

الفصل السابع

المادة غير العضوية

١ - الرماد Ash :

يجرى تثبيت البواتق البلاطينية والبورسلان جيداً ، ثم يوضع بها وزنة معلومة بالضبط ، وترمد على لهب بنزن (٥٠٠-٥٧٠م) في المنطقة الحمراء الباهتة ، بعد التسخين على لهب هادئ أولاً قبل الترميد . وترمد لمدة ساعة ، وتبرد وتوزن ، ثم يعاد الترميد ١٥ دقيقة ، وتبرد وتوزن ، وتكرر ذلك حتى ثبات الوزن ، وإن كان الترميد بطيئاً فتضاف نقط من محلول كربونات أمونيا لتسرع من الحصول على الرماد الأبيض . وعموماً فإن البواتق البلاطينية ثمينة السعر ، كما أنها تتأثر بالرماد الغني بالمعادن؛ لذا تستعمل عادة بواتق بورسلان أو زجاج مقاوم للحرارة . ويجب تسخين العينة أولاً على موقد مفتوح قبل الترميد في الأفران Muffle Furnace على ٥٥٠-٥٧٠م ، ولا ترتفع الحرارة عن ذلك ؛ لأن على ٦٠٠م يفقد كم كبير من الكلوريد .

وقد يستمر الحرق على ٥٠٠م لمدة ٥ ساعات أو على ٦٠٠م لمدة ساعتين أو أكثر ، طبقاً لنوع العينة فقد تتطلب وقتاً أكبر للحصول على رماد أبيض . وإذا تم الحرق على لهب بنزن فنحتاج حاملاً ثلاثياً ، ومثلثاً خزفياً ، مع تقليل اللهب ما أمكن ، وتمرير البوتقة (بواسطة الماسك المعدني) كلها على اللهب ، حتى يصل اللهب أقصى قوته ، فتترك البوتقة على المثلث الخزفي ، وعند انتهاء الترميد يقلل قوة اللهب تدريجياً حتى يطفأ ، وتترك ٣-٤ دقائق قبل نقلها إلى المجفف ، وذلك يتطلب ١٥-٣٠ دقيقة ، على أن يكون التسخين في منطقة اللهب العليا (١٥٠٠م) طول المدة لأن الانتقال لداخل اللهب (١٨٠٠م) يسبب كسر البوتقة . ويجب ألا يتعدى الفرق بين التقدير المزدوج عن ٠,٢ % كقيمة مطلقة .

وكما هو معروف فالرماد الخام يحتوي بجانب المعادن كذلك المواد غير العضوية الأخرى كالرمل والطين ؛ لذلك يقدر ما يعرف بالرماد غير الذائب في الحامض Acid Insoluble Ash أو السليكا وذلك كالتالي :

١ - بعد الترميد السابق تقديره بالحرق على ٥٥٠م لمدة ليلة ، غط الرماد في البوتقة بحوالي ٥ مل Hce أو HNO₃ مركزاً ، وبخر على حمام مائي حتى الجفاف . كرر ذلك مرة أخرى .

- ٢ - جفف على ١٥٠م لمدة ساعة على حمام رملي .
 - ٣ - أضف ٢٠ مل HCl ١٠% ، وسخن ١٠ دقائق على حمام مائي .
 - ٤ - رش على ورق ترشيح خالي الرماد Ashless grade ، كرر باستخدام ٢٥ مل حمضاً مخففاً مرتين .
 - ٥ - اغسل كل الرماد إلى ورقة الترشيح بالماء المقطر الساخن ، واغسل ما على ورقة الترشيح كذلك .
 - ٦ - ضع ورقة الترشيح بما عليها ثانية في البوتقة ، وأعد الترميد لاستنتاج المادة المتبقية وزناً ، فهي وزن الرماد غير الذائب في الحامض أو السليكا .
- بينما نواتج الترشيح والغسيل تجمع في دورق معياري ، وتكمل للعلامة ، وتعرف بمستخلص الرماد Ash extract الذي يقدر فيه بعض المعادن كالحديد والكالسيوم والمغنسيوم والصوديوم والبوتاسيوم والنحاس والمنجنيز والزنك .
- كما قد نحتاج إلى تقدير قلوية الرماد Alkalinity of Ash فتجرى كالتالي :
- ١ - إلى الرماد المقدر عادي يضاف ٢٠ مل HCl ١ ، عياري .
 - ٢ - يذاب بالتسخين على حمام مائي ، رش على ورق ترشيح رقم ٥٤ .
 - ٣ - اغسل البوتقة وورقة الترشيح بماء مقطر ساخن ، كرر الاستخلاص بالحامض مرتين .
 - ٤ - برد الراشح ونقط بالصودا الكاوية ١ ، عياري مع وجود دليل برتقالي الميثايل .
 - ٥ - يرجع الفرق بين حجمي الحامض المضاف والصودا لقلوية الرماد .
 - ٦ - احسب القلوية في صورة كربونات بوتاسيوم حيث إن كل :
 - ١ مل ١ ، عياري حمض هيدروكلوريك = ٠,٠٠٦٩١ جم كربونات بوتاسيوم .
- ولتقدير الرماد الذائب في الماء Water Soluble Ash يضاف للرماد في البوتقة ٢٥ مل ماء مقطراً ، ويغلى ثم يرشح على ورق ترشيح خالي الرماد ، واغسله بالماء الساخن ، وأعد ترميد ورقة الترشيح بما عليها ، فيكون الرماد الذائب في الماء هو حاصل طرح الرماد الأخير (غير الذائب في الماء) من الرماد الكلي المقدر أولاً .
- تقدر قلوية الرماد غير الذائب بنفس الطريقة المذكورة لتقدير قلوية الرماد . وقد يجري الترميد جافاً Dry Ashing كما سبق ذكره عاليه أو يجري ترميد (أو هضم) رطب Wet digestion سواء بحمض النيتريك مع الكبريتيك أو باستخدام الكبريتيك والنيتريك والبيركلوريك ، أو باستخدام الكبريتيك والنيتريك وفوق أكسيد الهيدروجين ، في إعداد المستخلص النباتي لتقدير العناصر الغذائية من أزوت وكالسيوم وفوسفور وخلافها .

ويقدر على سبيل المثال كلوريد الصوديوم في الجزء المسمى بمحلول الرماد الذائب في الماء ، فيؤخذ ٥٠ مل من راشح الرماد الذائب في الماء ، وينقط بترتات الفضة ١,٠ عياري مع وجود كرومات البوتاسيوم كدليل حتى ظهور اللون البني المحمر ، فيكون وزن كلوريد الصوديوم جم مساوياً لحجم التترات \times عياريتها $\times 0,0585$.

ويتم تقدير المعادن بأكثر من طريقة ، سواء بالترسيب (وزن) ، بالمعايرة (حجم) ، قياس لون اللهب ، قياس ألوان محاليلها بعد تفاعلها مع دلائل ملونة خاصة ، استخدام مطياف الإشعاع الذري ، وغيرها من طرق أحدث كالكروماتوجرافي (غازي ورقيق الطبقات) وغيرها . والمعدن الواحد يمكن تقديره بأكثر من طريقة ، كما يمكن تقدير أكثر من معدن في مستخلص واحد .

رماد اللبن :

يوضع في بوتقة قطع من ورق ترشيح عديم الرماد ، والتي تشبع بحوالي ١٠ جم لبناً ، ثم تجفف البوتقة باللبن في فرن على ٦٠ م حتى تمام الجفاف ، ثم تحرق حتى تبيض محتويات البوتقة .

رماد البيض :

يقدر في القشرة بالترמיד الجاف العادي بينما يقدر في مكونات البيض الداخلية بالترמיד الرطب Wet Ashing أي بالهضم الرطب Wet Oxidation بوضع ١٠ جم عينة في دورق كداهل ثم يضاف ٢٠ مل حامض نيتريك مركزاً مع ٢٠ مل ماء واغل ١٠ دقائق حتى يصل الحجم إلى ٢٠ مل ، برّد وأضف ١٠ مل حامض كبريتيك مركزاً ، واغل ثانية ثم أضف كمية بسيطة من حامض النيتريك بسرعة (وإلا قد يحدث فقد في العناصر) إن استمر المحلول مسوداً ، واستمر في التسخين حتى يروق المحلول ويبيض فبرّد ثم أضف ١٠ مل من محلول أوكسالات أمونيوم مشبع واغل مرة أخرى حتى يروق المحلول ويبيض ثانية ؛ إذ يساعد محلول الأوكسالات على إزالة اللون الأصفر الراجع لمركبات النيترو والدهون وخلافها فيظهر المحلول النهائي عديم اللون .

٢ - الصوديوم (Na) Sodium :

١ - ترطب وزنة من العينة بحامض كبريتيك (١ عينة + ١٠ حامض) في بوتقة ، ثم تجفف ، ثم تحرق على ٥٠٠ م .

٢ - يضاف للرماد ٢-٥ مل حامض هيدروكلوريك مركزاً وتسخن ، ثم يضاف ٤٠ مل ماء مقطراً ، وتسخن للغليان ، ثم يضاف وفرة من محلول كلوريد كالسيوم (٥٪) لترسيب الفوسفات .

٣ - يكمل ترسيب الفوسفات بإضافة هيدروكسيد الأمونيوم ، ثم يرشح ويغسل

الراسب، ويستقبل الراشح في أنية نظيفة .

٤ - ييخر الراشح لتركيزه إلى ٥ مل أو أقل ، ثم يبرد ويضاف ١٠٠ مل محلول خلات يورانييل المغنسيوم (خلات يورانييل ٨٥ جم + ٦٠ جم حامض خليك في كأس سعة لتر ، ويضاف ماء إلى حجم ٩٠٠ مل ، ويسخن للذوبان ، ثم يبرد ويكمل بالماء المقطر إلى لتر . في كأس آخر سعة لتر يذاب ٥٠٠ جم خلات مغنسيوم + ٦٠ جم حامض خليك في ٩٠٠ مل ماء مقطرًا بالتسخين ، ويبرد ويكمل بالماء إلى لتر . يسخن المحلولان السابقان كل على حدة على ٧٠م ، ثم يمزجان عند هذه الدرجة ، ويبردان إلى ٣٠م ، ثم في حمام مائي على ٢٠م لمدة ساعتين ، ويرشح في إناء جاف) .

٥ - يغمر الكأس (إلى مستوى سطح المحلول به) في حمام مائي على ٢٠م مع التقليب بشدة ، وإلا فيترك ٢٤ ساعة على ٢٠م ، ثم يرشح على بوتقة جوتش مثبتة الوزن المعلوم ، مع الغسيل بمحلول خلات يورانييل المغنسيوم .

٦ - يجفف الراسب لمدة ٣٠ دقيقة على ١٠٥م ، ثم تبرد البوتقة وتوزن ، فالزيادة في وزنها عبارة عن وزن خلات يورانييل المغنسيوم والصدويوم الذي بضره $\times 0.153$ ، نحصل على وزن الصدويوم .

هذا ويقدر الصدويوم بسهولة ويسر وبسرعة بقياسه مباشرة في مستخلص الرماد على مضواء اللهب Flamephotometer مع عمل منحنى قياسي لمحاليل صدويوم قياسية .

٣ - البوتاسيوم (K) Potassium :

١ - توزن عينة في بوتقة ، وتغمر بعشرة أضعافها وزناً من حامض الكبريتيك المركز ، ثم تجفف ، ثم تحرق على ٥٠٠م .

٢ - يضاف ٢-٥ مل حامض هيدروكلوريك مركزاً ، ويسخن ثم ينقل كيميا إلى كأس ، ويضاف هيدروكسيد أمونيوم بالتنقيط حتى يصبح الراسب المتكون غير قابل للاختفاء بالتقليب الشديد .

٣ - يسخن إلى الغليان ، ثم يعاد إضافة هيدروكسيد الأمونيوم (لترسيب الحديد والألومنيوم وغيرها) ، ثم يغطي بزجاجة ساعة ويغلي لمدة ١ دقيقة ، وإذا لم تكن رائحة الأمونيا ظاهرة فضاف نقطة نقطة حتى تظهر رائحتها في الكأس .

٤ - يقلب ويرشح ، ويغسل بالماء المقطر الساخن مع الاحتفاظ بالراشح كيميا .

٥ - ينقل الراسب إلى نفس الكأس ، ويذاب في قليل من حامض الهيدروكلوريك ويدفأ ، ويعاد إضافة الماء ثم الأمونيا للتأكد من ترسيب الحديد والألومنيوم والفوسفور ، ثم يرشح ، ويغسل حتى يتم التخلص من الكلور ، مع الاحتفاظ بالراشح .

٦ - يجمع الراشحان من خطوتي ٤ ، ٥ ، ويجففان معاً للغليان ، ثم يسخن لأقل من

٤٥٠م في فرن حريق لتفكيك أملاح الأمونيوم ، ويذاب المتبقي في ماء دافئ بعد أن تبرد البوتقة .

٧ - يضاف ٥ مل هيدروكسيد باريوم مشبعاً ويسخن للغليان ، ثم يترك المحلول ليروق ويرشح ، ويغسل بوفرة من الماء المقطر ويحفظ بالراشح .

٨ - يغلي الراشح ، ويضاف أربعة أمثاله أمونيا وقليل من محلول كربونات أمونيوم (١٠٪) لتعام ترسيب الباريوم والكالسيوم وغيرها .

٩ - يسخن لمدة ٥ دقائق ، ثم يرشح ويغسل بوفرة من الماء المقطر مع الاحتفاظ بالراشح الذي يجفف ثم يسخن على أقل من ٤٥٠م .

١٠ - يضاف قليل من الماء وقطرات هيدروكسيد أمونيوم ونقطتان من كربونات الأمونيوم وقطرات من محلول أكسالات أمونيوم مشبعة ويسخن .

١١ - يترك المحلول عدة ساعات ثم يرشح ويغسل بالماء المقطر ، ويجفف الراشح بالغليان ، ثم يسخن المتخلف من التجفيف إلى أقل من ٤٥٠م .

١٢ - يذاب في قليل من الماء المقطر ، وينقل كمياً إلى بوتقة ، ويضاف نقط من حامض هيدروكلوريك مركزاً ، ويجفف ثم يسخن لأقل من ٥٠٠م ، ويرد في مجفف .

١٣ - يضاف ٣-٥ مل حامض بيركلوريك ٦٠٪ ، ويجفف ثم يذاب في ماء مقطر ، ثم يجفف ثانياً ثم يسخن لحوالي ٣٥٠م ويرد .

١٤ - يضاف ١٠-٢٠ مل مخلوطاً لأمثاليها من خللات الإثيل والبيوتانول (١ : ١) ، ويسخن لقرب الغليان ، ثم يررد ويعاد التسخين لقرب الغليان عدة مرات .

