

الباب الرابع

الفصل الثامن عشر

التجارب العملية



الفصل الثامن عشر

التجارب العملية

1-18 معايرة الدوارق الزجاجية:

الأجهزة والمواد المطلوبة:

ميزان حساس، كأس زجاجي سعة 400 ملتر، ثلاثة أنابيب وزن بلاستيكية بأغطيتها ماصة 1 ملتر، ماصة 5 ملتر، ميزان حرارة، ماء مقطر خال من الأيونات، سحاحة 50 ملتر.

الطريقة:

1. وضع 250 ملتر ماء مقطر في الكأس (400) ملتر ثم ضع ميزان الحرارة في الماء واتركه حتى تتساوى درجة حرارة الماء مع درجة حرارة الغرفة، سجل درجة الحرارة.
2. ضع علامة على كل من الأنابيب البلاستيكية الثلاثة بحيث تستخدم الأولى لمعايرة السحاحة والثانية للماصة 5 ملتر، والثالثة للماصة 1 ملتر.
3. خذ الماصة 5 ملتر واملأها بالماء للعلامة ثم أفرغ الماء في الأنبوبة المخصصة لهذه الماصة. أعد غطاء الأنبوبة ثم زنها لأقرب 0.1 ملغم.
4. أفرغ الأنبوبة من الماء ثم املأ الماصة وأفرغ الماء في الأنبوبة ثم أوجد الوزن.
5. أعد الخطوة الرابعة لثلاث مرات أخرى ثم سجل الوزن.
6. خذ الأنبوبة المخصصة للماصة 1 ملتر، ثم املأ الماصة وأفرغ الماء وأوجد الوزن.

7. أعد الخطوة السادسة أربع مرات أخرى وسجل الوزن في كل مرة.
8. خذ الأنبوبة المخصصة لمعايرة السحاحة، ثم املاً السحاحة بالماء بحيث يكون سطح الماء المقعر محاذياً للصفر، تفقد السحاحة بحيث لا يكون هناك فقاعات هواء، ثم أفرغ نحو 5 مللتر من الماء في أنبوبة الوزن ثم انتظر لمدة ثلاثين ثانية لينزل الماء الملتصق على جدار السحاحة ثم اقرأ الحجم المحاذي لسطح التقعر لأقرب 0.01 مللتر، ثم دع نهاية السحاحة تلامس السطح الداخلي لأنبوبة الوزن، أغلق أنبوبة الوزن ثم أوجد الوزن لأقرب 0.1 ملغم. أعد هذه الخطوة بحيث تضيف نحو 5 مللتر في كل مرة، ولا تبدأ من الصفر في السحاحة بل أضف 5، 10، 15، 20 مللتر وأوجد الوزن في كل مرة. وكذلك سجل حجم الماء المضاف في كل مرة لأقرب 0.01 مللتر.

2-18 معايرة الحمض والقاعدة:

تستخدم طريقة المعايرة لمعرفة تركيز حمض أو قاعدة في عينة، ويجب تحديد إذا ما كان الحمض أو القاعدة المراد معرفة تركيزه قوياً أو ضعيفاً وذلك لاختيار الدليل المناسب حيث إن الدليل يعطي تغييراً في اللون في مدى معين من درجة الحموضة، فعند معايرة حمض قوي مع قاعدة قوية تحدث نقطة النهاية عن $\text{pH} = 7$ والدليل المناسب هو الميثيل البرتقالي، أما إن كان الحمض قوياً وبعاير بقاعدة ضعيفة فتحدث نقطة النهاية عند $\text{pH} < 7$ ؛ أي أن الوسط يكون حمضياً ويستخدم دليل الميثيل البرتقالي، وفي معايرة حمض ضعيف بقاعدة قوية فإن الوسط عند نقطة النهاية يكون قاعدياً $\text{pH} > 7$ ويستخدم دليل الفينولفثالين.

معايرة الخل لمعرفة نسبة حمض الخليك:

نظراً لأن هذا النوع من المعايرة عبارة عن حمض ضعيف مع قاعدة قوية فإن الدليل الملائم هو الفينولفثالين.

يجب في حالة معايرة محلول هيدروكسيد الصوديوم لمعرفة تركيزه بدقة، واستخدام مادة فتالات البوتاسيوم الهيدروجين Potassium hydrogen phthalate (KHP) حيث يحضر منها محلول عياري كالتالي:

1. يتم تسخين نحو 5 جرامات من KHP عند درجة حرارة 110 درجة مئوية ولمدة ساعتين.
2. زن بدقة حوالي 0.80 جرام من KHP بطريقة فرق الوزن بحيث تزن أولاً قارورة الوزن فارغة ثم تضع فيها نحو 0.80 جرام ثم تقرأ الميزان بدقة وتحسب وزن مادة KHP.
3. أنقل هذه الكمية بحرص إلى دورق المعايرة سعة 250 ملتر، وأضف إليها 25 ملتر ماء خالياً من CO₂ وأضف 2 نقطة من الفينولفثالين.
4. املأ السحاحة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ثم عاير، إلى أن تصل إلى أول نقطة تعطي لوناً بنفسجياً يدوم لمدة 30 ثانية. احسب تركيز محلول هيدروكسيد الصوديوم.
5. أعد الخطوات 3، 4 ثلاث مرات واحسب معدل تركيز هيدروكسيد الصوديوم معايرة الخل.

لتحضير عينة من الخل:

1. لتحضير عينة من الخل اسحب بالماصة 50 ملتر من الوعاء المحتوي على الخل ثم أفرغها في دورق حجمي 500 ملتر، وأضف ماء مقطراً خالياً من ثاني أكسيد الكبريت.
2. خذ من هذا المحلول بالسحاحة 25 ملتر وضعها في دورق المعايرة، وإذا كان هناك لون ملحوظ لهذه العينة فأضف إليها 25 مل ماء مقطراً ثم أضف 2 نقطة من الفينولفثالين.

