الباب السابع عشر

العيارية بالتحليل الضوئى

obeikandl.com

obeikandl.com

نقطة التعادل بالتحليل الضوئى أو بالتحليل اللونى، تستخدم فى عيارية الإديتا فى الحالات الآتية :

1) عدم وجود دليل مناسب، لكن اللون هو المتغير الوحيد خلال عملية العيارية أو لتكوين المتراكب مع الإديتا.

2) لو تغير اللون للدليل ليس سهل التصور.

3) لو تغير اللون عند نقطة التعادل وليست حادة بسبب عدم ثبات ثابت الإستقرار أو قليلة بالنسبة لمتراكب الدليل والمعدن.

4) أو لغرض الإختيارية وتكوين – متراكب الدليل يجب تفاديه.

5) أو التركيز للمعدن المعاير يعتبر صغير جداً مقارنة مع تلك الأدلة.

6) لو المحلول الذى تتم به المعايرة يمتلك لون شديد أكثر من الدليل فى حالة المعايرة النهائية.

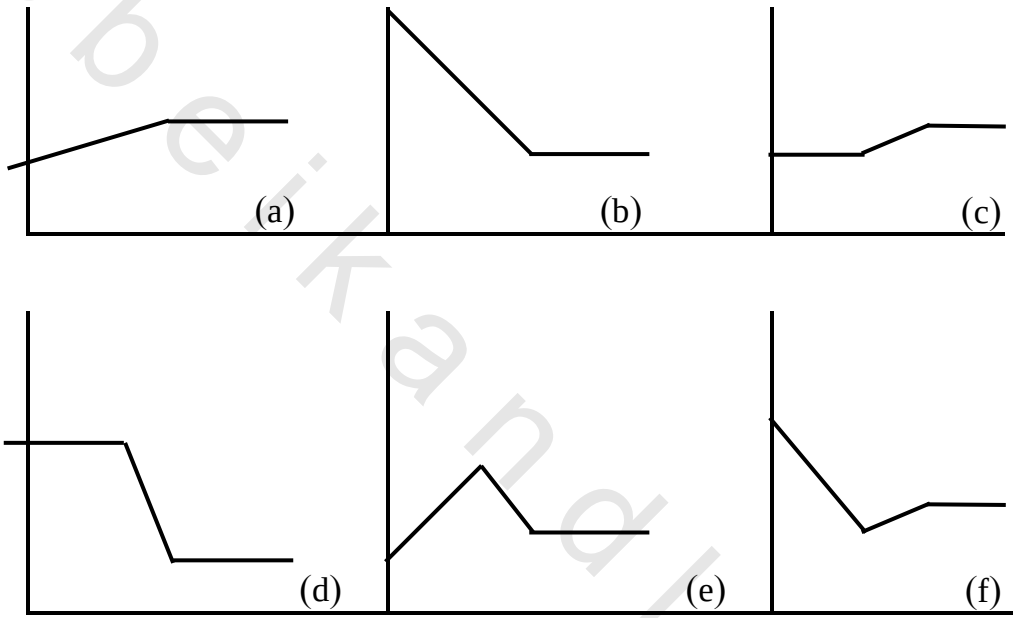
العيارية بالتحليل الضوئى ربما تجرى مع أو بدون أى وجود دليل. والمعالجة النظرية للمسألة وتدبير العينات المختلفة تبعاً لظروف هذه الخصوصيات.

المعايرة بدون إضافة دلائل :

تختلف بعض المتراكبات للإديتا مع المعادن فى لونها عن اللون للمعدن الحر أو أى وجود متراكبات أخرى. ومثال لذلك محلول كبريتات النحاس مثلاً عند رقم أيدروجينى 4- 5 يكون اللون له أزرق مخضر. بينما محلول متراكب الإديتا – نحاس عند نفس الرقم الأيدروجينى المسبق يكون أزرق غامق. وعليه عملية الإمتصاص لشدة الضوء خلال العيارية يمكن قياسها. الزيادة التدريجية فى الإمتصاص يمكن ملاحظتها حتى نقطة التكافؤ. وعند تلك النقطة من التعادل لا يحدث تغير فى اللون، ماعدا بواسطة الإضافة مع العيارية.