١٥ - ينقل إلى بوتقة جوتش مثبتة الوزن المعلوم بواسطة مخلوط خللات الإثيل والبيوتانول ويغسل به عدة مرات .

١٦ - يذاب في قليل من الماء المقطر ، ويجفف وتعاد الخطوتان ١٤ ، ١٥ ، ثم يجفف على ١١٠م ، ثم يسخن على ٣٥٠م لمدة ١٥ دقيقة ثم يررد .

١٧ - يوزن والفرق بين وزن البوتقة بالرواسب ووزنها فارغاً هو وزن بيركلورات البوتاسيوم التي بضرئها $\times ٢٨٢٢,٠$ نحصل على وزن البوتاسيوم .

وإذا توفر مضواء اللهب يكون أسهل وأسرع في تقدير البوتاسيوم بقراءة التركيز في مستخلص الرماد ومضاهاته بمنحنى قياسي لمحاليل قياسية للبوتاسيوم .

ومن الطرق الحجمية الأخرى لتقدير البوتاسيوم ما تعتمد على ترسيب البوتاسيوم من مستخلص الرماد الحامضي كملح نيتريت كوبلت أصفر ، يذاب في حمض مخفف ساخن ، ويعاير بمحلول قياسي من برمنجنات بوتاسيوم ، حيث كل ١ مل برمنجنات

بوتاسيوم ٠,٠١ عياري \equiv ٠,٠٧ مجم بوتاسيوم .

٤ - الكلوريدات (Cl) Chlorides :

١ - منعاً من فقد جزء من الكلوريدات أثناء الترميد فينبغي الترميد بطريقة خاصة .
فتوزن ٢ جم عينة في بوتقة ، وترطب بقليل من محلول كربونات الصوديوم النقية (٥٪) ،
ثم تضاف كمية ماثلة من هيدروكسيد الصوديوم (٥٪) ، تجفف البوتقة جيداً في فرن
تجفيف .

٢ - ترطب ثانية بقليل من الماء ، ثم تجفف ثانية ثم تحرق لعمل الرماد .

٣ - يذاب الرماد في حامض نيتريك مخفف (١ : ٣) ، ويرشح على دورق مخروطي .

٤ - ترسب الكلوريدات بحجم معلوم من نترات الفضة (٠,٠٢ عياري) ويزيد عن
اللازم للترسيب . ويغلي المحلول حتى يتجمع الراسب في الدورق المخروطي .

٥ - يرد الدورق ، وترشح محتوياته ، ويضاف إلى الراشح ٥ مل محلول دليل الحديدك
(شب الحديد) ، ثم ترسب النترات الزائدة بواسطة ثيوسيانات البوتاسيوم أو الأمونيوم
(٠,٠٢ عياري) حتى يبدأ اللون البني في الظهور .

٦ - يحسب حجم الثيوسيانات العيارية التي عادلته الزيادة من النترات بضرب حجمها
 \times قوتها = مل عياري .

٧ - ويحسب حجم نترات الفضة المضافة العيارية ، بضرب حجمها \times عياريتها = مل
عياري .

٨ - وعليه فيكون حجم نترات الفضة التي تكافئ كلوريدات الرماد (مل عياري) هو
حاصل طرح الخطوتين (٦-٧) .

٩ - وحيث إن ١ مل عياري من نترات الفضة \equiv ٠,٠٣٥ جم كلوريد ، فيمكن
حساب وزن الكلوريد وحساب نسبته في العينة وقد يعبر عنه ككلوريد صوديوم .

ويبلغ مستوى كلوريد البلازما ٦٩-١٠٦ ملي مكافئ / لتر ، ويتأثر كلوريد البول
بكمية الملح المأكولة في العليقة . ويبلغ صوديوم البلازما ١٣٣-١٤٦ ملي مكافئ / لتر .
وقد يفقد الصوديوم والكلوريد من القناة الهضمية بالقىء والإسهال ، وفي البول والعرق
مؤدية إلى انخفاض كلوريد البلازما . والقىء قد يصاحب كثيراً من الحالات ، مثل غيبوبة
السكر وغيبوبة البولينيا وتسمم الحمل ، والتي يصاحبها انخفاض قيم كلوريد وصوديوم
البلازما . كما أن الفقد في البول يصاحب تعدد مرات التبول في حالات مرض السكر
والتهاب الكلى المزمنين .

وقد يرتفع كلوريد وصوديوم البلازما في بعض حالات التهاب الكلى الحاد وانسدادات

القناة البولية وورم البروستاتا .

الملح (Na Cl) Salt :

- ١ - زن ٥ جم عينة ، واخصلها مع جير ، ثم رمد بالحريق .
- ٢ - اغسل الرماد على ورق ترشيح بالماء المقطر الساخن ، واجمع الراشح .
- ٣ - أضف إلى الراشح ٣ نقط من دليل فينولفثالين ، ثم نقط بحمض كبريتيك ٠,٠٥ عياري حتى انعدام اللون (يستخدم أولاً حمض عياري ، وعند قرب نقطة زوال اللون حمض ٠,٠٥ عياري) .
- ٤ - أضف ٣ نقط من كرومات البوتاسيوم ، ونقط بنترات الفضة ١,٠ عياري حتى يظهر ظل أحمر باهت .

٥ - النسبة المئوية لكلوريد الصوديوم =

حجم نترات الفضة المستخدمة في التقيط $\times ٠,٠٠٥٨٥ \times \frac{١٠٠}{\text{وزن العينة}}$.
كما يقدر الكلوريد في اللبن سواء في الرماد أو بالتقيط المباشر . وفي الطريقة الأخيرة يسحب ١٠ مل لبناً إلى دورق ٢٥٠ مل + ١٠ مل نترات فضة (٠,٠٥ عياري) + ١٠ مل حمض نيتريك مركزاً مع قطع من حجر خفاف ، واغل دقائق قليلة حتى يصير لون المحلول أصفر باهتاً . برد وأضف ٦٠ مل ماء + ١ مل دليل (٥٠ جم كبريتات حديدك أمونيوم في ١٠٠ مل ماء + ١ مل حمض نيتريك مركزاً) ، ونقط الزيادة من نترات الفضة بثيوسيانات البوتاسيوم (٠,٠٥ عياري) . أجر مقارنة مماثلة على ١٠ مل ماء بدلاً من اللبن ، واستنتج تركيز الكلوريد حيث إن ١ مل ٠,٠٥ عياري ثيوسيانات بوتاسيوم $\equiv ٠,٠٠١٧٧٣$ جم كلوريد . وقد يقدر الكلوريد باستخدام الكترود خاص .

٥ - الكالسيوم (Ca) Calcium :

- ١ - يؤخذ مستخلص الرماد ، وتعادل حموضته بقطرات من الأمونيا المركزة ، وبعد التعادل يضاف ٥ نقط من حامض هيدروكلوريك ٢٥٪ ، ثم تضاف كمية زائدة من محلول أكسالات أمونيوم مشبعة (٢٥ مل) دافئة ببطء مع التقليب ، فيتكون راسب أكسالات الكالسيوم لونه أبيض .
- ٢ - يترك المحلول والراسب لمدة ١٢ ساعة لتجميع حبيبات الراسب ، ثم يرشح الرائق ، ويكمل نقل الراسب كميًا ، ويغسل الراسب على ورقة الترشيح بمحلول أمونيا ساخن (٢,٥٪) ، ويستمر في الغسيل عدة مرات للتخلص من الكلور .
- ٣ - ينقل الراسب إلى كأس الترسيب بثقب ورقة الترشيح ، ويغسل الراسب بحوالي ٢٥-٣٠ مل حامض كبريتيك ساخنًا (١٢,٥٪) ، وينقل الراسب كميًا من على ورقة

الترشيح المثقوبة إلى الكأس بكميات متتالية صغيرة من ماء مقطر ساخن .
٤ - تسخن محتويات الكأس للغليان ، ثم ينقط وهو ساخن بيرمنجنات بوتاسيوم (١ ، ٠ عياري) باستعمال السحاحة .

٥ - كل ١ مل عياري من بيرمنجنات البوتاسيوم $\equiv ٠,٠٢٠٠٤$ جم كالسيوم .
يلاحظ بالنسبة للعينات التي لا تحتوي مادة عضوية يمكن إذابتها مباشرة في الحمض والتقدير للكالسيوم ، إلا في الأملاح التي لا تذوب في الحمض كفسفات ألومنيوم كالسيوم فيمكن صهرها مع كربونات بوتاسيوم وكربونات صوديوم (١ : ١) بمعدل ٥ أوزانها من هذا المخلوط من الكربونات ، ثم تركها تبرد ثم إذابتها في حمض هيدروكلوريك ، وسخن للغليان ، ثم رشح واغسل بحمض مخفف لعمل مستخلص للتقدير (دون ترميد) .

ويقدر الكالسيوم أسرع وأبسط في مستخلص الرماد ، إما على مضوء اللهب أو على مطياف الامتصاص الذري Atomic Absorption Spectrophotometer على طول موجة ٤٢٢,٧ نانومتر أساسي (٥٣٥,٥ نانومتر ثانوي) ولهب هواء أستيلين أو كسي هيدروجين ضد محلول قياسي من كربونات كالسيوم في حمض هيدروكلوريك (١ %) .

تقدير الكالسيوم في مستخلص النبات :

كما يقدر الكالسيوم ضوئياً في مستخلص الرماد بأخذ ٥ مل من مستخلص الرماد (ومن محلول قياسي ومن ماء كمقارنة) + ٥ مل من محلول مورجان Morgan's Reagent (٣٠ مل حمض خليك + ١٠٠ جم خلات صوديوم في ماء حتى لتر) + ٢ مل محلول جلسرين ٥٠% مع الرج ، ثم أضف ٥ مل محلولاً مشبعاً أكسالات أمونيوم ، ثم رج بشدة لمدة دقيقة ، وانتظر دقيقة فيتكون معلق أبيض تتناسب كثافته الضوئية مع درجة تركيز الكالسيوم . قدر كثافة المعلق الضوئية باستخدام المرشح الأخضر (٥٠٠-٥٦٠ نانومتر) اطرح رقم كثافة المقارنة من رقم كثافة العينة أو المحلول القياسي واستنتج تركيز الكالسيوم في العينة .

تقدير الجير الحر :

من المهم فحص نوع الجير المطفأ سواء في دباغة الجلود أو في تجيير أحواض السمك ، إذ إن أهم عنصر في الجير المطفأ هو الجير الحر الذي يقدر بأخذ ١ جم منه في دورق معياري ، ويذاب في الماء على درجة الغليان ، ويكمل إلى العلامة ، ويرد ويسد ، ويرج جيداً ويترك ليلة . ثم يؤخذ منه ٥٠ مل في كأس ويضاف إليه دليل فينولفثالين وينقط بمحلول حمض كبريتيك ١ ، ٠ عياري حتى زوال اللون الأحمر ، ويتم ذلك عند تعادل

الجير الحر القلوي بالحمض . فيقدر الجير الحر كنسبة مئوية =

$$\text{حجم الحمض} \times 0,028 \times 100 \times 20 = \text{حجم الحمض} \times 0,56$$

حيث إن كل ١ مل حمض كبريتيك ٠,١ عياري \equiv ٠,٠٢٨ جم أكسيد كالسيوم (جير حر) .

ولتقدير الكالسيوم في البيض يؤخذ ١٠ مل من الدورق المعياري لمستخلص الرماد وتوضع في جفنة نظيفة وتخفف بحوالي ٢٠ مل من الماء المقطر ثم أضف ١,٥ مل محلول صودا كاوية ٤ عياري + ٠,١ جم مخلوط دليل كالسيوم (٠,٥ جم مسحوق أمونيوم بيريبوريت + ١٠٠ جم كبريتات بوتاسيوم) وتقلب بمحرك زجاجي وينقط بمحلول الفرسين [٢ جم فرسين + ٠,٥ جم كلورور مغنسيوم توضع في دورق معياري سعة ١ لتر ويكمل للعلامة بالماء المقطر ، وتقدر عيارته بمحلول كلورور كالسيوم ٠,٠١ عياري (٠,٥ جم كربونات كالسيوم في ١٠ مل حامض هيدروكلوريك ٣ عياري (١ : ٣) ويكمل إلى لتر بالماء المقطر)] في وسط قلوي (PH=10) حتى يصير اللون قرمزيا أميل إلى البنفسجي . تحسب كمية الكالسيوم :

$$\text{كمية الكالسيوم بالمعينة} = \text{حجم الفرسين} \times \text{عيارته} \times \frac{250}{100} \times \frac{1000}{1} \times \frac{20}{1000} \\ = \text{حجم الفرسين} \times \text{عيارته} \times 625$$

كالسيوم الدم :

انقل إلى أنبوبة طرد مركزي سعة ١٥ مل ٢ مل سيرم + ٢ مل ماء + ١ مل محلول أكسالات أمونيوم تركيز ٤٪ ، واخلط واترك الأنبوبة تستقر لمدة ٣٠ دقيقة ، ثم ترج ثانية وتطرد مركزيا ٥ دقائق على ١٥٠٠ لفة / دقيقة . يستبعد الرائق ، وتقلب الأنابيب في حامل خشبي ، على أن تركز الفوهة على ورقة ترشيح لتسام التصفية لمدة ٥ دقائق ثم تجفف الفوهة . اغسل جوانب الأنبوبة بمقدار ٣ مل أمونيا مخففة (٢ مل أمونيا مركزة + ٩٨ مل ماء مقطرا) . اطرد مركزيا مرة أخرى وصف الراشح كما سبق . يضاف ٢ مل حمض كبريتيك عياري (٢٨ مل حمضاً مركزياً تكمل إلى لتر) على الراسب لتسهيل عملية ذوبانه . ضع الأنابيب في حمام ماء يغلي لمدة دقيقة ، ثم نقط المحلول بيرمنجنات بوتاسيوم ٠,٠١ عياري (٠,٤ جم برمنجنات في لتر ماء واحفظ في ظلام) حتى يظهر اللون القرمزي الثابت ويستمر لمدة دقيقة ، مع تسخين الأنابيب باستمرار لتكون درجة حرارتها ٧٠-٧٥ م . كل ١ مل برمنجنات بوتاسيوم ٠,٠١ عياري \equiv ٠,٢ مجم كالسيوم . وتنخفض قيم كالسيوم السيرم في حالة نقص نشاط غدد جارات الدرقية ، أو إزالة كثير من نسيجها ، وفي حالات نقص التغذية والامتصاص والإسهال ، ولين العظام ومرض الكزاز

Telany، وفي الفشل الكلوي المصحوب بارتفاع الفوسفور غير العضوي في السيرم ، وفي التهاب البنكرياس الحاد .

