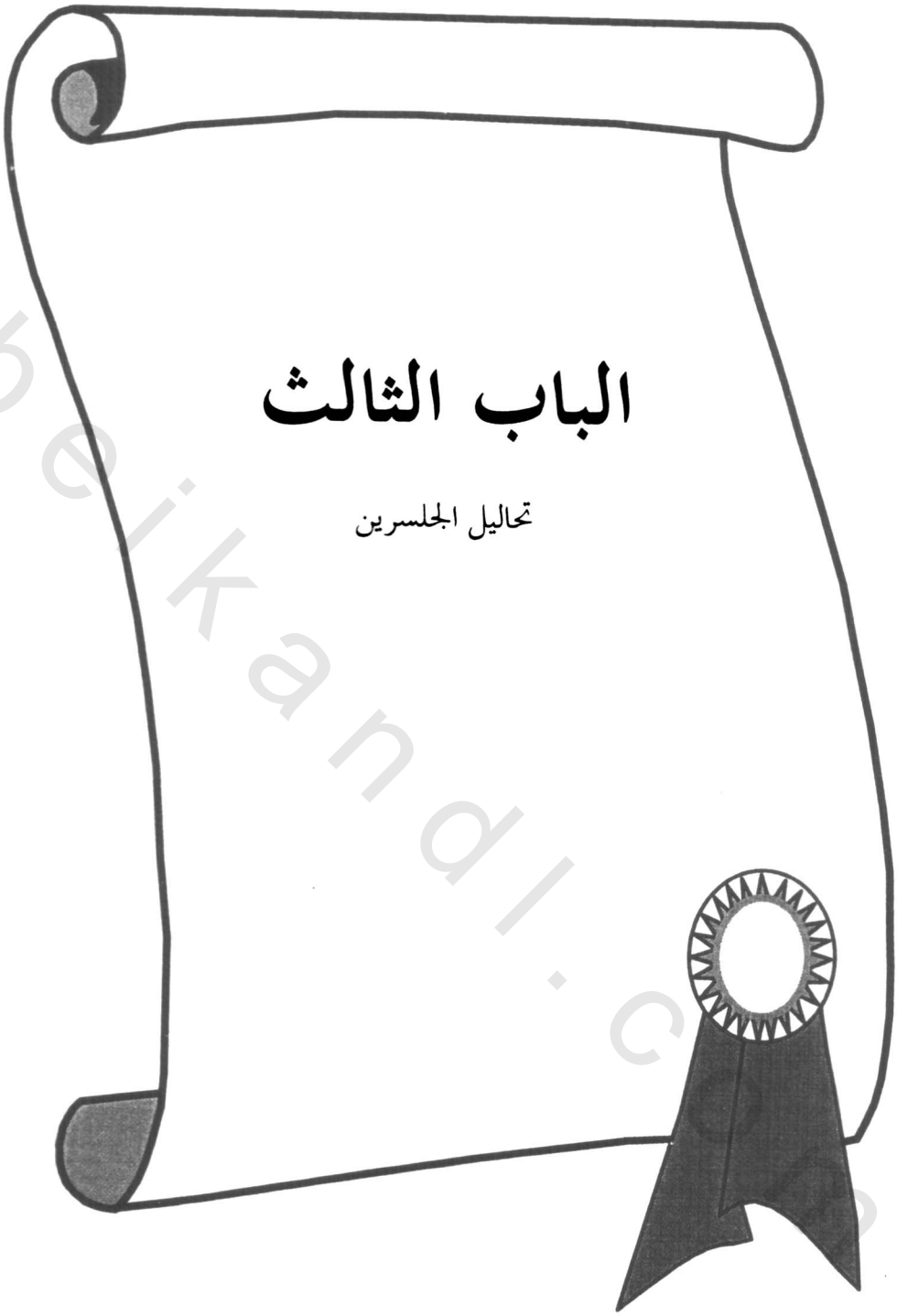
الباب الثالث

تحاليل الجلسرين



obeikandl.com

obeikandl.com

الباب الثالث

تحاليل الجلسرين

كيفية الحصول على مياه الجلسرين من عملية تصبين الزيوت والدهون أو من عملية التشقق في وحدة تشقق الزيوت للحصول على شقي الجلسريدات (الأحماض الدهنية والجلسرين)

أولاً : ننوه أننا تكلمنا عن كيفية الحصول على مياه الجلسرين من وحدة تشقق الأحماض الدهنية والتي سيأتي ذكرها فيما بعد

ثانياً : الحصول على مياه الجلسرين من عملية التصبين للزيوت والشحوم :

توضع خلطة المواد الدهنية في الحلة بحالة سائلة بكمية معلومة إما على دفعة واحدة أو على دفعات وفي الوقت نفسه يبدأ بتسخين الحلة بما فيها من المواد الدهنية بالبخار الغير مباشر وعندما ترتفع درجة حرارة المواد الدهنية في الحلة إلي ٧٠ ــ ٨٠° م يضاف تدريجياً (ربع) كمية محلول الصودا الكاوية اللازمة لكمية الدهن بالدرجة التي تتطلبها نوع الخلطة إذ أن بعض الدهون لا تتصبن إلا في محلول خفيف كدرجة ١٥ بومية والبعض في درجة ٢٠° بومية وأخرى في درجة ٢٥° بومية وهكذا والشائع لمعظم الشحوم تركيز ٣٧ ــ ٤٠ بومية وبعض الصناع يفضلون وضع كمية الدهن كلها دفعة واحدة والبعض يفضل إضافتها على دفعات وعلى كل حال فلا ضرر مطلقا من الابتداء في العمل عند وجود كمية كافية من الدهن في الحلة تسمح بابتداء العملية بعد مدة قصيرة من إضافة الصودا يتكون مستحلب فيصبن محتوى الحلة على شكل سائل لبني فإذا ما وصلت الحلة لهذه المرحلة فإن هذا

يدل على ابتداء التفاعل بين الدهن والصودا أو بعبارة أخرى ابتداء عملية التصبن وإذا كان بالحلة صابون على أي شكل فهذا يسهل ويسرع في تكوين المستحلب لأن هذا الصابون يذوب فيه الدهن أيضاً بالتدريج ويندمج معه وبذلك يتعرض لمحلول الصودا بسهولة فيتصبن الدهن بسرعة وإذا كانت المواد الدهنية (الخلطة) تحتوي على كمية من الأحماض الدهنية المطلقة أو المضافة فهذه الأحماض تتحد بمجرد وجودها مع محلول الصودا ويتكون المستحلب فالغراء بخلاف الدهن المتعادل الذي يحتاج أولا إلى عملية التشقق (فصل الجلسرين) ثم الاتحاد بالصودا والغلي المتواصل يفتح الدهن الموجود على سطح الحلة ويتكون منه حبيبات صغيرة تكون قابلة لمقابلة القلوي والتعرض له بسهولة فيحصل تكوين المستحلب بأسرع مما لو كان الغلي هادئا وبعض الصناع يرون أن شدة الغلي يمكن أن تسبب عدم التفاعل لأن أجزاء الصودا والدهن تتحرك بسرعة وبشدة فلا تسنح الفرصة للمساس بعضها ببعض وبذلك يتأخر التفاعل كما يجوز أن شدة الغلي تسبب فصل ما أتحد أو عزل في المستحلب بعد أن يكون قد تكون ومن الواجب أن نقول أن لكل حالة ما يبررها وهي تتوقف لحد كبير على قوة نظر الصانع وتكييفه للموقف من حيث نوع الدهن وقوة محلول الصودا ودرجة التسخين . وعامة يضاف محلول الصودا الكاوية عند الابتداء في العملية بكميات قليلة وعلى دفعات ولا تضاف كمية أخرى من محلول الصودا حتى يتم التحقق من أن الكمية التي سبقتها قد اتحدت مع الزيت وتحولت إلى مستحلب ثم إلى غراء بالتالى لأن الصابون لا يذوب في محلول الصودا الكاوية بأكثر مما يحتاج أو بعبارة أخرى أن

الصابون يذوب في كمية معلومة من الصودا الكاوية فإذا زادت عن هذا الحد سواء كان في الكمية أو في درجة التركيز انفصل أو انعزل عن المحلول ويلتف هذا الصابون المعزول الحبيبات حول الزيت الذي لم يتصبن بعد ويعوقه من الاتصال والاختلاط بمحلول الصودا ويبقى غير متصبناً ويتسبب عن ذلك تعطيل تكوين الغراء واصلاح هذه الحالة اضافة كمية من الملح تدريجياً بالرش فهذا الماء سيذيب الصابون الملتف حول الصابون المتحبب أولاً ثم يخفف تركيز محلول الصودا الموجود بالحلة فيذوب فيه الصابون وبذلك يعود الاتحاد ثانية وقد يحدث أن يكون التفاعل بطيئاً في أول العملية أو اثنائها وتتكون كمية زائدة من الصودا الكاوية لا تلبث أن تبدأ بالتفاعل بغتة ويتكون الصابون بسرعة فتحدث حرارة داخلية (ذاتية) نتيجة هذا التفاعل السريع وهذا يسبب تجمع البخار على شكل فقاقيع وسط أكوام الصابون وهذه الفقاقيع الصغيرة لا يمكنها أن تنفذ وسط الصابون الكثيف فتسبب انتفاخ هذه الأكوام وتفور ويرتفع كل ما في الحلة وربما أدى الفوران أن لم يعالج في الحال إلى خروج الصابون من الحلة وينسكب على الأرض ويتسبب عنه خسارة مادية ويتم التغلب على ذلك بايقاف البخار وعدم اضافة صودا ثم تهوية سطح الحلة برش ماء بارد عليه وتمويجه بالكوريك .

