعير داخلي . ولتعيين وزن مجهول ، يضاف وزن معلوم من المقياس الداخلي الى وزن معلوم من المجهول ثم يحقن الخليط في جهاز الكروماتوغراف . وبعد ان تعين مساحتا القمتين والنسبة بينهما يتم الحصول على وزن المجهول من منحنى التعير .

*H.M.Mc Nair and E.J.Bonelli, "Basic Gas Chromatography", Varian aerograph, Walnut Creek, Clifornia, 1969.

D.W.Grant, "Gas-Liquid Chromatography" Van Nostrand Reinhold, New York, 1971.

J.Novak, "Quantitative Analysis by Gas Chromatography, " M. Dekker, Inc., New York, 1975.

ان المزايا الرئيسية للتقييس الداخلي كطريقة تعبير تكمن في انه يعوض عن التغيرات الطفيفة في استجابة المكشاف او المعاملات الآلية او في الكميات المحقونة لأن نسبة المساحة لن تتغير . اما التحديد الوحيد فهو في اختيار المقياس الداخلي حيث توجد متطلبات عامة يجب توافرها في المقياس الداخلي ليكون مقبولا وهي : -

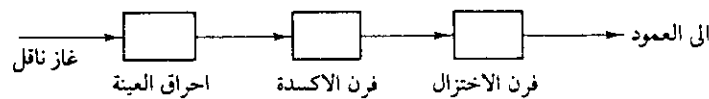
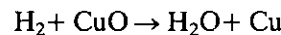
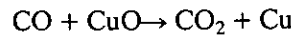
- ١ . ان تكون القمة الكروماتوغرافية للمقياس منفصلة عن القمم الاخرى .
- ٢ . ان تكون ازمدة الاستبقاء لمكونات العينة وللمقياس قريبة .
- ٣ . ان يكون تركيز المقياس تقريبا مساويا لتركيز المجهول .
- ٤ . ان تكون بنية المقياس ماثلة لبنية المجهول .

تطبيقات : Applications

تم تطبيق كروماتوغرافيا الغاز بنجاح ، على فصل مخاليط للعديد من المركبات العضوية ، وغير العضوية ، التي لها ضغط بخاري ملموس . وقد استفاد عمليا كل فرع من فروع المعرفة من هذه الطريقة للفصل . والامثلة المذكورة في الجزء الباقي من هذا الفصل ، لا تصور فقط مجال كروماتوغرافيا الغاز ، بل العديد من الاساليب التي وسَّعت تطبيقاتها .

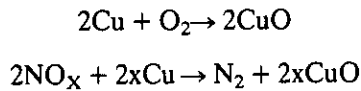
فالعديد من العينات ، توجد او يمكن تحويلها ، الى غازات دائمة ، وهذه يمكن فصلها بسهولة ، بواسطة كروماتوغرافيا الغاز ، عادة باستعمال طور ثابت صلب ، اكثر من استعمال طور ثابت سائل . فمثلا ، يتطلب تشخيص المركبات العضوية غالبا ، تعيين عناصر الكربون والهيدروجين والنيتروجين فيها . وهذا يمكن عمله بواسطة كروماتوغرافيا الغاز الاوتوماتيكي ، حيث توزن العينة في قارب خاص بها (٠.٥-٠.٧ رجم) وتوضع في تجويف خاصة بها . ويعبأ قارب العينة بعوامل مؤكسدة مساعدة ويوضع في منفذ العينة ، ويختم في موضعه ، فيقوم الجهاز اوتوماتيكيا باحراق العينة لفترة زمنية محدَّدة ، تنجرف بعدها النواتج (CO_2, H_2O, N_2) بواسطة الغاز الناقل الى العمود الكروماتوغرافي .

يحدث احراق العينة في جو من الهيليوم ، ويتم امداد الاكسجين بالتحلل الحراري لثاني اكسيد المنجنيز . ويوضع عدد من انايبب التفاعل بين منفذ العينة والعمود ، حتى يتم التأكد من ان نواتج التأكسد هي الماء ، وثاني اكسيد الكربون ، والنيتروجين . ويبين الشكل (٧-٢٤) هذه الاناييب ، اما التفاعلات التي تحدث في انايبب التأكسد ، فهي :

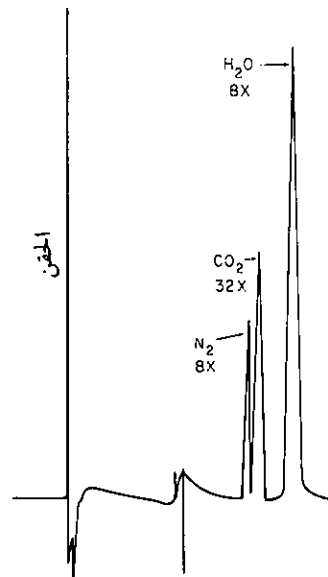


الشكل ٧-٢٤: شكل تخطيطي يبين المحلل الاوتوماتيكي للكربون ، والهيدروجين والنيتروجين .

ثم تنجرف الغازات الناتجة في فرن الاختزال حيث تتم ازالة الفائض من الاكسجين وتختزل اكاسيد النيتروجين الى نيتروجين :

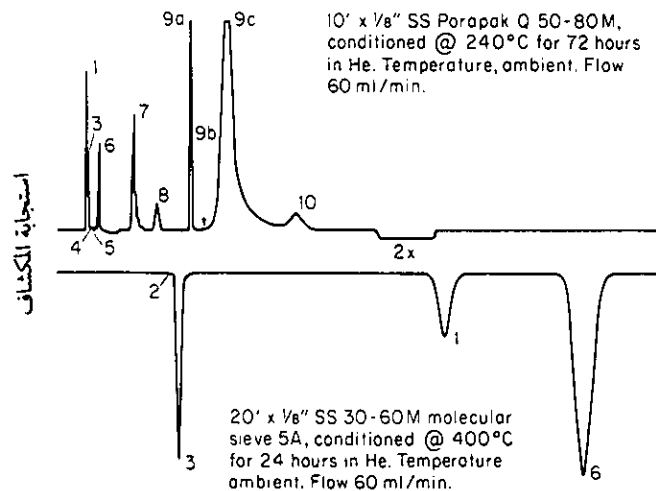


عندئذ ، يندفع غاز الهيليوم الناقل والمحتوي فقط على ($\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2$) الى عمود كروماتوغرافيا الغاز حيث تنفصل هذه المركبات ويكشف عنها . وتعين النسبة المئوية لكل عنصر بقياس الارتفاعات النسبية لكل قمة ، اما تعيير استجابة المكشاف لكل من المركبات الثلاثة فيتم باحراق مادة معروفة التركيب والصيغة . ويصور الشكل (٨٢٤) كروماتوغرام احتراق .



الشكل ٨٢٤ : كروماتوجرام C-H-N نموذجي .

يتوفر تجاريا جهاز اوتوماتيكي متكامل ويدار بالكمبيوتر لتحليل N, H, C حيث توزن العينات بواسطة ميزان اوتوماتيكي ميكروني محمل على الجهاز ثم يتولى العمل الكمبيوتر المبرمج لاجراء عملية التحليل . ويوجد مقياس بعد كل عشرة عينات تقريبا . وبناء على نتائج المقياس يتولى الكمبيوتر تضبيط درجة حرارة العمود ، وتدفق الغاز ، وظروف الاحتراق ، ويعطى في النهاية قراءة مطبوعة العمود ، وتدفق الغاز ، وظروف الاحتراق ، ويعطى في النهاية قراءة مطبوعة تبيين النسبة المئوية للكربون (%C) وللهدروجين (%H) ، وللنيتروجين (%N) لكل عينة . ويتطلب كل تحليل حوالي ١٥ دقيقة ، لذلك ولما كان من الممكن تحليل ٤٠ عينة في الجهاز ، فانه يستطيع العمل خلال المساء دون مراقبة . ويعمل هذا الجهاز لمدة اربع وعشرين ساعة في مختبرات الاختبار . كذلك يتم تحليل العديد من العينات الغازية الاخرى بشكل روتيني بواسطة كروماتوغرافيا الغاز . فمثلا ، يمكن فصل وتعيين مكونات الهواء ، والغاز الطبيعي . وفي دراسات التلوث ، يمكن بواسطة كروماتوغرافيا الغاز ، المراقبة الروتينية لالكيلات الرصاص Lead alkyls والمركبات متعددة للنواة Polynuclear hydrocarbons ، وأول اكسيد الكربون CO ، ونواتج الاحتراق من السيارات (وقد تم التعرف على ٧٥ مركبا حتى الآن) ، والالدهيدات والكيونات المتطايرة ، وأكاسيد الكبريت والنيتروجين . ويمكن الكشف على كميات صغيرة جدا بحدود (نانوجرام ng) باختيار المكشاف المناسب .

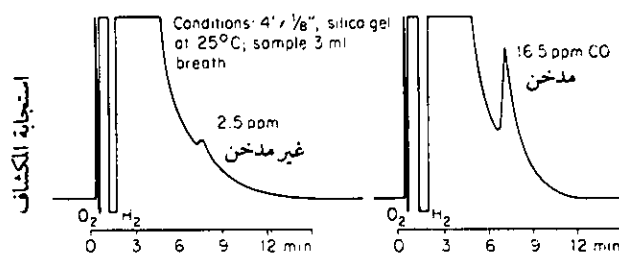


رقم القمة	1	2	3	4	5	6	7	8	9(a, b, c)
المركب	N ₂	Ar	O ₂	CO	NO	CH ₄	CO ₂	N ₂ O	C ₂ H ₄
الكمية (ppm)	31	1	20	0.1	0.1	60	1.7	0.1	(99.9+ %)

الشكل ٩-٢٤ : تعيين الشوائب في الايثيلين (C₂H₄) باستعمال كروماتوغرافيا الغاز ثنائية العمود .

[From H.M.McNair and "E.J.Bonelli,Basic Gas Chromatography", Varian Aerograph, Walnut Creek California,1969.]

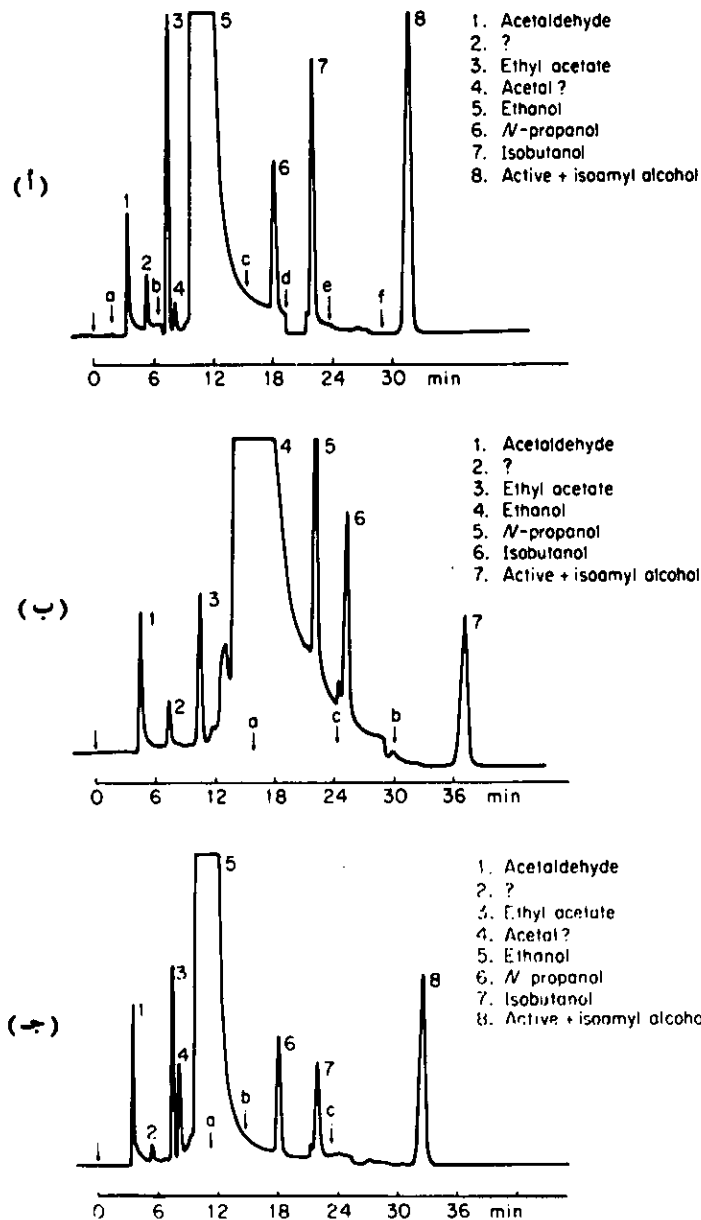
يصور الشكل (٩-٢٤) كروماتوغرام لفصل الشوائب (غازات دائمة) في الايثيلين . وكلا الكروماتوغرامين هو نتيجة لتطوير في الجهاز حيث ادخال في مجرى الغاز ، وبعد منفذ العينة مفرق للمجرى Stream splitter (١ : ١) فتؤدي كل ذراع من هذا المفرق الى عمود منفصل . وبذلك ، فإن كل حقنة تمر في عمودين مختلفين ويتم الحصول على فصل كامل . كما يجب ملاحظة ان درجة الحرارة المحيطة ، تستعمل لعمليات الفصل الخاصة بالغازات الدائمة . ويظهر الشكل (١٠-٢٤) هذه الكروماتوغرامات ، وما يتبعها من تعيين اول اكسيد الكربون في انفاس المدخنين وغير المدخنين .



الشكل ١٠-٢٤ : تعيين كميات ضئيلة من اول اكسيد الكربون في الأنفاس .

[From H.M.McNair and E.J.Bonelli, "Basic Gas Chromatography" Varian Aerograph,Walnut Creek,Califorma,1969.]

يفصل العديد من العينات الصلبة والسائلة المعقدة بسهولة بواسطة كروماتوغرافيا الغاز . فمثلا ، قد تم فصل بقايا المبيدات الحشرية والفطرية Pesticide and herbicide residues (انظر الشكل ٢٤-٥) ، ونواتج تقطير البترول ، والكربوهيدرات Carbohydrates ، والاحماض الدهنية Fatty Acids ، والفيتامينات ، والصمغ ، والمذيبات ، والزيوت الاساسية Essential Oils مثل زيت النعنع الفلفلي ، والاطعمة ، والاطعمة المغشوشة Udultered Foods . ويصور الشكل (١١-٢٤) كروماتوجرامات للعديد من المشروبات الكحولية حيث تم التعرف على المركبات العضوية الاكثر شيوعا ذات درجة الغليان الاقل . وفي الكثير من المشروبات الكحولية مثل النبيذ قد تم التعرف على اكثر من مائة مركب .

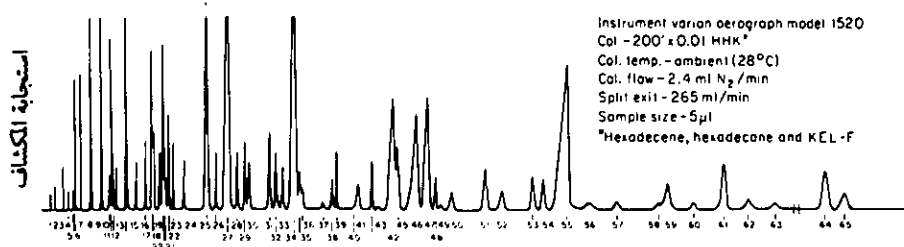


الشكل ١١-٢٤ : كروماتوجرامات غازية لمشروبات كحولية . (أ) Bourbon (ب) Vermouth (ج) Rum.

From C.Scott,N.Hadden,and E.Bonelli. Analysis of alcoholic Beverages, Varian Aerograph,Walnut Creek, California, 1966.

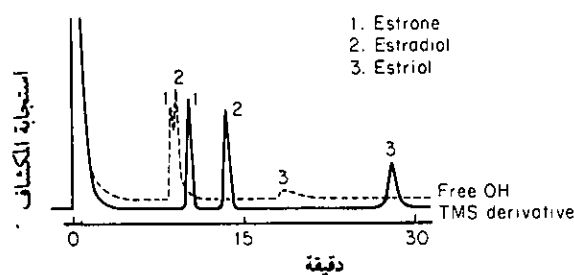
يتطلب فصل المخاليط المعقدة جدا استعمال عمود شعري في اغلب الاحيان ، فمثلا ، باستعمال طريقة هذا العمود امكن دراسة نواتج تقطير الزيت الخام بعناية . فغالبا ، ما يوجد المئات من المركبات التي تم التعرف على العديد منها . ويصور الشكل (١٢-٢٤) فصلا لاحدى قطع تقطير الزيت الخام تم التعرف فيها على ٦٦ مركبا معظمها مركبات هيدروكربونية مشبعة تحتوي على ٩-٥ ذرات كربون . ويمكن اجراء تطويرين آخرين مفيدين هما : تحويل العينة الى احدى مشتقاتها وبرمجة درجة الحرارة . فلبعض المركبات ضغط بخاري منخفض وبالتالي ليس من السهل تصنيفها في كروماتوغراف الغاز . كما ان للبعض الاخر من المركبات ضغطا بخاريا اقل من ذلك لدرجة انها لا توجد بشكل بخار بأي تركيز معقول في حدود درجات حرارة كروماتوغراف الغاز . ويمكن تحويل بعض هذه المركبات الى مشتقات لها ضغط بخاري ذو قيمة ، وعندئذ يمكن اجراء عمليات الفصل على المشتقات . وتعتبر عمليات تكوين الاسترات والسيللة Silylation من التفاعلات الاكثر استعمالا لتحضير المشتقات . ويصور الشكل (١٣-٢٤) التحسن في التفريق بعد تحويل مركبات الستيروول Sterol المحتوية على مجموعة (-OH) حرة الى مشتقات تحتوي على مجموعة رباعي ميثيل السيليل .

Tetramethylsilyl derivatives or TMS derivative. (-OSi(CH₃)₄ group)



الشكل ١٢-٢٤ : فصل ناتج تقطير الزيت الخام على عمود شعري

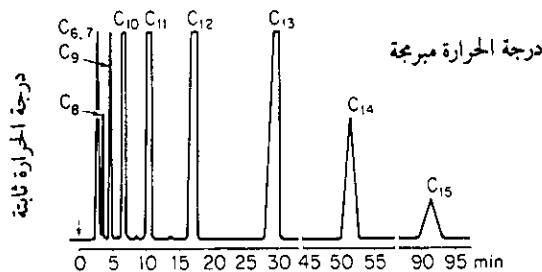
[From H.M.McNair and E.J.Bonelli, Basic Gas Chromatography, Varian Aerograph, Walnut Creek, California, 1969.]



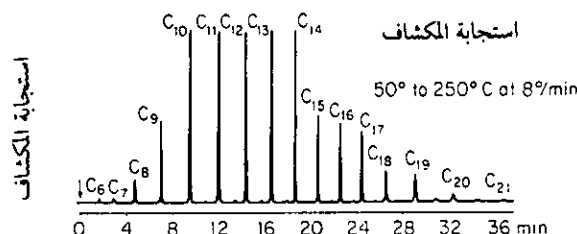
الشكل ١٣-٢٤ : مقارنة بين فصل الستيروولات كإستروجينات أساسية وعلى شكل مشتقات من رباعي ميثيل السيليل

TMS derivatives

[From A.E.Pierce, Silylation of Organic Compounds, Plenum, New York , 1968. Courtesy of Plenum Press.]



Conditions: 20' by 1/6" column, 3% Apiezon L on 100/120 mesh VarAport 30 at 150°C, 10 ml/min He.



الشكل ٢٤-١٤: مقارنة بين الفصل بكميات متوغلغافيا الغاز عند استعمال درجة حرارة ثابتة مع برجة درجة الحرارة . وذلك لفصل مخلوط معقد من البارافينات .

From H.M.McNair and E.J.Bonelli,Basic Gas Chromatography,Varian Aerograph,Walnut Creek,California, 1969.

اما برجة درجة الحرارة فهي وسيلة تدرجية يتم فيها ادخال العينة في العمود عند درجة حرارة منخفضة (عادة درجة الحرارة المحيطة) ثم ترفع درجة الحرارة بمعدل مضبوط ومنظم الى درجة قصوى مقررة سلفا . وبالرغم من أن البرجة غير الخطية ممكنة الا ان معظم التطبيقات تستعمل زيادة خطية في درجة الحرارة . وبشكل عام ، فان برجة درجة الحرارة تستعمل في فصل مخاليط من مكونات تختلف ضغوطها البخارية عن بعضها اختلافا كبيرا فمثلا ، عند درجة حرارة ثابتة ، تظهر اولا المركبات ذات درجة الغليان المنخفضة ، واذا كانت درجة حرارة العمود عالية جدا فان هذه المركبات تخرج بسرعة كبيرة على شكل قمم متداخلة . اما المركبات التي تغلي عند درجة حرارة مرتفعة فانها تخرج ببطء شديد اذا كانت درجة الحرارة منخفضة وبذلك تظهر على شكل قمم مسحوبة متذيلة او قد لا تظهر على الاطلاق . ويظهر ذلك في الشكل (٢٤-١٤) حيث استعملت درجة حرارة عمود ثابتة لفصل خليط معقد لهيدروكربونات معقدة . أما بعد برجة درجة الحرارة فقد تم الحصول على قمم حادة منفصلة تماما لكل الخليط كما هو مبين في الشكل (٢٤-١٤ ب) حيث تم فصل خليط أكثر تعقيدا لهيدروكربونات مشبعة . وتجدر ملاحظة ان هذا الفصل قد تم في اقل من ثلث الزمن اللازم في الشكل (٢٤-١٤) .

أسئلة : Questions

- ١ . كيف تختلف كروماتوغرافيا الغاز عن الاشكال الاخرى للكروماتوغرافيا ؟
- ٢ . صف مزايا كروماتوغراف الغاز وكيف يستعمل للتعينيات النوعية والكمية ؟
- ٣ . ما المكونات الرئيسية لكروماتوجراف الغاز ؟ صف كلا منها بالتفصيل ؟
- ٤ . كيف يعبر المكشاف في كروماتوجراف الغاز ؟
- ٥ . ما انواع المركبات التي يمكن فصلها بكروماتوغرافيا الغاز ؟
- ٦ . كيف تطبق كروماتوغرافيا الغاز لتحليل العناصر ؟
- ٧ . اشرح كيف يعمل المكشاف التوصيل الحراري ؟
- ٨ . لماذا يجب ان تكون درجة الحرارة منفذ العينة اعلى من درجة حرارة العمود ؟
- ٩ . اشرح لماذا من المهم ان تكون القمة الخاصة بالمقياس الداخلي قريبة من القمة الخاصة بالعينة في كروماتوغرام الغاز .
- ١٠ . من المعروف ان النيتروجين اقل كلفة بكثير من الهيليوم ؟ فلماذا لا يستخدم النيتروجين كغاز ناقل عند استعمال كاشف التوصيل الحراري ؟
- ١١ . اقترح طريقة يمكن استعمالها لترسيب الطور السائل بشكل منتظم على الساند الصلب الحامل . ولماذا يجب ان يكون الطور السائل موجودا على شكل طبقة خارجية منتظمة ؟
- ١٢ . ما المشاكل التي قد تواجه اذا كان الساند الصلب مغلفا بكثير من الطور السائل عليه ؟ ناقش المشاكل التي تنشأ قبل وبعد تعبئة العمود .

مسائل : Problems

- ١ . في الشكل (٢٤-٥) ، اذا كان معدل تدفق الغاز ٦٠ مل/دقيقة ، احسب حجوم الاستبقاء لكل من المركبات .
- ٢ . اذا كان طول العمود المستعمل في الفصل المبين في الشكل (٢٤-٥) ثلاثة امتار ، احسب عدد الصفائح و (HETP) للعمود باستعمال القمة رقم ٣ .
- ٣ . تم فصل ٤ ميكرو لتر لخليط يحتوي على مادتين أ و ب . الارتفاع واتساع القمة عند منتصف الارتفاع ($H/2$) يساويان ٧٥ مم و ٩ مم للمادة (أ) ، و ٦٤ مم و ١٧ مم للمادة (ب) على التوالي . وكانت قيم الارتفاع واتساع القمة

لميكرو لتر واحد من المادة النقية (أ) هي ٥٨ مم و ٦ مم ولواحد ميكرو لتر من المادة النقية (ب) هي ٣٨ مم و ١٤ مم . فإذا كانت كثافة المادة (أ) هي ١.٣٢ جم/مل وكثافة المادة (ب) هي ١.٦٠ جم/لتر ، احسب كمية المادة (أ) والمادة (ب) في العينة .

٤ . خليط مجهول يحتوي على المبيد الحشري 2,4-dichlorophenoxy acetic acid (2,4-D)، حامض ٢، ٤-ثنائي فينوكسي اسيتيك . تم فصله بكميات جرافيا الغاز . يزن هذا المجهول ١٠.٠ مجم واذيب في ٥.٠٠ مل من المذيب . احسب النسبة المئوية للمبيد الحشري (2,4-D%) في المجهول اذا تم الحصول على المعلومات التالية :

مليجرام (مجم) من (2,4-D)

في ٥ مل	حجم العينة (μl)	مساحة القمة (مم ^٢)
٢.٠	٥	١٢
٢.٨	٥	١٧
٤.١	٥	٢٥
٦.٤	٥	٣٩
المجهول	٥	٢٠

٥ . يمكن تحويل البنزين الى ايثيل البنزين باستعمال ايثيل البروميد والحافز لتفاعل فريدل كرافت Friedel Craft's Catalyst ويمكن تعيين كمية ايثيل البنزين ، المستعمل ايضا كمذيب ، باستعمال التولوين (أ) Toluene كمقياس داخلي . احسب كمية ايثيل البنزين (ب) الموجود في المجهول اذا تم الحصول على الاعداد التالية باستعمال عينة حجمها ٥ ميكرو لتر لكل منها .

وزن أ (مجم)	وزن ب (مجم)	مساحة أ (مم ^٢)	مساحة ب (مم ^٢)
٠.١	٠.١	٦.١	٤
٠.١	٠.٤	٥.٩	١٥
٠.١	٠.٨	٦.٠	٣١
٠.١	١.٢	٦.١	٤٩
٠.١	المجهول	٦.٠	٢٧

٦ . تم عزل مجموعة من السكريات الاحادية من جليكوبروتين Glycoprotein ثم تسيلها ؟ وبعد حقنها وفصلها كانت النتائج كالتالي مفترضين ان كل مكوّن له نفس استجابة الكاشف . احب النسبة المئوية لكل مكوّن .

المركب	مساحة القمة
فركتوز	Fructose
سيلوز	Xylose
مانوز	Mannose
جالاكتوز	Galactase
جلوكوز	Glucose
	N—Acetylglucosamine
	N-Acetylgalactosamine

٧ . عولجت عينة من اللحم تزن (٣٢٠٤٥ جم) لاشتقاق اللندين Lindane وخفف المحلول الى ١٠٠٠٠ مل . وبعد حقنها في كروماتوغراف الغاز تم الحصول على قمة لهذا المركب مساحتها ٣٢٦ مم^٢ . ثم حقن معيار تركيزه (٥٤١ ر٠ نانوجرام / ١٠ مل) فكانت مساحة القمة الناتجة ٤١٧ مم^٢ . فاذا كانت كمية العينة المحقونة في كل حالة هي ٥٠ ميكرو لتر ، احسب كمية اللندين في عينة اللحم معبرا عنها بالجزء في البليون (ppb) .

* جميع المسائل المميزة بهذه العلامة لها اجابات في نهاية الكتاب .

الفصل الخامس والعشرون

طرق الصحنائف

Sheet Methods

مقدمة Introduction

يمكن ان تستعمل طرق الصحنائف ، مثل كروماتوغرافيا الورق وكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة ، لفصل انواع متعددة من المخاليط العضوية وغير العضوية . ومن حيث المبدأ يمكن اعتبار الصحنيفة عمودا رقيقا مفتوحا . وتتميز هذه الاساليب ، بالمقارنة بأساليب العمود ، بأنها بسيطة ، وسريعة ، وغير مكلفة ، وذات قوة تفريق ممتازة . وتطبق هذه الطرق اساسا للتحليل النوعي ، بالرغم من امكانية تطبيقها لاغراض كمية ، حيث انه يمكن التعامل مع كميات صغيرة جدا . كذلك ، يمكن رفع الكميات المستعملة في التنقية ، بأساليب الصحنائف ، الى كميات تصل الى (٢ جم) ، بعد عمليات التحضير . ولهذا التطبيق الاخير ، اهمية خاصة في كيمياء المركبات الطبيعية ، وفي الدراسات البيولوجية ، والصيدلانية . وبشكل عام ، فإن التحليل النوعي ممكن ، بمقارنة قيم R_f للمعايرة المعروفة ، بتلك الخاصة بالعينة ، أو بإزالة المركب المفصول من الصحنيفة ، والتعرف عليه بطرق كيميائية و/أو طرق آلية .

ولما كانت طريقة الصحنيفة ماثلة لطريقة العمود ، لذلك ، ليس مستغربا ان تجرى عمليات الامتزاز ، والتجزئة ، والتنخيل الجزئي ، والتبادل الايوني بسهولة على الصحنيفة . إذ أن كروماتوغرافيا الورق مناسبة اكثر للتجزئة بينما تتم الطرق الاربعة الاخرى بشكل روتيني بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (الامتزاز والتجزئة هما الاكثر استعمالا) . ويمكن فصل المخاليط العضوية وغير العضوية بطرق الصحنائف ، الا ان معظم التطبيقات لغرض فصل المخاليط العضوية .

وتتشابه الأساليب التجريبية في معظمها ، لمعظم طرق الصحنائف ، ولا يوجد اختلاف الا في تحضير الورق او الطبقة الرقيقة . ولهذا السبب تناقش كل طريقة باختصار من حيث تحضير الصحنيفة . وبالتالي توصف الطرق التجريبية والتي تشمل المعالجة التحضيرية وتطبيق العينة ، وغرف التطهير ، والملاحظة . ويدون الجزء الاخير باختصار بعض التطبيقات الممثلة لهذه الطرق .

كروماتوغرافيا الورق Paper Chromatography

ادخلت كروماتوغرافيا الورق في عام ١٩٤٤ ، وفي ايسط صورها يمكن ان توصف بأنها عبارة عن إمرار طور متحرك خلال التركيبة المسامية للورقة المحتوية على طور سائل ثابت . وينتهي التطهير قبل أن يصل الطور السائل الى حافة الورقة بحيث تكون الطبقات موزعة خلال الورقة . وقد تكون التحديدات الاساسية لكروماتوغرافيا الورقة بالمقارنة بكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة هي : الحاجة الى مُدِّد اطول للتطهير ، وأن الطبقات المنفصلة ليست دائما معروفة بالتحديد ، وأن مقدار الضبط في التحليل الكمي متوسط ، واخيرا أنه يصعب احيانا تكرار ظروف التطهير .

انواع الورق :

يتوافر ، تجاريا ، تشكيلة واسعة من الورق الذي يتميز بأنه منتظم جدا من كمية الى اخرى . ويوجد هذا الورق بحجوم واشكال مختلفة ، كما يختلف من حيث المسامية ، والسماكة ، وطرق المعالجة الكيميائية (الغسل بحامض او بقاعدة) . وبشكل عام ، تتميز الورقة بأنها مكونة من الياف سيلولوزية موجهة بغير انتظام . والسيلولوز نفسه هو عبارة عن شبكة من سلاسل كربوهيدراتية مبلمرة (يزيد وزنها الجزيئي عن ١٠٠,٠٠٠) ، لها خاصية ألفة الماء (Hydrophilic character) ، ومتراصة تشابكيا بواسطة نظام رابطة هيدروجينية ثابت . وبذلك ، يمسك هذا النظام السيلولوزي ، المحب للماء ، بإحكام بالماء ، او اى مذيب قطبي ، ويمكن اعتباره « مختلفا » عن بقية الماء ، او المذيب القطبي .

يمكن تطوير اوراق السيلولوز بطرق عديدة ، لتغيير سلوكها الكروماتوغرافي فمثلا ، يمكن تشريبها بالتراب الدياتومي ، والالومينا ، والسليكا جل ، وراتنجات التبادل الايوني . وتظهر هذه الانواع من الاوراق خواص هذه المواد المازة ، وبالتالي تؤثر على قدرة الطور الثابت على الاستبقاء ، وتتابع الامتزاز ، او التجزئة للخليط . وتملك الورقة المشربة براتنج التبادل الايوني خواص مبدل الكاتيون ، او مبدل الانيون .

واذا تمت استلة الورقة (اى تحويل مجموعة الهيدروكسيد OH - الى مجموعات اسيتيل $\text{O} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{CH}_3$) فانها تكتسب خاصية صد الماء Hydrophobic property . وهذا يعني انها الى استبقاء المذيب الصاد للماء اكثر من المذيب الألف للماء كمظهر ثابت . ويشار الى هذا النوع من التطبيق بكروماتوغرافيا الطور المنعكس . كذلك ، يمكن جعل الورقة صادة للماء بالمعالجة بالسليكون ، أو بتشريبها ببوليمرات عضوية غير قطبية خاملة .

اذا كانت ظروف التصفية أكالة Corrosive يمكن استعمال نوع من الورق المصنوع من الياف الزجاج . وبمعالجة خاصة ، يمكن أن تخفض الى اقصى حد تأثيرات الامتزاز بسبب الزجاج .

وكروماتوغرافيا الورق هي اساسا كروماتوغرافيا تجزئة ، ويوجد تشكيلة واسعة من المجموعات المفيدة للاطوار المتحركة والثابتة . وليس من الضروري أن يكون الطوران غير قابلين للامتزاز ، كما يمكن تصنيف انواع الاطوار الثابتة المستعملة الى مائية ، ألفة للماء ، صادة للماء .

الطور الثابت المائي .

يمكن للورقة ان تمسك بسهولة بالماء . لذلك ، يتم الحصول على الورقة في حالة اتزان مع الماء بتعليقها في وعاء جوه مشبع بالماء . واذا كان المطلوب محلول منظم مائي ، او طور يحتوي على ملح من الاملاح ، توضع الورقة في المحلول المطلوب ، ثم تعرض لجو مشبع بالماء في وعاء . ويناسب هذا النظام بشكل خاص لفصل المخاليط التي تتراوح بين متوسطة القطبية وقطبية جدا (ايونية) .

الطور الثابت الألف للماء .

يمكن ان يستعمل مذيب عضوي كطور ثابت ألف للماء . فاذا كان المذيب متطايرا يمكن تحقيق اتزان الورقة في وعاء جوه مشبع بالمذيب . وفي طريقة اخرى يذاب الطور الثابت المذيب في محلول مخفف متطاير جدا وتعلق الورقة في

المحلول . وعند التجفيف في الهواء بعد ذلك يتبخر المخفف المتطاير تاركا الطور الثابت السائل موزعا بانتظام خلال الورقة . ومن المذيبات الآلفة للماء الشائعة للاستعمال : الميثانول Methanol ، والفورماميد Formamide والجليكولات Glycols ، والسيلوسلفات Cellosolves ، والجليسرول Glycerol.

الطور الثابت الصاد للماء .

يجب تطوير الورقة ، كما شرحنا سابقا ، قبل ان تظهر رغبة للاحتفاظ بطور ثابت صاّد للماء . ولادخال المذيب الصاّد للماء الى الورقة المطوّرة تستعمل طريقة الاتزان مع ابخرة المذيب او طريقة الغمس في محلول للمذاب مخفف متطاير . ومن المذيبات المستعملة : الثنائي ميثيل فورماميد Dimethyl formamide ، والكيروسين Kerosene ، والهيدروكربونات الاروماتية والاليفاتية Aromatic and Aliphatic Hydrocarbons ، ومذيبات اكسجينية معينة Oxygen-ated solvents.

الطور المتحرك . توجد مجموعات عديدة ممكنة للطور المتحرك . فيمكن استعمال مذيبين او ثلاثة او اكثر ، كذلك يمكن استعمال محاليل املاح ومحاليل منظمّة . وفي بعض الحالات تكون عملية اختيار افضل الظروف للفصل بالتصفي جزئياً هي عملية تجربة وخطأ ، الا ان هناك خطوطا عريضة يمكن استعمالها للتنبؤ بالظروف المناسبة للفصل بالتصفي . فمثلا ، يجب ان تؤخذ في الاعتبار مزايا مكونات الخليط ونوع الطور الثابت المستعمل . وبناء على هذه الاعتبارات ، وعلى اساس خبرة مكتسبة خلال ثلاثين عاما ، يمكن تدوين ظروف تصفية تتابعية معينة (الجدول ٢٥ - ١) وليس في مجال هذا الكتاب الدخول في تفاصيلها . وتستعمل المخاليط من (أ) الى (جـ) لفصل المواد الآلفة للماء ، اما المخاليط من (د) الى (ز) فهي لفصل المواد المتوسطة الآلفة للماء ، والمخاليط من (ح) الى (ي) فتستعمل لفصل المواد الصاّدة للماء . كذلك يمكن استعمال نسب مختلفة في كل خليط للحصول على تغيير اكثر تدرجا ، من حيث قوة التجزئة .

الجدول ٢٥ - ١ : عشرة مظاهر متحركة اساسية لکروماتوجراف الورق*

a. Isopropanol-ammonia-water (9:1:2)	أ - ايزوبروبانول - امونيا - ماء (٩ : ١ : ٢)
b. n-Butanol-acetic acid-water (4:1:5)	ب - ن - بيوتانول - حامض الاسيتيك - ماء (٤ : ١ : ٥)
c. Water-phenol	جـ - ماء - فينول
d. Formamide-chloroform	د - فورماميد - كلوروفورم
e. Formamide-chloroform-benzene	هـ - فورماميد - كلوروفورم - بنزين
f. Formamide-benzene	و - فورماميد - بنزين
g. Formamide-benzene-cyclohexane	ز - فورماميد - بنزين - سيكلوهكسان
h. Dimethyl formamide-cyclohexane	ح - ثنائي ميثيل فورماميد - سيكلوهكسان
i. kerosene - 70% isopropanol	ط - كيروسين - ٧٠٪ ايزوبروبانول
j. Paraffin oil-dimethylformamide	ي - زيت بارفين - ثنائي ميثيل فورماميد - ميثانول - ماء

* مأخوذة عن كتاب : "Chromatography", by K.Mackek, 2nd ed. (E. Heftmann, ed.) Reinhold, New York, 1967.

ان كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة هي احدى طرق الكروماتوغرافيا الهامة ، وتتميز بأنها سهلة ، وغير مكلفة ، ومتعددة الاستعمالات . والطبقة الرقيقة عبارة عن طور ثابت رقيق ، يغطي صفيحة زجاجية ، او معدنية ، او بلاستيكية ، ويتم الفصل بعمليات الامتزاز ، او الاستبعاد ، او التبادل الايوني ، وبشكل عام ، تعتبر العمليات الاولى ، والثانية ، هما الاكثر اهمية ، وهما موضوع المناقشة في هذا الفصل . ولطريقة الطبقة الرقيقة مزايا عديدة ، تمتاز بها عن كروماتوغرافيا الورق ، فبالإضافة الى انها تعطي فصلا بطرق اخرى ، غير التجزئة ، فهي تؤدي الى فصل أسرع وأوضح ، كما انها اكثر حساسية ، ويمكن استرجاع المركبات المفصولة بسهولة اكبر ، كذلك تُكَيَّف بسهولة اكثر لفصل تركيزات اكبر .

الغطاء .

يتم اجراء تجارب كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة ، بشكل عام ، بطريقة مماثلة لطريقة الصحيفة ولكن الصحيفة تظهر خواص طريقة العمود . لذلك ، يمكن استعمال اى من الاطوار الثابتة المستعملة في تجارب العمود في تجارب كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة شريطة توافر الساند على شكل جسيمات صغيرة الحجم بدرجة كافية وان يمسك هذا الساند بطريقة ما بشكل صحيفة .

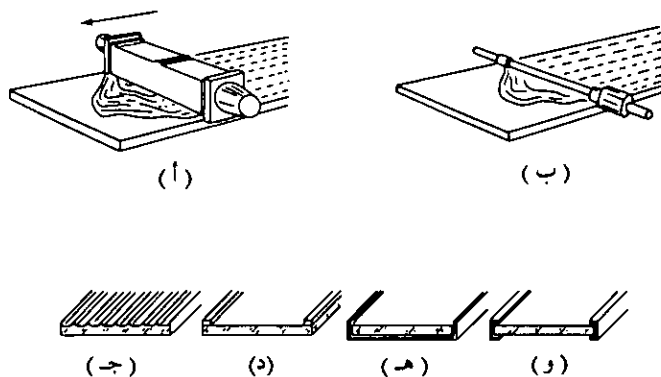
وتتكون مادة الطبقة من المادة لاصقة ومادة سائدة نشطة . ويعمل هذا الخليط على شكل سائل رقيق القوام ، ثم يمسح به على صحيفة من الزجاج او المعدن او البلاستيك ، واخيرا يبخر الماء وبذلك تبقى رقيقة من الساند ممسوكة في طبقة متصلة بواسطة اللاصق الذى يعطى الطبقة قوة فيزيائية ايضا . ويجب ان تكون الصفائح مسطحة ونظيفة لان هذا سيؤثر على انتظامها وتماسكها مع الطبقة . اما عن طرق فصل العينة وتظهرها فهي مماثلة تماما لطرق الصفائح .

يجب ان تكون الطبقات منتظمة من حيث سماكتها ومن حيث كمية الساند لكل وحدة مساحة . ولحسن الحظ ، فإن الطبقات الرقيقة التجارية تحقق هذه المتطلبات بشكل ممتاز . هذا ، بالإضافة الى ان الطبقات الرقيقة التجارية متوافرة متصلة بزجاج ، او معدن (Al) او بلاستيك ، وبحجوم متنوعة ، وممتربة بطرق عديدة مختلفة لتساعد على التظهير والرؤية .

ويعتبر السليكا جل والالومينا اكثر السواند فائدة في كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة . وبشكل عام ، تفصل المواد الحامضية والقاعدية على السليكا جل ، وتفصل المواد القاعدية على الالومينا ومن السواند المفيدة الاخرى ، السيلولوز ، والتراب الدياتومي ، ومجموعة متنوعة من المبلمرات العضوية .

وفي حالة عدم استعمال مادة لاصقة فإن المواد المازة سوف لا تلتصق جيدا مع الزجاج او اية مادة اخرى تستعمل كصحيفة كما انها لن تملك اية قوة ميكانيكية . واللاصق المستعمل غالبا هو كبريتات الكالسيوم (عجينة باريس plaster of Paris) . كذلك يمكن استعمال ، النشا والمعلقات البلاستيكية ، وثاني اكسيد السيليسكون المميّه hydrated silicon dioxide كلاصقات . ومهما كان نوع اللاصق المستعمل فقد يظهر خواص امتزازية وبالتالي يؤثر على السلوك الكروماتوغرافي للطبقة الرقيقة .

يمثل الشكل (٢٥ - ١) جهازا ميكانيكيا متوافرا تجاريا لنشر الساند ، بينما تبين الخطوات من (ب) الى (و) طرقا مخبرية ابسط لنشر طبقة الساند . وفيما عدا الاجهزة الناشرة التجارية فإن الطريقة (د) هي الاكثر شيوعا . ويمكن التحكم في سماكة الطبقة بواسطة عدد طبقات الشريط المستعمل . ولاغراض الفصل في عمليات التحضير تعمل صفائح يصل سمكها الى ٢ مم ، بينما لعمليات الفصل المعتادة يكون سمك الصفائح ٠.١ - ٠.٥ مم . في الخطوات من (ب) الى (و) يتم صب السائل الطيني على الصفيحة ثم يستعمل قضيب زجاجي لدهن هذا السائل على الصفيحة ومن ثم ، يتبخر الماء ويتم تنشيط الطبقة ، طبقا لنوع الساند المستعمل ، بالتجفيف في الفرن .



الشكل ٢٥ - ١ : أساليب نشر الطبقات الرقيقة . (أ) جهاز نشر تجاري ، (ب) استعمال قضيب زجاجي كجهاز نشر ، (ج) صفيحة زجاجية محززة يلامسان بالطبقة ، (د) شريط بارز على حافة الزجاج ، (هـ) صينية ترقد فيها صفيحة زجاجية ، (و) قطبا موجهة متصلة .

(Taken from E. Stahl "Thin Layer Chromatography," 2nd ed., Springer-Verlag, New York, 1969)

الاساليب التجريبية Experimental Techniques

إن معظم الوسائل التجريبية المستعملة في كروماتوغرافيا الورق هي نفسها المستخدمة في كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة ، فيما عدا تحضير الورقة او الطبقة الرقيقة . وسيناقش في هذا الجزء الوسائل المشتركة بين الطريقتين .

وبمجرد تحضير الورقة او الطبقة ، فانه يمكن تقسيم الوسائل التجريبية الى خمس خطوات اساسية وهي : المعالجة التحضيرية ، ووضع العينة ، والتظهير ، والرؤيا ، واخيرا تفسير الارقام وسيناقش كل من هذه الخطوات بالتفصيل .

يتحدد مدى المعالجة التحضيرية بنوع الكروماتوغرافيا (تجزئة او امتزاز) وتطبيقها في النهاية . فالمواد المازة تملك مواقع امتزاز متنوعة النشاط وتحتفظ بالماء بأقصى قوة . وللحصول على اتم تأثير للامتزاز يجب ان تكون المادة على درجة معينة من الجفاف (منشطة) . وكنتيجة لذلك فإن درجة حرارة التجفيف ومقدار الوقت الذي تتعرض له الطبقات اثناء تجفيفها قبل الاستعمال يحددان عدد المواقع النشطة المتوافرة ، وبالتالي مدى فعالية الصفيحة لذلك ، يجب التحكم في عملية التجفيف (ازالة الماء) كما يجب ان تخزن الطبقات تحت ظروف تحافظ على هذه الدرجة من النشاط . ويجب ان لا

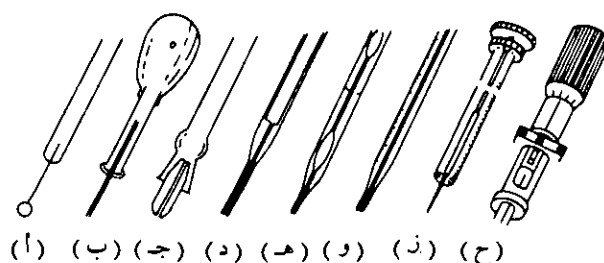
تعرض المواد المازة الى درجة حرارة تجفيف عالية جدا او لفترة تسخين طويلة جدا لان المواد المازة يمكن ان تتغير كيميائيا مما سيؤدي الى سلوك امتزازي معدّل .

وتتطلب اساليب الورق ، التي تتعامل اساسا بالتجزئة ، ادخال الطور السائل الثابت . فاذا كان هذا الطور هو الماء يتم ادخاله بطريقة مباشرة لان اوراق السيلولوز العادية تظهر الفة عالية للماء . وقد سبق وصف اساليب تحضير الاوراق باطوار ثابتة اخرى . وفي العادة فان ذلك يشكل مشكلة فقط اذا استعمل طور ثابت غير الماء . واذا دعت الحاجة يمكن ان تخزن الاوراق في جو مشبع بالطور الثابت السائل .

وضع العينة .

قبل وضع العينة يجب وضع علامة تبين النقطة الاصلية وذلك بعمل خدش او علامة بالقلم الرصاص على جانب الطبقة . ويجب ان تكون نقطة الاصل (النقطة التي تطبق عندها العينة) بعيدة بدرجة كافية عن حافة الصحيفة بحيث لا تتغير في المذيب المستعمل للتظهير .

وتحدد وسيلة التبقيع spotting technique (طريقة وضع العينة) بحجم العينة والغرض من عملية الفصل . وعموما ، فان الكميات التي يمكن فصلها بسهولة بالامتزاز (٥٠ مجم) والتجزئة (٥ مجم) وذلك بواسطة طبقة مساحتها ٢٠ × ٢٠ سم وسمكها ١ مم . وتطبق العينات كمحاليل ذات أحجوم صغيرة جدا (١ - ١٠٠ ميكرو لتر (1-100 µl) . ولما كان من غير الممكن ان تكون الطبقات اصغر من الطبقات المطبقة اصلا لذلك يجب ان تبقى هذه الطبقات المطبقة اصلا صغيرة جدا ومحدودة جدا بقدر الامكان والا نقص التفريق . وفي بعض الحالات ، يمكن زيادة بقعة العينة في التركيز بالاضافة المتكررة لكميات صغيرة من العينة . ولهذا الغرض ، تذاب العينة في مذيب متطاير وبعد وضعها يتبخر المذيب ، وتتكرر هذه العملية حتى يتم الحصول على الكمية المطلوبة من العينة . كذلك ، يجب ان تعمل كل عملية وضع للعينة بعناية بحيث تبقى الطبقة صغيرة ومحددة جيدا .



الشكل ٢٥ - ٢ : اجهزة نموذجية لوضع العينة من طرق الصحائف .

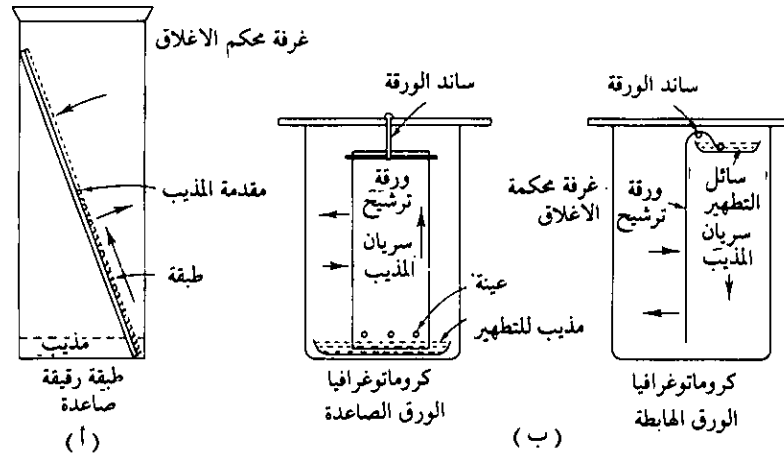
(Taken from E. Stahl, "Thin Layer Chromatography," 2nd ed., Springer-Verlag, New York, 1969).

ويمكن وضع اكثر من خليط حسب ابعاد الطبقة وعموما يجب وضع العينات المختلفة بحيث تكون متباعدة عن بعضها البعض بمقدار ١ - ٢ سم . وبين الشكل (٢٥ - ٢) انواعا عديدة من الاجهزة المستخدمة لوضع العينة . فالتصميم (أ) يستعمل اساسا للاغراض الكيفية ، فاذا كان قطر عروة البلاطين ٤ مم وقطر المقطع العرضي ١٥ مم يمكن الحصول على بقعة ١٠ ميكرو لتر (10 µl) . اما التصميم من (ب) الى (ح) فتستعمل للتطبيقات الكمية والنوعية . وقد تحتوي هذه الماصات الميكروية Micropipets أولا تحتوي على بصيلة Bulb كما في (ب) ، كما انها تكون متنوعة

الحجوم . والبعض منها معيّر ليعطي حجما معينا بينما البعض الآخر معيّر بتدرج . وبالنسبة للماصات صغيرة الحجم فهي تملأ بالخاصية الشعرية وتستعمل البصيلة لطرد العينة . وتعرف الماصات في (ب) بالاغشية الميكروئية "Microcaps" وتستعمل لمرة واحدة فقط . وتستعمل كذلك شعريات دقيقة يمكن استبدالها بسهولة وتتراوح سعتها بين (١ - ١٠٠) . وتصل درجة اتقان الاغشية الميكروئية الى ١٪ . وتستعمل التصميمان (و) و (ز) في المحاقن الميكروئية Microsyringes . وهذه المحاقن تستعمل ايضا في كروماتوجرافيا الغاز) - ويجب ان يكون المحقن المستعمل على درجة عالية من الدقة ويعيّر عادة بحيث يمكن دفع حجوم مختلفة . ويتوافر محاقن ذات سعة كلية ١ - ١٠٠ ميكرو لتر وبدقة مناسبة .

غرف التطهير .

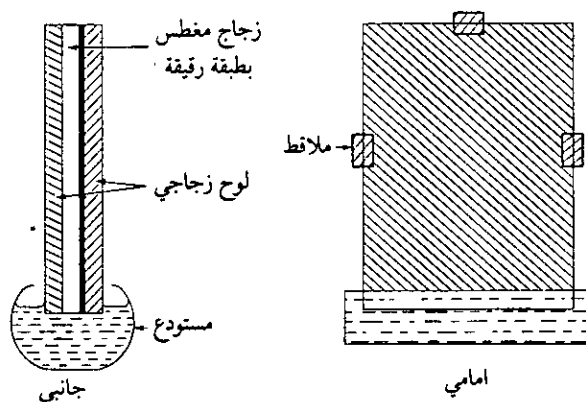
يتطلب نجاح الفصل بطرق الصحائف ان تجري الكروماتوجرافيا في غرفة جوها مشبع بالطور المتحرك . ويتحقق ذلك بسهولة في غرفة التطهير . ويبين الشكل (٢٥ - ٣) تصميمًا نموذجيًا للاستعمال في وسائل الطبقة الرقيقة والورق . ويعتمد التصميم الحقيقي على ما اذا كانت الكروماتوجرافيا المستعملة صعودا او نزولا . ففي التطهير الصعودي يمر الطور المتحرك من المستودع الى اعلى الصحيفة بينما التطهير النزولي هو مرور الطور المتحرك من المستودع الى اسفل الصحيفة . ولما كانت للطبقات الرقيقة قوة ميكانيكية فإن طرق الصعود هي المفضلة لهذا النوع من الكروماتوجرافيا (الشكل ٢٥ - ٣) . اما طرق النزول فتستعمل عادة في كروماتوجرافيا الورق (الشكل ٢٥ - ٣) . وذلك بسبب نقص القوة الطبيعية للورق . الا انه بلف الورقة يمكن استعمال طريقة الصعود .



الشكل ٢٥ - ٣ : غرف تطهير لطرق الصحائف . تبين الاسهم اتجاه حركات المذيب المختلفة

وفي كروماتوجرافيا الصعود ، يتجه الطور المتحرك الى اعلى ، بالخاصية الشعرية ضد الجاذبية الارضية ، ويؤدي ذلك الى تطهير ابطأ ، بالمقارنة بطريقة النزول ، حيث يتحرك الطور المتحرك الى اسفل ، بمساعدة الجاذبية الارضية . كذلك ، وبسبب هذا الفرق بين الطريقتين ، فإن مسافة سريان جبهة المذيب ، تتحدد بطول الصحيفة في طرق النزول ، بينما في طرق الصعود تتحدد هذه المسافة بالتبخّر ، وبالخواص الشعرية للصحيفة ، وغالبا ما تصل الى نقطة ثابتة ، لا ترتفع بعدها .

ويوجد خزان شائع في كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة ويعرف بالغرفة الساندويتش (Sandwich chamber) (الشكل ٢٥ - ٤) . ويتم التصفية هنا ايضا بطريقة الصعود . ومن الصعب التنبؤ بما اذا كان خزان النوع المعتاد او الخزان الساندويتش يؤدي الى النتائج الافضل . وبسبب اختلاف ظروف التشبع يختلف كروماتوغرام نفس العينة للنوعين من الخزانات . وبالتالي للتأكد من التشبع داخل الغرفة تستعمل ورقة ترشيح لتبطين جدران الغرفة .



الشكل ٢٥ - ٤ : غرف ساندويتش لكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (مجاملة من شركة كونتس للزجاج) .

التظهير .

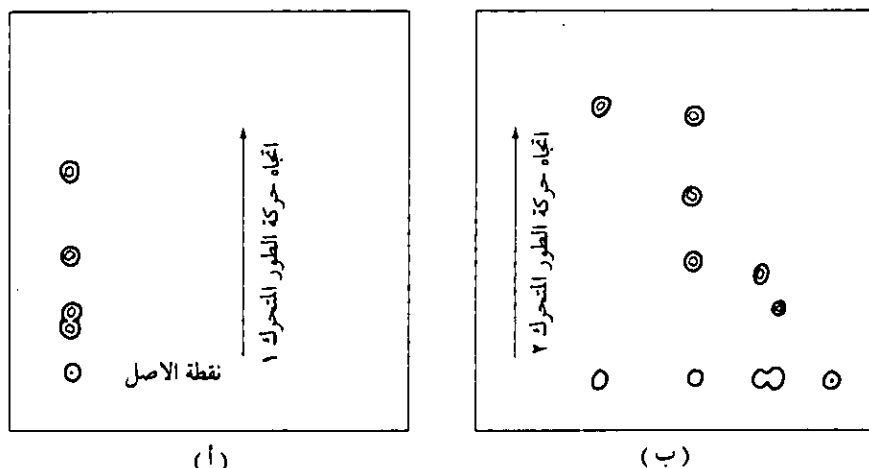
تعتبر القدرة على التحكم في عمليّة التظهير وتكرارها مفتاح امكانية تكرار النتائج في طرق الصحائف . فلا يكفي التأكد من ان التركيزات المستعملة في المستودع هي نفسها بل يجب ايضا الحفاظ على زمن ودرجة حرارة التظهير لأن اى تغيير في درجة التشبع سيؤثر على نتائج الكروماتوغرافيا .

يعتمد اختيار ظروف التصفية المتابعة على ما اذا كان الفصل مبنيا على التجزئة او الامتزاز فبعد تقرير ذلك يمكن استعمال اية طريقة من طرق التظهير العديدة .

وكما ذكر سابقا بعد تبقيع العينة او مجموعة من العينات يتم الفصل اما بطرق الصعود او النزول . وتنتهي عملية التصفية بعد ازالة الصحيفة من الخزان ، وفي بعض الحالات يسمح بسريان الطور المتحرك حتى يصل مسافة معينة . فاذا لم تكن هذه المسافة مقررة سلفا يجب ان توضع علامة تبين المسافة التي قطعها جبهة المذيب .

وبعد انتهاء الفصل بالتصفي ، تعامل الصحيفة لتبخير الطور المتحرك . ومن الوسائل المتبعة لذلك التسخين الهين بوضعها في فرن او بواسطة مجفف الشعر . وبالتالي ، يمكن اعادة التظهير متبوعا بالانهاء ، ثم ازالة الطور المتحرك ، ثم التظهير وهكذا . وتعرف هذه الطريقة بطريقة التظهير المتعدد multiple development . ويمكن استعمال نفس ظروف التصفية المتابعة كل مرة او تغييرها . فمثلا اذا احتوى الخليط على مواد مذابة تختلف قطبيتها اختلافا واسعا تستعمل تصفية ضعيفة اولاً ، فتسرى مكونات العينة الاسهل تصفية الى مسافة ابعد ، ثم بعد التجفيف يتم التظهير التالي بواسطة عامل تصفية اكثر قوة وتنتهى عملية التصفية قبل الوصول الى ما وصلت اليه التصفية السابقة . تعاد هذه العملية عدة مرات .

ويعتبر التظهير ثنائي البعد two-dimensional development شكلا خاصا من اشكال التظهير المتعدد . وفي هذه الطريقة تطبق العينة بالقرب من احد اركان الصحيفة فيحدث الفصل على احد جوانب الصحيفة . وبعد الانتهاء والتجفيف ، تدار الصحيفة ٩٠° ، ثم تعاد عملية التظهير مرة اخرى بطرف تصفية تابعة مختلفة في العادة . وهذا مبين في الشكل (٢٥ - ٥) .

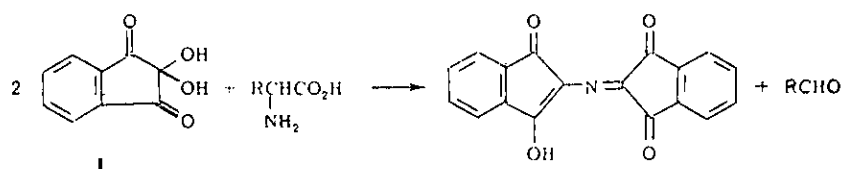


الشكل ٢٥ - ٥ : كروماتوجرام ثنائي البعد لفصل خليط من ستة مكونات . (أ) كروماتوجرام في الاتجاه الاول .
(ب) كروماتوجرام في الاتجاه الثاني بعد دوران الصحيفة ٩٠° واستعمال متحرك مختلف .

التظهير القطبي Radial development يتم بتبقيع العينة في وسط الصحيفة ثم يدخل الطور المتحرك الى الصحيفة عند موضع البقعة بواسطة فتيلة ويسرى بشكل دائري من المركز الى الحواف الخارجية . لذلك ، يظهر الفصل كمجموعة من الدوائر متحدة المركز concentric rings .

الرؤية: ويقصد بها عملية الكشف عن النقاط (البقع) الموجودة على الصحيفة بعد اتمام التظهير . ويمكن ان يتم ذلك بطريقة مباشرة على اساس اللون المرئي او الفلوري للبقعة نفسها ولرؤية اللون الفلوري تستعمل لمبة فوق بنفسجية منشطة لمسح الصحيفة .

اذا تعذر استعمال اى من الطريقتين تستعمل احدى الطرق الكيميائية او الالية المتعددة . فمن الشائع جدا ان يدمج الفوسفور في الطبقة الرقيقة ، وبذلك ، حيثما وجدت البقعة فان الوميض الفلوري Fluorescence لها يخمد او يقوى بالنسبة للخلفية وذلك عند المسح بواسطة مصباح الاشعة فوق البنفسجية . كذلك من الطرق الشائعة الاخرى ان ترش الصحيفة برذاذ رقيق من محلول يتفاعل مع المواد المذابة الموجودة على الصحيفة لتنتج مشتقات ملونة او فلورية . فمثلا ، يمكن الكشف عن الاحماض الامينية بسهولة بتفاعلها مع نهيدرين Ninhydrin (I) .

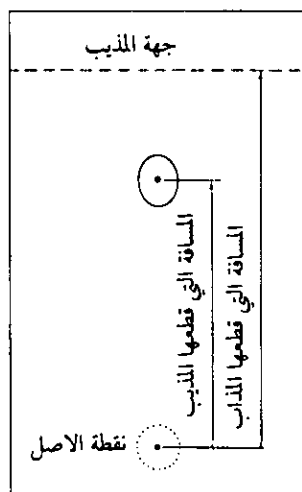


وتوجد طرق رش اخرى شائعة مدونة في الجدول (٢٥ - ٢) . والعديد من المحاليل (مثل نهيدرين ، وكواشف تفاعلات الاحماض والقواعد) متوفرة تجاريا في علب رش ايروسول (ذرات صلبة او سائلة يحملها الهواء) Aerosol . اذا كانت المواد المذابة مشعة او يمكن ان تُحوّل الى مشعة يمكن المسح scanning باستعمال اجهزة حساسة للاشعاع لتحديد مواقع الطبقات . وهذه وسيلة شائعة عند التعامل مع مقادير ضئيلة من مواد بيولوجية وغالبا ما يمكن تعليم المواد المذابة بذرة مشعة .

وبعد رؤية النقاط ، تحسب قيم R_f مباشرة لانها قد تصبح باهتة خصوصا اذا تمت الرؤية بطريقة كيميائية . لذلك ، تحاط المنطقة بدائرة باستعمال قلم رصاص (بالخدش على الطبقة الرقيقة) ، ثم تصور الصحيفة او تنسخ بعناية في دفتر البحث . واخيرا تقاس المسافة التي قطعتها هذه المنطقة والتي قطعها المذيب من نقطة الاصل كما هو مبين في الشكل (٢٥ - ٦) وتحسب قيم R_f بالمعادلة (٢٢ - ٩) .

الجدول ٢٥ - ٢ : عدة مفاعلات رش نموذجية .

المفاعل	Reagent	نوع المركبات	Types of Compounds
انيسالدهيد في حامض كبريتيك وحامض اسيتيك ثالث كلوريد الانتيوم في كلوروفورم البروموكريزول الارجواني	Anisaldehyde in H_2SO_4 and HOAC Antimony trichloride in $CHCl_3$ Bromocresol Purple	كربوهيدرات ستيرويدات وجليكوسيدات الستيرويد والدهون الالفاتية وفيتامين أ . ايونات الهالوجينات عدا الفلوريد ب . الاحماض ثنائية الكربوكسيل	Carbohydrates Steroids, steroid glycosides, aliphatic lipids, vitamin A.p a. Halogen ions except F^- b. Dicarboxylic acids
البروموكريزول الاخضر ٢ - ٤ نيتروفينيل هيدرازين مفاعل دراجندورف	Bromocresol green 2—4-Dinitrophenylhydrazine (2,4-DNPH) Dragendorff's reagent	الاحماض الكربوكسيلية الالدهيدات والكيتونات القلويات والقواعد العضوية بشكل عام	Carboxylic acids Aldehydes and ketones Alkaloids and Organic bases in general
كلوريد الحديدك الفلوريسين	Ferric chloride Fluorescein- Br_2 Br_2^-	الفينولات المركبات غير المشبعة	Phenols Olefins
هيدروكسيكوينولين نهيدرين	8-Hydroxyquinoline- NH_2 Ninhydrin	كاتيونات غير عضوية أ . احماض امينية ب . امينوفوسفوتيدات ج . سكريات امينية	Inorganic cations a. Amino acids b. aminophosphatides c. Amino sugars
نترات الفضة - هيدروكسيد امونيوم فلوريسين	Silver nitrate- NH_4OH -fluorescein	هاليدات	Halides



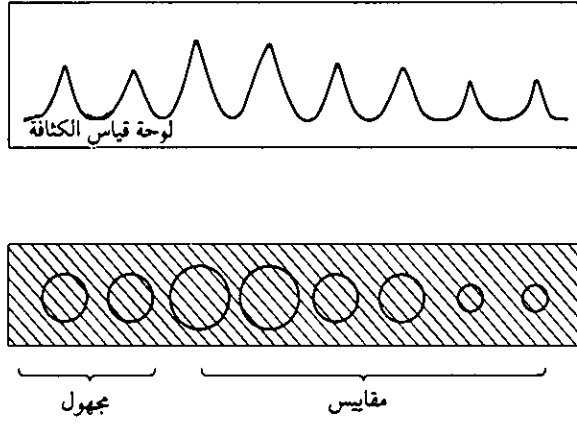
الشكل ٢٥ - ٦ : حساب قيمة R_f

ويمكن استعمال قيم R_f للأغراض النوعية بمقارنتها بقيم R_f للمركبات معروفة ، ولما كانت قيم R_f حساسة جدا لظروف معاملة الصحيفة ولوسائل التطهير ومعاملاتها لذا يجب التحكم بعناية في هذه المتغيرات . كذلك ، يمكن فصل الطبقة من الصحيفة والتعرف عليها بالاختبارات الكيميائية والآلية المعتادة .

ويمكن الحصول على نتائج كمية باحدى طريقتين شائعتين ، في احدهما تزال البقعة من الصحيفة ، ثم يفصل المذاب من مادة الصحيفة ، واخيرا يخفف الى حجم معلوم . وبالتالي يمكن اختيار طريقة للتعين مبنية على مستوى التركيز والخواص الفيزيائية والكيميائية للمذاب . ويجب مراعاة ان تعامل المواد المجهولة والمعايير القياسية على نفس الصحيفة للتقليل من الاخطاء الناتجة عن التغيرات في التطهير .

وتتطلب الطريقة الثانية قياس مساحة البقعة لانه ظهر ان الجذر التربيعي لهذه المساحة يتناسب طرديا مع لوغاريتم كمية المادة . وتحسب مساحات البقع بواسطة بلانيمتر Planimeter او بنقلها الى قطعة من ورق رسم بياني او ورق نسخ فوتوغرافي . وفي حالة الرسم البياني تعد المربعات ، بينما في حالة النسخة الفوتوغرافية تقطع المساحات وتوزن بدقة .

وتقاس المساحات على الكروماتوغرافيا المرئي بواسطة قياس كثافة الصورة Densitometry (انظر الفصل الحادي والعشرون) ، فيمرر الكروماتوغرام المرئي خلال حزمة من مقياس الكثافة بحيث يمكن تسجيل الحجم النسبي والكثافة للبقع . كذلك يمكن المسح بالامتصاص والبريق الفلوري والنشاط الاشعاعي . ويبين الشكل (٢٥ - ٧) رسما استشفافيا آليا لكروماتوغرام صحيفة حيث تتناسب المساحات تحت المنحنيات مع كميات المواد المذابة الموجودة .



الشكل ٢٥-٧ : رسم استشفاف بجهاز قياس الكثافة لكروماتوجرام . المساحة المغطاة بالخطوط القطرية تم تتبعها بجهاز قياس الكثافة .

الا ان الخطأ في القياسات الكمية كبير ويتحدد بعدة عوامل تشمل التغيرات في ظروف التظهير ، ونقاوة المفاعلات ، والعمليات التجريبية . وبشكل عام ، فإن مدى الدقة فيها ٣ - ١٠٪ وفي العادة يكون مستوى الدقة اعلى في القياسات التي تزال فيها البقعة من الطبقة منها في حالة القياسات المباشرة على الصحيفة .

تطبيقات Applications

توجد تطبيقات عديدة لكروماتوغرافيا الورق والطبقة الرقيقة وتبدو بلا نهاية . فمثلا ، يمكن لعالم النبات ان يفصل المواد المنكهة Flavanoids التي تحدث في النباتات . ويمكن لفني المختبر ان يكشف عن كميات ضئيلة جدا من المبيدات الحشرية في الماء . ويستطيع العاملون في حقل الادوية او الكيماويات الحيوية ان يكشفوا عن نقاوة مركب طبيعي او يتعرفوا على نواتج لتفاعلات الحيوية لدواء في عينات الافراز الحيواني . وفي المختبر الجنائي ، يستطيع المحلل الكيميائي ان يتعرف على وجود الادوية غير المشروعة والسموم ، ويقارن بين انواع الخبر . كذلك ، يستخدم العاملون في المجال الاكلينيكي (العيادات) الكروماتوغرافي لتزويدهم حجم بتحليل نوعية وكمية لعينات بيولوجية وافرازية تمكنهم في العادة من التعرف المبكر على بعض الامراض . وقد يكون السببان الرئيسيان للذان اضافة لنمو طرق الصحائف هما ، النجاح السابق ، وتوفر صحائف تعطي نتائج قابلة للتكرار باسعار معقولة من مصادر تجارية .

اسئلة

- ١ - برر او انتقد العبارة « يشار الى طرق الصحائف غالبا بانها تجارب العمود الرقيق المفتوح » .
- ٢ - اذكر عدة مذييات صادرة للماء مفيدة كعوامل تصفية تنابعية في كروماتوغرافيا الصحائف .
- ٣ - اذكر عدة مذييات آلفة للماء مفيدة كعوامل تصفية تنابعية في كروماتوغرافيا الصحائف .
- ٤ - صف كيف تحدث عمليات التجزئة في كروماتوغرافيا الورق .
- ٥ - اشرح لماذا تستطيع الورقة ان تمسك بكميات معتبرة من الماء .
- ٦ - اذكر العوامل التي تؤثر على قيم R_f في كروماتوغرافيا الورق بالتجزئة .
- ٧ - اذكر العوامل التي تؤثر قيم R_f في كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة بالتجزئة وبالاتراز .
- ٨ - ما الغرض من المادة اللاصقة في كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة ؟
- ٩ - صف طريقة لوضع عينة كبيرة من محلول مخفف .
- ١٠ - ميز بين كروماتوغرافيا الصعود وكروماتوغرافيا النزول .
- ١١ - هل يمكن الحصول على كروماتوجرامات اطول بواسطة كروماتوغرافيا الصعود او بواسطة كروماتوغرافيا النزول ؟ اشرح .
- ١٢ - اذا كانت المسافتان في الشكل (٢٥ - ٦) هما ٦٥ و ١٠ سم ، احسب قيم R_f .
- ١٣ - قارن بين العمليتين « تظهير الكروماتوغرام » و « التصفية التنابعية » .
- ١٤ - اشرح كيفية استعمال مقياس كثافة الصورة للقياسات الكمية في طرق الصحائف .
- ١٥ - اذكر العوامل التي تؤثر على دقة التحليل الكمي في طرق الصحائف .