بينما ارتفاع كالسيوم السيرم يلاحظ في حالات زيادة نشاط الغدد جارات الدرقية ، والذي قد يكون منشؤه خراج جارات الدرقية ، وقد تصاحب زيادة كالسيوم الدم أمراض العظام . ويؤدي الحقن بهرمون جارات الدرقية إلى زيادة كالسيوم الدم . ويؤدي زيادة نشاط غدد جارات الدرقية إلى زيادة سحب الكالسيوم من العظام ، وزيادة إخراج الكالسيوم في البول مع بقاء مستوى كالسيوم الدم في الحدود الطبيعية في كثير من الحالات . ويزيد كالسيوم الدم بزيادة تناول فيتامين D واللبن والقلويات ، وفي حالات سرطان العظام .

كالسيوم البول :

يؤخذ ١٠٠ مل بولاً محمضاً في دورق ، وتتم معادلتهم بالأمونيا ، ثم تضاف ٥ نقط من حمض هيدروكلوريك مركزاً + ٥ مل من محلول ٢,٥٪ حمض أكساليك + ٤ مل من محلول ٢٠٪ خلات صوديوم ، ويتم الرج ثم يترك ليلة للترسيب [يمكن إجراء الترسيب بسرعة بواسطة الطرد المركزي بدلاً من تركه ليلة] ، ثم يرشح ويفسل الراسب بماء مقطر ، ثم أذب الراسب في حمض كبريتيك ٢ عياري ، ونقط بيرمنجنات بوتاسيوم ١,٠ عياري . احسب تركيز الكالسيوم في البول حيث إن كل ١ مل بيرمنجنات بوتاسيوم ١,٠ عياري \equiv ٢ مجم كالسيوم \equiv ٢,٨ مجم أكسيد كالسيوم .

.. مجم كالسيوم / ١٠٠ مل بول = حجم البرمنجنات \times ٢

كالكسيوم البول والسيرم :

إحدى الطرق الضوئية لقياس الكالسيوم في المحاليل البيولوجية دون ترسيب للبروتين مباشرة في السيرم أو البلازما أو البول (المخفف ١:٣ بالماء مع ضبط PH إلى ٣-٤ بحمض هيدروكلوريك ١,٠ عياري) هي باستخدام دليل أزرق ميثيل ثيمول ، بينما يتخلص من تداخل الماغنسيوم بفصله بالهيدروكينولين كالتالي :

١ - يؤخذ ٥٠ ميكرو لتر عينة + ٢,٥ مل دليلاً ملوناً (ميثيل ثيمول أزرق ٨٠ مجم / لتر + ٨- هيدروكينولين ١,٦ جم / لتر) + ٢,٥ مل دليلاً قلوباً (مثلاً ٢- أمينو-٢- ميثيل بروبانول PH أعلى من ١١) ، واخلط وقدر الكثافة الضوئية بعد دقيقة على ٦١٢ نانومتر .

٢ - يجرى عمل محلول قياسي ١٠ مجم / ١٠٠ مل (٢,٥ ملي مول / لتر) ، ثم خذ منه ٥٠ ميكرو لتر ويجرى عليه نفس الخطوات كما في العينة .

٣ - قدر تجربة خاوية من ٢,٥ مل دليلاً ملوناً + ٢,٥ مل دليلاً قلوباً .

- ٤ - احسب تركيز الكالسيوم = $\frac{\text{قراءة العينة}}{\text{قراءة المحلول القياسي}} \times \text{س}$.
 حيث س = تركيز المحلول القياسي ملي مول / لتر (مجم / ١٠٠ مل) .
 ولاحظ أن كثافة اللون ثابتة لمدة ساعة .
 والقيم المتوقعة الحصول عليها في السيرم ٢,٢ - ٢,٥٥ ملي مول / لتر .
 ٨٨ - ١٠,٢ مجم / ١٠٠ مل .
 ٨٨ - ١٠٢ مجم / لتر .

وقد يمكن استخدام دليل ملون آخر من أورثو - كرهزول فثالين كومبلكون (١٦,٠ ملي مول / لتر) ، مع ٨ - هيدروكسي كينولين (٦,٨٩ ملي مول / لتر) في حمض هيدروكلوريك (٠,٠٦ مول/لتر) ويجرى نفس الخطوات مع العينة والمحلول القياسي والمقارنة ، مع أخذ ١ مل فقط من كل من الدليل القلوي (PH ١٠,٧) والدليل الملون ، وقراءة الكثافة الضوئية في هذه الحالة بعد ٥-١٠ دقائق على ٥٧٠ نانومتر ، وطريقة الحساب كما هي .

٦ - الماغنسيوم (Mg) :

- ١ - يؤخذ مستخلص الرماد (أو الراشح المتخلف بعد ترسيب الحديد أو الكالسيوم) ، وتضاف كمية من الأمونيا المركزة حتى يصبح المحلول قلويًا .
 ٢ - يضاف تدريجياً وبيضاء كمية زائدة من محلول فوسفات صوديوم ثنائية القاعدة (١٢٪) ، مع التحريك المستمر .
 ٣ - يترك الراسب ليستقر ١٢ ساعة ، ثم يرشح خلال ورق ترشيح خالي الرماد ، ويغسل الراسب بمحلول الأمونيا المخففة (٢٪) حتى يخلو الراشح من الكلور .
 ٤ - ينقل الراسب وورقة الترشيح إلى بوتقة ، تحرق على ٦٠٠ م لمدة ساعتين . المتبقي هو بيرو فوسفات ماغنسيوم .
 ٥ - كل ٢٢٢,٦ جم بيرو فوسفات ماغنسيوم تحتوي على ٤٨,٦٤ جم ماغنسيوم .
 كما قد يقدر الماغنسيوم في مستخلص الرماد مباشرة على مطياف الامتصاص الذري على طول موجة ٢٨٥,٢ نانومتر ، مع عمل منحنى قياسي كذلك لمحاليل قياسية من الماغنسيوم .

وقد يقدر الماغنسيوم ضوئياً في مستخلص النبات في المحلول القلوي الناتج بعد إزالة الكالسيوم والحديد ، بترسيب الماغنسيوم كفسفات أمونيوم ماغنسيوم تذاب في حمض وتقدر مباشرة كالتالي :

- ١ - خذ ١٠ مل مستخلص رماد في أنبوبة طرد مركزي + نقطة دليل أحمر ميثيل

(٥٠٪ في كحول إيثيل ٩٥٪) ، وعادل بهيدروكسيد أمونيوم (١٠٪ حجم / حجم) .
أضف ١ مل أكسالات أمونيوم مشبعة ، وأكمل الحجم بالماء إلى ١٣ مل . اخلط واتركه
ليلة يستقر ، ثم اطررد مركزيا ١٠ دقائق .

٢ - خذ ١ مل من الرائق إلى أنبوبة طرد مركزي + ٣ مل ماء + ١ مل فوسفات
أمونيوم (٢٪) + ٢ مل هيدروكسيد أمونيوم (١٠٪) . اخلط واتركه ليلة ، ثم اطررد مركزيا
٧ دقائق وأهمل الرائق ، ثم اخلط مع ٥ مل أمونيا مخففة واطررد مركزيا ٧ دقائق وأهمل
الرائق . جفف الراسب بوضع الأنبوبة في إناء ماء ساخن .

٣ - أضف ١ مل حمض هيدروكلوريك ١٠ مولي + ٥ مل ماء لإذابة الراسب ، ثم
أضف ١ مل محلول حمض موليبديك (أذب ٢٥ جم موليبدات أمونيوم في ٣٠٠ مل
ماء ، خفف ٣٧ مل حمض كبريتيك إلى ٢٠٠ مل بالماء وأضفها إلى محلول موليبدات
الأمونيوم ، احفظ في إناء بني) + ٠,٥ مل هيدروكينون (٢٪ مع نقطة حمض كبريتيك /
١٠٠ مل ، أهمله إذا تحول لونه إلى البني) + ٠,٥ مل محلول كبريتيت صوديوم (١٠٪ ،
يحضر أسبوعيا) ، واخلط واتركه نصف ساعة ، ثم قدر الكثافة الضوئية بمرشح أحمر
(٦٠٥ - ٧٥٠ نانومتر) ضد ماء ، مع قياس الكثافة الضوئية لمحول قياسي معلوم التركيز
(٠,٤٣٨٩ فوسفات بوتاسيوم أحادية القاعدة في لتر ماء فيكون كل ١ مل ≡ ٠,١ مجم
فسفور ≡ ٠,٠٧٨٤ مجم ماغنسيوم) .

تقدير ماغنسيوم السيرم والبول (بالهيدروكينولين) :

المحاليل :

١ - كحول إيثايل مطلق .
٢ - محلول منظم خلاات ٢ عياري PH ٣,٥ : أضف ١,١ مل حمض خليك ثلجي
إلى حوالي ٧٠ مل ماء ، واضبط PH على ٣,٥ بالصبودا الكاوية ٢ عياري ، وخفف إلى
١٠٠ مل بالماء .

٣ - محلول منظم خلاات ٢ عياري PH ٦,٥ : أذب ٢٧,٢ جم خلاات صوديوم (ثلاثي
الماء) في حوالي ٧٠ مل ماء واضبط PH على ٦,٥ بـ حمض الخليك وأكمل إلى ١٠٠ مل .
٤ - هيدروكينولين : أذب ٥ جم من ٨- هيدروكينولين في ١٠٠ مل كحول إيثايل
في زجاجة بنية ، واحفظها في ثلاجة ، تظل صالحة لمدة شهر .

٥ - محلول قياسي ٢ مجم / ١٠٠ مل : أذب ١,٧٦٤ جم بلورات خلاات ماغنسيوم ،
أو ٢,٠٥٤ حجم كبريتات ماغنسيوم (سباعي الماء) في ماء وأكمل إلى لتر ، ثم خفف
١ مل إلى ١٠ مل .

اخلط ٢ حجم محلول منظم PH ٣,٥ مع ٢ حجم محلول هيدروكينولين + ٨٠ حجم

كحول لإشابهل + ٥ حجوم ماء . كرر ذلك مع المحلول المنظم الآخر . ضع ٣,٩ مل من المحلول الأول في أنابيب المقارنة ، و ٣,٩ مل من المحلول الثاني (المحتوى محلول منظم PH ٦,٥) في أنابيب العينات . أضف إلى كل الأنابيب ٠,١ مل سيرم (أو حجماً مماثلاً من بول مخفف ١ : ١٠) ، ورج دقيقتين ثم اطرد مركزياً . اسحب الرائق لقراءة فلورسته بتثييط على ٤٢٠ نانومتر وفلورنس على ٥٢٠ نانومتر. أجر ما سبق على المحلول القياسي .

احسب تركيز الماغنسيوم مجم / ١٠٠ مل = $\frac{\text{قراءة العينة} \times ٢}{\text{قراءة المحلول القياسي}}$ وفي البول يعمل حساب التخفيف وبحسب التركيز مجم / لتر .

ويزيد تركيز ماغنسيوم السيرم في أمراض الكلى المزمنة والحادة ، خاصة مع ندرة البول، كما تزيد في أمراض الكبد وغيوبة السكر، بينما يقل ماغنسيوم السيرم بالحقن بالأنسولين، وفي سوء الامتصاص والقيء والإسهال ، وعند إزالة خراج جارات الدرقية ، وكذلك أحياناً في حالات التهاب البنكرياس الحاد .

ماغنسيوم السيرم أو البول (باستخدام الكالماجيت) :

يجرى تقدير ضوئي لماغنسيوم السيرم ، أو البلازما ، أو البول بدون ترسيب للبروتين وذلك باستخدام الكالماجيت كدليل ملون ، مع إزالة تداخل الكالسيوم باستخدام EGTA ، وذلك بأخذ ٥٠ ميكروليتر عينة (سيرم أو بلازما أو مخفف البول ١ : ١٠) ، أو ماء (مقارنة) أو محلول قياسي (كبريتات ماغنسيوم ١,٠٣ ملي مول / لتر أي ٢,٥ مجم / ١٠٠ مل) + ٢,٥ مل مخلوط دليل ملون (كالماجيت ١٦٠ مجم / لتر) مع دليل قلوي (EGTA ٧٠ مجم / لتر PH أعلى من ١١) ، واخلط وانتظر دقيقة ، ثم قدر الكثافة الضوئية (التي تستمر ثابتة لمدة ساعة) على ٥٢٠ نانومتر ، واحسب تركيز الماغنسيوم = $\frac{\text{قراءة العينة} \times \text{س}}{\text{قراءة المحلول القياسي}}$ حيث س = تركيز المحلول القياسي ملي مول / لتر أو مجم / ١٠٠ مل .

والقيم المتوقعة للسيرم ٠,٦٥ - ١,٠٥ ملي مول / لتر

١,٦ - ٢,٥٥ مجم / ١٠٠ مل

١٦ - ٢٥,٥ مجم / لتر

هذا ويمكن تقدير الماغنسيوم في مستخلص الرماد الحمضي ، باستخدام مطياف الامتصاص الذري ، وغالباً يقدر معة المحتوى من الكالسيوم بنفس التكنيك .

٧ - الفوسفور (P) Phosphorus :

١ - يؤخذ مستخلص الرماد (الذي سبق تحضيره من الرماد ، أو بهضم رطب للعينة مع حامض الكبريتيك المركز وحامض النيتريك المركز حتى تمام أكسدة المادة العضوية ،

وروقان المحلول وتوقف تصاعد أكاسيد الأزوت الحمراء) ، وبحمض بحامض نيتريك مركز (١٠ مل) ، ثم تضاف بللورات نترات أمونيوم باستمرار مع التقليب حتى تصبح العكارة الناتجة عن الإضافة بطيئة الزوال بالتقليب .

٢ - سخن لمدة ١ دقيقة على لهب هادئ ، ثم أضف ٢٥ مل محلول مولبيدات أمونيوم (٢,٥٪) ببطء مع التقليب ، ثم يترك الكأس بدون تقليب لمدة ٠,٥ ساعة .

٣ - رشح واغسل الراسب بالماء باستمرار عدة مرات ، ثم انقل الراسب بورقة الترشيح إلى كأس الترسيب مع ٢٠ مل (أو أكثر) من محلول صودا كاوية (٠,١ عياري) لدوبان راسب فوسفور مولبيدات الأمونيوم الأصفر ، وإلا فيضاف مزيد من الصودا الكاوية .

٤ - يضاف نقطة دليل فينولفثالين ثم نقط بحامض كبريتيك ٠,١ عياري من السحاحة لتقدير كمية الصودا الكاوية الزائدة عما لزم لدوبان الراسب ، ومنها نعلم كمية الصودا الكاوية المذوية للراسب .