ويجب أن يكون الصابون (الغراء) محتوياً على ٤, : ٦, % صودا كاوية لمدة ساعة على الأقل دون أن تتغير نسبته ولا يجب أن تزيد كمية الصودا المطلقة عن هذه النسبة في الغراء والا فإنها تسبب صعوبات عند التمليح فإذا ما وصلت العملية إلى هذا الحد تؤخذ عينة من الغراء (الصابون) المخفف في وعاء صغير ثم يضاف إليه كمية

من الملح فينعزل الصابون عن الماء والجلسرين ويختبر هذا السائل فإذا كانت قلويته متعادلة تضاف كمية قليلة من الصودا وتغلى لمدة نصف ساعة ثم يجرى الاختبار مرة ثانية فإذا كانت قلويه يستمر في الغلي ثانية ثم يختبر فإذا بقيت القلوية كما هي يكون هذا دليلاً على أن كل الدهن الموجود فى الحلة قد تصبن ثم يعقب هذه العملية عملية التمليح او عزل الماء والصودا والجلسرين عن هذا الغراء حيث يتم بعد عملية العزل سحب المحلول السفلى المحتوى على مياة الجلسرين الى وحدات الجلسرين لانتاج الجلسرين الخام .

أولاً :- تحاليل مياة الجلسرين الناتجة من تصبن الزيوت والشحوم .

هناك عدة تحاليل تجرى على مياة الجلسرين المعدة لانتاج الجلسرين الخام للوقوف على مواصفات هذه المياه من حيث نسبة الجلسرين والقلوية والملح والاحماض الدهنية لامكان حساب معدل الجلسرين الناتج وحساب معدل استهلاك حامض الايدروكلوريك والكبريتيك وبقدر انخفاض نسبة القلوية والاحماض الدهنية تنخفض معدلات الاستهلاك من الحامض . كذلك تتحسن مواصفات الجلسرين الناتج طالما انخفض محتوى هذه المياة من الصابون الذى يتحول الى احماض دهنية بعد المعادلة بإضافة الحامض المعدنى ايدروكلوريك أو كبريتيك.

كما ان انخفاض نسبة الملح فى المياة المسلمة من شأنه ان يسرع فى عملية التبخير وبتركيز مرتفع لنسبة الجلسرين الناتج بالاضافة لتوفير مجهود العاملين بوحدات تبخير الجلسرين من حيث قلة عدد صناديق الملح التى تترسب نتيجة عملية التبخير وقلة الفاقد من الجلسرين فى

الملح الامر الذى يعود فى النهاية لصالح إرتفاع معدلات الانتاج نتيجة لقلة الفاقد .

ومن التحاليل التى سنتعرض لها فى مياة الجلسرين الاتى:-

١- تقدير نسبة الجلسرين فى المياة .

٢- تقدير القلوية الكلية كأكسيد صوديوم.

٣- تقدير نسبة كلوريد الصوديوم .

٤- تقدير نسبة الاحماض الدهنية

١-تقدير نسبة الجلسرين فى مياة الجلسرين

باستخدام محلول صوديوم ميتابيرايوديت

١-قلب العينة جيداً ثم اوزن فى كأس سعة ٥٠ سم معلوم الوزن ١٠ جم بالضبط من العينة ثم انقل محتويات الكأس الى دورق معيارى سعة ١٠٠ سم واغسل الكأس بالماء المقطر وانقل ناتج الغسيل الى الدورق المعيارى ثم اكمل الدورق للعلامة بالماء المقطر ثم غطى الدورق بغطائة ورج جيداً حتى تمتزج محتوياتة .

٢-رشح محتويات الدورق المعيارى خلال ورقة ترشيح مبللة بالماء واستقبل الرشيح داخل كاس نظيف وجاف ثم اشطف الكاس بأول كمية تسقط فية بعد الترشيح واستبعدها ثم استمر فى الترشيح وخذ بواسطة ماصة مدرجة ١٠ سم من الرشيح بعد غسيل الماصة بكمية من المرشح

٣- انقل محتويات الماصة (١٠سم) الى دورق مخروطى سعة ٣٠٠ أو ٥٠٠ سم ذو غطاء مصنفر ثم أضف ١٠٠ سم ماء مقطر وجهز دورق آخر يستخدم كبلانك يوضع به ١٠٠ سم ماء مقطر ثم يضاف

لكل دورق على حدة ٧ نقط من دليل فينول رد حيث يتحول اللون فى الدورق المحتوى على العينة إلى احمر إذا كانت العينة قلويه .

٤-اضف محلول حامض الايدروكلوريك او الكبريتيك المخفف الى الدورق المحتوى على العينة حتى يتحول اللون إلي أصفر ثم أضف محلول ص أ يد باحتراس حتى يتغير اللون الى احمر مره أخرى بنقطة واحدة ويعامل الدورق المحتوى على البلانك بإضافة محلول ص أ يد حتى يتحول الى لون احمر ثابت بنقطة واحدة أيضاً .

٥-أضف ٥٠ سم من محلول صوديوم ميتابيرايوديت تركيزة (٦ %) لكل من العينة والبلانك وقلب ثم ضع العينة والبلانك فى الظلام لمدة نصف ساعة .

٦- أخرج العينه وأضف لها ١٠ سم من محلول ايثلين جليكول بنسبة ١:١ وقلب ثم اضف للبلانك أيضا ١٠ سم من نفس المحلول ثم ضع العينة والبلانك فى الظلام مرة أخرى لمدة ٢٠ دقيقة .

٧-اخرج العينة وأضف لها ١١٠ سم ماء مقطر يستخدم جزء منها لغسيل الغطاء وجدران الدورق ثم عاير العينة باستخدام محلول ص أ يد ٠,١ عيارى ودون القراءة عندما يتحول اللون الى أحمر ثابت كرر العملية مع البلانك بعد إضافة ١١٠ سم ماء مقطروعايربمحلول ص أيد ٠,١عيارى حتى يتحول اللون إلى احمر ثابت ودون القراءة ثم احسب نسبة الجلسرين .

نسبة الجلسرين = $\frac{ع - ب \times ٩٢,٠٩ \times ١٠٠ \times ١٠٠ \times ن}{١٠٠٠ \times ١٠ \times و}$

حيث أ ن ع = عدد سم محلول ص أ يد المستخدم فى معايرة العينة

ب = عدد سم محلول ص أ يد المستخدم فى البلانك

ن = عيارية محلول ص أ يد

و = وزن العينة .

تقدير نسبة الجلسرين باستخدام بيكرومات البوتاسيوم(بو٢ كر٢ أ٧)

١- يتم مزج العينة جيداً ثم يوزن منها ١٠ جم بالضبط فى كأس ثم ينقل محتوياتة الى دروق معيارى سعته ٢٥٠ سم ويغسل الكأس عدة مرات بالماء المقطر وينقل ناتج الغسيل الى الدورق المعيارى ويضاف ١٠ سم من محلول خلات الرصاص ١٠ % ويكمل بالماء المقطر حتى العلامةثم يقفل بالغطاء ويرج جيداً حتى تمتزج محتويات الدورق .

٢- يرشح المحلول خلال ورقة ترشيح مبلله بالماء ويستقبل الرشيح فى كأس سعة ٥٠ سم ويغسل الكأس بأول كمية مرشحة تسقط به ثم يؤخذ ٢٥ سم من المحلول المرشح باستخدام ماصة بعد غسيلها بالمحلول ثم تنقل محتويات الماصة الى دورق مخروطى سعة ٥٠٠ سم يحتوى على ٥٠ سم^{٣} ماء مقطر+ ٣٠ سم من محلول حامض الكبريتيك ١ : ١ ثم يضاف ١٥ سم من محلول بيكرومات البوتاسيوم ($k_2 cr_2 o_7$) وبعد ذلك توضع على حمام مائى يغلى لمدة ساعتين ثم تبرد العينه وتعاير باستخدام محلول حديدو كبريتات الامونيوم حيث يستخدم خلال المعايرة قصاصات من ورق الترشيح مبللة بدليل فرى سيانيد البوتاسيوم ويكون ذلك بغمس ورقه الترشيح من جزئها السفلى فى العينه لارتفاع ١سم

ثم يوضع عليها باستخدام ساق زجاجى دليل فرى سيانيد البوتاسيوم نقطة التعادل هى ظهور لون ازرق بروسيا على هيئة خط يفصل بين العينة والدليل على ورقة الترشيح ثم تؤخذ قراءة السحاحة وتحسب النسبة .

الحساب = ١٥ ــ (و × ف) .

حيث أن و = عدد سم محلول حديدو كبريتات الأمونيوم المستخدم في المعايرة .

ف = رقم ثابت ناتج من معايرة ١٠ سم بيكرومات البوتاسيوم ÷ ما يعادلها من سنتيمترات حديدو وكبريتات الأمونيوم .

ملاحظات :

١- عند وضع العينة في الدورق المحتوي على ٣٠ سم حامض مخفف + ٥٠ سم ماء يجب أن يظهر راسب أبيض على الفور دليل على زيادة خلات الرصاص . وإذا لم يظهر الراسب تعاد التجربة بأخذ وزنة جديدة وتزداد فيها كمية خلات الرصاص . حيث يؤخذ ٢٠ سم بدل ١٠ سم من محلول خلات الرصاص .

٢-لتوضيح كيفية الحصول على المعامل (ف) تؤخذ ١٠ سم من محلول بيكرومات البوتاسيوم وتوضع في كأس سعة ٢٥٠ سم ويضاف إليها ٩٠ سم ماء مقطر ثم تعاير بمحلول حديدو كبريتات الأمونيوم ويستخدم للوصول إلى نقطة النهاية دليل فري سيانيد البوتاسيوم بتركيز

٠,١% وقصاصات ورق الترشيح حيث تؤخذ القراءة عند ظهور (خط أزرق بروسيا) بين المنطقة الفاصلة بين بقعة المحلول والدليل المضاف للورقة باستخدام ساق زجاجي ولنفرض أن ١٠ سم من بيكرومات البوتاسيوم تعادلت مع ٢٥ سم من حديدو كبريتات الأمونيوم فيكون قيمة (ف) أو المعامل = ١٠ ÷ ٢٥ = ٠,٤ أي أن قيمة (ف) = ٠,٤ بمعنى أن كل١ سم من محلول حديد وكبريتات الأمونيوم تكافئ أو تتعادل مع ٠,٤ سم من محلول بيكرومات البوتاسيوم .