الفصل السادس والعشرون

التبادل الأيوني

Ion Exchange

Introduction مقدمة

يستلزم التبادل الأيوني تبادلاً عكسياً متكافئاً بين الأيونات ، في الطور المتحرك ، والأيونات على مواقع التبادل ، على الطور الثابت . وتبدو هذه الطريقة محدودة ، لفصل المخاليط الأيونية ، أو الأيونية جزئياً . وبالرغم من أن هذا هو التطبيق الرئيسي ، لها ، إلا أنه قد تم حديثاً ، بحث فصل مركبات عضوية غير أيونية ، بواسطة مبدلات أيونية . وعموماً ، فإن استبقاء هذه الأنواع من الجزيئات ، يحدث نتيجة الطبيعة القطبية العالية للمبدل الأيوني ، والاختيار الواعي لظروف التصفية المتتابعة .

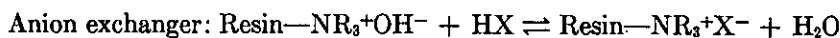
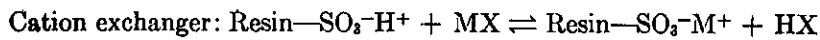
تستعمل المبدلات الأيونية ، عادة ، لفصل كميات على مستوى ميكرو (اقل من مليجرام) ، وكذلك على مستوى ماكرو (اكثر من ١ جرام) ، لذلك ، فهي ذات قيمة عملية في التحليل الكمي وفي التنقية وبسبب التطبيق على المستوى الماكروثي ، تستعمل المبدلات الأيونية في الوحدات التجريبية وعلى المستوى الصناعي . وعموماً ، فإن الطرق المخبرية الأساسية الشائعة في طرق الامتزاز ، وطرق التجزئة بالعمود ، تطبق أيضاً في طرق التبادل الأيوني بالعمود .

وقد تم فصل مجموعة متنوعة واسعة من المخاليط المعقدة جداً بواسطة المبدلات الأيونية وتشمل هذه المجموعة العناصر وثيقة الصلة ببعضها مثل Zr و Hf ، والارضيات النادرة Rare earths ، والعناصر التي تلي اليورانيوم Transuric elements ، والهاليدات والفلزات القلوية ، والعناصر الانتقالية . كذلك فصلت مخاليط معقدة من أحماض عضوية (احماض كربوكسيلية ، فينولات . . . الخ) وقواعد (امينات Amines ، وقلوانيات Alkaloids . . . الخ) ، وأحماض امينية ، وبتيدات Peptides ، وبروتينات .

ويمكن استعمال المبدلات الأيونية في المختبر بطرق أخرى عديدة :

- (١) ازالة ايونات متداخلة . (٢) فصل المجموعات . (٣) تركيز العينات .
- (٤) تحديد الشحنات على الأيونات . (٥) تنقية العينات . (٦) تحضير محاليل قياسية .
- (٧) تعيين ثوابت التكوين Formation constants للمواد المترابكة .
- (٨) يمكن استعمال المبدلات الأيونية كعوامل مساعدة حامضية وقاعدية . وسيبحث فقط قليل من هذه التطبيقات المتخصصة .

وإذا مرر الماء في عمودين ، يحتوي احدهما على مُبدّل كاتيوني في شكل هيدروجين ، ويحتوي الثاني على مُبدّل انيوني في شكل هيدروكسيد ، ينتج في النهاية ماء بلا ايونات (Deionized Water) . والتفاعلات التي تحدث ، يفرض ان جميع الاملاح في الماء تحتوي على كاتيونات أحادية التكافؤ (M⁺) وأنيونات (X⁻) هي :



ولهذه الطريقة لتنقية الماء في المختبر ميزتان ، بالمقارنة بالتقطير ، (١) انها اسرع وارخص ، (٢) انها تحقق متطلبات النقاوة للمختبر العلمي . الا أن من سوء الحظ ان اقتصاديات تنقية الماء على نطاق واسع ، ليست عملية في الوقت الحاضر ، بواسطة طريقة التبادل الايوني .

والمبدلات الايونية يمكن ان تستخدم في تحضير محاليل بطرق عديدة . فمثلا ، يمكن ازالة الاملاح الايونية من مخاليط التفاعل الكيميائي ، مما يسهل غالبا تنقية المركبات العضوية بالتبلور . ويمكن تحضير محلول كلوريد معدن ، او اي انيون آخر ، بامرار محلول نترات معدن ، خلال عمود مبدل انيوني ، مشحون بشكل كلوريد ، او اي شكل انيوني مطلوب . واذا مررت كمية معلومة من كلوريد البوتاسيوم KCl ، خلال مبدل كاتيوني في شكل هيدروجين ، وجمع الفيض ، وخفف الى حجم معلوم ، ينتج محلول قياسي من حامض الهيدروكلوريد HCl . وهذا ممكن ، لأن تبادل الأيونات يتم بصورة متكافئة . كذلك ، تحويل الاملاح الى حامض (أو قاعدة اذا استعمل مبدل انيوني بشكل (هيدروكسيد)، يمكن ان يستعمل لأغراض التحليل (انظر الفصل الثامن)، مع مراعاة ان الملح الكلي هو الذي يتم تعيينه .

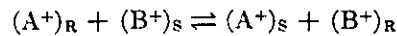
خواص التبادل الأيوني Properties Of Ion Exchange

يكون للمبدلات الأيونية المختلفة ، أصلا ، وبنية ، وتركيبا ، في الغالب ، خواصا مختلفة . لذلك ، فمن المهم أن يكون بالاستطاعة تمييز مادة التبادل الأيوني بالتجربة . ولحسن الحظ ، فان الموردين للمواد الكيميائية قادرون على صناعة العديد من المبدلات الكاتيونية والأنيونية ، ذات الخواص المنتظمة من كمية الى اخرى .

ويُسهّل ادراك خواص المبدلات الأيونية اختيار المبدل الايوني الصحيح لمشكلة معينة . والخواص الأكثر اهمية هي ، اللون ، والكثافة ، والقوة الميكانيكية ، وحجم الجسيمات والسعة ، والانتقائية ، وكمية الربط التشابكي ، والانتفاخ ، والمسامية ، ومساحة السطح ، والمقاومة الكيميائية . وتناقش اهمية وطرق ترسيخ هذه الخواص بالتفصيل في المراجع التي تتعامل مع التبادل الأيوني ، أما في هذا الكتاب ، فستناقش فقط الخواص الأكثر اهمية ، مع الاشارة الى المبدلات الأيونية الاصطناعية .

ويمكن تمثيل تبادل الأيونات الأحادية دون أي اعتبار للمذيب بالمعادلات التالية :

(٢٦ - ١)



حيث R و S تشيران الى الكاتيون في طور الراتينج وفي طور المحلول على التوالي . ولما كان التفاعل يصل الى وضع اتزان نستطيع ان نكتب تعبيرا يمثل الاتزان باستعمال التركيزات (التعبير بالتركيزات الفعالة Activities أكثر دقة) .

(٢٦ - ٢)

$$\frac{[B^+]_{\text{R}} [A^+]_{\text{S}}}{[B^+]_{\text{S}} [A^+]_{\text{R}}} = K_A^{\text{B}}$$

فان أُحتفظ بمتغيرات التجربة ثابتة ، وتركيزات A و B منخفضة ، تبقى قيمة K_A^{B} ثابتة ، ودليلا على تفضيل

المبدل الأيوني لأيون على آخر . وباختيار أيون كمرجع يقارن به الآخرون ، نحصل على مقياس للانتقائية كالنموذج المبين في الجدول (٢٦ - ١) .

الجدول ٢٦ - ١ : انتقائية العديد من الكاتيونات والانيونات على مبدلات نموذجية قوية الحامضية والقاعدية على

التوالي ^(١)

الكاتيون	الانتقائية ^(٢)	الأيون	الانتقائية ^(٣)
H ⁺	١٠	OH ⁻	١٠
Li ⁺	٠.٩	سلفونات البنزين Benzene sulfonate	٥٠٠
Na ⁺	١٣	سالييلات Salicylate	٤٥٠
NH ₄ ⁺	١٦	سترات Citrate	٢٢٠
K ⁺	١٧٥	I ⁻	١٧٥
Rb ⁺	١٩	فينولات Phenolate	١١٠
Cs ⁺	٢٠	HSO ₄ ⁻	٨٥
Ag ⁺	٦٠	NO ₃ ⁻	٦٥
Mn ²⁺	٢٢	Br ⁻	٥٠
Fe ²⁺ , Mg ²⁺	٢٤	CN ⁻	٢٨
Zn ²⁺ , Co ²⁺ , Cd ²⁺ , Ni ²⁺	٢٦ - ٢٩	Cl ⁻	٢٢
Ca ²⁺	٣٤	HCO ₃ ⁻	٦٠
Sr ²⁺	٣٨٥	IO ₃ ⁻	٥٥
Hg ²⁺ , Pb ²⁺	٥١ - ٥٤	فورمات Formate	٤٦
Ba ²⁺	٦١٥	F ⁻	١٦

يتطلب التطبيق الناجح للتبادل الأيوني أن يكون معدل هذا التبادل سريعاً . وهناك صفات عديدة للمُبدِّل الأيوني تؤثر على معدلات التبادل . لذلك ، فإن أفضل ظروف المبدل الأيوني يجب أن تعكس تسوية بين هذه الخواص التي تشمل حجم الجسيمات ، والقوة الميكانيكية ، والانتفاخ ، والمسامية ومساحة السطح .

(١) مأخوذ عن كتاب J. Inczedy, "Analytical Applications of Ion Exchange". Pergamon, New York, 1966.

(٢) القيم بالنسبة للهيدروجين .

(٣) القيم بالنسبة للهيدروكسيد .

وتبنى المبدلات الأيونية الاصطناعية الشائعة على مبلر من نوع البولستيرين . وطبقات البولستيرين (بوليمر خطي) ذات قوة ميكانيكية ضئيلة ، وبعد ان يضاف لها مجموعات وظيفية (حامض سلفونيك ومجموعة الأمونيوم الرباعي (Sulfonic acid or quaternary ammonium group) تزداد ذوبانيتها . وإذا تم ربط المبلر تشابكيا بادماج ثنائي فينيل بنزين فان ذلك يضيفي على المبلر المشترك قوة ميكانيكية ، كما يجعله غير قابل للذوبان في جميع المذيبات حتى عند اضافة مجموعات تبادل قطبية جداً الى المبلر .

وتكون مواقع التبادل بداخل طبقة المبلر المشترك (انظر الشكل ٢٢ - ٣) ، وهي متاحة فقط عندما ينتفخ هذا المبلر حيث تتباعد سلاسله التي تكون ممرات ضيقة خلال طبقة المبلر المشترك . فعندما يوضع المبدل الأيوني في مذيب قطبي ينتفخ بينما يتعلق في المذيب غير القطبي . كذلك ، يؤثر تركيز الالكتروليت على درجة الانتفاخ .

ويعطي الربط التشابكي قوة ميكانيكية كما يؤخر إنتفاخ المبدل الأيوني . ولكن في نفس الوقت إذا لم يكن الجزئي الداخلي من المبدل الأيوني متاحا ، اي إذا كان الانتفاخ ضعيفا ، فإن كمية ومعدل التبادل الأيوني تنقص بشكل كبير . لذلك ، فإن افضل الظروف للعمل التحليلي تتوافر في دمج ٨٪ ربط تشابكي في المبلر المشترك ، وهذا يمثل حلا وسطا يحقق القوة الميكانيكية والانتفاخ .

وتساهم خواص حجم الجسيمات ومساحة السطح مباشرة في معدل التبادل . فالجسيمات الصغيرة ومساحة السطح الكبيرة تزيد من المعدل . ويعتمد حجم الجسيمات المستعملة على طول العمود ، وقطره ، وما اذا كانت الجاذبية او الضخ تستعمل لضبط تدفق الطور المتحرك . وبشكل عام ، فإن معظم التطبيقات المخبرية ناجحة باستخدام شبكة ١٠٠ - ٢٠٠ mesh 100-200 اي جسيمات تبادل ايوني (٠١٤٧ - ٠٠٧٤) .

ليست المبدلات الأيونية ، في الحقيقة سواند مسامية مثل الالومينا والزيوليتات ، وذلك بالرغم من استعمال اصطلاح « المسامية » ، مع انواع المبدلات الموصوفة هنا . فالفتحات الصغيرة هي نتيجة للانتفاخ ، وليست قنوات او تجاويف دائمة .

والسعة الكلية (Total capacity) للمبدل الأيوني هي مقياس للكمية الكلية للأيونات الممكن تبادلها في وحدة وزن من المبدل الجاف معبرا عنها (بالملي مول/جرام) ، او في كل وحدة حجم من المبدل الأيوني المنتفخ بالماء (بالملي مول/مليتر) . ويتم تعيينها ، بأخذ عينة موزونة من المبدل الأيوني ، ووضعها في عمود ، ثم امرار محلول كلوريد بوتاسيوم خلال العمود ، بزيادة وافرة ، ففي حالة المبدل الكاتيوني على شكل هيدروجين H ، يكون الفيض الخارج من العمود حامضيا ، يمكن معايرته بقاعدة قياسية . اما في حالة المبدل الأنيوني ، فسيكون المحلول قاعديا ، اذا كان المبدل في شكل هيدروكسيد (OH) ، ويعين بمعايرة الفيض بحامض قياسي . واذا كان المبدل على شكل كلوريد (Cl) فيستعمل محلول نترات البوتاسيوم KNO₃ ويعين الكلوريد Cl⁻ الذي تم تبادله بالمعايرة مع محلول قياسي لنترات الفضة AgNO₃ . ومن نتائج المعايرة ووزن المبدل يمكن حساب السعة . وسعات مبدلات الكاتيون والأنيون الشائعة هي حوالي ٥٠ و ٣٥ ر ملي مول/جم على التوالي وهي أكبر بكثير من ساعات المبدلات الأيونية الطبيعية ، وهذا احد الاسباب الرئيسية لتفضيل المبدلات الأيونية الاصطناعية لمعظم التطبيقات .

وعموما ، فإن المبدلات الأيونية ثابتة تجاه الأحماض القوية بجميع تركيزاتها ، والقواعد القوية ، وجميع المذيبات العضوية تقريبا . والمبدلات الكاتيونية (حامض قوي) ثابتة حتى حوالي ١٥٠° بينما تكون المبدلات الأيونية (قاعدة قوية) ثابتة حتى حوالي ٧٠° م ، ويتوقف ثبات المبدل على شكله . ولا تُحزَن المبدلات الانيونية مطلقاً بشكل هيدروكسيد لأنها تتحلل سريعا ، وخصوصا اذا كانت جافة ، ويتم التخزين عادة في شكل كلوريد Cl .

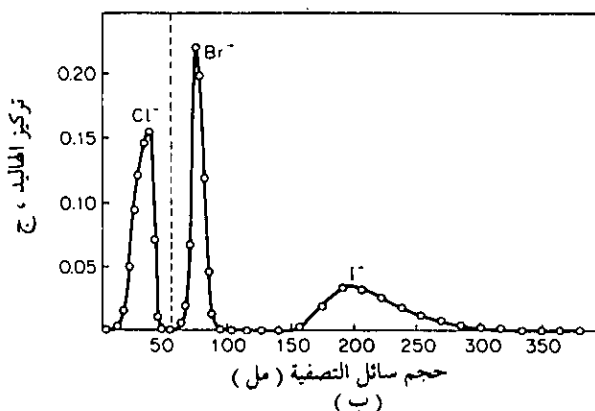
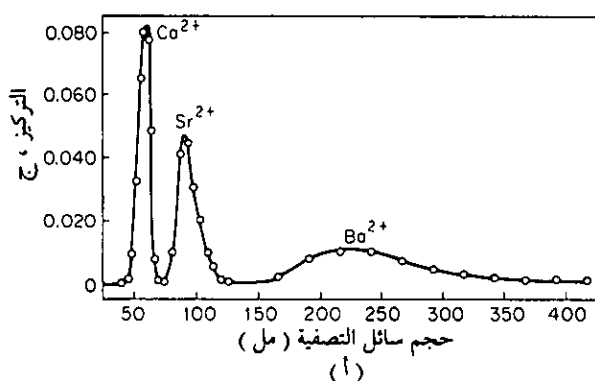
ويجب التحكم في معدلات التدفق في تجارب العمود بسبب الاختلافات في معدلات التبادل والتي قد تختلف اختلافا واضحا للأنواع المختلفة من عمليات الفصل . وعموما تكون معدلات التدفق في مدى يتراوح بين ٥ مل/دقيقة و ٥٠ مل/دقيقة

اساس عمليات الفصل Basis For Separations

تبنى عمليات فصل المخاليط غير العضوية على احد اسس ثلاثة مختلفة ، هي :

- ١ . عند التركيز المنخفض ، يزداد مدى التبادل بزيادة تكافؤ الأيون المتبادل .
 - ٢ . عند التركيز المنخفض والتكافؤ الثابت ، يزداد مدى التبادل بزيادة العدد الذري .
 - ٣ . يتأثر مدى التبادل بقوة بتكوين معقدات Complexes .
- وبالرغم من فائدة الأمرين الأولين ، إلا أن الطريقة الرئيسية لفصل المخاليط غير العضوية (خصوصا أيونات المعادن) هي بواسطة تكوين معقدات . هذا بالإضافة الى أن الفصل نتيجة الشحنة والحجم يتأثر جدا بالتركيز ودرجة الحرارة ، فكلما زاد هذان العاملان يلاحظ ان سلوك المبدلات يختلف عما هو متوقع .

يصور الشكل (٢٦ - ١) عمليات فصل عديدة مبنية على الحجم . ويلاحظ ان ترتيب ظهور مكونات الخليط في الفيض الخارج من العمود هو المتوقع من تجارب الانتقائية (انظر الجدول ٢٦ - ١) .

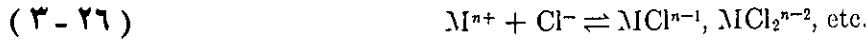


الشكل ٢٦ - ١ : فصل مبني على الحجم (أ) Dowex-50 غرواني ، ١٩ سم × ٢.٥ سم ، ٢ سم ، ٢١ ج لكتات الأمونيوم ، ٥٦ سم/دقيقة . (ب) Dowex 1-10 ١٠٠ - ٢٠٠ شبكة ، ٦٧ سم × ٣.٤ سم ، ٢ سم ؛ ٥٥ مل ٥.٠ ج NaNO₂ ، ١٠ سم/دقيقة .

[(Taken from R. Kunin, "Symposium Ion Exchange and Chromatography," No. 195, American Society for

Testing Materials, Philadelphia, 1958.]

استعمال العوامل التعقيدية . بالرغم من ان العديد من العوامل التعقيدية مفيدة كعوامل تصفية تتابعية لفصل أيونات المعادن ، الا أن المتصلة التي تمت دراستها واستخدامها بتوسع فهي أيون الكلوريد . والتفاعل بين أيون المعدن وأيون الكلوريد يتم على خطوات لتكوين سلسلة من المتراكبات ويمكن تمثيله كما يلي :



وتتحدد المتراكبات الناتجة بتركيز أيون الكلوريد في المحلول حيث يستعمل حامض الهيدروكلوريك كمصدر لأيون الكلوريد . وعموما يمكن اعتبار أن الكاتيون (أيون المعدن) يتحول الى أنيون (معقد من المعدن من الكلور) ، ولذلك ، تكون عملية الفصل هي فصل أنيونات عن كاتيونات لأنه عند تركيز أيون الكلوريد المختلف توجد أيونات المعادن على شكل كاتيونات او معقدات .

يمكن تعيين ظروف التصفية المناسبة بطريقة التجربة والخطأ حيث يوضع كل ايون معدن في عمود المبدل الأيوني وتستعمل تركيزات حامض هيدروكلوريك مختلفة للتصفية التتابعية . وبذلك يمكن تعيين تركيز حامض الهيدروكلوريك اللازم لإبقاء أيون المعدن على المبدل الأيوني والتركيز اللازم لاجراج أيون المعدن من المبدل الأيوني .
الا ان الطريقة الأفضل ، هي بتعيين معاملات توزيع (K_D) لأيونات المعادن وعلاقتها بتركيز حامض الهيدروكلوريك بواسطة احدى الطرق المتقطعة او طرق العمود المتعددة . وأكثر الطرق المتقطعة انتشارا تتضمن اتران وزن معلوم من المبدل الأيوني مع حجم معلوم من محلول قياسي لأيون المعدن . ومن ثم ، يتم تعيين كمية أيون المعدن المتبقية في المحلول او على المبدل الأيوني . ومن هذه النتائج تحسب K_D [المعادلة (22-8)] .

وقد تم بتوسع دراسة فصل أيونات المعادن على مبدلات انيونية قواعد قوية على شكل كلوريد باستعمال حامض الهيدروكلوريك . وقيست معاملات التوزيع لجميع ايونات المعادن والعديد من الأيونات وعلاقتها بتركيز حامض الهيدروكلوريك (٠.٠١ - ١٢ صيغي) (0.01-12 F) . ويبين الشكل (26-2) هذه الأرقام على هيئة جدول دوري .
ويتم التنبؤ بامكانية فصل زوج معين من أيونات المعادن بمقارنة قيم K_D لهما ، فيختار تركيز للحامض بحيث يحتفظ بكل من الأيونين (K_D مرتفعة) . وأول حامض هيدروكلوريك استعمال كخليط للتصفية هو الذي يملك فيه احد المعادن قيمة K_D مرتفعة بينما K_D للمعدن الآخر منخفضة جدا . والمحلول المثالي هو الذي تكون فيه K_D لاحدهما أكثر من ١٠ بينما K_D للآخر قريبة من الصفر . ثم يفصل أيون المعدن الثاني بتغيير تركيز HCl الى مستوى يجعل قيمة K_D له منخفضة جدا . واذا وجد العديد من أيونات المعادن يجب العناية أكثر في اختيار تركيز HCl ، وفي حالة المخالط المعقدة جدا يتم غالبا فصل مجموعات .

ويمكن تلخيص الاعداد الموجودة في الشكل (26-2) ، كما هو مبين في الجدول (26-2) ، حيث تركيزات HCl المدونة تمثل ادنى مستويات الحامض المطلوبة لتصفية أيونات المعادن ، أي أنه عند تركيزات اقل من هذه التركيزات تبقى ايونات المعادن في العمود . ويبين الشكل (26-3) العديد من الكروماتوغرامات .

وتجرى عمليات الفصل الكمية بسهولة على مخاليط كثيرة . وكذلك ، يمكن فصل كمية ضئيلة من ايون معدن عن كمية كبيرة من ايون معدن آخر . وبمجرد فصل المعادن وجمعها في اوعية منفصلة فان اية طريقة لتعيينهم تكون مناسبة شريطة ان تكون حساسة بدرجة كافية لذلك ، عند اختيار طريقة التعيين يجب اعطاء بعض الاهتمام تجاه التداخلات (يجب الا يكون هناك سوى ايون الكلوريد) . والطرق الكمية الشائعة التي تكمل هذه الطريقة هي : الطرق الطيفية الضوئية Spectrophotometry والامتصاص الذري Atomic Absorption والانبعث الذري Atomic Emission ومعايير EDTA وتعتبر الطريقة الأخيرة ذات اهمية خاصة لبساطتها وسرعتها وتعدد استعمالها .

Li	Be	العنصر حالة التأكسد										B	C	N	O	F
no ads.	no ads.	٦ ٤ ٢ ٠										Al	Si	P	S	Cl
Na	Mg	٦ ٤ ٢ ٠										III no ads.	III no ads.			
no ads.	no ads.	٦ ٤ ٢ ٠										Ga	Ge	As	Se	Br
no ads.	no ads.	٦ ٤ ٢ ٠										II	IV	III	IV	IV
K	Ca	٦ ٤ ٢ ٠										III	IV	IV	IV	IV
no ads.	no ads.	٦ ٤ ٢ ٠										II	II	II	II	II
Rb	Sr	٦ ٤ ٢ ٠										II	II	II	II	II
no ads.	no ads.	٦ ٤ ٢ ٠										II	II	II	II	II
Cs	Ba	٦ ٤ ٢ ٠										II	II	II	II	II
no ads.	no ads.	٦ ٤ ٢ ٠										II	II	II	II	II
Fr	Ra	٦ ٤ ٢ ٠										II	II	II	II	II
no ads.	no ads.	٦ ٤ ٢ ٠										II	II	II	II	II

(الشكل ٢٦ - ٢ : زمن استبقاء العناصر على مبدأ انيوني قاعدة قوية من حامض الهيدروكلوريك . no ads
 تعني لا إمتزاز $\text{HCl} > 0.1 \text{ M}$ ؛ sl.ads. تعني إمتزاز قليل من HCl ج ١٢ ؛ $\text{Dv} \geq 0.3$) ؛ (١) تعني إمتزاز قوى $\text{Dv} < \text{K}$.

[Taken from K. A. Kraus and F. Nelson, "Symposium on Ion Exchange in Analytical Chemistry," No. 195, American Society for Testing Materials, Philadelphia, 1958.]

الجدول (٢٦ - ٢) . ترتيب تصفية تناعية تقريبي للمعادن باستعمال حامض الهيدروكلوريك^(٢٠١)
جزئية HCl
العنصر وحالة التأكسد

(A) "Nonadsorbables":	١٢ (أ) مواد لا يمكن امتزازها
Alkali metals	الفلزات القلوية
Alkaline earths	الفلويات الترابية
Rare earths (III) Al (III), Ni (II), Y(III), Ti(I), Ac(III), Th(IV)	الفلزات الارضية النادرة (III) و فلزات
(B) Slightly adsorbed:	(ب) مواد يمكن امتزازها بدرجة بسيطة
D _v =1: Sc(III), Ti(III), V(IV), Cr(III), As(V)	فلزات
D _v =1 to 3: Mn (II), In (III)	فلزات
(C) Slightly or not adsorbed,	(ج) مواد يمكن امتزازها بدرجة بسيطة
readsorbable at low-	او عدم امتزازها ، يمكن اعادة
M HCl: Cu (I), Rh (III),	امتزازها عند جزئية منخفضة
Ag (I), Ir(III), Pb (II)	لحامض الهيدروكلوريك .
Ti (IV)	٩ر٥
Hf (IV) (تميل الى التذيل)	٨
Zr (IV) (تميل الى التذيل)	٧ر٥
Fe (II), V(V)	٧
U (IV)	٦
Ge (IV)	٥ر٥
Co(II), As(III)	٤ر٥
Cu (II) (قد يفصل مبكرا)	٣
Ga (III)	١ر٥
Sb (V) (يزال ببطء)	
Pa (V) (يميل الى التذيل)	١
U (VI)	
Mo (VI) (يميل الى التذيل ، قد يفصل في أكثر من طبقة)	
Fe (III) (يميل الى التذيل)	٠٢٥
In (III) (قد يفصل مبكرا)	٠٢٥
Zn (II)	٠٠٢
Cd (II)	٠٠٠١

K. A. Kraus and F. Nelson, "Symposium on Ion Exchange in Analytical Chemistry," No. 195, American Society for Testing Materials, Philadelphia, 1958.

(١) مأخوذة عن

(٢) ملاحظة . الأيونات التالية يصعب ازلتها في اوساط الكلوريد :

Ru(IV), Rh(IV), Pd(II), Pd(IV)(?), Sn(II), Sb(III),
Os(IV), Ir(IV), Pt(II)(?), Au(III), Hg(II), Tl(III), Bi(III).

(أ) متراكبات الكلوريد القوية :

Oxyanions: Cr(VI), Tc(VII), Re(VII).

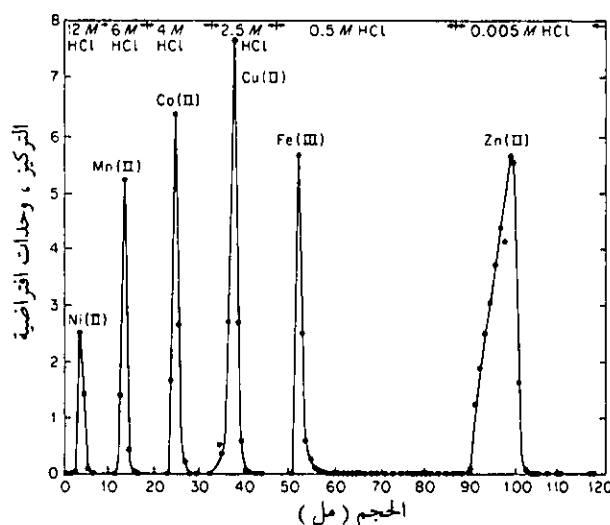
Hydrolyzable ions: Nb(V), Ta(V), W(VI), Sn(IV).

(ب) اوكسي انيونات

(ج) ايونات يمكن تحليلها بالماء

ويمكن استعمال متصلات Ligands غير عضوية أخرى بطريقة مماثلة ، وهذه تشمل HF, HBr, HI, HNO₃ , ومعظمها (عدا الأحماض الهالوجينية) أكثر انتقائية من HCl ، لأنها تكون معقدات فقط مع القليل من ايونات المعادن . وبين الشكل (٢٦ - ٤) قيم K_D للعديد من ايونات المعادن ، باستعمال مخاليط HF-HCl ومُبدّل انيوني ، كما بين الشكل (٢٦ - ٥) جدولاً يوضح الطريقة المفضلة للتحليل ، وفصل خليط معدني معقد ، باستخدام مجموعة من ظروف الفصل بالتصفي .

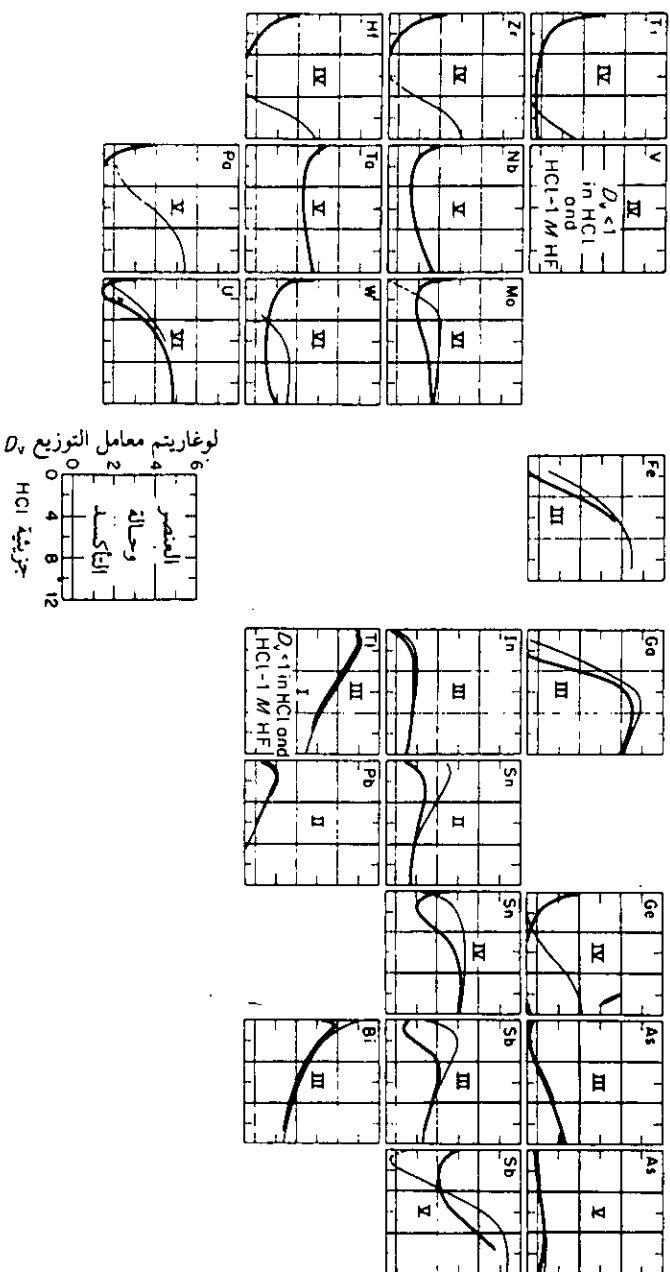
وفي وجود تركيزات عالية من HCl ، يُحتفظ بالعديد من ايونات المعادن بواسطة المُبدّلات الأنيونية ، على شكل معقدات مع الكلور . فاذا خُفِضَ تركيز HCl ، فإن هذه المعقدات تنكسر ، وتبتعد ايونات المعادن عن المُبدّل . ويتوقع حدوث العكس تماما ، اذا استعمل مُبدّل كاتيوني (حامض قوي) . أي أنه يجب الحصول على قيم توزيع عالية عندما تكون تركيزات HCl منخفضة (حيث المعقدات غير متكونة او متكونة جزئيا) ، وقيم توزيع منخفضة عند تركيز HCl المرتفعة (حيث تتكون المعقدات) وقد تحققت هذه النتائج تجريبيا واعطت خطة بديلة لفصل ايونات المعادن .



شكل ٢٦ - ٣ : فصل نموذجي للعناصر على مُبدّل انيوني قاعدة قوية باستعمال حامض الهيدروكلوريك .

[Taken from K. A. Kraus and F. Nelson, "Symposium on Ion Exchange in Analytical Chemistry" No. 195, American Society for Testing Materials, Philadelphia, 1958]

ان التغيرات في قيم K_D بتغير تركيز HCl ليست كبيرة ، بالمقارنة مع القيم الملاحظة مع المُبدّل الانيوني ، والسبب الرئيسي لذلك ، هو ان رابط الكاتيون الى موقع التبادل الأنيوني على المُبدّل الكاتيوني ، اقوى بكثير من رابط معقد هذا الكاتيون الى المُبدّل الأنيوني . وحتى اقامة تركيزات عالية من H^+ سوف لا يسبب انخفاضا حادا في قيمة K_D للكاتيونات متعددة الشحنة . وعلى كل حال ، فإن العديد من عمليات الفصل العملية ممكن .



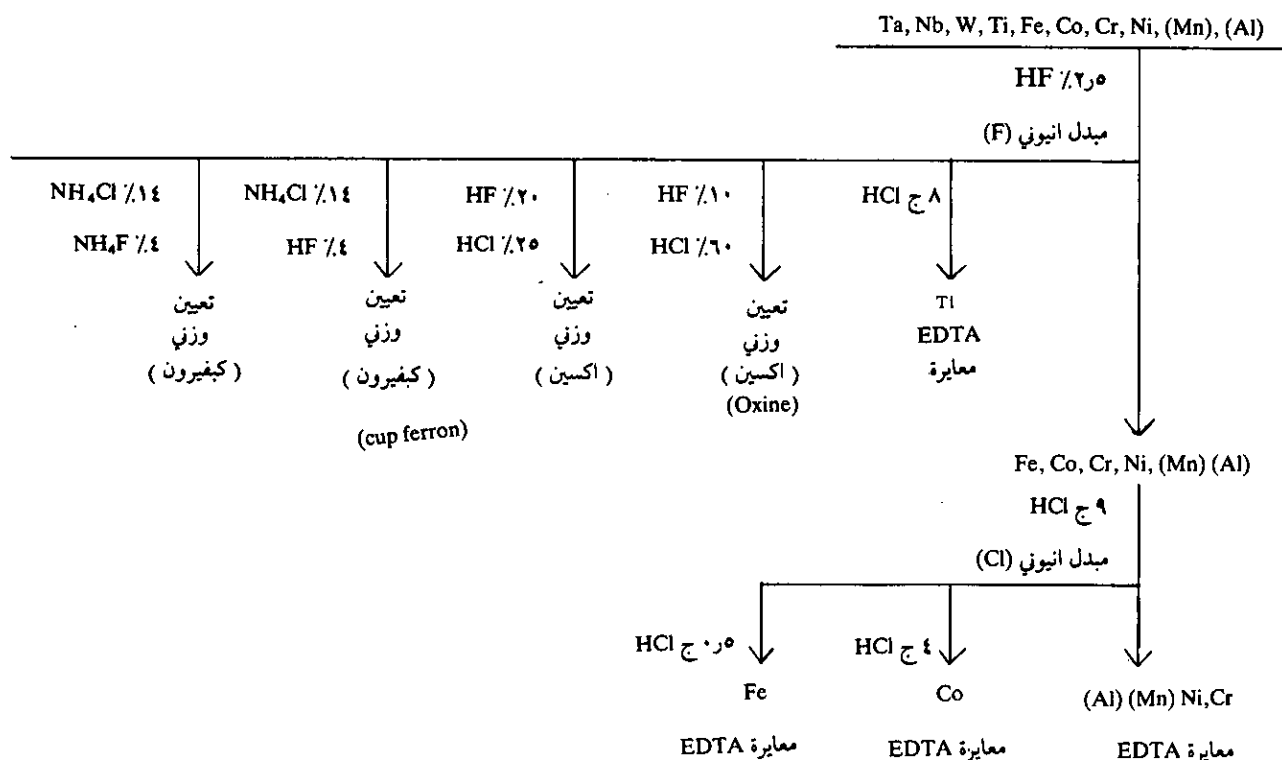
الشكل (٢٦ - ٤) . استبقاء عناصر عديدة على مبدل انيوني من مخاليط حامضي الهيدروكلوريك والهيدروفلوريك . (---) معاملات التوزيع في غياب HF ؛ (-) معاملات التوزيع في مخاليط HCl-HF . [عادة ج HF فيها عدا الزركونيوم (IV) ، والحافنيوم (IV) ، والتيتانيوم (IV) ، والبروتكتينيوم (V) حيث ج (HF) = ٥٠] .

[Taken from K.A. Kaus and F. Nelson, "Symposium on Ion Exchange in Analytical Chemistry," No. 195, American Society for Testing Materials, Philadelphia, 1958.]

فصل المخاليط العضوية . يمكن فصل المركبات العضوية ذات الصفة الأيونية (حامض او قاعدي) باستخدام مبدلات انيونية ومبدلات كاتيونية وستعمل كل من النوع الحامضي او القاعدي الضعيف والقوى . الا ان عمليات الفصل ليست مقصورة على الجزئيات العضوية ذات الصفة الايونية فالعديد من المركبات العضوية غير الايونية تستبقى بواسطة المبدلات الايونية بالامتزاز او بالتلميح Salting out أو بالحجم ، او بتفاعلات اخرى بين المبدل والمذاب . وبالاختيار الصحيح لظروف الفصل بالتصفي يمكن الفصل .

ولأن للعديد من المركبات العضوية اما عديم او محدود الذوبان في الماء ، لذا يجب استعمال مذيبات عضوية كمخاليط ، للفصل . وعموماً ، وتبعاً لنوع المذاب ، تكون معدلات التبادل (او الاستبقاء) أبطأ ، ودرجة انتفاخ الراتنج اقل ، والتفكك في المبدل اقل ، كما يزداد تحلل المبلر . وحتى ان السعة الكلية للمبدل تجاه مذاب عضوي قد تكون مختلفة تماماً ، عما هو موجود ، كسعة التبادل للمبدل ، وذلك ممكن ، لأن استبقاء الجزئي العضوي قد يكون نتيجة الامتزاز ، او تفاعل ما آخر بين المبدل والجزئي العضوي ، بالاضافة الى التبادل .

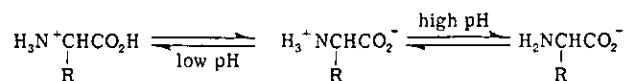
عمود مبدل ايوني : مبدل انيوني قاعدي قوي (٢٠٠ - ٤٠٠ شبكة) ؛ قطر : ٢٥ مم ؛ طول ٢٠ سم ؛ وزن العينة : ١ جم



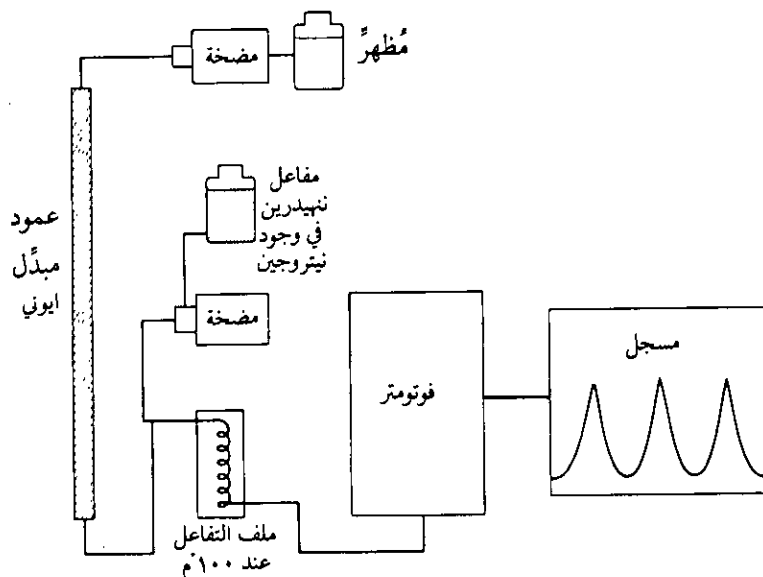
الشكل ٢٦ - ٥ : رسم تخطيطي يبين التتابع لعملية فصل وتحليل سبيكة درجة حرارة مرتفعة .

(Taken from J. Inczedy, "Analytical Applications of Ion Exchange," Pergamon, New york, 1966.)

يعتبر فصل الاحماض الامينية والبيتيدات Peptides والبروتينات Proteins احدى المجالات المثيرة للإهتمام . فهذه الجزيئات تحتوي على مجموعات قابلة للتأين تتأثر بقوة بالرقم الهيدروجيني ، وبذلك :



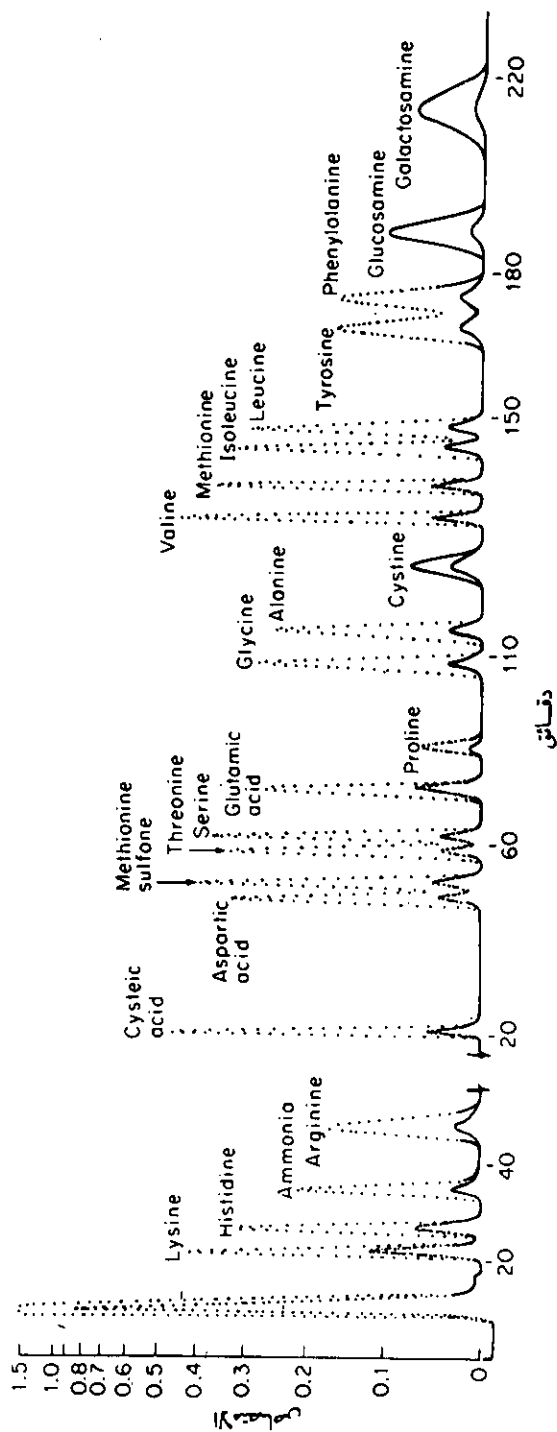
بتغيير الرقم الهيدروجيني للمحلول تتغير الخاصية القطبية الأيونية للأحماض الأمينية والمركبات الأخرى ويستعمل هذا كأساس للفصل على المبدلات الكاتيونية . وفي الواقع فإن كروما توجرافي التبادل الأيوني لعبت دورا هاما في ابحاث الاحماض الأمينية والبيتيدات والبروتينات .



الشكل ٢٦ - ٦: تصميم عام لمحلل احماض امينية اوتوماتيكي .

وعموما ، فالمغيرات في فصل الأحماض الامينية تنتج عن اختيار المبدل والرقم الهيدروجيني pH ، وتركيز الأنواع الأيونية في عامل الفصل بالتصفي ، ونوع السلسلة الجانبية في الحامض الاميني . ويتم ، في الوقت الحاضر ، تحليل الاحماض الامينية اوتوماتيكيا . ويُظهر الشكل (٢٦ - ٦) تصميمًا نموذجيًا لذلك ، حيث يطبق خليط الاحماض الامينية كيميا على المبدل الكاتيوني ويضخ عامل الفصل (محاليل سترات منظمة) خلال العمود (هذه المحاليل تزداد فيها قيمة الرقم الهيدروجيني تدريجيا) . ثم يخلط الفيض الخارج من العمود مع نهيدرين Ninhydrin في غرفة التفاعل ويمرر خلال مقياس الطيف الضوئي Spectrophotometer فعند ظهور حامض اميني من العمود يحدث تفاعل مع النهيدرين ويلاحظ الامتصاص . وتسجيل تغير قوة الامتصاص بتغير حجم عامل الفصل بالمليلتر ينتج الكروماتوجرام .

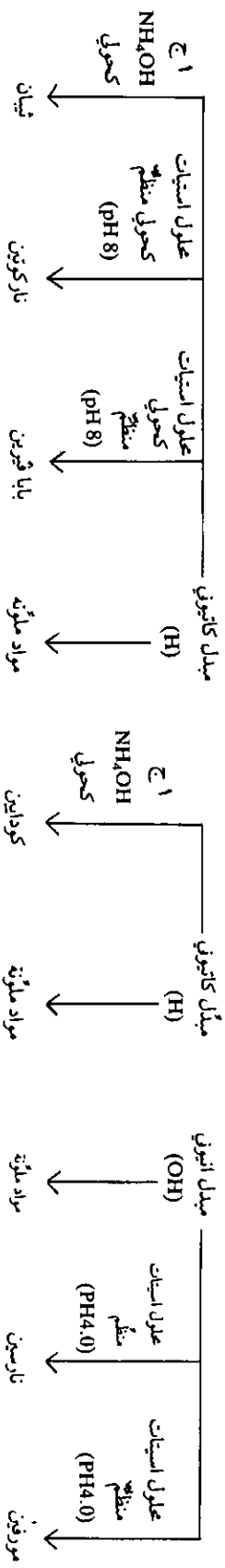
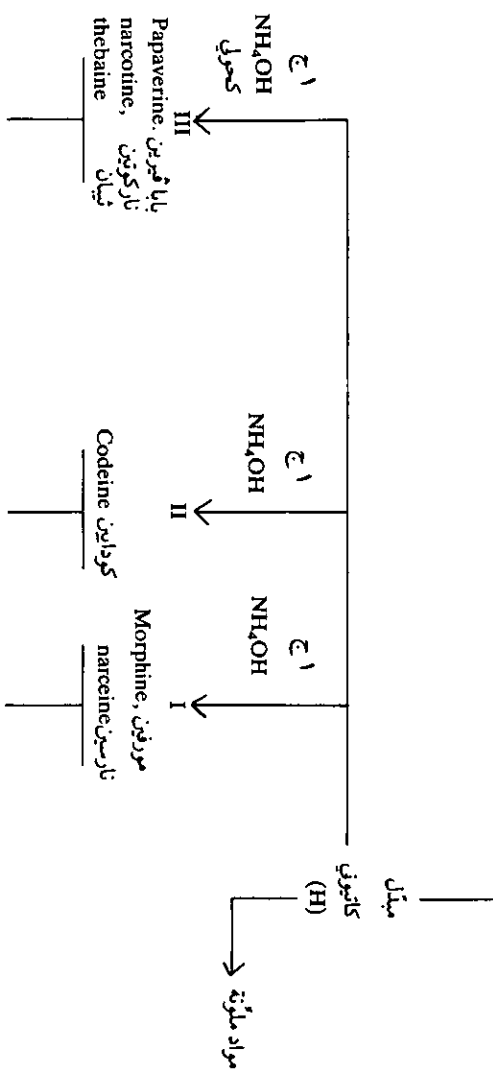
يبين الشكل (٢٦ - ٧) كروماتوغراما فعليا لفصل احماض امينية . وتكون معدلات التدفق عادة حوالي ٥ ر. مل/دقيقة ، ودرجة حرارة العمود ثابتة عند ٥٠ °م ، ويتم الفصل الكامل والتحليل في مدى اربعة ساعات . وبضبط ظروف الفصل بعناية ، واختيار الفوتومتر وضبط الكترونياته يمكن التحليل الكمي لكميات صغيرة جدا من الأحماض الأمينية تصل الى ١٠^{-٩} مول (١ نانومول 1 nanomole) . وفي الحقيقة ، فقد امكن تقدير كمية الاحماض الامينية المتروكة نتيجة بصمة ابهام على كأس زجاجي .



الشكل ٢٦ - ٧ : كروماتوجرام نموذجي لفصل خليط أحماض أمينية على مُبدّل كاتيوني حامض قوي بواسطة
مُحلّل أحماض أمينية ، وزن العينة ٢٥ ميكرومول (μmole) ، الظروف : درجة حرارة العمود ٥٥ °م ؛ معدل التدفق ،
٦٨ مل / الساعة . تم فصل الأحماض الأمينية القاعدية على عمود ٥ سم $\times$ ٩٠ سم ، وفصلت الأحماض الأمينية
المتعادلة والحامضية بعمود ٥٧ سم $\times$ ٩٠ سم

[Taken from M. M Benson and M.M. Patterson, Anal. Chem. 37, 1108 (1965).]

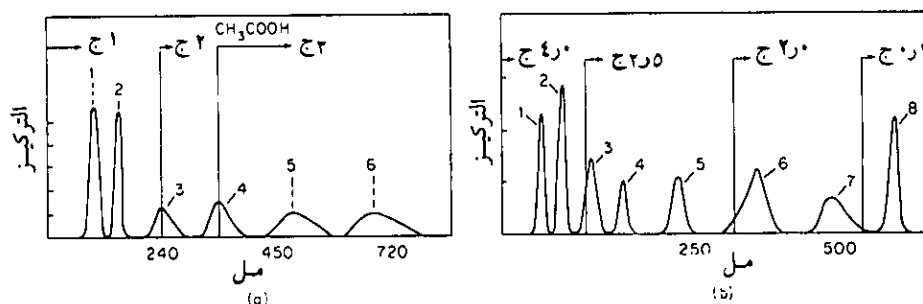
مستخلص حامض هيدروكلوريك
لكمية ١ جم من الأفيون (opium)



الشكل ٢٦ - ٨ : رسم تخطيطي بين تتابع خطوات فصل خليط من قلوانيات الأفيون على مبدلات كاتيونية وأنيونية .

ولتحليل الببتيدات والبروتينات ، فانها تحلل بالماء اولا ، وتفصل الاحماض الامينية الناتجة ويتم التعرف عليها وتعيينها . الا ان هذه النتائج لا تسمح بالتنبؤ بالترتيب الحقيقي للاحماض الامينية في الببتايد او البروتين ، بل يجب اجراء دراسات اخرى لتحقيق هذا الغرض . وبشكل عام ، فإن الطريق المستعملة لفصل الاحماض الامينية يمكن ان تستعمل لفصل مخاليط الاحماض الامينية والبروتينات .

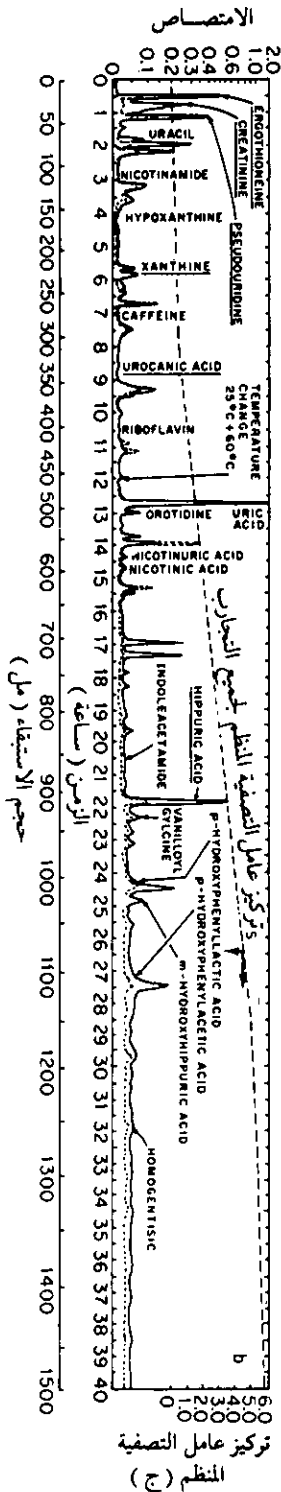
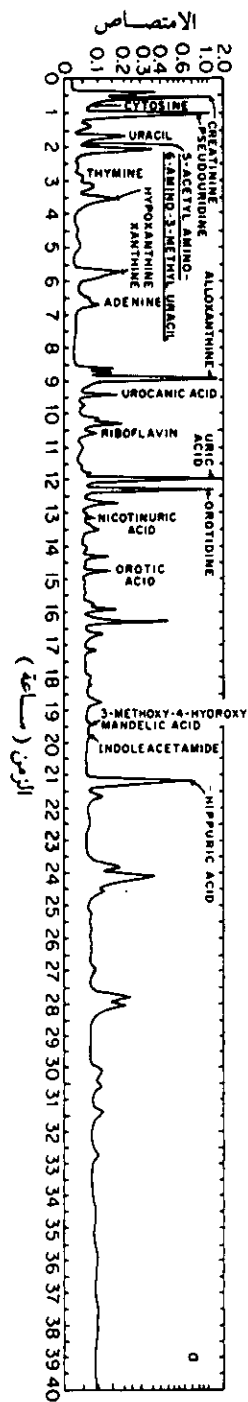
ويمكن فصل العديد من المخاليط العضوية المختلفة على راتنجيات التبادل الايوني والشكلان (٢٦ - ٨) و (٢٦ - ٩) يصوران امثلة متعددة . وتستعمل اعمدة المبدلات الأيونية في طريقة الضغط العالي . وبين الشكل (٢٦ - ١٠) تطبيقا يجمع بين قوة التبادل الأيوني مع الضغط العالي وذلك في كروماتوجرام لفصل عينة بول لشخص عادي مقارنة بعينة مأخوذة من مريض بالتهاب الكلية Nephritis . وقد كان هناك اكثر من ١٠٠ قمة مختلفة في عينة البول وقت اجراء البحث ، ولم يكن الكثير منها معروفا بوجوده قبل اجراء هذا الفصل . ثم امكن التعرف على عدد منها وبذلك فإن هناك امكانية لاستعمال الكروماتوجرام لاغراض التشخيص الطبي .



الشكل ٢٦ - ٩ : امثلة لفصل جزيئات عضوية على مبدلات ايونية . (أ) فصل كحولات على راتينج كاتيوني بالطريقة المعروفة بكروماتوغرافيا الإذابة .

(٢) ن - كحول اميلي n-amyl alcohol	(١) ثلاثي بيوتيل الكحول tert-butyl alcohol
(٤) ن - كحول هبتايل n-heptyl alcohol	(٣) ن - كحول هكسايل n-hexyl alcohol
(٦) ن - كحول نونايل n-nonyl alcohol	(٥) ن - كحول اوكتايل n-octyl alcohol

(ب) فصل كحولات على راتينج انيوني بطريقة تعرف باسم كروماتوغرافيا التمليح .
 (١) جلسيرين glycerine ، (٢) كحول ميثيلي methyl alcohol ، (٣) بروبيلين جليكول propylene glycol ،
 (٤) كحول ايثيلي ethyl alcohol ، (٥) كحول ايزو بروبيلي isopropyl alcohol ، (٦) كحول ثلاثي بيوتيل tert-butyl alcohol ،
 (٧) كحول ثنائي بيوتيل sec-butyl alcohol ، (٨) كحول ن بيوتيلي n-butyl alcohol .
 [J. Inczedy, "Analytical applications of Ion Exchangers," Pergamon, New York, 1966.] مأخوذ من :



الشكل ٢٦ - ١٠ : كروماتوجرامات فصل مكونات البول باستخدام راتينج في عمود ضغط عالي . (أ) ٢٠ مل من بول شاب عمره ٢٠ سنة مصاب بالتهاب وراثي في الكلية ؛ الامتصاص عند ٢٦٠ نانومتر . (ب) ٥ سم^٣ بول ، مركب من ثمان اجزاء عادية ؛ (---) (٠٠٠) يمثل الامتصاص عند ٢٦٠ نانومتر . بعض القسم المعروفة معزولة .

[R.L. Jolley and C.D. Scott, Clin. Chem. 16, 687 (1970).

] مأخوذة من

- ١ . ما خاصية المبدلات الايونية الاحماض القوية والقواعد القوية الشائعة والتي تفسر عدم ذوبانها في الماء ؟
- ٢ . لماذا يفضل ان توضع طبقات المبدل الايوني دائما في العمود على شكل طين سائل على طريقة التعبئة الجافة ؟
- ٣ . اقترح طريقة تجريبية يمكن ان تستعمل لتعيين اي الايونات المفضل لمبدل كاتيوني حامض قوي (H^+ أو Ag^+) .
- ٤ . ما الأنواع التي ستوجد في الفيض الخارج من العمود اذا مرت المحاليل التالية خلال مبدل أيوني حامض قوي على شكل بوتاسيوم K-form .
- أ . محلول لكلوريد صوديوم NaCl
- ب . محلول فوسفات احادي الصوديوم NaH_2PO_4
- ج . محلول يحتوي على حامض هيدروكلوريك HCl وحامض كبريتيك H_2SO_4 .
- ٥ . هل يمكن استعمال المبدلات الايونية في طريقة الفئة في الكيمياء التحليلية ؟ اعط امثلة .
- ٦ . مرر (٤٠) مل من محلول كلوريد بوتاسيوم ٠.١٥٠٠ صيغي (ص) KCl خلال عمود مبدل حامض قوي على شكل H ، وجمع الفيض الخارج من العمود وخفف الى ٢٥٠ مل في دورق قياس حجمي Volumetric flask . اكتب التفاعلات التي تحدث واحسب تركيز الانواع الموجودة في الدورق .
- ٧ . مرر (٣٠) مل من محلول ٠.٢٠٠٠ ص فوسفات الصوديوم Na_3PO_4 خلال عمود مبدل قاعدة قوية على شكل Cl^- وجمع الفيض الخارج من العمود وخفف الى ٢٠٠ مل في دورق محدود السعة . اكتب التفاعلات التي تحدث واحسب تركيز الأنواع الموجودة في الدورق .
- ٨ . اذا كانت سعة مبدل ايوني حامضي قوي هي ٤٧٠ ملي مول / جم من الراتنج . احسب عدد مليجرامات Mg^{2+} ، Na^+ التي يمكن استيعابها بواسطة ٢٢٥٠ جم من الراتنج .
- ٩ . يمكن فصل المعادن القلوية على راتينج كاتيون باستعمال ٠.١ ص محلول حامض هيدروكلوريك HCl كعامل فصل . فاذا احتوى الخليط على المجموعة من Li^+ الى Cs^+ تنبأ بترتيب الفصل .
- ١٠ . اقترح محاليل HCl التي يمكن ان تستعمل كعوامل لفصل المخاليط التالية من مبدلات انيونية على شكل (Cl-form) Cl^- :
 أ . Fe (III)-Co(II)
 ب . Co (II)- Ni (II)
 ج . Mg (II)- Cd (II)-Zn (II)-Co (II)-Cu (II)
 د . UO_2 (II)-Th (IV)
- ١١ . اذا تم تحليل بيتايد Peptide مائيا وكذلك تم التعرف على وتعيين كل حامض اميني ناتج ، فلماذا لا يمكن استعمال المعلومات الناتجة للتنبؤ بترتيب الاحماض الامينية في الببتايد ؟
- ١٢ . اقترح طريقة تجريبية لتعيين معامل توزيع Cu(II) على مبدل انيوني على شكل (Cl-form) Cl عند تركيزات حامض هيدروكلوريك ٠.٦ و ٠.١ و ٠.١ ص .

الفصل السابع والعشرون

الاستخلاص بالمذيبات

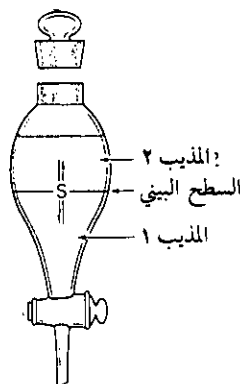
Solvent Extraction

مقدمة Introduction

الاستخلاص بالمذيبات او الاستخلاص من سائل الى سائل (Liquid-Liquid extraction)، هي عملية تجزئة، حيث يوزع المذاب نفسه بين طورين لا يمتزجان. وعموماً فإن العملية الأساسية هي نفسها، كما في كروماتوغرافيا التجزئة، والاختلاف فقط في الطريقة التجريبية، التي تجرى بها في المختبر. ومن الناحية التاريخية، جاءت عملية الاستخلاص بالمذيبات أولاً، ثم اُضيف إدراك هذه العملية إلى فهم كروماتوغرافيا التجزئة. وتعتبر طريقة الاستخلاص بالمذيبات طريقة نموذجية، لتنقية المركبات العضوية، ويمكن أن تستعمل لعمليات الفصل الكمي للمركبات العضوية وغير العضوية. وسناقش في هذا الفصل النظم غير العضوية، فقط. وعلى الرغم من أن أساليب الكروماتوغرافيا الأكثر حداثة قد أعطت البديل لعملية فصل معينة، إلا أن طريقة الاستخلاص بالمذيبات لا تزال تحتفظ بشعبيتها كطريقة فصل متعددة الاستعمال. وقد يكون السبب الرئيسي لذلك، هو سهولة إجرائها، وبساطتها، وسرعتها، وتعدد استعمالاتها، وإمكانية تكرارها. فمثلاً، الجهاز المطلوب لها بسيط، مثل قمع فاصل (Separatory funnel). هذا، بالإضافة إلى إمكانية تطبيق استخدام الطريقة على كميات ضئيلة، وكميات كبيرة، وغالباً ما تؤدي إلى فصل كامل ونظيف.

قانون التوزيع Distribution LAW

ينص قانون التوزيع على أن المذاب يوزع نفسه بين طورين سائلين غير ممزوجين، بحيث أنه، عند الاتزان وعند درجة حرارة معينة تكون النسبة بين تركيز المذاب في الطورين ثابتة. ويصور الشكل (٢٧ - ١) الاتزان عبر السطح



الشكل ٢٧ - ١ : توزيع المذاب S بين المذيبين ١ و ٢.

البيني، وخلال الطورين. فعند توزيع المذاب S بين مذيبين (1, 2)، تكون معادلة التوزيع هي :

$$\frac{[S_2]}{[S_1]} = K \quad (٢٧ - ١)$$

حيث K معامل التجزئة ، او معامل التوزيع عند درجة حرارة معينة ، ولا يتأثر بالتركيز ، ويعبر عنه بتركيزات الاتزان في الطورين . ويجب ملاحظة التشابه بين المعادلة (٢٧ - ١) ، ومعادلة معامل التجزئة في الكروماتوغرافيا (الفصل ٢٢) .

وقانون التوزيع مفيد جدا ، وغالبا ما يصف الملاحظة التجريبية الحقيقية ، الا انه ليس دقيقا ، لأنه لا يفسر أية خطوات اتزان قد تحدث في أي من الطورين . ولهذا السبب أعيد تعريف قانون التوزيع معبرا عنه بنسبة التوزيع Dis-tribution ratio (D) ، حيث يعبر عن التركيزات في الطورين بالتركيزات الكلية بدلا من تركيزات الاتزان .

$$D = \frac{\text{التركيز الكلي في المذيب ١}}{\text{التركيز الكلي في المذيب ٢}} \quad (٢٧ - ٢)$$

$$D = \frac{\text{total concentration in solvent 2}}{\text{total concentration in solvent 1}}$$

وهذا يعني ان يشمل التركيز الصيغي جميع الانواع بما فيها النوع المقصود في المذيب ٢ والمذيب ١ . ويمكن كتابة علاقة بين النسبة المستخلصة (E%) ونسبة التوزيع (D) :

$$E\% = \frac{D \times 100}{(v_1/v_2) + D} \quad (٢٧ - ١٣)$$

حيث V_1 و V_2 هي حجوم المذيبات ١ و ٢ . واذا تساوى الحجمان تبسط المعادلة (٢٧ - ١٣) الى :

$$E\% = \frac{D \times 100}{1 + D} \quad (٢٧ - ٣ ب)$$

ونسبة الاستخلاص اصطلاح مفيد لتمثيل الارقام التجريبية فمثلا ، من المعتاد رسم علاقة بين (E%) والمعاملات التجريبية مثل (pH ، تركيز المواد المستخلصة . . . الخ) ، وان تمثيل النتائج بهذه الطريقة يُسهّل اختيار افضل الظروف لعملية الفصل .

وفي عمليات الاستخلاص الكمية يكون احد المذيبات ماء والآخر مذيباً عضوياً . لذلك ، ففي المعادلات العامة (٢٧ - ١) الى (٢٧ - ٣) المذيب ١ (هو الماء (W) والمذيب ٢ هو الطور العضوي (O) وتصبح هذه المعادلات :

$$\frac{D \times 100}{(v_w/v_o) + D} = E\% ; \frac{\text{total concentration}_o}{\text{total concentration}_w} ; \frac{[S_o]}{[S_w]} = K$$

حيث النقطة الهامة هي استخلاص المذاب في الطبقة العضوية .

ويتضح من المعادلة (٢٧ - ٣) انه كلما اقتربت (E%) من ١٠٠٪ تقترب D من ∞ كحد . هذا بالاضافة الى انه اذا كانت (E%) في مدى بين ٩٩ - ١٠٠٪ يجب ان تكون D في مدى بين ٩٩ الى ∞ . وتبعاً لذلك ، فعندما تقترب D من ١٠٠ ، وباجراء عملية استخلاص واحدة بحجوم متساوية يمكن اعتبار الاستخلاص كمياً .

والاستخلاص الكمي ليس قاصرا فقط على العمليات التي فيها $D \leftarrow 100$ او اكبر . فالطريقة السهلة لتحقيق ذلك هي بالقيام بالاستخلاص عدة مرات او باستمرار . ويلاحظ أن الاستخلاص المستمر مماثل ، من حيث المبدأ لكروماتوغرافيا التجزئة بالعمود . ولذلك ، فسناقش في هذا الفصل ، والطريقة المتقطعة من الناحية الرياضية فقط . لنفترض ان V_w مل لمحلول مائي يحتوي على X جم من مذاب استخلص بواسطة V_o مل من مذيب عضوي غير ممتزج بالماء . وبعد الاتزان في الاستخلاص الأول يوجد X_w^1 جم في الطور المائي و X_o جم في الطور العضوي ، او

$$\frac{x_w^1}{v_w} = \text{التركيز في الطور المائي}$$

$$\frac{x_o}{v_o} = \frac{(x - x_w^1)}{v_o} = \text{التركيز في الطور العضوي}$$

ولذلك ،

$$\frac{x - x_w^1}{v_o} \bigg/ \frac{x_w^1}{v_w} = \frac{c_o}{c_w} = D$$

و

$$\left(\frac{v_w}{Dv_o + v_w} \right) x = x_w^1$$

إذا ما أجريت عملية استخلاص أخرى للطبقة المائية باستخدام V_o من المذيب ، فسيكون وزن المذاب المتبقي في الطبقة المائية هو X_w^2 . ولذلك ، وبعد الاستخلاص الثاني يكون :

$$\left(\frac{v_w}{Dv_o + v_w} \right) x_w^1 = x_w^2$$

وبالتعويض عن X_w^1 :

$$\left(\frac{v_w}{Dv_o + v_w} \right)^2 x = x_w^2$$

واذا استعمل نفس الحجم للطورين غير الممتزجين في عدد من مرات الاستخلاص المتتالية يساوي (n) يكون وزن المذاب المتبقي في الطبقة المائية بعد عدد (n) من الاستخلاصات هو X_n :

$$\left(\frac{v_w}{Dv_o + v_w} \right)^n x = x_n \quad (٢٧ - ٤)$$

لذلك ، يتحقق فصل مقبول بإبقاء V_o صغيرة وإجراء استخلاصات متكررة . ويمكن القول بطريقة أخرى بأن عدة استخلاصات بحجوم صغيرة للطور المستخلص تؤدي الى استخلاص أكثر اكتمالا من إجراء عملية استخلاص واحدة بحجم كبير من الطور المستخلص .

من الممكن تقسيم نظم الاستخلاص على اساس الأنواع المُستَخِلِصَة ، وهذه النظم هي النظم الكَلَابِيَّة Chelating systems ونظم تجمع الأيونات Ion-association systems هذا بالإضافة الى ان التقسيمات هي للنظم التي توزع فيها الأنواع المشتقة بين مذيب عضوي ومظهر مائي .

النظام الكَلَابِي . تكون الأنواع المشتقة هنا كَلَابِيَّات متعادلة الشحنة ، متكونة بين ايونات معادن ومتصلات . وتكون هذه الكَلَابِيَّات ، غالبا ، ذائبة جدا في المذيبات العضوية ، مثل الهيدروكربونات والهيدروكربونات الكلورية (Chlorinated hydrocarbons) . والذوبان في المذيب العضوي ليس عاملا محدد (Limiting factor) في العادة ، بل انه ذوبان كَلَابِيَّة المعدن في الماء . وبسبب هذه الذوبانية المنخفضة ، فان الاستخلاص محدود للتركيزات المنخفضة لأيون المعدن .

وتختلف انتقائية الاستخلاص اختلافا واسعا ، توازي انتقائية عامل الكَلَابَة (Chelating agent) . فمثلا ، ثنائي ميثيل جليوكسيم (DMG) معروف بانتقائيته العالية لترسيب النيكل Ni(II) . وبالمثل ، فان معقد Ni-DMG يُستخلص انتقائيا من محلول سترات قاعدي ضعيف بواسطة الكلوروفورم بينما لا تستخلص جميع الكاتيونات الأخرى تقريبا .

وعلى النقيض من ذلك ، فان املاح الصوديوم لمركبات ٨ - هيدروكسي كوينولين 8-Hydroxyquinoline وثنائي ايثيل ثنائي ثيوكربامات diethyldithiocarbamate ترسب اكثر من ٢٥ معدنا مختلفا ، ويمكن استخلاص هذه الرواسب بالكلوروفورم CHCl₃ . ولكن بضبط الرقم الهيدروجيني pH وبادخال عوامل حاجبة Masking agents يمكن ان تكون لطريقة الاستخلاص بعض الانتقائية . والجدول ٢٧ - ١ يدون المعادن التي تستخلص تماما بهذين الكَلَابِيَّين بينما يدون الجدول ٢٧ - ٢ العديد من الكَلَابِيَّات الاخرى الشائعة المفيدة في الاستخلاص .

الجدول ٢٧ - ١ : المعادن المستخلصة بواسطة ٨ - هيدروكسي كينولين و ثنائي اثيل ثنائي ثيوكار باميت
أ، ب .