٥ - ١ مل عياري من الصودا الكاوية $\equiv 0,001349$ جم فوسفور

$\equiv 0,003088$ جم خامس أكسيد الفوسفور

هذا ويجرى تقدير الفوسفور ضوئياً في مستخلص الرماد بأخذ ٢ مل منه + ٣ مل دليل مورجان والرج ، ثم إضافة ٢ مل مولبيدات أمونيوم (٢,٥٪) + ١ مل محلول هيدروكينون (٠,٥٪) ، والرج واتركه ٥ دقائق لتطوير اللون الأخضر ، ثم أضف ٢ مل كربونات كبريتيت (٠,٥٪) باحتراس والرج وتترك ٥ دقائق لظهور لون أزرق ، تقدر كثافته الضوئية على ٦٨٠ نانومتر وذلك ضد محلول قياسي .

أو أن يضاف ٥ مل مستخلص عينة إلى ١ مل حمض كبريتيك ١٠ عياري + ١ مل مولبيدات أمونيوم ٢,٥٪ + ١ مل يوديد بوتاسيوم ٢٠٪ (تحتوي ٠,٥٪ كربونات صوديوم) . ضع الأنابيب في حمام ماء يغلي ١٥ دقيقة ثم برد في حمام ثلجي ، ثم أضف بكفاية كبريتيت صوديوم ٠,٥٪ حديث التحضير لإزالة لون اليود . انقل إلى دورق معياري ٥٠ مل ، وأكمل إلى العلامة ، ثم قدر الكثافة الضوئية على ٦٠٨ - ٧٥٠ نانومتر .

الفوسفور ضوئياً (P) Phosphorus :

١ - تحضر العينة بالترמיד الجاف للعينات العضوية (بترמיד ٢,٥ جم عينة بعد إضافة ١ جم كربونات كالسيوم وذلك على ٥٥٠ م) ، أو الترميد الرطب للعينات المعدنية والسائلة (١ جم في دورق كلداهل + ٢٠ مل حمض كبريتيك مركزاً مع الرج لمنع لصق العينة بجدران الدورق ، الغليان ١٠ دقائق ، برد ثم أضف ٢ مل حمض نيتريك مركزاً ثم اغل ، وكرر إضافة حمض النيتريك حتى يصير المحلول رائقاً ، برد وأضف ماء بخر) .

٢ - يعمل مستخلص رماد كما سبق ذكره آنفاً (وبالنسبة للمهضوم الرطب يكمل إلى

حجم معلوم وشرح) ، ويخفف المستخلص ليصير تركيز الفوسفور أقل من ٤٠ ميكروجرام / مل .

٣ - ينقل ١٠ مل من مستخلص العينة إلى أنبوبة ذات سدادة ، ثم أضف ١٠ مل من محلول موليبدو فانادات (يذاب ٢٠ جم موليبدات أمونيوم في ماء ، ثم يذاب في إناء آخر ٠,٤٧ جم فانادات أمونيوم في ماء ، ثم يخلطاً معاً ، وحمض بـحمض نيتريك مركزاً ١٤٠ مل ، وخفف إلى لتر) يحضر طازجاً .

٤ - اخلط واتركها ١٠ دقائق على ٢٠م ، ثم قدر الامتصاص الضوئي على ٤٣٠ نانومتر ضد تجربة خاوية من ١٠ مل دليل موليبدو فانادات مع ١٠ مل ماء .

٥ - يجرى عمل منحى قياسي من تركيزات مختلفة (٥ ، ١٠ ، ٢٠ ، ٣٠ ، ٤٠ ميكروجرام فوسفور / مل) ومنه يستنتج كمية فوسفور العينة ، والتي يعبر عنها كتركيز مثوي من العينة .

الفيتات (فوسفور فيتات) :

يمكن التقدير الضوئي لفوسفور الفيتات في حدود ١,٥ - ١٥ ميكروجرام ولتركيز منخفض ٣ ميكروجرام / مل من مستخلص الحبوب النجيلية ومنتجاتها إذ يرسب حمض الفيتيك بمحلول حديدك حمضي معلوم المحتوى من الحديد فيكون الانخفاض في حديد الرائق مقياساً لحمض الفيتيك . فتستخلص العينة بـحمض الهيدروكلوريك ٠,٢ ع ، ويؤخذ ٠,٥ مل من المستخلص في أنبوبة اختبار ذات سدادة ويضاف إليها ١ مل من محلول الحديدك ٠,٢ جم كبريتات حديدك أمونيوم في ١٠٠ مل حمض هيدروكلوريك ٢ ع ويكمل إلى لتر بالماء .

ويتم الخلط ثم توضع في حمام ماء يغلي ٣٠ دقيقة . برد في ماء مثلج لمدة ١٥ دقيقة ثم اخلط محتويات الأنبوبة واطرد مركزياً نصف ساعة ، انقل ١ مل من الرائق إلى أنبوبة أخرى مع ١,٥ مل ٢-٢- بيبريدين (١٠ جم بيبريدين + ١٠ مل حمض ثيوجليكوليك وأكمل بالماء إلى لتر) وقدر الامتصاص على ٥١٩ نانومتر ضد بلانك من الماء . تقارن النتيجة بنتائج امتصاص تركيزات متدرجة من محلول قياسي لحمض الفيتيك (ملح صوديومي بتركيز ٠,١٥ جم صوديوم فيتات في ١٠٠ مل ماء ثم يعمل منه تركيزات في حمض هيدروكلوريك ٠,٢ ع) .

الفوسفور الكلي والفوسفوليبيدات في السيرم :

لتقدير الفوسفور الكلي يتم ترسيب الفوسفوليبيدات بـحمض ثلاثي كلورو خليك ، ثم أكسدتها إلى فوسفات بـحمض فوق كلوريك Perchloric وفوق أكسيد الهيدروجين . ثم تكون الفوسفات لونا معقداً مع الموليبدات والفانادات في وجود حمض النيتريك . وللتقدير

يؤخذ ١ مل عينة (سيرم أو بلازما) + ٢ مل حمض ثلاثي كلورو خليك (٢, ١ مول/لتر) ، وتخلط جيداً ثم تطرد مركزيا ١٠ دقائق بعد تركها تستقر ١٠ دقائق على ٢٠-٢٥ م. أجر الخطوات التالية لتقدير الفوسفور الكلي وفوسفور الفوسفوليبيدات بأخذ الحجم التالية :

مقارنة (أنبوبة اختبار)	محلول قياسي (أنبوبة اختبار)	فوسفور كلي (أنبوبة اختبار)	فوسفور الفوسفوليبيدات (في نفس أنبوبة الطرد المركزي السابقة على الراسب)	
—	—	٠,١ مل	—	عينة
٠,٥ مل	٠,٥ مل	٠,٥ مل	٠,٥ مل	حمض بيركلوريك ٧٠٪
—	٠,١ مل	—	—	محلول قياسي
—	—	—	—	٠,٥ مجم/١٠٠ مل
٠,٢ مل	٠,٢ مل	٠,٢ مل	٠,٢ مل	فوق أكسيد هيدروجين ٣٠٪

اخلط كل أنبوبة ، وضعهم في حمام برافين أو زيت سيليكون على ٢٠-٢٥ م ، وسخن إلى ١٨٠-٢٠٠ م ، ثم اتركها ١٥ دقيقة على هذه الحرارة (إذا لم تكن أنبوبة الطرد المركزي راتقة المحتويات فبردها وأضف ٠,٢ مل فوق أكسيد هيدروجين أخرى ، وأعد الأكسدة ١٥ دقيقة) . بعد أن تبرد الأنابيب أضف إلى كل منها ٢ مل ماء مقطراً + ١ مل فاناتات أمونيوم (٢١ ملي مول / لتر في حمض نيتريك ٠,٢٨ عياري) + ١ مل موليبيدات أمونيوم (٤٠ ملي مول / لتر في حمض كبريتيك ٢,٥ عياري) ، واخلط وبعد ١٠ دقائق قدر الكثافة الضوئية على ٤٠٥ نانومتر ، واحسب تركيز الفوسفور الكلي وفوسفور الفوسفوليبيدات = $\frac{\text{قراءة العينة} \times \text{س}}{\text{قراءة المحلول القياسي}}$ حيث س تركيز المحلول القياسي ٥ مجم / ١٠٠ مل أو ١,٦١ ملي مول / لتر .

ولتحويل فوسفور الفوسفوليبيدات إلى فوسفوليبيدات يضرب فوسفور الفوسفوليبيدات (من قراءة أنبوبة الطرد المركزي بعد الترسيب بـ ٢٥ × ٢٥) والقيم المتوقعة للفوسفوليبيدات كـ ٦-١٠ مجم / ١٠٠ مل (١,٩٤ - ٣,٢٣ ملي مول / لتر) بينما الفوسفوليبيدات ١٥٠ - ٢٥٠ مجم / ١٠٠ مل سيرم .

ويزيد فوسفور الدم في التهاب الكلى المزمن ، وتتقدم الزيادة بزيادة الفشل الكلوي وتصل قمتها في غيبوبة البولينا Uraemic Coma ، كما يزيد فوسفور الدم بنقص نشاط غدد

جارات الدرقية . ويقل فوسفور الدم في لين العظام وأمراض العظام وبالحنن بالأنسولين .
الفوسفور غير العضوي في السيرم والبول (بدون محلول قياسي) :
 يقدر الفوسفور على طول موجة ٤٠٥ نانومتر بالتفاعل مع الموليبيدات والثانادات في حمض نيتريك لتعطي معقدًا ملونًا .

فيؤخذ ٠,٢ مل عينة (سيرم أو بلازما ، أو بول مخفف ١+١٩ بالماء المقطر) ويوسب البروتين فيها بإضافة ٢ مل حمض ثلاثي كلورو خليك (١,٢ مول / لتر) ، واخلط واتركها ١٠ دقائق على ٢٠-٢٥ م ، اطرد مركزيا ١٠ دقائق ، وانقل من الراتق إلى أنابيب اختبار جافة ١ مل للتقدير ؛ إذ يضاف إليها ١ مل ثانادات أمونيوم (٢١ ملي مول / لتر في حمض نيتريك ٠,٢٨ عياري) + ١ مل موليبيدات أمونيوم (٤٠ ملي مول / لتر في حمض كبريتيك ٢,٥ عياري) (وللمقارنة يؤخذ ١ مل حمض ثلاثي كلورو خليك + ١ مل ثانادات + ١ مل موليبيدات) قدر الكثافة الضوئية بعد الخلط والترك ١٠ دقائق ، واحسب تركيز الفوسفور غير العضوي بضرب قراءة العينة $\times ٤٢,٢ =$ مجم / ١٠٠ مل سيرم

$$١٣,٦ \times = \text{ملي مول / لتر سيرم}$$

$$٢٧٣ \times = \text{ملي مول / لتر بول}$$

$$٨,٤٥ \times = \text{جم / لتر بول}$$

والقيم المتوقع الحصول عليها ٢,٥ - ٧ مجم / ١٠٠ مل سيرم

$$٠,٨١ - ٢,٢٦ \text{ ملي مول / لتر سيرم}$$

$$٠,٣ - ١,٠ \text{ جم / ساعة بول}$$

$$٩,٦٩ - ٣٢,٣ \text{ ملي مول / ساعة بول}$$

المواد الصلبة في صفار البيض :

يؤخذ ١٠ جم عينة ، وتستخلص في جهاز سوكلت باستخدام ١٠٠ مل ميثانول لمدة ساعتين . اسحب الميثانول ، ثم أضف إلى العينة ١٠٠ مل أخرى من الميثانول واستخلص ساعتين أخريين . اجمع طبقات الميثانول وبخرها حتى الجفاف ، وقدر فيها المحتوى الفوسفوري ، ومنه تحسب جوامد صفار البيض = خامس أو أكسيد الفوسفور $\times ٥٦$ بينما وزن البيض المجفف = جوامد صفار البيض $\times ١,٤٨$.

ويضرب الفوسفور $\times ٢٥,٥$ نحصل على المحتوى من اللسيثين .

٨ - العناصر الدقيقة Trace Elements :

هي عناصر غير عضوية معظمها معدنية ، وتوجد في المواد الغذائية بكميات أقل من ٥٠ مجم / كجم ، ولها أهمية غذائية أو من الناحية التوكسيكولوجية (التسمم) . فالعناصر ذات الأهمية والضرورية تشمل الكوبلت والنحاس والحديد واليود والمنجنيز والزنك .

بينما العناصر غير الغذائية تشمل الألومونيوم والبروم والكروم والنيكل والقصدير ، والتي لها تأثيرات ضارة كذلك مثل الزرنيخ والأنتيموني والكادميوم والفلور والرصاصة والزئبق والسليوم حتى ولو كانت بتركيزات أقل من ١٠-٥٠ مجم / كجم . إلا أن العلاقة معقدة؛ إذ إن بعض العناصر مثل النحاس والزنك رغم أهميتها لعمليات الحياة في حالة وجودها بآثار قليلة ، إلا أنها إذا ابتلعت بكميات كبيرة تسبب القىء . وتهتم التحليلات الروتينية بالعناصر التي وضعت لها توصيات بحدود وجودها في الأغذية كالزرنيخ والنحاس والرصاص والقصدير والزنك .

وجود العناصر الدقيقة الأخرى غير المرغوبة قد يرجع للتلوث البيئي ، كما في السمك نتيجة ابتلاعه ماء ملوثا بمخلفات صناعية وزراعية وأدمية ، فتتراكم في الكبد وغيره من أجزاء جسم الحيوان . كما تحتوي المصادر النباتية على الأتربة وبقايا المبيدات المستخدمة في وقاية المحاصيل وعلاجها . وتحتوي المواد المصنعة على آثار من التصنيع والإعداد والتعبئة سواء من القصدير أو الألومونيوم أو الحديد المجلفن أو الطلاء وغيرها كثير .

ويحتوي جسم الحيوان تام النمو من المعادن النادرة على التركيزات التالية بالمليجرام / كيلو جرام وزن جسم :

حديد	نحاس	منجنيز	زنك	موليبدنم	يود
٧٠-٦٠	٢,٥-١,٥	٠,٣-٠,٢	٣٠-٢٠	١,٥	٠,٣ - ٠,٤

وهناك فارق كبير جداً بين الكميات التي تؤدي إلى التسمم والتي يحتملها الحيوان كما يوضح ذلك الجدول التالي (الكميات مجم / كجم علف جاف) :

المعدن	الحيوان	ما يمكن احتماله	ما يسبب التسمم
النحاس	البقر	٥٠	١١٥
	الغنم	٥	١٢,٥
	خنزير	٨٠	٥٠٠
المنجنيز	المجترات	١٠٠٠	٢٦٠٠
	بقر	٥٠٠	٩٠٠
الزنك	بقر	٥	١٠
	غنم	٢	٥
سليوم	بقر وخنزير	٢	٤٠ - ٥
	المجترات	٥٠٠	١٠٠٠
الحديد	المجترات	٢٠ - ٨	١٠٠ - ٥٠
اليود	مجترات		

أ - الحديد (Fe) Iron :

١ - يضاف إلى مستخلص الرماد ١٠ مل حامض نيتريك مركزاً ، ويغلي لمدة عدة دقائق .