3. إبدأ المعايرة بإضافة هيدروكسيد الصوديوم من السحاحة إلى ظهور اللون البنفسجي الذي يدوم لمدة 30 ثانية.

4. أعد الخطوات 2، 3 ثلاث مرات واحسب معدل نسبة حمض الخليك في عينة الخل بالجرام في 100 مللتر من العينة الأصلية.

مثال: احسب الرقم الهيدروجيني لمحلول HCl حجمه 25 مل وتركيزه 0.1 مولار عند معايرته بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.01 مولار وحجم هيدروكسيد الصوديوم المضافة من السحاحة كما يلي: 5، 10، 15، 20، 25، 30 مل.

الحل: حجم NaOH = 5 مل

تركيز HCl = 0.1 مولار

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

$$= -\log (0.1)$$

$$= -\log 10^{-1}$$

$$= -(-1)$$

$$= 1$$

حجم NaOH = 20 مل

$$\text{عدد مولات HCl} = 25 \times 0.1 = 2.5 \text{ مل}$$

$$\text{عدد مولات NaOH} = 20 \times 0.1 = 2.0 \text{ مل}$$

$$\text{عدد مولات HCl المتبقية} = 0.5 \text{ مول}$$

$$\text{تركيز HCl المتبقي} = 45/0.5 = 0.011 \text{ مولار}$$

3-18 معايرة الكلوريد:

تستخدم نترات الفضة في معايرة الهاليدات، Cl^- ، Br^- ، I^- وفي هذه التجربة ستم معايرة الكلوريد بنترات الفضة:

1. تحضير محلول نترات الفضة: زن بدقة نحو 8.6 - 8.4 جرام من نترات الفضة، وخذ الوزن بدقة ثم انقل المادة بحرص إلى دورق حجمي سعة 500 ملتر، أضف كمية من الماء ورج الدورق حتى تذوب نترات الفضة، ثم أكمل للعلامة بالماء ثم احسب مولارية هذا المحلول من العلاقة:

$$\text{الوزن} = \text{المولارية} \times \text{الوزن الجزيئي} \times 500 / 1000$$

2. خذ أربعة دوارق للمعايرة ونظفها، باستخدام الماصة خذ 20 ملتر من محلول الكلوريد وضع هذا الحجم في كل من الدوارق الأربعة، أضف 20 ملتر ماء لكل دورق ثم أضف لكل دورق نقطة من الميثيل البرتقالي، سيظهر لون أصفر ثم أضف نقطة من (1:1) حامض النتريك سيتغير اللون إلى الأحمر.

3. أضف 1 جرام من بايكربونات الصوديوم لكل دورق وحرك لإذابة هذه المادة التي ستعادل الزيادة في حمض النتريك وستجعل درجة حموضة المحلول ملائمة للمعايرة. خفف كلاً من المحاليل إلى 50 مل بالماء المقطر، ثم أضف 1 ملتر من محلول كرومات البوتاسيوم مستخدماً ماصة 1 ملتر.

4. يستحسن البدء بمعايرة محلول خال، وهو أن تأخذ دورقاً آخر للمعايرة وتضيف له 50 ملتر ماء ونقطة من الميثيل البرتقالي، ثم أضف نقطة من (1:1) حامض النتريك سيتغير اللون إلى الأحمر ثم 1 جرام من بايكربونات الصوديوم ثم 1 مل من محلول كرومات البوتاسيوم ثم عاير هذا المحلول بإضافة نترات الفضة من السحاحة حتى يصير اللون أصفر بنياً. سجل حجم نترات الفضة ثم ابدأ بمعايرة محاليل الكلوريد بالطريقة

نفسها وعين الحجم عند نقطة النهاية ثم احسب تركيز الكلوريد بعد طرح حجم نترات الفضة المستهلكة في المحلول الخالي.

4-18 معايرة المعقدات:

يُعدُّ مركب الإيثيلين الثنائي الأمين رباعي حمض الخليك EDTA معقداً ممتازاً، ويكون مع أيون المعدن شكلاً مغلياً، وبدل استخدام EDTA القليل الذويان يستخدم ملح الصوديومي $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ، ويوجد في هذا المركب ست ذرات قابلة لتكوين روابط تساهمية مع ذرة المعدن المركزية، ويتكون نتيجة لذلك مركب خماسي الحلقة، ويتفاعل EDTA مع أيونات المعدن بنسبة 1:1؛ أي أن عدد مولات أيون المعدن تساوي عدد مولات EDTA عند اكتمال التفاعل. إذن Al^{3+} ، Ca^{2+} ، Mg^{2+} كلها تتفاعل بالنسبة نفسها (1:1).



ويتضح من هذه المعادلة أن تأين المركب المعقد يعتمد على درجة حموضة الوسط، أي إذا ما زاد تركيز أيون الهيدروجين فإن التفاعل سيسير في اتجاه عكسي يؤدي إلى تفكك المركب المعقد، لهذا يجب أن يكون الوسط قاعدياً عند $\text{pH} > 7$ معايرة الأيونات التي تكون معقدات ضعيفة (قابلة للتفكك) مثل Ca^{2+} ، Mg^{2+} ، في حين يمكن معايرة أيونات Ni^{2+} ، Zn^{2+} في وسط حمضي؛ لأن هذه الأيونات تكون مركبات معقدة عالية الثبات، لهذا تجري معايرات EDTA في وجود محاليل منظمة لدرجة الحموضة (Buffers).