القلوية الكلية وكيفة تقديرها

سبق أن ذكرنا بأن المحلول السفلى الذى يتم سحبه لوحدات تبخير الجليسرين تحتوى بالاضافة لمياه الجليسرين على القلوى الزائد الذى يتم عزله بعد عملية التمليح وكذلك كلوريد الصوديوم وبعض من آثار صابون معلقة فى المحلول .

وكذلك الشوائب التي كانت عالقة بالمواد الدهنية التي تم تصبنها هذا القلوي الزائد يتم معادلته في حلل التعادل الخشبية بوحدات التبخير حيث يتم تقدير القلوية الكلية كأكسيد صوديوم لمعرفة كمية الحامض المعدني سواء كان حامض أيدروكلوريك أو كبريتيك اللازمة لمعادلة هذا القلوي وحتى رقم Ph ٣,٥ ــ٤ وبعد الوصول إلى هذا الرقم يتم إضافة سلفات الألمونيوم (الشبة) لتحويل الصابون الذائب في المياه إلى صابون ألمونيوم يترسب في قاع الحلل فضلاً على أن عملية التعادل ينتج عنها أيضاً تكسير جزيئات الصابون الذائبة وتحويلها إلى أحماض دهنية

تتجمع على سطح الحلل الخشبية يتم كشطها بعد ذلك حيث يصل رقم Ph بعد إضافة الشبة إلى ٣ نظراً لأن محلول الشبة في الماء حامض حسب المعادلة الآتية :

لو٢ (كب أ ٤) ٣ + ٦ يد ٢أ = ٢ لو (أ يد) ٣ + ٣ يد ٢ كب أ ٤ .

وهيدروكسيد الألمونيوم راسب جيلاتيني وينتج من تميؤ كبريتات الألمونيوم أو تفاعل الشبة مع الماء حسب المعادلة السابقة ويستخدم في تنقية المياه من الشوائب المذابة والعالقة فيها إذا تمتص هذه الشوائب على سطحها وتأخذها معها إلى قاع حلل المعالجة أو المعادلة المصنوعة من الخشب ما سبق يعتبر بداية لمعالجة المياه الخاصة بالجليسرين قبل عملية الترشيح والمعالجة القلوية أما كيفية تقدير القلوية فسوف نوضحها كما يلى :

٢- تقدير القلوية الكلية كأكسيد صوديوم .

الطريقة :

١- تمزج العينة جيدا ثم يوزن منها ١ جم بالضبط داخل دورق مخروطي سعة ٢٥٠ سم معلوم الوزن .

٢- تغسل جدران الدورق بحوالي ٥٠ سم ماء مقطر ثم تضاف ٢ نقطة من دليل ميثيل أورانج .

٣- تعاير العينة باستخدام حامض يد كل أو كبريتيك ١ وعياري ويستمر في المعايرة حتى ظهور لون بصلي (تغير اللون من الأصفر للأحمر) ثم تدون القراءة وتحسب القلوية الكلية كأكسيد صوديوم =

$$\frac{\text{ع} \times \text{ن} \times ٣١ \times ١٠٠}{\text{و} \times ١٠٠٠}$$

حيث أن ع = عدد سم الحامض المستخدم في معايرة العينة .

ن = عيارية محلول يد كل .

و = وزن العينة

ملاحظات :

١- قد يستدعي الأمر ترشيح العينة إذا كانت نسبة الصابون بالمياه مرتفعة .

٢-يجب أن تكون المياه متعادلة حتى لا تكون حامضية فتؤثر على التقدير

كلوريد الصوديوم وكيفية تقديره

المياه التي يتم سحبها من المصابن إلى وحدات تبخير الجلسرين تحتوي على نسبة من كلوريد الصوديوم الذائب والمتخلف عن عملية العزل في قيزانات التصبن وهذه النسبة تصل عادة إلى حوالي ٧ % ويتوقف على نسبتها عدد صناديق الملح التي تنتج عند عملية التبخير وتركيز الجلسرين فعندما تقل هذه النسبة يكون ذلك أحسن حيث يقل فاقد الجلسرين في الملح الناتج ويؤثر على ذلك أيضاً كفاءة عملية تجفيف الملح فكلما تمت عملية التجفيف بكفاءة قل تَشرب الملح للجليسرين وبالتالي يقل الفاقد ويقدر كلوريد الصوديوم كما يلي :

٣- تقدير نسبة كلوريد الصوديوم

الطريقة :

١- بعد خلط العينة جيداً يوزن كأس فارغ سعة ١٠٠ سم ثم يوزن به ٢ جم بالضبط من العينة ويضاف إليها ٢٥ سم^{٣} ماء مقطر وتسخن على سخان كهربائي وتضاف إلى العينة ٢ ــ ٣ نقطة من دليل ميثيل أورانج حتى ظهور لون أحمر وتترك العينة لتنفصل طبقة الأحماض الدهنية إذا كان بالعينة صابون .

٢- ترشيح العينة داخل دورق مخروطي سعة ٢٥٠ سم^{٣} باستخدام قمع مخروطي وورقة ترشيح مبللة بالماء ويغسل الكأس وورقة الترشيح عدة مرات باستخدام ١٠ سم^{٣} ماء مقطر في كل مرة ويستقبل ناتج الغسيل بعد ترشيحه داخل الدورق المخروطي .

٣- تعاير العينة باستخدام محلول ص أ يد مخفف حتى يكون الوسط حمض خفيف ويعرف ذلك بتحويل لون العينة إلى لون أصفر بعد إضافة محلول ص أ يد وعند هذا الحد تضاف نقطة من حامض النيتريك المخفف حتى يتغير اللون إلى أحمر خفيف أو بصلي عند هذا الوضع يضاف دليل كرومات البوتاسيوم (١ سم لكل ٥٠ سم^{٣} من المحلول الموجود بالدورق) .

٤- تعاير العينة باستخدام محلول نترات الفضة ٠,١عياري حتى يتغير اللون من الأصفر إلى الأحمر الطوبي عند هذا تدون القراءة ويجرى بلانك على كمية مياه مقطرة تعادل الكمية المستخدمة في العينة .

$$\text{الحساب} = \frac{(\text{ع} - \text{ب}) \times \text{ن} \times ٥٨,٥ \times ١٠٠}{١٠٠٠ \times \text{و}}$$

حيث أن ع = عدد سم نترات الفضة المستخدم في معايرة العينة .

ب= عدد سم نترات الفضة المستخدمة في معايرة البلانك .

ن = عيارية محلول نترات الفضة .

و = وزن العينة .

الأحماض الدهنية المتخلفة من معاملة المياه وكيفية تقديرها في مياه الجليسرين كصابون ذائب

أثناء عملية المعادلة الحامضية للمياه يحدث تكسير للصابون الذائب عند إضافة الحامض المعدني وتتكون أحماض دهنية تصعد إلى سطح حلل التعادل وهذه الأحماض إذا لم يتم كشطها والتخلص منها بكفاءة فإن المتبقي مع المياه يتم تركيزه مع الجليسرين الخام مما يزيد من الأحماض الدهنية ويؤثر ذلك على نقاوة الجلسرين المنتج حيث تزيد نسبة المواد العضوية التي تعتبر من أهم المواصفات الناتجة بعد درجة التركيز التي يتم الحصول عليها بعد التبخير وتؤثر فيما بعد على مواصفات الجليسرين المقطر وكمية الناتج منه حيث يزيد الفاقد ويجرى تقدير الأحماض الدهنية كما هو في الاختبار التالي :

٤- تقدير نسبة الأحماض الدهنية

الطريقة :

١- تؤخذ وزنة من العينة المخلوطة جيداً تعادل ١٠ جم بالضبط داخل كأس معلوم الوزن سعة ٢٥٠ سم ثم يضاف إليها ٥٠ سم ماء مقطر ونسخن على سخان حتى تمام روقان المحلول ثم يضاف ٢- ٣ نقطة من دليل الميثيل أورانج و ٢٥ سم من حامض الكبريتيك ١ : ٤ ويستمر في التسخين حتى انفصال الأحماض الدهنية .

٢- تنقل العينة لقمع فصل سعته ٢٥٠ سم يحتوي على ٢٥ سم من البترواليم أثير وتترك للراحة بعد الرج ثم تفصل طبقة المياه وتكرر عملية الغسيل مرة أخرى وتفصل طبقة المياه بعد الراحة .

ينقل محتويات القمع من المذيب المحتوي على الأحماض الدهنية إلى دورق مخروطي بسعة ٢٥٠ سم معلوم الوزن ويبخر المذيب على حمام

مائي ويوضع الدورق في فرن كهربائي لمدة ربع ساعة على درجة ١٠٥ م ثم يوضع في مجفف ليبرد ثم يوزن .

الحساب = $\frac{\text{ع} - \text{ب}}{\text{و}} \times ١٠٠$

حيث ان ع = وزن الدورق المخروطى ومحتوياته من الأحماض الدهنية بعد التجفيف .

ب = وزن الدورق المخروطى فارغ

و= وزن العينة .