1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	A
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac**															
			Ce*	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th**	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Mv	No	Lw		

1	H																		He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	A	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	Ac**																
			Ce*	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
			Th**	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Mv	No	Lw			

(أ) مأخوذ من :

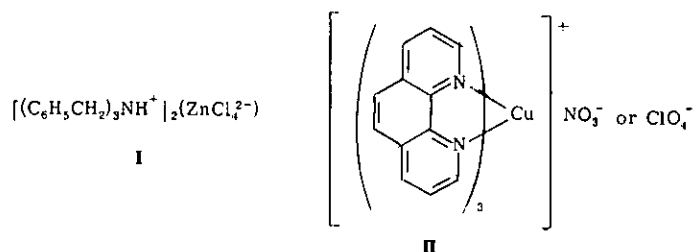
[R. Belcher and C. L. Wilson, "New Methods of Analytical Chemistry", 2nd. ed, 1964 by R. Belcher and C. L. Wilson. Reprinted by permission of Van Nostrand Reinhold Company].

(ب) المناطق المظلمة تعني استخلاصاً كلياً .

الجدول ٢٧ - ٢ : أمثلة لكلاييات مفيدة في عمليات الاستخلاص

Acetylacetone	استيل اسيتون
8-Hydroxyquinoline	٨ - هيدروكسي كونيولين
Dimethylglyoxime	ثنائي ميثيل جليوكسيم
N-Nitrosophenylhydroxylamine ammonium salt (cupferron)	ن - نيتروزوفينيل هيدروكسل امين ملح امونيوم
Diphenylthiocarbazone	ثنائي فينيل ثيوكاربازون
Toluene-3, 4-dithiol	تولوين - ٣ - ٤ - دايثول
Sodiumdiethyldithiocarbamate	صوديوم ثنائي ايثل ثنائي ثيوكاربامات
Potassium xanthate	بوتاسيوم زانثيت
Quinalizarin	كوينالزارين
Salicylaldoxime	ساليسيل الدوكسيم
1-Nitroso-2-naphthol	١ - نيتروزو - ٢ - نافثول

نظم تجمع الأيونات . الميزة الرئيسية لهذه المجموعة هي ان المجموعات المشتقة تتكون بتجمع الأيونات . ويمكن اقتراح ثلاثة أنواع عامة : الأول ، حيث يرتبط أيون المعدن بأيون كبير الحجم او يكون ايون المعدن جزءا من كلاً مشحون يحتوي على مجموعات عضوية كبيرة مرتبطة بأيون معاكس . والأمثلة على هذين : المركب (I) الذي يمكن استخلاصه في الزيلين Xylene والمركب (II) الذي يستخلص في الكلوروفورم .



يستعمل المركب (I) في استخلاص ايون الزنك ، بينما يستعمل المركب (II) في استخلاص أيون النترات وأيون البيركلورات .

والنوع الثاني من نظام تجمع الأيونات هو مركب من نوع تناسقي الترابط ، يتكون بين ايونات معدن وأنيونات مثل الهاليد ، والثيوسيانات ، والنترات حيث يلعب المذيب المستخلص دورا حيويًا في المجال التناسقي Coordination sphere للمعدن المستخلص . ويكون المذيب العضوي المستعمل ، عادة مذيبا محتويا على الاكسجين (مثل الاثير ، والكيتون ، والكحول ، والاستر) غير قابل للامتزاج مع الماء . ولما كان المذيب جزءا من الأنواع المستخلصة فانه يدعى عادة بنظام

الاستخلاص الاوكسوني oxonium extraction system . والمثال النموذجي لذلك هو استخلاص Fe(III) من حامض HCl في ثنائي ايثيل اثير Diethyl ether حيث صيغة الأنواع المستخلصة هي $\{[(C_2H_5)_2OH]^+\} \{[FeCl_4]^{2-}[(C_2H_5)_2O]_2\}$

أما النوع الثالث من نظام تجمع الأيونات فيتضمن انواع مستخلصة عبارة عن املاح مكونة بين الأيون المطلوب وأيون مضاد ذي وزن جزيئي كبير . وهي تذوب في مذيبات عضوية بسبب تكوين تجمعات او جزيئات غروية Micelles . ومثال ذلك ملح أيون معدن لحامض دهني والذي يمكن اشتقاقه في الكلوروفورم $CHCl_3$. وبين الجدول (٢٧ - ٣) أمثلة اضافية لهذه الأنواع الثلاثة العامة لنظم الاستخلاص بتجمع الأيونات .

أساليب الاستخلاص ومتغيراتها EXTRACTION TECHNIQUES AND VARIABLES

يعتبر الاستخلاص المتقطع Batch extraction أبسط انواع نظم الاستخلاص للاغراض الكمية . كذلك ، توجد اساليب استخلاص مستمرة ولكنها لن تناقش في هذا الكتاب .

الجدول ٢٧ - ٣ : أمثلة لمتصلات مفيدة في الاستخلاص بتجميع الأيونات .

Carboxylic acids	أحماض كربوكسيلية	Fluoride	فلوريد
High molecular weight amines	أمينات ذات وزن جزيئي مرتفع	Chloride	كلوريد
Tetraphenylarsonium salts	املاح تيترافينيل ارسونيوم	Bromide	بروميد
Tetraphenylphosphonium salt	أملاح تيترافينيل فوسفونيوم	Iodide	يوديد
Heterocyclic polyamines	هتيروسيكلك امينات متعددة	Nitrate	نترات
		Thiocyanate	ثيوسيانات
Organo phosphorous acids, esters, and oxides			احماض فوسفور عضوية ، استرات ، وأكاسيد

وفي طريقة الاستخلاص المتقطع ، يؤخذ حجم معين من محلول يحتوي على الايون المطلوب ، مع حجم معين من مذيب عضوي ، في قمع فاصل كمثري الشكل ، ويُحدّد ضبط الظروف التجريبية في الطبقة المائية مدى الاستخلاص . وبعد الرج الشديد للإسراع في الوصول الى حالة الاتزان ، يتم فصل الطبقتين بفتح صنبور القمع الفاصل لتصريف أحدهما .

توجد اشكال مختلفة من النوع الأساسي للمقع الفاصل كمثري الشكل . فمثلا ، تتوافر اقماغ ميكروئية (صغيرة) ، واقماغ ماكروئية (كبيرة) . كما ان بعض الاقماغ مصمم ل يتم تصريف الطبقة العليا بدلا من الطبقة السفلى ، وهذا التصميم مفيد للانظمة التي تكون الطبقة العضوية فيها اقل كثافة من الطبقة المائية ، ولذلك تكون الطبقة العضوية هي العليا . ويعتمد التصميم المعين المختار على التطبيق والتفضيل الشخصي . الا انه ، بشكل عام ، يستعمل القمع الفاصل المعتاد الكمثري الشكل في معظم التطبيقات .

متغيرات الاستخلاص . تتضمن عمليات الاستخلاص اولا تحويل الأنواع الموجودة الى كلابات او نظم تجمع ايوني . لذلك فإن المتغيرات التجريبية في الطبقة المائية والتي تتعامل مع هذه العمليات تكون ذات اهمية بالغة . وقد تمت مناقشة هذه المتغيرات بإختصار في الفصل الخامس عشر . ففي تطبيقات الاستخلاص بالمذيب تكون اهم المتغيرات هي ضبط قيمة الرقم الهيدروجيني pH وتركيز المتصلة .

كذلك ، فإن اختيار المذيب المستخلص له نفس القدر من الأهمية . فلأغراض الكمية ، يجب ان يكون للمذاب قيمة توزيع كبيرة في المذيب المعين بينما تكون قيم التوزيع للمكونات الأخرى في الخليط صغيرة جدا . لذلك ، يجب ان يؤخذ في الاعتبار خواص نظام التجمع الأيوني او الكلابة المستخلصة (انظر الفصل الخامس عشر) . كما يجب مراعاة العديد من الخواص الأخرى للمذيب ، وهي :

- ١ . سهولة استخلاص المذاب من المذيب العضوي . والطرق المعتادة لذلك هي الغليان او الإستئصال Stripping . والاستئصال يعني اعادة استخلاص الانواع المستخلصة من الطبقة العضوية في طبقة مائية جديدة .
- ٢ . درجة امتزاج الطورين
- ٣ . الاوزان النوعية (الكثافات) لكلا الطورين .
- ٤ . الميل لتكوين مستحلبات
- ٥ . السُّمِّيَّة Toxicity وقابلية الاشتعال .
- ٦ . امكانية استعمال نظام من خليط من مذيبات عضوية .

SUMMARY

الخلاصة Summary

ان اقتراح الأنواع العديدة من الاستخلاصات الكمية المفيدة التي يمكن استعمالها ، امر خارج عن مجال هذا الكتاب ، الا ان بعض الأمثلة المعينة قد اعطيت في الجداول من (٢٧ - ١) الى (٢٧ - ٣) .

ففي عملية الاستخلاص ، يستخلص النوع المطلوب من بقية المكونات الموجودة في المحلول المائي الى طور عضوي . كما يمكن بدلا من ذلك استخلاص المواد المتداخلة الى الطور العضوي ، وابقاء النوع المطلوب في الطبقة المائية . لذلك ، فإن الاتجاه يجب ان يكون نحو استعمال ظروف تجريبية تجعل الفصل المطلوب ممكنا . وذلك يعني ان النسبة بين معاملات التجزئة (انظر الفصل ٢٢) يجب أن تكون كبيرة جدا ، او ان تكون قيمة D للنوع المطلوب فصله كبيرة بينما قيمة D للأنواع المتداخلة صغيرة جدا .

ان القيمة العملية العامة لعملية الاستخلاص ، مثل اية عملية فصل أخرى ، هي انه بمجرد ازالة المواد المتداخلة فإن الطريقة المختارة لاكمال التحليل يمكن ان تُبنى على مستوى تركيز النوع الموجود اكثر من ان تُبنى على انواع التداخلات الموجودة . فمثلا ، تعتبر طريقة الاستخلاص مع استخدام معايرة EDTA انتقائية ، وسريعة ، وقوية ، ودقيقة كطريقة عامة لتحليل ايونات المعادن .

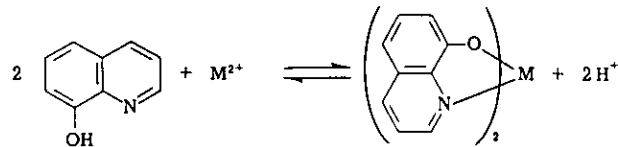
وبالإضافة الى الانتقائية التي توفرها طريقة عزل أيون المعدن على شكل كلابة او تجمع ايوني في طبقة عضوية ، فان وجود المذيب العضوي يمكن ان يزيد من حساسية تعيين ايون المعدن . فمثلا ، نجد ان العديد من المتصلات المفيدة

للاستخلاص تكون ايضا مفيدة ككواشف في الطرق الطيفية الضوئية لأيونات المعادن . فوجود أيون المعدن على شكل كلاًبة او تجمع أيوني في الطبقة العضوية غالبا يؤدي الى قوة امتصاص جزئية Molar absorptivity كبيرة مما يؤدي الى زيادة في الحساسية .

وفي طرق الانبعاث يمكن ادخال الطبقة العضوية المحتوية على مترابك المعدن مع المتصلة مباشرة في المصدر . وغالبا ما يؤدي وجود المذيب العضوي الى زيادة في الحساسية بمعدل يصل الى ١٠ او ١٠٠ ضعف بالمقارنة بالماء .

أسئلة Questions

- ١ . قارن الفروق والتشابهات بين كروماتوغرافيا التجزئة والاستخلاص بالمذيب .
- ٢ . لماذا تكون كلاًبات المعادن اكثر قابلية للاستخلاص من الاملاح غير العضوية بواسطة المذيبات العضوية ؟
- ٣ . اشرح لماذا يفضل ان يكون النوع المستخلص في الطور الاكثر كثافة في عملية الاستخلاص بالمذيب .
- ٤ . اقترح الاسباب التجريبية والكيميائية التي تؤثر في المظاهر الكمية للاستخلاص .
- ٥ . يستخلص العديد من أيونات المعادن في مذيبات عضوية مثل متراكب ٨ - هيدروكسي كينولين 8-hydroxyquinoline فاذا كان التفاعل العام هو :



- ٦ . اشرح لماذا يعتمد الاستخلاص على الرقم الهيدروجيني pH .
- ٧ . اقترح طريقة يمكن ان تستعمل لاجراء عملية استخلاص مستمرة .
- ٨ . من الطرق المستعملة كثيرا ان يستخلص مقدار ضئيل من ايون معدن من خليط معقد في طور عضوي ثم يتم ادخال الطور العضوي مباشرة في اللهب في مقياس الطيف اللهب . ومن الملاحظ في هذه التجربة ان الحساسية اعلى لايون المعدن في الطور العضوي منها في الماء . اشرح هذه الملاحظة .
- ٩ . احسب معامل توزيع اليود بين رابع كلوريد الكربون CCl_4 والماء اذا كانت ٩٨.٥٪ من اليود في ٥٠ مل ماء تستخلص في ٥٠ مل من رابع كلوريد الكربون .
- ١٠ . معامل توزيع متراكب معدني ٣٩٤ر3 وذلك لاستخلاصه من الماء في ميثيل ايسوبيوتيل كيتون methyl isobutyl ketone . فاذا استعملت مذيبات مائية وكيتون بمقادير من ٥٠ مل ، احسب عدد الاستخلاصات المطلوبة لازالة ٩٩.٩٪ من المعدن من المحاليل المائية .

الفصل الثامن والعشرون

مقدمة في الكيمياء الكهربائية

Introduction to Electrochemistry

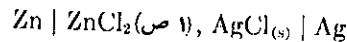
مقدمة Introduction

من الممكن تصنيف الأساليب التقنية لطرق التحليل الكهربائية إلى مجموعتين رئيسيتين ، هما : الطرق الفولتامترية (Voltammetric methods) (طرق قياس الفولت - أمبير) عند عندما يكون التيار المار بالخلية صفراً (طرق القياس الجهدية (Potentiometry)، والطرق الفولتامترية عندما يكون للتيار المار بالخلية قيمة محددة (يشار لهذه الطرق عادة بالطرق الفولتامترية Voltammetry). وفي طرق القياس الجهدية التي بُحِثَ بالتفصيل في الفصول : العاشر ، والحادي عشر ، والثالث عشر ، تُقاس جهود الخلايا الكهروكيميائية مع الأخذ في الاعتبار عدم السماح بمرور تيار ملحوظ أما الطرق الفولتامترية (وهي التي ستُبحث هنا باختصار) فيُسمَح فيها بمرور تيار كهربائي خلال الخلية الكهروكيميائية وذلك حتى يحدث التحليل الكهربائي electrolysis . ويمكن تعريف التحليل الكهربائي بأنه العملية التي تتحول فيها مكوّنات محلول الخلية من حالة تأكسد معينة إلى حالة تأكسد أخرى ، وذلك بواسطة التيار الكهربائي المار خلالها ، ويحدث هذا على سطح القطب الملاصق لمحلول الخلية .

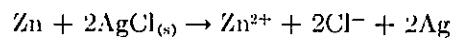
والمهبط (Cathode) في خلية التحليل الكهربائي هو ، القطب الذي يستقبل الإلكترونات من مصدر القوة الدافعة الكهربائية الخارجي ، وينقلها إلى المتفاعلات في المحلول ، ويحدث الاختزال على سطح هذا القطب . أما القطب الآخر فيستقبل بدوره الإلكترونات من المحلول ، ويعدُّ بذلك مركزاً لحدوث عملية التأكسد ، ويُعرَف هذا القطب بالمصعد (anode) .

خلية التحليل الكهربائي The Electrolytic Cell

لقد وُصِفَت طرق القياس الجهدية وتطبيقات الخلية الجلفانية في الفصلين العاشر والحادي عشر . وطبقاً لما ذُكِرَ سابقاً ، فإن الخلية الجلفانية تمتلك القدرة على توليد طاقة تلقائية على شكل جهد . وبالمقابل فإن خلية التحليل الكهربائي هي التي يجب أن يُبذل عليها جهد خارجي ، وذلك لتزويد الخلية بطاقة قادرة على إرغام تفاعل كهروكيميائي ما على الحدوث . فلنأخذ مثلاً ، الخلية التي تحوي زوج القطبين ، خارصين - فضة ،



والتفاعل التلقائي الذي سيحدث في هذه الخلية هو :



وسيتولد عن ذلك جهد مقداره ٠.٩٨٥ فولت .

فاذا بُذِلَ على هذه الخلية جهد أكبر من فولتية الخلية التلقائية ومعاكس لها ، فسيؤدي ذلك إلى إرغام التفاعل السابق على الانعكاس بالشكل التالي :



ويصبح قطب الخارصين في هذه الحالة هو المهبط . ويقابل هذا التفاعل عملية شُحْن charging الخلية الجلفانية .

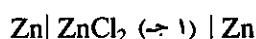
هذا وقد تَمَّت القياسات في الخلايا الموصوفة في الفصول الثلاثة ، ١٠، ١١، ١٣ عندما كانت قيمة التيار المار بين القطبين صغيرة لدرجة لا تُذكر . وهكذا فإن تراكيز المواد الفعّالة كهربائياً electroactive species في محاليل الخلايا المذكورة لم تتغير . وبالمقابل ، ففي الطرق المبينة في هذا الفصل ، يُمرَّر في الخلية تيار كهربائي ملحوظ الذي يؤدي بدوره إلى تغيير تركيز العينة في الخلية (أي أن المواد الفعّالة كهربائياً تتحلَّل بعملية التحليل الكهربائي) .

الاستقطاب التركيزي Concentration Polarization

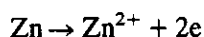
عندما يبذل جهد على خلية كهروكيميائية فإن المحلول الساكن (غير المحرَّك) يعمل كموصل معدني ، وينطبق عليه قانون أوم ، وذلك على النحو التالي .

$$iR = E$$

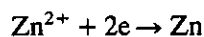
حيث تُمثَّل : E الجهد المبذول بالفولت ، i التيار بالأمبير ، R المقاومة بالأوم . هذا ، ويجب ان تكون العلاقة بين الجهد والتيار علاقة خطية (Linear function) ، ولسوء الحظ ، فإن هذه العلاقة ليست خطية في حالة الخلايا الكهروكيميائية . ولنأخذ مثلاً ، الخلية التالية :

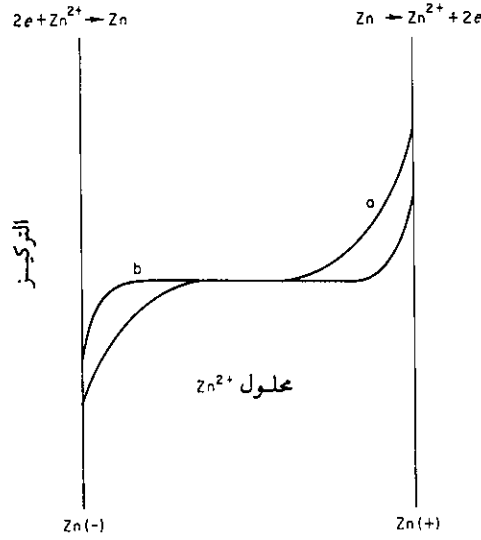


فاذا ازداد فرق الجهد بين قطبي الخارصين ، فإن تدرّج التركيز (concentration gradient) على القطبين يتغير على الصورة الموضّحة في الشكل ١-٢٨ . هذا ويؤكِّد خارصين المصعد كما يلي :



في حين أن أيونات الخارصين ، تُختَزَل على المهبط كما يلي :

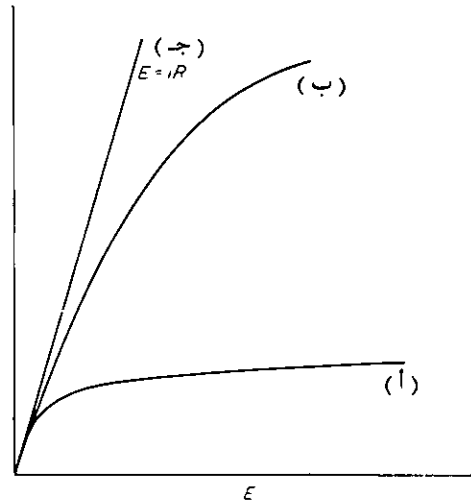




الشكل ٢٨-١ : تدرج تركيز $Zn(II)$ على كل من مصعد ومهبط الخارصين (أ) التدرج في محلول ساكن ؛ (ب) التدرج في محلول محرك .

ويتمثل التأثير الكلي لما يحدث على الاقطاب في اختلاف تراكيز أيونات الخارصين على كل من القطبين مختلفة بشكل واضح . وكلما ازداد فرق الجهد بين القطبين ، يزداد التباين بين تركيز الخارصين على كل منها . ويتغير الجهد على كل من القطبين وفقاً لمعادلة نرنست على النحو التالي :

$$(٣-٢٨) \quad E_{Zn^{2+}, Zn}^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{Zn^{2+}} = E_{Zn^{2+}, Zn}$$



الشكل ٢٨-٢ : انحراف سلوك المحلول عن قانون أوم (أ) الانحراف في محلول ساكن ؛ (ب) الانحراف في محلول محرك ؛ (ج) موصل معدني مثالي .

ويؤدي هذا التغير في الجهد إلى توليد قوة دافعة كهربائية عكسية (back emf) وإعطاء منحني ، التيار - الفولتية ، مشابه للمنحنى (أ) في الشكل ٢٨-٢. وتُدعى هذه الظاهرة ، الاستقطاب التركيبي . ويُلاحظ أن منحني التيار الفولتية يستوي في النهاية ، وذلك لأن انتشار الأيونات من ، وإلى ، كل من القطبين ، يصل إلى حالة الثبات ، وهكذا ، فإن التيار المقابل لهذا الجزء من المنحنى يسمى التيار النهائي (التيار المحدد) limiting current . ويُسمى نظام الخلية عند قيمة التيار هذه ، النظام الموجّه بالانتشار diffusion controlled system .

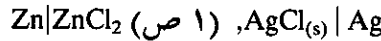
ومن ناحية أخرى ، فإذا حُرِّك محلول الخلية ، فإن التدرج في التركيز ، الملاحظ على الاقطاب ، يصبح أقل حدة منه في حالة المحلول الساكن . ويؤدي ذلك إلى قوة دافعة كهربائية عكسية أقل ، بحيث أن التيار سيكون عند أي جهد مبدول في حالة المحلول المحرّك أكبر منه في حالة المحلول الساكن (المنحنى ب في الشكل ٢٨-٢) .

وفي كلا الطرفين ، سواء كان الانتشار هو العملية المتحكّمة بحركة الأيونات في المحلول (المحلول الساكن) ، أو حالة المحلول المحرّك ، فإنه سيحدث انحراف عن حالة الموصّلات المعدنية (الشكل ٢٨-ج) . وهكذا فيلزم بذل فولتية زائدة على الخلية ، حتى تبقى قيمة التيار المار بها مماثلة لما يحدث في حالة الموصّلات المعدنية .

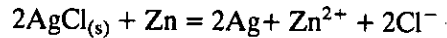
Equilibrium and Non—equilibrium Electrode Systems

أنظمة الأقطاب المتوازنة وغير المتوازنة

افتراض الخلية الجلفانية التالية :



التي يكون تفاعلها على النحو التالي :

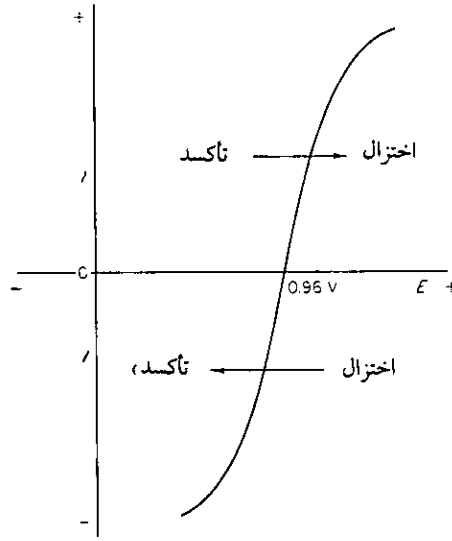


وسيكون جهد الاتزان equilibrium potential ، اتران E ، المتولد من هذه الخلية ، تحت ظروف يكون فيها المحلول ساكناً ، ٠.٩٨٥ فولت . وكذلك فإن التيار الكليّ المار بالخلية يُعطى بالعلاقة التالية :

$$i = i_{\text{مهبط}} + i_{\text{مصدر}}$$

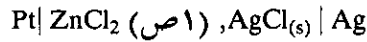
حيث $i_{\text{مهبط}}$ هو التيار ذو القيمة الموجبة (المشار له بالإشارة + ، في الشكل ٢٨-٣) الناتج عن تفاعل الإختزال و $i_{\text{مصدر}}$ هو التيار ذو القيمة السالبة (المشار له بالإشارة - ، في الشكل ٢٨-٣) الناتج عن تفاعل التأكسد . وإذا كان الجهد المبدول مساوياً لجهد الاتزان ، فإن ، $i_{\text{مهبط}} = i_{\text{مصدر}}$ ، أي أنه لا يمر تيار في الخلية في هذه الحالة . ويوضح الشكل ٢٨-٣ الوضع الذي يكون عنده التيار المار في الخلية صغيراً ، وكذلك يُشاهد عليه كل من تفاعلي المهبط والمصدر .

أما إذا كانت الفولتية المبدولة على الخلية مختلفة عن جهد الاتزان ، فسيحدث التحليل الكهربائي ، وتقرب مكوّنات المحلول في الطبقة الملاصقة لسطح القطب من حالة اتران جديدة . ويكون بالامكان تتبّع اتجاه تفاعل المهبط أو المصدر .



الشكل ٢٨-٣ : التغير في التيار بدلالة التغير في الجهد المبذول على خلية جلفانية

فلو افترضنا الخلية التالية :



إن هذه الخلية سوف لا تعطي جهداً تلقائياً (كما في الخلية الجلفانية) ، وذلك لأن قطب البلاتين ليس في حالة اتزان مع بقية النظام . ونظراً لذلك ، فإن تيار المهبط فقط هو الذي يُشاهد ، عندما يُبذل جهد خارجي على هذه الخلية . وعند زيادة الفولتية ، تُلاحظ زيادة ضئيلة جداً في التيار (أنظر الشكل ٢٨-٣) ، ويُسمى التيار الضئيل المتولد ، التيار المتخلف (residual current) . وتستمر هذه الزيادة الضئيلة ، في التيار ، حتى تصل الفولتية إلى حوالي ٠.٩٨٥ فولت . وعند هذه الفولتية ، تبدأ عملية اختزال أيونات الخارصين ، وبترسب فلز الخارصين على قطب البلاتين (يسمى قطب البلاتين ، قطب عامِل working electrode) . ويصاحب عملية الاختزال هذه زيادة في التيار . فإذا كان محلول الخلية ساكناً (أي أن الانتشار فقط هو الذي يتحكم بحركة الأيونات) فإن الزيادة في التيار ستصل إلى قيمة نهائية تسمى بالقيمة المحددة limiting value ، وأي زيادة في الجهد بعد ذلك سوف لا تؤدي إلى زيادة في التيار المار بالخلية . وتسمى التيار عند هذا الحد تيار الانتشار diffusion current . وتسمى النقطة (الجهد) التي يبدأ عندها الزيادة في التيار جهد التحلل decomposition potential .

ولدراسة خصائص القطب العامل ، يجب أن يُقاس جهده بالنسبة لقطب مقارنة داخلي (لقد تمت دراسة أقطاب المقارنة في الفصل العاشر) .

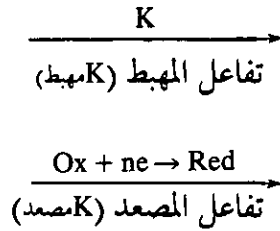
ومن الجدير بالذكر ، أن جهد الخلية الكلي ، E مجموع ، يساوي مجموع كل من الفرق بين جهد المصعد (E^{مصعد}) وجهد المهبط (E^{مهبط}) من جهة والجهد المتولد من مقاومة محلول الخلية (هبوط الجهد الاومي iR) من جهة أخرى . وعند

إدخال قطب مقارنة قياسي في محلول الخلية ، فمن الممكن قياس جهد المهبط بشكل مستقل عن المصعد ، وذلك لأن جهد قطب المقارنة سيبقى ثابتاً ، وهكذا ، فإن عملية قياس جهد القطب العامل ستكون دائماً منسوبة إلى قطب قياسي (قطب المقارنة) .

انتقال الالكترونات Electron Transfer

إن التفاعل الكلي على القطب يجري بمعدل سرعة ، يتحكم فيه العوامل التالية :

- (١) معدل سرعة انتقال الالكترونات بين القطب والمواد الفعالة كهربائياً ،
- (٢) معدل سرعة حركة المواد الفعالة كهربائياً (نقل الكتلة mass transport) باتجاه سطح القطب . وهذا ، ويتكون ثابت معدل السرعة rate constant الكلية ، K ، لانتقال الالكترونات ، من كل من ثابت معدل السرعة على المهبط ، K_c ، وثابت معدل السرعة على المصعد ، K_a ، ويمكن تمثيل ذلك على النحو التالي :

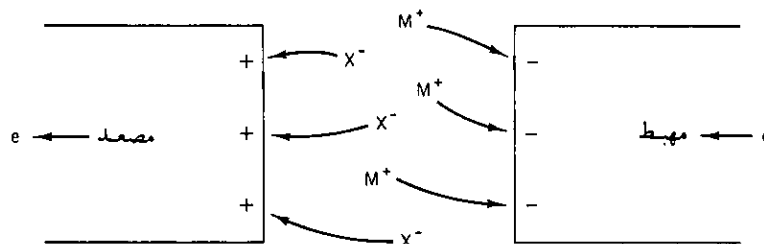


وتكون قيمة K كبيرة ، في الحالة التي يكون فيها معدل سرعة انتقال الالكترونات كبير ، ويُقال عندئذٍ أن العملية التي تحدث على القطب قابلة للانعكاس ؛ أما إذا كانت قيمة K صغيرة ، فإن العملية التي تحدث على القطب تكون غير قابلة للانعكاس .

نقل الكتلة في الخلية الكهروكيميائية Mass Transport

إن حدوث تناقص في تراكيز المتفاعلات على سطح القطب في الخلية ، أثناء عملية التحليل الكهربائي ، يؤثر على كل من جهد القطب ، وتيار التحليل electrolysis current . وهكذا ، فإن معدل سرعة نقل الكتلة (وهو معدل السرعة التي تتحرك عليه المتفاعلات من قلب المحلول إلى سطح القطب) يعد عاملاً هاماً في عمليات التحليل الكهربائي . وتتم عملية نقل الكتلة هذه بالعمليات الأساسية الثلاث التالية : الهجرة migration ، والانتشار diffusion ، والحمل Convection .

الهجرة Migration إن الهجرة هي عملية تحرك الأيونات تحت تأثير التدرج الكهربائي electrical gradients ، حيث ينجذب كل نوع من الأيونات إلى القطب المضاد له في الشحنة ، ويبيّن الشكل ٢٨-٤ توضيحاً للهجرة الأيونية داخل المحلول .



الشكل ٢٨-٤ : الهجرة الأيونية داخل المحلول .

وحركة الأيونات بالهجرة ، هي عملية غير مرغوب في حدوثها ، في الطرق الفولتامترية . ويمكن التخلص منها بإضافة الكتروليت مساند supporting electrolyte . ويكون هذا الألكتروليت إلى مادة خاملة كهروكيميائياً ، (٢) تركيزه أكبر بكثير من تركيز المواد الفعالة كهربائياً (أعلى بحوالي ١٠٠ مرة أو أكثر من ذلك) .

الانتشار Diffusion الانتشار هو حركة المواد الفعالة كهربائياً بتأثير التدرج في التركيز concentration gradient وتمتاز كل من المواد الفعالة كهربائياً بمعدل سرعة انتشار خاص بها ، وذلك عند حركتها خلال طبقة الانتشار diffusion layer ، الملاصقة لقطب ساكن stationary electrode ، موضوع في محلول ساكن . وتعتمد سرعة الانتشار على خواص كل من الأصناف المنتشرة والمذيب ، ولكنها لا تعتمد تقريباً على نوع الألكتروليتات المحيطة بهذه الأيونات . هذا ، وتُعطى قيمة التيار النهائي i نهائي المار أثناء التحليل الكهربائي بالمعادلة التالية :

$$I_{\text{نهائي}} = \frac{nFDCA}{d}$$

حيث n هي عدد الإلكترونات ، F الفاراداي ، D معتمل الانتشار ، C تركيز المادة الفعالة ، A مساحة سطح القطب المعرض للمحلول ، d سمك طبقة الانتشار على سطح القطب .

هذا ، وإذا أثر أحد عوامل نقل الكتلة الأخرى على المحلول ، كالتحريك المنتظم مثلاً ، فإن سمك طبقة الانتشار ، يصل إلى قيمة نهائية ثابتة . ويعد الانتشار هنا بطيئاً ، إذا ما قورن بحالة التحريك الميكانيكي mechanical stirring .

الحمل Convection إن عملية الحمل هي حركة المواد الفعالة كهربائياً ، تحت تأثير الاثارة الميكانيكية ، أو الاثارة الحرارية . فيعمل التحريك الميكانيكي على زيادة سرعة نقل الكتلة ، ونقص في سمك طبقة الانتشار ، الأمر الذي يؤدي إلى زيادة في التيار النهائي ، وعليه ، فيجب التحكم بسرعة التحريك ، حتى يتم الحصول على تيار ثابت . ويكون التحكم بالتحريك ، إما بترك المحلول ساكناً لا يُحرَّك ، أو أن تكون سرعة التحريك محدّدة . وإذا استخدم محلول ساكن ، على فترات زمنية طويلة ، فإنه يلزم التحكم بدرجة الحرارة ، وذلك نظراً لحدوث الحمل في المحلول بتأثير الحرارة .

قانونا فاراداي Faraday's Laws هناك علاقة تربط بين كمية المادة المتحللة في عملية التحليل الكهربائي ، وكمية الكهرباء المارة في المحلول . وقد وضع العالم مايكل فاراداي Michael Faraday (عام ١٨٤٣) هذه العلاقة على شكل قانونين ، سميّا بقانوني التحليل الكهربائي ، وذلك بعد دراسته المستفيضة للخلايا الالكتروليتية . وهذان القانونان هما :

- ١ - يتناسب مقدار التغير الكيميائي المتولد بتأثير تيار كهربائي طردياً مع كمية الكهرباء التي تمر في المحلول .
- ٢ - تتناسب كميات المواد المختلفة ، المتفاعلة أو المترسبة بفعل كميات متكافئة من الشحنة الكهربائية ، مع الاوزان المكافئة لهذه المواد .

وتُقاس كمية الكهرباء المارة خلال الخلية ، بحاصل ضرب شدة التيار المار بها في زمن مروره . فاذا أُكسِدَ أو اختزل وزن مكافئ واحد من مادة ما ، فإن كمية الكهرباء التي يجب أن تمر خلال المحلول تكون فاراداي واحد (F) . ويكافئ الفاراداي الواحد حوالي ٩٦٥٠٠ كولوم Coulomb ؛ والكولوم هو كمية الكهرباء المارة في موصل كهربائي عند تيار شدته أمبير واحد خلال ثانية واحدة .

وتجدر الإشارة إلى أنه عند الجمع بين قانوني فاراداي ، يمكن الحصول على علاقة رياضية تربط كمية المادة المؤكسدة أو المختزلة مع كمية الكهرباء المارة خلال المحلول ، وهذه العلاقة هي :

$$(٤-٢٨) \quad \frac{t \times i \times \text{الوزن المكافئ}}{F} = W$$

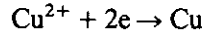
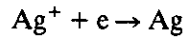
حيث W هي وزن المادة المؤكسدة أو المختزلة ، أشدة التيار بالأمبيرات ، t الزمن بالثواني ، F الفاراداي (٩٦٥٠٠ كولوم) .

ويُعرف الوزن المكافئ لمادة ما ، بالوزن الصيغي أو الوزن الذري لهذه المادة مقسوماً على عدد الإلكترونات المفقودة أو المكتسبة لكل جزيء أو ذرة أثناء العملية الكهروكيميائية . وتحقق المعادلة (٤-٢٨) فقط في الحالة التي تكون فيها كفاءة التيار current efficiency في العملية الكهروكيميائية ١٠٠٪ . وتُعرف كفاءة التيار لأي عملية كهروكيميائية بأنها النسبة بين التيار المستهلك لتفاعل مُعين والتيار الكلي المار خلال المحلول . وإذا حصل في الخلية تفاعل كهروكيميائي واحد فقط ، فإن كفاءة التيار لهذه العملية تكون ١٠٠٪ .

وإذا افترضنا أن خلتي تحليل كهربائي وُصِلتا معاً على التوالي بحيث تحوي إحدهما محلول الفضة (I) والأخرى محلول النحاس (II) ، فانه يتصاحب مع مرور كمية من الكهرباء في الخلية مقدارها فاراداي واحد ، طلاء وزن ذري جرامي من الفضة (أي ١٠٧ر٨٧ جم) ونصف وزن ذري جرامي واحد من النحاس (أي ٣١ر٧٧ جم) .

المثال ٢٨ - ١ : احسب الوزن الذي يُطلى من كل من الفضة والنحاس عند مرور كمية كهرباء مقدارها ٠ر١ فاراداي ، خلال خليتين موصولتين على التوالي تحوي إحدهما محلول الفضة والأخرى محلول النحاس افترض أن كفاءة التيار ١٠٠٪ في كلا المحلولين .

تُمثِّل عملية اختزال كل من الفضة والنحاس في خليتيهما كما يلي :



فالوزن المكافئ للفضة هو ١٠٧.٩ / ١ ، ومن ثَمَّ فإن ، $t \times i = 9650 = 1 \times i$ كولوم = ٠.١ فاراداي

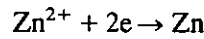
$$\frac{(1/107.9) \times 9650}{9650} = W \quad \text{إذن}$$

$$W = 107.9 \text{ جم فضة}$$

كذلك فإن الوزن المكافئ للنحاس هو ٢/٦٣.٥٤ ، ومن ثَمَّ فإن ،

$$W = \frac{(2/63.54) \times 9650}{9650} = 3.177 \text{ رجم}$$

المثال ٢٨-٢ : حُلِّل محلول خارصين كهربائياً لمدة ٣٠ ثانية باستخدام تيار شدته ١.٠ ملي أمبير . احسب وزن الخارصين المطلي على القطب (افتراض أن كفاءة التيار ١٠٠٪)
حسب التفاعل الكهروكيميائي التالي :



الوزن المكافئ للخارصين = ٢/٦٥.٣٨

عدد الكولومات المارة خلال المحلول = $t \times i = 1.0 \times 10^{-3} \times 30 = 3.0 \times 10^{-2}$ ثانية

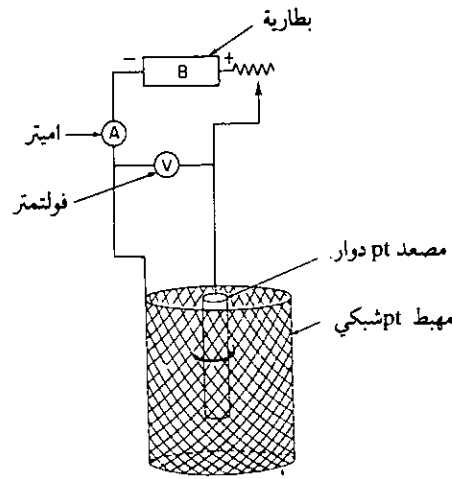
$$W = \frac{(2/65.38) \times 3.0 \times 10^{-2}}{9650}$$

$$= 1.0 \times 10^{-6} \text{ جم}$$

طرق القياس (الكهرو ووزنية) Electrogravimetry إن طرق القياس الوزنية الكهربائية (الكهرو ووزنية) هي الطرق التي يتم فيها طلاء كهربائي للفلز ، كميّاً ، على أحد الأقطاب الذي يكون عادة من البلاتين . وتُعَيَّن كمية الفلز المطلية ، بالفرق بين وزن قطب البلاتين قبل عملية الطلاء الكهربائي وبعده .

وفي عملية الطلاء الكهربائي ، يُرغمُ تيار بالمرور بين مهبط ، على شكل شبكة اسطوانية من البلاتين ، ومصعد بلاتين على شكل سلك ، وذلك باستخدام الدائرة الكهربائية كالمبيّنة في الشكل ٢٨-٥ . وعند اكتمال ترسُّب الفلز ، يؤخذ المهبط ، ويحَقَّف ، ويوزن . وهناك غايتان أخريان للتحليل الكهربائي هما : (١) الترسيب الإلكترولي (electroly-)

(tic deposition) ، الذي يتم بواسطة فصل المواد المترسبة على القطب من بقية المحلول (وتسمى بعملية الفصل الكهربائي electroseparation) ، ٢ (والترسيب الالكتروني الذي يستخدم لأغراض التحضير الكيميائي (الطلاء الكهربائي electroplating) .



الشكل ٢٨-٥ : تركيب أقطاب البلاتين المستعملة في الترسيب الكهربائي .

الترسيب الكهربائي باستعمال تيار ثابت Constant Current Electrodeposition

إن المبدأ الأساسي لهذه الطريقة هو أن يُبذل تيار مهبطي Cathodic Current ثابت (إذا كان المطلوب هو الترسيب على المهبط) على خلية التحليل الكهربائي ، وبالتالي فإن المادة الأسهل اختزالاً على المهبط ستترسب في البداية . فإذا كان في المحلول مادة واحدة فعالة كهربائياً ، فإنها تترسب بشكل كامل . وإذا احتوى المحلول عدة مواد فعالة كهربائياً ، فإنه ليس من الممكن أن تترسب أحد هذه المواد إنتقائياً بوجود المواد الأخرى ، وذلك لأن الجهد على القطب (المهبط) يتغير بشكل مستمر . ويستخدم الجهاز الميّن في الشكل ٢٨-٥ في عمليات التحليل الكهربائي التي تتم تحت تأثير تيار ثابت . ونظراً لامكان بذل تيار مهبطي كبير في هذه الحالة ، فإن عملية الطلاء تكون سريعة .

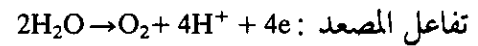
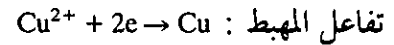
الترسيب الكهربائي بالتحكم بجهد المهبط : Constant Potential Electrodeposition

يعتمد مبدأ هذا الأسلوب التقني على عدم السماح لجهد المهبط (عندما يكون المطلوب هو تفاعل المهبط) بالوصول إلى قيمة تصبح عندها مادة أخرى ، بجانب المادة الأصلية ، فعالة كهربائياً . وهكذا فإن الجهد المبذول على الخلية يجب أن يكون كبيراً ، لدرجة كافية للسماح بتحليل مادة واحدة كهربائياً ، ولكن ليس للحد الذي يسمح بترسب المادة الثانية التي تلي الأولى في الفعالية الكهربائية . هذا ، ويجب تخوير جهاز التحليل الكهربائي الميّن في الشكل ٢٨-٥ قبل استخدامه لعملية الترسيب الكهربائي ، وذلك بالتحكم بجهد المهبط . وتتضمن عملية التخوير ، غمس مقارنة في الخلية لقياس جهد المهبط ، بالإضافة إلى بعض التخوير في مجموعة الدوائر الكهربائية circuitry لمنع انحراف جهد المهبط عن القيمة المحددة مسبقاً هذا ويجب أن يكون الفرق بين جهدي اختزال مادتين فعاليتين كهربائياً حوالي ٢٠ فولت ،

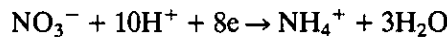
وذلك حتى يمكن ترسيب أحدهما انتقائياً بوجود الأخرى . وعند تغيير جهد المهبط ، يمكن الحصول على ترسيب متعاقب sequential deposition .

ومع أن الترسيب الكهربائي بالتحكم بالجهد يكون أكثر انتقائية من طرق الترسيب الكهربائي باستعمال تيار ثابت ، إلا أن طرق التيار الثابت تستخدم على مدى أوسع وذلك لأن التحليل الكهربائي فيها يكون أسرع . وتظل قيمة التيار ثابتة لا تتغير أثناء التحليل الكهربائي بطرق التيار الثابت ، أما في طرق التحكم بالجهد فإن شدة التيار تكون عالية في بداية التحليل الكهربائي ولكنها تتناقص إلى حوالي الصفر عند اقتراب الترسيب من نهايته .

ولربما تكون أكثر طرق القياس الوزنية الكهربائية استعمالاً هي التي يُعين بواسطتها النحاس . وتكون التفاعلات على كل من مهبط ومصعد البلاتين في هذه الطريقة على النحو التالي :



وتتم عملية التحليل الكهربائي هنا بوجود حامض الكبريتيك أو النيتريك في المحلول . ويجب أن لا يكون تركيز الحامض كبيراً جداً ، وإلا فإن غاز الهيدروجين سيتكون على المهبط ، كنتائج لاختزال أيونات الهيدرونيوم عليه . ويتداخل التفاعل المؤدي لتكوين غاز الهيدروجين مع عملية طلاء النحاس على المهبط ، مسبباً تفتت النحاس المترسب وسقوطه عن سطح القطب . ويمكن منع اختزال أيون الهيدرونيوم بإضافة أحد أملاح النترات إلى المحلول ، فيُختزل أيون النترات إلى الأمونيا وفقاً للتفاعل التالي :



ويتم في هذه الطريقة الحصول على طبقة متجانسة من طلاء النحاس على المهبط ، وتكون هذه الطبقة ملتصقة به تماماً بحيث لا تكون عرضة للتفتت . هذا ويجب أن تكون الأقطاب المستخدمة في عملية التحليل الكهربائي نظيفة وخالية من الشوائب مثل المواد الدهنية التي تمنع الفلز من الالتصاق على سطح القطب .

وتجدر الإشارة إلى أن بعض الأيونات تميل للتداخل في عملية الترسيب الكهربائي للنحاس . ومن المحتمل أن يكون تداخل أيون الكلوريد أكثر وضوحاً من غيره للأسباب التالية :

- ١ - يؤكسد أيون الكلوريد السالب إلى غاز الكلور على المصعد . وحال تكون هذا الغاز فمن الممكن أن يتفاعل مع كل من فلز النحاس المترسب على المهبط ومع قطب البلاتين نفسه . وسيكون وزن المادة المترسبة في النهاية أقل مما هو متوقع .
- ٢ - ويتداخل أيون الكلوريد أيضاً في عملية اختزال النحاس (II) إلى فلز النحاس ، وذلك لأن أيون الكلوريد السالب يكون معقداً مع أيون النحاس (II) مؤدياً إلى ثبات الأخير في المحلول .

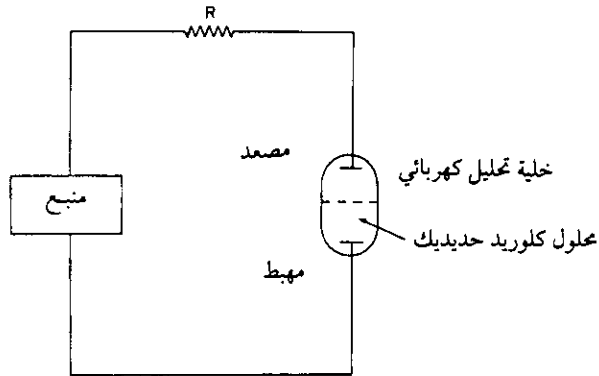
الطرق الكولومترية Coulometry

تنطبق الطرق الكولومترية على الأساليب التقنية التي تعتمد على قياس كمية الكهرباء بالكولوم (أي قياس $t \times i$) افتراضاً خلية تحليل كهربائي تحوي أيون فلزي معين ، وأنه يراد تعيين هذا الأيون بقياس حاصل ضرب التيار في زمن مروره في الخلية يمكن استخدام طريقة التيار الثابت أو طريقة التحكم بالجهد لهذا الغرض : فعند ما يُبدل تيار ثابت على

الخلية فان جهدها يجب أن يتغير وفقاً لمعادلة نرنست . وعند استمرار عملية التحليل الكهربائي فان فرق الجهد بين المهبط والمصعد يزداد كلما نقص تركيز الأصناف المؤكسدة . وهكذا ، فاذا وُجد في الخلية مادة أخرى (أيون فلزي آخر أو المذيب) قابلة للاختزال فانها في النهاية ستدخل في التفاعل ، وعليه فان التيار المبذول سيُسْتَهْلَك لاختزال هذه المادة بالإضافة إلى أيونات العينة الأصلية . ومن ناحية أخرى فاذا استُخدِمَ جهد ثابت ، فان التيار يتناقص مع الزمن ، وذلك لتناقص الأيونات التي تحمل التيار في المحلول ، الأمر الذي يؤدي إلى التخلص من التداخلات الناجمة عن التفاعلات المنافسة للتفاعل الأصلي .

ويشيع استخدام كلا الاسلوبين في عمليات التحليل الكيميائي ، فُتُسْتَخْدَم الطرق الكولومترية باستعمال تيار ثابت constant potential coulometry ، أساساً في المعايرات الكولومترية Coulometric titrations ، أما الطرق الكولومترية باستعمال جهد ثابت constant potential coulometry فانها توفر إنتقائية التحكم بالجهد . ومن الأهمية بمكان ملاحظة أن القياسات الكولومترية الكمية لا تحتاج محاليل قياسية للتعير ، وذلك لأن الكولومتر Coulometer يعير داخلياً بقياس حاصل ضرب التيار في الزمن .

الطرق الكولومترية باستعمال تيار ثابت Costant Current Coulometry يُبين الشكل ٢٨-٦ مخططاً للجهاز المستخدم في الطرق الكولومترية باستعمال تيار ثابت . والمكونات الأساسية في هذا الجهاز هي : بطارية أو منبع كهربائي ، ومقاومة عالية للمحافظة على تيار ثابت ، وخلية تحليل كهربائي . وتُفَصَّل الخلية هنا إلى جزئين ، يحوي أحدهما المهبط والآخر المصعد ، وذلك للحد من انتشار الأصناف المختزلة أو المؤكسدة في الأقطاب المتكونة عليها إلى الاقطاب المضادة .



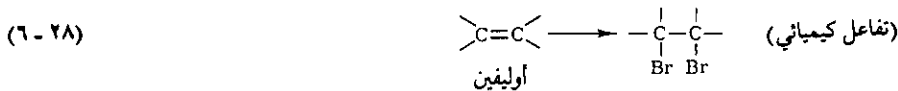
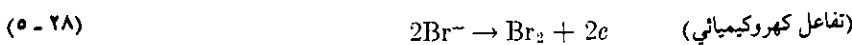
الشكل ٢٨ - ٦ : شكل تخطيطي لكولومتر بسيط تيار ثابت . مأخوذ من

[G.W.C.Miller and G.Philips, "Coulometry in Analytical Chemistry", Pergamon Press, Oxford, 1967]

وتُسْتَخْدَم الطرق الكولومترية غالباً ، باستعمال تيار ثابت في المعايرات الكولومترية ، وهناك متطلبات أربعة يجب توافرها قبل بدء المعايرة الكولومترية ، وهي : أولاً ، يجب إيجاد مذيب مناسب أو مركب ، يكون بمقدوره تزويد الخلية بالمكونات الضرورية التي تعمل على توليد المادة المعايرة بطريقة كهروكيميائية electrochemical generation . ثانياً ، يجب أن تُخْتَار قيمة التيار المُسْتخدَم بحيث تكون كثافة التيار current density ، $\frac{i}{A}$ ، (حيث A مساحة سطح القطب) على القطب صغيرة لدرجة كافية تضمن كفاءة تيار مقدارها ١٠٠٪ . ثالثاً ، يجب أن تُخْتَار القطبية المناسبة للتيار current

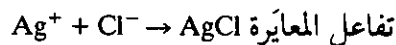
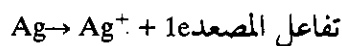
polarity وذلك لتعمل على توليد المادة المعايرة على القطب . وأخيراً ، يجب اختيار طريقة للكشف عن نقطة النهاية . وفي الوقت الذي تتوافر فيه جميع المتطلبات المبينة في الخطوات السابقة ، تصبح عملية المعايرة الكولومترية مشابهة تقريباً للمعايرات التقليدية ، باستثناء استبدال السحاحة بقطب عامل .

فالبروم مثلاً ، مُعَايِر مفيد جداً في التفاعلات العضوية ، إلا أنه من الصعوبة بمكان تحضير محلول قياسي منه . وهكذا فمن الممكن توليده وتقريبه في وقت واحد باستخدام الطريقة الكولومترية ويتم ذلك بإضافة أحد أملاح البروم إلى محلول الخلية وأكسدته كهروكيميائياً إلى البروم ، وبذلك تتولد المادة المعايرة موضعياً in situ . هذا وتُعين كمية البروم المتولدة بقياس التيار المار في الخلية وزمن مروره . ويمكن معايرة الأوليفينات مثلاً بهذه الطريقة ، إذ يُضاف إلى خلية المعايرة عينة المادة المراد تعيينها مع كمية فائضة من أحد أملاح البروم الذائبة ، وتوضع الخلية داخل مقياس الطيف الضوئي (المطياف) وعند بدء تمرير التيار ، تبدأ التفاعلات التالية بالحدوث :



وعند تفاعل عينة الأوليفين كلها ، يبدأ البروم المتولد موضعياً بالازدياد حيث يُكشف عنه بازدياد مقدار الامتصاص absorbance للمحلول في الخلية . ومن ثم يُقاس الزمن اللازم للوصول إلى نقطة النهاية بِحَرَص . ويمكن بهذه المعلومات حساب كمية الأوليفين في العينة .

ومن أكثر المعايرات المولدة كهربائياً استخداماً في النواحي العملية هو أيون الفضة (I) . ويتم ذلك بغمس سلك من الفضة في محلول العينة ليعمل كمصعد ، فتولد كمية معينة من أيون الفضة (I) وذلك عن طريق التحكم بشدة التيار* المار في الخلية بقياس زمن التحليل الكهربائي . وعند تعيين أيون الكلوريد بهذه الطريقة تحدث التفاعلات التالية :



وعلى المبدأ المذكور أعلاه ، يعتمد عمل مقياس كوتلوف للكلوريد Cotlove Chloridometer الذي يُستخدَم لتعيين الكلوريد في البول . ويتكوّن هذا الجهاز أساساً من سلك فضة حلزوني ، يُغمَس في محلول الكلوريد المراد تعيينه ويعمل هذا السلك كمصعد في خلية التحليل الكهربائي . وعند بدء عملية التحليل الكهربائي يتولد أيون الفضة (I) الذي يُرسَّب أيون الكلوريد ويزيحه من المحلول . ويُكشَف عن نقطة النهاية بطريقة القياس الجهدية . ويُستخدَم مقياس الكلوريد هذا أيضاً في معايرة الميركاتانات mercaptans ، والهالوجينات الأخرى غير الكلوريد ، ومجموعات كبريتوهيدريل Sulfhydryl .

* يجب أن تكون كفاءة التيار المار في الخلية ١٠٠٪ وذلك لأن عدد الكولومات يُقاس بحاصل ضرب التيار في زمن مروره .

ويوضح الجدول ٢٨-١ قائمة بأمثلة أخرى للمعايير الكولومترية ، ويمكن تعيين معظم المواد المحللة بهذه المعايير بتركيز ميكرونية أو فوق ميكرونية (متناهية في الصغر) ultramicro ، وذلك لأنه من الممكن قياس كل من الزمن والتيار على درجة عالية من الصحة .

الجدول ٢٨-١ : أمثلة على التحاليل الكولومترية

المادة	المعاير	المادة	المعاير
Ag(I)	I ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻	حامض اسيتيك	OH ⁻
Ce(II)	Fe(II)	حامض اسكوربيك	I ₂
CN ⁻	Hg(II)	هكسين حلقي	Br ₂
S ²⁻	I ₂	سيستين	Hg(II)
Sb(III)	Br ₂	هيدرازين	Br ₂
U(III)	Ti(III)	بيريدين	H ₃ O ⁺

المثال ٢٨ - ٣ : عُوِيَرَت ١٠٠ مل من محلول كلوريد مع أيون الفضة بالطريقة الكولومترية باستعمال تيار شدته ١٠٠ ملي أمبير . احسب تركيز أيون الكلوريد في المحلول ، إذا ظهرت نقطة النهاية بعد مرور ١٠٢ ثانية . علماً بأن أيون الفضة المعايير يتولد على المصعد (مصعد فضة) في خلية مثل التي تظهر في الشكل ٢٨-٧ . ولقد تم الكشف عن نقطة النهاية بطريقة القياس الجهدية باستخدام زوج القطبين : Ag - قطب الكالوميل المشبع .

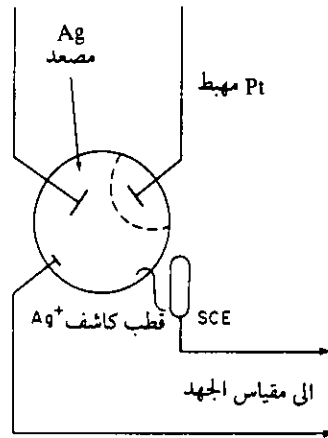
يمكن حساب الفضة المتولدة بفعل التيار باستخدام قوانين فاراداي على النحو التالي :

$$\text{وزن } Ag^+ = \frac{(n/Ag^+) \times t \times i}{F}$$

$$\frac{t \times i}{nF} = \frac{\text{وزن } Ag^+}{\text{الوزن الذري } Ag^+} = \text{عدد مولات } Ag^+ = \text{عدد مولات } Cl^-$$

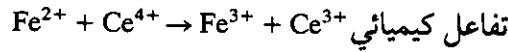
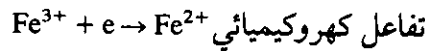
$$\text{عدد مولات } Cl^- = \frac{(10 \times 10^{-2}) (3-10 \times (10))}{1 \times 96500} = 10 \times 10^{-6} \text{ مول} / 100 \text{ مل}$$

اذن تركيز $Cl^- = 10 \times 10^{-6} \text{ ص } Cl^-$.



الشكل ٢٨ - ٧ : خلية كولومترية لمعايرة الكلوريد مع الفضة

هذا وتجدر الإشارة إلى أنه يمكن الكشف عن نقطة النهاية باستخدام عدة طرق آلية وكيميائية . فمثلاً ، يمكن الكشف عن نقطة النهاية بطريقة القياس الجهدية عند معايرة Ce(IV) مع Fe(II) المتولد كهروكيميائياً . وتحدث التفاعلات التالية في هذه العملية :

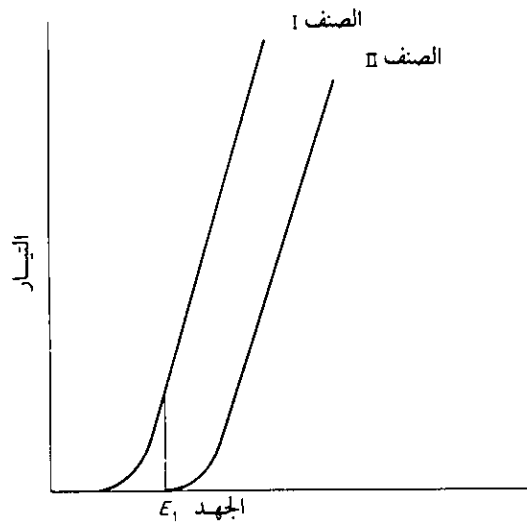


أما إذا حدث تغير في اللون عند نقطة نهاية التفاعل ، كتغير لون دليل الحامض - القاعدة ، فانه يمكن الكشف عن نقطة النهاية بصرياً ، أو بطرق القياس الطيفية الضوئية . ومن الطرق الأخرى للكشف عن نقطة النهاية ، قياس التيار الناتج عن احد مكونات التفاعل عند جهد التحلل decomposition potential لهذا المكون (الطرق الامبيرومترية Amperometry ، أنظر الفصل التاسع والعشرين) . كذلك يمكن تتبع التغير في توصيل conductance المحلول للكشف عن نقطة النهاية أيضاً .

الطرق الكولومترية بالتحكم بالجهد **Controlled-Potential Coulometry** إن الأساس في الطرق الكولومترية بالتحكم بالجهد ، هو أن تُقاس كمية الكهرباء المارة خلال المحلول بينما يظل الجهد ثابتاً . وتُستخدَم هذه الأساليب التقنية بشكل عام ، لتعيين كميات ميكروية من الأيونات الفلزية في المحلول .

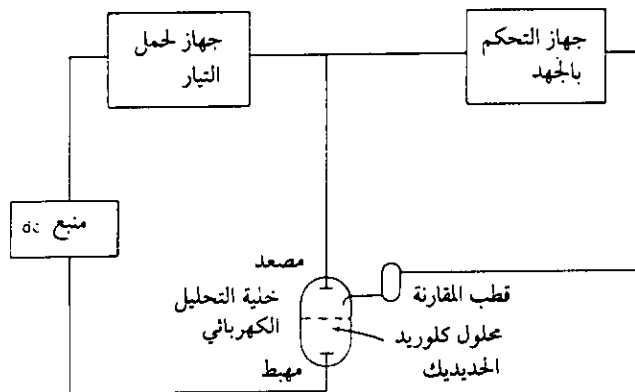
وكما ذُكر سابقاً ، فان الطرق الكولومترية بالتحكم بالجهد تتميز بدرجة من الانتقائية عند مقارنتها بطرق التحليل الكهربائي باستعمال تيار ثابت . فاذا افترضنا على سبيل المثال ، وجود صنفين فعالين كهربائياً في المحلول ، وأن لكل منهما جهد يختلف عن الآخر . فان منحني التيار - الفولتية المميزين لأيوني هذين الصنفين في محلول مُحَرَّك سيكونان على النحو المبين في الشكل ٢٨ - ٨ . فاذا كان المطلوب تحليل الصنف I مثلاً ، فان الجهد يجب أن يُضَبَّط على قيمة معينة بحيث لا يتفاعل الصنف II في الخلية الكهروكيميائية . ويجب أن يكون هذا الجهد أكبر من جهد التحلل للصنف I ،

ولكنه أقل من جهد التحلل للصنف II . وعند تحليل المحلول كهربائياً على هذا الجهد (ولنفرض أنه E_1) فيمكن تعيين كمية الصنف I بوجود الصنف II دون الحاجة إلى فصل بعضهما عن البعض الآخر قبل بدء عملية التحليل الكهربائي . أما إذا كان المطلوب هو تعيين تركيز الصنف II فيلزم إزاحة الصنف I قبل بدء عملية التحليل الكهربائي .



الشكل ٢٨-٨ : مسح منحني الجهد - التيار لصنفين من الأيونات يمكن فصلها بالطريقة الكولومترية بالتحكم في الجهد .

ومع أن هذه الطرق تتميز ببعض الانتقائية ، إلا أنها تصاحب ببعض التعقيدات الأخرى . فحيث أن خصائص محلول العينة المحللة تتغير أثناء التحليل الكهربائي ، فمن الصعب التحكم بالجهد لفترات طويلة من الزمن . وهكذا فإن الجهاز المستخدم هنا سيكون أكثر تعقيداً من ذلك المستخدم للتحكم بالتيار . ويبيّن الشكل ٢٨-٩ مخططاً تفصيلياً لهذا الجهاز .



الشكل ٢٨-٩ : رسم تخطيطي للجهاز المستخدم في الطرق الكولومترية بالتحكم في الجهد . مأخوذ من

[G.W.C.Miller and G.Philips, Coulometry in Analytical Chemistry , Pergamon Press, Oxford,1967.]

والعقبة الثانية التي تعترض استخدام هذه الطرق ، هي الحاجة لقياس كمية الكهرباء المارة أثناء التحليل الكهربائي . وحيث أن الجهد يبقى ثابتاً ، فإن التيار سيتناقص مع نضوب depletion تركيز الصنف الفعّال كهربائياً . ويُعبر عن التناقص في شدة التيار مع الزمن بالمعادلة التالية :

$$(٧-٢٨) \quad Kt = \frac{i_t}{i_t = \text{صفر}} \quad \text{لو}$$

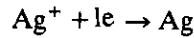
حيث i_t تُعبر عن شدة التيار عند الزمن t ، و $i_t = \text{صفر}$ هي شدة التيار عند الزمن $t = \text{صفر}$ ، و K هي ثابت يعتمد على تصميم القطب وشكله . وعند رسم قِيم لو $\frac{i_t}{i_t = \text{صفر}}$ ضد قِيم C (التغير في التركيز) ينتج خط مستقيم ميله يساوي K

فاذا أمكن قياس التيار الابتدائي initial current ، فإن التركيز في قلب المحلول يمكن تعيينه بالمقارنة مع منحني تعيير . وكلما زاد تركيز الصنف الفعّال كهربائياً في المحلول فإن التيار الابتدائي يجب أن يزداد أيضاً . ولسوء الحظ فإن هذه الطريقة ليست على درجة من الصحة لتُستخدَم للتحليل الكمي في الطرق الكولومترية بالتحكُّم بالجهد . وهكذا فيصبح من الضروري قياس حاصل ضرب شدة التيار في الزمن كما في طريقة التحليل الكهربائي باستعمال تيار ثابت . ويمكن أن تتم عملية القياس هذه بعدة طرق تتضمن أجهزة ميكانيكية والإلكترونية وكهروكيميائية .

وتتم الطريقة التقليدية لقياس كمية الكهرباء المارة خلال محلول باستخدام الكولومتر الكهروكيميائي electrochemical cell . فاذا وُصِلت خلية كهروكيميائية مثل الخلية التالية :



على التوالي مع خلية المحلول المراد تعيينه ، فإنه يمكن قياس كمية الكهرباء المارة بمحلول المادة المجهول التركيز وذلك بوزن مهبط الخلية قبل وبعد عملية التحليل الكهربائي . هذا ويمكن الربط بين كمية الفضة المطلية على القطب ، مباشرة بالعلاقة $t \times i$ (عدد الكولومات المارة في المحلول) وذلك للتفاعل الكهروكيميائي التالي



وهكذا فإن عدد الكولومات المارة خلال كولومتر الفضة Silver Coulometer سيكون مساوياً لعدد الكولومات المارة خلال محلول المادة مجهولة التركيز في خلية الاختبار .

الأسئلة Questions

- ١ - بين الفرق بين كل من خلية التحليل الكهربائي والخلية الجلفانية .
- ٢ - ما المقصود بالاستقطاب التركيزي ؟
- ٣ - اذكر الفروق بين العمليات المتوازنة وغير المتوازنة على الاقطاب .
- ٤ - بين اهمية كل خطوة من خطوات تعيين النحاس بالطرق الوزنية الكهربائية .
- ٥ - اذكر الفروق بين الطريقة الكولومترية باستعمال تيار ثابت وطريقة الترسيب الكهربائي باستعمال جهد ثابت .
- ٦ - اشرح لماذا تعمل إضافة الالكتروليت على تقليل تيار الهجرة في عملية التحليل الكهربائي .
- ٧ - من الممكن أن تُعَيَّر كل من الميكروبتانات ومجموعة RSH بطرق المعايرة الكولومترية مع Ag^+ . اشرح كيف تتم عملية المعايرة هذه . صف الخلية المستخدمة لهذا الغرض ، واذكر جميع التفاعلات التي تحصل فيها .
- ٨ - بين لماذا لا تُستخدَم طرق التحكّم بالجهد في المعايرات الكولومترية .
- ٩ - اقترح طريقة لتوليد معايير حامضي قوي وقاعدي قوي بالطريقة الكولومترية .
- ١٠ - بين لماذا لا يلزم استخدام محاليل قياسية في المعايرات الكولومترية .
- ١١ - قارن بين مدى صحة ودقة نتائج تعيين أيون الكلوريد في محلوله بالطرق التالية :
 أ - طريقة القياس الوزنية .
 ب - المعايرة الجهدية باستخدام أيون الفضة .
 ج - المعايرة الكولومترية باستخدام مقياس كوتلوف للكلوريد .
 د - المعايرة بطريقة فوهارد .

المسائل Problems

- *١ - احسب وزن كل أيون من الآتية المترسب بفعل ٢٥١ر٤ كولوم .
 أ - Cu من $Cu(II)$ ؛ ب - Cd من $Cd(II)$ ؛ ج - Ag من $Ag(I)$ ؛
 د - أيون اليوديد على مصعد من الفضة .
- *٢ - احسب عدد الكولومات اللازمة لاختزال ٥٦٧٨٣ر٥ جم من أيون الفضة (I) إلى فلز الفضة .
- ٣ - ما وزن النحاس الذي سيترسب من محلول حُلِّل كهربائياً لمدة ١٢ر٣٥ ثانية بتيار شدته ٢٦٧٤ر٢ ملي أمبير .
- *٤ - تُعَيَّن كمية الكلوريد في عينة من سائل النخاع الشوكي Cerebral Spinal Fluid بمعايرتها مع أيون الفضة (I) المتولّد كهربائياً . فاذا عُوِيَرَت عينة حجمها ٢ر٠ مل ولزم ٢٧٠٥ر٢ مجم من الفضة (I) وذلك للوصول إلى نقطة النهاية ، فاحسب تركيز (ملي مكافئ/لتر) أيون الكلوريد في سائل النخاع الشوكي .
- ٥ - تُعَيَّن كمية الكلوريد في عينة مصل بالطريقة الموصوفة في المسألة ٤ . فاذا لَزِمَ لمعايرة عينة حجمها ٢٠ر٠ مل كمية من أيون الفضة مقدارها ١٦ر٢ مجم فضة وذلك للوصول إلى نقطة النهاية ، فاحسب تركيز أيون الكلوريد في العينة معبراً عنه بالملي مكافئ/لتر .
- ٦ - يفرز الشخص العادي ٧٥-٢٠٠ ملي مكافئ من Cl^- في البول كل ٢٤ ساعة فاذا كان حجم ما يُفَرَز من البول في الفترة الزمنية نفسها ١٥٤ لتراً ، وعُوِيَرَت عينة منه حجمها ٢٠ر٠ مل ، فاحسب أكبر كمية وأقل كمية من الفضة (بالجرامات) التي يحتاجها مقياس كوتلوف للكلوريد .

* اجابات المسائل المميزة بهذه العلامة موجودة في نهاية الكتاب .

الفصل التاسع والعشرون

البولاروغرافيا (منحنيات استقطابية قطب الزئبق القَطرِي)

POLAROGRAPHY

مقدمة Introduction

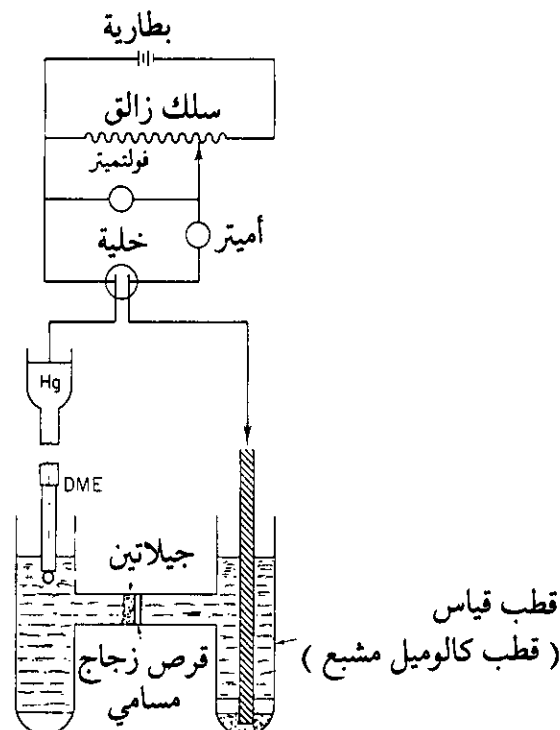
تعد البولاروغرافيا أحد الأساليب التقنية للتحليل الكهربائي التي يتم فيها عملية تحليل كهربائي ميكروني على قطب الزئبق القَطرِي DME, Dropping mercury electrode ، في محلول ساكن . وتسجل النتائج على شكل منحنى التيار - الفولتية ، ويتميز كل صنف فعال كهربائياً في المحلول بمنحنى خاص به .