إن المادة المستخدمة كدليل في معايرة المعقدات هي عبارة عن أصباغ عضوية تتفاعل مع عدة أيونات من المعادن، ويجب أن يكون المعقد المتكون من أيون المعدن ومادة الدليل معقداً أقل ثباتاً من المعقد المتكون من أيون المعدن والـ EDTA، وذلك حتى ينتهي التفاعل بين EDTA وأيون المعدن، وعند نقطة النهاية يتفاعل الأيون

الناتج من تفكك المعقد مع مادة الدليل فيتكون بذلك معقد له لون مميز نستطيع بواسطة هذا اللون تحديد نقطة النهاية.

تعيين عسر الماء بالمعايرة المعقدة:

إن وجود أيون الكالسيوم Ca^{2+} والمغنيسيوم Mg^{2+} يؤديان إلى ظاهرة عسر الماء، ويمكن تعيين تركيز كل من هذين الأيونين باستخدام محلول EDTA واستخدام (Eriochrome BlackT) كدليل تحضير وتعيين 0.005 مولار EDTA:

1. أحضر كأساً زجاجياً وضع فيه 450 مللتر ماء مقطراً، ثم أضف 0.5 جرام من هيدروكسيد الصوديوم ثم 0.05 جرام من $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ثم أضف نحو 1.0 جرام من EDTA لهذا الكأس وخفف إلى 500 مللتر.

2. جفف 2 جرام من $CaCO_3$ عند درجة حرارة $110^\circ C$ لمدة ساعة ثم بردها في المجفف (Descicator).

3. زن بدقة 0.20 - 0.25 جرام من كربونات الكالسيوم وانقلها إلى دورق معايرة 250 مللتر وسجل بدقة وزن $CaCO_3$ الموجود في هذا الدورق.

4. أضف 5 مللتر من حامض HCl المركز، وبعد إتمام الذوبان أضف نحو 50 مللتر ماء مقطراً، ثم يتم غليان هذا المحلول لمدة 5 دقائق لطرد غاز ثاني أكسيد الكربون. ثم انقل هذا المحلول إلى دورق حجمي سعة 500 مللتر وخفف بالماء المقطر للعلامة.

5. خذ بالمصاصة 25 مللتر من محلول كربونات الكالسيوم في دورق معايرة 250 مللتر، وأضف 10 مللتر من منظم الحموضة الأمونيومي ثم أضف 5 نقاط من محلول الدليل Eriochrome BlackT ثم عاير بمحلول EDTA إلى أن يظهر اللون الأزرق، أعد هذه المعايرة ثلاث مرات ثم خذ معدل الحجم عند نقطة النهاية ثم احسب عدد ملي مول EDTA.

$$\text{حجم العينة} \times [\text{Ca}^{2+}] = \text{حجم EDTA} \times \text{مولارية EDTA}$$

6. استخدم محلول EDTA وعاير 50 مللتر من الماء بعد إضافة 10 مللتر من محلول منظم الحموضة، وأعد هذه المعايرة ثلاث مرات ثم احسب تركيز Ca^{2+} المسبب لعسر الماء.

تعيين الكالسيوم والماغنيسيوم في الماء:

في التجربة السابقة تم تعيين الكالسيوم المسبب لعسر الماء، وفي هذه التجربة سيتم تعيين كل من الكالسيوم والماغنيسيوم في الماء.

الطريقة:

1. خذ العينة المراد تحليلها وضعها في دورق حجمي 250 مللتر وخفف بالماء المقطر إلى العلامة.

2. خذ ثلاثة دوارق معايرة وضع في كل منها 20 مللتر من العينة السابقة مستخدماً الماصة، أضف لكل دورق نقطة من محلول الميثيل البرتقالي واحد مللتر من محلول منظم الحموضة $\text{pH} = 10$ ، سيظهر لون أصفر وإلا فعادل المحلول باستخدام محلول هيدروكسيد الصوديوم ثم أضف 5 مل من منظم الحموضة $\text{pH} = 10$.

3. لكل دورق أضف نحو 20 مللتر ماء مقطراً ثم سخن إلى درجة حرارة $60 - 80^\circ \text{م}$. أضف محلول الدليل Eriochrome Black T فيظهر لون أحمر غامق.

4. عاير بمحلول EDTA ورج الدورق وقس درجة الحرارة التي تكون دائماً نحو 60°م واستمر في المعايرة حتى يتحول اللون من بنفسجي / أحمر / أرجواني ثم أزرق.

5. نقطة النهاية هذه تعطي عدد ملي مولات EDTA التي تساوي عدد ملي مول Ca^{2+} زائد عدد ملي مول Mg^{2+}

6. خذ ثلاثة دوارق معايرة نظيفة، وأضف لكل منها 20 مللتر من العينة المراد تحليلها، أضف لكل دورق نقطة من محلول الميثيل البرتقالي، وعادل المحلول بإضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم حتى يتحول اللون من الأحمر إلى اللون الأصفر، ثم رج الدورق وأضف نقطة نقطة نحو 5 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم، وهذه الزيادة في هيدروكسيد الصوديوم ستعمل على ترسيب Mg^{2+} بشكل $Mg(OH)_2$.

7. أضف نحو 20 مللتر ماء مقطر لكل دورق وكمية قليلة من دليل الكالكون (calcon) ثم عاير بمحلول EDTA حتى يتحول اللون من أحمر/أرجواني ثم الأزرق عند نقطة النهاية هذه:

$$\text{عدد ملي مولات EDTA} = \text{عدد ملي مولات } Ca^{2+}$$

احسب تركيز Ca^{2+}

8. احسب الفرق بين عدد ملي مولات EDTA في المعايرة الأولى والثانية، وهذا يعطي عدد ملي مولات Mg^{2+} .