ثانياً : تحاليل الجلسرين الخام

١-تقدير النسبه المئوية للجلسرين بطريقة الصوديوم ميتابير أيودات

طريقة التقدير :-

١- تمزج العينه جيداً ثم يوزن فى كأس سعة ٥٠ سم معلوم الوزن ١٠ جم من الجلسرين ثم تذاب فى ١٠ سم ماء مقطر وتنقل الى دورق معيارى سعة ٥٠٠ سم ويغسل الكأس عدة مرات بالماء المقطر وينقل محتوياته بالكامل الى الدورق المعيارى ثم يكمل بالماء المقطر حتى العلامة ويغطى الدورق ويرج جيداً بمحتوياته حتى تمام الذوبان .

٢- يجهز عدد ٢ دورق مخروطى بغطاء مصنفر سعة الدورق ٥٠٠ سم وينقل للدورق الاول ٢٥ سم من محلول الجلسرين الموجود بالدورق المعيارى باستخدام ماصة سعة ٢٥ سم ويغسل جدران الدورق بـ ٥٠ سم ماء مقطر ثم يضاف ٧-١٠ نقط من دليل فينول رد ويعاير بمحلول حامض كبريتيك ٠,١ عيارى حتى يتحول اللون الى اصفر ثم يضاف نقطة واحدة أو أكثر من محلول ص أ يد ٠,٠٥ عيارى حتى يتحول لون المحلول بالدورق من اصفر الى أحمر ثابت بنقطة واحدة أما الدورق

الثانى فيستعمل كبلانك حيث يضاف له ٥٠ سم ماء مقطـــر و ٧ــ١٠ نقطه من دليل فينول رد وتضاف نقطة مـــن حـــامض كـــبريتيك ٠,١ عيارى ونقطة او أكثر من محلول ص أ يد ٠,٠٥ عيارى حتى يتحـــول لون المحلول إلى احمر ثابت بنقطه واحدة .

٣- باستخدام ماصة سعة ٥٠ سم يؤخذ ٥٠ سم من محلول بـــيرأيودات الصوديوم وتوضع فى الدورق المحتوى على العينه ويغطـــى الـــدورق ويرج برفق وتكرر العملية مع الدورق المستخدم كبلانك حيث يضـــاف له ٥٠ سم من محلول بيرايودات الصوديوم ثم يوضع الدورق المحتـــوى على العينه والبلانك فى الظلام لمدة نصف ساعة.

٤- يخرج الدورق المحتوى على العينة ويضاف له ١٠ سم من محلـول إيثلين جليكول ١ : ١ ويرج الدورق بهدوء ويعاد لمكانـــة ثـــم يخـــرج دورق البلانك ويضاف له ١٠ سم أيضا من محلول إيثلين جليكول ويعاد لمكانة أيضا حيث يترك كلاهما فى الظلام لمدة ٢٠ دقيقة .

٥- بعد انتهاء فترة الـــ ٢٠ دقيقة يخرج الدورق المحتوى على العينـــه ويضاف له ١٥٠ سم ماء مقطر ثم يعاير بمحلـــول ص أ يـــد ٠,١٢٥ عيارى حتى ظهور لون أحمر وتدون قراءة السحاحة . ثم يخرج دورق البلانك ويضاف له ١٥٠ سم ماء مقطر حيث يستخدم جزء مـــن هـــذا الماء لغسيل جدران الدورق والغطاء ويحدث هذا أيضا فى دورق العينة عند إضافة الماء له . ثم تعاير محتويات دورق البلانك حتى ظهور لون أحمر وتدون قراءة السحاحة .

$$\text{طريقة الحساب} = \frac{(\text{س} - \text{س}_1) \times \text{ع} \times ٩٢,٠٩ \times ١٠٠ \times ٥٠٠}{١٠٠٠ \times \text{و} \times ٢٥}$$

حيث ان س = عدد سم محلول ص أ يد المستخدم فى معايرة العينة

س ١ = عدد سم محلول ص أ يد المستخدم فى معايرة البلانك

ع = عيارية محلول ص.ا يد المستخدم فى المعايره .

و = وزن العينة

ملحوظه

يحضر محلول الصوديوم ميتابيرايودات بإذابة ٦٠ جم من الملح فى ٥٠٠ سم^{٣} ماء مقطر وبعد تمام الذوبان ويكون ذلك فى دورق معيارى سعة واحد لتر يضاف للمحلول ١٢٠ سم^{٣} حامض كبريتيك ٠,١ عيارى ثم يكمل الدورق بالماء المقطر حتى العلامة ويرج جيدا ثم يستخدم المحلول بعد ذلك فى العمل حيث يحفظ فى زجاجات بنية اللون وفى الظلام .

تقدير النسبة المئوية للجلسرين بطريقة بيكرومات البوتاسيوم $(k_2 cr_2 o_7)$

الطريقة :-

١- نزن ٢٠ جم جليسرين وتوضع فى دورق معيارى ٢٥٠ سم^{٣} وتكمل للعلامة بالماء المقطر وترج جيدا .

٢- نأخذ ٢٥ سم^{٣} بماصة وتنقل لدورق معيارى سعة ١٠٠ سم^{٣} ثم تضاف إليهم كربونات الفضة تحضر كما يلي :

(٠,٧ جم كبريتات فضة + ١٤٠ سم^{٣} ماء مقطر + ٤,٩ سم^{٣} كربونات صوديوم (١ عياري) تترك هذه الكمية المحضرة حتى ترسب كربونات الفضة ويفصل منها الماء بعد ذلك حيث ينقل الراسب بواسطة قليل من الماء المقطر ثم يرج الدورق لمدة ١٠ دقائق ثم يضاف

١٠ سم^{٣} خلات رصاص تركيز ١٠ % وترج لمدة ٥ دقائق أخرى ثم يكمل الدورق للعلامة .

٣- يؤخذ ٢٥ سم^{٣} بعد ترشيح محتويات الدورق خلال ورقة ترشيح مبللة بالماء حيث يستقبل الرشيح في كأس سعة ١٠٠ سم^{٣} وتنقل الـ ٢٥ سم^{٣} إلى دورق مخروطي بغطاء سعة ٥٠٠ سم^{٣} + ١٢ نقطة حامض كبريتيك مخفف ١ : ٤ + ٣,٧٢٧٢ جرام من بيكرومات البوتاسيوم حيث تنقل هذه الوزنة من البيكرومات .

بواسطة ٢٥ سم ماء مقطر + ٥٠ سم حامض كبريتيك ١ : ١ ثم يوضع الدورق بمحتوياته على حمام مائي لمدة ساعتين .

٤- تبرد العينة ويضاف إليها ٦ جرام حديد وكبريتات الأمونيوم وتوج حتى تذوب ثم يختبر زيادة هذه المادة بواسطة قصاصة ورق ترشيح مبللة بالكاشف (فري سيانيد البوتاسيوم) فيتكون خط أزرق وإذا لم يتكون يضاف ١ جرام أخرى من حديد وكبريتات الأمونيوم حتى يتكون لون أزرق .

٥- يعاير المحلول مع بيكرومات البوتاسيوم ويختبر كل مرة حتى يختفي اللون الأزرق دليل على تعادل كل الزيادة من حديد وكبريتات الأمونيوم .

طريقة الحساب = (٣,٧٢٧٢) + س × ٠٠٧٤٥٤, = عدد جرامات بيكرومات البوتاسيوم المستخدم س١ × ١٢٤, = عدد جرامات حديد و كبريتات الأمونيوم المضافة .

الفرق بين عدد جرامات البيكرومات وحديد وكبريتات الأمونيوم هي كمية البيكرومات المستخدم في معادلة الجليسرين الموجود بالعينة .

الرقم الناتج من الطرح يضرب × ٢

ثم يضرب الناتج من الضرب السابق × ١٣,٤١٥ حيث أن س = عدد سم البيكرومات المستخدم في العينة .

٠٠٧٤٥٤٣, = الكمية المذابة في ١ سم من محلول بيكرومات البوتاسيوم بالجرام .

س١ = عدد جرامات حديد وكبريتات الأمونيوم .

رقم ٢ = هي وزن الجليسرين الموجود في ٢٥ سم من المحلول المأخوذ .

١٢٤, = معامل تحويل حديد وكبريتات الأمونيوم إلى بيكرومات البوتاسيوم .

١٣٤١٥, = وزن الجليسرين الذي يكافئ ١ جرام بيكرومات البوتاسيوم

ملاحظات على طريقة تقدير الجليسرين بالبيكرومات البوتاسيوم

١- زيادة كمية الكربونات عن ٤,٩ سم تؤدي إلى بطئ عملية الترسيب

٢- لايجاد معامل تحويل حديد وكبريتات الأمونيوم إلى بيكرومات البوتاسيوم يجرى الآتي .

أذب ٣,٧٢٧٢ بيكرومات بوتاسيوم في ٥٠ سم ماء مقطر + ٥٠ سم حامض كبريتيك ١ : ١ + ٣٠ جم حديد وكبريتات الأمونيوم ثم عاير الزيادة من حديد وكبريتات الأمونيوم ببيكرومات البوتاسيوم .

وتحسب كما يلي $\frac{\text{٣,٧٢٧٢ + (٠٠٧٤٥٤, × س)}}{\text{عدد جرامات حديدوكبريتات الأمونيوم المستخدم}}$

حيث أن س = عدد سم بيكرومات البوتاسيوم المستخدمة في المعايرة .

٣- يمكن تحضير بيكرومات البوتاسيوم المستخدمة في المعايرة عن طريق إذابة ٧,٤٥٤٣ جرام من بيكرومات البوتاسيوم في ١٠٠٠ سم ماء مقطر .

وهناك طريقة أخرى لتقدير الجليسرين عن طريق حامض بيرايوديك إلا أن التحليل باستخدام هذه المادة يحتاج إلى دقة وحرص شديد في التقدير لأن مجال الخطأ فيها يكون كبير بحيث يصل إلى ١ % وقد يزيد .

لذلك سنكتفي بما تم ذكرة وذلك لتوافر الكيماويات السابقة فى التحليل بالطريقتين التى تم ذكرهما فضلا عن أن طريقة التحليل باستخدام البيرايودات الصوديوم هى الشائعة على مستوى معامل شركات الجمهورية.