ويمكن دراسة كل من عمليتي الاختزال والتأكسد على قطب الزئبق القَطرِي . فعند حدوث الاختزال عليه ، فإنه يعمل كمهبط ، أما إذا حدث تأكسد عليه فهو يعمل كمصعد . ولهذا السبب يشار غالباً لعمليات الاختزال على قطب الزئبق القَطرِي باسم بولاروغرافيا المهبط Cathodic polarography ، أو أمواج المهبط polarographic waves ، أو العمليات المهبطية cathodic process . وبالمثل فإن عمليات الأكسدة على قطب الزئبق القَطرِي تُدعى بولاروغرافيا المصعد ، أو أمواج المصعد ، أو العمليات المصعدية . وللتشابه بين النوعين ، فإن معظم الحديث سيتناول علميات الاختزال .

وعموماً ، فيمكن استخدام البولاروغرافيا في كل من التحليل النوعي والكمي ، وتحت الظروف الملائمة ، يمكن الكشف عن صنف فعال كهربائياً بتركيز منخفض يصل إلى حوالي 10^{-6} مول/لتر وتعيينه كميّاً . وتتراوح شدة التيار المقاس في هذه الطريقة في المدى من ١ حتى ١٠٠ ميكرومتر .

الأدوات والأجهزة Instrumentation

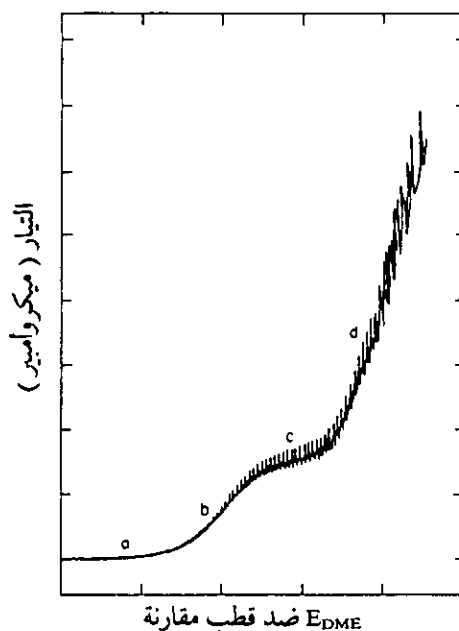
يمكن الحصول على منحنى التيار - الفولتية المميز لصنف فعال كهربائياً باستخدام جهاز البولاروغرافيا المبين في الشكل ٢٩ - ١ . ويتكون جهاز البولاروغرافيا Polarograph من مصدر الفولتية (بطارية) ، وسلك منزلق Slide wire يعمل على تغيير الجهد المبذول ، وأمير ammeter لقياس شدة التيار المار بالخلية ، وخلية بولوغرافية polarographic cell التي تحوي قطب الزئبق القَطرِي وقطب مقارنة . وتُغَيَّر قيمة الجهد المبذول على قطب الزئبق القَطرِي بتغيير نقطة الاتصال مع السلك الزالق . وتقاس شدة التيار المقابلة لكل قيمة من قيم الجهد المبذول وبواسطة الأميتر . وتحوي الدائرة الكهربائية للجهاز مفتاحاً (غير مبين في الشكل ٢٩ - ١) يعمل تغيير وضع كل من قطب الزئبق القَطرِي وقطب الكالوميل المشبع من مهبط ومصعد إلى مصعد ومهبط على التوالي . ويُسَجَّل الجهد في أجهزة البولاروغرافيا الحديث بطريقة المسح scanning ، كذلك يسجل التيار أوتوماتيكياً .



الشكل ٢٩ - ١ : جهاز وخلية البولاروغرافيا (أنظر النص لمزيد من التفاصيل)

الخلية The Cell

يبين الشكل ٢٩ - ١ نموذجاً لخلية بولوغرافية . وتحتوي هذه الخلية قطب مقارنة (انظر الفصل العاشر) وقطب عامل (قطب الزئبق القطري) ، ويفصل بين منطقتي القطبين قرص من الزجاج المسامي sintered glass disc أو أي وسط مسامي آخر . فإذا أضيفَ صَنَفٌ فعال كهربائياً إلى محلول الخلية ، وَغُيِّرَ جهد قطب الزئبق القطري تدريجياً في الاتجاه السالب (بالنسبة لقطب المقارنة) ، فإنه يتم الحصول على منحنى ، يسمى منحنى الاستقطاب (البولاروغرام polarogram) . ويبين الشكل ٢٩ - ٢ نموذجاً لمنحنى الاستقطاب .



الشكل ٢٩ - ٢ : منحنى الاستقطاب (أنظر النص لمزيد من التفاصيل) .

هذا ويمكن تقسيم منحنى الاستقطاب في الشكل ٢٩ - ٢ إلى أربعة أجزاء رئيسية . فيقابل الجزء (أ) مرور تيار صغير وذلك لأن الجهد المبذول ليس سالباً لدرجة تكفي لاختزال أي من الأصناف الفعالة كهربائياً في المحلول . وعند الوصول إلى جهد تحلل أحد الأصناف الفعالة كهربائياً يبدأ اختزاله ، ويزداد التيار كلما زادت قيمة الجهد المبذول في الاتجاه السالب ، وهذا يقابل الجزء (ب) في المنحنى المبين في الشكل . وفي النهاية تستوي شدة التيار (التيار النهائي Limiting Current) ، وتندرج الزيادة عندئذ ببطء (الجزء جـ من المنحنى) حتى يصبح للجهد قيمة سالبة كافية لتؤدي إلى اختزال الصنف التالي الفعال كهربائياً (الجزء د من المنحنى) . هذا وإذا كان في الخلية عدة أصناف فعالة كهربائياً ، فإنها تُختزل بالترتيب بحيث يُختزل الأكثر سهولة على الاختزال أولاً .

ويلاحظ من الشكل ٢٩ - ٢ أن استجابة الجهاز تظهر على شكل تذبذبات oscillations في المنحنى المرسوم . ويعود سبب التذبذبات هذه ، إلى غو قطرة الزئبق حتى حد معين ، ثم تسقط بعد ذلك . فيقابل نمو القطرة زيادة في التيار ، وفي اللحظة التي تسقط فيها هذه القطرة يُقَطَّع الاتصال الكهربائي وبالتالي يبدأ التيار بالتراجع إلى قيمة الصفر . ويتبع ذلك مباشرة تكون قطرة زئبق جديدة ، بحيث تكمل الدائرة الكهربائية ، فيزداد التيار ، وتكرر العملية الأولى ، وهكذا . ومن المعتاد أن تُستخدَم قمم هذه التذبذبات tops of oscillations لايجاد مُعدل قيمة التيار المقابلة للفولتية المبذولة .

قطب الزئبق القطري The DME

يُكوِّن قطب الزئبق القطري بتوصيل خزان للزئبق mercury reservoir مع أنبوب شعري دقيق . وفي نظام كهذا تخرج قطرات الزئبق الدقيقة من الطرف الأسفل للأنبوب الشعري . ويتراوح القطر الداخلي capillary bore للأنبوب في المدى (حوالي ٠.٣ - ٠.٥ ملم) وطوله (حوالي ٥ - ١٢ سم) ، ويُقَرَّر مدى ارتفاع خزان الزئبق فوق الأنبوب الشعري سرعة جريان الزئبق mercury flow (زمن سقوط القطرة drop time) .

ويكون عادة قطب الزئبق القطري هو القطب العامل في محلول العينة ، وعلى هذا القطب يحدث التحليل الكهربائي الذي يتحكم به الانتشار . أما القطب الثاني الذي يغمس في المحلول فهو قطب مقارنة مثل قطب الكالوميل المشبع . وبوجود هذين القطبين في محلول العينة يصبح بالإمكان تحديد منحنى التيار - الفولتية المميز لهذا النظام .

ولقد استخدم قطب الزئبق القطري في هذا الأسلوب التقني بفضل ما يمتاز به من خصائص ، نذكر منها ما يلي :

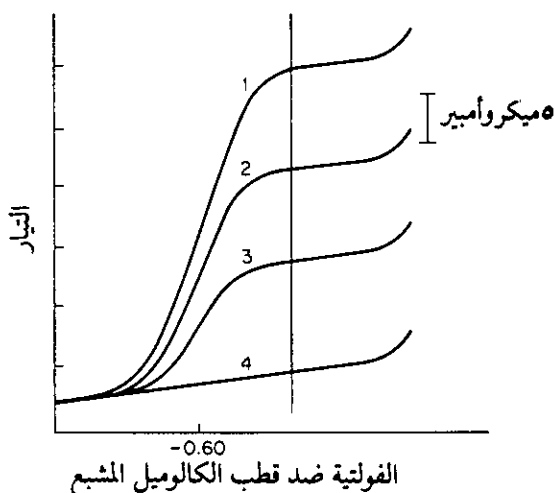
- ١ - يتجدد سطح هذا القطب بشكل مستمر .
- ٢ - يمكن استعادة مساحة سطح قطرة الزئبق من الأنبوب الشعري الواحد .
- ٣ - كبر الفولتية الزائدة للهيدروجين hydrogen overvoltage على الزئبق ، وبالتالي يمكن اختزال حتى الأيونات الفلزية القلوية على هذا القطب .
- ٤ - إن تَكُون المملغمات amalgams على سطح هذا القطب يجعل اختزال كثير من الأيونات الفلزية أكثر سهولة .
- ٥ - بفضل هذا القطب ، يصل التيار إلى قيمته الثابتة بسرعة .

هذا ويعتمد المدى الذي يصل له جهد قطب الزئبق القطري ، على كل من نوع الأيونات الموجودة بالمحلول ، ونوع المذيب المستخدم ، ويتراوح مدى الجهد هذا ، ما بين حوالي +٠.٢ إلى -٣.٠ فولت مقاسا بالمقارنة مع قطب الكالوميل المشبع . وإذا لزم جهد في الاتجاه الموجب بقيمة أعلى من المدى المذكور ، يمكن استخدام قطب بلاتين

ميكروثي ساكن Stationary micro platinum electrode (يتراوح مدى الجهد على هذا القطب ما بين حوالي + ٠.٧ إلى - ١.٣ فولت) . وهناك أقطاب صلبة أخرى متوافرة (مثل أقطاب W, B_4C_3, SiC, C, Au). ويشيع استخدام معظم هذه الأقطاب في بولاروغرافيا المصعد .

الموجة البولاروغرافية The Polarographic Wave

يساهم في تكوين الموجة البولاروغرافية عدة أنواع من التيارات الكهربائية التي تحدث في الخلية البولاروغرافية . وبين الشكل ٢٩ - ٣ منحنى الاستقطاب لاختزال Cd^{2+} في محلول يحوى ٠.١ ص KCl . وتجدر الإشارة إلى أن هناك ثلاثة تيارات رئيسية تحدث في الخلية وتساهم في منحنى الاستقطاب وهي : التيار المتخلف residual current ، و تيار الانتشار diffusion current ، و تيار الالكتروليت المساند Supporting electrolyte current .



الشكل ٢٩ - ٣ : التغير في موجة اختزال الكاديوم بدلالة التغير في تركيزه . الالكتروليت المساند هو ٠.١ جـ كلوريد البوتاسيوم . المسح رقم ١ ، يقابل التركيز ٥٤٠×١٠^{-4} جـ ؛ المسح رقم ٢ ، يقابل التركيز ٣٧٠×١٠^{-4} جـ ، المسح رقم ٣ ، يقابل التركيز ٢٣٠×١٠^{-4} جـ ؛ المسح رقم ٤ ، يقابل الالكتروليت المساند فقط .

ويجب أن لا تعمل الأصناف الفعالة كهربائياً كحوامل للتيار ، إلا بعد وصول قيمة الجهد المبذول إلى جهد التحلل لهذه الأصناف . أما إذا حصل وعملت كحوامل للتيار قبل الوصول إلى جهد التحلل ، فإن التيار الناتج يدعى تيار الهجرة migration current . وحتى يُحْفَظَ تيار الهجرة إلى الحد الأدنى ، فإنه يلزم إضافة الكتروليت مساند إلى محلول الخلية ، وذلك بتركيز أعلى بكثير من تركيز المادة الفعالة كهربائياً . وزيادة على ذلك ، فيجب أن يكون الالكتروليت المساند المضاف خاملاً من الناحية الكهروكيميائية ، وذلك في مدى الجهد المبذول على الخلية ، كذلك ، يجب أن يكون خالياً من الأيونات النزرة المتداخلة الفعالة في مدى الجهد المبذول . ويدعى التيار الناتج عن الالكتروليت المساند بالتيار المتخلف . ويلاحظ من الشكل ٢٩ - ٣ أنه يمكن قياس التيار المتخلف ، عند غياب أيونات الكاديوم $Cd(II)$.

وبعد المرور بجهد التحلل للصنف الفعال ، تصل قيمة التيار إلى قيمة ثابتة يسمى عندها التيار النهائي . ويساوي التيار النهائي (ii) مجموع كل من تيار الانتشار (i_a) والتيار المتخلف (i_r) ، وهكذا فإن :

$$i_r - i_c = i_a$$

ومن الجدير بالذكر أن وجود الالكتروليت المساند يعمل على وصول الايونات إلى القطب بطريقة الانتشار فقط (أي أن تيار الهجرة سيهمل) .

هذا ، ومن الممكن وصف تيار الانتشار كما يلي ، على اعتبار أن الاختزال هو العملية التي تحدث داخل الخلية . فبعد أن تصل الفولتية المبذولة إلى جهد التحلل للأيون الفعّال يبدأ اختزاله على سطح القطب العامل كما يلي :



وبالتالي فإن تركيز الاصناف المؤكسدة سينضب deplete في المنطقة المحيطة بقطب الزئبق القطري ، وينشأ عند ذلك تدرّج في التركيز حول هذا القطب . ويتصاحب مع اختزال Cd^{2+} وصول المزيد من هذه الأيونات من قلب المحلول إلى القطب الساكن وذلك بالانتشار فقط . وهكذا فإن قيمة التيار النهائي تعتمد على سرعة انتشار الأيونات من قلب المحلول إلى القطب . وتستمر قيمة هذا التيار بالزيادة حتى تصل سرعة انتشار الأيونات إلى قيمة ثابتة ، وبذلك تستوي قيمة التيار عند هذا الحد . وإذا زادت سرعة الانتشار ، فإن قيمة التيار النهائي ستزداد تبعاً لذلك .

وإذا استمر الجهد بالزيادة في الاتجاه السالب فسيصل إلى قيمة يزداد عندها التيار بسرعة وذلك لاختزال الالكتروليت المساند نفسه . (أنظر تيار الالكتروليت المساند في الشكل 29 - 3) . وستعتمد القيمة الحقيقية للجهد الذي يحدث عنده الاختزال على نوع الالكتروليت المستخدم .

ويتناسب تيار الانتشار طردياً مع التركيز على القطب ، وذلك حسب العلاقة التالية :

$$C \propto i_d \quad (29 - 3)$$

ويوضح الشكل 29 - 3 هذه العلاقة ، حيث يظهر ذلك جلياً في مجموعة منحنيات الاستقطاب المبينة لعدة تراكيز من Cd(II) بوجود 0.1 ص KCl في المحلول .

وترتبط قيمة تيار الانتشار مع التركيز بمعادلة تسمى بمعادلة إيلكوفيك (Ilkovic equation) التي تمثل كما يلي :

$$i_d = 607 n D^{1/2} C t^{1/2} \quad (29 - 4)$$

حيث تشير كل من : i_d إلى معدل تيار الانتشار معبراً عنه بالميكروأمبير ، n عدد الالكترونات التي يتضمنها التفاعل لكل مول ، C تركيز المادة الفعالة بالملي مول / لتر ، D معامل الانتشار ووحداته $\text{سم}^2/\text{ثانية}$ ، m سرعة انسياب Hg بالمجم / ثانية ، t زمن سقوط القطرة الواحدة بالثواني . فإذا ظل كل من كتلة القطرة وزمن سقوطها ثابتين أثناء التجربة فيمكن اختصار المعادلة (29 - 4) إلى الشكل التالي :

$$CK' = i_d \quad (29 - 5)$$

* $i_d = 607 n D^{1/2} C t^{1/2}$ ، لقد أُستخدِمَ العدد 607 هنا لأن قياس التيار تمّ عند قيمته العظمى ، أي عند قِمَمِ التذبذبات التي تظهر في منحنى الاستقطاب .

حيث يتضمن الثابت k' القيم والمتغيرات التي ظلت ثابتة أثناء التجربة .

ولقد افترض أن الأكسجين قد طُرد من المحاليل لغرض الحصول على منحنيات الاستقطاب المبينة في الشكلين ٢٩ - ٢ و ٢٩ - ٣ . هذا ومن المفروض أن يُطرد الأكسجين من محاليل خلية البولاروغرافيا وذلك لأنه فعال بولاروغرافيا ، حيث يتم اختزاله على موجتين تظهران عند الجهود - ٠.٥ ر فولت و - ٠.٩٤ ر فولت . وهكذا فيجب طرده قبل قياس منحني الاستقطاب ، ويتم طرده بتمرير غاز النيتروجين في المحلول داخل خلية البولاروغرافيا . فإذا مرر تيار هاديء من النيتروجين ، فإن الأكسجين سيُطرد في حوالي ٣ - ٥ دقائق . وفي معظم التطبيقات العملية ، يتم تسجيل منحني الاستقطاب بوجود غطاء من غاز النيتروجين على سطح المحلول ، الأمر الذي يمنع رجوع الأكسجين وذوبانه في محلول العينة مرة ثانية .

جهد نصف الموجة Half—Wave Potential

تتحكم معادلة نرنست في الموجة البولاروغرافية الخاصة بأي تفاعل كهروكيميائي قابل للانعكاس . وهكذا ، فإن نقطة منتصف الموجة البولاروغرافية يجب أن تعتمد على التركيز . وتسمى هذه النقطة جهد نصف الموجة half-wave potential (ويرمز له بالرمز $E_{1/2}$) . وتتماز كل مادة تختزل (أو تؤكسد) تحت مجموعة ظروف عملية معينة بجهد نصف موجة خاص بها . وللتقريب ، يمكن القول أن قيم $E_{1/2}$ تناظر قيمة جهد الاختزال القياسي للتفاعل تحت البحث .

وترتبط $E_{1/2}$ مع جهد قطب الزئبق القطري بمعادلة هيروفسكي - إيلكوفيك Hyrovsky - Ipkovic equation

التالية :

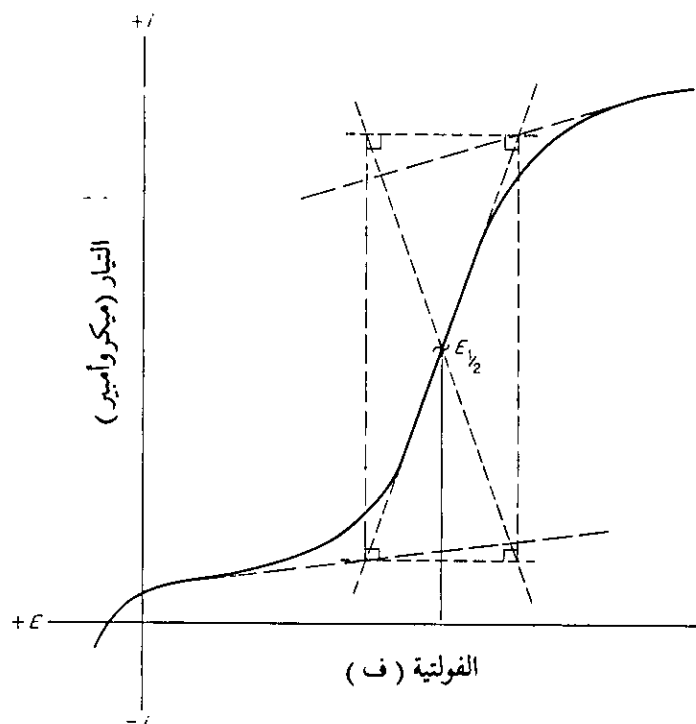
$$E \text{ (قطب الزئبق القطري) } = E_{1/2} + \frac{0.0592}{n} \log \frac{i - i_d}{i} \quad (٢٩ - ٦)$$

حيث تشير i إلى قيم التيار المناظرة لقيم E (قطب الزئبق القطري) . وتعد هذه المعادلة التي تنطبق فقط على الأنظمة القابلة للانعكاس ، مفيدة جداً لأسباب عدة . فمثلاً ، عند الرسم البياني للعلاقة بين E (قطب الزئبق القطري) (تختار جهود على طول الجزء الصاعد rising portion من الموجة) والقيمة لو $(\frac{i - i_d}{i})$ ، يتم الحصول على خط مستقيم ميله $\frac{0.059}{n}$ ، ونقطة تقاطعه مع محور E (قطب الزئبق القطري) هي $E_{1/2}$ (وعند هذه النقطة تكون قيمة : $\frac{i_d}{i} = 1$ ، لو $(\frac{i_d - i}{i}) = 0$) ، صفر ، E (قطب الزئبق القطري) $(E_{1/2})$. وهكذا فإن كل من جهد نصف الموجة وعدد الالكترونات المشاركة في التفاعل الكهروكيميائي يمكن تعيينها .

وكذلك يمكن تعيين جهد نصف الموجة من منحني الاستقطاب مباشرة بمعالجة هذا المنحنى هندسياً كما هو موضح في

الشكل ٢٩ - ٤ .

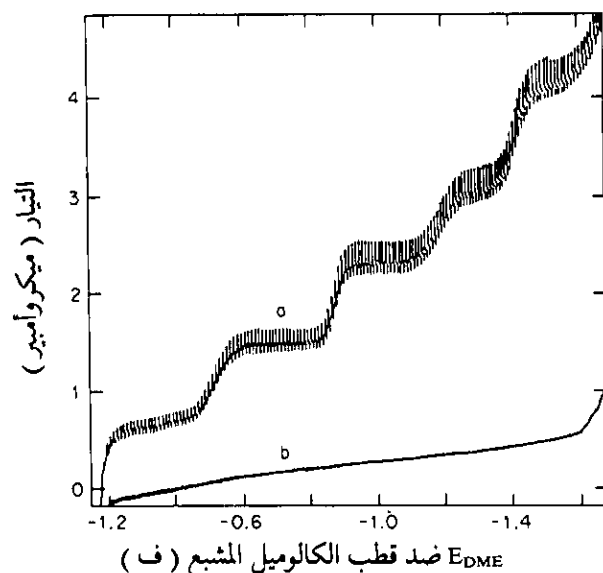
وقد تم تعيين جهود نصف الموجة لعدد من الأيونات غير العضوية تحت ظروف عملية متعددة ، ويبين الجدول ٢٩ - ١ قائمة جزئية بجهود نصف الموجة لعدد من الأيونات . وعموماً فإذا كان الفرق بين جهدي نصف الموجة لصنفين فعالين ، في محلول واحد ، ٠.٣ فولت على الأقل ، فيمكن الحصول على موجة بولاروغرافية مميزة جيداً لكل من هذين الصنفين . ويوضح الشكل ٢٩ - ٥ وصفاً لمثل هذه الحالة .



الشكل ٢٩ - ٤ : معالجة الموجة البولاروغرافية هندسياً .

الجدول ٢٩ - ١ : قيم $E_{1/2}$ لعدد من المواد غير العضوية

المادة	الالكتروليت المساند	$E_{1/2}$ بالمقارنة مع قطب الكالوميل المشبع (ف)
Al (III)	١ ص ٠١ KCl	- ١٧٠
As (III)	٢ ص ٠٢ حامض اسيتيك ، ٢ ص ٠٢ $NH_4C_2H_3O_2$	- ٩٢
Br^-	١ ص ٠١ KNO_3	+ ١٢
BrO_3^-	١ ص ٠١ H_2SO_4	- ٤١
Cd (II)	١ ص ٠١ KCl	- ٦٠
Cr (II)	١ ص ٠١ KCl	- ٣٤
Cu (II)	١ ص ٠١ Na OH	- ٤١
Fe (II)	١ ص ٠١ KCl	- ٣
In (III)	١ ص ٠١ KCl	- ٥٦١
Mn (II)	٠ ص ٠١ KCl	- ٣٦٤
Ni (II)	١ ص ٠١ KCl	- ١
Pb (II)	١ ص ٠١ KCl	- ٤٠
Sn (II)	١ ص ٠١ HCl	- ٨٣
U (VI)	١ ص ٠١ KCl	- ١٨٥
Zn (II)	١ ص ٠١ KCl	- ٩٩٥



الشكل ٢٩ - ٥ : منحنيات الاستقطاب للحالات التالية : (أ) حوالي ٠.١ ملي جـ من كل من فضة (I) ، ثاليوم (I) ، كاديوم (II) ، خارصين (II) مرتبة على التوالي حسب ظهور موجاتها في الشكل . وقد مُسِحت هذه الموجات لمحاليل الأيونات الفلزية المذكورة التي تحوي ١ ص أمونيا - ١ ص كلوريد أمونيوم و ٠.٢٪ تريون-X-100 Triton X-100 (ب) الالكتروليت المساند فقط .

[مأخوذه عن Li Meites, "Polarographic Technique", Interscience, New York, 1965.]

الاحتياطات في طرق البولاروغرافيا Precautions in Polarography

تعتمد عملية الحصول على منحنى استقطاب دقيق وصحيح القياس ويمكن استعادته على النجاح في معالجة العقبات العملية والآلية والكيميائية . وستوصف كيفية معالجة هذه العقبات فيما يلي باختصار .

فتعد نقاوة الالكتروليت المساند على درجة من الأهمية ، وذلك لأنه يضاف لمحلول العينة بكميات كبيرة (٠.١ - ١.٠ ص) . ومن الممكن أن تؤدي الشوائب الزرة إلى ظهور موجات بولاروغرافية غير الموجات الأساسية فتتداخل بها . ومن الممكن أيضاً أن تؤدي الشوائب الموجودة في الزئبق إلى موجات بولاروغرافية تتداخل مع الموجات الأساسية أيضاً . ولذلك فمن الضروري في بعض الحالات أن يتقى كل من ملح الالكتروليت المساند والزئبق . ومن الممكن أيضاً أن يحتوي غاز النيتروجين على بعض الشوائب القابلة للاختزال ، ولهذا فيجب استخدام اسطوانات نيتروجين نقيت خصيصاً لهذا الغرض ، أو يجب أن يُنقى الغاز في المختبر قبل استخدامه لطرد الأكسجين .

وإذا تضمن التفاعل الكهروكيميائي على قطب الزئبق القطري أيونات الهيدروجين ، فإن عملية الاختزال (أو التأكسد) ستأثر بقيمة pH للمحلول ، وهكذا فيجب ضبط قيمة pH المحلول . وفي الغالب يعمل المحلول المنظم المستخدم لضبط قيمة pH عمل الالكتروليت المساند .

تعاني كثير من الموجات البولاروغرافية من ظهور النهايات العظمى البولاروغرافية polarographic maxima عليها ، وهذه النهايات عبارة عن تشوه يظهر في الموجة البولاروغرافية . فبدلاً من أن يستوي التيار عند وصول قيمته إلى قيمة التيار النهائي ، تظهر فيه تذبذبات غير منتظمة ، تحدث نتيجة لظاهرة الامتصاص على سطح قطب الزئبق القطري . هذا وإن

إضافة مواد ذو « فعالية سطحية » surface-active agents مثل الجيلاتين وأيونات الأصباغ وغيرها ستؤدي إلى التخلص من هذه النهايات العظمى . كذلك ، يجب أن يؤخذ في الاعتبار تركيز المواد المستخدمة كمخففات للنهاية العظمى max-imum suppressor ، ويجب ضبط هذه التراكيز بحرص ، لأنها من الممكن أن تؤثر على تيار الانتشار .

وعلى ما يبدو ، أنه من الصعب جداً ، الحصول على موجة بولاروغرافية ممكنة الاستعادة من أنبوب شعري إلى أنبوب شعري آخر . ومع أن خصائص الأنبوب الشعري تتحكم بمقادير متعددة في معادلة إيلكوفيك ، إلا أنه ليس من الضروري أن يكون ممكناً استعادة كل من الطول أو القطر في الأنبوب الشعري وارتفاع خزان الزئبق حتى يتم الحصول على موجات بولاروغرافية ممكنة الاستعادة . فإذا أمكن استعادة القيمة $\frac{1}{3} m - \frac{1}{3} t$ لأكثر من أنبوب شعري ، فإن النتائج التي يحصل عليها من أنبوب شعري إلى أنبوب شعري آخر أو من عدة أنابيب شعرية بضغط عمود زئبق مختلف من واحد إلى آخر تكون متماثلة وذلك لأن $\frac{1}{3} m - \frac{1}{3} t \propto i_d$

تطبيقات على البولاروغرافيا Applications of Polarography

يتميز كل صنف من الأصناف الفعالة كهربائياً بجهد نصف موجة خاص به . وهكذا فإذا أمكن التحكم بحرص في كل من المذيب ، و pH المحلول ، والالكتروليت المساند ، فإن قيمة $E_{1/2}$ يمكن أن تستخدم لأغراض التحليل النوعي .

وحيث أن قيمة i_d تتناسب طردياً مع التركيز ، فمن الممكن أن تستخدم هذه العلاقة للتحاليل الكمية وذلك للكشف عن تراكيز قليلة تصل إلى حوالي 10^{-6} مول/لتر في الظروف المفضلة . أما مدى التراكيز المعتاد الكشف عنها في مثل هذه التحاليل فيتراوح ما بين 10^{-2} إلى 10^{-5} مول/لتر . وعلاوة على ذلك فإن قابلية التفاعل الكهروكيميائي للانعكاس ليست متطلباً حتى يطبق هذا التفاعل بنجاح في التحاليل . ولكن في حالة التفاعل غير القابل للانعكاس يجب أن يتم التحكم بحرص في كل من الظروف العملية والآلية . وتجدر الإشارة إلى أن كل من التحليل الكمي والنوعي يمكن تطبيقها على المواد غير العضوية والعضوية .

هذا ويستخدم أسلوبان في التحاليل الكمية البولاروغرافية . فحيث أن i_d يتناسب طردياً مع التركيز (المعادلة (٢٩ - ٥)) فيمكن بذلك تحضير منحنى تعيير قبل البدء بعملية التحليل ، ويتم ذلك بقياس قيم i_d لمجموعة من المحاليل القياسية معروفة التركيز مع تطبيق جهد يساوي أي قيمة على التيار النهائي للموجة البولاروغرافية . وحتى يستخدم هذا المنحنى ، يجب أن تكون قيمة المقدار $\frac{1}{3} m - \frac{1}{3} t$ ممكنة الاستعادة .

وتعتمد الطريقة الثانية على مبدأ إضافة المادة القياسية داخلياً internal standard principle إلى محلول العينة المجهولة التركيز في الخلية . إذ يُضاف تركيز معلوم من أيون مرجع refernce ion فعال كهربائياً إلى محلول العينة ، ثم تقاس قيمتا i_d للموجتين المنفصلتين قبل وبعد الإضافة . وبحسب تركيز العينة المجهولة من المعادلة التالية :

$$C \text{ مجهول} = C \text{ قياسي} \times \frac{i_d \text{ مجهول}}{i_d \text{ قياسي}} \quad (٢٩ - ٧)$$

وتمتاز هذه الطريقة بأن التغيرات الطفيفة في درجة الحرارة أو في خصائص الأنبوب الشعري سيعوض عنها لا يظهر أثرها .

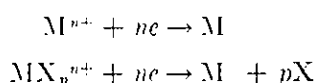
وتتوافر طرق عملية لتعيين الأيونات المبينة في الجدول ٢٩ - ١ ، هذا بالإضافة إلى كثير من الأيونات الموجودة في عينات المواد الصناعية والمعدنية والبيولوجية والبيئية . وعموماً ، فإن صحة القياس في التعيينات البولاروغرافية تصل إلى حوالي ١ - ٢٪ .

وكنموذج عملي للطرق المذكورة يمكن التعرف على طريقة تعيين التيتانيوم في سبائك الألومنيوم . توزن عينة من السبيكة مقدارها ٢ جم ، وتذاب في ٣٠ مل من ٦٥ ص هيدروكسيد الصوديوم . ثم يضاف ١٧٠ مل من الماء ويرشح المزيج المعلق suspension . يؤخذ الراسب ، ويذاب ثانية في ٢٦ مل من ٤٥ ص حامض الكبريتيك ، ويعادل مع NH_4OH ، ويضاف إليه الكتروليت مساند (٢٥ مل من ٢ ص حامض الكبريتيك و ١٥ جم حامض تريتريك) ويخفف المحلول الناتج إلى حجم معلوم (١٠٠ مل مثلاً) . ثم تحضر محاليل قياسية معروفة التركيز من أملاح التيتانيوم بالطريقة نفسها . ويبين الجدول ٢٩ - ٢ نموذجاً للنتائج التي حصل عليها عند تعيين التيتانيوم بهذه الطريقة في عدد من العينات . والغرض من استخدام حامض التريتريك في هذه الطريقة هو تكوين معقدات مع كثير من الأيونات الفلزية الموجودة في المحلول ، وبالتالي فإنه يعمل على التخلص من تأثير هذه الأيونات كتداخلات (أي يقوم بدور الحجب) .

الجدول ٢٩ - ٢ مقارنة بين نتائج تعيين التيتانيوم* بطريقة البولاروغرافيا والنتائج المعتمدة

العيـنة	قيمة التيتانيوم المعتمدة	قيم التيتانيوم المعينة بطريقة البولاروغرافيا	
		النتائج المنفردة	المعدل
	%	%	%
مكتب المقاييس الوطني الأمريكي :			
سبيكة الومنيوم - سيليكون رقم ٨٧	٠.١٦	٠.١٦٧ ، ٠.١٦٣ ، ٠.١٦٦ ، ٠.١٦٠ ، ٠.١٥٤	٠.١٦٢ ± ٠.٠٠٨
مختبرات الالومنيوم المحدوده :			
CAC ١٢٣ Alcan	٠.١٢	٠.١١٦ ، ٠.١٢١ ، ٠.١١٣ ، ٠.١٠٧ ، ٠.١١٠	٠.١١٣ ± ٠.٠٠٨
CAE ١٢٣ Alcan	٠.١٥	٠.١٤٨	٠.١٤٨
CAE ١٢٥ Alcan	٠.١٧	٠.١٨٢ ، ٠.١٦٢ ، ٠.١٧٩	٠.١٧٤ ± ٠.٠١٢
CAD ١٣٥ Alcan	٠.١٤	٠.١٣٧ ، ٠.١٢١ ، ٠.١٤٣ ، ٠.١٣٦	٠.١٣٤ ± ٠.٠١٣
عينة قياسية أخرى	٠.١٩	٠.١٨٥ ، ٠.١٧٩ ، ٠.١٩٠ ، ٠.١٧٦	٠.١٨٣ ± ٠.٠٠٧

ونظراً لما للتأثير تكوّن المعقدات على سلوك المواد بولاروغرافياً ، فيمكن استخدام الاساليب البولاروغرافية لدراسة خواص بعض المعقدات . فإذا افترض تفاعلاً الاختزال القابلين للانعكاس التاليين :



* (مأخوذة عن : R.P.Graham and A.Hitchen, Analyst, 77, 533, (1952))

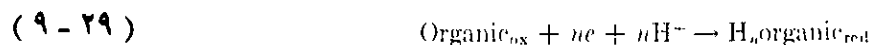
فيمكن استنتاج المعادلة التالية :

$$(٢٩ - ٨) \quad \Delta E_{1/2} = (E_{1/2})_{\text{المعقد}} - (E_{1/2})_{\text{الأيون الحر}} = \frac{0.059}{n} p - K \frac{0.059}{n} \text{ لو } [X]$$

حيث تشير k إلى ثابت التكون للمعقد ، p إلى عدد التناسق ، [X] إلى تركيز عامل التعقد بالجزئية .
وكلما تغير تركيز المعقد (تغير تركيز المعقد بابقاء تركيز الأيون الفلزّي ثابتاً وتغيير تركيز المتصلة) تتغير قيمة $E_{1/2}$ له . وهكذا فعند رسم قيم $E_{1/2}$ ضد قيم لو [X] بيانياً ينتج خط مستقيم ميله - $p \left(\frac{0.059}{n} \right)$ ، ونقطة تقاطعه مع المحور الذي يمثل لو [X] تعادل $\frac{0.059}{n}$ لو k . وبما أن n معروفة ، فيمكن حساب قيمتي p و k .

بولاروغرافيا المركبات العضوية Organic Polarography

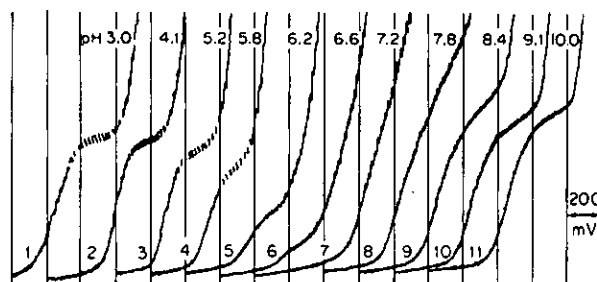
تتمتاز كثير من المجموعات الوظيفية العضوية بنشاطها بولاروغرافياً . ويحوي الجدول ٢٩ - ٣ ، قائمة مختصرة ببعض هذه المجموعات . ويعتمد موقع $E_{1/2}$ المضبوط على وضع المجموعة الوظيفية في الجزيء العضوي . ومن الجدير بالذكر أن تأثيرات كل من التجسيم steric والرنين resonance والاقتران conjngative لها أثر قوي على سلوك هذه المركبات بولاروغرافياً . أضيف إلى ذلك ، أن عملية الاختزال (أو التأكسد) في محاليل مائية تتضمن عادة أيون الهيدروجين ، وبالتالي يمكن تمثيل التفاعل الذي يحدث في حالة المركبات العضوية كما يلي :



وهذا يعني أن قيمة pH المحلول يجب أن تضبط . أما إذا استخدمت المحاليل اللامائية (كاستخدام اسيتونيتريل أو ثنائي ميثيل فورماميد) فغالبا ما يكون تَكُونُ الجذور radicals جزءاً من التفاعلات التي تحدث على القطب . ويوضح الشكل ٢٩ - ٦ ، تأثير قيمة pH على اختزال حامض بيروفيك pyruvic acid .

الجدول ٢٩ - ٣ : جدول يبين بعض المجموعات الوظيفية العضوية الفعالية بولاروغرافياً

نوع المركب	المادة	الالكتروليت المساند	$E_{1/2}$ (ف)
الدهيد	اسيتالدهيد	٠.١ ص LiOH	١.٧٣ -
	بنزالدهيد	محلول مك القين المنظم (pH = ٢.٢) (McIlvine buffer)	٠.٩٦ - ، ١.٣٢ -
	فورمالدهيد	٠.٢ ص KOH	١.٥٩ -
كيتون	بنزوفينون	محلول مك القين المنظم (pH = ١.٣)	٠.٩٠ -
	تيراميسين	محلول فوسفات منظم (pH = ٨.٨)	١.١٦ -
فيتامينات	ثيامين	محلول فوسفات منظم (pH = ٧.٢)	١.٢٦ -
	رايوفلافين	محلول فوسفات منظم (pH = ٧.٢)	٠.٤٠ -
	حامض أسكوربيك	محلول فوسفات منظم (pH = ٧.٠)	٠.٢ -
نيتروأروماتية	أرثو - ثنائي نيتروبنزين	محلول فثالات منظم (pH = ٢.٥)	٠.١٢ -
	نيتروبنزين	محلول فثالات منظم (pH = ٣.٥)	٠.٣٠ -
حلقيات غير متجانسه Heterocyclic	أكريدين	محلول سترات منظم (pH = ٤.٠)	٠.٣٢ -
		محلول فوسفات منظم (pH = ٧.٣)	٠.٥١ -
		محلول بورات منظم (pH = ١١.٨)	٠.٩٣ -
هرمونات	تستوستيرون	محلول برتون - ريونسون المنظم (pH = ٧) (Britton-Ribonson Buffer)	١.٢٠ -
		٥٠٪ كحول إيثيل	



الشكل ٢٩ - ٦ : تأثير pH على اختزال حامض بيروفيك . يبدأ المنحنيان (١) و (٢) عند - ٠.٦ ف ، والمنحنيات (٣) - (٧) عند - ٠.٨ ف ، والمنحنيات (٨) - (١١) عند - ٠.١ ف وذلك بالمقارنة مع قطب الكالوميل المشبع .

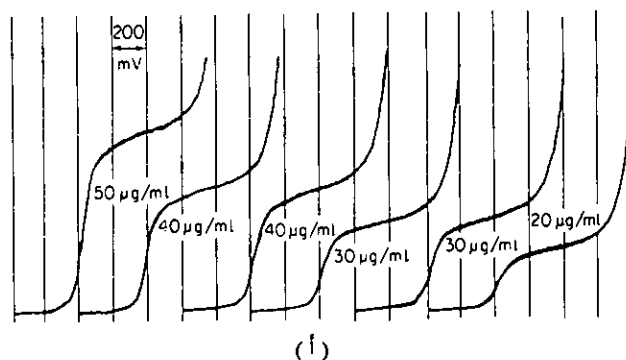
(مأخوذ عن : (J. Heyrovsky and P. Zuman, "Practical Polarography" Academic Press, New York, 1968.)

ومن الجدير بالذكر أن الكثير من أنظمة المركبات العضوية ، خاصة في المحاليل المائية ، لا تعطي موجات بولاروغرافية قابلة للانعكاس . ولكن هذا لا يمنع أن تكون الطريقة البولاروغرافية مفيدة في التحاليل الكمية للمجموعات الوظيفية العضوية . وعموماً ، فإن الأسلوب التقني نفسه الذي استخدم في التطبيقات غير العضوية ، يمكن استخدامه أيضاً في التطبيقات العضوية . فيلزم في التطبيقات العضوية أيضاً ، طرد الأكسجين ، وإضافة الكتروليت مساند ، والتحكم في قيمة $\frac{1}{4} t + \frac{1}{4} m$ تبقى ثابتة ، وقياس i_0 بحرص . ونظراً لأن العمليات البولاروغرافية في معظم الأنظمة العضوية غير قابلة للانعكاس فيلزم التحكم بالظروف العملية بحرص شديد .

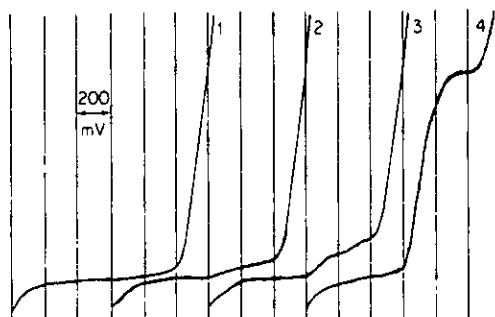
ويحول المركب العضوي غالباً إلى أحد مشتقاته ، وذلك ليصبح بالإمكان اختياره بولاروغرافياً بسهولة . فمثلاً ، يمكن إدخال مجموعة النيترو أو النيتروزو إلى الجزيئات التي تحوي مجموعات أروماتية .

وتجدر الإشارة إلى أن هناك موجة بولاروغرافية أخرى مفيدة في التحاليل العضوية ، وهي موجة الهيدروجين المحفزة H-catalytic wave . وتحدث هذه الموجة نتيجة لتصادم غاز الهيدروجين ، حيث أن الجزيئات العضوية تحوي أيونات هيدروجين غير مستقرة labile hydrogen ions . هذا ، ويمكن الكشف عن المواد المحفزة بتراكيز منخفضة جداً تصل إلى حوالي 10^{-7} ج . وعليه فإن مركبات مثل سيسيتين Cystine (والمركبات الأخرى التي تحوي مجموعة -SH) ، وابروتينات ، واشباه القلويات ، وبعض الأصباغ ، يمكن أن تعين من خلال مشاهدة موجاتها المحفزة . ولربما تكون أكثر الطرق استعمالاً في هذا الصدد هي التي يستخدم فيها تفاعل برديكا Brdicka reaction فتذاب العينة ، مصل الدم مثلاً ، ويضاف إلى محلولها كل من المحلول المنظم $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3$ ، ومعقد كلوريد سداسي أمين كوبالت hexaammine Cobalt (III) chloride . وبوجود البروتين يعطي هذا المزيج موجة محفزة ، ومن الممكن ربط علاقة بين تيار انتشار هذه الموجة ، i_0 ، وبين تركيز البروتين في الدم .

هذا ، ويمكن استخدام الطرق البولاروغرافية في تعيين المجموعات الوظيفية العضوية في الصناعات العضوية ، وفي البيئة ، والصيدلة ، والكيمياء الحيوية ، وصناعة الأغذية ، والطب ، وفي التحاليل الميكروية . وبين الشكل ٢٩ - ٧ نماذج لبعض الموجات البولاروغرافية الناتجة عن مواد عضوية .



(أ)



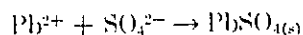
(ب)

الشكل ٢٩ - ٧ : نماذج منحنيات استقطاب لبعض المركبات العضوية المختارة . (أ) منحنيات استقطاب المورفين مع تغيير في تركيزه ؛ تبدأ المنحنيات عند -٠٢٠ فولت وهي مقارنة مع بركة زئبق Hg . (ب) منحنيات استقطاب الالدهيدات الموجودة في الكحولات المتوافرة تجارياً . لقد سجلت منحنيات الاستقطاب لمحاليل تحوي ٠١ جـ هيدروكسيد ليشيوم ممزوج مع ٥ مل من : كحول نقي جداً ؛ (٢) و (٣) كحول نقي ؛ (٤) كحول خام . تبدأ المنحنيات عند -٠٨ فولت وهي مقارنة مع بركة زئبق Hg .

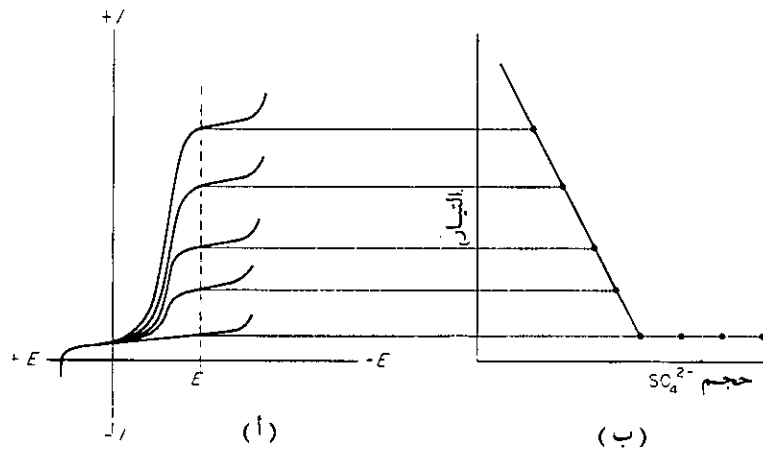
(مأخوذ عن J. Heyrovsky and P. Zuman, "Practical Polarography", Academic Press, New York, 1968.)

المعايير الأمبيرومترية Amperometric Titrations

إن المبدأ الأساسي في هذه المعايريات ، أن يقاس مقدار التغير في التيار النهائي limiting current عند جهد ثابت بدلالة إضافة المادة المعايرة . فمثلاً ، يمكن معايرة Pb(II) باستخدام محلول كبريتات قياسي وفقاً للتفاعل التالي :



ويلزم لهذا الغرض كل من الكتروليت مساند ، وكحول (يضاف الكحول للتقليل من ذائبية PbSO₄ ، وقطب عامل ، وتوضع كلها في محلول عينة Pb²⁺ . يُطَرَد الأكسجين من العينة ، ويضبط الجهد على قيمة تقابل أي نقطة على التيار النهائي ، وتضاف المادة المعايرة من السحاحة . وحيث أن قيمة i_a تتناسب طردياً مع تركيز Pb²⁺ ، وأن تركيز Pb²⁺ يتناقص بالترسيب ، فيجب أن تتناقص قيمة i_a أثناء المعايرة . وعليه فإن منحنى المعايرة يظهر على شكل خطين يتقاطعان في نقطة تنأظر نقطة النهاية للتفاعل . ويوضح الشكل ٢٩ - ٨ نموذجاً لهذه المعايرة .



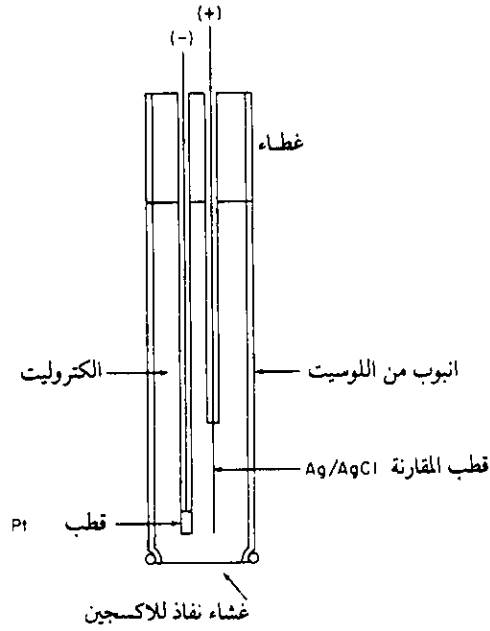
الشكل ٢٩ - ٨ : منحنيات الاستقطاب الأصلية التي اشتق منها منحنى المعايرة الأمبيرومترية عند معايرة Pb^{2+} مع SO_4^{2-} . (أ) منحنيات استقطاب Pb^{2+} مع إضافة SO_4^{2-} ؛ (ب) منحنى المعايرة الأمبيرومترية .

وهناك إمكانية للتخلص من التذبذبات الناجمة عن تيار الشحن charging current oscillations وتحسين حساسية الطريقة ، وذلك باستخدام قطب صلب دوار rotating solid electrode مثل قطب البلاتين . وعموماً فإن تركيز العينة يجب أن يكون في المدى من 10^{-3} إلى 10^{-10} جـ ، وتحت الظروف المفضلة يمكن أن تكون صحة القياس حوالي ١٠٪ . هذا ويعتمد شكل منحنى المعايرة على كل من التفاعل ، وفيما إذا كانت المتفاعلات أو المادة المعايرة أو النواتج مواد فعالة كهربائياً ، وعلى قيمة الجهد المبذول التي اختيرت لهذا الغرض .

مهبط الاكسجين The Oxygen Cathode

يعد جهاز مراقبة الاكسجين oxygen monitor أو مهبط الأكسجين من أهم تطبيقات الطرق الأمبيرومترية . ويستخدم هذا المهبط (وهو عبارة عن قطب من البلاتين أو الذهب) لقياس الأكسجين المذاب . ويعمل على مبدأ مراقبة سرعة اختزال الأكسجين على المهبط عند جهد أعلى من جهد اختزاله . وتعين كمية الاكسجين بعد إجراء عملية التعيير ، بقياس قيمة التيار المار بين القطب العامل وقطب المقارنة (غالباً قطب $AgCl-Ag$).

ويوضح الشكل ٢٩ - ٩ ، نموذجاً تخطيطياً لقطب الأكسجين ، ويستخدم هذا القطب الذي يعرف باسم قطب كلارك Clark electrode في عملية القياس الروتينية للأكسجين في الأنظمة البيولوجية . إذ يوضع القطب العامل (Pt) وقطب المقارنة $AgCl-Ag$ ، داخل أنبوب من مادة اللوسيت lucite ويغطى طرفها بغشاء نفاذ لغاز الأكسجين oxygen permeable membrane . وعليه فإن عمليات القياس تعتمد فقط على انتشار الأكسجين خلال هذا الغشاء . وتتحضر الأغشية النفاذة لغاز الأكسجين إما من السيلوفان أو من مادة بولي إيثيلين polyethylene أو النايلون nylon.



الشكل ٢٩ - ٩ قطب كلارك

وفي عمليات القياس يُغمس القطب في وعاء محكم الاغلاق بحيث لا يدخل إليه الهواء ، ويحتوي هذا الوعاء على العينة . ثم يطرد الهواء المحيط بالمحلول بواسطة دفع القطب في المحلول . ويتبع ذلك تكون جهداً بين زوج الأقطاب ، ثم تسجل قيمة الأكسجين الموجودة في العينة على مقياس معدّل لذلك .

الاسئلة : Questions

- ١ - بين أوجه الاختلاف بين البولاروغرافيا وغيرها من طرق التحليل .
- ٢ - ما مكونات مقياس البولاروغرافيا البسيط
- ٣ - بين كيف تصميم خلية البولاروغرافيا .
- ٤ - أذكر مميزات قطب الزئبق القطري .
- ٥ - صف الموجة البلاروغرافية .
- ٦ - ما المقصود بجهد التحلل ؟
- ٧ - بين كيف تعين قيمة $E_{1/2}$.
- ٨ - اذكر الاحتياطات الواجب اتخاذها في البولاروغرافيا .
- ٩ - بين كيف يمكن إجراء تعيينات كمية بواسطة البولاروغرافيا .
- ١٠ - صف المعايرة الأمبيرومترية .

١٠ - لقد تم الحصول على النتائج المبينة أدناه لمجموعة من المحاليل القياسية لأيون الخارصين . احسب تركيز محلول الخارصين المجهول عندما يكون تيار الانتشار المناظر له ١٠ر٢ ميكروأمبير .

i_d	$[Zn^{2+}]$	i_d	$[Zn^{2+}]$
(ميكروأمبير)	(جـ $\times 10^{-3}$)	ميكروأمبير	(جـ $\times 10^{-3}$)
١٦ر٨	٠ر٨٠	٢ر٦	٠ر٠٠
٢٠ر٥	١ر٠٠	٦ر٧	٠ر٢٠
٢٤ر٦	١ر٢٠	١٢ر٩	٠ر٤٠

٢ - عند تسجيل منحني الاستقطاب لمحلول كلورامفينيكول chloramphenicol وجد أن قيمة i_d تساوي ٤٠ر٣ ميكروأمبير . فإذا أضيفت ٥ر٠٠ مل من محلول كلورامفينيكول القياسي الذي تركيزه ٢ر٥ مجم/مل إلى ١٠ر٠ مل من المحلول الأصلي ، وسجل منحني الاستقطاب للمحلول الجديد ، وجد أن قيمة i_d تساوي ٦٥ر٢ ميكروأمبير . احسب تركيز المحلول المجهول .

٣ - محلول من هيدروكلوريد ثيامين thiamine hydrochloride (١٠٠ر٠ مل) ، نُظِّم وخفف إلى ١٠٠٠ مل بمحلول مُنظَّم pH له ١١ر٥ . احسب مقدار ما تحتوية العينة من ثيامين (بالجرامات) .

i_d	تركيز هيدروكلوريد ثيامين	i_d	تركيز هيدروكلوريد ثيامين
ميكروأمبير	(مجم/مل)	ميكروأمبير	(مجم/مل)
٩٥ر٨	١ر٢٠	٣٢ر٠	٠ر٤٠
١٣٠ر٠	١ر٦٠	٤٩ر٢	٠ر٦٠
٦٣ر٢	العينة المجهولة (بعد التخفيف)	٧٥ر٠	٠ر٩٠

٤ - أعطى محلول من كبريتات ستربتومايسين Streptomycin Sulfate تيار انتشار i_d مقداره ٢٤ر٣ ميكروأمبير . فإذا أعطى محلول قياسي للمادة نفسها (٦٠٠ ميكروجم/مل) تيار انتشار i_d مقداره ٤٠ر٣ ميكروأمبير ، احسب تركيز المحلول المجهول .

* اجابات الاسئلة المشار اليها بهذه العلامة موجودة في نهاية الكتاب .

الفصل الثلاثون

أساليب تقنية التجارب

Experimental Techniques

مقدمة Introduction

إن الأهداف الرئيسية من التجارب المخبرية في هذا الكتاب ، هي التعريف بالأساليب التقنية اللازمة لإجراء قياسات كيميائية كمية ناجحة ، ولتوضيح بالدليل العملي المبادئ الأساسية التي نوقشت خلال فصول الكتاب . وتتطلب التجارب استخدام أساليب مخبرية تُعدّ أساساً لنواحي علمية وتكنولوجية متعددة . ولهذا فإن الخبرة في الأعمال المخبرية يجب أن تُكسب الشخص المتدرب ، الممارسة وبعده النظر والثقة ، وستكون هذه المبادئ بدورها ذات قيمة كبيرة في مواضيع علمية أخرى ، وفي المهنة العلمية أو التكنولوجية مستقبلاً .

هذا ، ومن المهم محاولة ربط التجارب بالمبادئ العلمية الأساسية ، ولا يعد ذلك هاماً لفهم التجربة فحسب ، بل يُشكّل تحدياً للعقل أيضاً . فبالفكر ومحاولة التفسير المنطقي ، يمكن التحقق من أهمية كل جزء من خطوات التجربة ، ومدى مشاركة كل من هذه الأجزاء في عملية القياس الكلية . وعليه ، فلا يجب التعامل مع المختبر كمن يتبع طريقة في كتاب للطبخ أو أنه مجرد عمليات أوتوماتيكية لا تحتاج إلى تفكير .

وبالطبع ، ستحدث أخطاء في المختبر ، وسواء كانت هذه الأخطاء بسبب ضعف في الأسلوب التقني للتجربة أو نقص في فهم الكيمياء المرتبطة بالتجربة ، فالمهم أن نتعلم من هذه الأخطاء حتى لا تتكرر .

ومن المفيد تنمية عادات حسنة للعمل في المختبرات ، نذكر منها مايلي :

١ - المحافظة على مكان العمل بحيث يظل نظيفاً ومرتباً ، فيجب تنظيف المكان من الكيماويات المتناثرة ، والتخلص من هذه الكيماويات حسب تعليمات مشرف المختبر .

٢ - يجب استخدام الماء المقطر في جميع المحاليل ، وأن تكون عملية الغسيل النهائية للأدوات بالماء المقطر . وتُنظف الزجاجيات باستخدام محلول الصابون . أما محاليل التنظيف الأخرى مثل محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي أو محلول حامض الكبريتيك - دايكرومات البوتاسيوم فيجب أن لا تُستخدَم إلاّ تحت مراقبة مشرف المختبر .

٣ - يجب أن يُستغل وقت المختبر بكفاءة ، إذ يجب قراءة كل من طريقة عمل التجربة ، والمبادئ الأساسية لها قبل دخول المختبر . كذلك يجب ترتيب ما سيتم عمله قبل حصة المختبر وليس أثناءها ، ويجب أن يُقرّر مسبقاً ، فيما إذا

كان من الممكن إيقاف التجربة عند حد معين أم لا ، إذ ليس من الممكن أن تُنهي كل تجربة من التجارب في حصة مختبر واحدة .

٤ - ضرورة التعاون أثناء المختبر ، ولا مجال في المختبر للعبث أو المزاح الذي تستخدم فيه أدوات المختبر أو المواد الكيماوية أو حتى الماء .

٥ - يجب أن تكون صَبُوراً وكاداً في معالجة وتصريف الأمور في المختبر . فبالخبرة والعناية في التخطيط تُكتسب مَلَكَةُ الإسراع في العمل . أما محاولة الإسراع لدرجة تكون كبيرةً بالقياس لمدى الخبرة العملية ، فإنها ستؤدي عادةً إلى الإهمال ، الأمر الذي من الممكن أن يؤدي إلى نتائج تفتقر إلى الدقة ، بالإضافة الى توقُّع الحوادث .

٦ - التَّعَوُّد على التفكير بلغة المفهومات الأساسية ، وصحة القياس ، والدقة ، والخطأ . إذ رُبَّما لهذه المبادئ هنا أهداف أبعد من تلك التي مرت بك في مختبرات أخرى سابقة .

٧ - التَّعَقُّل في العمل ، وينطبق ذلك على تفسير خطوات التجربة ، واستخدام الكيماويات ، والعلاقة مع الآخرين في المختبر .

٨ - الاهتمام بدفتر ملاحظات المختبر فهو هام جداً ، إذ أنه السِجِلُّ لنتائج التجربة . فإذا تمت العناية والاحتفاظ بهذا الدفتر بطريقة ملائمة ، فسيكون من الممكن الرجوع إلى البيانات الأصلية المأخوذة ، ونتائج التحليل ، بأقل جهد ممكن . هذا ، ويجب كتابة تفصيلات كافية ، حتى يمكن إقتفاء مجرى طريقة التحليل ، والتأكد من النتائج . وتظهر أهمية ذلك عند الاشتباه بوجود خطأ في نتائج التحليل . وهكذا ، فإن دفتر الملاحظات يجب أن يحوي جميع النتائج والملاحظات والاستنتاجات مسجلة بالخبر على صفحات دفتر مُجَلَّد (إذ لا يجب استخدام الاوراق الفردي) كذلك يجب أن تُسَجَّل جميع النتائج أثناء اجراء التجربة وليس في وقت لاحق ، إذ يجب أن لا يُعْهَد بالملاحظات وغيرها من النتائج للذاكرة لتُسَجَّل فيما بعد ، والبيانات المغلوطة يجب أن تُشْطَب ولا تُمَحَى ، فمن الممكن أن تكون هناك حاجة للرجوع إلى هذه النتائج لأهميتها ، ويُوضَّح الشكل ٣٠ - ١ نموذجاً لدفتر ملاحظات المختبر .

٩ - كن يَفِظاً لأي حالة طارئة emergency فمع أن جميع التجارب في هذا الكتاب آمنة إذا تمت بالشكل المناسب ، إلّا أن احتمال الحوادث يظل قائماً . ولا تجعل الإهمال سبباً في الحوادث . وحدّد مكان مِطْفَأَةِ الحريق fire extinguisher ، ومعدات الطوارئ الأخرى في المختبر . وكن مستعداً لمعالجة الحروق الناتجة عن أجسام ساخنة أو من الأحماض الأكالة corrosion acids ، وغالباً ما يتضمن ذلك غسلاً شاملاً بالماء تحت الصنبور أو الدش ، وإذا كانت الإصابة بالعينين ، فيجب أن تكون المعالجة سريعة . ويبيّن الشكل ٣٠ - ٢ كثيراً من أدوات الأمان التي يجب أن يكون عندك دِرَاية بطرق استخدامها ، وفيما يلي سنورد قوانين الأمان Safety rules التي يجب أن تتبعها في المختبرات .

الشكل ٣٠ - ١ : نموذج يُبين طريقة معالجة بيانات التجربة العملية في دفتر ملاحظات المختبر

تحتوي الصفحة اليمنى الحسابات

تحتوي الصفحة اليسرى البيانات الخاصة بالتجربة

التقييس

تعيين فثالات البوتاسيوم (KHP) في محلول مجهول

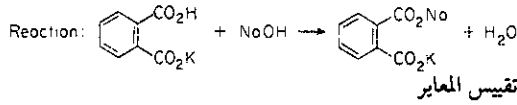
١ حجم KHP = مل NaOH × ص NaOH النسبة المولية للتفاعل KHP ×

تاريخ بدء التجربة : ١/١/١٩٧٣ ؛ رقم المادة المجهولة : ٩٩

تاريخ التجربة : ٣/١/١٩٧٣

المعايير : NaOH

التفاعل :



$$٢٠٤٢ \times ١ \times \text{ص} = ٤٤٥٠$$

$$\text{ص NaOH} = ٠.١٠١٠$$

٢ - بقية الحسابات من التجارب + المعدل

٣ - الأخرى

المادة المجهولة

البيانات

وزن القنية + KHP : ١٧٢٤١١ ١٧٧٠١٢ ١٨١٤٦٢

وزن القنية + KHP - العينة : ١٦٨١٤١ ١٧٢٤١١ ١٧٧٠١٢

وزن KHP النقي : ٠.٤٤٥٠ جم ٠.٤٦٠١ جم ٠.٤٢٧٠ جم

حجم المعايير : ٢١.٥٨ مل ٢٢.٢٢ مل ٢٠.٧٤ مل

ص NaOH : ٠.١٠١ ص ٠.١٠١٤ ص ٠.١٠٠٨

المعدل ٠.١٠١ ص تضمّن المعالجات الاحصائية هنا إذا طُلبت .

$$\% \text{KHP} = \frac{\text{مل NaOH} \times \text{ص NaOH النسبة المولية للتفاعل KHP} \times ١٠٠}{\text{وزن العينة (جم)}}$$

$$\% \text{KHP} = \frac{١٩.٨١ \times ٠.١٠١١ \times ١ \times ٢٠.٤٢ \times ١٠٠}{٨٤٩٧}$$

$$\% \text{KHP} = ٤٨.١٢ \%$$

٢ بقية الحسابات من التجارب + المعدل
٣ الأخرى

العينة المجهولة :

البيانات

وزن القنية + المجهول : ١٧٧٩١١ ١٨٦١١٥ ١٩٤٦١٢

وزن القنية + المجهول - العينة : ١٦٩٢٤٤ ١٧٧٩١١ ١٨٦١١٥

وزن KHP : ٠.٨٤٩٧ جم ٠.٨٢٠٤ جم ٠.٨٦٦٧ جم

حجم المعايير : ١٩.٨١ مل ١٩.٠٨ مل ٢٠.٢٥ مل

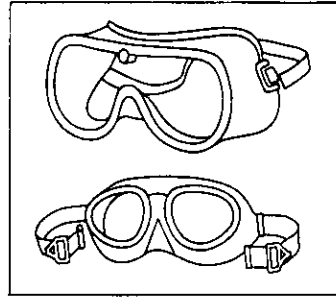
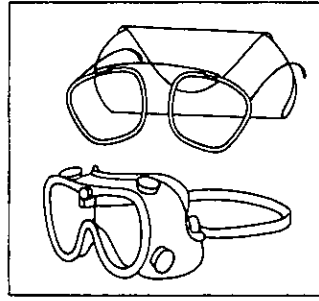
% KHP : ٤٨.١٢ % ٤٨.٠١ % ٤٨.٢٢ %

المعدل ٤٨.١٢ %

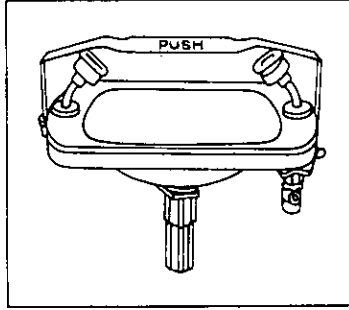
تكتب في النهاية الحسابات الاحصائية

تُضمّن المعالجات

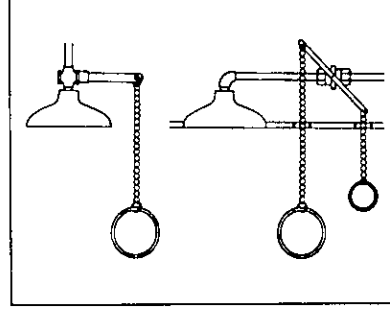
الاحصائية هنا إذا طُلبت



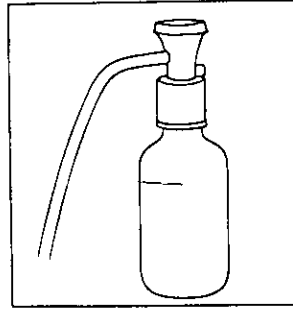
Goggles



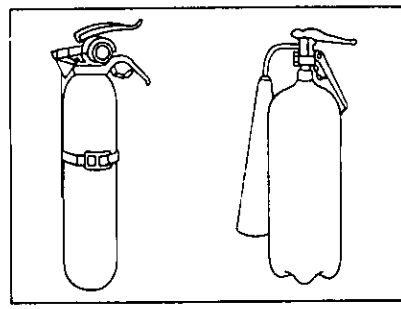
Eye/face washes



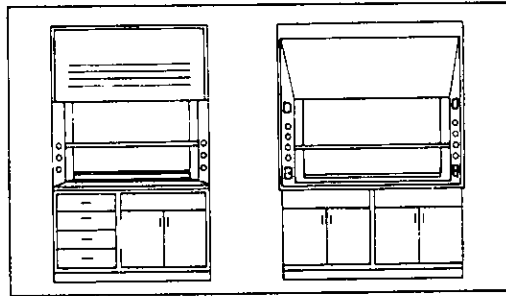
Showers



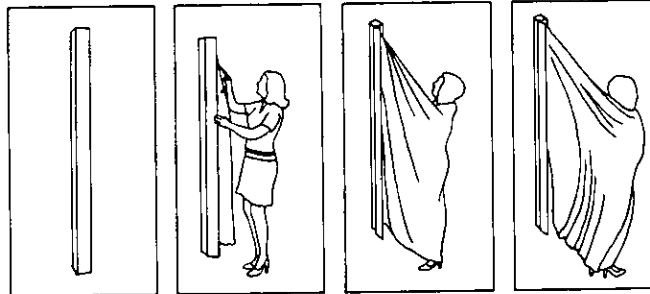
Eye-wash bottles



Fire extinguishers



Fume hoods



Fire blanket

الشكل ٣٠ - ٢ أدوات الأمان التي يلزم وجودها في المختبر ومعرفة طرق استخدامها وأماكن حفظها

- ١ - إلبس دائماً نظارات واقية .
- ٢ - لا يُسَمَح العُث بتاتاً في المختبر .
- ٣ - يُمنع التدخين أو الأكل أو الشرب في المختبر .
- ٤ - أضف الأحماض للماء دائماً ، ولا تضيف الماء للأحماض أبداً .
- ٥ - أعد الأغطية لزجاجات الكواشف بعد الاستعمال حالاً .
- ٦ - لا تُرْجَع الكميات الزائدة من الكواشف إلى ما تَبَقَّى في الأواني الأصلية
- ٧ - تَحْلُص من الكواشف الزائدة عن الاستعمال أو المُلَوَّنة بطريقة مناسبة . واطرح المواد الصلبة في أواني النفايات ، أما السوائل التي تذوب في الماء اطرحتها في المغسلة ، وأتبعها بكميات كبيرة من الماء ، والسوائل التي لا تذوب في الماء ضعها في أواني مخصصة للسوائل العادمة
- ٨ - تُدهن أطراف كل من أنابيب الزجاج وموازين الحرارة والاقمع بمادة دهنية قبل إدخالها في سدّادات الدوارق .
- ٩ - كن حذراً عند اختبار الروائح .
- ١٠ - لا تفتح أبداً أي أنبوب اختبار أو دورق وهو مصوّب باتجاهك أو باتجاه أحد زملائك .
- ١١ - استخدم المصاصة الكروية المطاطية pipet bulb لسحب جميع المحاليل غير الماء أو المحاليل المخففة للأملاح .
- ١٢ - استخدم خزانات الابخرة fume hoods عند التعامل مع مواد يتصاعد منها أبخرة سامة poisonous أو مُهَيِّجة irritating
- ١٣ - يجب مُلازمة التجربة وعدم تَرْكِهَا خاصّة أثناء التسخين أو إذا كان التفاعل سريعاً .
- ١٤ - إن عملية استخدام الأدوات والتركيبات البديلة المؤقتة makeshift هي الخطوة الأولى لحصول الحوادث .
- ١٥ - لا يجوز تحت أي ظرف ، إجراء تجارب غير مجازة أو بدون إشراف .
- ١٦ - لا تلبس أبداً الملابس الفضفاضة التي ربما تصل إلى مكان التجربة أو إلى اللهب .
- ١٧ - لا تلبس الأحذية المفتوحة (الصنادل) ، أو تمشي عاري القدمين في المختبر
- ١٨ - لا تلبس أبداً العدسات اللاصقة في المختبر حتى ولو لبست النظارات الواقية . فالكيمائيات المهَيِّجة ، ربما تنسرب تحت العدسات مسببة عَطْلاً في العين لا يمكن تعويضه .
- ١٩ - إذا كان شعرك طويلاً ، فاربطيه إلى الخلف لتبعديه عن اللهب (للطالبات خاصة) .
- ٢٠ - بَلِّغ عن أي حادث للمشرف أو المرشد في الحال ، مهما كان ثانوياً ، واملأ التقرير الخاص بالحوادث وأعدّه إلى المكتب الرئيسي .
- ٢١ - وتحت جميع الظروف عليك أن تُفكّر بما تقوم بعمله .