٢ - يبرد المحلول ، وتضاف تدريجياً كمية زائدة من الأمونيا السائلة (١ : ١) حتى تحصل على رائحة نشادر حقيقية ، وترفع درجة الحرارة إلى درجة الغليان . يترك الراسب المتكون ليستقر في القاع .

٣ - يرشح الرائق ، ثم ينقل الراسب كميّاً إلى ورقة الترشيح ، ويغسل الراسب ٣-٤ مرات بالماء الساخن (يمكن حفظ الراشح لتقدير الكالسيوم والمغنسيوم) .

٤ - يذاب الراسب بصب حامض كبريتيك (١٢,٥٪) على ورقة الترشيح وجمع الراشح في دورق مخروطي .

٥ - يضاف ١٠-٥ جم مسحوق زنك خالي الحديد إلى الدورق المخروطي ، ويترك ليخرج الهيدروجين (أو يمكن التسخين الهين للمساعدة على إتمام التفاعل) ثم يترك حتى يصبح المحلول رائقاً .

٦ - يرشح المحلول في دورق يحتوي على ١٠ مل حامض كبريتيك (١٢,٥٪) ، ثم تفصل ورقة الترشيح بالماء البارد ، وتنقط محتويات الدورق بمحلول برمنجنات بوتاسيوم ٠,١ عياري .

٧ - ١ مل عياري برمنجنات بوتاسيوم = ٠,٠٥٥٨٤ جم حديد .

كما يقدر الحديد في مستخلص الرماد باستخدام مطياف الامتصاص الذري على طول موجة ٢٤٨,٣ نانومتر ، مع عمل منحنى قياسي لمحاليل مختلفة التركيز من الحديد . ونفس المستخلص يقدر فيه بجانب الحديد كذلك المنجنيز والزنك على أطوال موجات ٢٧٩,٥ ، ٢١٣,٨ نانومتر على الترتيب .

كما يمكن تقدير الحديد ضوئياً بأخذ ١٠ مل مستخلص رماد في دورق معياري ٢٥ مل مع ١ مل محلول ٢٪ ثاني أكسيد كبريت ، وينقط بخلات صوديوم (٢ عياري) باستخدام ورق دليل أحمر كوجنو (يتحول اللون من الأزرق إلى البنفسجي) . أضف ٢ مل محلولاً مائياً ٠,٢٥٪ أورثو فينانترولين Phenanthroline - ٥ ، وأكمل إلى العلامة ، ويترك ليلة لتطوّر اللون ، ثم تقرأ الكثافة الضوئية على ٥٢٠ نانومتر ضد مقارنة معدة بنفس الأسلوب من محاليل التقدير ، كما يجرى ما سبق على محلول قياسي من ٠,٧٠٢٤ جم كبريتات أمونيوم حديدوز سداسي الماء في ماء ، مع إضافة نقطتين من حمض هيدروكلوريك وخفف إلى لتر ، وخذ منه ٥٠ مل خففها إلى لتر (١ مل = ٠,٠٠٥ جم حديد) .

أو أن يقدر الحديد بتحويل الحديدوز إلى حديدك بمادة مؤكسدة ، مثل فوق كبريتات البوتاسيوم أو فوق أكسيد الهيدروجين ، ثم المعادلة بالثيوسيانات لتكوين لون أحمر من ثيوسيانات الحديدك التي تقاس شدة لونها على طول موجة ٤٨٠ نانومتر كما يلي :

١ - استخدم ٥ مل من مستخلص الرماد + ٠,٥ مل حمض كبريتيك مركزاً + ١ مل فوق سلفات بوتاسيوم مشبعة (٧ - ٨ جم / ١٠٠ مل ويحفظ في ثلاجة) + ٢ مل ثيوسيانات بوتاسيوم ٣ مولر (١٤٦ جم / ٥٠٠ مل ماء ، ورشح وأضف ٢٠ مل أسيتون للحفاظ) ، وأكمل الحجم إلى ١٥ مل بالماء ، وقدر الكثافة الضوئية على ٤٨٠ نانومتر .

٢ - أجر مقارنة من ٥ مل ماء + ٠,٥ مل حمض كبريتيك + ١ مل فوق كبريتات بوتاسيوم + ٢ مل ثيوسيانات بوتاسيوم واضبط الجهاز على هذه المقارنة على ١٠٠٪ عبور أو صفر امتصاص .

٣ - أجر كذلك قياس محلول قياسي (٠,٧٠٢ جم كبريتات أمونيوم حديدوز سداسي الماء في ١٠٠ مل ماء + ٥ مل حمض كبريتيك مركزاً ، ودفع ثم أضف محلول برمنجنات بوتاسيوم مركزة بالتنقيط حتى النقطة التي تنتج لوناً ثابتاً . انقل إلى دورق معياري لتراً ، وأكمل بالماء ، هذا المحلول يحتوي ١ مل منه على ٠,١ مجم حديد في صورة مؤكسدة حديدك) بأخذ ١ مل من المحلول القياسي + ٤ مل ماء + ٠,٥ مل حمض كبريتيك + ١ مل محلول فوق كبريتات بوتاسيوم + ٢ مل ثيوسينات بوتاسيوم .

٤ - احسب تركيز الحديد مجم / ١٠٠ جم =

$$\frac{\text{الكثافة الضوئية للعينة} \times ٢ \times \text{حجم مستخلص الرماد الكلي}}{\text{الكثافة الضوئية للمحلول القياسي} \times \text{وزن العينة المرمدة}}$$

ب - النحاس (Cu) : Copper

المستوى العام المسموح بوجوده من قبل لجنة المعايير الغذائية الأمريكية FSC في معظم الأغذية هو ٢٠ جزء في المليون . والجرعة العالية من النحاس تسبب التقيؤ ، رغم أنه هام للنمو ، وتكوين الهيموجلوبين في الحيوانات . وجوده حتى بمستوى منخفض ٢ مجم / كجم يعمل كعامل مساعد في الأكسدة ويسبب طعماً شحمياً Tallowy Flavour للين والزبدة ، مما يسبب لجودة الحفظ . ويساعد النحاس في هدم فيتامين (ج) في النباتات . ومن مصادر تلوث الأعلاف بالنحاس هو استخدام المبيدات الفطرية النحاسية Copper Fungicides أثناء الزراعة .

ولتقدير النحاس يناسبه كلتا الطريقتين في الهضم سواء رطباً أو جافاً ، والاستخلاص في حمض هيدروكلوريك أو نيتريك . وللنحاس عديد من طرق التقدير الضوئية أو بمطياف الامتصاص الذري .

تقدير النحاس ضوئياً :

١ - يعد مستخلص رماد كما سبق وصف خطواته (على أن يكون الترميد على ٤٥٠م) ، وينقل هذا المستخلص إلى قمع فصل ، ويضاف إليه ١٠ مل محلول سترات إيتا (أذب ٢٠ جم سترات أمونيوم + ٥ جم ملح ثنائي صوديوم إيثلين دي أمين تترا حمض خليك EDTA في ماء وخفف إلى ١٠٠ مل) + نقطتان دليل أزرق ثيمول (أذب ٠,١ جم أزرق ثيمول في ٢,١٥ مل هيدروكسيد صوديوم ٠,١ عياري ، وخفف بالماء إلى ١٠٠ مل) ومحلول هيدروكسيد أمونيوم (٦ عياري) حتى يصير لون المحلول أخضر أو أخضر مزرق .

٢ - أضف ١ مل محلول كربامات (أذب ١ جم صوديوم دي إيثيل دي ثيو كربامات في ماء وخفف إلى ١٠٠ مل ، احفظ المحلول من الضوء في تلاجة ، ولا يستخدم بعد أسبوع من تحضيره) . أضف من سحاحة ١٥ مل رابع كلوريد كربون .

٣ - سد القمع ، ورجه بشدة لمدة دقيقتين ، ثم اتركه يكون طبقات ، ثم ضع قطعة قطن في ساق القمع ، واطرك طبقة رابع كلوريد الكربون تترشح على خلية سبكتروفوتومتر ، مع تجنب تعريض المحلول للضوء . قدر الكثافة الضوئية في الحال على ٤٣٦ نانومتر ضد مقارنة من رابع كلوريد الكربون . مع عمل تجربة خاوية من العينة بنفس الخطوات السابقة .

٤ - قدر كمية النحاس من منحنى قياسي ، بعمل عدة أقماع فصل بكل منها كميات متدرجة من محلول قياسي للنحاس (٣٩٣ مجم كبريتات نحاس خماسية الماء تذاب في ١٠٠ مل حمض كبريتيك ٢ عياري وتخفف إلى لتر بالماء ، ثم يؤخذ منها ٥ مل وتخفف إلى ٢٥٠ مل بحمض الكبريتيك ٢ عياري مباشرة قبل التقدير ، ١ مل \equiv ٢ ميكروجرام نحاساً) وحمض كبريتيك كالتالي :

محلل قياسي للنحاس	صفر	١	٢,٥	٥	١٠	١٥	٢٠	٢٥
حمض كبريتيك ٢ عياري	٢٥	٢٤	٢٢,٥	٢٠	١٥	١٠	٥	صفر

وبجرى عليها ما سبق من خطوات كما في العينة ، وتقاس الكثافة الضوئية لهذه المحاليل ، وتوقع ضد تركيزاتها على منحنى قياسي لحساب محتوى النحاس مجم / كجم عينة .

هذا ويقدر النحاس باستخدام مطياف الامتصاص الذري في مستخلص الرماد وعمل منحنى وذلك على طول موجة ٣٢٤,٨ نانومتر .

ج - الزنك (Zn) :Zinc

الحد المسموح بوجوده من الزنك في الأغذية لا يتعدى ٥٠ مجم / كجم ، ولكنه يزيد عن ذلك أحياناً في الرنجة والحمار والقشريات والحبوب وسقط الحيوانات Offals . ولتقدير

الزنك يتم ذلك باكسدته رطباً (أي بالأحماض) ، أو بالترميد الجاف سواء على ٥٥٠م أو ٤٥٠م لمدة ليلة لتقديره عادة بمطياف الامتصاص الذري وللتقدير الضوئي للزنك تجرى الخطوات التالية :

١ - تهضم عينة بالأكسدة الرطبة ، ويؤخذ حجم معلوم من مستخلصها ، ويضاف إليه نقطتان من دليل أحمر ميثيل + ١ مل محلول كبريتات نحاس (٨ جم كبريتات نحاس خماسية الماء في ماء ، وأكمل إلى لتر ١ مل \equiv مجم نحاساً) . عادل حمض الكبريتيك بهيدروكسيد أمونيوم مركزة . أضف زيادة من حمض هيدروكلوريك مركزاً لجعل المحلول ١٥, ١٥ عياري تقريباً (من هذا الحمض أي حوالي ٠,٥ مل حمضاً مركزاً لكل ٥٠ مل محلول) . مرر غاز كبريتيد هيدروجين في المحلول حتى تمام الترسيب . رشح على كأس ٢٥٠ مل ، واغسل الدورق وورقة الترشيح ٣-٤ مرات بالماء . اغل الراشح حتى تزول رائحة الكبريتيد ، ثم أضف ٥ مل ماء بروميد مشبعاً ، واستمر في الغليان لطرد البروميد . برد ، عادل بهيدروكسيد الأمونيوم باستخدام دليل الفينول الأحمر . حمض بـحمض هيدروكلوريك ٧٥ . خفف إلى حجم معين .

٢ - لفصل النيكل والكوبلت يؤخذ ٢٠ مل في قمع فصل ١٢٥ مل ، ويضاف إليها ٥ مل محلول سترات أمونيوم (أذب ٢٢٥ جم سترات أمونيوم في ماء مع نقط من أحمر فينول PH ٧,٤ ، عادل بالأمونيا ، أضف ٧٥ مل زيادة وأكمل إلى لترين ، استخلص هذا المحلول مباشرة قبل الاستخدام بإضافة (ديشيزون) ، واستخلص برابع كلوريد كربون حتى تصير طبقة المذيب خضراء فاتحة راتقة ، أزل الزيادة من الديشيزون بتكرار الاستخلاص برابع كلوريد الكربون ، أزل الديشيزون تماماً وإلا سيفقد الزنك أثناء فصل الكوبلت والنيكل) + ٢ مل دي ميثيل جليوكسيم (أذب ٢ جم في ١٠ مل أمونيا + ٢٠٠ - ٣٠٠ مل ماء ، رشح وخفف إلى لتر) + ١٠ مل ألفا - نيتروزو - بيتا - نافثول (أذب ٠,٢٥ جم في كلوروفورم وأكمل إلى ٥٠٠ مل) ورج دقيقتين . اسكب المذيب واستخلص الطبقة المائية بالكلوروفورم (١٠ مل) لإزالة بقايا ألفا - نيتروزو - بيتا - نافثول ، واسكب طبقة المذيب .

٣ - لفصل الزنك وتقديره تؤخذ الطبقة المائية بعد إزالة النيكل والكوبلت (PH ٨,٠ - ٨,٢) ، ويضاف إليها ٢ مل ديشيزون (٣٠ مجم في ٢ مل أمونيا + ١٠٠ مل ماء ويستخلص مراراً برابع كلوريد الكربون حتى تصير طبقة المذيب خضراء فاتحة راتقة ، فاسكب طبقة المذيب ورشح الطبقة المائية على ورق ترشيح خالي الرماد ، يمد المحلول طازجاً أولاً بأول) + ١٠ مل رابع كلوريد كربون ، ورج دقيقتين . اسمح بفصل الطبقات ، واهمل الطبقة المائية تماماً بسحبها بماصة ، اغسل جوانب قمع الفصل بماء (٢٥ مل) ، واسحب ثانية بدون رج . أضف ٢٥ مل حمض هيدروكلوريك ٠,٠٤ عياري ، ورج دقيقة لنقل الزنك إلى الطبقة المائية الحامضية . اسحب المذيب وأهمله ، ثم أضف للقمع ٥ مل

محلول سيترات أمونيوم + ١٠ مل رابع كلوريد كربون ، ثم أضف ١,٥ مرة قدر حجم الديشيزون المتطلب لاستخلاص ٢٠ ميكروجرام زنك ، ورج دقيقتين ، واترك لفصل الطبقات . اسحب طبقة رابع كلوريد الكربون ، وخفف ٥ مل منها بواسطة ١٠ مل رابع كلوريد كربون ، وقدر الكثافة الضوئية على ٥٤٠ نانومتر .