٢-تقدير النسبة النوية للرماد

طريقة التقدير :-

١- يتم حرق طبق بلاتين على درجة ٦٥٠ م ثم يوضع فى مجفف ليبرد ويوزن .

٢-بعد وزن الطبق فارغ يوزن به ٢ جم من الجلسرين بالضبط بعد خلط العينه جيدا .

٣-تحرق العينه على لهب أو سخان عادى حتى تمام التخلص من الرطوبه وتحول العينه الى لون اسود متفحم .

٤-ينقل الطبق بمحتوياته من العينه المتفحمة الى فرن احتراق مضبوط على درجة ٦٥٠ ــ ٧٠٠ م وهذه الدرجة تكافئ وجود منطقة مضيئة وأخرى مظلمة داخل فرن الاحتراق وتترك العينة داخل الفرن لمدة ساعة حيث يتم إخراجها وتبريدها فى مجفف ووزنها .

طريقة الحساب = $\frac{ع - ع^{-} \times ١٠٠}{و}$

حيث أن ع = وزن الطبق فارغ + العينة بعد الاحتراق .

$ع^{-}$ = وزن الطبق فارغ .

و = وزن العينة .

ملاحظات :

١- تعرض العينة لدرجة حرارة ٦٠٠ ــ ٧٠٠ م دون تفحم يؤدي إلى حدوث غليان وفوران وتفقد العينة .

٢- يستدل على استواء العينة بتحويلها إلى لون أبيض بالكامل .

٣- تقدير النسبة المئوية للقلوية والملح في الرماد الناتج بعد تقديره في الجليسرين .

الطريقة :

تذاب عينة الرماد إذابة تامة في ٢٥ سم ماء مقطر ثم يضاف دليل ميثيل أورانج بمعدل ٢ ــ ٣ نقطة فيتحول اللون إلى أصفر يعاير المذاب بحامض كبريتيك ٠,١ عياري حتى ظهور اللون البرتقالي طريقة حساب القلوية كأكسيد صوديوم

$$= \frac{س \times ن \times ٣١ \times ١٠٠}{١٠٠٠ \times و}$$

حيث أن س = عدد سم محلول حامض الكبريتيك المستخدم في المعايرة .

ن = عيارية محلول حامض الكبريتيك .

و = وزن عينة الجليسرين (٢ جم) .

التقدير السابق لحساب القلوية . أما تقدير الملح (كلوريد صوديوم) فيتم كما يلي على نفس العينة يضاف ١ سم من دليل كرومات

البوتاسيوم طبعا بعد تقدير القلوية ثم تتم المعايرة بمحلول نترات الفضة ١, عياري حتى ظهور اللون الأحمر الطوبي وهذا اللون هو بداية تغير العينة للون الأحمر .

طريقة الحساب = $\frac{\text{س} \times \text{ن} \times ٥٨,٥ \times ١٠٠}{١٠٠٠ \times \text{و}}$

حيث أن س = عدد سم محلول نترات الفضة المستخدم في المعايرة

ن= عيارية محلول نترات الفضة

و = وزن العينة (٢ جم)

٤-تقدير الحموضة والقلوية كأكسيد صوديوم

<u>الطريقة</u> :-

١-نزن ١٠٠ جم من عينة الجلسرين المخلوطة جيدا والمتجانسة وذلك فى دورق مخروطى سعة ٥٠٠ سم ثم يضاف ١٥٠ سم ماء مقطر متعادل ثم تعادل الحموضة بواسطة محلول ص أ يد ٠,١ عيارى وإذا كان المفروض تقدير القلوية تقدر بنفس الطريقة مع استخدام محلول حامض الايدروكلوريك ٠,١ ويستخدم دليل الفينول فثالين للوصول لنقطه التعادل.

طريقة الحساب بالنسبة للحموضة كأكسيد صوديوم = $\frac{٣١ \times ١٠٠ \times \text{س} \times \text{ن}}{١٠٠٠ \times \text{و}}$

طريقة الحساب بالنسبة للقلوية كاكسيد صوديوم = $\frac{٣١ \times ١٠٠ \times \text{س١} \times \text{ن١}}{١٠٠٠ \times \text{و}}$

حيث أن س = عدد سم محلول ص أ يد المستخدم فى المعايرة

ن = عيارية محلول ص أ يد المستخدم فى المعايرة .

س١ = عدد سم محلول حامض الايدروكلوريك المستخدم فى المعايرة .

ن١ = عيارية محلول حامض الايدروكلوريك المستخدم فى المعايرة .

و = وزن العينة المستخدمة .

٥-الكشف عن وجود السكريات

طريقة التحضير :-

١- نحضر ٢ أنبوبة اختبار طولها ١٥ سم وقطرها ١,٥ سم .

٢- نضع فى كل انبوبة ٤ نقط من الجلسرين بعد خلطة ومزجه جيدا .

٣-نضع فى الانبوبة الأولى ١ سم من الماء المقطر وتستخدم للمقارنة بينها وبين الأنبوبة الثانية التى يضاف لها ١ سم من الكاشف الذى يتكون من الآتي :-

(٤ جم يوريا + ٠,٢ جم من كلوريد القصديروز حيث تذاب بتسخينها مع ١٠ سم من حامض الكبريتيك الذى يحضر بتركيز ٤٠ % بالحجم

٤-بعد تجهيز كل من الأنبوبتين على النظام السابق توضع كلاهما فى حمام مائى يغلى لمدة ربع ساعة حتى ظهور لون أخضر زيتى أو تغير لون أنبوبة العينة التى بها الكاشف عن انبوبة المقارنة يدل على وجود سكريات بالجلسرين بنسبة لا تقل عن ربع % .

٦- تقدير الزرنيخ

<u>الطريقة</u> :-

١- نزن ٥ جم من الجلسرين الخام وتوضع فى زجاجة الجهاز .

٢-نضع ٥٠ سم من الماء المقطر على العينة ومن نفس الماء ٥٠سم أخرى تستخدم للضابط .

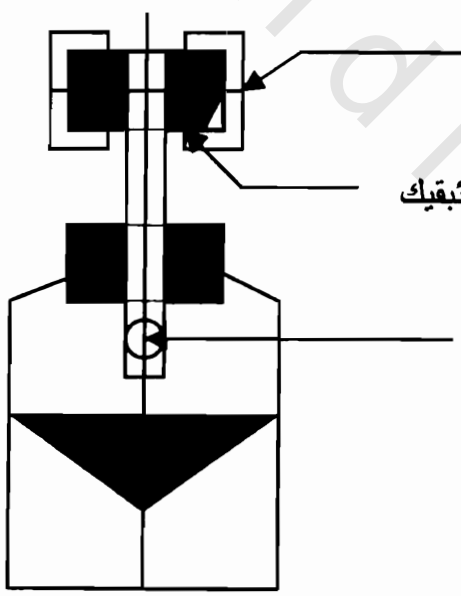
٣-ضع ١ جم من بروميد البوتاسيوم و ١٠ جم من الزنك تضاف هذه الوزنة للعينة ومثلها تضاف للضابط .

٤-نضع ورقة مشبعة بكلوريد الزئبقيك وذلك بغمسها فية وتجفيفها فى الظلام على درجة ٦٠ م .

٥- يضاف ١ سم من محلول الزرنيخ للضابط فى هذه الحالة تكون النسبة الناتجة ٢ جزء فى المليون .

٦-يضاف ١٠ سم من محلول ١٠% كلوريد القصديروز لكل من العينة والضابط ثم يترك لمدة ٤٠ دقيقة على درجة ٤٠ م .

تتلون الورقة باللون الاصفر دليل على وجود الزرنيخ وتقارن بلون ورقة البلانك لتقدير الزرنيخ بالجزء فى المليون .



جهاز تقدير الزرنيخ

شكل رقم (٢)

obeikandl.com

٧- تقدير النسبة المئوية للمواد العضويه غير المتطايرة

من خطوات تقدير المواد العضوية نجد أن هذا التقدير يرتبط مباشرة بتقدير نسبة الرماد فى الجلسرين كذلك يرتبط الى حد كبير بتقدير القلوية فى الرماد وحتى لا تدخل هذه المقدمة ضمن الخطوات دون ان ندرى فسوف نرتب خطوات هذه التجربة فيما يلى :-

١-بعد معرفة نسبة القلوية فى الجلسرين يتم تخفيض هذه النسبة إلى ٠,٢ % وذلك بإضافة سنتيمترات معينة من حامض يد كل نصف عيارى وذلك بعد أن نزن ١٠ جم بالضبط من الجلسرين المخلوط والممزوج والمتجانس فى كأس سعة ١٠٠ سم ويذاب فى ٢٥ سم ماء مقطر ثم يضاف إلية كمية الحامض الناتجة بعد الحساب بحيث لا تزيد القلوية بعد التعديل عن ٠,٢ % ولا تقل أيضا عن هذا الرقم ويكون ذلك بالمعادلة الاتية :-

إذا كانت قلوية الجلسرين أكبر من ٠,٢ % تستخدم المعادلة الاتية :-

$$\text{قانون القلوية} = \frac{\text{س} \times \text{ع} \times ٣١ \times ١٠٠}{\text{و} \times ١٠٠٠}$$

عدد سم الحامض الواجب إضافتها للوصول الى قلوية ٠,٢ %

$$= \frac{\text{س١} \times ١٠٠٠ \times ١٠}{\text{ع} \times ٣١ \times ١٠٠} = \text{سم}$$

حيث أن س = عدد سم الحامض .

ع = عيارية الحامض .

س١ = القلوية الزائدة عن ٠,٢

و = وزن العينة بالجرام .