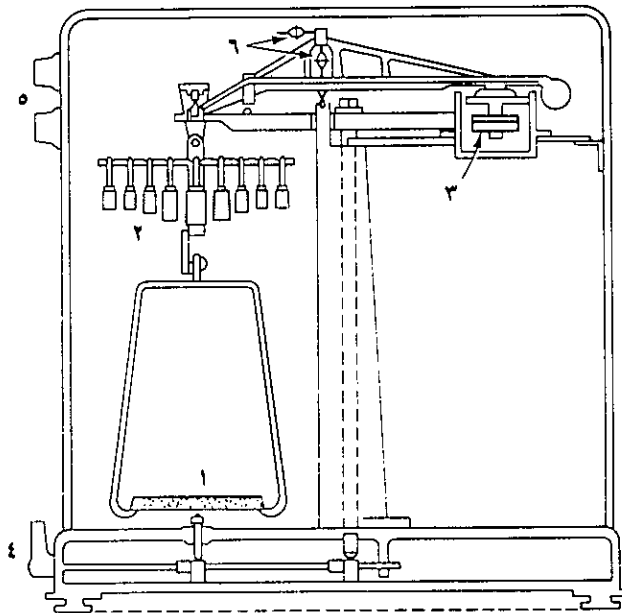
تعد الكتلة أحد خواص المادة الأصلية intrinsic property ، وهي ثابتة في كل مكان من الكون . وبالمقابل ، فالوزن عبارة عن القوة التي يجذب بها جسم بتأثير الجاذبية gravity بينه وبين جسم كبير آخر ، وفي حالتنا فالجسم الكبير هو الأرض . ولربما يتغير وزن أي جسم بكمية قليلة في أماكن مختلفة على الأرض .

ومن أهم الأدوات المستخدمة في التحاليل الكيميائية الكمية ، الميزان التحليلي Analytical balance ، ويعتمد مبدأ عمله على الموازنة بين أجسام مجهولة الكتلة مع أجسام أخرى معروفة الكتلة ، حتى يصبح الفرق بين الكتلتين أقل من الحد الأدنى للكتلة التي يكشفها الميزان .

وحيث أن الميزان التحليلي يقارن بين كتلة مجهولة مع كتلة معلومة ، تحت تأثير قوة الجاذبية نفسها ، فإن التغير في الموضع الجغرافي أو في قوة الجاذبية سوف لا يُغيّر القيمة المعيّنة في أي مكان . ولهذا فمن المعتاد استخدام المصطلحين : الكتلة والوزن ، بالتبادل عند التعامل مع الميزان التحليلي .

الميزان التحليلي Analytical Balance

إن أهم مواصفات الميزان المطلوبة لمعظم أغراض التحليل الكيميائي هي قدرته على تحمّل جمل مقداره ١٠٠ - ٢٠٠ جم كحد أعلى ، هذا بجانب قدرته على وزن جسم لأقرب ± 0.1 مجم . ومعظم الموازين التحليلية التي يُستخدمها المحلّلون الكيميائيون هذه الأيام ، هي أنواع متعددة من ذات الكفة الواحدة single pan وصممت لِتُزَن بطريقة التعويض substitution method ويُمثّل الشكل ٣٠ - ٣ نموذجاً لهذه الموازين



الشكل ٣٠ - ٣ : نموذج ميزان الكفة الواحدة : (١) كفة الميزان ؛ (٢) وزنات الموازنة ؛ (٣) ثقل ممانع للاهتزاز ؛ (٤) مقبض لتسييب الكفة ؛ (٥) مقابض لتغيير الوزنات ؛ (٦) براغي لتعديل حساسية الميزان

يحتوي الميزان التحليلي ذو الكفة الواحدة على مجموعة وزنات ، يتراوح وزنها ما بين ٠.١ جم حتى ما مجموعه ٢٠٠ جم ، وهذه الوزنات معلقة في جهة واحدة من نقطة الارتكاز fulcrum ، وبالمقابل ، فهناك ثقل موازن يُعلّق على الجهة المقابلة (الخلفية) من عاتق (beam) الميزان ، فاذا وُضِعَ جسم على كفة الميزان فإن خَللاً في وضع التوازن سيُسجَله الميزان ، ولاستعادة حالة التوازن ، تُسحب عدة وزنات عن العاتق من جهة الكفة حتى يصل مجموع الاوزان المنزوعة إلى مدى ٠.١ جم أقل من وزن الجسم . ثم يُسمَحُ للعاتق بالوصول إلى نقطة الاستقرار rest point ، ويتم الوصول إلى هذه النقطة بسرعة بسبب ممانعة الاهتزاز damping القوية التي تقلل من حركة تأرجح العاتق . هذا ، ويجب الانتباه إلى أن الميزان يكون دائماً تحت تأثير حمل ثابت من الوزنات وبالتالي فإنه يعمل على حساسية ثابتة .

وتُظَهَرُ الاثقال المسحوبة على مجموعة من الأقراص المدرجة dials تكون مُثبتة في مُقدِّمة الميزان . ويمكن قراءة مقدار إنحراف العاتق حتى ١٠٠ مجم ، كذلك يمكن بواسطة ورنية Vernier قياس أوزان صغيرة تصل حتى ٠.١ مجم . ويمكن تسهيل طريقة قراءة العاتق بواسطة إظهار تدريجه scale مع تكبيرة على شاشة صغيرة . وهكذا فإن الأقراص المدرجة تعطي الوزن في المدى ٠.١ - ٢٠٠ جم ، وانحراف العاتق يعطي أوزاناً في المدى ٠.٠٠١ - ١٠٠.٠ جم وأخيراً تعطي الورنية في المدى ٠.٠٠٠١ - ٠.٠٠١ جم .

ويُحَفَظُ كل من الحد السِّكِّيني knife-edge ، والعاتق ، بواسطة مقبض تثبيت العاتق ، ثلاثي المسالك three-position beam-arrest knob ، فأحد المواضع يؤدي إلى تثبيت الكفة ، والآخر إلى تسيبها جزئياً partial release ، والثالث إلى تسيبها كلياً complete release ويستخدم وضع التسيب الجزئي ، لإيجاد المدى الذي يتراوح فيه وزن الجسم .

ويمتاز الميزان ذو الكفة الواحدة على الميزان متساوي الذراعين ذي الكفتين equal-arm two-pan balance ، بمزايا ثلاث هي :

- ١ - تكون عملية الوزن أسرع .
- ٢ - حساسية الميزان ثانية على مدى الوزن كله .
- ٣ - لا يلزم مجموعة وزنات (صنجات) منفصلة فالوزنات موجودة داخل الميزان ولا تُلَمَسُ أبداً .

وتُعرَّفُ حساسية sensitivity الميزان التحليلي بأنها مقدار الانحراف الناتج بتأثير وحدة وزن واحدة وهناك عدة عوامل تتعلق بتركيب الميزان تؤثر في حساسيته ، نذكر منها :

- ١ . إن أي زيادة في طول الذراع يصاحبها زيادة في الحساسية ، وذلك لأن الحساسية تتناسب طردياً مع طول ذراع الميزان .
- ٢ . تتناسب حساسية الميزان عكسياً مع كتلة الجزء المتكون من العاتق والكفات والحمل ، وأي زيادة في هذه الكتلة تؤدي إلى تقليل الحساسية . ولهذا السبب فإن المواد التي تستخدم في بناء الميزان هي من المواد الخفيفة مثل Mg أو سبيكة Al-Mg .
- ٣ . تتناسب الحساسية عكسياً مع المسافة بين نقطة الاستناد support point ومركز ثقل الجزء المتذبذب ، وأي زيادة في هذه المسافة تؤدي إلى تقليل الحساسية .

٤ . يجب أن تكون جميع الاجزاء المتحركة عديمة الاحتكاك frictionless قدر الامكان ، وأي زيادة في قابليتها للاحتكاك تؤدي إلى نقص في الحساسية .

ويتوافر ، تجارياً ، أنواع متعددة من الموازين التي صممت لتُوفَّق بين العوامل المختلفة التي تتنافس في تأثيرها على حساسية الميزان . وبجانب الميزان ذي الكفة الذي وُصفَ أعلاه ، تتوافر موازين أكثر حساسية ، والتي يمكنها أن تزن أجساماً خفيفة تصل إلى ٠.١ مجم ، وبالإضافة إلى ذلك تتوافر موازين بمقدورها أن تزن عينات ثقيلة بقياسات صحيحة .

أخطاء الوزن Weighing Errors هناك خمسة مصادر للخطأ في استعمال الميزان التحليلي وهي :

عيوب في بناء الميزان defective balance : إذ من الممكن ان تكون أخطاء ناجمة عن تركيب الميزان ، أو في عمل الوزنات الموجودة بالداخل . وفي حالة الميزان ذي الكفة ، حيث الأجزاء العاملة محفوظة في الداخل ، يكون من الصعب الكشف عن هذه الأخطاء ، ما لم تكن اخطاء كبيرة . ويجب أن يُفحص كل من تعيير الميزان وحساسيته من آن لآخر . وهناك أيضاً عيوب تحدث نتيجة للتآكل corrosion ، وتشوه الحدود السكينية ، وأخطاء ممانعة الاهتزاز المغناطيسية .

تأثيرات الكهرباء الساكنة static effects : تنتقل الشحنة الكهربائية الساكنة إلى الميزان من الشخص الذي يعمل عليه ، أو من الأجسام التي توضع على الكفة . فإذا أصبح الميزان مشحوناً فإن ذلك يؤدي إلى قوة إضافية تُبدل على الكفة ، الأمر الذي سيؤدي إلى وزن مغلوط . والموازين متساوية الذراعين الميكروية (التي تزن أجساماً صغيرة جداً) ونصف الميكروية (التي تزن أوزاناً صغيرة) هي الأكثر عرضة لمثل هذا الخطأ .

تأثيرات درجات الحرارة : temperature effects : إذا حصل انحدار في درجة الحرارة داخل غلاف الميزان ، فسيؤدي ذلك إلى تيارات الحمل داخل الميزان ، مما يسبب تيارات هوائية تعاكس حركة الكفة ، التي تؤدي بدورها إلى أوزان مغلوطة ، فإذا كان الانحدار في درجة الحرارة كبيراً ، فإن طول عائق الميزان (من نقطة الارتكاز حتى أي من الطرفين) ربما يتغير وذلك لتمدده ، الأمر الذي يؤدي في النهاية إلى خطأ في الوزن . ولهذا الاسباب ، فيجب تجنب وزن الأجسام الساخنة . كذلك يجب حماية الميزان من مصادر الحرارة أو التيارات الهوائية ، وأن لا يُوضع أبداً في مكان يكون فيه عرضة لسقوط أشعة الشمس عليه بشكل مباشر .

تأثيرات الطَّفَوِيَّة (قابلية الطفو) buoyancy effects : عند وضع جسم على كفة الميزان ، فإن صافي قوة جذب الكفة إلى أسفل يساوي الفرق بين كتلة الجسم وقوة الطَّفَوِيَّة (قوة دفع الهواء على الجسم) . وينطبق المبدأ نفسه على الوزنات التي تعلق على الكفة . وعند التوازن يمكننا التعبير عن وزن الجسم بالمعادلة التالية :

$$\text{لح} = \text{لر} + [\text{طَفَوِيَّة الجسم} - \text{طَفَوِيَّة الوزنات}]$$

(٣٠ - ١)

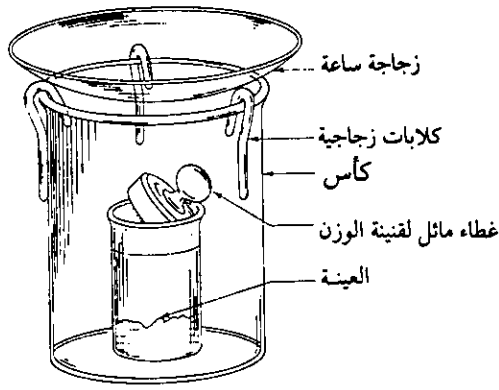
$$m_o = m_w + [\text{buoyancy}_o - \text{buoyancy}_w]$$

حيث تشير كل من حـ ، و ، إلى الجسم والوزنة على التوالي ، وتشير إلى الكتلة ، وهكذا ، فإن الوزن الحقيقي للجسم لا يساوي وزنه في الهواء ما لم تكن تأثيرات الطفو (قوة الدفع) في المعادلة (٣٠ - ١) متساوية في الحالتين . ويعرف الفرق بين الطفوتين بتصحيح الطفو buoyancy correction ، وإذا أخذت الطفو بعين الاعتبار فسيمكن إعطاء وزن الجسم في الفراغ . وتكون قيم تصحيح الطفو صغيرة جداً وتلزم فقط في الحالات التي تتطلب أوزاناً دقيقة . وفي معظم الحالات يمكن إهمال قيمة تصحيح الطفو إلا إذا كان الاختلاف بين كل من كثافة الجسم والوزن كبير .

أخطاء التشغيل operation errors : تعد أخطاء التشغيل واحدة من أسوأ المشاكل وأكثرها مُواجهه ، ولكنها في الوقت نفسه أكثرها سهولة للتصحيح أو المراقبة . وعموماً فإن هذه الأخطاء تحدث نتيجةً للإهمال ، والتعامل مع الميزان بطريقة غير مناسبة ، وأسوأ الأضرار ، تلك التي تؤدي إلى أعطال في الميزان ، فتناثر الكيماويات مثلاً ، من الممكن أن يؤدي إلى تآكل في الكفة ، أو أجزاء أخرى من الميزان . كذلك فإن الارتجاجات المفاجئة ، أو إضافة أو سحب الوزنات ، أو العينة عن الكفة وهي معلقة من الممكن أن تؤدي إلى تلف الحدود السكينية في الميزان ، وسيؤثر هذا النوع من الأخطاء على كل من حساسية الميزان ودقته ، وذلك بشكل دائم . كذلك فإن أخطاء التشغيل الأخرى ، مثل الخطأ في قراءة تدريج الميزان ، وانسكاب العينة الموزونة ، وسوء التعامل مع الأجسام المراد وزنها أثناء عملية الوزن ، كلها تكون أكثر وضوحاً من الأخطاء السابقة ، ولا تحتاج إلى تفصيلات أخرى .

الشوائب المتطايرة volatile contaminants : كثيراً ما يتغير وزن الأجسام أثناء عملية الوزن ، والسبب الرئيسي لذلك هو امتصاص H_2O أو CO_2 من الجو المحيط بالجسم ، حتى أن الإناء الحاوي للعينة له القدرة على ذلك ، وتُخفّض أخطاء الشوائب المتطايرة عادةً باتباع أساليب تقنية معينة للوزن ، وباختيار موضع مناسب للميزان . فمثلاً ، يمكن حفظ الميزان في مكان رطوبته قليلة ، أو في غرفة يمكن التحكم بدرجة حرارتها ، أو في صندوق جاف ، وكثيراً ما توضع داخل الميزان كمية صغيرة من مادة مجففة desiccant .

وغالباً ما تحتوي العينة على كميات قليلة من الماء التي يجب إزاحتها إذا كان المطلوب هو وزن العينة جافة . وهكذا فإن العينة يجب أن تُجفف في فرن على درجة حرارة عالية تكفي لإزاحة الماء ولكن ليست عالية لدرجة أنها قد تُسبب تحلل العينة . ويوضع الشكل ٣٠ - ٤ ترتيباً خاصاً لتجفيف العينة في الفرن ويحفظ مثل هذا الترتيب العينة من الغبار والأوساخ التي ربما تسقط بشكل مفاجيء إلى قنينة الوزن weighing bottle . كذلك ، فإن إمسك الكأس بواسطة الملقط tongs ، أسهل من الإمساك بقنينة الوزن نفسها ، ومن الجدير بالذكر أنه قبل الوزن ، يجب أن تُبرّد العينة والوعاء الحاوي لها على درجة حرارة الغرفة داخل مجفف desiccator .



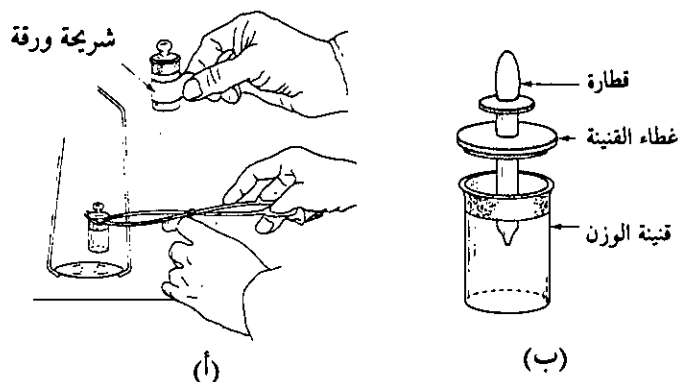
الشكل ٣٠ - ٤ : الأسلوب التقني لحماية العينة أثناء تحفيفها في الفرن .

عملية وزن العينة Weighing the Sample

يتطلب التحليل الكمي الروتيني دائماً عدداً من العينات المتشابهة ، الموزونة عدة مرات ، تحت الظروف نفسها ، ويتوافر أسلوبان عامان لوزن العينات ، ويتضمن الأسلوب الأول ، عملية الوزن بالفرق weighing by difference ، إذ توزن العينة كلها ، التي تكون عادة في قنينة وزن ، ثم تُنقل القنينة عن كفة الميزان وتؤخذ العينة المطلوبة منها بواسطة ملعقة خاصة (Spatula) إلى إناء آخر . وتوزن قنينة الوزن وما تبقى بها ثانية ويحسب وزن العينة المنقولة بالفرق بين الوزنين ، وتعاد هذه الطريقة نفسها لعينات أخرى ، لاحظ أن لا تترك أياً من دقائق العينة على الملعقة ، وإذا كان المطلوب أن يؤخذ من العينة الأصلية عدد من المقادير (ن) ، فيلزم بذلك عمليات وزن عددها ن + ١ فقط .

ويتضمن الأسلوب الثاني ، وزن العينة مباشرة على كفة الميزان . فتوضع العينة المراد وزنها على ورقة وزن خارجية أو زجاجة ساعة Watch glass ، وذلك حتى لا تنسكب أو تتناثر المواد الكيماوية على كفة الميزان وتسبب تآكله ، وحال وزن العينة تُنقل إلى إناء آخر . ويلزم هنا إجراء عمليات وزن عددها ٢ ن لوزن عدد (ن) من المقادير .

وبين الشكل ٣٠ - ٥ أ الأسلوب الشائع لنقل قناني الوزن بعد وزنها ، وهناك أسلوب آخر يُستخدَم فيه قطعة من جلد الشامواه Chamois . وتتميز طريقة شريحة الوزن paper-strip method المبينة في الشكل ٣٠ - ٥ أ ببساطتها وخلوها من أخطاء المناولة . هذا ، ويجب أن يُلاحظ عدم تناول الجسم المراد وزنه أو الوعاء المحفوظة به العينة بأيدي عارية ، وذلك أثناء عملية الوزن على الميزان التحليلي أما عملية وزن السائل فهي أكثر مَشَقَّة من وزن المواد الصلبة ، ويبيِّن الشكل ٣٠ - ٥ ب أحد الأساليب التقنية المفيدة لهذا الغرض ، حيث يُستخدَم فيها قنينة صغيرة كالمبينة في الشكل . فبعد أن يُسجَّل وزن القنينة فارغة ، تُنقل عن الميزان ، وتُستخدم قَطَّارة eye dropper ، لنقل بضع قطرات من العينة الأصلية إلى القنينة ، وتوزن القنينة والعينة ثانية .



الشكل ٣٠ - ٥ : الأساليب التقنية الشائعة لعمليات الوزن : (أ) يظهر طريقتان لنقل قناني الوزن ؛ (ب) تحويل قنينة الوزن لتلائم العينات السائلة

وليس من الحكمة أن تتكرر عملية نقل العينة عن الميزان واعادتها إليه مرات عديدة ، حتى الوصول إلى الوزن المطلوب . فمع المرات المستمرة يصبح بالإمكان أخذ مقادير من المادة قريبة من وزن العينة المطلوب . وتذكر دائماً أنه كلما زادت عدد مرات نقل العينة ، تزداد فرصة الخطأ ، خاصة عند استخدام طريقة الوزن بالفرق .

الحجم (الأساليب التقنية لقياس الحجم) (Volume (Volumetric Techniques)

تُستخدم أوعية الزجاج الحجمية لقياس الحجم . وتعطي بعض أنواع الأوعية الزجاجية قياسات حجم أكثر دقة من غيرها ، وذلك بسبب تعييرها مسبقاً لتكون أكثر دقة . فتكون دقة قياس الحجم قليلة في حالة الكؤوس beakers والدوارق flasks والمخابير المدرجة graduated cylinders وتكون الدقة عالية في حالة دوارق القياس الحجمية volumetric flasks والمصاصات pipets والسحاحات burets .

وتُعد دوارق القياس الحجمية قبل الاستعمال ، بحيث تحوي الحجم الميّن عليها على درجة حرارة معينة . وتكون هذه الحجم في المدى من ١ مل حتى عدة لترات . وتستخدم هذه الدوارق لتحضير محاليل تركيزها معلوم . فمثلاً ، إذا وُضعت كمية من مادة مقدارها ١٠٠٠ جم في دورق قياس حجمي سعته ١٠٠٠ لتر ، وأذيبت بالماء ، فإن التركيز النهائي لهذا المحلول سيكون ١٠٠٠ جم/لتر (أو ١٠٠٠ مل/جم) . ويمكن التعبير عن التركيز بعدة طرق لها فوائدها ومدلولاتها في التحليل الكمي (انظر الفصل الثالث) .

تُعد المصاصات والسحاحات حتى تعطينا حجماً معيناً من السائل محصور بين علامة مُحَدَّدة عليها إلى العلامة التي تليها أو إلى فوهتها السفلى ، ويكون نزول السائل إلى أسفل تحت تأثير الجاذبية على درجة حرارة معينة ، وتُصمَّم المصاصات أيضاً بحيث تُناول (تعطي) حجماً محدداً واحداً (وتسمى ماصة قياس حجمية volumetric pipet أو الماصة الناقلة transfer pipet) أو حجماً مُتَغَيِّراً (وتسمى الماصة المدرجة graduated pipet أو ماصة القياس measuring pipet) . وعموماً فإن ماصات قياس الحجم مُتَوَافِّرة بأحجام متعددة تتراوح من ١٠٠٠ إلى ١٠٠٠ مل ، كذلك تتوافر ماصات بحجوم أصغر (تسمى المصاصات الميكرونية micropipets) ، ولكن تصميمها يختلف عن تصميم المصاصات الكبيرة .

والغرض الرئيسي من السحاحة هو مُنَاوَلَة أجزاء حجمية متتابعة fractional volumes من محلول تركيزه معلوم أو مُنَاوَلَة حجم معين (دفعة واحدة) من محلول تركيزه معلوم ، وذلك لتفاعل مع كميات مكافئة من مُتَفَاعِل آخر ، وتُدرَج

السحاحات بسعات تتراوح من ١٠٠ إلى ١٠٠٠ مل ، وتَتنَوعُ نوعية التدرّيج تبعاً لحجم السحاحة ، فمثلاً ، تُقرأ السحاحة الميكروية التي سعتها ٥٠٠٠ مل حتى ± 0.02 مل ، أما السحاحة التي سعتها ١٠٠٠ مل ، فإنها تُقرأ فقط حتى ± 0.2 مل . وتُعيّر أواني الزجاج القياسية الحجمية دائماً بالماء (إلا إذا ذكر عليها خلاف ذلك) ، وبالمحاليل المائية المخففة ، وعند درجة حرارة معيّنة (عادة على 20°C) .

ويتوافر أيضاً أدوات قياس حجمية أخرى متعددة ، فيمكن استخدام المحاقن syringes لقياس الحجم الميكروية (تقل سعتها إلى ١٠ ميكرو لتر) والحجوم الماكروية ، وتناول هذه المحاقن الغازات أو السوائل أو المحاليل ، وتتوافر أنواع متعددة منها ، ويعمل المحقن بحيث يُدفع المحلول من الخزّان بواسطة إدارة المكبس ويُقرأ الحجم المُنَوَّل على تدرّيج يُسجّل عدد دورات المكبس ، وتتوافر المحاقن بأنواع مايكروية وماكروية ، وتتوافر أيضاً السحاحات الأوتوماتيكية بأشكال متعددة ، وأهم جزء في هذه الأدوات هو المحرك motor الذي يعمل على دفع المكبس بسرعة معلومة بالضبط ومن الممكن استعادتها . وحيث أن السحاحات أدوات أساسية جداً في عمليات التحليل الكمي ، فلسيس من المدهش أن يُصرّف جزء لا بأس به من المهوبة لتطوير كل من : تصميمها ، وتعديلها ، ومدى صحة قياسها ، وسهولة استعمالها ، واستخداماتها المتنوعة في التطبيقات المختلفة على التفاعلات الكيميائية المعتادة والخاصة .

العمليات المخبرية الشائعة Common Laboratory Operations

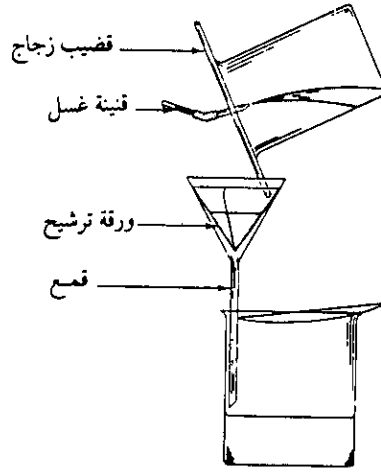
تتضمن الطريقة الكاملة للتحليل الكمي عدة عمليات وأساليب تقنية منفصلة يُجابه كثير منها مراراً ، وبالتالي فتعد عمليات شائعة في المختبر ، ويتوقف غالباً النجاح في المختبر على مقدرة الشخص ، على إجراء هذه الخطوات بكفاءة وعناية . وتُنمى المهارات الضرورية في المختبر بالمران ، ويتطلب الإسراع بالوصول إلى هذا المستوى من المهارة ، القيام بالعمليات والأساليب التقنية المختلفة بالشكل الصحيح من البداية ، ولقد خُصص الجزء المتبقي من هذا البند لشرح العمليات المخبرية الشائعة والأجهزة المستخدمة في التحليل الكمي .

الترشيح Filtering

إن الهدف من الترشيح ، هو فصل الحالة الصلبة من المحلول المتصلة به (المحلول الام mother liquor) . ويتوقف اختيار الطريقة المناسبة للترشيح على حجم دقائق المادة المرشّحة ، والفعالية الكيميائية للدقائق هذه ، وعلى الغرض من الترشيح (فيما إذا كان كميّاً أم لا) . وأكثر طرق الترشيح شيوعاً ، هي عملية جمع المادة الصلبة على ورق الترشيح . هذا ومن الممكن أيضاً أن تُجمع على صفائح من الزجاج المسامي fritted glass plates أو من الإسبست أو قطع من ورق الترشيح المعجنّة filter pulp mats أو من الأغشية .

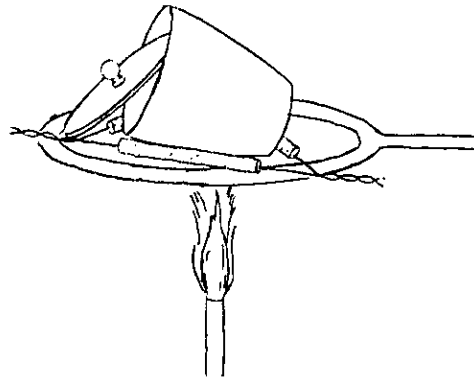
ويتوافر ورق الترشيح بمساميات porosity مختلفة ، وتُختار الورقة تبعاً لحجم الدقائق التي سترشح عليها . ومن حسن الحظ ، فإن الشركات الصانعة قادرة على تحضير ورق الترشيح بخواص ممكنة الاستعادة ، وتوصيات هذه الشركات الخاصة بمجالات استخدام أوراق الترشيح هذه ، تُعدّ موثوقة .

ويُوضّح الشكل ٣٠ - ٦ كيفية نقل المحلول والمادة الراسبة إلى الأدوات المعدّة للترشيح من خلال ورقة الترشيح .



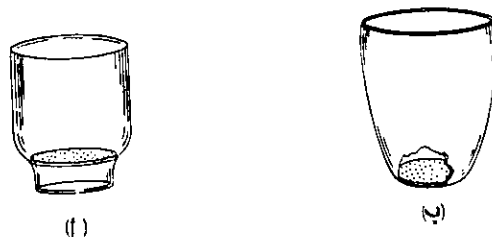
الشكل ٣٠ - ٦ : طريقة نقل المحلول والراسب إلى الأدوات المعدة للترشيح .

وإذا كان وزن الراسب المرشح مطلوب (في طرق التحليل بالترسيب الوزني) ، فيجب التخلص من وزن ورقة الترشيح . ويستخدم لهذا الغرض ورقة ترشيح بلا رماد ashless filter paper ، وهذا يعني أنه عند حرق ورقة الترشيح هذه لن يتبقى أي آثار منها يمكن اكتشافها بواسطة الميزان التحليلي والطريقة المعتادة هنا أن تطوى بعناية ورقة الترشيح الرطبة التي تحوي المادة الراسبة (بعد اكتمال عملية الترشيح) وتوضع في بوتقة crucible كانت قد سُخِّنت وبردت حتى وصل وزنها إلى قيمة محددة . وفي أغلب الأحيان تستخدم بوتقة الخزف porcelain crucible ، (هناك أنواع أخرى من البوتقات تُصنع من السيليكا أو البلاتين) . ويتم التجفيف مبدئياً على درجة حرارة منخفضة (100°C) حتى تجف ورقة الترشيح ، ثم تُرفع درجة الحرارة حتى تتفحم هذه الورقة . وتُعرض ورقة الترشيح بعد ذلك لدرجة حرارة أعلى ، تعمل على حرق ما تبقى من الكربون حرقاً تاماً ، بحيث لا يتبقى في البوتقة إلا الراسب فقط . ويمكن اتمام عملية الحرق بكاملها باستخدام المواقد (نوع بنسن Bunsen أو نوع ميكرو Meeker) أو الافران اللافة muffle furnaces . وستُحدد طريقة الحرق التي تُختار ، بدرجات الحرارة التي يمكن للراسب أن يتعرض لها دون تحلل . ويوضح الشكل ٣٠ - ٧ عملية تفحيم ورقة ترشيح على موقد ميكرو .



الشكل ٣٠ - ٧ : تفحيم الراسب المرشح في بوتقة خزف على موقد ميكرو .

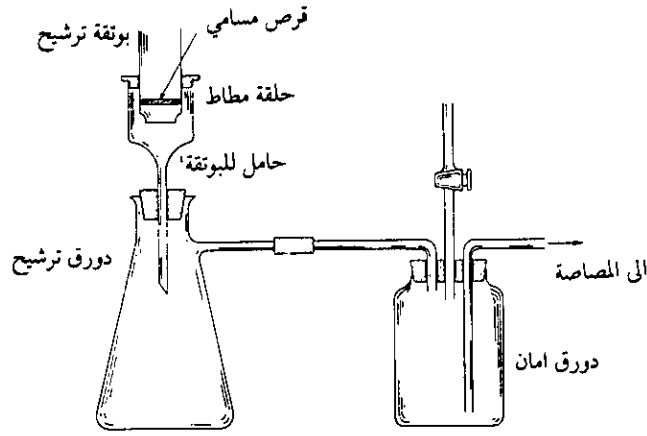
ومن الجدير بالذكر أنه لا يمكن استخدام ورقة الترشيح دائياً . فلربما مثلاً ، يتفاعل الراسب ببطء مع السليولوز أو لا يظل تركيب الراسب مستقراً على درجة الحرارة الضرورية لتفحّم ورقة الترشيح ، ويستخدم في مثل هذه الحالات بوتقات ترشيح كالمبينة في الشكل ٣٠ - ٨ ، ففي البوتقة المبينة في الشكل ٣٠ - ٨ أ يكون قرص الترشيح من الزجاج المسامي porous glass frit ويكون القرص في البوتقة المبينة في الشكل ٣٠ - ٥٨ (تدعى بوتقة جوش Gooch crucible) مثقب perforated بثقوب كبيرة تغطيها قطعة من الاسبست أو أي مادة مرشحة أخرى . ويمكن لكلا النوعين أن يصلا إلى وزن ثابت ، مع أن الوصول للوزن الثابت أصعب في حالة بوتقة جوش . وهذه أحد الأسباب التي تُحدّد عدم استخدام بوتقة جوش بكثرة في طرق التحليل الكمية الحديثة (انظر الفصل السابع) .



الشكل ٣٠ - ٨ : بوتقات ترشيح : (أ) بوتقة قرص الزجاج المسامي ؛ (ب) بوتقة قرص الخزف المثقب ، بوتقة جوش .

ولقد طُور في السنوات الحديثة نوع من الأغشية المرشحة الاصطناعية synthetic membrane filters . ولكن تطبيقاتها الأساسية لم تكن في مجال طرق القياس الوزنية بل استخدمت كأدوات ترشيح في عمليات الفصل . فمثلاً يمكن بواسطة هذه الأغشية ترشيح الغبار في الهواء والبروتينات ذات الوزن الجزيئي الكبير أو أي جزيئات كبيرة أخرى . وتمتاز هذه الأغشية بتمائل ملحوظ في مساميتها وتعمل كمصافي screens ذات مسامية ميكروية تحوي ملايين المسامات في كل سم^٢ من مساحة السطح . وعلاوة على ذلك فإن الشركات الصانعة تستطيع إنتاج أغشية اصطناعية بمسامات ذات أحجام متعددة ، كذلك فإن هذه الشركات قادرة أيضاً على ضمان أن جميع هذه المسامات لها حجوم متساوية بالضبط . فمثلاً ، يتوفر بسهولة غشاء بمسامات قطر الواحدة منها ٢٥ ر.٠ ميكرومتر بقيمة تفاوت مسموحة tolerance مقدارها ± ٠.٣ ر.٠ ميكرومتر .

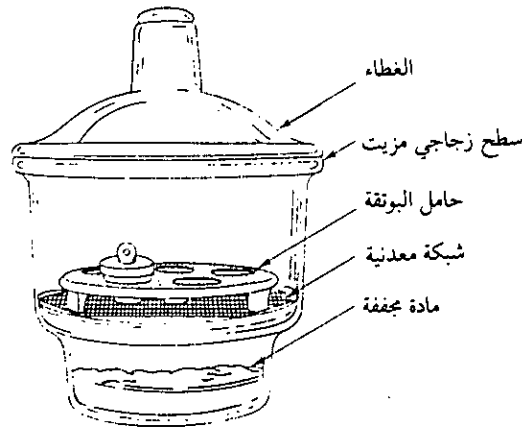
وغالباً ما تكون عملية الترشيح تحت تأثير قوة الجاذبية (الشكل ٣٠ - ٦) ، عملية بطيئة . ومن الممكن أن يُسحب السائل من ورقة الترشيح بالمصّ suction وذلك لإسراع عملية الترشيح . ومن أكثر مصادر المصّ شيوعاً هو الذي يستخدم فيه مضخة الماء water aspirator . ويُبين الشكل ٣٠ - ٩ تركيباً للجهاز الذي يُستخدم لمثل هذا الترشيح . ويمكن استخدام مضخة تفريغ vacuum pump كمصدر للمص في حالات الترشيح الصعبة .



الشكل ٣٠ - ٩ : الترشيح بالمص

التجفيف Drying

يوفر المجفف desiccator جواً خالياً من بخار الماء لتخزين العينة لفترات طويلة . وغالباً ما يلزم خزن العينة أثناء تبريدها قبل الوزن ، ويُصنع المجفف عادة من الزجاج أو الألومنيوم ، ويكون فيه حيزٌ مملأ عادة بمادة مجففة desiccant ، ومن الممكن أن يكون مزوَّداً بمَنفذٍ outlet لتفريغ الهواء منه . والمادة المَجفِّفة هي عبارة عن مركب له قابلية عالية وسعة كبيرة لامتصاص الماء ، وهو بذلك يحافظ على جو المجفف جافاً ، ومن الواضح أن الإكثار من فتح المجفف سيؤدي إلى دخول بخار الماء إلى جوّه الداخلي ، ولذلك يجب أن يكون بمقدور المادة المجففة أخذ الماء بسرعة ، كذلك يجب أن تكون قابليتها على امتصاص الماء أكثر من قابلية العينة المخزونة به ، وبين الشكل ٣٠ - ١٠ نموذجاً لمجفف يحوي بداخله عينة محفوظة داخل بوتقة .



الشكل ٣٠ - ١٠ : المجفف

ولقد أُدرِجَ في الجدول ٣٠ - ١ عدد من المواد المَجفِّفة الشائعة مرتبة حسب قدرتها على امتصاص الماء . ونظراً لفعالية بعض هذه المواد الكيميائية ، فيجب أن لا تُستخدم في المَجفِّفات المصنوعة من الألومنيوم .

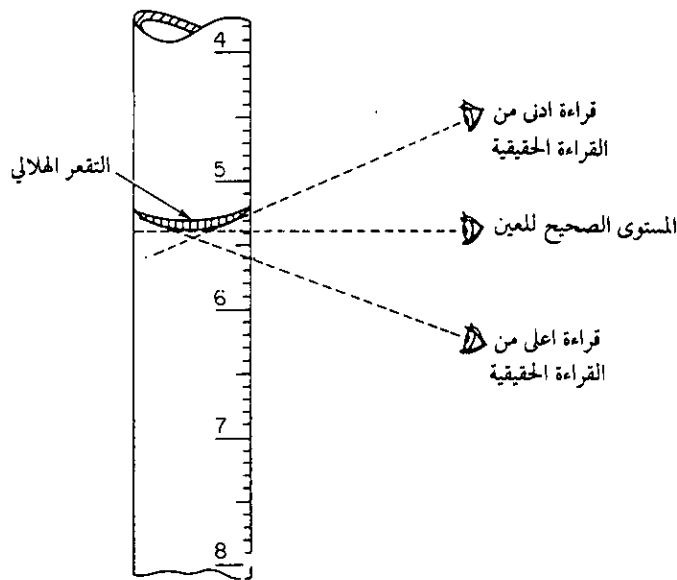
هذا ، ويجب التدرُّب على الحبيطة عند وضع العينات الساخنة في المجفف ، فإذا وُضع جسم ساخن جداً (عينة في قنينة مفتوحة أو بوتقة مثلاً) في المجفف وأُقفل الغطاء بإحكام ، فإن ذلك سيؤدي إلى تكوين جزء من الفراغ حينما يبرد هذا الجسم ، ومن ثم ، فعند فتح المجفف سيدخل إليه الهواء فجأة وبسرعة مؤدياً إلى اندفاع العينة خارج الوعاء الموضوعة فيه . وعموماً فيجب أن يُسمَح للجسم الساخن بأن يبرد في الهواء لمدة حوالي ٣٠ - ٦٠ ثانية قبل وضعه داخل المجفف .

الجدول ٣٠ - ١ : قائمة ببعض المجففات الشائعة

المادة	الصيغة الكيميائية	المتبقي من الماء (مجم / لتر هواء) بعد التجفيف على ٢٥° م
كلوريد كالسيوم (حُبِّي)	CaCl ₂	٠.١٤ - ٠.٢٥
أكسيد كالسيوم	CaO	٠.٢
هيدروكسيد صوديوم (مصهور)	NaOH	٠.١٦
أكسيد مغنيسيوم	MgO	٠.٠٠٨
كبريتات كالسيوم (لا مائي)	CaSO ₄	٠.٠٠٥
حامض كبريتيك مركز	H ₂ SO ₄ (٩٥ - ١٠٠ %)	٠.٣ - ٠.٠٠٣
جل السيليكا	(SiO ₂) _x	(٠.٠٠١)
بيركلورات مغنيسيوم	Mg(ClO ₄) ₂	٠.٠٠٠٥
خامس أكسيد فوسفور	P ₂ O ₅	٠.٠٠٠٠٢٥ >

قياس الحجم Measuring Volume

يتطلب استخدام أوعية الزجاج القياسية الحجمية ، المقدرة على ملاءمة مستوى سطح السائل مع التدرج المقابل له المبين على الوعاء الزجاجي ، فيجب أن يُقرأ التدرج المحاذي لقاع (أسفل نقطة من سطح المحلول) التقرُّع الهلالي meniscus بقدر الامكان . ويصعب ذلك فقط عندما يكون المحلول ملوناً بلون غامق ، وغالباً ما تمسك قطعة بيضاء من الورق أو من الورق المقوى خلف التقرُّع الهلالي لتساعد على رؤيته ، كذلك يجب أن يكون مستوى النظر منطبقاً على مستوى التقرُّع الهلالي ، وبين الشكل ٣٠ - ١١ الطريقة العامة لقراءة التقرُّع الهلالي لسطح السائل .



الشكل ٣٠ - ١١ : الأسلوب التقني لقراءة التقعر الهلالي .

دوارق القياس الحجمية Volumetric Flasks

تُستخدم هذه الدوارق لتحضير محاليل معلومة التركيز ، وهكذا فمن الضروري أن يُنقل وزن معلوم من المذاب إلى الدورق دون خسارة أيّاً من هذا الوزن ، ويمكن استخدام أسلوبان لهذا الغرض : في الأول ، تُنقل العينة إلى الدورق مباشرة ، عن طريق قمع المساحيق powder funnel (قمع مُزوّد بعنق قصير جداً وعريض) ثم يُضاف المذيب ويحرك المحلول بحرص حركة دورانية حتى تذوب المادة الصلبة . ومن ثمّ يُضاف مزيد من المذيب حتى يصل إلى العلامة المبيّنة على دورق القياس الحجمي ، ويراعى أن يُضاف آخر بضع مللترات بعناية فائقة .

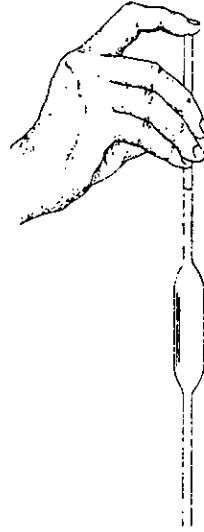
وكبديل لهذا الأسلوب ، فإن عينة المذاب الموزونة تُنقل إلى كأس ، ثم تذاب في المذيب ، ويُنقل المحلول كلياً بعناية إلى دورق القياس الحجمي ، ثم يُضاف المزيد من المذيب لاستكمال التخفيف إلى الحجم المطلوب .

وتتطلب كلتا الطريقتين أن يذوب المذاب كلياً قبل عملية التخفيف النهائية ، وعند اكتمال التخفيف يوضع الغطاء على الدورق وتؤكد عملية المزج التامة بوضع الإبهام على الغطاء ثم تنكيس الدورق إلى الأسفل والأعلى خمس مرات على الأقل .

ويجب أن تُضمّن الطريقة التي ستستخدم للماء وتفرغ المصاصات الفارغة ، عملية نقل تامة وكمية للمحلول أو المذيب ، بحيث تكون الكمية المنقولة مساوية تماماً لتعبير هذه الماصة . ومن المعتاد أن تُغسل الماصة بمقدار قليل من محلول العينة المراد مصّها بها ، وأما إذا كانت الماصة مرطبة بالماء فيلزم إجراء عدة غسلات بمحلول العينة نفسها . وهكذا فإن جدران الماصة الداخلية كلها ستُرطّب بمحلول العينة . ويمكن أيضاً بملاحظة عملية تصريف drainage المحلول من الماصة ، القول فيما إذا كانت الماصة نظيفة أم لا . فإذا أبدى السائل قابلية لتكوين فقاعات ، فذلك يعني أن الماصة وسخة ويجب تنظيفها .

وللحصول على حجم معين من المحلول ، فإنه يُمَصُّ بالماصة إلى مستوى حوالي ٢ - ٣ سم فوق علامة التعبير ، ثم تُؤخذ الماصة من المحلول ويُمسح عنقها بقطعة من منديل ورقي أو قطعة من ورق الترشيح . ويسمح للمحلول بالتصريف خارج الماصة بهدوء في حين تكون الماصة ممسوكة بشكل عمودي حتى يصل قاع هلال التقعر إلى علامة تعيير الماصة .

ويجب أن تكون عملية مُناولة المقدار المقاس بالماصة سريعة وحرّة في حين تكون الماصة ممسوكة في وضع رأسي (انظر الشكل ٣٠ - ١٢) . وعندما يصل سطح السائل الى النهاية السفلى للماصة ، يُسمح لنهاية الماصة بلامسة أحد جدران الإناء الداخلية لفترة حوالي ٤ - ٥ ثواني . يجب أن لا يُنفخ في الماصة لتجفيفها ما لم تكون قد عُبِرت لهذا الغرض .

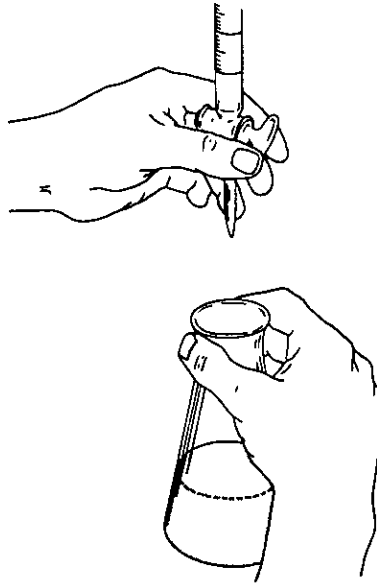


الشكل ٣٠ - ١٢ : طريقة الإمساك بالماصة في وضع رأسي

ويتم مص المحلول إما بواسطة الفم أو بواسطة مصاصة كروية مطاطية suction bulb ويجب أن تُستخدم المصاصات الكروية المطاطية دائماً ، عندما يكون المحلول أكّالاً أو ذو قابلية كبيرة للتطاير أو سام . وكقاعدة عامة ، يجب أن يكون المص دائماً باستخدام المصاصات الكروية المطاطية .

إن مقدار ما تُناوله السحاحة من محلول يُقدَّر غالباً بطريق التجربة العملية . ويُفَتَح المحبس stopcock عادة بطريقة تَسْمَح بمناولة سريعة للسائل ، وتُوقَف المناولة عندما يتبَقَّى بضع مللترات قبل اكتمال نقل الحجم المطلوب . ثم تُضاف هذه الكمية المتبقّية ببطء وعناية ، وفي عملية المعايرة تُستخدم إحدى اليدين لتحريك وعاء المعايرة حركة دورانية بينما تستخدم اليد الأخرى للتحكُّم بالمحس (انظر الشكل ٣٠ - ١٣) . هذا ويجب أن تكون النهاية السفلى للسحاحة فوق سطح المحلول في وعاء المعايرة ، كذلك يمكن استخدام ورق غَسَل wash bottle لشطف rinse المادة المعايرة المتجمعة على نهاية السحاحة وإنزالها في المحلول .

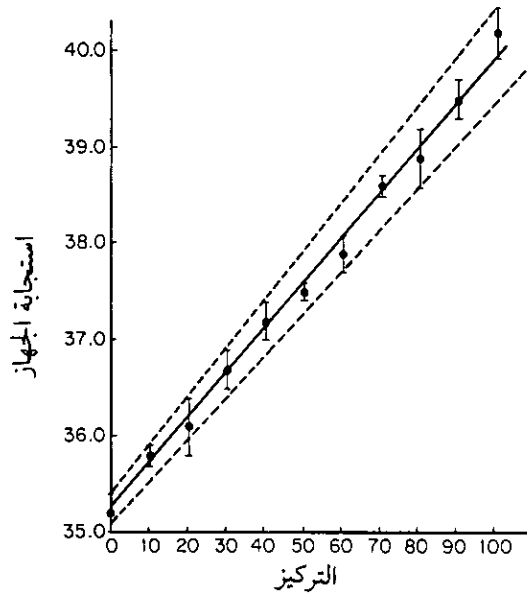
وقبل استعمال السحاحة ، يجب أن تُشَطَّف بالمادة المعايرة ، ويجب أن تكون مثبتة في وضع رأسي . كذلك يجب أن لا تؤدي عملية تصريف المحلول إلى تَخَلُّف فقاعات من المادة المعايرة على جدران الزجاج الداخلية للسحاحة ، وإذا حدث ذلك فإنه يعني أن السحاحة وسخة ويجب تنظيفها قبل الاستعمال .



الشكل ٣٠- ١٣ : الأسلوب التقني للتحكم بمحبس السحاحة .

الرسومات البيانية Graphs

تُعالج نتائج التجارب العملية في الكيمياء التحليلية بنوعين شائعين من الرسومات البيانية وهما : منحنيات التعيير Calibration curves ومنحنيات المعايرة titration curves .



الشكل ٣٠- ١٤ : نموذج لمنحنى تعيير في التحليل الكيميائي

ومنحنى التعمير (المنحنى الفعّال للتحليل analytical working curve) هو في العادة علاقة بيانية تُمثل استجابة الآلة بدلالة تركيز المحلول . ويوضح الشكل ٣٠ - ١٤ ، نموذجاً لهذه المنحنيات . وغالباً ما يكون الخط البياني غير مستقيم nonlinear ، وفي الوقت نفسه يمكن لهذا الخط أن يُعْطَى مدى واسعاً من التراكيز أو من إستجابة الآلة ، وفي مثل هذه الحالات ، يمكن رسم النتائج بيانياً باستخدام لوغاريتم القيم أو حتى (- لوغاريتم) القيم ، ويظهر في الشكل ٣٠ - ١٤ نقاطاً حقيقية لتجربة عملية . فإذا كانت العلاقة بين النتائج علاقة خطية linear ، فإن هذا المستقيم يُرسم بحيث يُظهر أفضل توافق بين جميع النتائج . ومن المعتاد عند رسم هذا الخط ، أن يُؤخَذ بعين الاعتبار الخطأ المُخْمَنُ لكل نقطة ، وذلك عند تعيين أفضل توافق بينها ، وطريقة المعالجة الإحصائية المُرِجحة التي يمكن أن تُعمل يدوياً أو بطريقة سهلة باستخدام الحاسب الإلكتروني computer ، تتمثل في توفيق النتائج بعضها مع بعض بطريقة « المربعات ذات النهاية الصُغرى least square method »

وتُعين قيمة تركيز المادة المجهولة بمعالجة هذه المادة بالطريقة نفسها التي عولجت بها المحاليل القياسية التي استخدمت لتحضير منحنى التعمير ، وعند تعيين استجابة الآلة للمادة المجهولة يمكن قراءة تركيزها مباشرة من منحنى التعمير (الشكل ٣٠ - ١٤) .

وغالباً ما تُعْطَى العلاقات البيانية الخطية معلومات مفيدة أخرى حول النظام المدروس . فالمعادلة المعدّة لوصف الخط المبين في الشكل ٣٠ - ١٤ يمكن أن تُكْتَب على النحو التالي

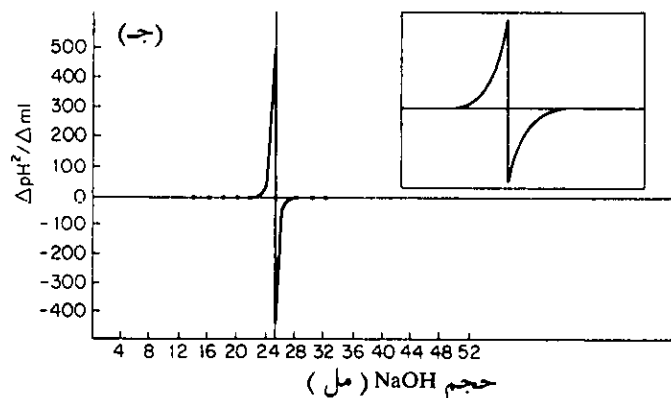
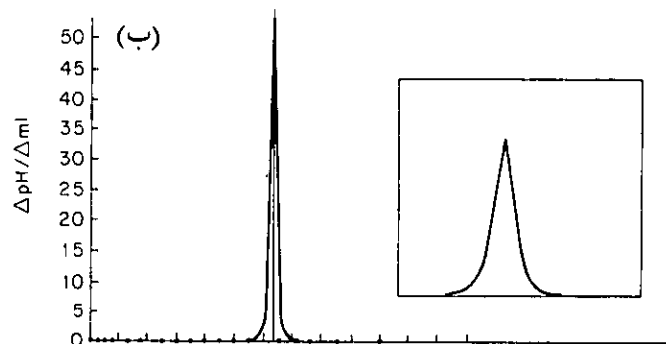
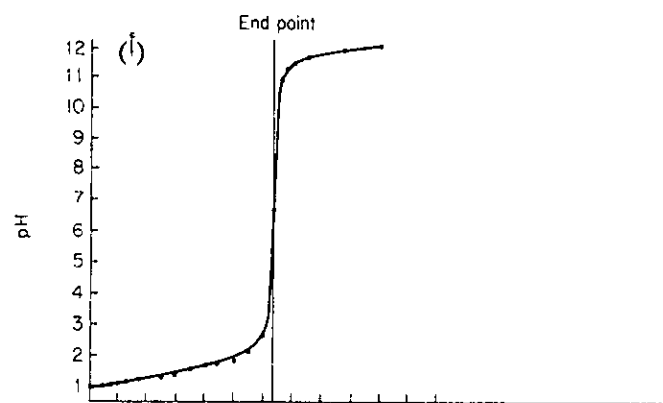
$$Xm + b = y$$

حيث b نقطة تقاطع الخط مع المحور الرأسي ، m هي ميل هذا الخط ، y و x هما الاحداثيان الرأسي والأفقي على التوالي . والمعلومات التي يُستَحْصَلُ عليها من هذه المعادلة هما قيمتي كل من b و m . فمن الممكن مثلاً أن يتناسب المقدار b طردياً مع ثابت الاتزان وكذلك المقدار m ، يتناسب مع النسبة المولية للتفاعل . وبالنسبة لقيمة b فهي واضحة من الرسم البياني (انظر الشكل (٣٠ - ١٤)) ولتعيين قيمة m تُستعمل المعادلة التالية

$$\frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \text{الميل} = m$$

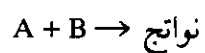
وبالنسبة لقيم y و x ، فيجب أن تُقرأ من الخط البياني فضلاً عن استخدام النقاط العملية الفعلية (ليس من الضروري أن تكون النقاط العملية على الخط البياني ، انظر الشكل ٣٠ - ١٤) .

وتعد عملية رسم منحنيات المعايرة بيانياً ، طريقة شائعة في التحاليل القياسية الحجمية . ويكون عادة منحنى المعايرة (الرسم البياني الذي يربط التَغْيَرُ في أحد خواص المحلول مع كمية المادة المعايرة المضافة) على شكل الحرف S ، S-shaped ويُبين الشكل ٣٠ - ١٥ أ نموذجاً لمنحنى معايرة .



الشكل ٣٠ - ١٥ : معالجة نتائج المعايرة : (أ) منحنى المعايرة
(ب) المشتقة الأولى لمنحنى المعايرة (ح) المشتقة الثانية لمنحنى المعايرة .

هذا ، ويمكن تمثيل منحنى المعايرة للتفاعل الكيميائي التالي :



إفرض أن B هي المادة المعاييرة ، وبذلك فسيُمتل المنحنى المبين في الشكل ٣٠ - ١٥ أ العلاقة البيانية بين تغيُّر أحد خواص المادة A كدالة لتغيُّر تركيز المادة B . وعندما تُصبح كمية المادة B المضافة مكافئة تماماً للمادة A (نقطة التكافؤ) ، فإن تغيُّراً في الميل سيظهر على الجزء الصاعد من المنحنى . ويُعدُّ تعيين هذه النقطة (نقطة النهاية) ضرورة في التحاليل ، وذلك لأنها تُقابل كمية المادة B اللازمة للتفاعل مع المادة A كلياً .

ويمكن إيجاد نقطة النهاية باستخدام واحدة من طرق متعددة ، وأسرع هذه الطرق هي تحديدها بالتفتيش inspection كما يُرى من الشكل ٣٠ - ١٥ أ . ويتم الطريقة الأخرى بتعيين سرعة التغيُّر في الخاصة المرسومة على المحور الصادي مقارنة بالزيادة الثابتة المتعاقبة من المادة المعاييرة . ثم تُرسم هذه القيم $\frac{\Delta Y}{\Delta F}$ ضد حجم المادة المعاييرة المضاف ، ويُشكِّل الرسم البياني النتائج المشتقة الأولى للنتائج (أنظر الشكل ٣٠ - ١٥ ب)

كذلك يمكن الاعتماد على المشتقة الثانية في تعيين نقطة النهاية (أنظر الشكل ٣٠ - ١٥ ح) ، ومع أن الحسابات في حالة المشتقة الثانية تستغرق وقتاً طويلاً ، إلا أنها توفر طريقة قياس لنقطة النهاية أكثر دقة من غيرها ، وذلك لأن نقطة الانعطاف inflection point ستظهر على الرسم البياني عند القيمة صفر .

ويمكن التخلُّص من الوقت اللازم لحساب المشتقة الأولى والثانية باستخدام دائرة كهربائية مناسبة في جهاز مُخصَّص لهذا الغرض . فباستخدام الأجهزة المزودة بمثل هذه الدائرة الكهربائية يمكن أن تظهر نتائج التجربة العملية على ورقة رسم بياني أو على جهاز أوسيلوسكوب (مِرْسَمَة التذبذبات) oscilloscope ، وذلك على صورة المشتقة الأولى أو الثانية .

الأسئلة Questions

- ١ . ما الفرق بين الكتلة والوزن ؟
- ٢ . هل يقيس الميزان التحليلي الكتلة أم الوزن ؟
- ٣ . استخدِم في السنوات الماضية الميزان متساوي الذراعين بشكل روتيني في مختبرات التحليل الكيميائي ، يَبين أوجه القصور في هذا الميزان .
- ٤ . قارن بين الميزان التحليلي متساوي الذراعين والميزان التحليلي ذو الكفة من حيث مزايا وأوجه قصور كل منهما .
- ٥ . اذكر العوامل التي تُؤثِّر على حساسية الميزان ذو الكفة .
- ٦ . بين كيف يمكن أن يُمنع الميزان من اكتساب الشحنة الكهربائية الساكنة ، وكيف يمكن التخلُّص منها إذا شُحِنَ بها الميزان ؟
- ٧ . صف طريقة مناسبة لوزن كل من عينة صلبة وسائلة وغازية بصحة قياس تصل الى ٠.١ مجم .
- ٨ . صف طريقة تعيير دورق قياسي حجمي سعة ٥٠ مل .
- ٩ . بين كيف يتأثِّر حجم ماصة سعتها ٢٥ مل إذا كانت درجة حرارة المحلول المصوص ٧٠° م .
- ١٠ . ما المقصود بورقة الترشيح عديمة الرماد ؟
- ١١ . اشرح لماذا تُستخدَم ورقة ترشيح معينة للبلورات الكبيرة بينما يُستخدَم نوع آخر للبلورات الصغيرة .
- ١٢ . لماذا لا يستخدم H_2SO_4 أو P_2O_5 كمواحد مجففة في مجفف الألومنيوم ؟

١٣ . ارسم بياناً النتائج العملية التالية :

الكتلة (جم)	الحجم (سم ^٣)
١٥٠	٢٠
٤٠٠	٤٦
٦١٠	٨٠
٧١٠	٩٣
٨٨٠	١٠٩

أ . ما دلالة ميل الخط البياني ؟

ب . إذا قيس الكتلة بخطأ مقداره ± ٠.٣ جم ، والحجم بخطأ مقداره ± ٠.٣ سم^٣ فبين كيف يؤثر مدى الخطأ هذا على كل نقطة من نقاط الخط البياني .

١٤ . ارسم بياناً النتائج العملية التالية :

درجة الحرارة (° م)	الذائبية (جم / ١٠٠ مل)
١٠	٠.٣×١٠^{-٤}
١٥	٠.٦×١٠^{-٤}
٢٠	١.١×١٠^{-٤}
٣٠	٢.٨×١٠^{-٤}
٤٠	٥.٥×١٠^{-٤}
٥٠	٨.٦×١٠^{-٤}

تنبأ بالذائبية على كل من ٥° م و ٧٠° م

١٥ . ارسم بياناً النتائج العملية التالية ، مبيناً قيم pH على المحور الرأسي :

pH	حجم NaOH المضاف (مل)	pH	حجم NaOH المضاف (مل)
٢.٨٨	٠.٠٠	٦.٣٥	٣٩.٠٠
٣.٤٨	٢.٠٠	٨.٧٣	٤٠.٠٠
٣.٩١	٥.٠٠	١١.٠٩	٤١.٠٠
٤.٢٨	١٠.٠٠	١١.٧٧	٤٥.٠٠
٤.٧٥	٢٠.٠٠	١٢.٠٥	٥٠.٠٠
٥.٢٣	٣٠.٠٠	١٢.٣٠	٦٠.٠٠
٥.٧١	٣٦.٠٠	١٢.٥٢	٨٠.٠٠

أ - عين قيمة pH عند نقطة الانعطاف (النقطة التي تقابل أكبر ميل)

ب . عين قيمة pH عند منتصف المسافة للوصول إلى الشرط المبين في أ

ح . ارسم بياناً ، المشتقة الأولى والثانية للنتائج ، استخدم الخط المبين في الرسم البياني كمصدر لنتائج إضافية آخر .

التجارب

Experiments

١ . تعيير السحاحة : التدريب على استعمال الميزان

المرجع : الفصل الثالث .

مقدمة :

يوجد نوعان اساسيان من المعدات في المختبر التحليلي هما : الموازين واجهزة قياس الحجم . وغالبا ما يفترض المبتدئ أنها مضبوطة ، وأنه يعرف كيف يستعملها . وقد صممت هذه التجربة لتعطي تدريبا على استعمال الميزان التحليلي ولتدقيق التعيير في واحد من اجهزة القياس الحجمي المستعملة في المختبر . يمكن استخدام سحاحات او ماصات .

الطريقة :

نظف السحاحة باستخدام منظف معتدل ، وفرشاة سحاحة . اشطف السحاحة جيدا بالماء ، واختبر أي قذارة عالقة ، بالسماح للماء بالسريان خلال السحاحة ، فاذا كانت نظيفة فسيغطي سطحها الداخلي بطبقة رقيقة مستوية . اما اذا كانت لا تزال متسخة فتتكون قطرات ماء تعلق بالسطح الداخلي للسحاحة عند السماح للماء بالسريان منها . واحيانا يكون من الضروري تنظيف السحاحة بمحلول منظف ثاني كرومات . الا انه يجب اخذ الحذر عند استعمال هذا المنظف ، حيث انه يمكن ان يسبب حروقا خطيرة .

بعد تنظيف السحاحة ، وشطفها ، املأها بالماء المقطر ، بحيث يكون سطح الماء اعلى من علامة الصفر . (تأكد من عدم وجود فقاعات هوائية في طرف السحاحة) . سجل درجة حرارة الماء . ثم زن زجاجة وزن بغطاء زجاجي الى اقرب مليجرام .

اضبط سطح السائل على علامة الصفر في السحاحة . بعد ذلك ، تخلص من قطرة الماء العالقة في طرفها بلمسها بمحرك زجاجي . ثم اسمح ببطء لكمية اقل من ٥ مل من الماء بالانسياب في زجاجة الوزن ، وانتظر ٣٠ ثانية لتصريف الماء العالق بجدار السحاحة ، ثم اضبط سطح السائل ، بحيث يكون حجم الماء المأخوذ ٥٠٠ مل . المس حافة السحاحة بزجاجة الوزن ، ثم احكم الغطاء عليها وزنها . كرر هذه العملية بأخذ ٥٠٠ مل فيما بين ٥٠٠ الى ١٠٠٠ ، و١٠٠٠ الى ١٥٠٠ و ١٥٠٠ الى ٢٠٠٠ مل في زجاجات وزن منفصلة . احسب حجم الماء المحتوي في كل جزء (٥٠٠ مل) من النتائج (الكتل) ومن جدول الكثافة المعطى اليك من المدرس .

عين حجم ماصة ، وعينة ماء ، مقدمة إليك من المدرس .

٢ . أهمية اخذ العينات والتعامل الاحصائي مع النتائج .

المرجع : الفصلان الثالث والرابع والفصل الثلاثون .

المقدمة :

يعتبر الحصول على عينة نموذجية (مثلة للصيغة الكلية) جزءا هاما في أي تحليل . فاذا كانت العينة متجانسة يمكن أخذ أي جزء منها ، اما اذا كانت غير متجانسة فعندئذ يلزم اخذ عينة احصائية . هذه التجربة توضح أهمية اخذ العينات ، والتدريب على استعمال السحاحة ، والتعامل الاحصائي مع النتائج .

الطريقة :

حضر محلولاً يحتوي على ٢٠٠٠ مل من زيت معدني ، و ١٧٠ مل من محلول ٠.١ ص HCl ، في كأس مخروطي سعة ٢٥٠ مل . اغلق فوهة الكأس بإحكام بواسطة فليئة ، ثم رج بشدة ، حتى تبدو قطرات الزيت معلقة في طبقة مائية . انقل بالماصة ٢٠ مل من المحلول الى كأس مخروطي سعة ٢٥٠ مل ، و اضع اليها حوالي ٢٥ مل من الماء المقطر . عابر العينة بمحلول ٠.١ ص NaOH باستعمال الفينولفثالين كدليل . كرر العملية سبع مرات . (يمكن استعمال ورقة السلاطة (Salad dressing) المحتوي على حامض الاسيتيك بدلا من خليط HCl مع زيت معدني) .

١ . قارن بين النتائج ، وعلق على طريقة اخذ العينات .

٢ . احسب ما يلي للنتائج السبعة :

أ . المعدل Average

ب . الوسطي Median

ج . معدل الانحراف Average deviation

د . الانحراف المعياري Standard deviation

هـ . طَبَق اختبار Q

و . طَبَق اختبار 4d

ز . طَبَق قاعدة 3S

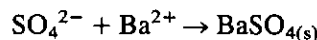
٣ - التعيين الوزني للكبريتات

المرجع :

الفصلان الثالث والرابع والفصل الثلاثون .

مقدمة :

عند خلط محلول يحتوي على كبريتات مع آخر يحتوي على ايون باريوم . يتكون راسب من كبريتات الباريوم .



يستخدم هذا التفاعل للتعين الوزني للكبريتات ، وبدرجة اقل لتعدين الباريوم . غالبا ما تستعمل هذه الطريقة للكميات الماكروية من الكبريتات ، ولكن ، اذا اخذت احتياطات معينة ، فيمكن ان تستعمل لتعدين كميات ميكروية من الكبريتات كميأ . بالاضافة الى ذلك ، يمكن ان يعين الكبريت في حالات تأكسد اخرى في عينات غير عضوية وعضوية شريطة ان يؤكسد الكبريت اولا الى حالة التأكسد $+6$ (SO₄²⁻) .

وتعتبر هذه الطريقة الوزنية بالذات نموذجية لمعظم طرق التحليل الوزني ، فهي توضح الوسائل المخبرية الاساسية التالية : (١) تكوين راسب ، (٢) الهضم ، الذي ينتج عنه تكوين بلورات يمكن ترشيحها بسهولة ، (٣) الترشيح ، (٤) وزن الاشياء الى وزن ثابت ، (٥) الحسابات المتضمنة معاملات وزنية . وتوضح كميأ النظام هذا تكوين ، وفصل ، ووزن راسب نقي محدد التركيب .

الطريقة :

نظف ثلاث بواتق خزفية وجففها الى وزن ثابت على لهب ميكرو (انظر الفصل الثلاثين ، الوسائل المخبرية) . تجفف عينة الكبريتات لمدة ساعة عند درجة ١٠٠ م ، وبعد التبريد توزن ثلاث عينات ، كل منها ٤.٠ جم ، في ثلاثة كؤوس سعة ٤٠٠ مل ، اذب كل عينة في ١٠٠ مل من الماء المقطر و ٣ مل من HCl المركز . خذ ثلاثة كؤوس منفصلة سعة ١٠٠ مل وضع في كل منها ٥٠ مل محلول BaCl₂ . سخن كلا من محاليل العينة ومحاليل كلوريد الباريوم الى درجة الغليان ، ثم اصف بسرعة محلول كلوريد الباريوم الى محلول العينة وحرك لمدة دقيقة . اترك الراسب ليستقر ثم اصف ١-٢ مل من محلول BaCl₂ للتأكد من اكتمال الترسيب . سخن كل محلول وما به من راسب لمدة ساعة بدون غليان . وبعد فترة الهضم هذه ، برد المحلول ورشح خلال ورقة ترشيح ، Whatman No.42 ashless بدون رماد . هذا ويجب مراعاة نقل كل الراسب كميأ الى ورقة الترشيح ، استعمل محرك زجاجي مغطى طرفه بالمطاط Rubber policeman وزجاجة الغسيل . اغسل الراسب بأقل كمية من الماء ، او حتى يتبين عدم وجود ايون كلوريد في الراشح (اختبر بمحلول نترات فضة مخفف) . اثن ورقة الترشيح بعناية وانقلها الى بوتقة خزفية موزونة . جفف الورقة في الفرن عند درجة ١٠٠ م ثم سخن الورقة حتى التفحم على مصباح ميكرو (لا تحرق الورقة وتستعمل غطاء البوتقة لان هذا يمنع الفقد من البوتقة) . سخن حتى ثبات الوزن ، ثم اوجد وزن كبريتات الباريوم واحسب النسبة المئوية % SO₃ في العينة .

٤ - التعين الوزني للكلوريد

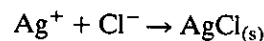
المرجع :

الفصلان الثالث والرابع والفصل الثلاثون .

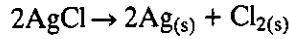
مقدمة :

يعتبر التعين الوزني للكلوريد طريقة تحليل وزني نموذجية واسعة الانتشار . ويعطى قياس الكميات حسب

التفاعل :



وتشمل الطريقة (١) تكوين راسب ، (٢) الهضم عند درجة حرارة الغرفة (٣) الترشيح ، (٤) الوزن حتى وزن ثابت . ولا تستعمل ورقة ترشيح لجمع راسب AgCl لان السيلولوز يمكن ان يعمل كعامل مختزل Ag^+ في AgCl الى معدن الفضة . كذلك ، يمكن ان يتحلل AgCl تحللاً ضوئياً كيميائياً الى :



فاذا تعرض الراسب تعرضاً زائدا الى ضوء النهار ، فسيكون رماديا بدلا من ابيض ، بسبب تكون معدن الفضة . وفي العادة ، لا يمكن التعرف على هذا التحول بالميزان التحليلي الا اذا كانت كمية الراسب صغيرة جدا .

الطريقة :

تسخن ثلاث بواتق ترشيح زجاجية نظيفة ، متوسطة المسامية ، في فرن عند 120°C ، ولمدة ساعة ، والى ان يثبت وزنها (قد تسخن عدة مرات) .