احسب عدد ملي جرام كل من Ca^{2+} ، Mg^{2+} ثم احسب عدد ملي جرام لكل واحد في اللتر وهذا يعطي التركيز ppm.

18-5 معايرة الكلوريد بالطريقة الجهدية:

تشتمل الطرق الجهدية على نوعين من طرق التحليل، الطريقة الجهدية المباشرة، وفيها يتم وضع المادة المراد تعيينها في خلية بها محلول إليكتروليتي وقطبَان أحدهما القطب المرجع والآخر هو القطب الدليل، ويوضع بالخلية محرك مغناطيسي. وتوضع المادة المتفاعلة في السحاحة ويجب أن تكون معروفة التركيز. وتبدأ المعايرة بإضافة

أحجام معينة من المحلول الذي بالسحاحة فيحصل تغير في جهد القطب الدليل، ويكون هذا التغير طفيفاً في البداية، وعند الاقتراب من نقطة التكافؤ يزيد معدل التغير في جهد القطب، ويراعى هنا إضافة المحلول من السحاحة قطرة قطرة حتى يمكن حصر نقطة التكافؤ.

والقطب الدليل الذي يستخدم في هذه التجربة هو من نوع الثاني، حيث يدل القطب على أنيون يتفاعل مع الكتيون المميز لمادة القطب ويكونان راسباً. ويستخدم في هذه التجربة قطب الفضة، حيث يستجيب لأيون الكلوريد. أما بالنسبة للقطب المرجع فيمكن استخدام قطب الكالوميل أو قطب الفضة/كلوريد الفضة.

الأجهزة المطلوبة: مقياس درجة الحموضة، حيث يستخدم لقياس فرق الجهد بين جهد القطب الدليل وجهد القطب المرجع. قطب الفضة، القطب المرجع، محرك مغناطيسي، سحاحة، خلية، ماصة.

المحاليل: محلول نترات الفضة، محلول حمض النتريك، نترات الباريوم.

الطريقة: صل جهاز مقياس الحموضة بمصدر التيار ودعه لمدة خمس دقائق.

اسحب بالماصة 20 مل من محلول الكلوريد المراد تحليله ثم ضعه في الخلية، ثم أضف إليه 55 مل من الماء المقطر الخالي من الأيونات، ثم أضف من 3-4 نقط من محلول حمض النتريك ونحو نصف جرام من نترات الباريوم.

اغسل المحرك المغناطيسي ثم ضعه في الخلية.

اغسل القطبين بماء مقطر، ثم اغمرهما في المحلول بداخل الخلية، ثم ثبت الأقطاب وابدأ المحرك المغناطيسي واقرأ الجهد.

ابدأ المعايرة بإضافة 0.5 مل من محلول نترات الفضة بالسحاحة.

أضف في كل مرة محلول نترات الفضة، وخذ القراءة من جهاز مقياس الحموضة، وسجل هذه القراءة مقابل الحجم المضاف من السحاحة.

عندما تقترب من نقطة النهاية ستجد أن قراءة الجهد قد زادت على القراءات السابقة، ففي هذه الحالة قلل الكمية المضافة من السحاحة إلى 0.1 مل أو أقل استمر في الإضافة حتى تصبح قيمة الجهد الناتجة تقريباً ثابتة. ثم أضف 0.5 مل في كل مرة وسجل قيمة الجهد.

ارسم المنحنى للمعايرة حيث الجهد يكون المحور الصادي وحجم نترات الفضة يمثل المحور السيني، ثم عين نقطة النهاية من النقطة التي يغير فيها المنحنى اتجاهه، وأنزل من هذه النقطة عموداً على المحور السيني، وعين حجم نترات الفضة التي تفاعلت مع الكلوريد الموجود بالخلية ثم عين تركيز الكلوريد من العلاقة

$$M_1V_1 = M_2V_2$$

عين تركيز الكلوريد بالجرام في اللتر من المحلول الأصلي.

18-6 تعيين الفلوريد في معجون الأسنان باستخدام القطب الأيوني المنتخب:

تتكون الأقطاب الأيونية الفشائية من غشاء ذي خاصية انتخائية للأيون المنتخب، هذا بالإضافة إلى قطب مرجع داخلي يكون عادة من قطب القصبة وكلوريد الفضة $Ag|AgCl$ ، وعند غمر هذا القطب في محلول يحتوي أيوناً يمكن اختياره على سطح القطب ومن ثم سيتكون جهد بين هذا القطب وقطب المرجع الخارجي، وتتناسب قيمة هذا الجهد طردياً مع تركيز الأيون بداخل المحلول.

يستخدم في هذه التجربة قطب الفلوريد، وهو عبارة عن بلورة من فلوريد اللانثيوم مضافة إليها ذرات من عنصر اليوروبيوم لزيادة التوصيل الكهربائي.

ويمكن التعبير عن جهد القطب الأيوني المنتخب بالمعادلة التالية:

$$E = E^{\circ} \pm (0.059/Z)\log a_{z+}$$

حيث

E تمثل جهد القطب

E° ثابت يعتمد على طبيعة القطب المرجع الداخلي، وعلى المحلول بداخل القطب، وتركيب الغشاء.

Z تمثل شحنة الأيون.

a_{z+} هي فاعلية الأيون المطلوب تحليله.

الأجهزة والأدوات:

جهاز قياس الفولت، قطب الفلوريد، القطب المرجع، محرك مغناطيسي، أوعية حجمية بلاستيكية.

المواد:

محلول فلوريد الصوديوم (0.1 M as F)، محلول منظم لدرجة الحموضة TISAB، معجون أسنان.