مثال ذلك نفرض ان القلوية الزائدة عن ٠,٢ هى ٠,٣ % فتكون عدد سم الحامض اللازم إضافتها الى ١٠ جم جلسرين كما يلى :-

$\frac{٠,٣ \times ١٠٠ \times ١٠}{٠,٥ \times ٣١ \times ١٠٠}$ = ١,٩٣ سم هذا فى حالة زيادة القلوية عن ٠,٢ %

أما اذا قلت القلوية عن ٠,٢ % فلابد من تعديل القلوية حتى تصل الى ٠,٢ ويكون ذلك بإضافة كربونات صوديوم ١ عيارى .

ويتبع القانون السابق فى تقدير السنتيمترات اللازم إضافتها بوصول القلوية الى ٠,٢ % مع تغيير عيارية الحامض بعيارية القلوى المستخدم فىالاضافة والقانون فى حالة نقصان القلوية على افتراض ان القلوية هى ٠,١٦ % فيكون الفرق فى القلوية للوصول إلى ٠,٢ % هو (٠,٢ــ٠,١٦) = ٠,٠٤ % وبذلك يكون القانون المستخدم فى حالة نقصان القلوية للوصول إلى قلوية ٠,٢ %

هو = $\frac{\text{فرق القلوية أقل من ٠,٢ (٠,٠٤) } \times ١٠٠٠ \times ١٠}{\text{عيارية كربونات الصوديوم } \times ٣١ \times ١٠٠}$

أما الحالة الثالثة إذا كانت العينة حامضية ففى هذه الحالة تقدر الحموضة كما سبق فى تقدير الحموضة فى هذا الجزء وتحسب كمية كربونات الصوديوم الواجب إضافتها للوصول إلى قلوية ٠,٢ % .

بالقانون التالى : $\frac{\text{الحموضة} + ٠,٦٥}{٠,٣١}$

أما إذا كانت العينه متعادلة لا هى حامضية ولا قلوية فيضاف ٠,٦٥ سم من محلول كربونات الصوديوم ١ عيارى للوصول الى قلوية ٠,٢ % .

٢- بعد ذلك يتم نقل الـ ١٠ جم الذى أضيف لهم حامض نصف عيارى أو قلوى لتعديل القلوية إلى ٠,٢ كما سبق فى جميع الحالات السابقة حسب حالة الجلسرين . من حيث الحموضة أو القلوية أو وجودة فى حالة متعادلة يتم نقل الـ ١٠ جرام إلى دورق معيارى سعة ١٠٠ سم ويكمل للعلامة بالماء المقطر ثم ترج العينة بالدورق جيدا .

٣- يسحب بالماصة ١٠ سم من المحلول في جفنتين لكل جفنة ١٠ سم من المحلول على أن تكون الجفنة معلومة الوزن .

٤- توضع الجفنتان على حمام مائي حتى جفاف الماء وبقاء الجليسرين ثم توضع بعد ذلك في الفرن العادي على درجة حرارة ١٤٠ م لمدة ربع ساعة ثم ترفع الحرارة إلى ١٥٠ لمدة ربع ساعة أخرى ثم ترفع الحرارة إلى ١٦٠ م ومن حين لآخر تخرج الجفنة وتحرك دائريا لتعريض الجلسرين لأكبر مساحة على سطح الجفنة وتكرر هذه الحركة بالنسبة للجفنة الأخرى . ومن حين لآخر يضاف للعينة بالجفنة قليل من الماء ونفس الحركة تكرر ثم توضع في الفرن والغرض من ذلك تبخير الماء ومعه الجليسرين وتبقى المواد العضوية فقط .

٥- بعد تكرار هذه العملية أكثر من مرة تترك في الفرن لمدة نصف ساعة على درجة ١٦٠ م بعد ذلك تبرد وتوزن وتوضع في الفرن مرة أخرى لمدة ٥ دقائق ثم تخرج ويضاف إليها الماء بنفس الطريقة السابقة عدة مرات مع نفس الحركة إلى أن تثبت الوزنة بعد ثبات الوزن تكون المواد العضوية قد كونت فيلم على جوانب الجفنة ويطلق عليها اصطلاح (استوت) .

طريقة الحساب = وزن الجفنة بالمواد العضوية ــ وزنها فارغ = الرقم الناتج × ١٠٠ ــ الرماد .

تابع تقدير المواد العضوية

ملاحظات :

١- قد تجرى عملية تقدير للجليسرين للمواد العضوية المتبقية عند درجة حرارة ١٦٠ م باذابتها في الماء المقطر وتقدر بالطريقة العادية عن طريق مادة الصوديوم ميتابير ايودات وتقسم النسبة ÷ ١ .

٢- إذا قلت القلوية عن ٠,٢ % فإن ذلك يسبب تطاير الأحماض الدهنية المتطايرة ذات الوزن الجزئي الصغير فتقل نسبة المواد العضوية عن الواقع وهذا هو السبب في إضافة كربونات صوديوم لرفع القلوية إلى ٠,٢% .

٣-إذا زادت القلوية عن ٠,٢% تحدث عملية بلمرة للجليسرين مع المواد العضوية فلا يحدث تبخير للجليسرين فتؤدي إلى زيادة المواد العضوية عن الواقع . وهذا هو السبب في إضافة حامض نصف عيارى للجليسرين للوصول إلى قلوية ٠,٢ % وعدم زيادتها .

((الجليسرين المقطر))

قبل الحديث عن تحاليل الجليسرين المقطر نبدأ بنبذة عن عملية التقطير نعلم وتمام العلم لمن علم الانسان ما لم يعلم بأن عملية التقطير تجرى على الجليسرين الخام والذي يتكون من (جليسرين خام تركيز ٨٥/٧٥% + كلوريد صوديوم + ماء + أحماض دهنية + شوائب أخرى) ولإجراء عملية التقطير على الجليسرين الخام يتم سحب كمية معلومة في تنك خاص ثم يضاف إلى هذه الكمية محلول صودا بنسبة تركيز ٤٠ ــ ٥٠ % وذلك للتخلص من الأحماض مع التقليب ثم تغذية جهاز التقطير بالجليسرين وتجهيزه في السخان الأولى للتخلص من

الماء حيث تصل درجة الحـــرارة بـــه إلـــى ١٠٥ــ ١١٠ م ويـــنزل الجليسرين الخالي تقريبا من المياه إلى برج التقطير الذي يعمل تحـــت تفريغ هواء كامل لا يزيد الضغط الجوي عن ٥ مم زئبق ورفع درجـــة الحرارة بطريقة غير مباشرة عن طريق مواسير البخار المارة خـــلال الجليسرين لرفع درجة الحرارة إلى ما بيـــن ١٥٠ــ ١٧٠ م فيتبخـــر الجليسرين ويتم اعتراض البخار بمكثفات خاصة ذات دورة تبريد مغلقة يتكثف عليها الجليسرول ويتم تجميعه في صناديق خاصة بذلك للحصول على الجليسرين النقي وتجميع الجليسرين بعد ذلك في تنك خاص حتـــى امتلاؤه ويتم نقله إلى تنك الفحم وحساب كمية الفحم المنشط المطلوبة له بدون زيادة أو نقص وتكون في العادة ١,٥ــ ٢ ك للطن مـــع إضافـــة تراب تبييض بمعدل نصف كجم للطن أيضا ويقلب لمدة نصف ســـاعة وذلك للتخلص من الرائحة الغير مرغوبة وتحسين درجة اللون . ثم يتـم الترشيح على فلتر خاص للتخلص من الفحم وتـــراب التبييـــض فيتـــم الحصول على الجليسرين النقي ويكون بعد ذلك معد للتعبئة في عبـــوات خاصة بعد إجراء الاختبارات التأكيدية لمطابقتـــه علـــى المواصفـــات الخاصة بالجليسرين المقطر وتوجيهه للغرض المطلوب له حيـــث يتـــم تصنيفه إلى الجليسرين الطبي والصناعي والحربـــي والجليســـرين المقطر عامة شرابي القوام خاليا من الشوائب الظاهرة ويمتزج بالمـــاء بأي نسبة ولا يذوب في الاثير والكلوروفورم . وتتم تعبئته في عبـــوات خاصة مع مراعاة أن تكون جميع العبوات نظيفة تماما وخالية من آثـــار الروائح وتكون البراميل معزولة بطبقة مـــن الورنيـــش أو مجلفنـــة أو براميل بلاستك .

ثالثا : التحاليل التي تجرى على الجليسرين المقطر

١-تقدير النسبة المئوية للجلسرول فى الجلسرين المقطر باستخدام محلول الصوديوم ميتابيرأيودات .

طريقة التقدير :-

لا تختلف هذه الطريقة فى التقدير عن الجلسرين الخام سوى فى الوزنة المأخوذة حيث يتم خلط الجلسرين ومزجة جيدا ثم تؤخذ وزنة فى كأس معلوم الوزنة سعة ٥٠ سم^{٣} ومقدار الوزنة ٨ جم بالضبط تنقل الى دورق معيارى سعة ٥٠٠ سم^{٣} ويغسل الكأس المحتوى على العينة بالماء المقطر عدة مرا ت وينقل ناتج الغسيل الى الدورق المعيارى حتى تمام التأكد من غسيل كل محتويات الكأس ونقل كل ما به من جلسرين الى الدورق المعيارى ثم يكمل الدورق بالماء المقطر حتى العلامة ويغطى الدورق بغطائه ويرج محتوياته جيدا ثم يؤخذ من المحلول ٢٥ سم^{٣} بماصة تنقل الى دورق مخروطى سعة ٥٠٠ سم^{٣} بغطاء وتكمل نفس الخطوات كما فى الجلسرين الخام .

٢-تقدير الكثافة

خطوات التقدير :-

١-تبرد العينه حتى درجة حرارة ٢٠ م ثم توضع فى مخبار مدرج مع ملاحظة عدم وجود فقاعات هواء.