أنواع مختلفة من المنحنيات يمكن النظر إليها فى الأشكال الآتية، المثال السابق من المعايرة النوع (a)، ولو أن النحاس عوير عند رقم

أيدروجينى 10 فى محلول أمونيومى فإنه يعطى المنحنى (b)، نوع (c) أو (d) يمكن الحصول عليه لو المعدن الأول المعاير لا يتغير اللون خلال تكوين المتراكب، أوعلى الأقل تغير اللون لا يتأثر بالإمتصاص عند طول الموجه المختارة للعيارية للمعدن الثانى. ولو أن المعدنين يكونا متراكب لونى والإمتصاص للضوء يحدث لكلا المتراكبات عند إختيار منحنيات الطول الموجى.



مل – إديتا

شكل (1) الأنواع المختلفة لمنحيات العيارية بواسطة القياسات الضوئية (بدون أدلة)

مثال :

أيون البزموت ليس له لون ثم لا يعطى لون مع متراكب الإديتا ويمكن معايرته: لو أضيف بعض النحاس، خلال عملية العيارية، متراكب البزموت أولاً ومنحنى عيارية القياس الضوئى يعتبر خط أفقى، وبعد كل البزموت ما يحدث له تراكب مع الإديتا، يبدأ النحاس للإرتباط مع الإديتا ويزداد الإمتصاص، الكمية المطلوبة للنحاس ليست

معلومة ولا يوجد إحتياج التتابع مع العيارية حتى معايرة النحاس كاملاً. والنحاس فى هذه الحالة يعرف بأنه أيون دليل مقياس ضوئى.

المعايرة مع إضافة دليل :

ولو كان الدليل موجود خلال عملية المعايرة مع إضافة الإديتا فإن المعدن الحر سيتراكب. وبرسم المللى لتر معامل الإمتصاص، هذا الجزء من منحنى العيارية لا يوجد ميل أو حتى ميل طفيف. معتمداً على أى من تكوين متراكب المعدن – إديتا المصاحبة بواسطة تغير اللون أو عدم التغير (الجزء a ، المنحنى a الشكل (2) ، عندما كل المعدن الحر يرتبط مع الإديتا والزيادة التالية سوف تبدأ لإزالة المعدن من متراكب الدليل. هذه الخطوة تعتبر مصاحبة بواسطة التغير الكبير فى الإمتصاص الجزء (b) الشكل (a) شكل (2). وعندما كل المعدن يزال من الدليل بواسطة التخفيف الجزء (e) المنحنى a شكل (2).

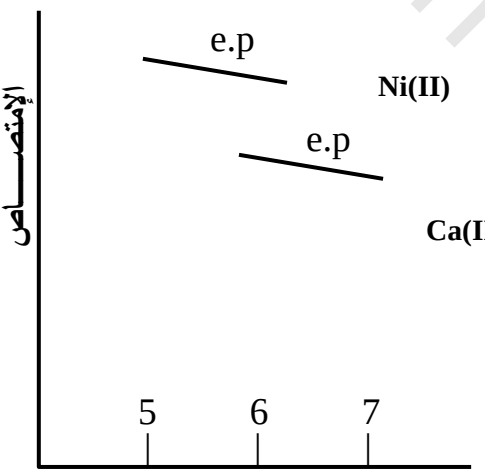
تجربة : تحديد النحاس بدون أى إضافة دليل :

الكواشف :

0.01 مولار محلول نحاس، 0.01 مولار إديتا محلول قياسى. محلول خلات محلول منظم 10.

الأدوات :

كما ذكر سابقاً مع وجود سحاحة دقيقة 1 مل أو 2 مل.



شكل (2) منحنيات العيارية لمقياس الضوء

obeikandl.com

طريقة العملى : ضع 5 مل (بالضبط) مستخدماً ماصة معدة لذلك. من محلول النحاس، فى خلية الإمتصاص. أضف 3 مل من محلول 5 – المنظم، إضبط الأجهزة لطول موجى حوالى 740 نانوميتر. أو بإستخدام مرشح أصفر بإستخدام الماء مرجع ضع الإمتصاص الصفر. أدخل العينة وعاير مع 0.1 مل لكل نقطة فى العيارية. واصل بالعيارية حتى مرحلة الإمتصاص لا تحدث تغير بعد إضافة أكثر من إضافة الإديتا.

الحسابات : إرسم الحجم بالمللى لتر على المحور السينى معامل الإمتصاص على الرأس. إرسم خطين مستقيمين خلال النقاط ثم إقرأ المللى لتر على التقاطع. لو المنحنى يحدث بالقرب من التقاطع إستخدم نقاط بعيدة من المحنى لتركيب الشكل.