الطريقة:

إن أيون الفلوريد يتفاعل مع الزجاج، لذا يجب تجنب أوعية الزجاج واستخدام الأوعية البلاستيكية الحجمية وعند استخدام الماصة أو السحاحة فيجب أخذ الحجم على وجه السرعة لتقليل زمن التصاق المحلول بالزجاج خصوصاً عند تحضير المحاليل القياسية.

يتم وزن نحو 2-3 جرامات من معجون الأسنان في كأس بلاستيكي، أضف نحو 50 مل من الماء المقطر الخالي من الأيونات ثم حرك مستخدماً المحرك المغناطيسي،

عند الحصول على محلول كامل التعليق انقل هذا المحلول إلى وعاء حجمي بلاستيكي سعة 100 مل، ثم أضف عليه 25 مل من محلول منظم الحموضة TISAB مستخدماً مخبراً بلاستيكيّاً مدرجاً، ثم خفف بالماء إلى العلامة. احسب تركيز فلوريد الصوديوم في كل من الأوعية الحجمية الستة. انقل كل واحد من هذه المحاليل إلى الخلية المحتوية على قطب الفلوريد والقطب المرجع، وقم بقياس الجهد لكل من هذه المحاليل، ثم انقل محلول معجون الأسنان إلى الخلية، وقم بقياس الجهد لهذا المحلول. باستخدام ورق الرسم اللوغارتمي ارسم الجهد مقابل لوغارتم تركيز الفلوريد، ثم من هذا المنحنى احسب تركيز الفلوريد في محلول معجون الأسنان، وذلك من قيمة الجهد لهذا المحلول، واحسب نسبة الفلوريد المئوية في العينة المأخوذة.

الطرق الطيفية

7-18 تعيين الفوسفور بالطرق الطيفية

يتكون الضوء من موجات ذات اتجاهين، اتجاه مغناطيسي يتعامد معه اتجاه كهربائي وعند مرور الضوء في محلول به جزيئات يتم التداخل بين الضوء والمادة، حيث تمتص الذرات الضوء عند طول موجي معين، ويأخذ الإلكترون الطاقة المصاحبة للضوء فينتقل إلى مستويات طاقة عليا، وإذا ما استخدمت الظروف الملائمة فإن العلاقة بين امتصاص الضوء وتركيز المادة التي تمتص الضوء تكون علاقة طردية كما يظهر من المعادلة التالية:

$$A = \log \frac{P_0}{P} = abc$$

كما مر ذلك عندما تمت مناقشة قانون بير، حيث $A =$ الامتصاص، $P_0 =$ شدة الضوء الساقط، $P =$ شدة الضوء النافذ، $a =$ الامتصاصية الجزيئية، $b =$ سمك الخلية، $c =$ تركيز المادة بالمول/لتر.

تتميز مركبات الفوسفور بأنها عديمة اللون، وإذا ما أريد أن تظهر هذه المركبات لونا ليمتص في النطاق المرئي، إذن لا بد من إضافة مادة تتفاعل مع الفسفور لتكون مركباً ذا لون. وفي هذه الحالة يستخدم موليبيدات - فاناديت حيث تتفاعل هذه المادة مع مركبات الفسفور فيتكون مركب له لون أصفر تزداد شدة اللون بازدياد تركيز الفسفور في المحلول.

الأجهزة:

جهاز الطيف: ويتكون من مصدر ضوئي، ومحلل للأمواج الضوء، وخلية تحتوي على محلول المادة المراد تحليلها، ثم كاشف يبين الإشارة الناتجة، وقارئ لهذه الإشارة.

المحاليل والمواد الكيميائية:

مولبيدات فاناديت، أورثوفوسفات البوتاسيوم الثنائي الهيدروجين.

يتم تحضير محلول مولبيدات - فاناديت بإذابة 25 جراماً من $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ في 300 مل ماء، وهذا يُعدُّ محلول (A) ثم يؤخذ 1.25 غرام أمونيوم ميتا فإن أديت NH_4VO_3 وتذاب في 300 مل ماء مقطر، ثم يسخن هذا المحلول إلى درجة الغليان ثم يبرد، ويُعدُّ هذا المحلول (B)، تتم إضافة 330 مل من حمض الهيدروكلوريك إلى محلول B.

يتم تحضير محلول تركيز 100 ppm من الفوسفور، وذلك بإذابة الوزن المطلوب من مادة أورثوفوسفات البوتاسيوم الثنائي الهيدروجين في دورق حجمي سعة 250 مل.

يتم تحضير محلول يستخدم لتحضير المحاليل القياسية الأخرى، إذ يؤخذ 20 مل من المحلول السابق، وتوضع في دورق 100 مل، ثم تخفف بالماء إلى العلامة. ومن هذا المحلول يتم أخذ الحجم التالي 2.0، 4.0، 6.0، 10.0، 15.0 مل، ويوضع كل منها في دورق حجمي 50 مل، يضاف لكل دورق 25.0 مل من محلول مولبيدات - فاناديت ثم تخفف بالماء إلى العلامة.

يتم تحضير المحلول المرجع بإضافة 25.0 مل من محلول مولبيدات - فاناديت ثم تخفف بالماء إلى العلامة.

يتم أخذ 10.0 مل من المحلول المراد تحليله بالمناصة وضعه في دورق حجمي سعة 50 مل. أضف إلى هذا المحلول 25.0 مل من محلول مولبيدات - فاناديت ثم تخفف بالماء إلى العلامة.

انتظر لمدة 15 دقيقة ليتكون اللون الأصفر. خذ أحد المحاليل القياسية ثم اقرأ الامتصاص عند طول موجي 350 nm، غير طول الموجة إلى 700 nm ثم اقرأ الامتصاص، وهكذا إلى أن تصل إلى 700 nm. ارسم الامتصاص كمحور صادي

وطول الموجة كمحور سيني، وارسم المنحنى، وحدد الطور الموجي الذي يكون عنده الامتصاص أعلى قيمة، وتسمى هذه λ_{max} ، وثبت الجهاز عند هذه الموجة. وفي هذه الحالة تكون λ_{max} عند 430 nm.