٢-يوضع ميزان الكثافة فى المخبار لمدة ١٥ دقيقة بعيدا عن الجدران وذلك حتى ثبات التدريج ثم تقرأ درجة الحرارة .

٣-فى حالة زيادة درجة الحرارة عن ٢٠ م أو نقصانها عن ٢٠ م يتم ضرب فرق درجة الحرارة × (٠,٠٠٠٦٤) ثم يضاف الناتج على قراءة

الايدرومتر فى حالة زيادة درجة الحرارة ويطرح فى حالة نقصان الحرارة عن ٢٠ م .

٤- بعد الحصول على الوزن النوعى يمكن استخراج ما يقابلها من تركيز % من جداول التركيز بمعلومية الكثافة أو الوزن النوعى .

الوزن النوعى الحقيقى : هى النسبة بين حجم معين من المادة عند درجة حرارة معينة وبين نفس الحجم من الماء المقطر عند درجة حرارة ٤ م ونظرا لصعوبة التقدير على درجة حرارة ٤ م فإنه يتم التقدير على درجة حرارة الغرفة ويعرف الناتج فى هذه الحالة بالوزن النوعى النسبى أو الكثافة النسبية الظاهرية

الوزن النوعى الظاهرى : هو النسبة بين وزن حجم معين من المادة على درجة حرارة معينة الى وزن نفس الحجم من الماء عند نفس درجة الحرارة.

obeikandl.com

الكثافة عند ٢٠ م	الوزن النوعي عند درجة ٢٠/ ٢٠ م		الجلسرين %	الكثافه عند ٢٠ م	الوزن النوعى عند درجة ٢٠/٢٠ م		الجلسرين %
	الحقيقية	الظاهرية			الحقيقية	الظاهرية	
١,٢٦٠١	١,٢٦٣٣١	١,٢٦٣٦٢	١٠٠	١,١٩٣٩	١،١٩٧٠٠	١,١٩٧٢٠	٧٥
١,٢٥٧٦	١,٢٦٠٧٥	١,٢٦١٠٥	٩٩	١,١٩١٢		١,١٩٤٥٠	٧٤
١,٢٥٥٠	١,٢٥٨١٥	١,٢٥٨٤٥	٩٨	١,١٨٦٦		١,١٩١٧٥	٧٣
١,٢٥٢٤	١,٢٥٥٥٥	١,٢٥٥٨٥	٩٧	١,١٨٥٨		١,١٨٩٠٠	٧٢
١,٢٤٩٨	١,٢٥٣٠٠	١,٢٥٣٣٠	٩٦	١,١٨٣١		١,١٨٦٣٠	٧١
١,٢٤٧٣	١,٢٥٠٤٥	١,٢٥٠٧٥	٩٥	١,١٨٠٣	١،١٨٣٣٠	١,١٨٣٥٥	٧٠
١,٢٤٤٧	١,٢٤٧٨٠	١,٢٤٨١٠	٩٤	١,١٧٧٦		١,١٨٠٨٠	٦٩
١,٢٤٢١	١,٢٤٥١٥	١,٢٤٥٤٥	٩٣	١,١٧٤٨		١,١٧٨٠٥	٦٨
١,٢٣٩٤	١,٢٤٢٥٠	١,٢٤٢٨٠	٩٢	١,١٧٢٠		١,١٧٥٣٠	٦٧
١,٢٣٦٨	١,٢٣٩٨٥	١,٢٤٠٢٠	٩١	١,١٦٩٣		١,١٧٢٥٥	٦٦
١,٢٣٤١	١,٢٣٧٢٥	١,٢٣٧٥٥	٩٠	١,١٦٦٦	١,١٦٩٦٠	١,١٦٩٨٠	٦٥
١،٢٣١٥	١,٢٣٤٦٠	١,٢٣٤٩٠	٨٩	١,١٦٣٨		١,١٦٧٠٥	٦٤
١,٢٢٨٨	١,٢٣١٩٥	١,٢٣٢٢٠	٨٨	١,١٦١٢		١,١٦٤٣٠	٦٣
١,٢٢٦١	١,٢٢٩٣٠	١,٢٢٩٥٥	٨٧	١,١٥٨٣		١,١٦١٥٥	٦٢
١,٢٢٣٥	١,٢٢٦٠٠	١,٢٢٦٩٠	٨٦	١,١٥٥٥		١,١٥٨٧٥	٦١
١,٢٢٠٨	١,٢٢٣٩٥	١,٢٢٤٢٠	٨٥	١,١٥٢٨	١,١٥٨٥	١,١٥٦٠	٦٠
١,٢١٨١	١,٢٢١٣٠	١,٢٢١٥٥	٨٤	١,١٥٠١		١,١٥٣٢٥	٥٩
١,٢١٥٥	١,٢١٨٦٥	١,٢١٨٩٠	٨٣	١,١٤٧٣		١,١٥٠٥٠	٥٨
١,٢١٢٨	١,٢١٥٩٥	١,٢١٦٢٠	٨٢	١,١٤٤٦		١,١٤٧٧٠	٥٧
١.٢٢٠١	١,٢١٣٣٠	١,٢١٣٥٥	٨١	١,١٤١٩		١,١٤٥٠٠	٥٦
١,٢٠٧٥	١,٢١٠٦٥	١,٢١٠٩٠	٨٠	١,١٣٩١	١,١٤٢٠٥	١,١٤٢٢٠	٥٥
١,٢٠٤٧		١,٢٠٨١٥	٧٩	١,١٣٦٤		١,١٣٩٤٥	٥٤
١,٢٠٢١		١,٢٠٥٤٠	٧٨	١,١٣٣٦		١,١٣٦٧٠	٥٣
١,١٩٩٤		١,٢٠٢٧٠	٧٧	١,١٣٠٨		١,١٣٣٩٥	٥٢
١,١٩٦٦		١,١٩٩٩٥	٧٦	١,١٢٨١		١,١٣١٢٠	٥١

٣-تقدير نسبه الرماد المكبرت فى الجلسرين النقى

الطريقة :-

١- يوزن بدقة من ٢٥ ــ ٥٠ جم من العينه فى طبق بلاتينى سبق حرقة وتبريده ووزنة ثم يسخن الطبق تدريجيا وبإحتراس منعا للفوران وذلك على لهب هادئ الحرارة حتى يبدأ الجلسرين فى التبخير عند ذلك تشعل الابخرة المتصاعدة وتترك العينه لتحترق ذاتيا دون استمرارية التسخين بعيدا عن أى تيارات هوائية ويترك الطبق ليبرد .

يبلل المتبقى فى الطبق بـ نصف سم حامض كبريتيك مركز ثم يسخن مرة أخرى على لهب ويوضع فى فرن كهربائى (فرن احتراق) على درجة ٧٥٠ ــ ٨٥٠ م حتى يتم التخلص من الحامض وتحترق أى مواد أخرى بالطبق ثم يخرج الطبق ويبرد ويوزن وتكرر عملية إضافة الحامض والحرق حتى ثبات الوزن مع مراعاة تفادى خاصية امتصاص الرماد للرطوبة بسرعه لتبرد فى مجفف والوزن فى ميزان يحتوي على طبق به مادة كلوريد الكالسيوم أو حامض الكبريتيك لامتصاص الرطوبة .

$$\text{الحساب} = \frac{\text{ع} - \text{ع}^- \times ١٠٠}{\text{و}}$$

حيث أن ع = وزن الطبق البلاتيني + الرماد

ع- = وزن الطبق فارغ

و= وزن عينة الجليسرين .

٤-تقدير كلوريد الصوديوم في الجليسرين المقطر .

الطريقة :

١- يؤخذ في كأس سعة ٢٥٠ سم (٥٠ سم ماء مقطر + ١ سم كرومات بوتاسيوم ٥ %) .

٢- تعادل المحتويات بمحلول نترات فضة ١, ــ عياري حتى ظهور لون التعادل (أحمر طوبي) .

يوزن على محتويات الكأس بعد معادلته بنترات الفضة ٦٠ جرام من الجليسرين النقي وتقلب في الماء حيث يتحول اللون إلى أصفر في حالة وجود كلوريد صوديوم حيث تعادل بمحلول نترات الفضة ١, عياري حتى ظهور لون أحمر طوبي مرة أخرى .

$$\text{طريقة الحساب} = \frac{\text{ح} \times \text{ن} \times ٥٨,٥ \times ١٠٠}{١٠٠٠ \times \text{و}}$$

حيث أن ح = عدد سم محلول نترات الفضة المستخدمة في المعايرة .

ن = عيارية محلول نترات الفضة

و= وزن عينة الجليسرين المقطر

٥- تقدير اللون

يمكن تقدير لون الجليسرين المقطر باستخدام جهاز اللوفيبوند باستخدام خلية زجاجية مقاسها ٥ ١/٤ بوصة مصنوعة من زجاج شفاف عديم اللون وزجاجها معامل تمدده بسيط . لذلك يجب أن تكون العينة حرارتها بين ٤٠ ــ ٥٠ م ولا تزيد عن ذلك حفاظا عليها .

طريقة التقدير :

تنحصر في ملأ الخلية بالعينة الممزوجة والمتجانسة جيدا ثم توضع في مكانها بالجهاز حيث تحرك شرائح اللون الصفراء والحمراء والزرقاء حتى تتطابق ألوان الشرائح مع لون العينة بالخلية عند ذلك تؤخذ القراءة وتدون .

٦-تقدير الزرنيخ

ولا داعي لتكرر التجربة حيث أنها قد ذكرت ضمن هذا الكتاب في تحاليل الجليسرين الخام .

٧- تقدير المواد المختزلة .

طريقة التقدير .