يجفف الكلوريد المجهول لمدة ساعة عند درجة 120°C . وبعد التبريد ، توزن ثلاث عينات (٤-٠.٦ جم تقريبا) ، وينقل كل منها الى كأس سعته ٤٠٠ مل . يضاف الى كل عينة ١٠٠-١٥٠ مل من الماء ، ومليتر واحد من HNO_3 مركز ، وذلك لاذابة العينة . يسخن المحلول الى درجة الغليان ، ويضاف اليه ببطء محلول ٠.٢ ج $AgNO_3$ ، مع تحريك المحلول الساخن . وهنا ، يجب ان يتكون راسب AgCl حالا . يتعين الترسيب الكامل بترك الراسب حتى يستقر ، ثم اضافة كميات قليلة من محلول $AgNO_3$ الى الطبقة المائية الرائقة . فاذا لم يحدث تعكير يكون الترسيب مكتملا . تجنب اضافة زيادة كبيرة من $AgNO_3$. دع المحلول الساخن لمدة ساعة ، ثم رشح خلال بواتق ترشيح زجاجية Sintered glass curcible باستعمال الاساليب المبينة في الاشكال ٣٠-٦ و ٣٠-٩ . يمكن استعمال محرك زجاجي احد طرفيه مغطى بمطاط ليساعد على نقل الراسب . ويجب غسل الراسب بكميات صغيرة من حامض النيتريك المخفف (يحضر باضافة قطرات من الحامض المركز الى ١٠٠ مل ماء) . كذلك يجب التأكد من اكتمال الترسيب وذلك باضافة قطرة من محلول نترات الفضة الى الراشح . تسخن بواتق الترشيح الزجاجية حتى ثبات الوزن باستعمال الطريقة المبينة سابقا .

احسب %Cl في العينة .

٥ - الترسيب المتجانس للنikkel : تعيين النikkel في خام النikkel

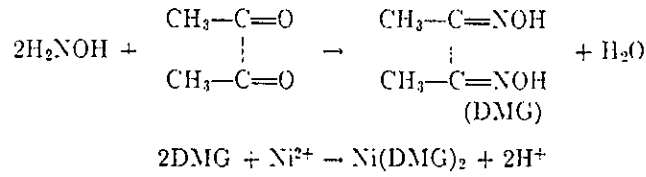
المرجع :

الفصلان الثالث والسابع والفصل الثلاثون

مقدمة :

يمكن ترسيب النikkel ترسيبا متجانسا على شكل معقد غير ذائب مع ثنائي ميثيل الجليوكسيم (DMG) وذلك بأن يحضر مفاعل التعقيد موضعيا من الهيدروكسيل امين وثنائي الاسيتيل . وقد نوفشت خواص DMG ومعقد النikkel معه في

الفصل السابع (انظر كذلك الفصل الخامس عشر) ولن تكرر هنا . وفي هذه الطريقة ، من الضروري ضبط قيمة pH ، ويضاف حامض الطرطريك لحجب ايونات المعادن الاخرى الشائعة في خام النيكل . وتحدث التفاعلات التالية :



الطريقة :

جفف عينة مجهولة للنیکل حتى ثبات الوزن في فرن الى درجة ١٠٠ م° . زن بدقة ثلاث عينات ، كل منها حوالي ٥.٠ جم في بواتق خزفية نظيفة . اصف ٣ جم من بيروكبريتات البوتاسيوم الى كل بوتقة واخلطها جيدا . اصهر الخليط على لهب حتى يصبح مصهورا متجانسا ، برّده ، ثم ضعه في كأس سعة ٦٠٠ مل يحتوي تقريبا على ٢٠٠ مل من الماء المقطر الساخن . بعد ان تذوب العينة ازل المتبقي في البوتقة واغسلها .

اضف الى محلول العينة ٥.٠ جم من كل من حامض الطرطريك وهيدروكسيل امين هيدروكلوريد . اضبط pH الى حوالي ٧.٢ بمحلول هيدروكسيد امونيوم مخفف يلي ذلك اضافة ١٠ مل من محلول ثنائي الاسيتيك (١ مل ثنائي اسيتيل / ١٠٠ مل ماء) وحرك . اترك المحلول ليبرد ورشح الراسب خلال بوتقة ترشيح زجاجية متوسطة المسامية مجففة حتى ثبات الوزن (١١٠ م°) ، ثم اوزن . احسب النسبة المئوية للنیکل في العينة الاصلية .

اذا أعطي المجهول على شكل محلول نیکل ، خفف الى حجم معين ، خذ حجما من هذا المحلول وابدأ الطريقة من عند اضافة حامض الطرطريك .

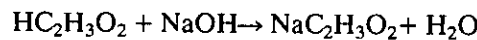
٦ - تعيين حامض الاسيتيك في الخل :

المرجع :

الفصلان الثالث والثامن والفصل الثلاثون .

مقدمة :

حامض الاسيتيك حامض ضعيف حيث $\text{Ka} = 1.76 \times 10^{-5}$. ويستعمل بشكل واسع في الكيمياء الصناعية كحامض اسيتيك جليدي (له وزن نوعي = ٥٣.٠ والنسبة الوزنية لتركيبه ٩٩.٨٪) او في محاليل ذات تراكيز مختلفة . وفي صناعة الغذاء يستعمل كخل وهو محلول مخفف لحامض الاسيتيك الجليدي تمثل المعادلة الكيميائية التالية عملية المعايرة :



الطريقة :

تتطلب طريقة العمل تحضير وتقييس محلول ٠.١ ص NaOH وهذا مشروح في التجربة ٧ .

ينقل بالماصة بعناية ١٠ مل من الخل الى دورق حجمي سعة ١٠٠ مل وتخفف بالماء حتى العلامة . ثم ينقل بالماصة ٢٠ مل من المحلول الى دورق مخروطي سعة ٢٥٠ مل . يضاف الى الدورق حوالي ٤٠ مل من الماء وبضع قطرات من الفينولفثالين . يعاير الخليط بمحلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي حتى الحصول على لون وردي باهت ثابت . احسب صيغة الخل وعدد جرامات $HC_2H_3O_2$ في المليلتر .

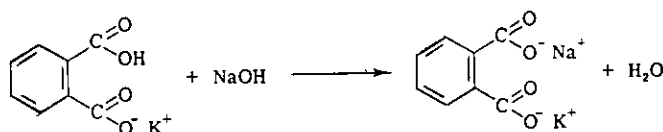
٧ - تعيين فثالات البوتاسيوم الهيدروجينية

المرجع :

الفصلان الثالث والثامن والفصل الثلاثون .

مقدمة :

هذا التحليل يمثل نموذجاً لمعايير الاحماض والقواعد . يُحضّر مُعايير هيدروكسيد الصوديوم ، ثم يُقَيَّس ويستعمل لتعيين محتوى KHP (فثالات البوتاسيوم الهيدروجينية) لعينة متجانسة (العينة المجهولة هي خليط من KHP ومادة خاملة) . والتفاعل الذي يحدث اثناء المعايرة هو :



تحضير المُعايير :

سخن لتراً من الماء المقطر في وعاء مناسب لدرجة الغليان لمدة ٢-٣ دقائق . ضع غطاء على الوعاء واتركه ليبرد الى درجة حرارة الغرفة . احضر ٥٥-٦٠ مل من محلول ٥٠٪ NaOH من المدرس (اعد الغطاء على زجاجة المحلول المركز في حالة عدم الاستعمال) وانقل المحلول الى زجاجة بلاستيك نظيفة . اصف اليه لتراً من الماء المقطر واخبطه جيداً واترك الزجاجة مغطاة . وتعتبر عمليات الغليان وتغطية اوعية هيدروكسيد الصوديوم ضرورية لاستبعاد ثاني أكسيد الكربون .

التقييس :

جفف KHP قياسية اولية عند درجة ١١٠°م في زجاجة وزن او احصل على KHP مجفف من المدرس . زن بعناية زجاجة الوزن ومحتوياتها ، ثم انقل عينة KHP (٣٠-٤٥.٠ جم) الى كأس مخروطي سعة ٢٥٠ مل واعد وزن زجاجة الوزن واوجد وزن KHP بالفرق . هذا ويجب وزن ثلاث عينات . بعد ذلك اذب العينة في ٤٠-٥٠ مل من الماء واضف ثلاث قطرات من دليل الفينولفثالين وعابر حتى اللون الوردي الباهت بمحلول هيدروكسيد الصوديوم . اعد المعايرة لكل عينة واحسب صيغة محلول NaOH .

معايرة المجهول :

تُجرى معايرة المجهول بنفس الطريقة مثل التقييس . جفف العينة في زجاجة وزن عند درجة ١١٠°م وبرد في مجفف Desiccator قبل الوزن . قد يكون وزن عينة ٥٠-٩٠.٠ جم مناسباً ، ولكن ، حيث انه مرغوب لغرض افضل صحة

قياس ان تقع المعايرة في مدى ١٧-٢٤ مل لذا توزن عينة واحدة للحصول على نتيجة معايرة تقريبية ومن هذا يمكن التنبؤ بمدى الوزن المطلوب للحصول على المعايرة في جدول ١٧-٢٤ مل .
احسب النسبة المئوية لمادة KHP في العينة .

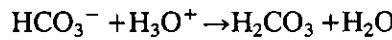
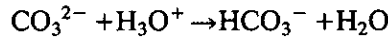
٨ - تعيين رماد الصودا

المرجع :

الفصلان الثالث والثامن والفصل الثلاثون .

مقدمة :

ايون الكربونات قاعدة ضعيفة ثنائية المجموعة الوظيفية ، ويتم تعيينها بسهولة بحامض قوي . ويمكن اجراء المعايرة بسهولة حتى تكوين HCO_3^- أو حتى تكوين H_2CO_3 .



وتكون نقطة النهاية اكثر وضوحا ، اذا اجريت المعايرة حتى تكوين H_2CO_3 . ولذلك تكون صحة القياس للتحليل اعلى . وحيث ان H_2CO_3 يذوب بسهولة في الماء فإنه يمكن تحسين نقطة النهاية اكثر بتسخين المحلول عندها ، وهذا يؤدي الى طرد CO_2 .

وتعتبر معايرة رماد الصودا (Na_2CO_3) معايرة صناعية هامة . ومن الطرق ذات العلاقة المباشرة بهذه الطريقة تعيين مخاليط $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ ومخاليط $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ و NaHCO_3 كذلك ، يمكن تعيين محتوى $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$ في الدم بالمعايرة .

الطريقة :

تتضمن الطريقة تحضير محلول ٠١ ص HCl ، وتقييسه ، وتعيين المجهول . ويستخدم دليل الميثيل الاحمر لهذه المعايير* .

تعيين HCl المعايير :

يخفف مقدار ٩ مل تقريبا من حامض HCl المركز الى لتر بالماء المقطر . ويجب ان يخزن المحلول الحامضي في زجاجة بلاستيكية نظيفة ويخلط المحلول جيدا (بالرج) قبل استعماله .

* يمكن استعمال الميثيل البرتقالي (اصفر الى برتقالي) ، أو البروموكريزول الاخضر (أزرق الى اخضر) ، أو دليل مختلط من الميثيل البرتقالي والصبغة الزرقاء (اخضر الى رمادي الى ارجواني) ، وتحذف عملية التسخين اذا استخدم اي من هذه الادلة .

تقييس HCl المعايير ؛

جفف مادة Na_2CO_3 القياسية الأولية لمدة ساعتين عند درجة ١١٠°م في زجاجة وزن نظيفة . وبعد التبريد اوزن ، على الأقل ، ثلاث عينات (٠.٩-١.١ جم) في دوارق مخروطية . اذب عينة كربونات الصوديوم في ما يقارب ٢٥-٤٠ مل من الماء المقطر ، واضف ٣-٥ قطرات من دليل الميثيل الاحمر ، وعابر بمحلول HCl حتى يبدأ لون الدليل في التغير من الاصفر الى الاحمر . ثم سخن المحلول حتى الغليان (إغلى لمدة دقيقة) وبرد قبل البدء في اضافة المزيد من معيار HCl حتى الوصول الى نقطة نهاية الميثيل الاحمر . واذا بهت لون الدليل اضف المزيد منه .

معايرة المجهول :

تجفف عينة المجهول عند درجة ١١٠°م لمدة ساعتين وتبرد ، ثم يوزن منها ٣ عينات في الدوارق المخروطية بعناية . وبعد ذلك ، فان باقي الطريقة تتبع نفس خطوات عملية التقييس . الا انه يجب ان تؤخذ كميات عينات المجهول بحيث نحصل على نقطة نهاية عند ١٥-٢٣ مل . دوّن % Na_2CO_3 في العينة .

٩ - تعيين كمية الملح الكلية

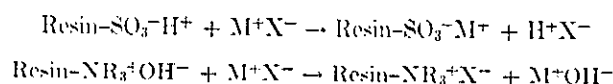
المرجع :

الفصلان الثالث والثامن والفصل الثلاثون .

مقدمة :

من المهم معرفة كمية الاملاح (المواد الايونية) الموجودة في العديد من المنتجات الصناعية . والطريقة البسيطة المباشرة والدقيقة لهذا النوع من التحليل هي بتحويل الاملاح الى حوامض (او قواعد) ، ثم تعابر هذه الاحماض (او القواعد) بمحلول قاعدة او حامض قياسي .

وليتم هذا التحويل تمرر العينة خلال عمود لراتينج كاتيون حامضي قوي او راتينج انيون قاعدي قوي :



يجمع الفيض الخارج من العمود ويُعاير .

ويجب ملاحظة ان الراتينج عديم الذوبان في الماء ، والتبادل محدد متكافئ تبعاً للشحنة كما ان التبادل منعكس . ولما كان راتينج المبدّل الكاتيوني على شكل H اكثر ثباتاً فانه النوع الاكثر استعمالاً من راتينج المبدّل الانيني على شكل OH

وتستعمل هذه الطريقة بشكل واسع في الصناعة الصيدلانية لمعايرة الادوية التي تستعمل كأملّاح . ومن الامثلة النموذجية املاح رباعي الكيل الامونيوم tetraalkyl ammonium salts ، وهيدروكلوريدات الامين amine hydrochlorides ، وكبريتات الامين amine sulfates وبيركلورات الامين amine perchlorates .

الطريقة :

يلزم محلول قياسي ٠.١ ص NaOH لهذه الطريقة . فاذا تم تقييس محلول NaOH للتجربة السابقة يجب اعادة التأكد من تركيزه (انظر التجربة الخامسة) .

يحضر عمود راتينج مبدل ايوني بعمل ملاط رقيق القوام من الراتينج في الماء ونقله الى عمود زجاجي . ويجب الا يسمح لعمود الراتينج بالجفاف ابدا . يمرر حوالي ٥٠ مل من الماء المقطر خلال العمود لغسله وحتى يستقر الراتينج . بعد ذلك ، يضاف ٢٠ مل من محلول المجهول (احصل على محلول المجهول من المدرس في دورق محدود السعة ١٠٠ مل) خلال قمع ويسمح له بالمرور عبر العمود بمعدل تدفق ١ مل/دقيقة . يجمع الفيض الخارج في كأس مخروطي او كأس عادي . وتستعمل بضعة مليلترت من الماء المقطر لغسل القمع عندما تكون العينة كلها في العمود . ثم تضاف كمية اضافية (٧٥-١٠٠ مل) من الماء عبر العمود . تعابر العينة التي جمعت ومعها محلول الغسيل ٧٥-١٠٠ مل بمحلول NaOH قياسي باستعمال دليل الفينولفثالين. احسب عدد ملي مولات / مل من محلول المجهول .

١٠ - تعيين الامونيا بطريقة كيلدال

المرجع :

الفصول الثالث والثامن والثالث عشر والثلاثون .

مقدمة :

تستعمل طريقة كيلدال لتعيين النيتروجين بشكل واسع في مختبرات الابحاث والصناعة والبيولوجيا والغذاء . وتتضمن الطريقة تحويل النيتروجين في العينة المحتوية على نيتروجين الى NH_3 بغليانها مع H_2SO_4 . وبعد التبريد يحول المحلول الى قاعدي باضافة NaOH ويقطر NH_3 بخاريا في محلول لجمعه (انظر الفصل الثامن) . يكمل التحليل بمعايرة حامض مع قاعدة . وبطريقة اخرى . يمكن تعيين NH_3 بطريقة القطب الانتقائي للايون (انظر الفصل الثالث عشر) . في الطريقة المقدمة هنا حذفت خطوة الاكسدة لأن العينة مقدمة كملح من املاح الامونيوم ، فاذا قدمت عينات نيتروجين فسيزودك المدرس بتفاصيل التأكد .

الطريقة :

يلزم محاليل ٠.١ ص NaOH و ٠.١ ص HCl . وقد اعطيت طرق تحضير هذه المحاليل في التجارب ٧ و ٨ .

يقدم اليك محلول مجهول للملح من املاح الامونيوم في دورق محدود السعة ١٠٠ مل . يخفف هذا المحلول حتى العلامة بالماء ويؤخذ منه بالماصة بعناية ٢٠ مل في دورق تقطير في الجهاز المين في الشكل (٨-٩) . ينقل ٥٠ مل من محلول HCl قياسي الى دورق الجمع . ثم يضاف بعناية الى الدورق ١٢٥ مل من الماء و ٢٥ مل من محلول ١٠٪ NaOH . ويجب مراعاة ان جميع توصيلات الجهاز تغلق باحكام . يشغل المكثف ، ويسخن المحلول ، ويجري التقطير لمدة تقرب من ٣٠ دقيقة او حتى تنتقل الامونيا . انزع دورق الجمع من جهاز التقطير واوقف الجهاز وسريان الماء في

المكثف ، وافصل المكثف . اغسل داخل المكثف ببعض مليلترات من الماء لينسكب في دورق الجمع . اصف بضع قطرات من دليل الميثيل الاحمر وعابر المتبقي من الحامض مع محلول NaOH قياسي . احسب عدد مليجرامات NH_3 في المليلتر في دورق ١٠٠ مل محدود السعة .

١١ - المعايرة اللامائية لأمين في حامض أسيتيك جليدي

المرجع : الفصول الثالث والثامن والتاسع والثلاثون

مقدمة :

تُستخدم غالباً معايرة الأمينات في مذيبيات لامائية كطريقة ضبط في الصناعات الكيماوية العضوية ، وفي تعيين نقاوة كثير من المنتجات الصيدلانية ، فيمكن مثلاً تعيين الأمينات في البترول الخام والمنتجات البترولية . ولهذه التحاليل أهمية كبرى ، حيث أن كمية الأمين الموجودة ستؤثر بشكل بالغ على عملية تحويل البترول الخام إلى منتجات نافعة للاستعمال . ومن بعض المستحضرات الصيدلانية التي تُعابر غالباً بهذه الطريقة : أشباه القلويات alkaloids ، سلفوناميدات ، مضادات الهستامين antihistamines ، المواد المخدرة narcotics ، الأحماض الامينية .

كذلك ، فإن معايرة الاحماض العضوية اللامائية ، تعد اسلوباً تقنياً عاماً ومفيداً للتحليل . وفي هذه التجربة ، سيعاير أمين شائع الاستعمال مع حامض قوي كمادة معايرة في حامض أسيتيك جليدي وعموماً ، فإن المعايرات اللامائية تتأثر بدخول أي آثار من الماء وثاني أكسيد الكربون إلى حيز المعايرة ولذلك ، فيجب أن تكون الأساليب المخبرية المستخدمة في هذه التجربة على قدر من الكفاءة بحيث تمنع حدوث مثل هذه الاخطاء . ويجب أن تُجرى التجربة تحت غطاء من النيتروجين بقدر الامكان .

الطريقة :

تُقَيَسُ المادة المعايرة وتعاير العينة المجهولة بالطريقة نفسها . ويستخدم ثلاثي (هيدروكسي ميثيل) أمينوميثان tris(hydroxymethyl) aminomethane (وزنه الجزيئي ١٢١) كمادة قياسية أولية لتقيس المادة المعايرة .

زن بالضبط ثلاث عينات من الأمين المجهول (٠.١٤ - ١.٩ رجم) . أذّب إحدى العينات الثلاث في ٣٠ مل حامض اسيتيك جليدي مستخدماً كأساً ذو جدار طويل سعته ١٨٠ مل ، ثم أصف ٢-٣ قطرات من دليل البنفسجي البلوري Crystal Violet (٠.١٪ في حامض أسيتيك) . عابر المحلول بعد ذلك إما مع ٠.١ ص $HClO_4$ في $HC_2H_3O_2$ ، أو مع ٠.١ ص حامض ٢،٤- ثنائي نيتروبنزين سلفونيك في $HC_2H_3O_2$ حتى تحصل على اللون الازرق الصافي . احسب النسبة المئوية للأمين في العينة على الصورة NH_2 .

من الممكن أن يكون كل من حامض بيركلوريك في المذيبيات العضوية وبيركلورات الأمين خطيرة إذا لم يتم تناولها بالطريقة المناسبة . فيجب أن لا يُسمح لمحاليلها بالجفاف . كذلك ، يجب التخلّص من العينة المعايرة حال إنهاء المعايرة وذلك طبقاً لتعليمات مشرف المختبر .

١٢ - تعيين الزرنيخ بمعايرته مع اليود

المرجع : الفصول الثالث والثاني عشر والثلاثون .

مقدمة :

يُستخدم اليود على مجال واسع كمادة معايرة في التحاليل غير العضوية والعضوية . وتُوضَّح هذه التجربة نموذجاً لإحدى طرق المعايرة باليود ، وتُستخدَم هذه الطريقة أيضاً لتقيس اليود الذي سيستعمل بعد ذلك في تطبيقات أخرى .
الطريقة :

تحضير محلول ٠.٥ ص من اليود : أذب ٢٠ جم من KI في ٥٠ مل ماء . ثم أضيف بعناية حوالي ١٢.٨ جم من I_2 وحرك حتى تذوب جميعها . خفف المخلوط إلى لتر واحد ، واخزنه في وعاء من الزجاج في مكان بارد معتم .

تقيس محلول اليود : زن بالضبط ثلاث عينات من As_2O_3 (نقاوته معروفة) ، بحيث يكون وزن كل منها حوالي ٠.١ جم واستخدم لهذا الغرض كؤوساً سعة كل منها ٤٠٠ مل . وأضيف إلى كل كأس ، ٥٠ مل من محلول ٢٪ NaOH برّد ، ثم أضيف بحرص ١٠ مل من محلول ٢٠٪ H_2SO_4 . برّد ثانية ، وأضيف ببطء $NaHCO_3$ (سيظهر المحلول فوراً) حتى تصبح كميته فائضة . خفف إلى حوالي ١٥٠ - ٢٠٠ مل ، وأضيف ٢ مل من محلول دليل النشا ، ثم عاير هذا المحلول مع محلول اليود المعايير حتى بداية ظهور اللون الأزرق .

ويُحضّر محلول دليل النشا ، بإضافة عدة مللترات من الماء إلى ١٠ جم من النشا حتى يصبح على شكل عجينة ، ثم تُصب هذه العجينة في ١٠٠ مل ماء يغلي ، مع ملاحظة التحريك المستمر أثناء إضافة العجينة . اترك المحلول يغلي لمدة دقيقة ، برّده ، وأضيف ٢-٣ جم من KI . يجب أن يُحفظ محلول دليل النشا في قنينة من الزجاج بغطاء .

تعيين الزرنيخ في المادة المجهولة : زن بعناية ثلاث عينات من المادة المجهولة ، (كل منها وزنه حوالي ٠.٥ جم ، بافتراض أن هذه المادة تحوي ٢٠٪ As_2O_3) . عالج كل منها بطريقة التقيس السابقة نفسها ، ثم احسب ٪ As_2O_3 في المادة المجهولة .

١٣ - تعيين الأكسالات بمعايرتها مع بيرمنجنات البوتاسيوم

المرجع : الفصول الثالث والثاني عشر والثلاثون .

مقدمة :

تُستخدَم بيرمنجنات البوتاسيوم بشكل واسع كمادة معايرة في التحاليل غير العضوية والعضوية . وفي هذه التجربة سيُعين تركيز الأكسالات بمعايرتها مع بيرمنجنات البوتاسيوم كمادة معايرة . وهذه واحدة من الطرق التي يمكن أن تُستعمل بشكل روتيني لتقيس $KMnO_4$ ، لاستخدامها فيما بعد لتطبيقات أخرى .

وحيث أن عدداً من الأيونات الفلزية الانتقالية يترسب على شكل أكسالات ، فيمكن تحويل هذه الطريقة حتى تصلح لتعيين هذه الأيونات الفلزية . وعموماً ، ففي هذه الطريقة يُضاف فائض من الأكسالات إلى محلول ايون الفلزي ، ثم تُرشح أكسالات الفلز المترسبة ، ويُعاير الراسب بعد ذلك بواسطة $KMnO_4$.

الطريقة :

تحضير محلول ٠.٢ ص من بيرمنجنات البوتاسيوم : تُذاب حوالي ٣.٢ جم من KMnO_4 في لتر من المحلول ، يُغلى المحلول ، ويُحفظ ساخناً لمدة ساعة واحدة ، ثم يُبرّد (يُفضّل أن يُترك ليبرد طوال الليل) . ويُرشح المحلول بعد ذلك (لإزالة ما ترسّب من MnO_2) باستخدام بوتقة قرص الزجاج المسامي Sintered glass crucible ذات مسامية دقيقة fine porosity . ثم يُخزّن هذا المحلول المعايير في قنينة من الزجاج المغطاة جيداً ، ويُحفظ في الظلام .

تقيس محلول بيرمنجنات البوتاسيوم : تُجفّف أكسالات الصوديوم $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ القياسية الأولية لمدة ساعة واحدة عند درجة حرارة ١٠٠ م . وبعد تبريدها ، توزن بالضبط ثلاث عينات (كل منها حوالي ٠.١٣ جم) وتُنقل كل منها إلى كأس سعته ٤٠٠ مل . يُضاف لكل عينة حوالي ٢٠٠ مل من H_2O الذي يحوي ١٠ مل من ١ : ١ ، $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{SO}_4$ ، ثم يُغلى المحلول . وحال اكتمال الذوبان ، يُعاير المحلول الساخن مع محلول KMnO_4 المعايير ، بحيث لا تتعدى سرعة إضافة KMnO_4 ١٠ مل/دقيقة ، مع الرج الشديد vigorous string أثناء المعايرة . وسيُتخذ ظهور اللون الأرجواني الثابت كدليل على نقطة النهاية .

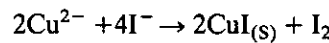
تعيين عينة $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ المجهولة : تُجفّف كمية من العينة المجهولة عند درجة حرارة ١٠٠ م لمدة ساعة واحدة . وبعد التبريد ، توزن بالضبط ثلاث عينات (كل منها حوالي ٠.٦ جم بافتراض أن نقاوة العينة حوالي ٢٠٪) . وتعاير بالطريقة نفسها التي استُخدمت لتقيس محلول KMnO_4 ، إ حسب $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ في العينة المجهولة .

١٤ - تعيين النحاس في عينة من النحاس الأصفر Brass بالمعايرة اليودية

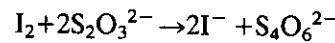
المرجع : الفصول الثالث والثاني عشر والثلاثون

مقدمة :

يتفاعل النحاس (II) مع أيون اليوديد وفقاً للتفاعل التالي :



حيث يُختزل النحاس (II) في أحد نصفي التفاعل بانتقال إلكترون واحد ، وفي الوقت نفسه فإن كل من أيونات اليوديد يُؤكسَد في نصف التفاعل الآخر بانتقال إلكترون واحد أيضاً . ومع أن النحاس (I) يترسب على شكل CuI ، لونه قريب من الأبيض ، إلا أنه لا يتداخل عند معايرة اليود المنطوق في هذا التفاعل مع الثيوكبيرتات التي تتم حسب التفاعل التالي :



ويُكوّن اليود مُعقّداً مع النشا بلون أزرق غامق ، ويُستخدم اختفاء هذا اللون كدلالة على نقطة نهاية المعايرة . وحيث أن راسب يوديد النحاس يمتز اليود على سطحه ، فيلاحظ أثناء المعايرة أن اللون الأزرق في المحلول سيختفي لعدة ثواني ثم يعود ثانية ، وذلك بعد رجوع اليود الممتز إلى المحلول . وتعمل إضافة ثيوسيانات البوتاسيوم على التخلّص من هذه العقبة التي تعترض عملية الكشف عن نقطة النهاية .

الطريقة :

حَضْر ٥٠٠ مل من محلول ٠.١ ص ثيوكبريتات الصوديوم . يجب غَلِي الماء المُسْتَحْدَم لهذا الغرض قبل استعماله ،
واضافة ٠.١ جم Na_2CO_3 لكل ٥٠٠ مل من المحلول .

وتُعَايَر المادة المجهولة بالطريقة نفسها التي يُقَيَّس بها محلول ثيوكبريتات الصوديوم . ويُسْتَحْدَم سلك من النحاس
النقي كمادة قياسية أولية لتقيس محلول ثيوكبريتات الصوديوم .

زَن بالضبط ثلاث مقادير من عينة النحاس الأصفر كل منها وزنه حوالي ٠.١٥ جم (زن بالضبط حوالي ٠.١٣ جم
من سلك النحاس النقي عند تقيس محلول ثيوكبريتات الصوديوم) مستخدماً ثلاثة دوارق مخروطية لهذا الغرض . أُضِف
إلى كل مقدار من النحاس الأصفر (وكذلك إلى كل من مقادير سلك النحاس النقي) حوالي ١٠-١٥ مل من ١ : ٣
حامض نيتريك ، وسَخَّن بحرص على لوح تسخين كهربائي hot plate حتى تذوب العينة (اتبع تعليمات المشرف) بَرَّد
المحاليل قبل المعايرة .

أضف لكل عينة ٣٥ مل ماء ، وسَخَّن حتى الغليان ، ثم أضف ٠.٥ جم يوريا وسَخَّن لدقيقة أخرى أيضاً . بَرَّد
المحلول وأضف كمية من محلول ٦ ص NH_3 حتى تعادل الفائض من الحامض (يُصْبِح لون المحلول أزرق قاتم عند
التعادل) . ثم أضف ٥ مل من حامض الأسيتيك و ٣ جم KI ، واترك المحلول جانباً لعدة دقائق . عاير كل من المحاليل
الناجمة مع محلول ثيوكبريتات الصوديوم حتى يصبح لون مزيج التفاعل بُنْيَاً فاتحاً . أضف ٣ مل من محلول دليل اليود و ١٠
مل من محلول ٥٪ ثيوسينات البوتاسيوم . حَرَّك بشدة ثم أكمل المعايرة حتى يختفي اللون الأزرق . احسب $\text{Cu}\%$ في
العينة .

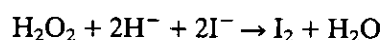
١٥ - تعيين فوق أكسيد الهيدروجين في عينة تجارية

المرجع : الفصول الثالث والثاني عشر والثلاثون

مقدمة :

يمكن معايرة فوق أكسيد الهيدروجين التجاري مع KMnO_4 أو بالطريقة اليودية . ولا تُفَضَّل المعايير بييرمنجنات
البوتاسيوم KMnO_4 لوجود العديد من التداخلات التي تُؤَثِّر على المعايرة ، وتنشأ هذه التداخلات عن كل من المواد
الحافظة preservatives مثل حامض البوريك وحامض الساليسيليك والجليسيرول ، والمواد المساعدة على الاستقرار sta-
bilizers التي تُضاف غالباً إلى محاليل فوق أكسيد الهيدروجين التجاري .

يتفاعل فوق أكسيد الهيدروجين مع أيون اليوديد في محلول حامضي ليعطي اليود وذلك وفقاً للتفاعل التالي



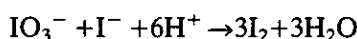
ويُعَايَر اليود المنطلق مع محلول الثيوكبريتات القياسي .

هذا وتكون سرعة التفاعل $I^- - H_2O_2$ بطيئة ، ولكنها تزداد بزيادة تركيز الحامض في وسط التفاعل ، كذلك فإن إضافة موليبدات الأمونيوم ستُحَفِّز هذا التفاعل أيضاً . ويجب أن تتم المعايرة عند استخدام المادة الحفّازة في جوٍّ من ثاني أكسيد الكربون ، وذلك لأن موليبدات الأمونيوم تُحَفِّز أكسدة HI بالهواء الجوي أيضاً .

ويتوافر فوق أكسيد الهيدروجين ، تجارياً ، في محاليل مائية ، بتركيز إما على شكل نسبة مئوية وزنية ، أو بنسبة حجمية على شكل ١٠، ٢٠، ٤٠، ١٠٠ حجم ، حيث تشير أعداد الحجم المذكورة إلى كمية H_2O_2 الموجودة في المحلول المائي . فمحلول ١٠- حجم مثلاً ، سيعطي عشرة أضعاف حجمه O_2 ، مقاساً عند ٧٦٠ ملم زئبق وصفر م . ومن الجدير بالذكر أيضاً أن محلول ١٠ - حجم يحتوي ٣٪ H_2O_2 بالوزن .

تقيس محلول ٠.١ ص ثيوكبريتات الصوديوم : تذاب حوالي ٢٥ جم من $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ في لتر من المحلول . وتجدر الإشارة إلى أنه يجب استخدام ماء مقطر غلي حديثاً قبل الاستعمال إذا كان المحلول سيُحَفِّظ لمدة أكثر من أسبوع .

ومن المعروف أن يودات البوتاسيوم تتفاعل مع KI في محلول حامضي طبقاً للتفاعل التالي :



ثم تُعاير كمية I_2 المنطلقة (والتي تكافئ كمية IO_3^- المضافة) مع ثيوكبريتات الصوديوم .

وتُحَضَّر يودات البوتاسيوم KIO_3 بتجفيفها أولاً عند ١٠٠ م لمدة ساعة . وبعد تبريدها ، يوزن بعناية حوالي ١٤ جم منها ، وتُذاب في الماء ، ثم تخفف إلى ٥٠٠ مل في دورق قياس حجمي . ثم تُنْقَل ٢٥٠٠ مل من محلول اليودات إلى دورق مخروطي ، ويُضاف لها ١٠ مل من محلول KI (١٠٪) ، ٣ مل من محلول ١ ص H_2SO_4 ، ١٠٠ مل ماء . ويُعاير اليود المنطلق مع محلول الثيوكبريتات حتى يُصبح لون محلول المعايرة أصفر شاحب . وعند هذه النقطة ، يضاف ٢ مل من محلول دليل النشا (انظر التجربة ١٠) وتُستكمل المعايرة حتى يختفي اللون الأزرق . ويجب أن تجرى المعايرة على ثلاثة أجزاء من محلول اليودات . كذلك يجب إعادة تقيس محلول ثيوكبريتات الصوديوم ، إذا كان هذا المحلول سيستخدم لأكثر من أسبوع . أما محلول KIO_3 فيبقى مستقيماً لأكثر من شهر ، إذا تم حفظه في قنينة مغلقة جيداً .

تعيين فوق أكسيد الهيدروجين : يجب أن يُحَفِّف محلول عينة H_2O_2 إلى تركيز بقوة ضعيفة تصل إلى حوالي ٢-حجم . ولذلك فعند معايرة المحلول التجاري الذي تركيزه ٢٠-حجم ، يؤخذ منه ١٠ مل بالضبط وتخفف إلى ٢٥٠ مل بالماء وذلك في دورق قياس حجمي .

ويؤخذ جزء من محلول H_2O_2 المخفف مقداره ٢٥٠ مل ، ويُضاف بحرص إلى ١٠٠ مل من محلول ١ ص H_2SO_4 الذي يحوي ١ جم من KI والموضوعة في دورق إيرلنماير Erlenmeyer flask (دورق مخروطي) . اخلط المزيج جيداً ثم غطّ الدورق بغطاء محكم ، واتركه لمدة ١٥ دقيقة . وعابر اليود المنطلق بعد ذلك مع محلول ثيوكبريتات الصوديوم القياسي . وعند تفاعل معظم اليود ، يُضاف ٢ مل من محلول النشا وتُستكمل المعايرة حتى يختفي اللون الأزرق .

هذا ، ويمكن إجراء طريقة بديلة ، تُوفّر نتائج أكثر صحة . وفي هذه الحالة يُضاف جزء من محلول ١ ص H_2SO_4 . ثم تُضاف قِطْع صغيرة من الجليد الجاف dry ice ، ١٠ مل من محلول ١٠٪ KI ، ٣ قطرات من محلول ٣٪ موليبدات

الامونيوم . ويُعَايَر اليود المنطَلِق ، ، في الحال ، مع محلول الثيوكبريتات القياسي . وتُضاف كمية أخرى من الجليد الجاف عندما يلزم .

إحسب وزن H_2O_2 لكل ١٠٠٠ مل من المحلول الاصيل .

١٦ - تعيين أيون الحديدك والحديد الكلي في المستحضرات الصيدلانية :

المرجع : الفصول الثالث والثاني عشر والثلاثون

مقدمة :

من الممكن أن تُنظَّم الاضطرابات العديدة المتعلقة بفقر الدم anemia بتناول حبوب الحديد iron pills . وعموماً فإن هذا النوع من الحبوب أو المحاليل يحوي أملاح الحديدوز مع مكُونات أخرى . ويمكن ذكر نموذجين لهذا النوع من المستحضرات التي تتوافر تجارياً ، هما فيرجون Fergon وفيوسول Feosol وكلا هذين النوعين يتوافران على شكل حبوب تباع في مستودعات الأدوية . والمادة الأساسية في أقراص فيرجون هي جلوكونات الحديدوز ferrous gluconate ، بينما تُكوِّن كبريتات الحديدوز المادة الأساسية في مستحضر فيوسول . وستُعين في هذه التجربة كمية الحديد الموجودة على صورة أيون حديدك في كل قرص (ربما تكون هذه الكمية صغيرة جداً) ، أما كمية الحديد الكُلِّيَّة في كل قرص فسُتُعين بواسطة معايرَات التأكسد والاختزال الأخرى . هذا وتتوافر معلومات إضافية أخرى تخص هذه التحاليل (تستخدم هذه التحاليل لمراقبة جودة quality control المستحضرات المذكورة) في كتاب الوصفات الطبية الوطني الأمريكي The National Formulary .

الطريقة :

يُحضَّر محلولين قياسيَّين من كل من دايكرومات البوتاسيوم (٥٠.٠ ص) (انظر التجربة ١٥) ، وثيوكبريتات الصوديوم (١٠.٠ ص) (انظر التجربة ١٣) . ويُطَّحَن حوالي ثلاثين قرصاً من فيرجون أو فيوسول ، وتُوزن ، ثم تُحفظ في قنينة وزن مغلقة لحين الإستعمال .

تعيين الحديد على صورة حديدك : زَن بالضبط حوالي ٥ جم من العينة ، وأذِّبها في ١٠٠ مل ماء و ١٠ مل من ١٢ ص HCl و ٣ جم من KI حرك جيداً واترك المحلول في الظلام لمدة ٥ - ١٠ دقائق . عاير اليود المنطَلِق مع محلول ثيوكبريتات الصوديوم القياسي مستخدماً النشا كدليل . احسب عدد ملجرامات Fe(II) لكل جم من العينة وعدد ملجرامات Fe(III) لكل قرص .

تعيين كمية الحديد الكُلِّيَّة : زَن بالضبط عينة في المدى ١-١.٥ جم ، وانقلها إلى دورق ايرلنماير ، وأذِّبها في مخلوط من ٧٥ مل ماء ، و ١٥ مل من ١٢ ص HCl . سَخِّن المحلول إلى أن يقترب من الغليان ، ثم أضف ١ مل من محلول $SnCl_2$ (لا تضيف كمية فائضة كبيرة من $SnCl_2$) ، ويَبْدُ المحلول في الحال . أضف ١٠ مل من محلول $HgCl_2$ ، يجب أن تظهر كمية قليلة من راسب أبيض ، أما إذا كان الراسب رمادي اللون ، فأعد خطوات التجربة السابقة واستخدم كمية من $SnCl_2$ أقل منها في المرة السابقة (تعتمد كمية $SnCl_2$ المطلوبة على كمية Fe^{3+} في القرص الواحد) .

أُضِفَ إلى المحلول بحرص ١٠ مل من H_2SO_4 المركز ، و١٥ مل من H_3PO_4 المركز . برّد المحلول الناتج ، وأُضِفَ ٩-٥ قطرات من دليل ثنائي فينيل أمين سلفونات ، ثم عاير مع محلول دايكرومات البوتاسيوم القياسي .

احسب عدد ملجرامات Fe لكل جم من العينة ، وكذلك عدد ملجرامات Fe لكل قرص يُحضّر محلول $SnCl_2$ ، بإذابة ٣٠ جم من $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ في ٥٠ مل من ١٢ ص HCl ، ثم يُخَفَّفَ المحلول بالماء إلى لتر ، ويظل هذا المحلول مستقرّاً لعدة أسابيع ، إذا حُفِظَ في قنينة محكمة الاغلاق .
ويُحضّر محلول $HgCl_2$ ، بإذابة ٥ جم من $HgCl_2$ في ١٠٠ مل ماء . ويُحضّر محلول ٠.٢٪ ثنائي فينيل أمين سلفونات الصوديوم في الماء .

١٧ - معايرة الحديد مع دايكرومات البوتاسيوم بطريقة القياس الجهدية

المراجع : الفصول الثالث والعاشر والحادي عشر والثاني عشر والثلاثون

مقدمة :

إن جميع الأساليب التقنية المخبرية التي استُخدِمت في المعايرات السابقة ضرورية لاجراء معايرات التأكسد والاختزال بطريقة قياس الجهد . إلا أنه من الممكن أن تتفاوت بعض ظروف التجربة العملية مثل الحموضة وحماية المعايرة من تأثير الهواء الجوي ، ووجود مواد حفّازة ، وتعديل حالة التأكسد للمادة المراد معايرتها . والهدف الأساسي من هذه التجربة هو التعرف على طريقة القياس الجهدية . وستوضّح هذه الطريقة بمعايرة محلول حديد (II) مع محلول قياسي من $K_2Cr_2O_7$ باستخدام زوج القطبين Pt قطب الكالوميل المشبع .

الطريقة :

عند تحضير محلول ٠.٠٥ ص $K_2Cr_2O_7$ ، تُوزَن بالضبط حوالي ٢.٩ جم من $K_2Cr_2O_7$ (بعد تجفيفها لمدة ٣٠ دقيقة على ١١٠م) ثم تُذاب وتُخَفَّفَ إلى ٢٠٠ مل بالضبط بواسطة محلول ١ ص H_2SO_4 (إحسب صيغة محلول $K_2Cr_2O_7$ بالضبط ، وذلك من وزن $K_2Cr_2O_7$ المأخوذ في ٢٠٠ مل) .

يُنْقَل حجم مقاس بعناية من محلول Fe^{2+} (٠.١١ ص) الذي أُذيب أصلاً في ١ ص H_2SO_4 إلى كأس ، ثم يُغَمَس زوج القطبين Pt-قطب الكالوميل المشبع في هذا المحلول ، ويُسَجَّل جهد الخلية المتكوّنة من هذا النظام حسب تعليمات المشرف . تُضاف المادة المعايرة من السحّاحة بمقادير متتالية من ٢-٣ مل في البداية ، ثم تُقَلَّل إلى ٠.١ مل عند الاقتراب من نقطة التكافؤ مع ملاحظة انتظار وصول الاتزان بعد كل إضافة قبل أن تُسَجَّل قراءة الجهد .

ارسم البيانات التي تحصل عليها بالطرق التالية ثم اختر نقطة النهاية من كل رسم بياني :

أ - الجهد (مقارنة بقطب الكالوميل المشبع) مع ملترات المادة المعايرة .

ب - الجهد (مقارنة بقطب الهيدروجين العياري) مع ملترات المادة المعايرة .

ج - المشتقة الاولى للجهد (مقارنة بقطب الكالوميل المشبع) مع ملترات المادة المعايرة (انظر الفصل ٣٠) .

د - المشتقة الثانية للجهد (مقارنة بقطب الكالوميل المشبع) مع ملترات المادة المعايرة (انظر الفصل ٣٠) .

وإذا كان محلول Fe^{2+} مجهول التركيز ، فاحسب ملجرامات Fe في محلول الحديد المجهول . ويمكن استخدام هذه الطريقة كتجربة بديلة لتعيين الحديد في خاماته . وفي هذه الحالة سيُوضَّح المشرف طريقة إذابة خام الحديد وتعديل حالة تأكسد الحديد إلى ٢ + (انظر الفصل الثالث عشر) .

١٨ - معايرة سلفانيلاميد بطريقة القياس الجهدية

المرجع : الفصول الثالث والعاشر والحادي عشر والثاني عشر والثلاثون .

مقدمة :

تُستخدَم الطريقة الجهدية للكشف عن نقطة النهاية في عدد واسع من التطبيقات ، وذلك لعدم توفّر دلائل لَوْنِيَّة مناسبة لجميع معايير التأكسد والاختزال ، هذا بجانب إمكانية إجراء المعايرة الجهدية بطريقة اوتوماتيكية .

وتعد عملية تعيين سلفانيلاميد في أقراص الدواء التجارية نموذجاً للتحاليل الصيدلانية الروتينية . وفي هذه الطريقة تُفاعَل سلفانيلاميد مع نيتريت الصوديوم لتكوّن ملح ديازونيوم diazonium salt [انظر التفاعل (١١-٧)] ، ويمكن تتبّع سير هذا التفاعل بطريقة القياس الجهدية باستخدام زوج القطبين Pt - قطب الكالوميل المشبع .

الطريقة :

يُحضّر محلول من ٠.١ ص $NaNO_2$ ويُقيَس هذا المحلول مع عينة سلفانيلاميد النقية . وعليه فإن الأساس الذي تُبنى عليه كل من عمليتي التقييس والمعايرة واحد . وتذاب عينة سلفانيلاميد المجهولة في ٥٠ مل ماء و ١٠ مل من HCl المركز ، وذلك في كأس سعته ٢٥٠ مل . ثم يُغمَر في هذا المحلول قطبا الكالوميل والبلاتين . وسيقوم المشرف بشرح طريقة عمل مقياس الجهد . يوضع المحلول المعايير في السحاحة ، وتُضاف بضع مللترات منه إلى العينة وذلك أثناء تحريك محلولها بواسطة مُحَرِّك مغناطيسي magnetic stirrer (يجب أن تكون عملية التحريك هادئة لا عنيفة ، وأن لا يُسمَح لقضيب المغناطيس الاصطدام بجدران الكأس) . وبعد وصول النظام للاتزان سجّل جهد الخلية ، ثم أضف مقداراً آخر من المادة المعاييرة وكرر العملية . يمكن أن تُضاف في البداية مقادير تتراوح من ٣-٥ مل ، ولكن بالقرب من منطقة نقطة التكافؤ ، يجب أن تكون المقادير المضافة في حدود ١,٠ مل . أعد المعايرة مرة أخرى ، ثم ارسم النتائج بيانياً ، ومن الشكل البياني الناتج احسب حجم المادة المعاييرة اللازم للمعايرة .

ولتقيس محلول ٠.١ ص $NaNO_2$ ، زِنْ بالضبط حوالي ٠.٣ جم من عينة سلفانيلاميد نقية . أما عند تعيين سلفانيلاميد في الأقراص التجارية فتؤخذ ٢٠ قرصاً ، وتُسحق جيداً في هاون mortar مع ملاحظة تجنّب أي خسارة من المادة . ثم توزن بالضبط عينة مقدارها حوالي ٠.٣ جم وذلك لغرض المعايرة (ربما يقوم المشرف بتزويد العينات المجهولة على شكل أقراص منفردة أو محاليل بدلا من إعطاء المادة الصلبة مسحوقة) . يُضاف إلى العينة الموزونة ماء وحامضاً ويُحرَّك المحلول حتى تذوب العينة . وربما يظل جزء من القرص غير ذائب وذلك ناتج عن المواد المألثة Fillers .

احسب من النتائج كمية سلفانيلاميد الكلية الموجودة في العشرين قرصاً الاصلية . عبّر عن نتيجة التحليل بمعدل وزن سلفانيلاميد في القرص الواحد ، ونسبتها المئوية من الكمية المكتوبة على قنينة الدواء .

١٩ - معايرة حامض عضوي بطريقة القياس الجهدية ، تعيين pKa والوزن الصيغي له

المرجع : الفصول الثالث والسابع والثالث عشر والثلاثون .

مقدمة :

يمكن حساب الوزن الصيغي لحامض معين إذا عُلِمَ كل من وزن عينة الحامض النقية ، وصيغة محلول المادة المعايرة ، والحجم اللازم من المادة المعايرة ، والنسبة المولية للتفاعل . كذلك يمكن معرفة قيمة pKa لحامض أحادي البروتون حيث أنها تساوي تقريباً قيمة pH عند نقطة منتصف المعايرة (النقطة التي يتعادل عندها ٥٠٪ من الحامض) .

ويجدر التنويه هنا ، بأن قِيَمَ pKa التي يُحصل عليها بهذه الطريقة ، ربما تختلف عن القِيَم الحقيقية ، إلا إذا احتُفِظَ بكل من درجة الحرارة والقوة الأيونية للمحلول ثابتين ، مع تجنّب أي تقريب على قيمة pH المناظرة لنقطة منتصف المعايرة .

ويمكن بهذه التجربة الحصول على منحنى المعايرة كاملاً ، وذلك بقياس pH بعد كل إضافة من محلول المادة المعايرة . ويُستخدَم في هذه المعايرة قطب الزجاج وقطب الكالوميل المشبع ، وتُقاس قِيَمَ pH بواسطة مقياس الرقم الهيدروجيني .

الطريقة :

يلزم لهذه المعايرة محلول ٠.١ ص NaOH المُقَيَّس . وإذا كان هذا المحلول قديماً فيجب التأكد من تركيزه بتقييسه ثانية مع فثالات البوتاسيوم الحامضية KHP (انظر التجربة ٧) يُعَيَّر مقياس الرقم الهيدروجيني بواسطة محاليل منظّمة . ويجب غسل الاقطاب جيداً بشطفها بالماء قبل غمسها في المحلول المنظّم أو في محلول عينة الاختبار .

زَن بحرص الحامض العضوي ، وانقله إلى كأس سعته ٢٥٠ مل . وتجدر الإشارة هنا إلى أن الوزن التقريبي لعينة الحامض العضوي ، التي سَيُجرى عليها التحليل تُحَسَّب بافتراض أن الوزن الجزيئي له ١٥٠ ، وحجم المعايير الذي سيلزم للمعايرة ١٥ مل وتركيز NaOH ، ٠.١ ص . أذب العينة في ١٠٠ مل ماء مقطر ، ثم اغمس القطبين فيها (تأكد أنها غسلاً جيداً من المحلول المنظّم) ، وعابر مع محلول NaOH . أضف المحلول المعابر على دُفَعَات حجم كل منها ٥.٠ إلى ١ مل وخذ قيمة pH المقابلة لكل إضافة . وعند الاقتراب من نقطة التكافؤ (ستزداد قِيَمَ pH) قلّل حجم الإضافات بحيث تصل كل إضافة إلى ٠.١ مل أكمل المعايرة حتى تصل pH المحلول إلى قيمة مقدارها ١٠ ، وتصبح الزيادة في قِيَمَ pH قليلة جداً . وتعاد هذه المعايرة مرتين . هذا ويجب أن يبقى مقياس الرقم الهيدروجيني في وضع الاستعداد standby وذلك في حالة عدم استخدامه أثناء المعايرة أو عندما يُزاح القطبان من المحلول .

ويجب أن تُرَسَم منحنيات المعايرة بعد إتمام عملية المعايرة . وتُستخدم هذه المنحنيات لتعيين كل من pKa ، ونقطة التكافؤ ، والوزن الجزيئي $\times$ النسبة المولية للتفاعلات ، وذلك طبقاً لتعليمات المشرف .

٢٠ - القياسات بقطب الفلوريد

المرجع : الفصول الثالث عشر والثلاثون

مقدمة :

يتولد على قطب الفلوريد جهد يتناسب طردياً مع لوغاريتم فعالية أيون الفلوريد في محلول عينة الاختبار . ويُظهر هذا القطب تَغْيَرٌ مقداره ٥٩,١٦ ملي فولت (عند ٢٥°م) مقابل تغير في فعالية أيون الفلوريد مقداره عشرة أضعاف القيمة الأصلية . وإذا كان تركيز أيونات الفلوريد مساوياً لفعاليتها فيمكن تحضير منحني تعيير برسم التغير في الجهد مع جزيئية أيونات الفلوريد أو مع تركيزها بالجزء في المليون (انظر الشكل ١٣ - ١١ للعلاقة بين الفعالية والتركيز) . ثم يُقاس الجهد في محلول العينة المجهولة ويُحسب تركيزه بالرجوع إلى منحني التعيير .

الطريقة :

تُحضّر مجموعة من محاليل NaF بتركيزات مختلفة تتراوح ما بين 10^{-1} إلى 10^{-5} حـ ، وذلك بتخفيف محلول NaF القياسي المركز . ثم يُقاس جهد قطب الفلوريد في كل من هذه المحاليل وفقاً لتعليمات المشرف ، ويُرسم منحني التعيير . ويُقاس أخيراً الجهد في محلول العينة المجهولة ، ويُعَيَّن تركيزه من منحني التعيير . احسب تركيز أيون الفلوريد في المحلول المجهول بوحدات كل من الجزيئية والجزء في المليون . هذا ، ويمكن تعيين تركيز أيون الفلوريد في عينات أخرى متعددة ، مع ملاحظة أن هذه العينات تحتاج إلى معالجة قبل القياس ، كتعديل كل من رقم الهيدروجين ، والقوة الأيونية في محاليلها إلى قيم مناسبة . وعليه فيُخفف محلول العينة المجهول بخلط ٩ أجزاء من محلول $NaC_2H_3O_2$ ١٥٪ مع جزء واحد من المحلول المجهول . وفي الوقت نفسه فإن مجموعة المحاليل القياسية المستخدمة لرسم منحني التعيير ، يجب أن تُحضّر بالنسبة نفسها (١:٩) .

والعينات المتعددة التي يمكن اختبارها بهذه الطريقة هي :

أ - جميع أنواع المشروبات المشبعة بغاز ثاني أكسيد الكربون carbonated beverages (يُزال CO_2 بالتسخين) .

ب - الشاي والقهوة .

ج - معجون الاسنان .

د - ماء الشرب والمياه الطبيعية .

هـ - اللعاب Saliva

ز - الاسنان (تذاب في $HClO_4$. يجب أخذ الحيطة عند استخدام $HClO_4$ خوفاً من حدوث انفجار ، وتضاف سترات الصوديوم إلى المحلول النهائي) .

٢١ - طريقة فاجان : معايرة ايون الكلوريد مع أيون الفضة

المرجع : الفصول السابع ، الرابع عشر ، الثلاثون .

مقدمة :

هناك طرق متعددة تستخدم بشكل روتيني لتعيين الكلوريد ومع أن كل من طريقة فاجان المستخدمة في هذه التجربة ، وطريقة فولهارد أيضاً تعطيان تحليلاً صحيحاً للكلوريد في العينات البيولوجية ، إلا أنهما لا تستخدمان لهذا الغرض ، للشعور بأنهما غير مناسبين للأعداد الكبيرة من التحاليل المطلوبة في المختبرات الطبية ، ومع ذلك فإن هاتين الطريقتين تُستخدمان بشكل روتيني للتعير والتحقق من مدى صحة طرق التحليل الطبية المقبولة الأخرى .

وتُوضَّح هذه التجربة ، نموذجاً لإحدى معايرات الترسيب وطريقة الكشف كيميائياً عن نقطة النهاية بها ، مع ملاحظة أن هناك عدة طرق آلية ممتازة يمكن أن تُستخدم للكشف عن نقطة نهاية هذه المعايرة . وفي هذه الطريقة يُستخدم دليل ثنائي كلوروفلوريسين dichlorofluorescein ، ويُضاف عادة إلى المحلول كمية من الديكسترين dextrin وذلك لتُعَيِّق تجمُّع الراسب ، وتعزَّز الامتزاز على سطح دقائقه .

الطريقة :

حَضِّر محلولاً من نترات الفضة وعائره بالطريقة التالية : أذِّب حوالي ٤٣ جم من نترات الفضة في ٢٥٠ مل ماء مقطر ، وأخزنها في قنينة معتمدة . زن بالضبط ثلاثة مقادير من عينة NaCl الجافة (حوالي ٠.٢ جم لكل مقدار) ، وانقل كل منها إلى دورق إيرلنماير سعته ٢٥٠ ، ثم أذبها في ٥٠ مل ماء مقطر . أضف إلى كل دورق عشر قطرات ثنائي كلوروفلوريسين و ٠.١ جم ديكسترين . (يجب أن يكون المحلول الناتج متعادلاً إلى حامضي قليلاً) . عاير كل من العينات الثلاث حتى نقطة نهاية الدليل (يتحول لون الراسب الأبيض إلى أحمر وردي) ثم احسب تركيز المحلول القياسي .

خذ عينة الكلوريد المجهولة من مشرف المختبر . جفِّفها عند درجة حرارة ١١٠°م لمدة حوالي ساعة . وبعد تبريدها ، زن بالضبط ثلاثة مقادير منها (وزن كل مقدار حوالي ٠.٤ جم) وأذب كل منها في ٥٠ مل ماء مقطر . أضف الدليل والديكسترين بالكميات المذكورة سابقاً . ثم عاير مع محلول نترات الفضة . احسب نسبة Cl⁻ المثوية في العينة الأصلية .

٢٢ - تعيين المغنيسيوم والكالسيوم في الماء العسر وفي قشر البيض .

مقدمة :

يُعيَّن عُسر الماء (Ca-Mg) في هذه التجربة بالمعايرة مع EDTA . ومن الجدير بالذكر هنا أن عينة الماء التي ستُحلَّل سوف لا تحوي Fe³⁺ أو أي أيونات فلزية أخرى تتداخل في عملية المعايرة ، ولذلك لا يلزم إضافة عامل الحجب CN⁻

الطريقة :

تحضير محلول قياسي تركيزه ٠.٠٥ ص من EDTA : تتوفر EDTA على شكل ملح ثنائي الصوديوم ثنائي مائي . وعند الاستعمال ، يُجفَّف الملح لمدة ساعة عند درجة حرارة ٧٠°م ، ثم يُبرَّد ، ويُزَن منها بالضبط ، عينة مقدارها حوالي

٩٣ جم . وتُنقل هذه العينة إلى دورق قياس حجمي سعته ٥٠٠ مل ، ثم تُخفف بالماء المقطر حتى العلامة المحددة على الدورق (يحسب تركيز EDTA بالضبط وذلك من وزن العينة المأخوذ) .

تعيين تركيز Mg-Ca في المحلول المجهول : يُنقل حجمٌ معلوم من المحلول المجهول إلى دورق قياس حجمي ، ويُخفف بالماء المقطر حتى العلامة ، ثم يُنقل جزء من هذا المحلول (٢٥٠٠ مل) إلى كأس ، ويضاف له ٥ مل من محلول $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ المنظم (PH = ١٠) وكمية كافية من دليل إيريوكروم الأسود (T) الصلب (يُخلط الدليل قبل الاستعمال مع Na_2SO_4 بنسبة ١:٢٠٠) الذي سيعطي لوناً معيناً للمحلول . عاير مع محلول EDTA القياسي حتى يتغير اللون من أحمر إلى أزرق ، وإذا توفّر مقياس الرقم الهيدروجيني ، فيجب استخدامه للتأكد من أن قيمة pH لمحلول المعايرة تظل ثابتة عند القيمة ١٠ .

احسب عسر الماء على شكل مجم Mg / مل من المحلول المجهول .

تعيين Mg-Ca في قشر البيض : يُكسر البيض ويُستغنى عن كل من البياض albumin والصفار yolk ويُغسل القشر جيداً بواسطة ماء مقطر . ثم يُجفف القشر بعد ذلك في الهواء لعدة أيام ، ويُسحق بواسطة الهاون حتى يصبح مسحوقاً ناعماً . وتوزن بالضبط ثلاث عينات (وزن كل منها حوالي ٠.١٠٠ جم) وذلك في ثلاث بواتق خزفية ، وتحرق كل منها عند ٧٠٠°م في فرن لافع لمدة حوالي ١٦ ساعة . ثم تُبرد البواتق ويُضاف بحرص لكل منها ٢ مل ماء و ١ مل من ١٢ ص HCl . وعندما يذوب الجزء الذي تبقى بعد الحرق يُنقل المحلول إلى دورق معايرة ويُعاير مع محلول EDTA القياسي باستخدام الطريقة المذكورة أعلاه .

احسب ملجرامات Ca لكل جرام من قشر البيض . هذا وتكون كمية ما يحتوي قشر البيضة الواحدة من Ca-Mg حوالي ٩٩٪ ، وتعتمد هذه القيمة على نوع البيض . وتجدر الإشارة هنا إلى أن التداخلات التي تُسببها بعض الايونات الفلزية التي تكون موجودة بكميات نزرعة لم تدخل في الحسابات .

٢٣ - معايرة الخارصين والفلزات الانتقالية الأخرى مع EDTA

المرجع : الفصول الثالث، الخامس عشر، السادس عشر، الثلاثون .

مقدمة :

يُستخدَمُ نافثيل ازوكسين (NAS) كدليل مفيد في معايرات EDTA لحوالي ٢٥ فلز مختلفة ، وهذه المعايرات مُلخصة في الجدول ١٥ - ٨ .

ويكون تَغْيَرُ اللون في حالة المعايرة المباشرة من أصفر شاحب إلى أحمر وردي شاحب . وحيث أن تَغْيَرُ اللون في حالة بعض الفلزات لا يكون حاداً ، فتُضاف كمية قليلة معلومة من Zn أو Cu . هذا ويجب أن يُطرح حجم EDTA هذا من الحجم الكلي الذي أُضيف خلال المعايرة .

الطريقة :

تُخذ عينة من الأيون الفلزي المراد معايرته بحيث تحوي حوالي ٠.١-٠.٢ ملي مول منه ، أُذِبَ هذه العينة وخففها إلى حوالي ١٠٠ مل . ثم أُضيف عدداً من قطرات محلول البيريدين المنظم pyridine buffer ، وعدّل pH المحلول إلى

حوالي ٦ . أضف قطرة أو قطرتين من محلول دليل NAS المائي (يكون تركيز هذا الدليل ٠.٥٪ وزناً) ، وعاير مع محلول ٠.١ ص EDTA . يُحضّر محلول EDTA القياسي بالطريقة الموصوفة في التجربة ٢٢ .

احسب ملجرامات Zn في المحلول المجهول .

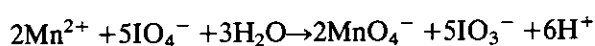
٢٤ . تعيين المنجنيز بطريقة القياس الطيفية الضوئية .

المراجع : الفصول الثالث، الثاني عشر، السابع عشر، التاسع عشر، الثلاثون.

مقدمة :

إن أيون المنجنيز (II) وأملاحه الشائعة عديمة اللون ، ولكن أكسدة الأيون Mn^{2+} إلى Mn^{7+} تُعطي الأيونات MnO_4^- بنفسجية اللون . ويكون هذا اللون غامقاً جداً ، الأمر الذي يُسهّل إمكان تعيين كميات ضئيلة من المنجنيز . ولا تتوفر هذه الخاصية في كثير من الأيونات غير العضوية البسيطة الشائعة . فمثلاً ، تكون ألوان محاليل $Ni^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}$ أحمر وردي ، أزرق ، أخضر على التوالي ، ولكن هذه الألوان لا تكون غامقة [أي أن الامتصاصيات الجزيئية لها تكون منخفضة] . وتُستخدَم هذه الطريقة على مدى واسع لتعيين المنجنيز وتُطبّق على العديد من السبائك والفولاذ وعينات الخامات التي يكون فيها تركيز Mn ضئيلاً .

وتتوافر العديد من طرق الأكسدة المختلفة لأكسدة المنجنيز . وربما كانت أفضل هذه الطرق تلك التي يستخدم فيها ميتا فوق يودات البوتاسيوم potassium metaperiodate . ويمتاز هذا العامل المؤكسد ، بعدم احتياجه لعامل حفاز ، وثبات تركيبه لمدة طويلة ، ويعطي نواتج ذائبة في التفاعل . ويكون تفاعل الأكسدة على النحو التالي :



وتجدر الإشارة إلى أن هذا التفاعل يجب أن يتم في غياب أيون الكلوريد ، حيث أنه سيتأكسد إلى غاز الكلور لو كان موجوداً . كذلك يجب المحافظة على حموضة عالية لتأكيد التأكد التام إلى MnO_4^- إذ يتكون MnO_2 إذا كانت حموضة المحلول منخفضة .

الطريقة :

يجب أن تُسلّم لمشرف المختبر دورق قياس حجمي نظيف سعته ١٠٠ مل (لاحظ كتابة اسمك عليه قبل تسليمه) . وعند استرجاع الدورق بالعينة المجهولة ، خففها بالماء إلى الحجم المطلوب . استخدم ماصة لنقل ٥ و ١٠ مل من المحلول إلى كأسين مُنفصلين . . أضف إلى كل من الكأسين ١٥ مل HNO_3 مُركّز ، ٢٠ مل ماء ، ٥.٠ جم KIO_4 ، ثم اغلي كل من المحلولين إلى حوالي ٣-٥ دقائق . انقل محتويات كل من الكأسين إلى دورق قياس حجمي سعته ١٠٠ مل وخفف حتى العلامة المبيّنة على الدورق . حضر مجموعة من المحاليل القياسية (أربعة محاليل) بالطريقة نفسها التي عولج بها محلول العينة المجهولة . جد قيمة امتصاص كل من المحاليل (المجهولة والقياسية) وذلك بالقياس عند طول

موجي مقداره ٥٣٠ نانومتر مستخدماً الماء كمادة ضابطة blank في خلية المقارنة . احسب تركيز Mn بالمليجرام / مل من محلول العينة المجهولة .

وإذا كان المطلوب هو تعيين النسبة المئوية للمنجنيز في عينة فولاذ فيجب استخدام أسلوب تقني خاص لإذابة العينة . وسيقوم مشرف المختبر بتزويد المعلومات الخاصة بهذه الطريقة .

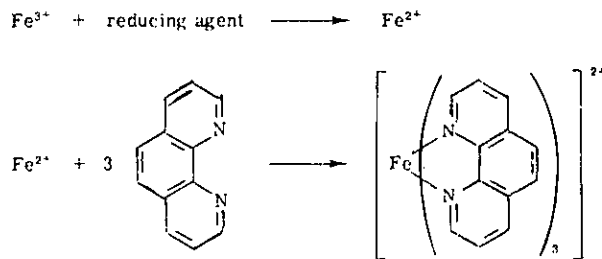
٢٥ - تعيين الحديد بطريقة القياس الطيفية الضوئية باستخدام ١ ، ١٠ فينانثرولين .

المرجع : الفصول الثالث، الخامس، السابع عشر، التاسع عشر، الثلاثون

مقدمة :

يتوافر الكثير من الكواشف المختلفة التي يمكن استخدامها لتعيين الحديد بطريقة القياس الطيفية الضوئية . ولربما كان أكثر هذه الكواشف استخداماً هو ١ ، ١٠ - فينانثرولين ومشتقاته . وهذه الكواشف حساسة جداً ، وتُستخدَم بشكل عام لتعيين كميات نزرة من الحديد ، وتُستخدم ١ ، ١٠ - فينانثرولين لتعيين الكميات النزرة من الحديد في السبائك ، والحامات ، والمعادن ، وجميع أنواع المنتجات الصناعية ، والمستحضرات الصيدلانية ، والعينات البيولوجية . وفي العينات البيولوجية ، يجب أن يُحرَّر الحديد في البداية من روابطه القوية مع مركبات عضوية معقدة في هذه العينات .

وفي هذه الطريقة ، يجب أن يُحوَّل الحديد الموجود في العينة كميّاً إلى Fe^{2+} ، ثم يُضاف ١ ، ١٠ - فينانثرولين ، فيتكون معقداً بلون غامق ، وتوضَّح هذه التفاعلات على النحو التالي :



وتُعَدُّ حالة التأكسد عادة باستخدام هيدروكلوريد هيدروكسيل أمين hydroxylamine hydrochloride ومع أن هناك طرق أخرى لاخترال Fe^{3+} إلى Fe^{2+} إلا أن أفضلها التي يستخدم فيها كاشف هيدروكلوريد هيدروكسيد أمين ، لأنه لا يتداخل في عملية قياس الامتصاص . هذا ويجب ضبط قيمة pH للمحلول بعناية لأن شِدَّة لون المعقد المكوّن حساسة جداً لهذه القيمة .

الطريقة : يجب أن تُسلَّم إلى مشرف المختبر دورق قياس حجمي نظيف سعته ١٠٠ مل (مكتوب عليه اسمك) . وعند استرجاع الدورق بالعينة المجهولة ، خفَّفها بالماء حتى الحجم المطلوب . واستخدم الماصة لنقل مقادير حجمها ١٠ و ١٥ و ٢٠ مل من محلول العينة المجهولة وذلك إلى دوارق حجمية (سعة ١٠٠ مل) منفصلة . أضِف إلى كل منها ١٠ مل من محلول أسيتات صوديوم و ١٠ مل من محلول ١٠٪ هيدروكلوريد هيدروكسيد أمين واتركها لفترة خمس دقائق ، ثم أضِف ١٠ مل من محلول ٠.١٪ ١ ، ١٠ - فينانثرولين . أتركها لمدة عشر دقائق أخرى ، ثم خفَّف كل منها

الى الحجم المطلوب . جُذ مقدار امتصاص كل من هذه المحاليل عند ٥١٠ نانومتر مستخدماً الماء كمادة ضابطة في خلية المقارنة .

استخدم محلول حديد قياسي تركيزه ١٠٠ جزء في المليون Fe لتحضير مجموعة من المحاليل القياسية المخففة وذلك بنقل مقادير حجمها : ١ ، ٢ ، ٣ ، ٤ ، ٥ مل إلى دوارق قياس حجمية منفصلة ، سعة كل منها ١٠٠ مل . عالج هذه المحاليل بالطريقة نفسها التي عولجت بها محاليل العينة المجهولة .

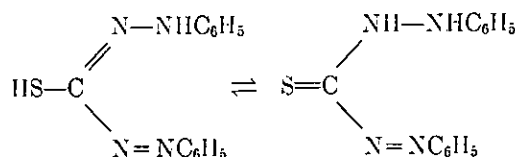
احسب تركيز Fe في محلول العينة المجهول ، معبراً عنه بالجزء في المليون .

٢٦ - تعيين الرصاص بطريقة القياس الطيفية الضوئية باستخدام ثنائي ثيزون

المرجع : الفصول الثالث، السابع عشر، السابع والعشرون، الثلاثون.

مقدمة :

يتواجد ثنائي ثيزون dithizone (ثنائي فينيل ثيوكاربازون diphenylthiocarbazone) في المحلول على شكل خليط من صورتين متماثلتين كيميائياً tautomers على النحو التالي :



ويُكوّن ثنائي ثيزون معقدات مع كثير من الأيونات الفلزية ، ولهذا فيمكن استخدامه في الطرق الطيفية الضوئية لتعيين تراكيز ميكروجرامية (تراكيز نذرة) من هذه الفلزات في محاليلها . والفلزات الرئيسية التي تُعين بهذه الطريقة هي البزموت والنحاس والرصاص والزنك ، هذا ويمكن إحراز قدر من الانتقائية تجاه كل فلز من هذه الفلزات بواسطة ضبط قيمة pH للمحلول واستخدام عوامل الحجب .

ونظراً لأن المعقدات المتكوّنة عديمة الذوبان في الماء فانها تُستخلص بواسطة مذيبات عضوية وذلك لإجراء التحليل عليها فيما بعد .

وتواجه هذه الطريقة عقبتان رئيسيتان هما : (١) حساسية كاشف تكوّن المعقد الكبيرة ، والعناية الفائقة التي يجب أن تُبذل لتجنّب مشاركة شوائب الايونات الفلزية في عملية التحليل . (٢) سهولة أكسدة كاشف تكوّن المعقد إلى ثنائي فينيل ثيوكاربازون diphenylthiocarbazone ، $\text{S}=\text{C}(\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5)_2$ ، وهذا المركب لا يكوّن معقدات مع الأيونات الفلزية .