ضع كمية من المحلول المرجع في الخلية ثم اضبط الامتصاص إلى القراءة صفر، وذلك بتحريك المؤشر ليقراً امتصاص صفر.

قم بقياس الامتصاص لكل المحاليل القياسية عند هذه الموجة من الضوء، ثم ارسم المنحنى العياري بين الامتصاص A والتركيز C. قم بقياس امتصاص المحلول المجهول ومن المنحنى العياري، عين تركيز الفوسفور في هذا المحلول ثم احسب تركيز الفوسفور في المحلول الأصلي.

8-18 تعيين الصوديوم في الإسمنت بجهاز الانبعاث اللهبى :

المقدمة :

عند وضع محلول العينة في اللهب فإن المذيب سيتبخّر، والمركبات ستنفك وتغطي الذرات، وهذه الذرات يمتص بعضها الطاقة من اللهب فتنتقل الإلكترونات إلى مستويات طاقة أعلى، وحيث إن عمر الحالة المثالية يتراوح بين 10^{-7} - 10^{-8} ثانية فإن الإلكترونات ستفقد الطاقة الممتصة وتعود إلى حالة الخمود، وإذا استطعنا قياس شدة الطاقة المنبعثة حال رجوع الإلكترونات إلى حالة الخمود فسنعلم أن هناك علاقة طردية بين شدة الضوء المنبعث وتركيز المادة المراد تحليلها، ولكن هناك صعوبة تواجه هذه الطريقة، وهي تأثير المتداخلات التي قد تعطي ضوءاً عند طول الموجة نفسه التي نقيس عندها انبعاث المادة المراد تحليلها، لهذا يجب التغلب على هذه الظاهرة إما بفصل المتداخلات أو باختيار طول موجة لقياس انبعاث المادة المراد تحليلها، بحيث لا يظهر ضوء من انبعاث المتداخلات عند هذه الموجة.

إن جودة الإسمنت تعتمد على كمية الصوديوم التي يجب أن تكون قليلة، وإلا فمن المعروف أن أملاح الصوديوم تذوب في الماء، لهذا يجب تعيين الصوديوم في

الإسمنت لمعرفة ما إذا كانت كمية الصوديوم عالية، فإن هذا يعني أن البناء الذي سيدخل في إنشائه هذا النوع من الإسمنت سيتشقق ويتصدع بمجرد نزول المطر أو عند صب الماء على هذا البناء.

الأجهزة والأدوات:

جهاز الانبعاث اللهبى، كأس زجاجي سعة 150 مل وآخر سعة 250 مل، سحاحة، ماصة 5 مل وماصة 50 مل، دورق حجمي عدد 8 سعة 100 مل وواحد 250 مل، أوراق ترشيح رقم 4، قضيب زجاجي، غطاء زجاجي، سطح تسخين كهربائي.

المحاليل والمواد الكيميائية:

محلول كلوريد الصوديوم، الإسمنت، محلول كلوريد الكالسيوم 25 مغم/مل، حمض هيدروكلوريك مركز.

الطريقة:

زن بدقة نحو 0.5 جرام من الإسمنت وانقلها إلى كأس سعة 250 مل ثم بلل الإسمنت بنحو 1 مل ماء مقطر، ثم أضف 10 مل من حمض الهيدروكلوريك المركز بعناية، ثم بخر المحلول على سطح ساخن حتى يقارب الجفاف، ولا تسخن ليصير المحلول جافاً تماماً، ثم أضف نحو 20 مل ماء مقطر. سخن المحلول ليغلي ثم غطه بغطاء زجاجي ودعه يسخن تحت درجة الغليان لمدة 20 دقيقة. برد المحلول بتركه لمدة ثم رشحه بورقة الترشيح، ثم اغسل المتبقي بالماء المقطر من خلال ورقة الترشيح، ثم اجمع الراشح في دورق حجمي سعة 100 مل، ثم خفف بالماء المقطر للعلامة. خذ 50 مل من هذا المحلول بالماصة وضعه في دورق حجمي سعة 100 مل ثم خفف بالماء المقطر للعلامة.

تحضير المحاليل القياسية من كلوريد الصوديوم:

حضر محلول كلوريد الصوديوم ذا التركيز 100 مغم/لتر في دورق حجمي سعة 250 مل. حضر محلول كلوريد الكالسيوم ذا التركيز 25 مغم/مل. خذ ستة دوارق حجمية سعة 100 مل إلى الدورق الأول أضف 5 مل من محلول كلوريد الكالسيوم ثم خفف بالماء إلى العلامة، وهذا يمثل المحلول المرجع (Blank) ثم إلى كل من الدوارق الخمسة الباقية أضف 5 مل من محلول كلوريد الكالسيوم. أضف إلى الدورق رقم (2) 1 مل من محلول كلوريد الصوديوم 100 مغم/لتر، وإلى دورق رقم (3) أضف 3 مل من محلول كلوريد الصوديوم وإلى دورق رقم (4) أضف 5 مل من محلول كلوريد الصوديوم وإلى دورق رقم (5) أضف 7 مل من محلول كلوريد الصوديوم وإلى الدورق رقم (6) أضف 10 مل من محلول كلوريد الصوديوم مستخدماً جهاز الانبعاث اللهبى، ابدأ بالمحلول المرجع ليقرأ الجهاز القيمة صفر ثم قم بقياس شدة الانبعاث لكل من المحاليل القياسية، ارسم المنحنى الذي يمثل شدة الانبعاث كمحور صادي وتركيز الصوديوم كمحور سيني ثم قم بقياس شدة الانبعاث للمحلول المحتوي على الإسمنت، ومن المنحنى العياري عين كمية الصوديوم، ثم عينها في المحلول الأصلي، وعين النسبة المئوية للصوديوم في العينة المأخوذة من الإسمنت.