٤ - محلول قياسي (من ٠,٥ جم زنك نقي تذاب في حمض هيدروكلوريك مخفف (٠,٠٤ عياري) ويخفف إلى لتر ، وللاستعمال يخفف ١٠ مل منه إلى لتر بحمض الهيدروكلوريك المخفف (١ مل \equiv ٥ ميكروجرام زنكا)) يؤخذ منه ٤ مل في قمع فصل ، وتخفف إلى ٢٥ مل بحمض هيدروكلوريك مخفف + ٥ مل سيترات أمونيوم + ١٠ مل رابع كلوريد كربون + ٠,١ مل ديشيزون ورج دقيقتين . أضف ٠,١ مل ديشيزون أخرى ورج ، واستمر في الزيادة حتى يصير لون الطبقة المائية صفراء باهتة ، سجل الحجم المأخوذ من الديشيزون (لاستخدامه في العينات خطوة رقم ٣) . اسحب طبقة رابع كلوريد الكربون ، خفف ٥ مل منها بمقدار ١٠ مل رابع كلوريد كربون وقدر الكثافة الضوئية على ٥٤٠ نانومتر .

د - الكبريت Sulphurs :

١ - يوزن ١ جم من العينة في بوتقة ، ويضاف عليها ٧,٥ مل محلول نترات ماغنسيوم سداسي الماء (٩٥٪) بحيث تكون العينة مغمورة في هذا المحلول لتثبيت الكبريت بها ، لذا قد تضاف كميات أخرى من المحلول .

٢ - يسخن على سخان كهربائي حتى ينتهي التفاعل الناشئ عن التسخين ، ثم تنقل البوتقة للترميز على ٥٠٠ م .

٣ - بعد أن تبرد البوتقة ، يضاف إليها حامض هيدروكلوريك مركزا لغمر محتوياتها ، ثم تغلى وترشح محتوياتها ، ويغسل الراسب بالماء المقطر مع استقبال الراشح .

٤ - يؤخذ الراشح ويغلى ، ثم يضاف إليه ١٠ مل من محلول كلوريد باريوم (١٠٪) بالتقطيع ، مع التقليب المستمر .

٥ - يغلى لمدة ٥ دقائق ، ثم يترك في حضان (٤٠ م) لمدة ٥ ساعات .

٦ - يرشح مع غسل ورقة الترشيح عديمة الرماد بالماء الذي يغلى (١٥-٢٠ مل) لغسل الراسب من الكلور .

٧ - يحرق في بوتقة مشبته الوزن المعلوم ، ثم تبرد وتوزن ، والفرق بين وزن البوتقة بالراسب والبوتقة فارغة هو وزن كبريتات الباريوم الذي يضرب في ١٣٧٤,٠ للحصول على وزن الكبريت .

هذا ويقدر الكبريت كذلك عن طريق تقدير محتوى الباريوم في المستخلص ، باستخدام

مطياف اللهب على طول موجة ٤٩٣ نانومتر .

هـ - اليود (I) Iodine :

أذب ٥٠ جم عينة في ماء مقطر ، وأكمل الحجم إلى ٢٥٠ مل في دورق معياري .
رشح ثم خذ ٢٠٠ مل من الراشح وحمضها بحمض كبريتيك باستخدام دليل برتقالي
الميثيل . أضف ١ مل ماء بروم مشبع وبعث قطع زجاج أو حجر خفاف ، اغسل المحلول
حتى يقترب من التبلور ، أعد الذوبان في ماء مقطر . أضف ٢ مل حمض كبريتيك ١
مولر + ٠,٢ جم يوديد بوتاسيوم + نقط من دليل نشا ١٪ طازجاً ، ونقط بشيوكبريتات
صوديوم ٠,٠٠٥ مولر .

١ مل ٠,٠٠٥ مولر ثيوكبريتات صوديوم \equiv ٠,٠٠٠١٠٥ جم يود .

و - الكوبلت Cobalt :

تحفف العينة على ١٠٠م ويؤخذ منها ١٠ جم (توزن بالضبط) في دورق كلداهل
مع ٨٠ مل حمض نيتريك و ٥ مل حمض بيركلوريك و ٣ مل حمض كبريتيك ويسخن
بلطف حتى يبدأ التفاعل فينقل الدورق بعيداً عن الحرارة ويترك ليلة ثم يسخن حتى تتركز
العينة إلى ٣ مل ، وقد يضطر إلى مزيد من إضافة حمض النيتريك لإكمال أكسدة المادة
المعضوية . خفف بالماء ١٠ مل واغسل عدة دقائق ثم رشح على بوتقة سليكا ، بخر الماء ثم
أذب المتبقيات في ٧,٥ مل حمض سيتريك ٠,٢ ع وخفف إلى ٣٠ مل .

أضف ٥ نقط من دليل أزرق فينول بروم ونقط بالصودا الكاوية ١ ع حتى ظهور لون
أزرق مخضر ، انقل إلى قمع فصل وخفف إلى ٥٠ مل لضبط تركيز السيترات إلى
٠,٠٣ ع . استخلص هذا المحلول بالدائي ثيزون (٢٠ مل) عدة مرات تركيز ٠,٢ ٪ في
كلوروفورم ويكرر الاستخلاص (٣ مرات) حتى تحصل على لون أخضر لطيفة
الكلوروفورم ، ثم يغسل المحلول بالكلوروفورم (يمكن تقدير النحاس كيميا في مستخلصات
الكلوروفورم) . يضبط PH الطبقة المائية إلى ٨,٣ بإضافة نقط من الفينولفثالين وعاير
بالصودا المنظمة (٦,١٨٤ جم حمض بوريك + ٣٥,٦٢ جم فوسفات صوديوم أحادية
الهيدروجين + ٥٠٠ مل صودا كاوية ١ ع وأكمل إلى لتر بالماء) حتى ظهور أول علامة
للون الطوبى الأرجواني (حوالي ٦ مل) . يزال الكوبلت بالاستخلاص بالدائي ثيزون
(٠,٠٥ ٪ في رابع كلوريد كربون) بمقدار ١٠ مل (٣ مرات) حتى يكون رابع كلوريد
الكربون ذا لون أخضر .

مستخلصات رابع كلوريد الكربون تحتوي على كل الكوبلت ، يقطر المذيب وتهضم
المتبقيات مع ١ مل حمض نيتريك + ٠,٢ مل حمض كبريتيك + ٠,٥ مل حمض
بيركلوريك حتى زوال اللون . تنقل المحتويات إلى بوتقة سليكا ويسخر الماء تماماً ثم توضع

في فرن على ٣٥٠ م لمدة خمس دقائق .

تذاب المتبقيات في ١ مل حمض ستريك ٠,٢ ع ويضاف ١,٢ مل صودا منظمة + ١ مل نيتروزو - R ٠,٢% (٣٥ جم ناشول ٢-٣ حمض دي سلفونيك (ملح R) في ٤٠٠ مل ماء + ١٠ مل حمض هيدروكلوريك ويبرد إلى ١٠ م وينقط ببطء ٧ جم نيتريت صوديوم مذابة في ٢٥ مل ماء مع حفظ التفاعل في وسط ثلجي ، ترشح البلورات الصفراء وتغسل بالماء المثلج ثم بالكحول البارد فينتج تركيز أعلى من ٧٠% نظرياً فيخفف بالماء إلى ٠,٢%) بالتقطيع والرج . اغل دقيقة ثم أضف ١ مل حمض نيتريك، وأعد الغليان دقيقة ثم أضف ٠,٥ مل برومين ٠,٢ ع (ماء مشبع بالبروم ويقدر تركيزه بالمعايرة بالثيوسلفات بعد إضافة المزيد من يوديد البوتاسيوم ثم خفف إلى ٠,٢ ع) إلى المحلول اللدافى واتركه ٥ دقائق . وتزال الزيادة من البروم بالغليان دقيقة . يرد وخفف إلى ١٠ مل وقس الكثافة الضوئية للون الأحمر ضد محلول قياسي (كمية كوبلت في ١ مل حمض ستريك ٠,٢ ع + ١,٢ مل صودا منظمة وأكمل كعاليه) .

ز - الألومنيوم (والحديد) Aluminium (Al) :

١ - احرق عينة على ٥٠٠-٥٥٠ م حتى يصير لون المتبقي أبيض تقريباً ، بلل بـحمض هيدروكلوريك (٥- ١٠ مل) ، واغل دقيقتين ، وبخر حتى الجفاف ، بلل ثانية بـحمض هيدروكلوريك (٥ مل) ، واغل دقيقتين ، أضف ٥٠ مل ماء ، وسخن عدة دقائق . رشح واجمع الراشح .

٢ - اغسل الراسب ، وانقله إلى البوتقة ، واغل ٥ دقائق مع محلول كربونات صوديوم مشبعة (٢٠ مل) ، ثم أضف نقطاً من محلول هيدروكسيد صوديوم ١٠% ، اترك المخلوط يستقر ، ثم رشح وكرر الغليان مع محلول كربونات الصوديوم والترشيح ، واجمع المترشحات القلوية ، وحمضها بـحمض هيدروكلوريك (٥ مل) وبخر حتى الجفاف ، ثم أضف ٥ مل هيدروكلوريك أخرى ، وبخر ثم جفف ساعتين على ١١٠-١٢٠ م . بلل المتبقي بـحمض هيدروكلوريك (٥- ١٠ مل) واغل دقيقتين ، ثم أضف ٥٠ مل ماء وسخن على حمام مائي ١٠-١٥ دقيقة ، ورشح خلال ورق ترشيح عديم الرماد أو على بواتق جوتش محروقة ، واغسل بالماء واحرق على ٥٠٠-٥٥٠ م .

٣ - أضف السليكا (المتبقية من خطوة رقم ٢) إلى مستخلص الرماد (خطوة رقم ١) ، ثم أضف نقطاً من حمض نيتريك ، أو فوق أكسيد الهيدروجين لأكسدة الحديد (مع إضافة ٠,٥ جم فوسفات أمونيوم إذا لم يكن المحلول محتوياً على كفاية من الفوسفات) ، وقلب ثم خفف بالماء إلى ٥٠ مل . أضف نقطاً قليلة من دليل أزرق التيمول (٠,١% في ماء وأضف هيدروكسيد صوديوم ٠,١ عياري حتى يتحول لون الدليل

إلى الأزرق وأكمل إلى ١٠٠ مل) ثم أضف هيدروكسيد أمونيوم حتى يتحول المحلول إلى اللون الأصفر .

٤ - أضف ٠,٥ مل حمض هيدروكلوريك + ٢٥ مل محلول خلات أمونيوم ٢٥٪ .
وقلب واترك ساعة على حرارة الغرفة . رشع واغسل ١٠ مرات بمحلول نترات أمونيوم ٥٪ .
احرق على ٥٠٠-٥٥٠م، ثم زن كفسفات حديدك $Fe PO_4$ وفوسفات ألومنيوم $Al PO_4$.
٥ - أضف ٤ جم مخلوط (١:١) كربونات صوديوم وكربونات بوتاسيوم إلى البوتقة ،
واصهر ثم برد وأضف ٥ مل حمض كبريتيك، وسخن حتى تتصاعد أبخرة الكبريتيت SO_3 .
برد وانقل إلى دورق هضم وأضف ماء، واهضم حتى يروق المحلول . اختزل الحديد بالزنك،
وبرد وعابر بيرمنجنات البوتاسيوم ١,٠ عياري . واحسب ٪ حديداً أو أكسيد حديدك Fe_2
 O_3 ، ثم احسب كفسفات حديدك ، واطرح من فوسفات الحديدك وفوسفات الألومنيوم
سابقة التقدير للحصول على وزن فوسفات الألومنيوم وسجل كأكسيد ألومنيوم $Al_2 O_3$.

ح - الفلور (F) Fluorine :

١ - تحرق العينة (مع أكسيد كالسيوم ، أو هيدروكسيد صوديوم في إيثانول لجعلها
قلوية للفينولفثالين) على ٥٥٠-٦٠٠م . اصهر الرماد مع ٢ جم هيدروكسيد صوديوم
على موقد ، أذب في قليل من الماء ، أضف نقطة قليلة من فوق أكسيد الهيدروجين ٣٠٪
ثم اغل .

٢ - يفصل الفلور بالهضم في حامض قوي ، في وجود مصدر للسليكا (Salicylic Acid)
ليتكسر الفلور في صورة حمض فلوسيليسيك Fluosilicic Acid . فتقل العينة مع حمض
الكبريتيك (١:١) إلى جهاز التقطير (كالميكرو كلداهل) الذي يصله بخار من دورق ماء
يغلي (يحتوي فينولفثالين وهيدروكسيد صوديوم لدوام قلويته) ، ويستقبل المتكسر في
المكثف .

٣ - يقدر الفلور في المتكسر بأخذ حجم معلوم منه ويخفف إلى ٢٥ مل ويضاف إليها
٥٠ مل دليل زركونيوم (٢٦٥,٠ جم كلوريد زركونيل ثماني الماء في ٥٠ مل ماء + ٧٠٠
مل حمض هيدروكلوريك مركزا ويكمل إلى لتر ، أو ٤٥,٠ جم دي فوسفات زركونيوم /
١٠٠ مل هيدروكلوريك مركزا) وتخلط وتترك ٣٠ دقيقة قبل قياسها على سبكتروفوتومتر
على ٥٧٠ نانومتر .

٤ - تقاس الكثافة الضوئية لمحلول قياسي (٢,٢١٠٥ جم فلوريد صوديوم نقي / لتر
حمض هيدروكلوريك ٢ عياري) (١ مل \equiv ١ مجم فلور) يؤخذ منها ٥ مل وتكمل إلى
٥٠٠ مل (١ مل \equiv ١٠ ميكروجرام فلور) وذلك في أواني بولي إيثيلين) أجر عليه
الخطوة رقم ٢,٣ .

يمكن كذلك أخذ ١٠ مل من متقطر العينة في قمع فصل ، وترج دقيقة مع ١٠ مل محلول زركونيوم (في هكسان) ، ويفصل مرتين بمحلول هيدروكلوريك ٢ عياري (٢ × ٥ مل) لمدة دقيقة كل مرة ، يعاد استخلاص الفلور بمحلول ٢ مل ترى بيوتيل فوسفات + ١ مل أسيتون + ١٠ مل هيدروكسيد صوديوم (٠,٣٥ عياري) ثم بمقدار ١٠ مل هيدروكسيد صوديوم (٠,١ عياري) لمدة ١٥ دقيقة ، تحمض الطبقة المائية بمقدار ٢ مل حمض هيدروكلوريك ٥ عياري وتخفف إلى ٥٠ مل ، وتقلب وترشح ، ويقدر الفلور ضوئياً مقارنة بمحلول قياسي في حمض هيدروكلوريك ٢ عياري .