الطريقة : يُحصّل على المحلول المجهول في دورق قياسي حجمي سعته ١٠٠ مل وذلك من مشرف المختبر ، ثم يُخفّف بالماء حتى الحجم المطلوب ويُؤخذ جزء من هذا المحلول ، حجمه ١٠.٠ مل ويضاف له ٧.٥ مل من محلول $\text{Na}_2\text{SO}_3-\text{NH}_3$ (يُحضّر هذا المحلول بإضافة ١.٥ جم Na_2SO_3 إلى ٣.٥ مل NH_3 مركزة ، ثم يُخفّف المحلول الناتج إلى

١٠٠ مل) . تُضَبَط pH هذا المحلول إلى القيمة ٩.٤ بإضافة أحد محلولي HCl أو NH₃ المخففين . ثم يُنْقَل المخلوط الناتج إلى قمع الفصل ، وتُضاف له ٨٠ مل من محلول ٠.٠٥٪ ثنائي ثيزون في CHCl₃ ، وتُضاف إلى المحتويات ١٥ مل أخرى من CHCl₃ ، يُرْجُ المخلوط جيداً ويُتْرَك لفترة حتى ينفصل السائل بعضهما عن بعض ، ثم تُنْقَل طبقة الكلوروفورم إلى دورق قياس حجمي سعته ٢٥ مل ، وتُخَفَّف بالكلوروفورم إلى الحجم المطلوب . تُسَجَّل بعد ذلك قيمة الامتصاص لهذا المحلول عند ٥١٠ نانومتر . ويُحْضَر المحلول الضابط من جميع المكونات التي أُضيفت إلى عينة المحلول المجهول ما عدا المادة المجهولة التركيز نفسها .

ويُستخدم لتحضير منحنى التعيير ، محلول قياسي من كلوريد الرصاص النقي (يحضر بإذابة ٠.٠٠٦٠ جم PbCl₂ في لتر من الماء) . ويُحْضَر من هذا المحلول مجموعة من المحاليل المخففة ، بأخذ أجزاء منه ومعالجتها بالطريقة نفسها التي عولج بها المحلول المجهول . احسب تركيز الرصاص في المحلول المجهول معبّراً عنه بالميكروجم Pb/مل ، كذلك احسب الامتصاصية الجزئية لمعقد Pb - ثنائي ثيزون

٢٧ - تعيين الفوسفور في قشر البيض بطريقة القياس الطيفية الضوئية .

المرجع : الفصول الثالث، السابع عشر، التاسع عشر، الثلاثون.

مقدمة :

يعد تعيين الفوسفور في كل من : السوائل البيولوجية ، والأسمدة ، والجزئيات العضوية ، والمنتجات الصناعية ، من التحاليل الهامة جداً . وفي هذه التجربة ستُعين كميات نزرعة من الفوسفور غير العضوي الموجود على شكل فوسفات في قشر البيض ، وذلك بطريقة القياس الطيفية الضوئية ، وتُستخدم هذه الطريقة مع بعض التحويرات بشكل روتيني في المختبرات الطبية وذلك للتحليل الروتيني للفوسفات غير العضوية الموجودة في السوائل البيولوجية .

تتفاعل أيونات الفوسفات مع أيونات الموليبدات MoO_3^{2-} لتكوّن فوسفوموليبدات phosphomolybdate $[\text{PO}_4.12\text{MoO}_3]^{3-}$. ويُحْتَزَل هذا الناتج إلى مادة مجهولة التركيب ، تُدعى أزرق الموليبدينيوم molybdenum blue ، التي بدورها تُضفي اللون الأزرق على المحلول ، ويمكن استخدام عدد من العوامل المختزلة المختلفة لهذا الغرض ، وأكثرها شيوعاً هو : هيدروكبريتات هيدرازين hydrazine hydrosulfate ، و SnCl₂ ، وحامض ١ ، ٢ ، ٤ - أمينوناftول سلفونيك ، وحامض اسكوربيك ascorbic acid .

الطريقة * :

يُكْسَر البيض ، ويُستَغْنَى عن كل من الصفار والبياض ويُغْسَل القشر جيداً بالماء المقطر ، ثم يُجَفَّف في الهواء لعدة أيام ، ويُسْحَق ذلك إلى دقائق ناعمة جداً بواسطة الهاون : ثم تُنْقَل ثلاث عينات (وزن كل منها حوالي ٢٥٠ رجم) إلى ثلاث بوتقات من الخزف ، وتوزن كل منها بالضبط ، وتُحْرَق على ٧٠٠ م في فرن لافع لمدة حوالي ١٦ ساعة . ثم تُبْرَد

* من الممكن أن تزود عينة مجهولة أخرى على شكل سائل آخر بحوي تركيزا مجهولا من P في دورق قياسي حجمي ، وذلك بالإضافة الى عينة قشر البيض .

هذه البوتقات ويُضاف بعناية لكل منها ٢ مل ماء ، و ١ مل من ١٢ ص HCl . وعندما يذوب الجزء المتبقي بعد الحرق يُنقل المحلول إلى دورق قياس حجمي سعته ١٠٠ مل ويُخفف حتى الحجم المطلوب .

ويُنقل من المحلول المعالج السابق ٥٠٠ مل ، إلى دورق قياس حجمي سعته ٥٠ مل ، ويُضاف له بعناية مع التحريك ٥ مل من محلول موليبيدات الصوديوم و ٣ مل من محلول العامل المختزل ، ثم يُخفف الخليط إلى الحجم المطلوب ، ويُترك جانباً لمدة لا تقل عن ٦ دقائق ليتكوّن اللون (يجب أن يكون الوقت الذي يعطى لتكوّن اللون واحداً في حالة المحلول المجهول والمحاليل القياسية) ثم يقاس الامتصاص عند ٦٦٠ نانومتر ، ويُحضر المحلول الضابط باستخدام كل الكواشف المستخدمة في حالة المحلول المجهول ما عدا العينة المجهولة نفسها .

ويُحضر محلول الموليبيدات بإذابة ١٢ر٥ جم من موليبيدات أمونيوم في حوالي ١٠٠ مل ماء ، وإضافتها إلى ١٥٠ مل من محلول ٥ ص H_2SO_4 ، ويُخفف المحلول الناتج إلى ٥٠٠ مل وتُخلط. مكوّناته جيداً ، ويظل هذا المحلول مستقرّاً إذا حُفظ في وعاء مقفل .

ويُحضر محلول الكاشف المختزل بإذابة حامض أسكوربيك في الماء بنسبة ١ جم / ١٠٠ مل .

ويُحضر منحنى التعبير بتخفيف المحلول القياسي الذي يحوي ٢٠٠ مجم / لتر (يجب أن يحوي هذا المحلول ٨ مل HCl مركز / لتر) . والكواشف الممكن استخدامها لتحضير محلول الفوسفور القياسي هي : NaH_2PO_4 ، KH_2PO_4 ، K_2HPO_4 ، $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$.

احسب ملجرامات P / جم من قشر البيضة الواحدة .

٢٨ - تعيين كل من البيرمنجنات والدايكرومات في خليط بطريقة القياس الطيفية الضوئية .

المرجع : الفصول : الثالث ، الثاني عشر ، السابع عشر ، التاسع عشر ، الثلاثون .

مقدمة :

إذا حَصَلَ وكان مكوّنات أو أكثر من مكوّنات مخلوط يمتصّان على طولين موجيين مختلفين ، فمن الممكن أن يُعَيَّن تركيزاهما بطريقة القياس الطيفية الضوئية ، مع أن طيفي امتصاصهما يتداخلان بعضهما مع بعض . وسبب ذلك أن قيم امتصاص المكونات المختلفة عند طول موجي معيّن تكون جَمْعِيَّة . هذا ويجب أن تُجرى عملية القياس على طولين موجيين مختلفين إذا احتوى الخليط على مكوّنين فقط ، أما إذا احتوى على ثلاث مكوّنات ، فتؤخذ القياسات عند ثلاثة أطوال موجية وهكذا . وتكتب معادلة قانون - بير المقابلة لكل قيمة من قيم امتصاص المخلوط المقاسة عند طول موجي معيّن . وبمعرفة قيم الامتصاصيات absorptivities لكل مكوّن من المكوّنات عند كل طول موجي يتم عليه القياس ، يمكن حل المعادلات آنياً والحصول على تركيز كل من المكونات . وتكتب المعادلات التي تلزم لهذا الغرض (يجب أن يشتق الطالب هذه المعادلات ، (انظر الفصل ١٩) كما يلي :

$$\epsilon_{\lambda_1}^{MnO_4^-} b c^{MnO_4^-} + \epsilon_{\lambda_1}^{Cr_2O_7^{2-}} b c^{Cr_2O_7^{2-}} = A_{\lambda_1}$$

$$\epsilon_{\lambda_2}^{MnO_4^-} b c^{MnO_4^-} + \epsilon_{\lambda_2}^{Cr_2O_7^{2-}} b c^{Cr_2O_7^{2-}} = A_{\lambda_2}$$

ومع أن القياسات في هذه التجربة تُجرى في منطقة الطيف المرئي إلا أن الطريقة العامة تنطبق على القياسات في كل من المناطق فوق البنفسجية وتحت الحمراء .

الطريقة :

تُرَوَّد محاليل قياسية لكل من $K_2Cr_2O_7$ (٠.٠٠٣ ص) و $KMnO_4$ (٠.٠٠٢ ص) حُضِّرَت في محلول ٢٥ ر ص H_2SO_4 . حُضِّرَ محاليل مُخَفَّفة من كل من هذين المحلولين باستخدام محلول ٢٥ ر ص H_2SO_4 للتخفيف ، ثم سَجِّل قيمة الامتصاص لكل من هذه المحاليل مع تغيير الطول الموجي ، وإذا تَمَّ ذلك يدوياً فَيُؤْخَذ العدد الأكبر من القراءات حول الطولين الموجيين ٤٤٠ و ٥٤٥ نانومتر .

يُحْصَل على المحلول المجهول من المشرف ، مزوَّداً في ورق قياس حجمي سعته ١٠٠ مل ، ثم يُخَفَّف إلى الحجم المطلوب باستخدام محلول ٢٥ ر ص H_2SO_4 . وتُسَجَّل قيم الامتصاص عند ٤٤٠ و ٥٤٥ نانومتر . ويكون المحلول الضابط في جميع القياسات ٢٥ ر ص H_2SO_4 . احسب ملجرامات Cr و Mn / مل من ١٠٠ مل المحلول المجهول .

ومن الممكن تحويل هذه الطريقة لتعيين كل من Mn و Cr في عينة من الفولاذ ، وسيعطي المشرف التعليمات الخاصة بإذابة هذه العينة وأكسدة كل من Mn و Cr إلى الصورتين MnO_4^- و $Cr_2O_7^{2-}$ (انظر التجربة ٢٤) .

٢٩ - تعيين الجلوكوز في الدم ودراسة أثر المتغيرات على هذه الطريقة

المرجع : الفصول الثالث، السابع عشر، التاسع عشر، الثلاثون .

المقدمة :

إن الأسلوب التقني العملي الذي تتطلبه غالباً طرق التحاليل الطبية هو عملية تحويل العينة مجهولة التركيز إلى أحد الاشكال الملونة ، ويتبع ذلك قياس الامتصاص للصنف المُكوَّن ، ثم يُعَيَّن تركيز المادة بواسطة منحني التعيير . وكثيراً ما تكون الطريقة الكيميائية لتكوين اللون غير مفهومة ، لذا فإن المتغيرات العملية يجب أن تُضَبَّط بعناية وتكون ممكنة الاستفادة وذلك حتى تكون النتائج التي يُستَحْصَل عليها دقيقة وصحيحة القياس . والطريقة الموصَّحة في هذه التجربة هي الطريقة الطبية لتعيين الجلوكوز في الدم ، وسيتبين من هذه التجربة نوع الضوابط العملية اللازمة في تجارب التحاليل الطبية .

الطريقة :

استخدم ماصة ميكروية لنقل ١٠ ميكرو لتر من الدم إلى انبوب اختبار ميكروثي ، وأضف لها ١٠٠ ميكرو لتر من محلول ٣٪ حامض ثلاثي اسيتيك . إخلط جيداً باستخدام آلة للرج vibrator وأترك المخلوط بضع دقائق حتى يروق ، وعالجه بالطرد المركزي centrifuge لفترة من الزمن . ثم انقل ٤٠ ميكرو لتر من السائل الطافي supernatant liquid إلى انبوب اختبار ميكروثي آخر مستخدماً ماصة ميكروية . أضف ٢٠٠ ميكرو لتر من كاشف أرثو- تولويدين* . إغلق

* يُحْضَر هذا الكاشف بإذابة ٢٧٠ ر جم ثيوبوريا ، و ١٠ مل أرثو- تولويدين في ٩٠ مل حامض اسيتك جليدي .

الأنبوب جيداً بواسطة غشاء بارافيني parafilm واغمسة في ماء يغلي لمدة ثمان دقائق بالضبط ، انقل الأنبوب من الماء وبردة بسرعة تحت ماء الصنبور ، وانتظر لمدة عشر دقائق أخرى ثم قس مقدار امتصاص هذا المحلول باستخدام خلية ميكروثية عند طول موجي ، ٦٣٠ نانومتر .

حضّر محلول الجلوكوز القياسي بإذابة ١٠٠ رجم جلوكوز جاف في محلول ١٠٠ مل مُشبع بحامض بنزويك ، ثم انقل ١٠ ميكرو لتر من هذا المحلول وعالجها بالطريقة نفسها التي عولجت بها عينة الدم . وقس قيمة امتصاص المحلول القياسي ، واحسب تركيز الجلوكوز (مجم جلوكوز / ١٠٠ مل دم) في عينة الدم الاصلية
أثر المتغيرات العملية على التجربة :

بعد اجراء هذه التجربة ، يتّضح أن عدداً من المتغيرات العملية يمكن أن تؤثر على تعيين كمية الجلوكوز في الدم ، صمّم مجموعة من التجارب توضح بها الإجابات على أسباب وجوب احتواء طريقة عمل التجربة على المتطلبات التالية :

- ١ - لماذا يجب غمس أنبوب الاختبار في ماء يغلي لمدة ثمان دقائق بالضبط بعد إضافة الكاشف الذي يُكوّن اللون ؟
 - ٢ - لماذا يجب تأخير القياس الطيفي الضوئي عشر دقائق بعد تبريد العينة بماء الصنبور ؟
 - ٣ - لماذا يُقاس الإمتصاص عند طول موجي ٦٣٠ نانومتر ؟
 - ٤ - ما مدى تركيز أرثو- تولويدن المطلوب لهذه التجربة .
- يجب أن تُناقش هذه التجارب مع المسؤول عن المختبر قبل البدء بها . ويمكن إجراء التجربة على كميات بالمليلترات إذا كانت الأدوات الميكروثية غير متوفرة . كذلك يمكن استبدال عينة الدم بعينة جلوكوز .

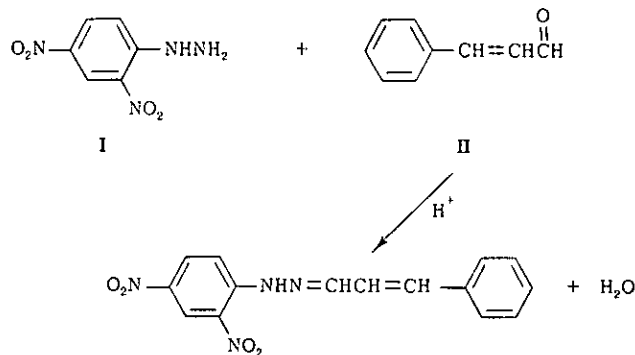
٣٠ - تعيين الألدهيدات والكيّتونات بطريقة القياس الطيفية الضوئية .

المرجع : الفصول الثالث، السابع عشر، التاسع عشر، الثلاثون .

مقدمة :

هناك العديد من التفاعلات التي يمكن استخدامها لتحويل المركبات العضوية إلى أحد مشتقاتها التي تُمتص في منطقة الطيف المرئية . وكل هذه التفاعلات تقريباً لا تكون خاصّة ، بمركب عضوي واحد بل لكل المركبات التي تحتوي على مواضع التفاعل نفسها . ولكن سرعة هذه التفاعلات تختلف من مركب لآخر ، وتتأثر في الغالب بالصفات التركيبية الأخرى الموجودة في الجزيء .

وتبيّن هذه التجربة نموذجاً لتكوين إحدى مشتقات مركب عضوي ، تم تعيين هذا المركب كميّاً بقياس الإمتصاص في محلول . وتتوقف عملية توليد اللون على التفاعل الذي يتم بين كل من ٢ ، ٤ - ثنائي نيترو فينيل هيدرازين ، I ، ومركب الكاربونيل المراد تعيينه ، وذلك في وسط حامضي . وسيعين مركب سينمالدريد ، II في هذه التجربة ، ويكون تفاعل تولّد اللون على النحو التالي :



وَيُسْتَخْدَمُ هذا التفاعل روتينياً في تعيين الألدهيدات والكيثونات بالإضافة إلى العديد من الستيرويدات

. Steroids

الطريقة :

يُحضَّرُ محلول ٢ ، ٤ - ثنائي نيتروفينيل هيدرازين (2,4-DNP) بإضافة ١ جم منه ويضع قطرات من HCl المركز إلى ١٠٠ مل MeOH ثم التسخين تحت مكثف رادّ refluxing لمدة حوالي ساعتين حتى يذوب المركب . ومن الممكن أن يظل هذا المركب مستقرّاً لعدة شهور إذا أُحْكِمَ إغلاق الاناء الذي يحتويه جيداً ، أما إذا لم يُغْلَقْ جيداً فيجب استخدامه على مدى فترة أسبوع إلى أسبوعين .

وسيزوّد مشرف المختبر مادة سينمالدهيد المجهولة التركيز في ورق قياس حجمي سعة ٢٥ مل ، ويجب أن تُخَفَّفَ هذه العينة إلى الحجم المطلوب بكحول الميثيل MeOH . ثم يُنْقَلُ منها ٥ مل بالضبط وبعباية إلى أنبوب اختبار كبير ، ويضاف لها ١ مل من كاشف ٢ ، ٤ - ثنائي نيتروفينيل هيدرازين ، وقطرتين من HCl المركز . ويُغْمَسُ أنبوب الاختبار في ماء يغلي ، ويُسَخَّنُ بعناية لمدة حوالي ١٠ دقائق ، وبعد تبريد المحلول (يجب أن يكون قاتم اللون) يُنْقَلُ إلى ورق قياس حجمي سعته ٢٥ مل ويُغْسَلُ أنبوب الاختبار بكحول الميثيل ويُضَافُ الغسيل إلى المحلول الأصلي في ورق القياس الحجمي ، ثم يُضَافُ له ٥ مل من ١٠٪ NaOH المحضَّر في ٨٠٪ MeOH ، ويُخَفَّفُ المحلول الكليّ إلى الحجم المطلوب بواسطة MeOH . يجب أن يكون لون المحلول أحمر خمري . وبعد ذلك يُقَاسُ مقدار إمتصاص هذا المحلول عند ٤٨٠ نانومتر . ويُحضَّرُ منحني التعبير بالطريقة نفسها التي عولجت بها العينة المجهولة ، وذلك بتخفيف محلول سينمالدهيد قياسي (١ × ١٠^{-٤} ص) . يزوّد مشرف المختبر . يجب أن تتم القياسات باستخدام محلول ضابط يحوي جميع الكواشف المستخدمة ما عدا الألدهيد المجهول .

احسب ملجرامات سينما لدهد لكل من المحلول الأصلي المجهول ، كذلك احسب الامتصاصية الجزيئية للمادة

الناتجة عن التفاعل سينما لدهيد - ٢ ، ٤ - ثنائي نيتروفينيل هيدرازين .

٣١ - تعيين الصوديوم في عدد من العينات المختلفة بطريقة قياس شدة ضوء اللهب Flame photometry

المرجع : الفصول الثالث، السابع عشر، التاسع عشر، العشرون، الثلاثون.

مقدمة :

كان يُعَيَّن الصوديوم (وكذلك البوتاسيوم وبقية الفلزات القلوية) بطرق طويلة ومُرهِقة وذلك قبل اكتشاف طريقة قياس شدة ضوء اللهب واستخدامها في التطبيقات العملية . وعموماً ، فإن طرق القياس بالمعايرة الحجمية وطرق القياس الوزنية محدّدة بعدد قليل من الكواشف ، وبالمقابل فإن طرق القياس اللهبية تعطي نتائج أسرع وأدق ، ويمكن تطبيقها لتعيين كميات نزرّة بالإضافة إلى التراكيز نصف الميكرونية . وتُستخدَم طرق اللهب هذه بشكل روتيني في الصناعة والمختبرات الكيميائية لتعيين الصوديوم والبوتاسيوم وعدد من الفلزات الأخرى . وفي هذه التجربة سيُحضّر منحني تعبير يربط شدة الضوء المنبعث بدلالة تراكيز الصوديوم المقابلة . ويستخدم هذا المنحني لتعيين مقدار ما تحتويه عينات مجهولة عدة من الصوديوم . (يستخدم في التحاليل الطبية طريقة إضافة مادة قياسية داخلياً internal standard method إذ يستخدم الليثيوم مثلاً لتعيين الصوديوم و (أو) البوتاسيوم في كل من الدم والبول والسوائل البيولوجية الأخرى) .

الطريقة :

يُحضّر محلول الصوديوم القياسي بإذابة عينة موزونة بالضبط (حوالي ٢٣ رجم) من كربونات الصوديوم القياسية الأولية في كمية قليلة من HCl المخفف ، ثم يخفف المحلول الناتج إلى لتر واحد في دورق قياس حجمي (يحتوي هذا المحلول على حوالي ٠١ جم Na لتر أو ١٠٠ جزء في المليون Na) . (عليك أن تُضيف الحامض إلى الكربونات بعناية حتى لا يحدث أي خسارة منها نتيجة لحدوث الفوران) . حضّر بعد ذلك مجموعة من المحاليل القياسية التي تحتوي ٤ ، ٧ ، ١٠ ، ١٥ ، ٢٥ ، ٤٠ جزء في المليون Na وذلك بتخفيف محلول الصوديوم القياسي الأصلي . ثم خذ قراءة شدة انبعاث اللهب عند طول موجي مقداره ٥٨٩ نانومتر ست مرات متتالية لكل محلول من المحاليل الستة وذلك وفقاً لتعليمات مشرف المختبر . عالج نتائج القياسات لكل من المحاليل الستة بالطرق الإحصائية البسيطة ثم ارسم منحني التعبير بيانياً .

هذا ، وسيقوم المشرف بتزويد محلول الاختبار الذي يجب أن يُخفف كمياً حتى تصبح قيمة شدة الانبعاث الناتجة عنه في مدى منحني التعبير . كذلك يجب تعيين ما يحتويه ماء الصنبور من صوديوم أيضاً ، فس شدة الانبعاث الناتجة عن كل عينة ماء ست مرات ، وعالج النتائج بالطرق الإحصائية البسيطة .

ويمكن تعيين الصوديوم أيضاً في العينات البيولوجية بالطريقة نفسها . فمثلاً ، يحتوي المصل في الحالة الطبيعية على ١٣٨ - ١٤٦ ملي مول Na / لتر ، بينما يتفاوت مقدار ما يحتويه البول من الصوديوم في مدى واسع (يفرز الشخص الطبيعي حوالي ٧٥ - ٢٠٠ ملي مول صوديوم كل ٢٤ ساعة) . ولا يلزم معالجة لعينات البول والمصل في هذه الطريقة . ولهذا يُؤخذ مقدار من أي منها ويخفف بالماء بحيث تكون قراءة شدة الانبعاث الناتجة عنه في مدى منحني التعبير .

يجب أن يُعبر عن تراكيز الصوديوم في المحاليل المجهولة بالجزء في المليون على صورة صوديوم ، وأما في العينات البيولوجية فيجب التعبير عنها بالملي مول/لتر من العينة .

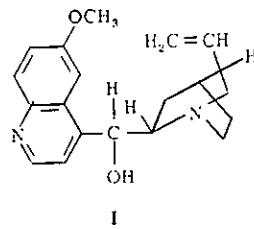
متغيرات يجب اعتبارها وضبطها : تعمل المتغيرات التالية على اختلاف شدة الانبعاث المتوقعة الناتجة عن عينة الصوديوم في اللهب :

- ١ - حدّد أفضل قيمة لعرض الفتحة slit width بملاحظة تغيّر شدة الانبعاث بدلالة عرض الفتحة .
- ٢ - حدّد أفضل نسبة بين كميتي الوقود والاكسجين وذلك بالمحافظة أولاً على ثبات سرعة انسياب الوقود ، وتغيير سرعة انسياب العامل المؤكسدة أثناء ترذيد nebulizing محلول الصوديوم الذي تركيزه ١٠ جزء في المليون خلال اللهب ، ثم تثبيت سرعة انسياب العامل المؤكسّد وتغيير سرعة انسياب الوقود . ارسم بيانياً شدة الانبعاث الناتجة من محلول الصوديوم مع كل من سرعة انسياب الوقود والعامل المؤكسّد وحدّد أفضل نسبة ممكنة .

٣٢ - تعيين الكينين Quinine بطريقة قياس الفلورة

المرجع : الفصول الثالث، الحادي عشر، السابع عشر، الثلاثون.
مقدمة :

تتضمن معظم تطبيقات الفلورة في الكيمياء غير العضوية ، تعيين الأيونات الفلزية على صورة مركبات عضوية متفلورة . أما في الكيمياء العضوية ، فهناك أنواع عديدة من الجزيئات العضوية التي تتفلور أو يمكن أن تحوّل إلى جزيئات متفلورة . وهناك ثلاثة أنواع من الجزيئات العضوية التي تُعَيّن في الصناعات الصيدلانية بشكل روتيني وهي : ريبوفلافين riboflavin (فيتامين B₂) و ثيامين thiamine (فيتامين B₁) وكينين ، I . وتتوفر الطرق التفصيلية للتحاليل الثلاثة في دستور الأدوية الأمريكي United States Pharmacopeia ، وفي كتاب الوصفات الطبية الوطني الأمريكي National Formulary .



الطريقة :

تشابه طريقة معالجة المحلول المجهول مع طريقة تحضير منحني التعبير من المحاليل القياسية . ويُحضّر محلول كينين القياسي بإذابة ٠.١٠٠ جم كينين في محلول ٠.٠٥ ص H₂SO₄ وذلك في دورق قياس حجمي سعته ١ لتر ، ويُخفّف المحلول الناتج إلى الحجم المطلوب بواسطة محلول ٠.٠٥ ص H₂SO₄ .

تؤخذ ١٠ مل بالضبط من المحلول القياسي ويُخفّف إلى لتر واحد في دورق قياس حجمي وذلك بواسطة ٠.٠٥ ص H₂SO₄ . ثم يؤخذ من هذا المحلول حجوم مختلفة مُقاسة بالضبط في المدى من ١٠ إلى ٦٠ مل وتُنقل إلى دوارق قياس

حجمية سعة كل منها ١٠٠ مل ، وتُخفَّف بعد ذلك إلى الحجم المطلوب بمحلول ٠.٠٥ ص H_2SO_4 نفسه ، ثم تُقاس شدة التفلور الناتجة عن كل من هذه المحاليل عند طول موجة فلورة مقدارها ٤٨٠ نانومتر . سيُزوَّد مشرف المختبر طريقة استخدام مقياس الفلورة .

يُعطى المحلول المجهول في دوارق قياس حجمية سعة ١٠٠ مل ، ويجب تخفيفه إلى الحجم المطلوب بمحلول ٠.٠٥ ص H_2SO_4 . عين تركيز هذا المحلول بقياس شدة تفلوره واستخدام منحني التعيير .
احسب ملجرامات الكينين لكل لتر من المحلول المجهول .

٣٣ - تفسير الأطياف في منطقة الأشعة تحت الحمراء

المراجع :

أ - "Sadler Standard Spectra", Sadler Research Laboratories, Philadelphia, Pa.

ب - C. E. Meloan, "Elementary Infrared Spectroscopy", Macmillan, New York, 1963.

ج - R. Silverstein and G. Bassler, Spectrometric Identification of Organic Compounds, Wiley, New York, 1967.

د - الفصل الثامن عشر

الطريقة :

احصل على مجموعة من الأطياف تحت الحمراء الخاصة بمركبات متعددة . واستخدم هذا الكتاب والمراجع المبينة أعلاه للتعرف على المجموعات الوظيفية في كل طيف منها . اقترح التراكيب الممكنة لجزيئات كل مركب من المركبات المعطاة .

٣٤ - فصل الميثيلين الأزرق والفلوريسين بواسطة كروماتوجرافيا العمود

المرجع : الفصول الثاني والعشرون والثالث والعشرون والثلاثون .

مقدمة :

«كروماتوجرافيا العمود» هي وسيلة يمكن تطبيقها لفصل العديد من المخاليط المعقدة . وفي هذه التجربة ، سيفصل الميثيلين الأزرق والفلوريسين ، وسيلاحظ تأثير عامل التصفية التتابعية .

الطريقة :

حَضِّر سائلا طينيا مكون من ٢٥ جم من الألومينا (متعادلة ١٠٠-٢٠٠ شبكة mesh) في الكحول الايثيلي . وبعد وضع سداة من زجاج الصوف في نهاية عمود الكروماتوجرافيا (قطر العمود ٢ سم × ٢٥ سم طولا) صب السائل مع

اغلاق فتح الصنبور لازالة فقاعات الهواء . وعندما تستقر الالومينا دع الايثانول يجف ، حتى يصل الى مدى بوصة واحدة من اعلى العمود ، ولا تترك العمود يجف في اي وقت .

حضر خليطا جافا باذابة ٥ جم من كل من الميثيلين الازرق والفلوريسين (ملح الصوديوم) في ٥ مل من الكحول الايثيلي . دع السائل في العمود يتصفى الى حوالي ١ مم من قمة الالومينا . بعد ذلك ، اوقف سريان السائل ثم اصف بعناية محلول الصبغة الى اعلى العمود بواسطة قطارة . اترك المادة تمر في العمود بالتصفي حتى يصبح المحلول في مدى ١ مم من الالومينا . اصف ٢ مل الكحول الايثيلي وصرف الى الارتفاع المناسب مرة اخرى . املا الانبوبة بالكحول الايثيلي وافصل بالتصفي الميثيلين الازرق من العمود . اجمع محلول التصفية في انابيب سعة كل منها ٥ مل .

بعد ان يجمع الميثيلين الازرق رتب التركيز النسبي لكل انبوبة (من عمق اللون الازرق) من ١ الى ١٠ . ارسم العلاقة بين التركيز النسبي لكل انبوبة ورقم الانبوبة للحصول على كروماتوجرام .

كرر التجربة باستعمال (٥٠٪ ماء و ٥٠٪ كحول ايثيل) و ١٠٠٪ ماء كعوامل فصل بالتصفي . قارن النتائج للعوامل الثلاثة .

٣٥- المعالم المؤثرة في فصل خليط هيدروكربوني

المراجع : الفصل الثاني والعشرون والرابع والعشرون والثلاثون .

مقدمة :

- قد تكون طريقة «كروماتوجرافيا الغاز» افضل طرق الفصل المطورة حتى هذا التاريخ . ولكن الطريقة تتضمن الوصول الى افضل المعالم المعينة التي تؤثر مباشرة على فصل المخاليط . وفي هذه التجربة سيعين تأثير درجة حرارة العمود وتدفق الغاز الناقل على فصل مجموعة من الهيدروكربونات .

الطريقة :

حضر ٥ مل من خليط من البنتان والهكسان والهبتان (١:١:١) وضعه في انبوبة مجهزه بغطاء مطاطي . وباستعمال العمود المناسب (٦ قدم ، ١٠٪ SE30 ، ١٠٪ OV-1 ، او ١٠٪ tri-m-cresyl phosphate) اضبط المعالم التالية على جهاز كروماتوجراف الغاز :

- ١ . درجة العمود ، ٦٠°م .
- ٢ . درجة حرارة منفذ المحقن ، على الاقل ١٥٠°م .
- ٣ - درجة حرارة المكشاف ، على الاقل ١٥٠°م .
- ٤ - معدل تدفق الغاز ، ٦٠ سم^٣/دقيقة .

بعد ان يصل الجهاز الى حالة الاتزان ، احقن ٢ ميكرو لتر (2µl) من عينة خليط الهيدروكربونات . عين نقطة الحقن على ورقة المسجل ، واطرك المكونات الثلاثة لتتصفى (تخرج من العمود) . كرر نفس التجربة بدرجة حرارة عمود ٩٠°م ،

و ١١٠م ، و ١٢٥م ، و ١٥٠م مع ابقاء معدل التدفق ثابتا عند ٦٠ سم^٣ / دقيقة . عَيِّنْ أية درجة هي الافضل (الدرجة التي يتم عندها الفصل في اقل فترة زمنية) واضبط عند هذه الدرجة . احصل على كروماتوجرامات لخليط الهيدروكربونات بمعدل تدفق الغاز عند هذه القيمة .

احضر من المدرس خليطا مجهولا يحتوي على واحد ، او كل الهيدروكربونات ، احقن ٢ ميكرو لتر من العينة وعين كيفيا ما يتكون منه الخليط . من مساحات القمم عين النسبة المئوية لكل مكون (يمكن تعيين استجابة المكشاف لكل مكون باستخدام خليط ١:١:١ من الهيدروكربونات) .

٣٦ . فصل الاحماض الامينية بواسطة كروماتوجرافيا الورق

المرجع : الفصول الثاني والعشرون ، الخامس والعشرون ، الثلاثون .

مقدمة :

تستعمل كروماتوجرافيا الورق كوسيلة لفصل مخاليط معقدة من الادوية وايونات المعادن ، والاحماض الامينية ، والصبغات ، يتحدد تطبيقها فقط بعدد الاوراق ومفاعلات التصفية المتوفرة .

ويعتبر فصل الاحماض الامينية احد التطبيقات التقليدية لكروماتوجرافيا الورق . تُبَقَّع العينة على الورقة وتوضع في المحلول . ثم توضح رؤيتها بالتفاعل مع مفاعل النيهيدرين ninhydrin لتكون لونا ارجوانيا ، او بنيا . يتم التعرف النوعي بحساب قيم R_f لكل بقعة . كما يمكن التعيين الكمي بمقارنة شدة اللون مع المقاييس .
الطريقة :

حَضِّرْ محاليل تحتوي على ٠.١ جم / ١٠٠ مل من كل من الفالين valine والثريونين threonine والجليسين glycine والسستين cystine والايسولوسين isoleucine . شَغِّلْ لوح التسخين الى درجة الحرارة المطلوبة . احضر صحيفة من ورق الكروماتوجرافيا ٨ بوصة x ١٠ بوصة من المدرس وضع عليها ٦ دوائر صغيرة على مسافات متساوية من القاع بواسطة قلم رصاص (على الحافة ١٠ بوصة) . لا تمسك الورقة بيدك لان الاحماض الامينية ستنقل الى الورقة . (يجب استعمال قفازات جراحية او ملاقط في هذه التجربة) اكتب على الورقة في قمته اسم كل واحد من الاحماض الامينية الخمسة وبين موقع المجهول السادس .

ضع ثلاث قطرات صغيرة من حامض اميني على دائرة وجفف بعناية على لوح التسخين بعد اضافة كل قطرة .

كرِّم ما سبق ، لكل حامض اميني (٣ قطرات على كل دائرة) . احضر الخليط المجهول من الاحماض الامينية من المدرس وبقِّع الدائرة الاخيرة (٣ مرات) .

اطو الصحيفة الورقية في مخبار (يجب ان تكون جميع البقع في القاع) ودبِّس القمة والقاع . ضع في كأس سعة ٨٠٠ مل خليطا من ٩٥٪ كحول ايثيلي ٥٪ ماء لعمق يقارب ١/٤ بوصة وغط الكاس بزجاجة ساعة . اترك المحلول ليصل لحالة اتزان (حوالي ١٠ دقائق) وانقل الورقة من المخبار الى الكاس . ضع غطاء على الكاس واسمح لعامل التصفية ان يرتفع لمسافة ٦ بوصات . ارفع الورقة من الكاس وفي الحال ضع علامة تبين موقع مقدمة المذيب بواسطة قلم رصاص .

بعد تجفيف الكروماتوجرام ، رش الورقة بمحلول ٠.٢ ٪ محلول نيهيدرين في الماء المشبع بكحول البيوتيل
-butyl alcohol جفف الكروماتوجرام فوق لوح التسخين حتى تظهر البقع الملونة .
احسب قيم R_f لبقع الاحماض الامينية والمجهول . عرف نوعيا تركيب المجهول .

٣٧- فصل الفيتامينات بواسطة كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة .

المرجع : الفصول الثاني والعشرون ، الخامس والعشرون ، الثلاثون .

مقدمة :

تعتبر طريقة كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة ، عمليا ، طريقة فعالة لفصل المخاليط المعقدة . وبصورة خاصة ، فقد استخدمت هذه الطريقة للتعرف على الشوائب في صيغ الجرعات الصيدلانية ، وللتعرف وفصل الادوية غير المشروعة ، وللفصل المخاليط العضوية المصنعة .

وتشبه كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة كروماتوجرافيا الورق في ان العينة تبقي على صحيفة مغطاة . وبالتالي تفصل العينة بالتصفية التتابعية ويتم التعرف عليها بتفاعل كيميائي يؤدي الى تكون لون او الى التفلور . ويتم التعرف على الخليط كيفيا بحساب قيم R_f للبقع . وكما تعين البقع بشدة الوميض الفلوري او شدة وضوح لون المركب على الصفيحة . وتتطلب كل طريقة تحضير مقاييس .

الطريقة :

احضر من المعيد ستة الواح TLC 20×3 سم مغطاة بطبقة من السيليكا جل 10^4 ، ١ مل من محاليل (١) ٠.٢ جم/مل لكل من فيتامين E ، وحمض الاسكوربيك ascorbic acid وفيتامين D_3 ، ونيكوتاميد nicotinamide ، وتكوفيرول dl- α -tocopherol ، وفيتامين A اسيتات ومحلول مجهول . بقع كل لوح بأحد المحاليل مستعملا انبوبة شعرية ، دع المذيب يتبخر ، وضع الالواح في وعاء تظهر يحتوي على مخلوط ٢٠/٨٠ من السيكلوهكسان/ثنائي ايثيل اثير : cyclohexane /diethyl ether

دع المذيب يتحرك لمسافة تقرب من ١٥ سم ، ارفع الالواح وضع علامة على مقدمة المذيب بالقلم الرصاص . بعد ان تجف جميع الالواح ، ضع الكروماتوجرامات تحت ضوء UV قصير الموجة (٢٥٤ نانومتر 254nm) ولاحظ الفيتامينات كبقع داكنة على خلفية خضراء فلورية . ارسم دائرة حول كل بقعة ، احسب قيم R_f وعين تركيب المحلول المجهول .

٣٨- فصل مكوّن ثانوي في وجود مكوّن رئيسي .

المرجع : الفصول الخامس عشر، الثاني والعشرون، السادس والعشرون، الثلاثون .

مقدمة :

كثيراً ما يكون الهدف في تحليل المعادن هو تعيين المعادن المكونة الثانوية الموجودة في العينة . ويعتبر هذا النوع من التحاليل ضرورياً لأن هذه المعادن الثانوية يمكن أن تؤثر على الخواص الفيزيائية والكيميائية العامة للمعدن .

وغالباً ما يؤدي ادخال تركيز بسيط من معادن أخرى الى خواص معدنية مرغوب فيها وأخرى غير مرغوبة .

في هذه التجربة ، يفصل خليط من (Co-Zn ١:١٠) على عمود راتينج انيوني وتعين كمية الخارصين (Zn) الموجودة في العينة بمعايرة EDTA . ولأن ظروف معايرة EDTA (انظر التجربة ٢٢) لا تسمح بمعايرة الزنك في وجود الكوبالت أو العكس . لذلك ، اذا كان الفصل غير كامل فإن النتائج تكون سيئة .

الطريقة :

يتم الحصول على العينة من المدرس في دورق محدود السعة (١٠٠ مل) ويخفف الى العلامة بواسطة ٢ ص HCl . يُحضّر العمود بخلط بعض الراتينج صيغة Dowex, Cl- ٨×١ ، ١٠٠-٢٠٠ شبكة مع حامض HCl ٢ ص ويُصب السائل الطيني في عمود زجاجي (ن ١ سم قطراً) . (يجب ان يعبأ الراتينج كسائل طيني الى ارتفاع في العمود يصل الى ٦-٥ بوصات . ويجب ان لا تلقى الزيادة من الراتينج بعيداً وإنما تعاد الى المدرس) . يستمر امرار محلول ٢ ص HCl خلال العمود حتى تستقر طبقة الراتينج تماماً . ثم يضبط مستوى HCl ٢ ص الى حوالي ١/٢ بوصة فوق سطح الراتينج بعد ذلك تمرر كمية من السائل مقدارها ١٠ مليلترات بالضبط بمعدل سريان ٥ ر. مل/دقيقة . ثم تغسل العينة بعناية في العمود بواسطة ٢ ص HCl ويستمر استعمال HCl كعامل تصفية حتى تتم ازالة الكوبالت ثم يغير الى ١ ر. ٠٠١ ص HCl .

(لا تصب ١ ر. ٠٠١ ص HCl مباشرة في ٢ ص في المستودع اعلى العمود) . ويجب مراعاة امرار حوالي ١٠٠ مل من ١ ر. ٠٠١ ص HCl او ما يكفي لازالة الخارصين من العمود وجمع الفيض الناتج في كأس . ويجب ان يكون معدل التدفق في هذه الطريقة حوالي ٥ ر. مل/دقيقة . يبخر الفيض الذي تم جمعه بعناية الى بضعة مليلترات لازالة الزيادة من HCl ويخفف ، ثم تضبط pH الى ٦ ر. ٠ ويعامل الخارصين في المحلول بعد ذلك مع HCl تبعاً للطريقة في التجربة ٢٢ .

احسب مليجرامات الخارصين في المليلتر والمليجرات الكلية للخارصين في المجهول .

٣٩- تعيين النحاس بطريقة القياس الوزنية الكهربائية (الكهرووزنية)

المرجع : الفصول ، الثالث، العاشر، الحادي عشر، الثامن والعشرون، الثلاثون .

مقدمة :

تعد طريقة التحليل الكهربائي من أكثر الطرق صِحّة في القياس لتعيين النحاس . وتتضمن الطريقة بشكل رئيسي ، عملية اختزال الأيونات إلى فلز النحاس على قطب بلاتين . وبعد ترسّب الفلز من المحلول كميّاً ، يوزن المهبط وذلك لتعيين كمية النحاس المترسّبة عليه .

الطريقة :

خذ من مشرف المختبر عينة الاختبار (١٠٠ مل) بالإضافة إلى زوج من أقطاب البلاتين . نظف الأقطاب * بغمسها في حامض نيتريك مركز لعدة ثواني . ثم اشطفها بالماء المقطر ، وبعد ذلك بكحول الايثيل (٩٥٪) وجففها عند ١١٠°م لمدة ١٥ دقيقة ، زن المهبط الاسطواني cylindrical cathode بعد تبريده . ثم صل القطبين مع جهاز التحليل الكهربائي . انقل بواسطة الماصة ٢٥ مل بالضبط من المحلول المجهول إلى كأس بجدران طويلة ، وأضف لها ٣ مل من حامض الكبريتيك المركز ، و ١ مل من حامض النيتريك المركز النقي . عدّل في وضع الأقطاب ، بحيث تكون متمركزة في الكأس ، ثم أضف ماء مقطراً إلى أن يُغمر المهبط ما عدا ١ سم منه تبقى فوق سطح السائل غير مغمورة . حرّك المحلول واضبط التيار إلى حوالي ٢ أمبير وذلك وفقاً لتعليمات المشرف . هذا وستنقص شدة التيار كلما نقص تركيز أيونات النحاس . وبعد ٤٥ دقيقة من بدء عملية الترسيب الكهربائي ، أضف كمية من الماء المقطر كافية لتغطية الأقطاب كلياً ، فإذا ترسّب نحاس على المنطقة الجديدة ، اكمل عملية التحليل الكهربائي لمدة ١٥ دقيقة أخرى .

وعند اكتمال عملية الترسيب ، أزح الكأس عن الجهاز (لاحظ أن يستمر التيار في السريان إلى ما بعد إزاحة الكأس) ، ثم أغلق جهاز التحليل الكهربائي ، وافصل المهبط عنه ، واشطفه بكحول الايثيل ، جففه وزنه . احسب تركيز النحاس في المحلول الأصلي بالمول / لتر .

هذا ، وتجدر الإشارة إلى أنه يمكن استخدام هذا الأسلوب التقني ، لتحليل عينة من النحاس الأصفر ، أو خام النحاس ولكن يلزم ، في هذه الحالات ، إذابة العينة ، وضبط ظروف التجربة ، قبل البدء بعملية التحليل الكهربائي . وإذا كان المطلوب في التجربة هو تحليل أحد هذه العينات ، فسيقوم مشرف المختبر باعطاء التفصيلات الخاصة بإذابتها .

٤٠ - تعيين الكاديوم بطريقة البولاروغرافيا

المراجع : الفصول العاشر، الحادي عشر، الثامن والعشرون، التاسع والعشرون.

مقدمة :

استخدام طريقة البولاروغرافيا لتعيين كميات نذرة من عدد من الأيونات الفلزية المختلفة ، وأحد هذه الأيونات هو أيون الكاديوم . كذلك فإن أيون الكاديوم يعمل كأيون اختبار ممتاز لتقويم الخواص العملية لطريقة البولاروغرافيا ، وذلك لان اختزاله يتم بشكل قابل للانعكاس ومُحدّد . وبذلك فإن هذه التجربة تُوضح عملية التحليل البولاروغرافي بواسطة منحنى التعبير ، كذلك المتغيرات العملية في عملية القياس البولاروغرافية .

الطريقة :

يُستخدَم محلول الكاديوم القياسي الذي يُزوّد مشرف المختبر (يُحضّر محلول الكاديوم الأصلي بإذابة فلز الكاديوم النقي في محلول حامضي ويُخفّف إلى الحجم المطلوب) لتحضير مجموعة من المحاليل القياسية تحوي صفر ، ١٠-٣ ، ١٠-٤ ، ١٠-٥ ، ١٠-٦ ص Cd^{2+} . كذلك يجب أن يحوي كل من هذه المحاليل الخمسة ١ ص KNO_3 و ٠.١٪ جيلاتين .

• يجب ان يتم تناول اقطاب البلاتين بعناية فائقة وذلك لانها هشة . كذلك يجب ملاحظة مسك القطب من جهة السلك لا من جهة الاسطوانة حتى لا يلوث القطب بالمواد الدهنية من اليدين .

يوضع كل من المحاليل الخمسة في خلية الاختبار البولاروغرافية ، ويُطرد الأكسجين بامرار غاز النيتروجين في المحلول لمدة ١٠-١٥ دقيقة . ويضبط ارتفاع عمود الزئبق حتى تُصبح سرعة جريان الزئبق حوالي قطرة واحدة كل ٥ ثواني . ثم يُسجّل منحنى الاستقطاب polarogram في المدى من صفر حتى - ٢٠ فولت وذلك وفقاً لتعليمات المشرف . اختر جهداً مناسباً وجد قيم i_e المقابلة لهذا الجهد في كل من المحاليل الخمسة ، وارسم بيانياً منحنى التعيير الذي يبين علاقة قيم i_e عند الجهد المختار مع التراكيز المقابلة .

يُحصل على محلول الكاديوم مجهول التركيز من المشرف ، ويُخفف إلى الحد الذي تصبح عنده قيمة i_e له في مدى منحنى التعيير . ويجب أن يكون تركيز كل من الألكتروليت المساند والجيلاتين مشابه لتركيزهما في المحاليل القياسية التي استخدمت لرسم منحنى التعيير .

عين تركيز محلول الكاديوم المجهول وقيمتي كل من n و $(E_{1/2})$. ثم ارسم منحنى الاستقطاب لمحلول يحوي تركيز ثابت من أيونات الكاديوم مرة مع تغيير زمن سقوط القطرات وأخرى بوجود ٠.١ ص KCl بدلاً من KNO_3 وثالثة بغياب الجيلاتين . اشرح ملاحظاتك على منحنيات الاستقطاب الناتجة في كل حالة .

٤١ - تعيين رايبوفلائين بطريقة البولاروغرافيا

المراجع : الفصول العاشر، الحادي عشر، الثامن والعشرون، التاسع والعشرون .

مقدمة :

يُظهر مركب رايبوفلائين (فيتامين B_2) جهد نصف موجة عند ٠.٤٧ فولت (مقارنة بقطب الكالوميل المشبع) في وسط محلول الفوسفات المنظم عند pH تساوي ٧.٥ . وتُستخدم موجة الاختزال البولاروغرافية هذه في التحليل الروتيني لرايبوفلائين في عدد من المستحضرات الصيدلانية . وعموماً فإن هذه الطريقة اختصاصية ، ومفيدة للتراكيز النزرة ، وخالية من التداخلات الناتجة عن المواد المألثة والمواد المستخدمة لاساغة طعم الأدوية excipient materials التي تكون موجودة عادة في المستحضرات الصيدلانية . وتعتمد هذه الطريقة على تحضير منحنى تعيير باستخدام محاليل قياسية لرايبوفلائين نقي .

الطريقة :

تُحضّر المحاليل التي ستُستخدم لمنحنى التعيير وللعينة المجهولة بالطريقة نفسها . زن ٢٥ جم من مادة رايبوفلائين النقية التي تُستخدم عادة للمقارنة ، وكذلك ٢.٥ جم من سالييلات الصوديوم ، وانقلها إلى دورق قياس حجمي سعته ٢٥٠ مل . أذبهما ، ثم خفف المحلول حتى الحجم المطلوب بالماء المقطر . (احذر من وصول الضوء إلى المحلول) انقل بواسطة الماصة ١٠، ١٥، ٢٠، ٢٥ مل من المحلول القياسي إلى دورق قياسية حجمية سعة كل منها ٥٠ مل ، ثم أضف إلى كل منها ١٠ مل من محلول منظم، pH له ٧.٥ (يُحضّر هذا المحلول من ٠.٥ ح أو ٦٢.٥ جم $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ و ١٠.٢ جم KH_2PO_4 في ٥٠٠ مل) . حرّك المحلول وخففه حتى الحجم المطلوب وارسم منحنى الاستقطاب لكل من هذه المحاليل بعد إزاحة الأكسجين وفقاً لتعليمات المشرف . اختر جهداً مناسباً وعين قيم i_e المقابلة له في كل من المحاليل الأربعة ، ثم ارسم بيانياً قيم تيار الانتشار i_e ، ضد تركيز (ميكروجم/مل) محلول رايبوفلائين .

واذا كان المحلول المجهول سيعطى من المشرف ، فخففه ، بحيث يحوي المحلول الناتج ١٪ ساليسيلات ، و١٠ جـ من المحلول المنظم pH ٧.٥ ، وحوالي ٢٠-٥٠ ميكروجرام رايبوفلافين / مل . واذا كان المطلوب تحليل قرص من رايبوفلافين فانه يُوزن بالضبط ، ويُسحق جيداً ، ويُنقل بكامله كمياً إلى دورق قياس حجمي ، بحيث يمكن تحضير التراكيز السابقة منه . ارسم منحنى الاستقطاب للمحلول المجهول هذا ، ثم قس قيمة ϵ وعين تركيزه من منحنى المعايرة . عين تركيز المحلول المجهول معبراً عنه بالمللجرام / مل ، وعبر عنه بالمللجرام / مل ، وعبر عن التركيز في الاقراص بالمللجرام / قرص وبالنسبة المئوية من القيمة المذكورة على القنينة .

الملاحق

APPENDIX 1

MATHEMATICAL OPERATIONS

EXPONENTS

الملحق ١

عمليات رياضية

الاسس

يُمكننا استعمال الاسس من ان نكتب العديد من الاعداد بشكل مبسط .
والامثلة :

$$10^{-4} \times 10 = 0.0001$$

$$10^{-4} \times 333 = 0.000333$$

$$10^6 \times 20 = 2000000$$

$$10 \times 155 = 1550$$

$$10^{-1} \times 37 = 0.37$$

$$10^{-3} \times 446 = 0.00446$$

لاحظ أنه في كل حالة يكون الاس هو عدد المنازل التي ازيلت من العلامة العشرية . وبالنسبة للاعداد الاقل من ١ ، تكون اشارة الاس سالبة ، وللاعداد اكبر من ١ تكون الاشارة موجبة .

وإنه لمن المريح جدا ، تحويل الاعداد الى الشكل القياسي المستعمل اعلاه ، $10^n \times$ ، حيث ،
أ عدد اكبر من ١ فيه العلامة العشرية بعد اول رقم .

ن عدد صحيح .

ففي المثال الاول $10 = 10^1$ ون $= -4$. تذكر ايضا انه عند ضرب اسس العشرة يُضاف الاس ، وعند قسمتها تطرح الاسس .

اللوغاريتمات :

١ - طرق كتابة الاعداد

يمكن كتابة الاعداد على شكل كسور ، او ارقام عشرية ، او بطريقة التدوين الأسّي . وفي الكثير من الاستعمالات الرياضية يكون لاستعمال الارقام العشرية مزايا واضحة على الكسور . والطريقة الاخرى السهلة لكتابة

عدد (خاصة الاعداد الاقل من ١ بكثير) ، هي الطريقة شبه الاسية semiexponential ، مع وضع العلامة العشرية بعد اول رقم معنوي ، والاسس عدد صحيح . ويمكن تحويل عدد الى الصيغة الاسية ، بايجاد لوغاريتم العدد ، ويكون اللوغاريتم هو الاس الذي يجب ان يرفع اليه الرقم ١٠ ليعطي العدد .

$$10^N = 10^1$$

$$A = 10^N$$

(يمكن ان تكون اللوغاريتمات لأساس غير العشرة ولكن الاساس ١٠ هو الاسهل والاكثر شيوعا) . وفيما يلي بعض امثلة لعدد كتب بعدة طرق .

الكسر	العدد العشري	الصيغة النصف أسية	الصيغة الاسية
٥٠/١	٠.٠٢	2×10^{-2}	$10^{-1.7}$
—	٣١٥	10×315	$10^{1.5}$
—	٣١٥	10×315	$10^{2.5}$
—	٠.٠٠٠٣١٥	315×10^{-4}	$10^{-3.5}$

وكثيرا ما يلزم في الكيمياء ، ان نحول عددا من الصيغة العشرية او الصيغة نصف الاسية الى الصيغة الاسية (اى نوجد (لو العدد) . كذلك ، يلزم ايضا ان يكون ممكنا تحويل عدد من الصيغة الاسية الى العشرية او الصيغة نصف الاسية .

٢ - كيف تُوجد لوغاريتم عدد

أ - اكتب العدد ، ن في صيغة

$$N \times 10^S$$

حيث ن هو العدد مكتوبا بحيث تكون العلامة العشرية بعد اول رقم معنوي ، س هي عدد صحيح يساوي عدد المواقع التي يجب ان تتحركها العلامة العشرية . وعندما تنقل العلامة العشرية الى اليمين تكون س موجبة ، وعندما تنقل العلامة العشرية الى اليسار ، تكون س سالبة . امثلة :

العدد ، ن	العدد في الصيغة ، $N \times 10^S$
١٤٣	143×10^0
١٤٣	143×10^{-1}
٠.٢٩٥	295×10^{-2}
٠.٠٢٩٥	295×10^{-3}
٢٩٥	295×10^2

ب - اوجد لوغاريتم $\bar{N}$ (الجزء العشري من لوغاريتم N) من جدول اللوغاريتمات او مسطرة حاسبة بايجاد لوغاريتم N في الجدول مهملا اية ارقام عشرية في N . والقيمة الموجودة في جدول اللوغاريتمات بالعلامة العشرية قبل اول رقم (بما في ذلك الصفر) هو لوغاريتم $\bar{N}$. ويعطي لوغاريتم العدد الاصيل N بالعلاقة

$$N = S + \bar{L}$$

امثلة :

العدد : N	لون
١٤٣	$1 + \bar{L} ١٤٣ = ١١٦$
١٤٣	$2 + \bar{L} ١٤٣ = ٢١٦$
٠.٢٩٥	$1 - \bar{L} ٢٩٥ = -٠.٥٣$
٠.٠٢٩٥	$3 - \bar{L} ٢٩٥ = -٢.٥٣$
٢٩٥	$\text{صفر} + \bar{L} ٢٩٥ = ٠.٤٧$

٣ - كيفية ايجاد قيمة عدد عند معرفة لوغاريتمه

أ - العلاقات . نفرض ان لدينا عددا صحيحا او عددا بالصيغة العشرية ، N الذي يساوي 10^A اذا كتب بالصيغة الاسية .

$$N = 10^A$$

$$\bar{L} = A$$

$$N = \text{مقابل لوغاريتم } A$$

اي انه تحول الصيغة الاسية للعدد الى صيغته العشرية (او الصيغة نصف الاسية . ولنفعل ذلك يجب ان نوجد مقابل اللوغاريتم للـ A) .

ب - لايجاد مقابل اللوغاريتم للـ A . اكتب A في الصيغة $M + S$ (عدد عشري + عدد صحيح بياني) . عندما تعمل ذلك $N = \text{مقابل لوم } 10 \times S$

اذا كانت A سالبة ، اكتب $M + S$ بحيث تكون M موجبة و S سالبة .

A	$M + S$	N
٢٩٥	$2 + ٠.٩٥$	٨٩×10^2
٤٣٠	$4 + ٠.٣٠$	٢٠×10^4
٠.٥٠	$0 + ٠.٥٠$	٣١٥×10^1
- ٠.٥٠	$1 - ٠.٥٠$	٣١٥×10^{-1}
- ٤٣٠	$٧٠ - ٠.٥$	٥٠×10^{-٥}
- ١٠١٩	$٨١ - ٠.١١$	٦٥×10^{-١١}

(يمكن إيجاد مقابل لوم باستعمال جدول اللوغاريتمات لإيجاد العدد الذى له لوغاريتم يساوى م . وإذا وجد جدول لمقابلات اللوغاريتمات يمكن ان يستعمل لإيجاد مقابل لوم مباشرة .

٤ - عمليات حسابية تتضمن اعداد أسية

أ - الضرب والقسمة . لضرب عددين أسيين او أكثر ، اجمع الاسس . ولقسمة عدد أسى على آخر نطرح الاسس .
الامثلة :

$${}^{3}_{10} = {}^{10}_{10} \times {}^{2}_{10}$$

$${}^{5}_{10} = {}^{2}_{10} \times {}^{3}_{10}$$

$${}^{1-}_{10} = {}^{2}_{10} \times {}^{3-}_{10}$$

$${}^{49}_{10} = {}^{0.3}_{10} \times {}^{41}_{10} \times {}^{0.5}_{10}$$

$${}^{2}_{10} = \frac{{}^{5}_{10}}{{}^{3}_{10}}, {}^{8}_{10} = \frac{{}^{5}_{10}}{{}^{3-}_{10}}, {}^{10}_{10} = \frac{{}^{2}_{10}}{{}^{10}_{10}}, {}^{5-}_{10} = \frac{{}^{0.5}_{10}}{{}^{0.5}_{10}}$$

ب - إيجاد جذر عدد أسى ، او رفع عدد أس الى قوة

لرفع عدد أسى الى قوة . نضرب الاس $\times$ القوة المرفوع اليها .
امثلة :

$${}^{3}_{10} = \frac{1}{4} ({}^{6}_{10}) = \sqrt{{}^{6}_{10}} \quad {}^{4}_{10} = {}^2({}^{2}_{10})$$

$${}^{2}_{10} = \frac{1}{3} ({}^{6}_{10}) = \sqrt[3]{{}^{6}_{10}} \quad {}^{6-}_{10} = {}^2({}^{3-}_{10})$$

$${}^{26-}_{10} = \frac{1}{4} ({}^{52-}_{10}) = \sqrt{{}^{52-}_{10}} \quad {}^{9-}_{10} = {}^3({}^{3-}_{10})$$

معادلة الدرجة الثانية . يمكن حل معادلة الدرجة الثانية جبريا . فللمعادلة العامة .

$$أس^2 + ب س + ج = ٠$$

يمكن ان يبين ان

$$س = \frac{-ب \pm \sqrt{ب^2 - 4أج}}{2أ}$$

APPENDIX II

SOLUBILITY PRODUCT CONSTANTS

الملحق ٢

ثوابت حاصل الاذابة

Compound	K_{sp}	Compound	K_{sp}
AgBr	5.2×10^{-13}	FeS	1.5×10^{-10}
AgCl	1.8×10^{-10}	Hg ₂ Cl ₂	1.1×10^{-15}
Ag ₂ CrO ₄	1.1×10^{-12}	Hg ₂ Br ₂	1.4×10^{-21}
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	2.0×10^{-7}	Hg ₂ I ₂	1.2×10^{-28}
AgI	8.3×10^{-17}	MgF ₂	6.4×10^{-9}
Ag ₂ O	2.6×10^{-8}	Mg(NH ₄)PO ₄	3.0×10^{-13}
Ag ₃ PO ₄	1.2×10^{-10}	MgCO ₃	2.6×10^{-5}
AgSCN	1.0×10^{-12}	Mg(OH) ₂	3.4×10^{-11}
Ag ₂ SO ₄	1.7×10^{-5}	NiS	1.4×10^{-24}
Al(OH) ₃	5.0×10^{-33}	PbCl ₂	1.6×10^{-5}
BaC ₂ O ₄	8.1×10^{-9}	PbCO ₃	5.6×10^{-14}
BaCrO ₄	3.0×10^{-10}	PbC ₂ O ₄	1.8×10^{-14}
BaSO ₄	1.3×10^{-10}	PbF ₂	3.7×10^{-8}
BaC ₂ O ₄	1.7×10^{-7}	PbI ₂	1.1×10^{-9}
Bi ₂ S ₃	1.6×10^{-72}	Pb(IO ₃) ₂	9.8×10^{-14}
CaF ₂	4.9×10^{-11}	Pb ₃ (PO ₄) ₂	1.5×10^{-32}
Ca(OH) ₂	3.7×10^{-6}	PbSO ₄	1.1×10^{-8}
Ca ₃ (PO ₄) ₂	1.0×10^{-26}	PbS	4.2×10^{-28}
CaSO ₄	1.2×10^{-6}	SrCO ₃	1.6×10^{-9}
CdS	3.6×10^{-29}	SrF ₂	2.8×10^{-9}
Cu(OH) ₂	3.0×10^{-20}	SrSO ₄	2.8×10^{-7}
Cu ₂ S	1.0×10^{-45}	TlCl	1.7×10^{-4}
Fe(OH) ₃	1.1×10^{-36}	ZnCO ₃	3.0×10^{-6}

نوابت التآين للاحماض الضعيفة والقواعد الضعيفة

IONIZATION CONSTANTS OF WEAK ACIDS AND BASES

Acid	K_a	pK_a	Acid	K_a	pK_a
Acetic	1.76×10^{-5}	4.75	Hydro-fluoric	6.76×10^{-4}	3.17
Benzoic	6.46×10^{-5}	4.19	Hydrogen sulfide	$1.00 \times 10^{-7} (K_1)$	7.00
Carbonic	$4.47 \times 10^{-7} (K_1)$	6.35		$1.2 \times 10^{-13} (K_2)$	12.92
	$4.68 \times 10^{-11} (K_2)$	10.33	Lactic	1.59×10^{-4}	3.80
Chloro-acetic	1.40×10^{-3}	2.85	Nitrous	4.6×10^{-4}	3.34
Dichloro-acetic	3.32×10^{-2}	1.48	Oxalic	$5.90 \times 10^{-2} (K_1)$	1.23
EDTA- (H ₄ Y)	$1.00 \times 10^{-2} (K_1)$	2.00		$6.40 \times 10^{-5} (K_2)$	4.19
	$2.16 \times 10^{-3} (K_2)$	2.66	Phenol	$1.28 \times 10^{-10} (K_1)$	9.89
	$6.92 \times 10^{-7} (K_3)$	6.17	Phosphoric	$7.15 \times 10^{-3} (K_1)$	2.15
	$5.50 \times 10^{-11} (K_4)$	10.26		$6.2 \times 10^{-8} (K_2)$	7.21
Formic	1.77×10^{-4}	3.75		$4.8 \times 10^{-13} (K_3)$	12.32
Glycine	$4.5 \times 10^{-3} (K_1)$	2.35	Sulfurous	$1.54 \times 10^{-2} (K_1)$	1.81
	$1.66 \times 10^{-10} (K_2)$	9.78		$1.02 \times 10^{-7} (K_2)$	6.99
Hydro-cyanic	4.93×10^{-10}	9.31	Trichloro-acetic	2.0×10^{-1}	0.30

Base	K_b	pK_b	Base	K_b	pK_b
Ammonia	1.79×10^{-5}	5.75	Piperidine	1.6×10^{-3}	2.80
Aniline	4.27×10^{-10}	9.37	Pyridine	1.78×10^{-9}	8.75
Diethyl-amine	1.29×10^{-4}	3.89	Triethyl-amine	1.02×10^{-3}	2.99
Ethanol-amine	4.0×10^{-5}	4.40	Trimethyl-amine	6.31×10^{-5}	4.20
Ethylamine	4.7×10^{-4}	3.33	Tris-(hydroxy-methyl) amino-methane	1.26×10^{-8}	5.90
Ethylene-diamine	$5.15 \times 10^{-4} (K_1)$	3.29			
	$3.66 \times 10^{-7} (K_2)$	6.44			
Hydroxyl-amine	2.26×10^{-9}	8.02			
Imidazole	1.23×10^{-7}	6.91	Urea	1.2×10^{-14}	13.82

APPENDIX IV

الملحق ٤

REDUCTION POTENTIALS

جهود الاختزال

قائمة جزئية لجهود الاختزال القياسية

PARTIAL LIST OF STANDARD REDUCTION POTENTIALS

Half-reaction	$E^{\circ}_{\text{Ox., Red}} \text{ (V)}$
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	+2.0 ^a
$\text{Co}^{3+} + 1e \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	+1.84
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1.77
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.70
$\text{Ce}^{4+} + 1e \text{ (1 } F \text{ HClO}_4) \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	+1.70
$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1.52
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51
$\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1.36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33
$\text{Ti}^{3+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ti}^+$	+1.28
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23 ^a
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e \rightleftharpoons \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1.19
$\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1.09
$2\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	+0.907
$\text{Ag}^+ + 1e \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0.799
$\text{Fe}^{3+} + 1e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0.771
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	+0.682
$\text{Hg}_2\text{SO}_4(s) + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	+0.615
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0.559
$\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0.536
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.45
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.337
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0.268
$\text{AgCl}(s) + 1e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0.222
$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0.154
$\text{Cu}^{2+} + 1e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	+0.153 ^a
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0.09 ^a
$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.000
$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.126
$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.23
$\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}$	-0.28
$\text{PbSO}_4(s) + 2e \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.356
$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.402
$\text{Cr}^{3+} + 1e \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0.41
$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0.49
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.763
$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.66 ^a
$\text{Na}^+ + 1e \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.71
$\text{K}^+ + 1e \rightleftharpoons \text{K}$	-2.93
$\text{Li}^+ + 1e \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.05

^a Calculated values.

PARTIAL LIST OF FORMAL REDUCTION POTENTIALS

Half-reaction	Conditions	$E'_{\text{Ox. Red}} \text{ (V)}$
$\text{Ce}^{4+} + 1e \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	1 F HClO_4	+1.70
	1 F HNO_3	+1.60
	1 F H_2SO_4	+1.44
	1 F HCl	+1.28
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	0.1 F HCl	+0.93
	1.0 F HCl	+1.00
	3.0 F HCl	+1.08
	0.1 F HClO_4	+0.84
	1.0 F HClO_4	+1.03
$\text{Fe}^{3+} + 1e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.5 F HCl	+0.71
	1.0 F HCl	+0.70
	5 F HCl	+0.64
	10 F HCl	+0.53
	2 F H_3PO_4	+0.46
	1 F H_2SO_4	+0.68
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1 F HCl	+0.577
	1 F HClO_4	+0.577
$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$	1 F HCl	+0.005
	1 F HClO_4	+0.005
$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	1 F HCl	+0.14
	2 F HCl	+0.13
$\text{Ti}^{4+} + 1e \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$	1 F H_3PO_4	-0.05
	5 F H_3PO_4	-0.15
	0.2 F H_2SO_4	-0.01
	1 F H_2SO_4	+0.06
	2 F H_2SO_4	+0.12
	4 F H_2SO_4	+0.20

جهود الاختزال للاقطاب المراجع

REDUCTION POTENTIAL FOR REFERENCE ELECTRODES

Half-reaction	Conditions	$E'_{\text{Ox. Red}} \text{ (V)}$
$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	K_2SO_4 (saturated)	+0.640
$\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	KCl (saturated)	+0.241
$\text{AgCl}_{(s)} + 1e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	KCl (saturated)	+0.199

لوغاريتم ثوابت التكون للمعقدات الفلزية

LOG FORMATION CONSTANTS FOR METAL COMPLEXES

لوغاريتم ثوابت التكون لمعقدات الفلزات مع EDTA و NTA

LOG FORMATION CONSTANTS FOR METAL NTA AND EDTA COMPLEXES.