1 مل 0.1 مولار إديتا ≡ 0.354 ملليجرام نحاس

تجربة : تعيين الحديد والنحاس فىنفس المحلول بدون إضافة دليل

الكواشف : 0.01 مولار محلول نحاس، 0.01 مولار محلول حديد ، 0.1 مولار محلول إديتا – قياسى، حمض الخليك، محلول أمونيوم، ورق دليل رقم أيدروجينى.

تحضير العينة للمحلول : إخلط 10 مل من المعدنين (بالضبط) فى دورق حجمى 160 مل ثم خفف إلى العلامة بالماء. عاير المحلول كما ذكر سابقاً..

الحسابات : إرسم المللى لتر للمحول المعاير على المحور السينى (الأفقى) مقابل الإمتصاص. إرسم ثلاث خطوط مستقيمة، الأول (الجزء المقطوع) يدل على كمية الإديتا المأخوذة لعيارية الحديد، ولتكن الجزء المقروء (A مل). الجزء المقطوع الثانى يدل على المللى لتر المطلوبة لعيارية المجموع لأيونات الحديد+ النحاس. ولتكن القراءة (B) مل.

ملليجرام حديد = 5.085 × A

ملليجرام نحاس = 0.354 × (B-A)

تجربة : تحديد الكالسيوم بإستخدام ميرواكسيد كدليل :

الكواشف : 0.01 مولار كالسيوم ، 0.01 مولار محلول إديتا (قياسى).

طريقة العملى : خذ 10 مل (بالضبط) لمحلول كالسيوم ضع المحلول فى خلية أو كأس ثم أضف 5 مل من هيدروكسيد الصوديوم، أضبط الطول الموجى 600- 625 نانومتر أو إستخدم مرشح برتقالى. إبدأ العيارية طبقاً تحت ظروف مناسبة للطريقة العامة، إستخدم زيادة صغيرة خاصة فى المدى حيث الكاسيوم يزال من متراكب الدليل.

الحسابات : إرسم المللى لتر بالمحور السينى والإمتصاص على الرأس. إرسم الخطوط المستقيمة خلال جزء العالى للمنحنى وعند خلال الجزء الثانى الأفقى. الأجزاء عند الثلاثى هى نقطة التعادل.

1 مل 0.1 مولار إديتا = 4.008 ملليجرام كالسيوم

obeikandl.com

أسئلـــــة

1- ما هى العلاقة بين ثابت الإستقرار والتفكك للمتراكب ؟

2- ما المقصود بهذه الجزئية ثابت الإستقرار الظاهرى ؟

3- كيف تعمل الزيادة الحمضية للمحلول المؤثر لمتراكب الإديتا ؟

4- ما المقصود بجزئية متراكب الدليل ؟

5- ما هى المتطلبات بالسنبة لدليل المعدن ؟

6- ما هو تغير لون إيريو كدليل قاعدة – حمض ؟

7- ضف تغير اللون للدلائل لعيارية المعادن الآتيـــة :

إيريو تى – مغنسيوم ، زنك ، كادميوم، رصاص، ميرواكسيد، كالسيوم ونحاس، نيكل ، بيروكثيكول بنفسجى – بزموت، نحاس، نيكل، بان – نحاس.

8- ما هو لون متراكب الدلائل ميرواكسيد للمغنسيوم، الزنك، الكوبلت؟

9- إشرح ماذا يكون تغير اللون أخضر – أصفر – بنفسجى عند نقطة النهاية عندما على الأصح محلول نحاس مركز فى وسط أمونيومى يعاير بإستخدام ميرواكسيد كدليل؟

10- يمكن إستخدام إيريو – تى كدليل فى وسط حمضى. إعط السبب لإجابتك؟

11- ما هو الأفضل لإضافة الكحول أو الإسيتون عندما يعاير النحاس ؟ بإستخدام بان – دليل؟

12- ما هو المقصود بهذه العبارة حجب الدليل ؟

13- ما هى أفضيلة إستخدام بيروكتيكول على الإيريوتى كدليل للعيارية فى الوسط الأمونيومى ؟

14- ما هو الحجب وعدم الحجب ؟

15- إعط أمثلة لتفاعل الإختزال المستخدمة لأغراض الحجب؟

16- لماذا يجب حفظ الإديتا القياسية فى قنينة خاصة (آنيه) ؟

17- هل الكالسيوم يمكن إجراء العيارية له فى الوسط الحمضى؟إعط السبب لإجابتك؟

*** *** ***