ط - القصدير (Sn) Tin :

حددت لجنة المعايير الغذائية الأمريكية حدا لوجود القصدير في الأغذية ، لا يتجاوز ٢٥٠ مجم / كجم . ورغم أن محتوى الأغذية المعلبة بالمواصفات الحديثة ينخفض محتواها من القصدير لأقل من ١٠٠ مجم / كجم ، إلا أنه سريعاً ما يذوب الصفيح في الغذاء بوجود الأوكسجين ، أي بفتح المعلبات أو في أول غلقها حتى يستهلك ما بها من أوكسجين ، كما أن الأغذية الحامضية والملحية والمحتوية على الكبريت تهاجم صفائح القصدير . ومن طرق التقدير للقصدير ما يلي :

١ - زن وزنة من العينة ، وأكسدها بإضافة ١٠ مل حمض نيتريك مركزاً ، واخلط وبعد ١٠ دقائق أضف ٥ مل حمض كبريتيك مركزاً ، واهضم على لهب حتى تظهر أبخرة ثالث أوكسيد الكبريت البيضاء .

٢ - برد وأضف ٢٠ مل ماء ، وانقل إلى دورق معياري ٥٠ مل ، وأكمل إلى العلامة واخلط .

٣ - اسحب ٢ مل من المحلول إلى دورق معياري ٥٠ مل ، وأضف ٠,٢ مل محلول ٢-٤ - دي نيتروفينيل (١ ، ٠٪ في إيثانول ٥٠٪) ، ثم أضف محلول كربونات صوديوم (١٠٪) بالتنقيط حتى أول ظهور لون أصفر .

٤ - أضف ٢,٥ مولر حمض هيدروكلوريك بالتنقيط حتى يزول اللون ، ثم أضف زيادة ٥ مل . أضف ٣ مل ثيويوريا (محلولاً مائياً مشبعاً) + ٥ مل محلولاً (٠,٢ ، ٠٪ في إيثانول) كويرسيتين + ٢٥ مل إيثانول .

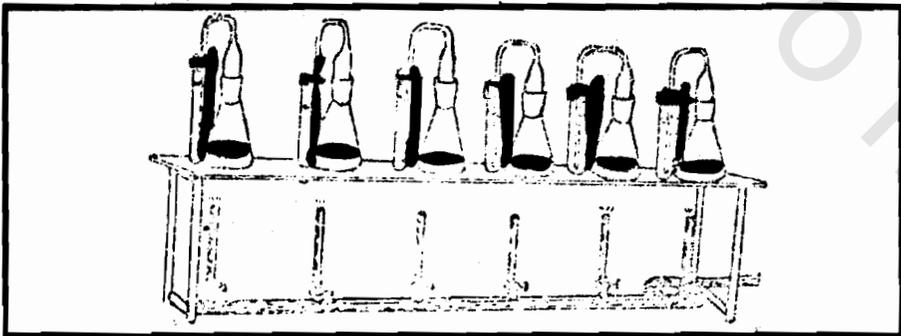
٥ - خفف إلى ٥٠ مل بالماء ، واخلط وبعد نصف ساعة قدر الكشافة الضوئية على ٤٣٧ نانومتر ضد مقارنة من المحاليل المستخدمة .

٦ - أجر تقدير لحللول قياسي من القصدير النقي المذاب في حمض كبريتيك مركزاً مغلياً .

هذا وهناك طرق أخرى ضوئية ، وطرق عيارية ، وثالثة باستخدام مطياف الامتصاص

الذري . فمن طرق تقدير القصدير الحجمية (العيارية) هي اختزال القصدير (في مستخلص الرماد بالهيدروجين النشوء في جو من ثاني أكسيد الكربون لعزل الأوكسجين) إلى قصدير Stannous tin ، ومعايرته بيودات البوتاسيوم في وجود يوديد البوتاسيوم . فتهضم العينة بالأكسدة الرطبة حتى يصير لون المحلول المهضوم بعد برودته أصفر باهتاً أو بنياً فاتحاً ، ثم يضاف ١٠٠ مل فوق أكسيد الهيدروجين (٣٠٪) بالتقطيط ، ثم سخن ثانية حتى تتصاعد الأبخرة ، وكرر إضافة فوق أكسيد الهيدروجين والتسخين حتى يصير المحلول عديم اللون كالماء ، أكمل الحجم إلى ٥٠ مل بالماء، اسحب ٢٠ مل من المستخلص إلى دورق مخروطي ١٥٠ مل وأضف إليه نقطة واحدة من محلول ثلاثي كلوريد الأنتيمون (١,٥ جم في ٥٠ مل حمض هيدروكلوريك ٣ عياري) خفف ٢٩٤,٦ مل من الحمض المركز إلى لتر (وأكمل إلى ١٠٠ مل بالماء) + ٣٠ مل حمض هيدروكلوريك ٣ عياري + حوالي ٠,٣ جم ورق ألومنيوم Aluminium Foil ، وصل بسرعة وصلة ٢م زجاج (بسدادة محكمة لسد الدورق) وخروجها إلى أنبوبة اختبار تحتوي على بيكربونات صوديوم ٥٪ ، وسخن الدورق حتى يخرج الغاز ، ثم أبعث اللهب . وعند تمام ذوبان ورق الألومنيوم سخن مرة ثانية واغل حتى يروق المحلول . برد الدورق في ماء مثلج مع استمرار اتصاله بأنبوبة الاختبار . افصل الدورق واغسل جوانبه بحوالي ٤ مل محلولاً طازجاً من يوديد بوتاسيوم (أذب ٠,٢ جم يوديد بوتاسيوم مع ٣ جم بيكربونات صوديوم تذاب في ١٠٠ مل ماء مغلي، ثم أضف نقطة من حمض هيدروكلوريك ورج) . أضف نقطة من دليل النشا (١٪ نشا ذائب في ٢٠٪ محلول كلوريد صوديوم) . نقط بسرعة بمحلول يودات بوتاسيوم ٠,٠٠٥ عياري (أذب ٥,٣٥٠٥ جم يودات بوتاسيوم وأكمل إلى لتر بماء بارد سبق غليه، خفف ١٠ مل إلى ٢٠٠ مل) طازجاً إلى نقطة انتهاء التفاعل الزرقاء الثابتة لعدة ثوان . أجر تجربة خاوية من العينة كمقارنة واحسب تركيز القصدير كجزء في المليون .

$$= \frac{(\text{حجم اليودات للعينة} - \text{حجم اليودات للمقارنة}) \times \text{عيارية اليودات} \times \text{حجم مهضوم العينة} \times ٥٩٣٥٠}{\text{الحجم المأخوذ للتقدير} \times \text{وزن العينة}}$$



(شكل ٣٢) جهاز لتقدير القصدير

ى - الزرنيخ (As) Arsenic :

له حد أقصى لوجوده في الأغذية لا يتعدى ١ مجم / كجم ، عدا بعض الأغذية كالسمك والحيوانات البحرية عامة ، وإن وجد في صور مرتبطة عضويًا وغير سامة نسبيًا .
ولتقدير الزرنيخ يجري التالي :

١ - زن عينة ٥ جم جافة + ٥ مل حمض كبريتيك مركزاً + كمية مناسبة من حمض النيتريك المركز ، واهضم لتتمام الأكسدة الرطبة .

٢ - اضبط الحجم إلى ٥ مل بـحمض الكبريتيك ، وانقل إلى دورق كيميا بالغسيل لآنية الأكسدة الرطبة بالماء المقطر (٥ مل) ، وسخن لتصاعد الأبخرة ثم برد .

٣ - انقل إلى قمع فصل ١٠٠ مل ، وخفف إلى ٥٠ مل بالماء وبرد ، أضف ٢ مل محلول ٥% Cupferron + ١٠ مل كلوروفورم ورج بشدة دقيقتين واترك لفصل الطبقات .

٤ - افصل طبقة الكلوروفورم ، واستخلص الطبقة المائية بمقدار ١٠ مل كلوروفورم أخرى وافصلها ، انقل الطبقة المائية إلى دورق وبخر لتصاعد الأبخرة ثم برد ، أضف ٥ مل ماء وثبت مكثفًا على الدورق وسخن ثم أضف ٣ مل ٣٠% بروميد بوتاسيوم (من مصيدة جانبية بصنبور تصب على الدورق مباشرة) يعقبها ١ مل ماء ، واستمر في التسخين واجمع المتقطر في دورق معياري ٢٥ مل حتى تظهر أذخنة أعلى الدورق الذي به العينة أسفل المكثف .

٥ - اجعل محتويات الدورق المعياري قلوية بإضافة أمونيا مركزة في وجود نقطة من دليل الفينولفثالين ، ثم أضف ٣ مل حمض هيدروكلوريك عياري + ٢ مل موليبدات أمونيوم (١% في حمض كبريتيك ١٠%) + ٢ مل هيدرازين (٠,٠٥% في ماء) وأكمل إلى علامة ٢٥ مل بالماء .

٦ - سخن ١٥ دقيقة في حمام مائي يغلي ، وبرد ١٥ دقيقة ، ثم قدر الكثافة الضوئية على ٨٤٠ نانومتر ضد ماء كمقارنة .

٧ - عد تجربة خاوية من العينة بنفس الخطوات السابقة

٨ - عدّ محلولاً قياسيًّا من ١٠ ميكروجرام زرنيخًا في دورق معياري ٢٥ مل ، وأضف ٣ مل حمض هيدروكلوريك عياري + ٢ مل محلول موليبدات أمونيوم + ٢ مل محلول هيدرازين ، وأكمل بالماء إلى العلامة وسخن ١٥ دقيقة ، وبرد لمدة ١٥ دقيقة ، وقدر الكثافة الضوئية كذلك على ٨٤٠ نانومتر .

لاحظ أن الكبرفون Cupferron دليل سام وخطر ، وقد يسبب السرطان فيستخدم بحذر

وتركيبه N-Nitroso-N - Phenylhydroxy Lamine Ammonium Salt

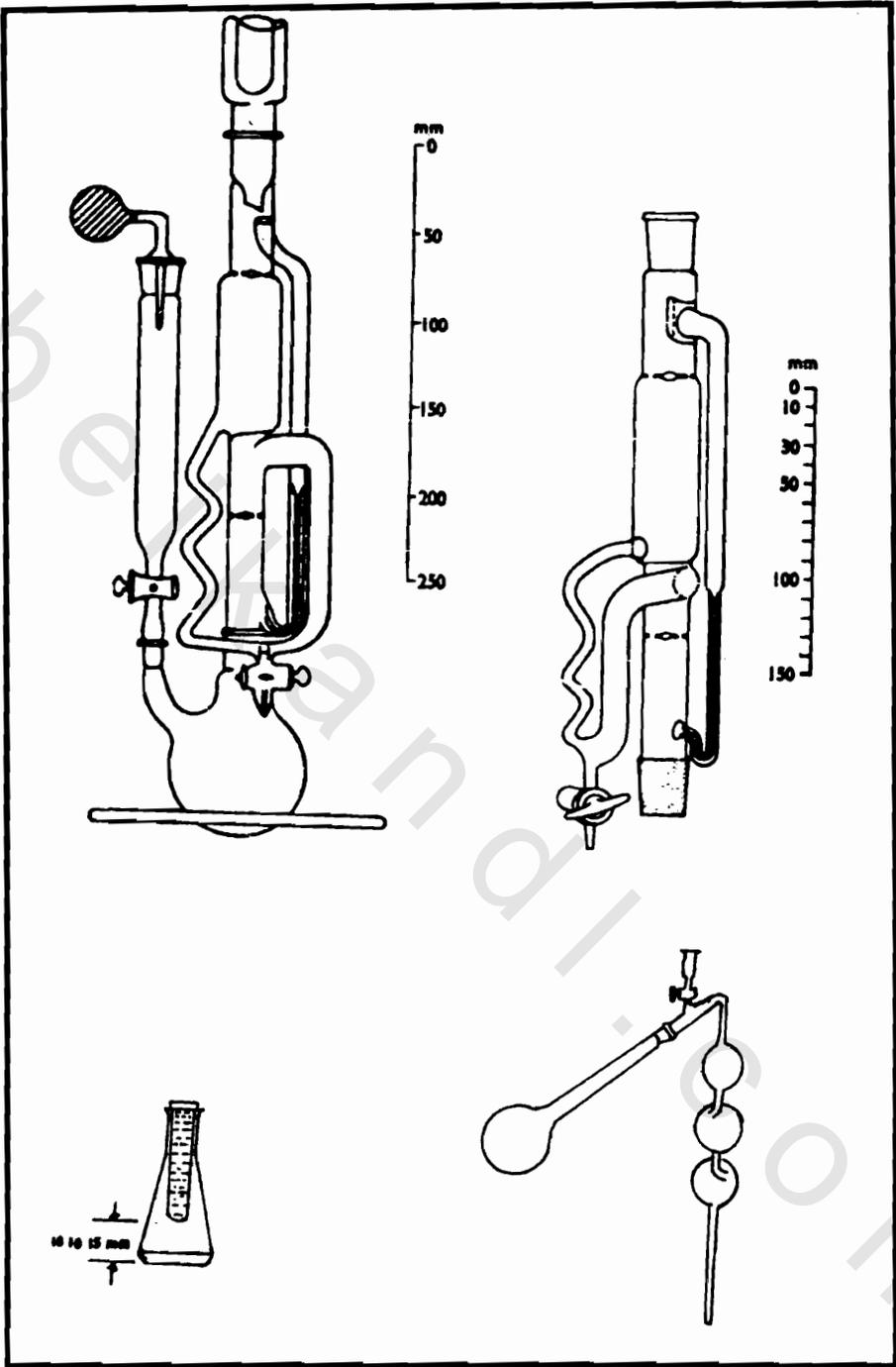
ومعروف عن الزرنيج إضافته في علائق الحيوانات والدواجن بنسب ٩٠-٢٥٠ جم / طن علف ، وذلك لفعل مركباته المشابه لفعل المضادات الحيوية في المساعدة على تحسين الحالة الغذائية للحيوان .