Metal ion	NTA	EDTA	Metal ion	NTA	EDTA
Ag ⁺		7.32	Lu ³⁺		19.06
Al ³⁺		16.13	Mg ²⁺	5.41	8.69
Ba ²⁺	4.82	7.76	Mn ²⁺	7.44	13.58
Bi ³⁺		~23	Nd ³⁺	11.09	16.75
Ca ²⁺	6.41	10.70	Ni ²⁺	11.26	18.56
Cd ²⁺	9.54	16.59	Pb ²⁺	11.8	18.3
Ce ³⁺	10.7	16.05	Pd ²⁺		18.5
Co ²⁺	10.6	16.21	Pr ³⁺	10.89	16.55
Co ³⁺		~36	Sc ³⁺		23.1
Cr ³⁺		~23	Sm ³⁺	11.39	17.2
Cu ²⁺	12.68	18.79	Sn ²⁺		~22
Dy ³⁺	11.62	17.75	Sr ²⁺	4.98	8.63
Er ³⁺		18.15	Tb ³⁺		17.6
Eu ²⁺		7.7	Th ⁴⁺		23.2
Eu ³⁺		17.35	Ti ³⁺		17.7
Fe ²⁺	8.84	14.33	TiO ²⁺		17.3
Fe ³⁺	15.87	25.1	Tm ³⁺		18.59
Ga ³⁺		20.27	V ²⁺		12.70
Gd ³⁺	11.43	17.2	V ³⁺		25.9
Hf ⁴⁺		19.2	VO ²⁺		18.77
Hg ²⁺		21.8	Y ³⁺	11.41	18.0
Ho ³⁺		18.1	Yb ³⁺	12.09	18.7
In ³⁺		24.95	Zn ²⁺	10.45	16.5
La ³⁺	10.37	15.30	Zr ⁴⁺		19.9

لوغاريتم ثوابت التكوين لمعقدات المعادن الأخرى

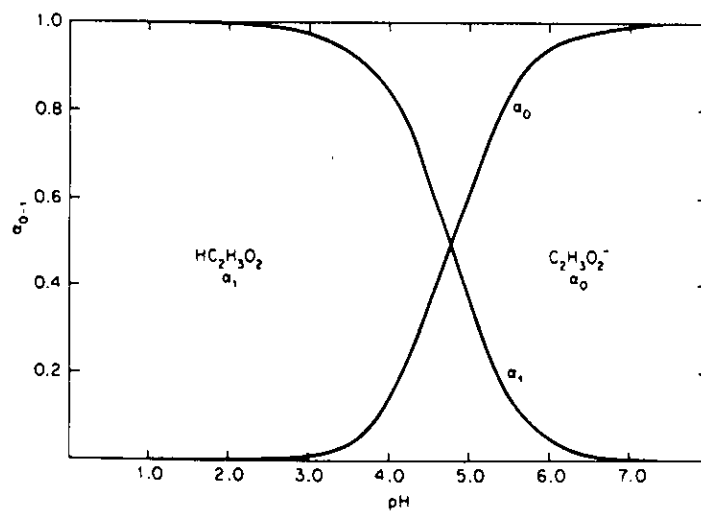
LOG FORMATION CONSTANTS FOR OTHER METAL COMPLEXES

Metal ions	NH ₃	Cl ⁻	CN ⁻	I ⁻	OH ⁻
Ag ⁺ K ₁	3.4	2.7	21.1	13.9	2.3
K ₂	4.0	1.8	0.7	-0.2	1.3
K ₃		0.3	-1.1		1.2
Cd ²⁺ K ₁	2.6	1.6	5.5	2.4	
K ₂	2.1	0.5	5.1	1.0	
K ₃	1.4	-0.6	4.7	1.6	
K ₄	0.9		3.6	1.2	
K ₅	-0.3				
K ₆	-1.7				
Cu ²⁺ K ₁	4.1				6.0
K ₂	3.5				
K ₃	2.9				
K ₄	2.1				
K ₅	-0.5				
K ₆					
Fe ³⁺ K ₁		0.6			11.0
K ₂		0.1			
K ₃		-1.0			
Ni ²⁺ K ₁	2.8				
K ₂	2.2				
K ₃	1.7				
K ₄	1.2				
K ₅	0.7				
K ₆					
Zn ²⁺ K ₁	2.3				4.4
K ₂	2.3				
K ₃	2.4				
K ₄	2.1				

اشكال التوزيع لمركبات مختارة

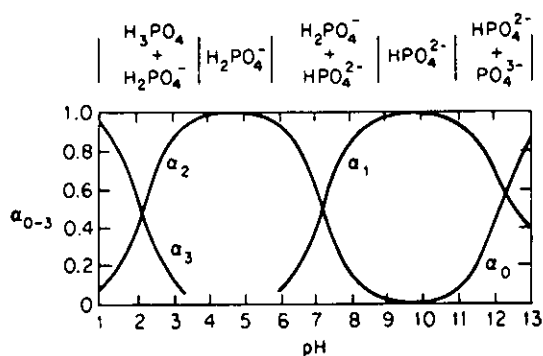
DISTRIBUTION DIAGRAMS FOR SELECTED COMPOUNDS

حامض الاسيتيك

 α_0 = درجة التفكك α_1 = درجة التكوينيُعطى جزء من $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ الى يسار α_1 وجزء من $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ الى اليمين α_0 

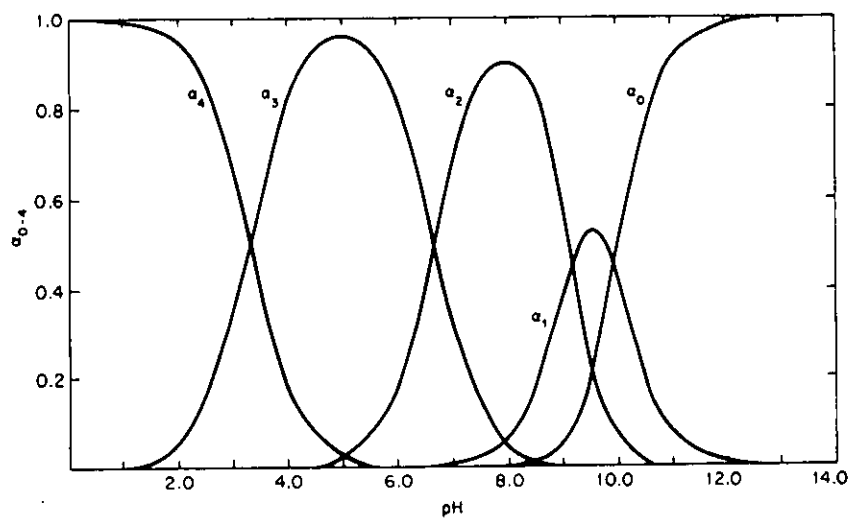
جزء الفوسفات الموجود على شكل انواع مبرتنة مختلفة

FRACTION OF PHOSPHATE PRESENT AS THE DIFFERENT PROTONATED SPECIES



الجزء من ثلاثي ايثيلين رباعي الامين (N₄) الموجود على شكل انواع مبرتنة مختلفة

FRACTION OF TRIETHYLENETETRAAMINE (N₄) PRESENT AS THE DIFFERENT PROTONATED SPECIES



APPENDIX VII

FOUR-PLACE LOGARITHMS

الملحق ٧
لوغاريتمات ٤ أرقام

<i>n</i>	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551

n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319

<i>n</i>	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996

أجوبة المسائل

الفصل ٣

(أ١) ٢٠٣٩ ص ؛ (أ٢) ١٢٧٨ مل ؛ (أ٣) ٥٠٠ جم ؛ (أ٤) ٥٠٠ جم
(أ٥) ١٠٥ ملي مول ؛ (أ٦) ١١٩٧ ص ؛ (أ٧) ٤١٧٨ مل ؛ (أ٨) ٢٥٤٥٪
(أ٩) ١٢٧ جزء في المليون ؛ (أ١٠) ٣٣٣ مل ؛ (أ١١) ١٠٢ ملي مول ؛ (أ١٢) ١٩٦٢ جم

الفصل ٤

(أ١) ٥١٤٥ ؛ (٢) الوسط ٣٦٠٥٦ ؛ الوسيط ٣٦٠٥٣ ، معدل الانحراف ٠٠١٢ ، الانحراف المعياري ٠٠١٨٧ ، لا يحذف أي من النتائج عند استخدام اختبار t -4 أو σ 3 ، ليس من الممكن تطبيق اختبار Q بالاعتماد على الجدول ٤ - ١ ، عند استخدام القيمة ١٨٣ على ٩٠٪ من الجدول ٤ - ٢ يمكن حذف البيانات الواقعة في المدى ٣٦٠٦٦ إلى ٣٦٠٤٦ ، عند استخدام القيمة ١٨٣ على ٩٠٪ تعطي ٣٦٠٥٦ $\pm$ ٠٠٠٩٩ ؛ (٤) الوسط ٣٣٩٥ ، معدل الانحراف ٠٠٣٥ ، الانحراف المعياري ٠٠١٤٦ ، لا يمكن حذف أي من البيانات عند استخدام اختبار σ أو Q أو t ، (٦) الوسط ٧٨٠ ، معدل الانحراف ١٠٩ ، الانحراف المعياري ١٤٥ ، لا يمكن حذف أي من البيانات عند استخدام اختبار σ أو Q أو t .

الفصل ٧

(أ١) ٩١١ $\times 10^{-9}$ ج ؛ (أ٢) ٨٠ $\times 10^{-10}$ ج ؛ (أ٣) ١٧٩ $\times 10^{-4}$ (مول/لتر) ؛ (أ٤) ١٢٤ $\times 10^{-7}$ (مول/لتر) ؛ (أ٥) ٢٥٣ جم/٥٠٠ مل ؛ (أ٦) ٢٦٥ جم/٥٠٠ مل ؛ (أ٧) ٣٦٠ $\times 10^{-11}$ جزء في المليون ؛ (أ٨) ١٣٨ رجم/مل ؛ (أ٩) ٢٨٣٪ (١٣) ٢٩٣ رجم ؛ (أ١٠) ٣١١ رجم/مل ؛ (أ١١) ١٢٣١٪ (١٧) ١٤٦٪ (٢٠) ٩٣٥٩٪ (٢٣) ٢٠٣٥ رجم CO_2 ، ٠٠٥٩ رجم H_2O ؛ ٢٤ (٢٤) ٢٤٥٨٪

الفصل ٨

(أ١) ٢٧٠ ؛ (أ٢) ٢٧٩ ؛ (أ٣) ١٩٣ (تقريباً) ، ١٩٥ (بالضبط) ؛ (أ٤) ٨٨٩ ؛ (أ٥) ٨٩٥ ؛ (أ٦) ٥٢٨ ؛ (أ٧) ٢٥٠ $\times 10^{-9}$ ؛ (أ٨) ٤٦٢ ؛ (أ٩) ٢٥٣ ؛ (أ١٠) ٩٣٠ ؛ (أ١١) ٧٢٥ رجم ؛ (أ١٢) ١٢٨٣ ؛ (أ١٣) ١٦٩ ؛ (أ١٤) ١٢٨٣ ؛ (أ١٥) ١٦٩ ؛ (أ١٦) ١٣٠ = pH عند صفر٪ ؛ pH = ١٣٧ عند ١٠٪ ، pH = ١٥١ عند ٢٥٪ ، pH = ١٧٥ عند ٥٠٪ ، pH = ٢٠٨ عند ٧٥٪ ، pH = ٣٥١ عند ٩٠٪ ، pH = ٧٠٠ عند ١٠٠٪ ، pH = ١١٨٣ عند ١٢٥٪ ، pH = ١٢٣٣ عند ٢٠٠٪ ؛ (أ١٧) ٢٤١ = pH عند صفر٪ ، pH = ٣٠٥ عند ١٠٪ ، pH = ٣٥٢ عند ٢٥٪ ، pH = ٤٠٠ عند ٥٠٪ ، pH = ٤٤٨ عند ٧٥٪ ، pH = ٤٩٥ عند ٩٠٪ ، pH = ٨٤٧ عند ١٠٠٪ ، pH = ١٢٢٩ عند ١٢٥٪ ، pH = ١٢٧٨ عند ٢٠٠٪ ؛ (أ١٨) ١٧١ إذا غُومل H_3PO_4

كحامض احادي البروتون وأهمّل تأينه ، أما إذا اعتبر تأين H_3PO_4 فان $pH = 1.81$ ؛ 2.1 (3.98 جم ؛ 2.4)
 1.23 (2.7 ؛ 1.0×2.14 (3.1 ؛ 1.0) (2.9 ؛ 1.0×3.72 (3.3 ؛ 1.0×10^{-16} (مول/ لتر) ؛ 3.4)
 0.8637 ص ؛ 3.6 (0.05720 ص ؛ 3.9 (0.41 % ؛ 4.0 (0.9222 % Na_2CO_3 ، 0.673 % $NaHCO_3$ ؛ 4.5)
 1.03 (4.7 ؛ 9.891 % ؛ 4.9 (8.809 %

الفصل ٩

(0.8427 ص ؛ 4) 0.4517 % سلفاثيازول ، 2.868 % سلفايريدين ؛ 5 (0.5558 % ؛ 6) 1.82 جم ؛
 8 (13.30 ؛ 9) 0.9773 % ؛ 10 (0.89 جم / قرص .

الفصل ١٠

(1) 0.33 ر.ث ، $Ni^{2+} + Zn = Ni + Zn^{2+}$ ؛
 (1) 0.319 ر.ث $2Br^- + 2Fe^{3+} = 2Fe^{2+} + Br_2$ ؛
 (2) 0.842 ر.ث ؛ 2 (0.330 ر.ث ؛ 2) 0.48 ر.ث ؛
 (3) 0.63 ر.ث ؛ 4 (خلية $E = 0.899$ ر.ث ، $I_2 + Pb = 2I^- + Pb^{2+}$ ، $K = 2.32 \times 10^{-22}$ ، تلقائي ؛
 (4) خلية $E = 0.9$ ر.ث ، $2MnO_4^- + 5Ti^{3+} + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 5Ti^{3+} + 8H_2O$ ، $K = 7.10 \times 10^{-38}$ ، تلقائي ؛
 (5) 0.2 ر.ث ؛ 6 (0.7 ر.ث ؛ 7) 0.67 ر.ث ؛ 8 (0.570 ر.ث ، 9 (0.34 ر.ث ؛ 10×10^{-23} (مول/ لتر) ؛ 12)
 1.79×10^{-7} ؛ 14 (0.4 ر.ث ؛ 16) 1.218 كيلوكالوري .

الفصل ١١

(1) 0.422 ر.ث ؛ 2 (1.188 ر.ث ؛ 3) 0.652 ر.ث عند 25 % ، 0.68 ر.ث عند 50 % ، 0.6 ر.ث عند
 100 % ، 0.4 ر.ث عند 125 % ، 0.44 ر.ث عند 200 % ؛ 4 (2.733 مل ؛

$$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[Cr^{3+}]^2}{[H^+]^{14}} - \frac{E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}}{n} \quad \text{ب) نقطة التكافؤ}$$

$$4.89 = \frac{Fe(C_{12}H_8N_2)_3^{2+}}{Fe(C_{12}H_8N_2)_3^{3+}} \quad \text{ب) (6) 2.9×10^{-9} جم ؛ 8)$$

$$2.10 \times 2.0 = \frac{Fe(C_{12}H_8N_2)_3^{2+}}{Fe(C_{12}H_8N_2)_3^{3+}} \quad \text{ب) (8)$$

الفصل ١٢

(1) 0.3692 ص ؛ 4 (0.55 جم ؛ 5) 0.1768 ص ؛ 7 (2.22 جم H_2O / مل من المعايير ؛ 9)
 1.294 % ؛ 11 (2.451 ؛ 14) 0.84 % ؛ 15 (1.646 ر.ث ؛ 17) 0.9317 ص ؛ 19 (0.9177 %

الفصل ١٣

(١) ١٣.٥١٣. ق (٢؛ ١٢؛ ١٢٥؛ ٣؛ ٧٩٤ × ١٠^{-٧}؛ ١٦؛ ٥ + ملي فولت؛ ٨؛ ٣٧٤.٠٪، ٣٧٣٧ مجم/جم.

الفصل ١٤

(١) ١٠.٥٤ (٢؛ ١٠.٥٤ = pPb²⁺؛ ١٦٠؛ ١٠.٥٤ = pIO₃⁻؛ ٣؛ ٥٧١ = pBa²⁺ = غير محددة و pSO₄²⁻ = ١ عند صفر مل ،
 ٨٧١ = pBa²⁺ و ١١٨ = pSO₄²⁻ عند إضافة ١٠ مل ، ٨٥٢ = pBa²⁺ و ٣٧ = pSO₄²⁻ عند إضافة ٢٠ مل ،
 ٧٩٤ = pBa²⁺ و ١٩٥ = pSO₄²⁻ عند إضافة ٤٠ مل ، ٤٩٥ = pSO₄²⁻ = pBa²⁺ عند إضافة ٥٠ مل ،
 ٢٠٤ = pSO₄²⁻ و ٧٨٥ = pSO₄²⁻ عند إضافة ٦٠ مل ، ١٧٨ = pBa²⁺ و ٨١١ = pSO₄²⁻ عند إضافة ٧٠ مل ؛ ٥ (٥٠٥١ ×
 ١٠^{-٥} مجم ؛ ٦ (٦٠٨٠٦١.٠ مول/لتر ؛ ٨ (١٦١١.١٪ ؛ ١١ (١٣١٦٦ جم/لتر ؛ ١٣ (٨٣٤٨٨ مجم

الفصل ١٥

(١) ٩٦١.٩٪ ؛ (٢؛ ١٣٩٧ جم ؛ ٣؛ ٧٩٧٤.٠ ص ؛ ٤ (١٢٨٦٦ مجم/قرص ؛ ٢٢٥٧٧ مجم / ٢٤ ساعة .

الفصل ١٦

(١) ١٠.٥٤ × ١٠^{-٨} عند pH = ٣ ، ٢١٦ × ١٠^{-١٢} عند pH = ٥ ، ٢٩٦ × ١٠^{-١٥} عند pH = ٧ ، ٣٢١ × ١٠^{-١٧} عند
 pH = ٩ ، ٥٢٤ × ١٠^{-١٨} عند pH = ١١ ؛ (٢؛ ٤٨٦ × ١٠^{-٩} ؛ ٣ (١١ × ٧٧٨ = k_{My}(Cd) ، ١٠ × ٧٧٨ = k_{My}(Mg) ،
 ٩٨٠ × ١٠^{-٢} ؛ ٥ (٧١٥ عند pH = ٢ ، ٨١٤ عند pH = ٤ ، ٧٩٢ عند pH = ٦ ، ٦٣٢ عند pH = ٨

الفصل ١٧

(١) ٦٠٠ نانومتر ؛ (ح) ١٠ × ١٣١٠ نانومتر ؛ (٢؛ ١٨٢ × ١٠^{-٥} كالوري / مول ؛ ٥٢) ٧٠٠ كالوري / مول ؛
 (٤؛ ١٠ × ١٤ هيرتز ؛ ٤ح) ٣٠ × ١٠ هيرتز ؛ (٥؛ ١٧٦١٪ ؛ ٥٥؛ ١٧٦١٪ ؛ ١٦؛ ٤٩٥ ر. ؛ ٦ب) ٢٧ ر. ؛
 (٧؛ ٧٤٢ ر. ؛ ٨؛ ٧١ × ٣١٠ لتر مول^{-١} سم^{-١} ؛ ٩؛ ٣٩٨ ر. ؛ ١٠؛ ١٠٥ × ١٠^{-٤} ح .

الفصل ١٩

(١) ١٧٥ × ١٠^{-٤} لتر مول^{-١} سم^{-١} ؛ (٣؛ ٣١١ × ١٠^{-٥} مول/لتر ؛ ٤؛ ٤٩٨ ر. جم/لتر ؛ ٧؛ ١٨٧ ر. ؛ ٧ب)
 ٣٢٤ ر. ، ٤٧٤.٤٪ ؛ ٧ج) ٥٤٩ جزء في المليون ؛ (١٢؛ ٣٥٢ جزء في المليون ؛ ١٤؛ ١٩٨ × ١٠^{-٦} ؛ ٥؛ ٦١ ر.ه
 مجم/١٠٠ مل ؛ ١٨؛ ٢٣ ر. ؛ ٢٠؛ ٣٦٨ × ١٠^{-٣} ص ؛ ٢٢؛ ٧٧٣ × ١٠^{-٤} لتر مول^{-١} سم^{-١} .

الفصل ٢٠

(١) ٢٠.٠٪ ؛ ٤ (٢٦٣ جزء في المليون

الفصل ٢١

١) 10^{-3} مول/لتر؛ ٤) ٩٣٣ مجم؛ ٦) ٠١٢٨ ر.مجم/لتر

الفصل ٢٤

٢) ١٦٧٠ صفحة ، ١٨٠ مم؛ ٣) ٠٦٤٠ ر.مجم A/ميكرو لتر؛ ٨١٨ ر.مجم B/ميكرو لتر؛ ٥) ٠٧ ر.مجم / ٥ ميكرو لتر؛ ٧) ١٣٢٢ جزء في البليون

الفصل ٢٨

أ) ١٤٠ مجم؛ ب) ٢٤٨ مجم؛ ج) ٢٣٨ مجم؛ د) ٢٨٠ مجم؛ ٢) ٥٠٧٨٠ كولم؛ ٤) ١٢٥٥ ملي مكافئ/لتر

الفصل ٢٩

١) 10^{-4} ح؛ ٢) ٠٨٧٦ ر.مجم/مل؛ ٣) ٠٧٨ ر.مجم ،
٤) ٣٦٢ ميكروجم/مل .

Index كشف بالمصطلحات

- أ -

Epitetracycline	ابيتتراسايكلين
Equilibrium	اتزان
— oxidation-reduction	- في التأكسد والاختزال
— multiple	- متعدد المراحل
— in nonaqueous solvents	- في المذيبات اللامائية
Spectrophotometry automation	أتمتة الطرق الطيفية الضوئية
Occlusion	احتباس
Statistics	احصاء
Displacement	إحلال
Isomorphous replacement	احلال متشاكل
Q-test	اختبار-Q
Reduction	اختزال
Cadmium reduction	اختزال الكاديوم
Specificity	اختصاصية
Sampling	أخذ العينات
Liquid Sampling	أخذ عينات السائل
Clinical sampling	أخذ العينات الطبية
Gas sampling	أخذ عينات الغاز
Discrepancy	اختلاف
Solvent selection	اختيار المذيب
Air sampling	أخذ عينات الهواء الجوي
Federal Drug Administration (FDA)	إدارة الدواء الفيدرالية الأمريكية
Safety equipments	أدوات الأمان
Drugs, see pharmaceuticals,	أدوية (عقاقير) ، أنظر المستحضرات
Specific substances	الصيدلانية والمواد المعينة الأخرى

Dissolving (dissolution)	إذابة
Dissolution of metal	إذابة الفلز
Height equivalent to theoretical plate (HETP)	ارتفاع مكافئ للصفيحة النظرية
Peak height	ارتفاع القمة
Arsenazo I	ارسينازو I
Significant figures	أرقام معنوية
Displacement	إزاحة
Spectral shifts	ازاحات طيفية
Demasking	ازالة الحجب (الاظهار)
thermocouple	مزدوج حراري
Methyl thymol blue	ازرق ميثيل ثيمول
Experimental techniques	أساليب تقنية التجارب
Weighing techniques	أساليب تقنية الوزن
Extraction techniques	أساليب الاستخلاص
Volumetric techniques	أساليب القياس الحجمي
Laboratory techniques	أساليب مخبرية
Transferring techniques	أساليب نقل قنينة الوزن
Extraction	استخلاص
—Extraction variables	- العوامل المؤثرة في
Liquid-Liquid extraction	استخلاص من سائل الى سائل
Metal extraction	استخلاص الفلزات
Oxonium extraction	استخلاص الاكسونيوم
Multiple extraction	استخلاص متعدد المراحل
Solvent extraction	استخلاص بالمذيب
Ester determination	استرات ، تعيين
Phosphoric acid esters	استرات حامض الفوسفوريك
Vibrational relaxation	استرخاء اهتزازي
Zone electrophoresis	استشراد كهربائي منطقي
Concentration polarization	استقطاب تركيزي
Acetylacetone	اسيتيل أسيتون
Saturation	اشباع

Radiation	اشعاع
Electromagnetic radiation	اشعاع كهرومغناطيسي
X-rays	أشعة سينية (X)
Vacuum ultraviolet	أشعة فوق بنفسجية فراغية
Complex geometry	أشكال المعقدات الهندسية
Standard addition	إضافة مادة قياسية
Recrystallization	إعادة التبلور
Recycling	إعادة الدوران
Conjugation	إقتران
Ion-selective electrodes	أقطاب انتقائية للأيونات
Reaction Completeness	اكتمال التفاعل
Oxalate determination	أكسالات ، تعيين
Biological oxidation-reduction	أكسدة واختزال الأنظمة البيولوجية
Alcohol oxidation	أكسدة الكحولات
Air oxidation	أكسدة بالهواء
Nitrogen oxide (NO) determination	أكسيد النيتروجين ، تعيين
Aldehyde determination	الدهيدات ، تعيين
Electrolyte	الكتروليت
Strong electrolyte	الكتروليت قوي
π -Electron	الكترونات π (باي)
σ -Electron	الكترونات (سيجما)
Alcuronium	الكيورونيوم
Alumina	ألومينا
Alizarin red S	اليزارين أحمر S
Miscibility	امتزاجية (قابلية الامتزاج)
Adsorption	امتزاز
Surface adsorption	امتزاز سطحي
Ion adsorption	امتزاز الأيونات
Absorbance	امتصاص
Diene absorption	امتصاص الداينينات
Absorption, light	امتصاص الضوء
Absorptivity	امتصاص

Molar absorptivity	امتصاصية جزيئية (مولارية)
Ammonia titrant	امونيا كمادة معايرة
Amine determination	امينات ، تعيين
Emission, light	انبعاث الضوء
Capillary	انبوب شعري
Diffusion	انتشار
Molecular diffusion	انتشار جزيئي
Swelling	انتفاخ
Selectivity	انتقائية
Electron transfer	انتقال الالكترونات
Electronic transition	انتقال الكتروني
Charge transfer transition	انتقال مصاحب لتحول الشحنة
Antimycin	انتيماسين
Standard deviation	انحراف معياري
Angstrom	انجستروم
Enzyme	انزيم
Reflection	انعكاس
Environmental system	أنظمة بيئية
Physiological buffer system	انظمة محاليل منظمة فسيولوجية
Transmittance	انفاذية
Anhydrotetracycline	انها يدور تتراسايكلين
Vibration	اهتزاز
Automation	اوتوماتية
Volumetric glassware	اوعية الزجاج القياسية الحجمية
Carbon monoxide determination	أول اكسيد الكربون ، تعيين
Olefin determination	اوليفينات ، تعيين
Epoxide determination	ايپوكسيد ، تعيين
Ethylene determination	اثيلين ، تعيين
Eriochrome Black T	ايريوكروم الاسود T
Isocyanate determination	ايسوسيانات ، تعيين
Zwitterion	أيون مزدوج
Complex ion	ايون معقد

- ب -

Autoprotolysis	برتنه ذاتية
Temperature programming	برمجة درجة الحرارة
Bromate	برومات
Potassium bromate	برومات البوتاسيوم
Bromine titrant	برومين كمعاير
Benz[a] pyrene determination	بنز [a] بايرين ، تعيين
Platinum, in electrochemical Cell	بلاتين ، في الخلية الكهروكيميائية
Potassium detemination	بوتاسيوم ، تعيين
Filtering crucible	بوتقة ترشيح
Gooch crucible	بوتقة جوش
Borate determination	بورات ، تعيين
Polarography	بولاروغرافيا
Bolometer	بولوميتر
Polyethylene glycol	بولي إيثيلين جلايكول
Polystyrene beads	بولي ستايرين ، حبيبات
Potassium permanganate	بيرمنجنات البوتاسيوم

- ت -

Common ion effect	تأثير الأيون المشترك
Steric effect	تأثير التجسيم
Leveling effect	تأثير التسوية
Chelate effect	تأثير الكلابة
Static effect	تأثير الكهرباء الساكنة
Ligand effect	تأثير المتصلة
Diverse salt effect	تأثير الملح المختلف
Mass transfer effect	تأثير نقل الكتله
Oxidation	تأكسد (أكسدة)
Ionization	تأين
Ion-exchange	تبادل أيوني
Scattering	تبعثر

Crystallization	تبلور
Tetracycline	تتراسايكليين
Triangulation	تثليث
Band assignment	تحديد أشرطة الطيف
Organic matter, decomposition	تحلل المادة العضوية
Fatty acid analysis	تحليل الأحماض الدهنية
Frontal analysis	تحليل أمامي
Paraffin analysis	تحليل البارافينات
Urine analysis	تحليل البول
Activation analysis	تحليل بالتنشيط
Meteorite analysis	تحليل حجر نيزكي
Clinical analysis	تحليل طبي
Organic analysis	تحليل عضوي
Gas analysis	تحليل الغازات
Band assignment	تحديد أشرطة الطيف
Organic matter, decomposition	تحلل المادة العضوية
Fatty acid analysis	تحليل الأحماض الدهنية
Calcium analysis	تحليل الكالسيوم
Chromium analysis	تحليل الكروم
Quantitative analysis	تحليل كمي
Electrolysis	تحليل كهربائي
Water analysis	تحليل الماء
Pesticide analysis	تحليل المبيدات الحشرية
Multicomponent analysis	تحليل مزيج متعدد المكونات
Trace analysis	تحليل مقادير نزرة
Qualitative analysis	تحليل نوعي
Hydrocarbon analysis	تحليل الهيدروكربونات
Gravimetric analysis	تحليل وزني
— Examples	- أمثلة
— Calculations	- الحسابات
Drying	تجفيف

Coagulation	تخثر
Interference	تداخل
Spectral interference	تداخل طيفي
Chemical interference	تداخل كيميائي
Absorbance scale	تدرج الامتصاص
Oscillation	تذبذب
Tailing	تذييل
Diatomaceous earth	تراب دياتومي
Bonding	ترابط
Frequency	تردد
Infrared group frequencies	تردد المجموعات الوظيفية في المنطقة تحت الحمراء
Precipitation	ترسيب
Hydrogen sulfide precipitaion	ترسيب كبريتيد الهيدروجين
Electrodeposition	ترسيب كهربائي
Controlled-potential electrodeposition	ترسيب كهربائي بالتحكم بالجهد
Constant-current electrodeposition	ترسيب كهربائي باستخدام تيار ثابت
Postprecipitation	ترسيب لاحق
Homogeneous precipitation	ترسيب متجانس
Coprecipitation	ترسيب مصاحب
Copper electrodeposition	ترسيب النحاس كهربائياً
Filtering	ترشيح
Ultrafiltration	ترشيح فائق الدقة
Concentration	تركيز
— effection equilibrium	- التأثير على الاتزان
— Units	- الوحدات
Hydronium ion concentration	تركيز أيون الهيدرونيوم
Salt concentration determination	تركيز الملح ، تعيين
Sublimation	تسامي
Normalization	تسوية
Leveling	تسوية بالمذيبات
Peptization	تشبغر (تشتت الراسب)

Optical rotatory dispersion	تششت دوراني ضوئي
Reciprocal linear dispersion	تششت خطي معكوس
Support impregnation	تشرب الساند
Lattice defect	تشوه نسقي
Ion deformability	تشوهية الأيون (قابلية الأيون للتشوه)
Gas evolution	تصاعد الغاز
Gradient elution	تصفية تتابعية متدرجة
Column design	تصميم العمود الكروماتوجرافي
Ligand Classification	تصنيف المتصلات
Volatilization	تطاير
Chromatographic development	تظهير كروماتوجرافي
Neutralization	تعادل
Column packing	تعبئة العمود الكروماتوجرافي
Crystal aging	تعتيق البلورات
Multiple chromophore	تعدد حاملات اللون
Multiple path flow	تعدد ممرات الدفق
Oxidation state adjustment	تعديل حالة التأكسد
Complexation	تعقد (تكوين المعقدات)
Calibration	تعبير
Buret calibration	تعبير السحاحة
Absolute calibration	تعبير مطلق
pK_a determination	تعيين قيمة pK_a
Bathochromic change	تغير بانوكرومي (إزاحة إلى طول موجي أعلى)
Hypsochromic change	تغير هيسوكرومي (إزاحة إلى طول موجي أقصر)
Oxidation-reduction reaction (Redox reaction)	تفاعلات التأكسد والاختزال
Calculations	الحسابات
Infrared interpretation	تفسير أطياف المنطقة تحت الحمراء
Resolution	تفريق
Complex dissociation	تفكك المعقد
Resonance fluorescence	تفلور الرنين
Distillation	تقطير

Crude oil distillation	تقطير الزيت الخام
Equivalency	تكافؤ
Electronic integration	تكامل (جَمَل) الكتروني
Disc integration	تكامل (جَمَل) قرصي
Ion-pair formation	تكوين أزواج الأيونات
Precipitate formation	تكوين الراسب
Chelate formation	تكوين الكلابة
Complex formation	تكوين المعقد
Amalgam formation	تكوين المملغم
Pollution	تَلوُث
Hydrolysis	تميؤ
Urea hydrolysis	تميؤ اليوريا
Coordination	تناسق
Sieving	تنخيل
Water purification	تنقية الماء
Zone refining	تنقية مِنطَقِيَّة
Nucleation	تَنوِّي
Metal ion excitation	تهييج الأيونات الفلزية
Ligand excitation	تهييج المتصلة
t-distribution	توزيع - t
Band broadening	توسيع الطبقة
Zone broadening	توسيع النطاق (الطبقة)
Conductance	توصيل كهربائي
Electrolyte current	تيار الالكتروليت
Diffusion current	تيار الانتشار
residual current	تيار متخلف
Limiting current	تيار نهائي (محدد)
Migration current	تيار الهجرة
Titanium determination	تيتانيوم ، تعيين
Titanium (III) titrant	تيتانيوم (III) كمعاير

Equilibrium constant	ثابت الاتزان
— effect of concentration	- تأثير التركيز
— of catalysts	- تأثير الحفز
— of temperature	- تأثير درجة الحرارة
— of pressure	- تأثير الضغط
Stability constant	ثابت الاستقرار
Autoprotolysis constant	ثابت البرتنة الذاتية
Planck's constant	ثابت بلانك
Ionization constant	ثابت التأين
K _a	ثابت تأين الحامض K _a
K _b	ثابت تأين القاعدة K _b
Dissociation constant	ثابت التفكك
Formation constant	ثابت التكوّن
Conditional constant	ثابت (التكوّن) المشروط
Thalidomide	ثاليدوميد
Carbon dioxide determination	ثاني أكسيد الكربون ، تعيين
Trifluoroacetylacetone	ثلاثي فلورواستيل اسيتون
Dialkyl disulfide determination	ثنائي الكيل ثنائي كبريتيد ، تعيين
Dialkyl sulfide determination	ثنائي الكيل كبريتيد ، تعيين
Diethyldithiocarbamate	ثنائي إيثيل ثنائي ثيوكاربامات
Diphenylamine	ثنائي فينيل أمين
Dimethylglyoxime	ثنائي ميثيل جلايوكسيم
Solubility product constants	ثوابت حاصل الاذابة
Thorin	ثورين
— Thenoyltrifluoroacetone	- ثينويل ثلاثي فلوروا سيتون
Thiocyanate	ثيوسيانات

Digital computer	حاسب الكتروني رقمي
Solubility product, Ksp	حاصل الاذابة
— factors affecting	- العوامل المؤثرة على
Quantum yield	حاصل الكم
Oxidation state	حالة تأكسد
— Lower	- دنيا
— higher	- عليا
Colloidal state	حالة غروية
Acetic acid determination	حامض الاسيتيك ، تعيين
Amino acid	حامض أميني
Polyaminocatboxylic acid	حامض أميني متعدد الكاربوكسيل
Perchloric acid	حامض بيركلوريك
Ethylenediamine- N,N,N',N'- tetraacetic acid (EDTA)	حامض إيثيلين ثنائي أمين - N',N', N, N - رباعي استيك
Weak acid, pH	حامض ضعيف ، رقم الهيدروجين
Strong acid, pH	حامض قوي ، رقم الهيدروجين
Sulfuric acid	حامض الكبريتيك
Polyfunctional	حامض متعدد المجموعات الوظيفية
Methacrylic acid determination	حامض ميثاكريليك ، تعيين
Nitrilotriacetic acid (NTA)	حامض نيتريلو ثلاثي استيك
Nitric acid	حامض نيتريك
2-Hydroxy ethylethylenediamine triacetic acid	حامض ٢ - هيدروكسي إيثيل إيثيلين ثنائي أمين ثلاثي استيك
Hydrofluoric acid	حامض الهيدروفلوريك
Hydrochloric acid	حامض الهيدروكلوريك
Chromophore	حامل اللون
Masking	حجب
Retention volume	حجم الاستبقاء
Particle size	حجم الدقائق (الجسيمات)
Sample size	حجم العينة
Elution volume	حجم الفصل
Detection limit, see sensitivity	حد الكشف الأدنى ، انظر حساسية

Iron	حديد
— Detrmination	- تعيين
— in biological system	- في الأنظمة البيولوجية
— in electrochemical cell	- في الخلية الكهروكيميائية
Calcuations	حسابات
— based on molarity	- الجزيئية
— based on normality	- العيارية
Sensitivity	حساسية
Detector sensitivity	حساسية المكشاف
Catalyst, effect on equilibrium	حفاز ، تأثيره على الاتزان
Milk determination	حليب ، تعيين
Milk of magnesia determination	حليب المغنيسيا ،
Convection	حمل
X-ray diffraction	حيود الأشعة السينية

- ج -

Parts per thousand	جزء في الألف
Parts per million	جزء في المليون
Molarity	جزيئية (مولارية)
Salt bridge	جسر ملحي
Wheatstone bridge	جسر ويتستون
Silica gel	جل السيليكا (سيليك غرواثية)
Galvanometer	جلفا نومتر (مقياس الفولتية)
Glucose determination	جلوكوز ، تعيين
American Society for Testing Materials (ASTM)	جمعية اختبار المواد الامريكية
American Public Health Association (APHA)	جمعية الصحة العامة الأمريكية
Polarograph	جهاز البولاروغرافيا
Amino acid analyzer	جهاز تحليل الأحماض الأمينية
Digital integrator	جهاز جمل (تكامل) رقمي
Gas chromatograph	جهاز كروماتوجرافيا الغاز
Liquid chromatograph	جهاز كروماتوجرافيا السائل

Equilibrium potential	جهد الاتزان
Reduction potential	جهد الاختزال
Formal reduction potential	جهد الاختزال الصبغي
Standard reduction potential	جهد الاختزال القياسي
— for biological systems	- للأنظمة البيولوجية
Decomposition potential	جهد التحلل
Cell potential	جهد الخلية
Electrode potential	جهد القطب
Reference electrode potential	جهد قطب المقارنة
Titration potential	جهد المعايرة
Half - wave potential	جهد نصف الموجة
Stoichiometric point potential	جهد نقطة التكافؤ
Gelatin	جيلاتين

- خ -

Zinc	نحاس
— Determination	- تعيين
— in electrochemical system	- في الخلية الكهروكيميائية
— as reducing agent	- كمادة مختزلة
Error	خطأ
Operative error	خطأ تشغيلي
Systematic error	خطأ رتيبي
Sodium error	خطأ الصوديوم
Random error	خطأ عرضي
Illegitimate error	خطأ غير مجاز
Titration error	خطأ المعايرة
Weighing error	خطأ الوزن
Mixed solvent	خليط المذيبات
Mull	خليط (مُل)
Cell, spectrometric	خلية ، قياسات طيفية
Electrolytic cell	خلية التحليل الكهربائي

Photoconductive cell	خلية توصيل ضوئية
Galvanic cell	خلية جلفانية
Gas cell	خلية الغازات
Electrochemical cell	خلية كهروكيميائية
— Calculation	- حسابات
Weston cell	خلية ويستون
Ion-exchange properties	خواص التبادل الأيوني
Physical properties	خواص فيزيائية (طبيعية)
— measurement of	- قياس
— primary standards	- للمقاييس الأولية

- د -

Dichromate	دايكرومات
Potassium dichromate	دايكرومات البوتاسيوم
Diol determination	دايولات ، تعيين
Ignition temperature	درجة الاحراق
Temperature	درجة الحرارة
— effect on equilibrium	- تأثير على الاتزان
— on solubility	- تأثير على الذائبية
— on weighing	- تأثير على عملية الوزن
Laboratory notebook	دفتر ملاحظات المختبر
Precision	دقة
Indicators	دلائل
NAS	دليل NAS
Adsorption indicator	دليل الامتزاز
Redox color indicator	دليل تأكسد واختزال لوني
Acid-base indicator	دليل الحامض - القاعدة
Metallochromic indicator	دليل فلز - لوني
Color indicator	دليل لوني
Rotation	دوران

- ذ -

Solubility	ذائبة
— of ionic salts	- الاملاح الأيونية
— of inorganic salts	- الاملاح غير العضوية
— of covalent compounds	- المركبات التساهمية
— of coordination compounds	- المركبات التناسقية

- ر -

Resin	راتينج
Precipitate	راسب
— Properties	- خواص
— type of	- أنواع
Riboflavin determination	رايوفلافين ، تعيين
Crosslinking	ربط تشابكي
Graph	رسومات بيانية
Lead	رصاص
— determination	- تعيين
— in electrochemical cell	- في الخلية الكهروكيميائية
pH	رقم الهيدروجين
pOH	رقم الهيدروكسيل
Soda ash determination	رماد الصودا ، تعيين
Resonance	رنين
Visualization	رؤية
Uncertainty	ريبة (شك)
Absolute uncertainty	ريبة مطلقة

- ز -

Mercury, in electrochemical cell	زئبق ، في الخلية الكهروكيميائية
Glass, cation-sensitive	زجاج حساس للكاتيونات

Arsenic determination

Retention time

Elution

- Time, units
- Conjugate acid-base
- Zeolite

زرنيخ ، تعيين

زمن الاستبقاء

زمن الفصل

زمن ، وحداته

زوج الحامض - القاعدة المقترنان

زيولايت

- ٤ -

Support

Solid support

- Column support
- Gas chromatographic column support

Chromatographic support

Alloy determination

Sterol determination

Buret

Surface interface

Electrode surface

Ion-exchange capacity

Buffer capacity

Saccharin, gravimetric determination

Sulfanilamide

determination

Sulfonamide

Toxicity

Cytochrome

Cerium, in electrochemical cell

Cerium (IV) titrant

Silylation

Cellulose

سائد

سائد صلب

سائد العمود الكروماتوجرافي

سائد عمود كروماتوجرافيا الغاز

سائد كروماتوجرافي

سبائك ، تعيين

ستيرول ، تعيين

سحاحة

سطح بيني

سطح القطب

سعة التبادل الأيوني

سعة المحلول المنظم

سكارين ، تعيين بالطريقة الوزنية

سلفانيلاميد

- تعيين

سلفوناميد

سمية

سيتوكروم

سيريوم ، في الخلية الكهروكيميائية

سيريوم (IV) كمعاير

سيلولة

سيلولوز

Retention zone

Instrumental method

شب ، تعین
Atomic absorption spectroscopy

شدة الامتصاص
Fluorescence spectrometry

شدة الانعاث
Atomic emission spectroscopy

شدة التفلور

شریط الامتصاص
A.E. emission spectrometry

شكل القمة

Flame emission spectrometry

Ion-exchange methods

صححة القياس
Volcanal methods

صفحة نظرية
Theory

صلصال
Analytical method

صهر الملح
Fusion

صهور (مساعدة صهر)
Fusion methods

صوديوم ، تعین
Classical methods

صيدلانية
Analytical methods

صيغة
Thermal methods

Sheet techniques

Optical methods

Flame photometry

ضغط ، تأثيره على الاتزان
Spectroscopy

ضوء أحادي اللون
Atomic spectroscopy

Optical spectroscopy

Column methods

Separation methods, classification

طاقة
Atomic fluorescence spectroscopy

- الامتصاص

الانعاث
Light scattering photometry

- التنشيط

طاقة حرة
Thermodynamic

طاقة جزيئية
Thermodynamic

- ش -

التشخيص الكمي

مبدأ

Alum determination

(رغم هذا السعة كما في ليعه) فيفيلها

Absorption intensity

(رغم كليا ثلعب كما في ليعه) فيفيلها

Emission intensity

(رغم هذا ثلعب كما في ليعه) فيفيلها

Fluorescence

فيلها

Absorption band

(رغم هذا ثلعب كما في ليعه)

Peak shape

فيلها

- ص -

في ليعه

Accuracy

قبل في ليعه

Theoretical plate

السلطان في ليعه

Clay

فيلها

Salt fusion

فيلها

Flux

السلطان في ليعه

Sodium determination

فيلها

Pharmaceuticals

فيلها

Formality

فيلها

فيلها

- ض -

(فيلها في ليعه) في ليعه

Pressure effect on equilibrium

(فيلها في ليعه)

Monochromatic light

(ثانها في ليعه) في ليعه

(فيلها في ليعه) في ليعه

- ط -

معها

لها في ليعه

Energy

فيلها

- absorption

(فيلها في ليعه)

- emission

فيلها

- activation

(فيلها في ليعه)

Free energy

فيلها

Molecular energy

فيلها

Retention zone	طبقة الاستبقاء
Instrumental methods	طرق آلية
Atomic absorption spectroscopy	طرق الامتصاص الذري الطيفية (مطيافية الامتصاص الذري)
Plasma emission spectrometry	طرق الانبعاث البلازمي الطيفية (مطيافية الانبعاث البلازمي)
Atomic emission spectroscopy	طرق الانبعاث الذري الطيفية (مطيافية الانبعاث الذري)
	طرق انبعاث القوس الكهربائي الطيفية
Arc emission spectrometry	(مطيافية انبعاث القوس الكهربائي)
	طرق الانبعاث اللهب الطيفية
Flame emission spectrometry	(مطيافية الانبعاث اللهب)
Ion-exchange methods	طرق التبادل الأيوني
Wet chemical methods	طرق تحليل كيميائية رطبة
Refractometry	طرق تحليل بقياس الانكسار
Analytical method	طرق تحليلية
— Classification	- تصنيف
Submicrogram methods	طرق للتراكيز دون الميكروجرام
Classical methods	طرق تقليدية
Acid-base methods	طرق الحامض - القاعدة
Thermal methods	طرق حرارية
Sheet techniques	طرق الصفائف
Optical methods	طرق ضوئية
Flame photometry	طرق ضوئية لهبية (مضوئية لهبية)
Spectroscopy	طرق طيفية (مطيافية)
Atomic spectroscopy	طرق طيفية ذرية (مطيافية الذرات)
Optical spectroscopy	طرق طيفية ضوئية (مطيافية ضوئية)
Column methods	طرق العمود
Separation methods, classification	طرق الفصل ، تصنيفها
Atomic fluorescence spectroscopy	طرق الفلورة الذرية الطيفية
	(مطيافية الفلورة الذرية)
Light scattering photometry	طرق قياس التبعثر الضوئي
	(مضوئية التبعثر الضوئي)
Turbidimetry	طرق قياس التعتير
Nephelometry	طرق قياس التعتير

Volumetric methods	طرق القياس الحجمية
Potentiometry	طرق قياس الجهد
Ultraviolet spectrophotometry	طرق قياس طيفية ضوئية في المنطقة فوق البنفسجية (مطيافية المنطقة فوق البنفسجية)
Infrared spectrophotometry	طرق قياس طيفية ضوئية في المنطقة تحت الحمراء (مطيافية المنطقة تحت الحمراء)
Mass spectrometry	طرق قياس طيف الكتلة (مطيافية الكتلة)
Precision colorimetry	طرق القياس اللونية الدقيقة
End-point detection	طرق الكشف على نقطة النهاية
Electrical methods	طرق كهربائية
Coulometry	طرق كولومترية
Controlled-potential coulometry	طرق كولومترية بالتحكم بالجهد
Constant current coulometry	طرق كولومترية باستخدام تيار ثابت
Chemical methods	طرق كيميائية
Colorimetry	طرق لونية
Manometric methods	طرق مانومترية
Stoichiometric methods	طرق للمواد التي تتفق مع حسابات كمياتها
Nonstoichiometric methods	طرق للمواد التي لا تتفق مع حسابات كمياتها
Sample weighing	طرق وزن العينة
Gravimetry, see gravimetric analysis	طرق وزنية ، أنظر تحليل وزني طرق وزنية كهربائية ، أنظر الترسيب
Electrogravimetry, see electrodeposition	الكهربائي
Iodometry	طرق يودية
Iodimetry	طرق يودية
Polarimetry	طريقة تحليل بقياس الاستقطاب
Fajans method	طريقة فاجان
Volhard method	طريقة فولهارد
Column effluent detection	طريقة الكشف على دفق عمود الكروماتوجرافيا
Kjeldahl method	طريقة كيلدال
Macro method	طريقة ماكروئية
Ultramicro method	طريقة لمقادير فائقة الصغر
Mohr method	طريقة مور
Micro method	طريقة ميكروئية (دقيقة)

Semimicro method -

طريقة نصف ميكروية

Buoyancy

طفو

Electroplating

الطلاء الكهربائي

Stationary phase

(طور ثابت)

Hydrophobic stationary phase

طور ثابت كاره للماء

Aqueous stationary phase

طور ثابت مائي

Hydrophilic stationary phase

(طور ثابت محب للماء)

Mobile phase

طور متحرك

Bonded phase

طور مرتبط

Length, Unit

طول، وحدات

Column length

طول العمود

Wavelength

طول موجي

Units

وحدات

Spectrum

طيف

Infrared Spectrum

طيف الأشعة تحت الحمراء

bond assignment

تحديد الأشرطة

Ultraviolet Spectrum

طيف الأشعة فوق البنفسجية

Benzene spectrum

طيف البنزين

Electronic spectrum

طيف الكتروني

inorganic compounds

مركبات غير العضوية

organic compounds

مركبات عضوية

Absorption spectrum

طيف الامتصاص

Emission spectrum

طيف الانبعاث

Vibrational spectrum

طيف اهتزازي

Sodium vapor spectrum

طيف بخار الصوديوم

Activation spectrum

طيف التنشيط

Molecular spectrum

طيف جزيئي

Line spectrum

طيف خطي

Atomic spectrum

طيف ذري

Band spectrum

طيف شريطي

Fluorescence spectrum

طيف الفلورة

Electromagnetic spectrum

طيف كهرومغناطيسي

Visible spectrum

(مفيدة) طيف مرئي

طريقة نصف ميكروية

طفو

طلاء كهربائي

طور ثابت

طور ثابت صاّد للماء

طور ثابت مائي

طور ثابت يالّف الماء

طور متحرك

طور مرتبط

طول، وحدات

طول العمود

طول موجي

وحدات

طيف

طيف الأشعة تحت الحمراء

تحديد الأشرطة

طيف الأشعة فوق البنفسجية

طيف البنزين

طيف الكتروني

المركبات غير العضوية

المركبات العضوية

طيف الامتصاص

طيف الانبعاث

طيف اهتزازي

طيف بخار الصوديوم

طيف التنشيط

طيف جزيئي

طيف خطي

طيف ذري

طيف شريطي

طيف الفلورة

طيف كهرومغناطيسي

طيف مرئي

Laboratory habits	عادات مخبرية
Oxidizing agent	عامل الأكسدة
standard	- قياسي
Drying agent	عامل تجفيف
Precipitating agent	عامل ترسيب
Complexing agent	عامل تكون المعقد (عامل تعقد)
Chelating agent	عامل تكون الكلابة
Time factor	عامل الزمن
Eluting agent	عامل فصل
Cost factor in analysis	عامل الكلفة في التحليل
Reducing agent,	عامل مختزل
Standard	- قياسي
Hydration number	عدد الاماهة
Lens	عدسة
Dipole moment	عزم ثنائي القطبية
Water hardness	عسر الماء
Current-Voltage relationship	علاقة التيار- الفولتية
Potential—Current relationship	علاقة الجهد التيار
Environmental science	علم البيئة
Mathematical operations	عمليات رياضية
Laboratory operations	عمليات مخبرية
Electrode process	عملية قطبية
Irreversible electrode process	عملية قطبية غير قابلة للانعكاس
Digestion process	عملية الهضم
Weighing	عملية الوزن
Thermopile	عمود حراري
Capillary column	عمود شعري
Gas chromatographic column	عمود كروماتوجرافيا الغاز
Rare earth elements	عناصر أرضية نادرة
Titer	عيار
Normality,	عيارية
— calculations	- حسابات

- غ -

Flame gas	غازات اللهب
Carrier gas	غاز ناقل
Developing chamber	غرفة التطهير
Gas-permeable membrane	غشاء منفذ للغازات

- ف -

Potassium acid phthalate (KHP) determination	فثالات البوتاسيوم الحامضية، تعيين
Faraday	فاراداي
Hyperchromic change	قَرط لوني (زيادة شدة اللون)
Phosphorescence	فسفرة
Separation	فصل
Amino acid separation	فصل الاحماض الامينية
Alkaloid separation	فصل أشباه القلويات
Metal ion separation	فصل الايونات الفلزية
Protein separation	فصل البروتينات
Peptides separation	فصل الببتيدات
Elution	فصل بالتصفي
Flotation	فصل بالتعويم
Sieving	فصل بالتنخيل
Vitamin separation	فصل الفيتامينات
Electro separation	فصل كهربائي
Silver, in electrochemical cell	فضة ، في الخلية الكهروكيميائية
Silver reductor	فضة كمختزل
Activity	فعالية
Surface interactions	فعل متبادل سطحي
Metal reductors	فلزات مختزلة
Fluorescence	فلورة
X-ray fluorescence	فلورة الاشعة السينية
Fluoride determination	فلوريد ، تعيين
Fluorescein	فلوريسين

Industrial effluents	فوائض صناعية عادمة
Phosphate determination	فوسفات ، تعيين
Phosphorus determination	فسفور ، تعيين
Hydrogen peroxide determination	فوق أكسيد الهيدروجين ، تعيين
Supersaturation	فوق التشبع
Voltmeter	فولتميتر
1,10-Phenanthroline (derivatives)	١٠ ، ١ فينانثرولين (ومشتقاته)
Phenol determination	فينول ، تعيين
Phenolphthalein	فينولفثالين
Phenylketoneurea	فينيل كيتون يوريا
Phenylpyruvate in urine	فينيل بايروفات في البول
Ferroun	فيروين

- ق -

Flammability	قابلية الاشتعال
Weak base,pH	قاعدة ضعيفة ؛ pH
Strong base,pH	قاعدة قوية ، pH
Ligand basicity	قاعدية المتصلة
Ohm's Law	قانون أوم
Bouger's Laws	قانون بوجر
Beer's Law,	قانون بير
— deviations	- انحرافات
Distribution Law	قانون التوزيع
Farady's Laws	قانونا فاراداي
Tin,in electrochemical cell	قصدير ، في الخلية الكهروكيميائية
Tin(II) titrant	قصدير (II) كمعاير
Electrode,See also specific types	قطب ، انظر ايضاً الانواع الاختصاصية
Nitrogen oxide electrode	قطب اكسيد النيتروجين
Ammonia electrode	قطب الامونيا
Platinum electrode	قطب البلاتين
Enzyme sensitive electrode	قطب حساس للإنزيمات
Gas sensitive electrode	قطب حساس للغازات

Rotating electrode	قطب دَوَّار
Gold electrode	قطب الذهب
Lead electrode	قطب الرصاص
Mercury electrode	قطب الزئبق
Mercury-Mercurous sulfate electrode	قطب زئبق - كبريتات زئبقوز
Mercury—mercurous chloride electrode	قطب زئبق - كلوريد زئبقوز
Dropping mercury electrode	قطب الزئبق القَطْرِي
Glass electrode	قطب الزجاج
Working electrode	قطب عامل
Glass membrane electrode, see glass electrode	قطب غشاء الزجاج ، انظر قطب الزجاج
Solid state electrode	قطب غشاء الحالة الصلبة
Liquid-liquid electrode	قطب غشاء السائل في السائل
Precipitate electrode	قطب غشاء المادة المترسبة
Silicon rubber electrode	قطب غشاء المطاط السيليكوني
Nonequilibrium electrode	قطب غير متوازن
Metal electrode	قطب فلزي
Silver-Silver sulfide electrode	قطب فضة - كبريتيد الفضة
Silver-Silver chloride electrode	قطب فضة - كلوريد الفضة
Fluoride electrode	قطب الفلوريد
Lanthanum electrode	قطب فلوريد اللانثانيوم
Calcium electrode	قطب الكالسيوم
Calomel electrode	قطب الكالوميل
Saturated calomel electrode (SCE)	قطب الكالوميل المشبع
Indicator electrode	قطب كشف
Clark electrode	قطب كلارك
Chloride electrode	قطب كلوريد
Quindhyrone electrode	قطب كوينهيدرون
Non-half cell ion-selective electrode	قطب لا نصف خلوي انتقائي للأيونات
Micro electrode	قطب ميكروئي (دقيق)
Equilibrium electrode	قطب متوازن
Magnesium electrode	قطب مغنيسيوم

Reference electrode	قطب مقارنة
Copper electrode	قطب نحاس
Hydrogen electrode	قطب هيدروجين
Normal hydrogen electrode	قطب هيدروجين عياري
Polarity	قطبية
Ligand polarity	قطبية المتصلة
Column diameter	قطر عمود الكروماتوجرافيا
Electrostatic forces	قوى الكترولستاتيكية
London forces	قوى لندن
Charge transfer forces	قوى نقل الشحنة
Safety rules	قواعد الأمان
Polyfunctional bases	قواعد متعددة المجموعات الوظيفية
Acid strength	قوة الحامض
Electromotive force (EMF)	قوة دافعة كهربائية
Base Stength	قوة القاعدة
Volume measurement	قياس الحجم
Potential measurement	قياس الجهد
Photometry	قياسات ضوئية (مضوئية)
Planimetry	قياس المساحات غير المنتظمة
Analytical measurement	قياسات تحليلية
Px value	قيم pX
R _f	قيمة R _f
Distribution Value	قيمة التوزيع

- ك -

Cadmium determination	كادميوم ، تعيين
Cadmium,in electrochemical cell	كادميوم ، في الخلية الكهروكيميائية
Carbowax	كاربواكس
Carboxyl determination	كاربوكسيل ، تعيين
Calcein	كالسين
Quenching	كبت
Sulfur determination	كبريت ، تعيين

Sulfate determination	كبريتات ، تعيين
Mass,	كتلة
— units	- وحدات
Carbon determination	كربون ، تعيين
Carbonate determination	كربونات ، تعيين
Carbonyl determination	كربونيل تعيين ،
Chromium, in electrochemical cell	كروم ، في الخلية الكهروكيميائية
Chromium (II) titrant	كروم كمعاير
Chromatography	كروماتوجرافيا
— classification	- تصنيف
Exclusion chromatography	كروماتوجرافيا الاستبعاد
Adsorption (column) chromatography	كروماتوجرافيا الامتزاز (العمود)
Ion-exchange chromatography	كروماتوجرافيا التبادل الايوني
Partition column chromatography	كروماتوجرافيا التجزئة بالعمود
Liquid chromatography	كروماتوجرافيا السائل
High pressure liquid chromatography (HPLC)	كروماتوجرافيا السائل بالضغط العالي
Thin-layer chromatography (TLC),	كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة
— visualization	- اظهار بصري
— sample application	- تطبيق العينة
— development	- تظهير
— coating	- تغليف
— developing chamber	- غرفة التظهير
— pretreatment	- معالجة تحضيرية
Reversed phase chromatography	كروماتوجرافيا الطور المنعكس
Column chromatography	كروماتوجرافيا العمود
Liquid column chromatography	كروماتوجرافيا العمود السائل
Gas chromatography	كروماتوجرافيا الغاز
Gas-Liquid chromatography (GLC)	كروماتوجرافيا الغاز - السائل
Gas-Solid chromatography (GSC)	كروماتوجرافيا الغاز - الصلب
Paper chromatography	كروماتوجرافيا الورق
Chromatogram	كروماتوجرام
Gas chromatogram	كروماتوجرام غازي

Mole fraction	كسر مولي
Efficiency	كفاءة
Extraction efficiency	كفاءة الاستخلاص
Stationary phase efficiency	كفاءة الطور الثابت
Column efficiency	كفاءة عمود الكروماتوجرافيا
Solvent efficiency	كفاءة المذيب
Chelate	كلالة
Chlorophyll	كلوروفيل
Chloride, determination	كلوريد ، تعيين
Stannous chloride	كلوريد القصديروز
Total salt determination	كمية الأملاح الكلية ، تعيين
Organic precipitating reagents	كواشف ترسيب عضوية
Inorganic precipitating reagents	كواشف ترسيب غير عضوية
Spray reagents	كواشف رش
Spectrochemical reagents	كواشف كيميائية طيفية
Cholesterol	كوليستيرول
Ketone determination	كيتونات ، تعيين
Analytical chemistry, definition	كيمياء تحليلية ، تعريف
Electrochemistry	كيمياء كهربائية
Quinine determination	كينين ، تعيين

- ل -

Photographic plate	لوحة تصوير
Luciferase	لوسيفريز
Luciferin	لوسيفرين
Logarithms,	لوغاريتمات
— table, four-place	- جدول ، أربع منازل

- م -

Water, effect on titration	ماء ، تأثيره على المعايرة
Aqua regia	ماء ملكي

Adsorbent	ماز (ممتز)
Amphoteric substance	مادة أمفوتيرية
Cell material	مادة الخلية المستخدمة في الطرق الطيفية
Internal standard	مادة قياسية داخلية (مقياس داخلي)
Pipet	ماصة
Micro pipet	ماصة ميكروئية (دقيقة)
Le Chatelier's principle	مبدأ ليشاتيليه
Anion exchanger	مبدل أنيوني
Acidic exchanger	مبدل أيوني حامضي
Liquid ion exchanger	مبدل أيوني سائل
Basic exchanger	مبدل قاعدي
Cation exchanger	مبدل كاتيوني
Polymers	مبلمرات
Inorganic Ligand	متصلات غير عضوية
Ligand	متصلة
Multidentate ligand	متصلة متعددة التسنن
Grating	محرز
Syringe	محقن
Analyst	محلل كيميائي
Mother liquor	محلول أم
Standard solution	محلول قياسي
- preparation	- تحضير
- pH	- رقم الهيدروجين
Standard physiological	- فسيولوجي
Desiccator	مجفف قياسي
Hydrochloric- hydrofluoric acids	مخلوط حامضي الهيدروفلوريك والهيدروكلوريك
Alcohol mixture determination	مخلوط من الكحولات ، تعيين
Absorbance range	مدى الامتصاص
Concentration range	مدى التركيز
Solute	مذاب
Burner nebulizer	مبدرة الموقد
Solvent	مذيب

— effect on solubility	- التأثير على الذائبية
— mixed	- مخاليط
— for acid-base titration	- لمعايرات الحامض - القاعدة
Amphiprotic solvent	مذيب أمفيبروتوني
Aprotic solvent	مذيب لا بروتوني
Nonaqueous solvent	مذيب لا مائي
— equilibrium	- الاتزان في
Protophilic solvent	مذيب مستقبل البروتونات
Protogenic solvent	مذيب مُولّد البروتونات
Literature	مراجع علمية
Emission spectrograph	مِرْسَام طيف الانبعاث
Filter	مُرْشَح ضوئي
Coordination compound,	مركب تناسقي
— solubility,	- ذائبية
— colored	- مُلَوَّن
Organic compounds	مركبات عضوية
— electronic spectra	- الأطياف الالكترونية
— polarography	- بولاروغرافيا
— separation	- فصل
Inorganic compounds	مركبات غير عضوية
— extraction	- استخلاص
— electronic spectra	- الاطياف الالكترونية
— half-wave potential	- جهد نصف الموجة
— separation	- فصل
Titratable compounds	مركبات قابلة للمعايرة
Polyfunctional compounds	مركبات متعددة المجموعات الوظيفية
Peak area	مساحة القمة
Porosity	مَسَامِيَّة
Confidence level	مستوى الثقة
Electronic energy level	مستوى الطاقة الالكترونية
Emulsion	مُسْتَحْلَب
Mercury reseervoir	مستودع الزئبق

Second derivative	مشتقة ثانية
Alcoholic beverages, chromatogram	مشروبات كحولية ، كروماتوجرام
Xenon Lamp	مصباح زينون
Fuel source	مصدر (مستودع) الوقود
Antibiotics	مضادات حيوية
Photomultiplier	مضاعف ضوئي
Ilkovic equation	معادلة إيلكوفيل
Quadratic formula	معادلة الدرجة الثانية
Nernst equation	معادلة نيرنست
Henderson-Hasselbalch equation	معادلة هندرسون - هاسيلبالخ
Hyrovsky-Ilkovic equation	معادلة هيروفسكي - إيلكوفيك
Crystal doping	معالجة البلورة
Reflectance	معامل الانعكاس
Refractive index	معامل الانكسار
Partition coefficient	معامل التجزئة
Distribution Coefficient	معامل التوزيع
Batch distribution coefficient	معامل توزيع الفئة
Activity Coefficient	معامل الفعالية
Gravimetric factor	معامل وزني
Conversion factors	معاملات التحويل
Data handling	معاملة النتائج (البيانات)
Titrant	معاير
Standard reducing titrant	معاير اختزال قياسي
Standard oxidizing titrant	معايرة أكسدة قياسي
Acidic titrant	معاير حامضي
Basic titrant	معاير قاعدي
Halogen titrant	معاير هالوجيني
Titration	معايرة
EDTA titration	معايرة EDTA
Amperometric titration	معايرة أمبيرومترية
Pseudohalide titration	معايرة أشباه الهاليدات
Redox titration	معايرة التأكسد والاختزال

Precipitation titration	معايرة الترسيب
— calculations	- الحسابات
Differential titration	معايرة تفاضلية
Cheleometric titration	معايرة تكوُّن الكلابات
Complexometric titration	معايرة تكوُّن المعقدات
Acid-base titration,	معايرة الحامض - القاعدة
— Solvents for	- مذيبات
Indirect acid—base titration	معايرة الحامض - القاعدة غير المباشرة
Nonaqueous acid - base titration	معايرة الحامض - القاعدة اللامائية
— calculations	- الحسابات
Weak acid - weak base titration	معايرة الحامض الضعيف - القاعدة الضعيفة
Weak acid - strong base titration	معايرة الحامض الضعيف - القاعدة القوية
Strong acid - strong base titration	معايرة الحامض القوي - القاعدة القوية
Zinc titration	معايرة الخارصين
pH titration	معايرة رقم الهيدروجين
Photometric titration	معايرة ضوئية
Back titration	معايرة عكسية
Indirect titration	معايرة غير مباشرة
Silver titration	معايرة الفضة
Metal-EDTA titration	معايرة فلز مع EDTA
Weak base-strong acid titration	معايرة القاعدة الضعيفة - الحامض القوي
Strong base—strong acid titration	معايرة القاعدة القوية - الحامض القوي
Karl Fischer titration	معايرة كارل - فيشر
Calcium titration	معايرة الكالسيوم
Coulometric titration	معايرة كولومترية
Direct titration	معايرة مباشرة
Salt titration	معايرة الملح
Magnesium titration	معايرة المغنيسيوم
Halide titration	معايرة الهاليدات
Standard deviation	معدل الانحراف
Flow rate	معدل التدفق
Carrier gas flow rate	معدل تدفق الغاز الناقل

Ammonia Complex	معقد الأمونيا
Iron complex	معقد الحديد
Zinc complex	معقد الخارصين
Cyanide complex	معقد السيانييد
Inert complex	معقد غير فعال
Labile complex	معقد غير مستقر
Metal-ammonia complex	معقد فلز - أمونيا
Metal complex	معقد فلزي
— log formation constants	- لوغاريتمات ثوابت الاستقرار
Calcium complex	معقد الكالسيوم
Copper complex	معقد النحاس
Nickel complex	معقد النيكل
Magnesium	مغنيسيوم
Monochromator	مُفرد اللون
Standard comparison	مقارنة بمادة قياسية
Thermistor	مقاوم حراري
Chemical resistance	مقاومة كيميائية
Standards	مقاييس
Primary standards	مقاييس أولية
— acidic	- حامضية
— basic	- قاعدية
Environmental standards	مقاييس بيئية
Clinical standards	مقاييس طبية
Chemical standards	مقاييس كيميائية
Voltage divider	مُقسِّم الفولتية
pH scale	مقياس الرقم الهيدروجيني
Atomic absorption spectrophotometer	مقياس الامتصاص الذري الطيفي الضوئي (مطياف الامتصاص الذري)
Potentiometer	مقياس الجهد
pH meter	مقياس رقم الهيدروجين
Spectrometer	مقياس الطيف (مطياف)

Emission spectrometer	مقياس طيف الانبعاث
	(مطياف الانبعاث)
Flame photometer	مقياس طيف لهبي (مضوء اللهب)
Fluorometer	مقياس الفلورة (مطياف الفلورة)
Densitometer	مقياس الكثافة الضوئية
Cotlove chloridometer	مقياس كوتلوف للكلوريد
Coulometer	مقياس الكولومات (كولومتر)
National Bureau of Standards (NBS)	مكتب المقاييس الوطني الأمريكي
Electron Capture detector	مكشاف التقاط الالكترونات
Absorption detector	مكشاف الامتصاص
Photoionization detector	مكشاف التأين الضوئي
Flame ionization detector	مكشاف تأين اللهب
Thermal conductivity detector	مكشاف توصيل حراري
Golay detector	مكشاف جولي
Bulk property detector	مكشاف لخواص الجملة
Solute property detector	مكشاف يعتمد على خواص المذاب
Flame photometric detector	مكشاف الضوء اللهب
Light detector	مكشاف ضوئي
Gas chromatographic detector	مكشاف كروماتوجرافيا الغاز
Plate detector	مكشاف اللوح
Refractive index detector	مكشاف يعتمد على معامل الانكسار
Hall electrolytic defector	مكشاف هول الالكتروني
Salt	ملح
— determination	- تعيين
— Solubility	- ذائبية
Acidic salt	ملح حامضي
Basic salt	ملح قاعدي
Blood components	مكوّنات الدم
Air contaminants	مُكوّنات في الهواء
Zinc amalgam	مملغم الخارصين
Light sources	منابع ضوئية
Radiation source	منبع اشعاع

Polarogram	منحنى الاستقطاب
Calibration curve	منحنى التعيير
Distribution diagram	منحنى التوزيع
Thermogram	منحنى حراري (ثيرموجرام)
Isotherm	منحنى متساوي درجة الحرارة
Precipitation titration curve	منحنى معايرة الترسيب
Titanium titration curves	منحنى معايرة التيتانيوم
Acid —base titration curves	منحنى معايرة الحامض - القاعدة
EDTA titration curve	منحنيات معايرات EDTA
Redox titration curve	منحنيات معايرات التأكسد والاختزال
Titration curves	منحنيات المعايرة
Manganese determination	منجنيز ، تعيين
Manganese, in electrochemical cell	منجنيز ، في الخلية الكهروكيميائية
Molecular sieve	منخل جزيئي
Prism	منشور
Tris buffer	منظم ترس
Oxygen cathode	مهبط الأكسجين
Hollow cathode	مهبط مجوّف
Standard reference materials (SRMs)	مواد مراجع قياسية
Radiowave	موجات الراديو
Polarographic Wave	موجة بولاروغرافية
Microwave	موجة ميكروثية (دقيقة)
Conductivity	موصلية كهربائية
Molality	مولالية
Dialysis	مَيَز غشائي (دَيْلَزَة)
Balance	ميزان
Analytical balance	ميزان تحليلي
Thermobalance	ميزان حراري
Micrometer	ميكرومتر
Menadion determination	ميناديون ، تعيين

Naphtyl azoxine	نافثيل آزوكسين
Copper determination	نحاس ، تعيين
Copper in electrochemical cell	نحاس ، في الخلية الكهروكيميائية
Distribution ratio	نسبة التوزيع
Buffer ratio	نسبة المحلول المنظم
Percent solute	نسبة المذاب المثوية
Percent composition	نسبة المكونات المثوية
Safety glasses	نظارات واقية
Aromatic system	نظام أروماتي
Pregl combustion system	نظام برجل للاحتراق
Ion-association system	نظام التجمعات الأيونية
Ingection system	نظام الحقن
Mobile phase-pump system	نظام مضخة الطور المتحرك
Detector readout system	نظام المكشاف والمقرئة
Intoernational system of units (SI umits)	نظام الوحدات العالمي
Acid-base theory	نظرية الحامض - القاعدة
Arhenius acid-base theory	نظرية الحامض - القاعدة لأرهينيوس
Bronsted -Lowry acid-base theory	نظرية الحامض - القاعدة لبرونستد ولوري
Franklin acid-base theory	نظرية الحامض - القاعدة لفرانكلين
Lewis acid-base theory	نظرية الحامض القاعدة للويس
Purity	نقاوة
Electrolyte purity	نقاوة الالكتروليت
Hypochromic change	نقص لوني
Equivalence point (stoichiometric point)	نقطة التكافؤ
Titration midpoint	نقطة منتصف المعايرة
End—point	نقطة النهاية
Mass transport	نقل الكتلة
Crystal growth	نمو البلورة
Polarographic maxima	نهايات عظمى بولاروغرافية
Nitrogen determination	نيتروجين ، تعيين

Nickel determination

Nicotinamide-adenine dinucleotide (NAD)

Ninhydrin

نيكل ، تعيين

نيكوتيناميد - أدنين ثنائي نيوكليوटाيد

نينهايدررين

- ه -

Migration

Acid digestion

Hydrogen determination

Polycyclic aromatic hydrocarbons

هجرة

هضم بالأحماض

هيدروجين ، تعيين

هيدروكربونات أروماتية

متعددة الحلقات

8—Hydroxyquinoline

Hydroxyl determination

Hydroxylamine hydrochloride

هيدروكسي كونيولين

هيدروكسيل ، تعيين

هيدروكلوريد هيدروكسيل أمين

- و -

Units

Metric units

Filter paper

Cellulose paper

Specific gravity

Weight

Mean

Median

Sample application

Sample container

Environmental Protection Agency (EPA)

Luminescence

Chemiluminescence

وحدات

وحدات مترية

ورق ترشيح

ورق سيليلوز

وزن نوعي

وزنة

وَسَط

وسيط

وضع العينة

وعاء العينة

وكالة حماية البيئة الامريكية

وميض

وميض كيميائي

- ي -

Iodate

Potassium iodate

Iodine titrant

Iodide

يودات

يودات البوتاسيوم

يود كمادة معايرة

يوديد

- ٧٩٠ -