١- نحضر أنبوبتين نسلر يوضع في كل منهما ٥ سم من الجليسرين + ٥ سم من أيدروكسيد الأمونيوم ١ : ١ ثم ترج المحتويات للتجانس وتوضع في حمام مائي على درجة ٦٠ م لمدة ٥ دقائق وباستخدام ماصة ١ سم يضاف على أحد الأنبوبتين نصف سم نترات فضة ٥ % ثم ترج مرة أخرى أما الأنبوبة الثانية فلا يضاف لها نترات فضة حيث أنها تستخدم كبلانك .

٢- ترج الأنبوبتين ثم توضع على حامل خاص في الظلام لمدة ٥ دقائق وترفع الأنبوبتين ثم يقارن اللون في الأنبوبة المضاف لها نترات فضة والأخرى الغير مضاف لها نترات فضة .

٣- إذا تساوى لون كل من الأنبوبتين وتطابقا لونيا تكون النتيجة سالبة لعدم وجود مواد مختزلة (مثل الأكرولين) أما إذا حدث اختلاف في اللون لعدم تطابقهما تكون النتيجة موجبة لحدوث اختزال . فيدل ذلك على وجود مواد مختزلة بالجليسرين .

obeikandl.com

٨- تقدير النسبة المئوية للأحماض الدهنية والاسترات محسوبة كأكسيد صوديوم (مكافئ التصبن)

طريق التقدير :

١- يحضر محلول أيدروكسيد صوديوم $\frac{س}{٥}$ عياري ويحضر محلول حامض كبريتيك $\frac{س}{٥}$ عياري ثم يعمل بلانك بين المحلولين كما يلي :

يؤخذ دورق ٢٥٠ سم ويركب له مكثف هوائي ويحتوي الدورق على ١٤٠ سم^{٣} ماء مقطر + ١٥ سم^{٣} من محلول ص أ يد $\frac{س}{٥}$ عياري . يوضع الدورق على السخان لمدة ٥ دقائق من بداية الغليان ثم يوضع ١سم فينول فثالين وتعادل باستخدام حامض كبريتيك $\frac{س}{٥}$ عياري حتى اختفاء اللون نفرض أن

١٥ سم ص أ يد تعادلت مع ١٤,٥ سم^{٣} حامض كبريتيك يكون هذا الرقم بلانك ثابت ولكن من المستحسن عمل بلانك مع كل عينة لتفادي أخطاء تغير عيارية المحاليل المستخدمة في العمل .

٢- بعد تحضير وتجهيز المحاليل يوزن ٥٠ جرام جليسرين مقطر في دورق بفتحة مصنفرة معلوم الوزن + ١٠٠ سم^{٣} ماء مقطر ويوضع ١ سم^{٣} فينولفثالين كدليل +١٥ سم^{٣} محلول ص أ يد $\frac{س}{٥}$ عيارى ونضع المكثف العاكس على الدورق ثم توضع على السخان لمدة ٥ دقائق من بداية الغليان وفى نفس الوقت يجرى عمل بلانك باستخدام دورق آخر كما هو موضح بالبند رقم ١ ويستمر فى الغليان ٥ دقائق ثم يرفع الدورق المحتوى على العينه والبلانك بعد انتهاء فترة الغليان وتبرد

بالماء من الخارج وبعد ذلك تجرى معايرة كل علـــى حـــدة باســـتخدام محلول حامض الكبريتيك $\frac{س}{٥}$ عيارى حتى أختفاء اللون القرمزى

$$\text{طريقة الحساب} = \frac{ح - \bar{ح} \times ع \times ٣١ \times ١٠٠}{١٠٠٠ \times و}$$

حيث أن ح = عدد سم الحامض المستخدم في معايرة البلانك .

$\bar{ح}$ = عدد سم الحامض المستخدم في معايرة العينه.

ع = عيارية محلول حامض الكبريتيك .

و = وزن عينة الجليسرين .

٩- الكشف عن السكريات وقد سبق إجراء هذا التقدير في تحاليل الجليسرين الخام .

١٠- تقدير الكبريتات .

طريقة التقدير :

١- يوزن ١٠ جرام من الجليسرين بالضبط في أنبوبة نسلر ســـعة ٥٠ سم^{٣} ويضاف لها ١ سم^{٣} من محلول حامض الأيدروكلوريـــك ١ : ١ + ٢ سم^{٣} من محلول كلوريد الباريوم ١٠ % ثم يخفف الحجم إلى ٢٥ سم^{٣} بالماء المقطر ويترك لمدة نصف ساعة في حالة وجود كبريتات تتكـون عكارة بيضاء .

٢- يحضر محلول قياسى من كبريتات الصوديـــوم اللامائيـــة بإذابـــة ١,٤٧٩ جم من كبريتات الصوديوم اللامائية في الماء المقطر وتنقـــل إلى دورق معياري سعة لتر ويكمل للعلامة ثم يرج جيـــدا بعـــد قفـــل الدورق بغطائه وهذا المحلول يخفف قبل الاستعمال بنســـبة ١ : ١٠ أي

عشرة أضعاف بحيث يكون (كل ١ سم^{٣} من المحلول = ١٠٠٠, . جم كبريتات) .

٣- من المحلول السابق أنقل ٥, ، ٧٥, ، ١ ، ٢٥, ١ سم^{٣} على التوالي من المحلول القياسي كل كمية توضع في أنبوبة نسلر تحتوي على ١ سم^{٣} من محلول حامض الأيدروكلوريك المخفف ١ : ١ + ٢ سم^{٣} من محلول كلوريد الباريوم ١٠ % ويخفف الحجم إلى ٢٥ سم^{٣} بالماء المقطر وتترك الأنابيب لمدة نصف ساعة ويختار التركيز الذي يطابق عكارة العينة التي أجريت قبل هذه التخفيفات مباشرة نسبة الكبريتات بالجزء في المليون = $\frac{\text{س} \times ١٠٠}{\text{و}}$

حيث أن س = عدد سم محلول كبريتات الصوديوم القياسي

و = وزن العينة بالجرام .

رقم ١٠٠ = يفسر بأنه أجزاء المليون الموجودة في ١ سم^{٣} محلول الكبريتات القياسي .

١١- الكشف عن وجود النحاس

طريقة التقدير :

نأخذ ١٠ سم^{٣} من الجليسرين الممزوج جيدا في أنبوبة نسلر ثم يضاف إليها ٣٠ سم^{٣} من الماء المقطر + ١ سم^{٣} من حامض الأيدروكلوريك المخفف ١٠ % + ١٠ سم^{٣} من محلول كبريتور الأيدروجين المشبع والمحضر حديثا . يجب أن يظل لون الأنبوبة ثابت بدون تغير في اللون وإذا حدث تغير في اللون يكون الجليسرين ملوث ويحتوي على نحاس .

مواصفات الجودة الواجب توافرها في الجلسرين الخام والمقطر كمنتج نهائي

نوع الجلسرين / المواصفة	جلسرين خام	جلسرين مقطر طبي	جلسرين مقطر حربي	جلسرين مقطر صناعي
١-النسبة المئوية للجلسرين	لا تقل عن ٨٠ %	لا تقل عن ٩٨ %	لا تقل عن ٩٨,٧ %	لا يقل عن ٩٨ %
٢- النسبة المئوية للرماد	لا يزيد عن ١٠ %	٠,٠١ %	٠,٠٢٥ %	٠,٠١ %
٣- النسبة المئوية للمواد العضوية	لا تزيد عن ٣ %	-	-	-
٤- الزرنيخ	لا يزيد عن ٢٠ جزء / مليون	٢ جزء / مليون	-	-
٥- كشف السكريات	سالب	سالب	سالب	سالب
٦- الوزن النوعي عند ٢٠ م	-	لا تقل عن ١,٢٥٨٤	١,٢٦٠٢	١,٢٥٨٤
٧- الحديد		جزء في المليون	-	-
٨- النحاس		تجتاز الاختبار	-	-
٩- الرصاص		لا يزيد عن ١ جزء / مليون	-	-
١٠- الكلوريدات محسوبة على هيئة كل ٢		لا يزيد عن ١٠ جزء / مليون	آثار	٦٠ جزء / مليون
١١- الكبريتات على هيئة كب أ٤		لا تزيد عن ١٠ جزء / مليون	-	-
١٢- المواد المختزلة		تجتاز الاختبار	تجتاز الاختبار	-
١٣- الحموضة والقلوية على هيئة أكسيد صوديوم		لا شئ	٠,٠١%	٠,٠١%
١٤- اللون على جهاز اللوفيبوندبخليه ٢٥, ٥ بوصة		أحمر أزرق أصفر ٠,٥ - ٥	أحمر أزرق أصفر ١ ٠,٥ ٧	أحمر أزرق أصفر ١,٢ ٠,٥ ٥
١٥- النسبة المئوية بالوزن للأحماض الدهنية والاسترات محسوبة على هيئة ص٢ أ		لا تزيد عن ٠,٠٢٥ %	لا يزيد عن ٠,٠٢٥ %	لا تزيد عن ٠,٠٥ %

ملحوظة

١-يستخدم الجليسرين كعائق للتجمد حيث يخلط بالماء فى أجهزة تبريد العربات لتقليل احتمال تحول الماء إلى ثلج عند درجات الحرارة المنخفضة هذا بالإضافة لاستخداماته السابقة .

٢-عند معالجة مياه الجليسرين المستخدمة فى إنتاج الجليسرين أو عند معالجة الجليسرين ببعض المواد الماصة للماء مثل حامض الكبريتيك أوبيكبريتات البوتاسيوم يتكون الألدهايد غير المشبع المسمى (الأكرولين) والذى يعرف برائحته القوية النفاذة .

$$C H_2 = CH. CHo$$

ويكشف عن ذلك بتسخين بضع قطرات من الجليسرين مع نصف جرام من بيكبريتات البوتاسيوم (أو ١سم من حمض الكبريتيك المركز) تلاحظ رائحة الأكرولين القوية النفاذة .