18-9 تعيين النحاس بجهاز الامتصاص الذري:

يستخدم جهاز الامتصاص الذري في تعيين العديد من المعادن، ويتكون هذا الجهاز من مصدر ضوئي خاص لكل معدن، وجزء يتحول فيه المركب إلى ذرات وهو اللهب ثم من فاصل موجات الضوء وكاشف وقارئ للإشارة.

الأجهزة:

جهاز الامتصاص الذري - مصدر ضوئي خاص، يصدر ضوءاً عند طول موجي معين، وهو المصباح ذو المهبط المجوف (HCL). سحاحة 100 مل، دوارق حجمية 1.0 لتر، 100 مل كأس زجاجي 250 مل، ماصة 20 مل، مخبر مدرج 100 مل.

المواد:

خام النحاس، حمض نترك مركز، حمض كبريتيك (1:1)، كبريتات النحاس لتحضير المحاليل القياسية.

الطريقة:

جفف نحو 0.25 جرام من خام النحاس عند 110 درجة مئوية في فرن لمدة 1-2 ساعة، ثم دعه يبرد في وعاء ماص الرطوبة (Descicator). خذ نحو 0.1 جرام من الخام وضعه في كأس 250 مل، وأضف 10 مل من حمض النترك المركز، ثم قم بتغطيته بالغطاء الزجاجي، وسخن داخل غرفة الغازات حتى يذوب النحاس وقد يتبقى راسب قليل.

بعد أن يتم تبريد محتويات الكأس أضف 10 مل من حمض الكبريتيك (1:1) بعناية تظهر أبخرة ثالث أكسيد الكبريت SO_3 ، ثم برد ثم خفف بالماء الحار لحجم 90 مل ثم سخن دون الغليان لمدة 15 دقيقة ثم رشح المحلول باستخدام ورق ترشيح واجمع الراشح في دورق حجمي 1.0 لتر، اغسل المتبقي بالماء من خلال ورقة الترشيح، بالماء الحار ثم دعه يبرد وخفف بالماء إلى العلامة 1.0 لتر.

احسب الوزن من كبريتات النحاس اللازم لتحضير معلول من النحاس تركيزه 100 mg/L وأذبه في دورق حجمي سعة 250 مل، استخدم هذا المحلول لتحضير المحاليل القياسية وذلك بالتخفيف كما يلي:

1. خذ سبعة دوارق حجمية سعة 100 مل وضع في الدورق الأول 100 مل ماء مقطر وهذا يمثل المحلول المرجع.
2. خذ 0.5 مل من محلول الكبريتات النحاس بالسحاحة وضعه في دورق 100 مل ثم خفف إلى العلامة بالماء.
3. خذ 1.0 مل، 5.0 مل، 7.0 مل، 10.0 مل، وأضف كل منها إلى دورق 100 مل وخفف بالماء ثم خذ 20 مل من محلول المجهول وضعها في دورق 100 مل وخفف بالماء إلى العلامة.
4. اضبط الجهاز إلى الامتصاص صفر باستخدام المحلول المرجع، ثم استخدم المحاليل القياسية واقراً امتصاص كل محلول ثم ارسم المنحنى العياري برسم A كمحور صادي وتركيز النحاس C كمحور سيني من المنحنى العياري، ثم احسب تركيز النحاس في المحلول الأصلي.

10-18 تحليل مخلوط ثلاثي من ايدروكربونات باستخدام كروماتوغرافيا الغاز:

خليط من البنتان، هيكسان، والهيبتان يتم فصله بكروماتوغرافيا الغاز، ويمكن استخدام العديد من الأعمدة الكروماتوغرافية وكاشف توصيل حراري بسيط، وكاشف السلك الساخن يكون كافياً لهذا النوع من الفصل.

يمكن معايرة استجابة الجهاز لكل مركب بإجراء التجربة على مخلوط يحتوي كميات معروفة من هذه المركبات. ودرجة الفصل يمكن تعيينها بإجراء الفصل لكل مركب على حدة.

المحاليل والكيمائيات:

تحضير محلول قياسي:

باستخدام الماصة أو السحاحة خذ الحجم التالية: بنتان عادي (5.00 مل)، هكسان عادي 10.00 مل، هيبتان عادي 15.00 مل ويجب أن تكون المحاليل

محضرة حديثاً في اليوم نفسه الذي تجرى فيه التجربة. ويجب حفظها بأنايب بلاستيكية محكمة الغلق، وكبديل يمكن وزن القياسيات وتدون النتائج على أساس الوزن أو استخدام الكثافة لحساب الوزن من الحجم.

تحذير:

يجب اتخاذ الحيطة اللازمة لئلا تتضرر إبرة الحقن، وهذه الإبرة تحتاج إلى تنظيف ملائم وتعامل بحذر حتى تعطي نتائج ثابتة. بعد كل استعمال انزع الضاغط، واغسل بالأسيتون واتركها لتجف. أدخل الإبرة في الموضع المطاطي في أحد الأطراف إلى أنبوبة زجاجية، وأدخل إبرة تنظيف بها أسيتون في الطرف الثاني، ثم اضغط الأسيتون خلال الأنبوب والإبرة غير النظيفة حتى تزول كل الشوائب، ثم مرر الهواء لتجفف أسطوانة الإبرة باستخدام ضاغط مائي، وعندما ينظف الزجاج يظهر لونه اللامع.