ك - الرصاص (PB) : Lead

يبلغ الحد العام لوجود الرصاص في الأغذية مدى بسيطاً (٢ مجم / كجم) ، وقد يرتفع من ٢ مجم / كجم للسّمك إلى ١٠ مجم / كجم في المحار Shellfish . ويرجع التلوث بالرصاص من مواد التصنيع كالفصدير والقيشاني والطلاء والمواسير أو من المبيدات . وقد تلوث المياه بالرصاص من مواسير نقل الماء ، أو بتلوث المجاري المائية بالمخلفات المتنوعة . ويقدر الرصاص كالتالي :

١ - أكسدة المادة العضوية في العينة سواء بالهضم مع الأحماض ، أو بالترسيد على حرارة لا تزيد عن ٥٠٠ م° ، وعمل مستخلص للرماد . نخذ حجماً معلوماً من مستخلص الرماد + ٥ مل محلول سيترات أمونيوم (٢٥٪ في ماء) + ١٠ مل محلول صوديوم سداسي ميثافوسفات (١٠٪ في ماء) + نقط من دليل أزرق ثيمول (٠,٠٤٪ بتسخين ٠,١ جم أزرق ثيمول مع ٤,٣ مل هيدروكسيد صوديوم ٠,٩٥ عياري + ٥ مل إيثانول ٩٠٪ وبعد الذوبان خفف إلى ٢٥٠ مل بالإيثانول ٢٠٪) + كمية كافية من هيدروكسيد أمونيوم مركزة ليعطي لوناً أخضر - أزرق (PH ٩ - ٩,٥) . برد ثم أضف ١ مل محلول سيانيد بوتاسيوم (١٠٪ في ماء) ويحضر قبل الاستخدام بيومين على الأقل لأكسدة أي آثار من الكبريتيد ، وإذا وجد حديد في العينة بكثرة فيضاف ١ مل محلول هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد (٢٠٪ في ماء) .

انقل المحلول إلى قمع فصل ١٠٠ مل يحتوي على ١٠ مل كلوروفورم ، واغسل بعدة مليلترات ماء ، حجم الطبقة المائية في هذه المرحلة ينبغي أن يكون تقريباً ٥٠ مل . أضف ٠,٥ مل ديشيزون (يحضر محلول ٠,١٪ في كلوروفورم ويرشح ويحفظ في ثلاجة ، ثم يرج ٦ مل منه مع ٩ مل ماء + ١ مل هيدروكسيد أمونيوم ٥ مولر . افصل الطبقات واهمل الطبقة السفلى (كلوروفورم) ، واطرد مركزيا الطبقة المائية حتى تروق ، واحفظها طازجة لنفس يوم الاستخدام) . ورج بشدة واترك للفصل . اسحب طبقة الكلوروفورم إلى قمع فصل آخر . أضف إلى المحلول في القمع الأول ٣ مل كلوروفورم + ٠,٢ مل ديشيزون ، ورج بشدة ٣٠ ثانية واترك للفصل ، واسحب طبقة الكلوروفورم إلى القمع الثاني . يجب أن يكون آخر مستخلص كلوروفورمي أخضر اللون ، وإلا يستمر في الاستخلاص بالكلوروفورم والدشيزون ، حتى الحصول على مستخلص كلوروفورم أخضر اللون للتأكد من اكتمال استخلاص الرصاص . أضف ١٠ مل حمض نيتريك مخفف (١٪) إلى



(شكل ٣٣) أجهزة مستخدمة في تقطير الزنبرخ

المستخلصات الكلوروفورمية ، ورج بشدة دقيقة واترك للفصل ، ثم اعمل طبقة الكلوروفورم تماماً .

٢ - اترك طبقة حمض النيتريك في قمع الفصل (بعد التخلص من طبقة الكلوروفورم) ، ثم أضف إليها ٣٠ مل محلول سيانيد - كبريتيت أمونيومي (اخلط ٣٤٠ مل هيدروكسيد أمونيوم (١ : ١٠٠) مع ٧٥ مل كبريتيت صوديوم ٢٪ + ٣٠ مل سيانيد بوتاسيوم ١٠٪ + ٦٠٥ مل ماء) + ١٠ مل كلوروفورم + ٠,٥ مل ديشيزون ، ورج بشدة لمدة دقيقة واترك ليستقر . استبعد قليلاً من طبقة الكلوروفورم ، ثم ضع كتلة صوف - قطن في ساق قمع جاف ، وبعد استبعاد القطرات الأولى ، اجمع في خلية Cuvette سيكتروفوتومتر للقياس على ٥١٠ نانومتر ضد مقارنة من الكلوروفورم .

٣ - حضر محلولاً قياسيًّا (من ١,٦ جم نترات رصاصاً في ماء + ١٠ مل حمض نيتريك مركزاً وخفف إلى لتر ، خذ منه ١ مل وخفف إلى ١٠٠ مل بالماء ، فيكون كل ١ مل \equiv ١٠ ميكروجرام رصاص) وخذ منه ١ مل في قمع فصل ، وخففه إلى ١٠ مل بحمض نيتريك مخفف ١٪ ، وأكمل نفس الخطوات كما تحت خطوة رقم (٢) .

لاحظ أن الكلوروفورم المستخدم في هذه الطريقة عبارة عن ٢٥٠ مل كلوروفورم + ٢٥ مل ماء منها ١ مل سيانيد بوتاسيوم ١٠٪ + ٢٠ نقطة هيدروكسيد أمونيوم ٥ مولر ، واتركها لفصل الطبقات بعد الرج ، استبعد الطبقة المائية ، اغسل الكلوروفورم بالماء ثم رشح .

وخلاف الطرق الضوئية يمكن تقدير الرصاص باستخدام مطياف الامتصاص الذري ذي اللهب Flame Atomic Absorption Spectrophotometer ، وقد يقدر عادة كل من الرصاص والكادميوم في آن واحد في نفس العينة ، لارتباطهما معاً كملوثات بيئية وصناعية ، ويقدران كذلك بدقة متناهية لأي آثار في الأنسجة البيولوجية كذلك باستخدام مطياف الامتصاص عديم اللهب Flameless AAS مباشرة ، كما في قياسهما في الدم والبول بعد ترميد العينات على ٥٠٠ م ، والتقدير على طول موجة ٢١٧ ، ٢٢٨,٨ نانومتر للرصاص والكادميوم على الترتيب ، وفي حالة مطياف الامتصاص الذري ذي اللهب على موجتي ٢٨٣,٣ ، ٢٢٨,٨ للعنصرين على الترتيب باستخدام الأكسدة بلهب هواء وأستييلين .

وتحتوي لحوم الأبقار ٢٣,٠ ، والبيض واللبن ٠,٣ ، بينما تحتوي الأسماك ٠,٥ والمخار ١,٠ مجم / كجم رصاصاً ، ويحتوي الماء على أقل من ٠,٠٢ مجم / لتر رصاص .

ل - الكادميوم (Cd) :

عنصر سام نسبياً ، يسبب بلعه التهاباً معدنياً حاداً وقيحاً وإسهالاً . وقد ينشأ التلوث من

الأواني المحتوية على الكاديوم ، أو من الجو وتبادله ، مع الماء ، وبالتالي تحصل عليه الحيوانات المائية . وفي النباتات يكون مرجعه للتلوث الجوي ، أو للأسمدة الصناعية (سوبر فوسفات) ، أو تسميد الأرض بالروث (سماد بلدي) . ويقدر الكاديوم عادة في اللحوم والأسماك وعيش الغراب عند الشك في تلوثها . وللتقدير تجرى الخطوات العادية للترميز الجاف على ٤٥٠م ، والاستخلاص في حمض نيتريك (أو هيدروكلوريك) والتقدير (غالباً مع الرصاص كذلك) على مطياف الامتصاص الذري بالأكسدة في لهب هواء استيلين على طول موجة ٢٢٨,٨ نانومتر (و ٢٨٣,٣ نانومتر للرصاص) . ويحتوي لحوم الأبقار والأغنام ٠,٥٠ ، ٠,٢٧ ، مجم / كجم على الترتيب من الكاديوم .

م - الزئبق (Hg) Mercury :

قد يوجد في الأغذية كالحبوب ، نتيجة استخدام المبيدات الفطرية المحتوية على الزئبق العضوي ، كما تحتوي الأسماك على ميثيل زئبق سام من المخلفات الصناعية التي تصب في المجاري المائية . ورغم أن حد السماح للزئبق في المنتجات الأمريكية يبلغ ٠,٥ مجم / كجم ، فإن من ٥ إلى ٢٥٪ من معلبات التونة الأمريكية والبريطانية يزيد محتواها الزئبقي عن هذا الحد . ويقدر الزئبق كالتالي :

١ - أكسد عينة معلومة الوزن مع مخلوط ١ : ١ من حمض نيتريك مركزاً وماء مقطراً تحت مكثف عاكس ، ثم أضف مخلوطاً ١٠ : ١ من حمض النيتريك المركز وحمض الكبريتيك المركز (الأخير في ١٠ أجزاء ماء) ، وأكمل الهضم تحت مكثف عاكس .

٢ - برد وخفف تقريباً إلى ١ مولر حمض نيتريك ، وأضف من سحاحة ٠,٥ مل ديشيزون مخفف في كلوروفورم (١,٠٪ ثم يخفف ٥ مل منه إلى ٥٠٠ مل) ، ورج ١٠-١٥ ثانية في قمع فصل ، واترك لفصل الطبقات .

٣ - استقبل طبقة الكلوروفورم السفلى على دورق معياري به ٥ مل حمض خليك ٤ مولر ، وكرر إضافات الديشيزون حتى يزول اللون البرتقالي المخضر من طبقة الكلوروفورم وتظهر بلون رمادي .

٤ - سجل حجم الديشيزون المستهلك ، وأكمل حجم مستخلصات الديشيزون المتجمعة في الدورق المعياري بالكلوروفورم إلى العلامة (حجم الدورق المعياري يكون هو نفس حجم الدورق المعياري للمحلول القياسي المخضر من ٠,١٣٥٤ جم كلوريد زئبقوز في لتر حمض هيدروكلوريك ٠,١ عياري ، هذا المحلول يحتوي ١ مل منه على ١٠٠ ميكروجرام زئبق) (١٠٠ جزء / مليون) ، زيادة التخفيف بأخذ ١٠ مل وتخفيفها إلى لتر تعطى محلولاً يحتوي ١ مل منه على ١ ميكروجرام (١ جزء / مليون) . رشح على صوف زجاجي على خلية سبكتروفوتومتر لقياس الكثافة الضوئية على ٤٨٥ نانومتر .

٥ - قدر الكثافة الضوئية لمحلول قياسي للزئبق أجريت عليه نفس الخطوات السابقة (٢-٤) .

هذا ويمكن إعداد محلول قياسي ثابت لمدة ٦ شهور في حالة حفظه في ثلاجة ، ويحضر من ٠,٦٧٦٧ جم من كلوريد الزئبق في حمض كبريتيك ٥% وأكمل إلى لتر ، خذ منه ١ مل ويكمل بمحلول (يحتوي ٩ جم كلوريد صوديوم + ٠,٧٥٤٥ جم ملحاً ثنائي الصوديوم EDTA + ٠,٠٦٣ جم سيستين هيدروكلوريك في ماء) إلى لتر . كما يمكن تخضير محلول قياسي من ميثيل كلوريد زئبق ٠,٠٨ مجم في ١٠٠ مل أسيتون ، ويخفف ١ مل إلى لتر بالماء ، إلا أنه قد يحدث فقد من هذا المحلول للتطاير والترسيب .

هذا ويقدر كذلك الزئبق بمطياف الامتصاص الذري .

ولمزيد من التفصيل يرجى الرجوع إلى المراجع التالية :

- عبد القادر راشد أبو عقادة ، مصطفى محمد أبو النجا (١٩٧٠) : طرق التحليل الغذائي - دار المعارف بالأسكندرية .

- Babko, A.K.&Pilipenko , A.T. (1976) Photometric Analysis , Methods of Determining non- metals . Mir , Moscow .
- Barnett , R.N.et al . (1973) Am.j. Clin Path ., 59:836 .
- Close , W. & Menke , K.H.(1986) Selected topics in animal nutrition, Deutsche Stiftung Fur Internationale Entwicklung , Feldafing , Germany .
- Cooke , J.A. et al . (1976) Envir. Pollut .,11:9 .
- Elveback , L.R. (1970) J.Am . Med . Ass ., 211: 69 .
- Fick,k.R. et al . (1979) Methods of Mineral Analysis for Plant and Animal Tissues 2 nd Ed ., Univ of Florida, USA .
- Gindler , E. & Heath . D.A . (1971) Clin . Chem ., 17 : 662 .
- Gindler , E et al . (1972) Am .J. Clin . Path ., 58 : 376 .
- Haug , W.& Lantsch,H. - J. (1983) J. Sci Food Agric ., 34:1423.
- Henry , R.J . et al . (1974) Clinical Chemistry Principles and Technics , 2 nd. Ed. Harper & Row, Hagerstown, Md .
- J. AQAC (1975) Journal of the Association of official Agricultural Chemists . 12 th Ed . Washington .

- Katz , M. (1977) Methods of Air Sampling and Analysis . 2 nd Ed. American Public Health Association , Washington .
- Legesson , V. & Andrasko , L. (1979) Clin . Chem ., 25 : 1948 .
- Lees, R. (1975) Food Analysis , 3 rd Ed ., Leonard Hill Books , London.
- Leitgeb, R. (1979) Futtermittelkunde , Vorlesungen , Univ . F. Boku ., Wien .
- Marston , H.R . & Deweg , D.W. (1940) Aust . J.EXP. Biol . Med. Sci ., 18: 343 .
- Merck , E(1974) Klinisches Labor . 12. Auflage Merck, Darmstadt .
- Oser, B.L. (1979) Hawks Physiological Chemstry . 14th Ed ., Tata Me Graw - Hill , New Delhi .
- Ranganna,. (1979) Manual of analysis of frail and vegetable products . Tata Mc Graw - Hill , New , New Delhi .
- Ray Sarkar, B.C & Chauhan , U. P.S.(1967) Anal . Biochem ., 20:155 .
- Soliman, M.K. & Abd El Moty , I . (1976) A modern approoch to veterinary clinical & laboratory diagnosis . The Scientific Book Centre Cairo .
- The Feeding Stuffs (Sampling and Analysis) Regulations 1982 (1982) Agriculture 1982 No . 1144 . Her Majesty's Stationery Office London .
- Thonney M.L. (1981) Proc. Cornell Nut . Conf . For Feed Manufacturers .Sgracuse .
- Tietz, N.W. (1976) Fundamentals of Clinical Chemistry., 2nd - Ed Saunders, Philadelphia .
- Varley , H. (1978) Practical Clinical Biochemistry . 4 th Ed., Arnold - Heine mann , India .
- Wright , D.A & Davison , A.W. (1975) Envir . Pollut ., 8:1.
- Zilversmit , D. B. et al (1950) J. Lab . Clin . Med ., 35 :155 .

obeikandi.com