الطريقة:

احصل على مخلوط مجهول من المشرف، تصفح تعليمات الجهاز واستشر المشرف من أجل تشغيل الجهاز، لا تحاول عمل شيء لتثبيت درجة الحرارة، وباستخدام إبرة الحقن الملائمة احصل على كروماتوغرام لكل مركب على حدة من كل من مكونات المخلوط. ستنتج ثلاثة منحنيات كروماتوغرامية للمخلوط القياسي وثلاثة كروماتوغرامات للعينة المجهولة المراد تحليلها.

اعمل على تقليل معدل سريان الغاز الخامل، وثبت وضع المقدر عند حالة الوقوف، ثم قم بتنظيف وتجفيف كل الحاقتات والأنايب بالأسيتون.

تحليل البيانات:

إن مساحات المنحنيات على الكروماتوغرام تساوي حاصل ضرب الارتفاع في العرض عند منتصف الارتفاع للمنحنى، احصل على الأطوال باستخدام مسطرة ملم.

المكونات الفردية من المركبات يمكن التعرف عليها من مواضع منحنياتها على الكروماتوغرام أو بمعنى آخر من زمن الاستبقاء. وذلك بالرجوع إلى الكروماتوغرام الخاص بالمخلوط القياسي (زمن الاستبقاء).

يستخدم المخلوط القياسي للتقدير الكمي، حيث إن الكاشف لن يعطي استجابات متساوية لكل المركبات، ولهذا يجب تعيين معامل تقدير لكل مركب باستخدام المخلوط القياسي، وهناك طريقة بسيطة للتقدير وذلك بعمل مقارنة لمساحة المنحنى المطلقة لكل مركب بنسبتها المتوية في المخلوط، لهذا إذا كان 25% من مركب (أ) يعطي مساحة منحنى 40 فإن مساحة منحنى 80 تكون ناتجة من 50% من مركب (أ)، وبوضوح فإن دفعة عالية يمكن الحصول عليها بتحضير منحنى معايرة لنسبة مساحة كل مركب إلى المساحة الكلية للمركبات.

ومن معدل المساحة الكروماتوغرافية المقاسة لكل مركب من المجهول احسب معدل النسبة الحجمية لكل مركب في مخلوط العينة.

الملاحق والمراجع





الملاحق

الجدول (1): قيم F عند حد الثقة 95%

V1 \ V2	2	3	4	5	6
2	19.0	19.2	19.2	19.3	19.3
3	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94
4	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16
5	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95
6	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28
7	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87
8	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58
9	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37
10	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22
15	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79
20	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60
30	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42

جدول (2): قيم (t) عند حدود الثقة المختلفة

حدود الثقة		درجات الحرية (n-1)	عدد القياسات (النتائج) (n)
%95	%90		
12.706	6.314	1	2
4.303	2.920	2	3
3.182	2.353	3	4
2.776	2.132	4	5
2.571	2.015	5	6
2.447	1.943	6	7
2.365	1.895	7	8
2.306	1.860	8	9
2.262	1.833	9	10

جدول (3) : قيم (Q) عند حدود الثقة المختلفة

حدود الثقة		عدد القياسات (النتائج) (n)
%95	%90	
0.970	0.941	3
0.829	0.765	4
0.710	0.642	5
0.625	0.560	6
0.569	0.507	7
0.526	0.468	8
0.493	0.437	9
0.466	0.412	10
0.384	0.338	15
0.342	0.300	20
0.317	0.277	25
0.298	0.260	30

جدول (4) بعض الأقطاب المرجعية وقيمها الجهدية بالفولت

قطب المرجع	الجهد / فولت
Hg/Hg ₂ Cl ₂ (sat.), KCl (sat.) [S.C.E.]	+0.244
Hg/Hg ₂ Cl ₂ (sat.), 1.0 M-KCl [N.C.E.]	+0.281
Hg/Hg ₂ Cl ₂ (sat.), 0.10 M-KCl	+0.336
Hg/Hg ₂ SO ₄ (sat.), K ₂ SO ₄ (sat.)	+0.64
Ag/AgCl (sat.) KCl (sat.)	+0.199
Ag/AgCl (sat.), 1.0 M-KCl	+0.227
Ag/ASCI (sat.) 0.10 M-KCl	+0.290

جدول (5) بعض المحاليل المنظمة لدرجة الحموضة

محلول منظم درجة الحموضة	الرقم الهيدروجيني pH
0.05M-HCl + 0.09 M-KCl	2.07
0.1 M-potassium tetroxalate	21.48
0.1 M-potassium dihydrogen citrate	3.72
0.1 M-acetic acid + 0.1M-sodium acetate	4.64
0.01 M-acetic acid + 0.01M-sodium acetate	4.70
0.01M-KH ₂ PO ₄ + 0.01M-Na ₂ HPO ₄	6.85
0.05 M-borax	9.18
0.025 M-NaHCO ₃ + 0.025M-Na ₂ CO ₃	10.00
0.01M-Na ₃ PO ₄	11.72

المراجع

1. Douglas A. Skoog and Donald M. West: Fundamentals of Analytical Chemistry. Saunders, College publishing, Philadelphia, 1982.
2. Gary D. Christian and James E. O' reili: instrumental Analysis, Allyn and Bacon Inc. Boston , 1978.
3. Galen W, Ewing: instrumental Methods of Chemical Analysis, McGraw- Hill , London1975.
4. Pataki L and Zap, E.: Basic Analytical Chemistry, Pergamon Press 1980.
5. إبراهيم الزامل: الكيمياء التحليلية - التحليل الآلي - دار الخريجي الطبعة الثالثة 1419 هجرية

