



كيمياء تحليلية ٢
اعداد د / حنان صلاح الدين
قسم الكيمياء
العام الجامعي ٢٠٢٢ / ٢٠٢٣ م

بيانات الكتاب

الكلية : التربية عام

الفرقة : الرابعة

التخصص : كيمياء

عدد الصفحات : ٩٤ تحليل وزني + ٨١ تحليل طيفي

المحتوى

الجزء الاول : تحليل وزني

الجزء الثاني : تحليل طيفي

المرجع : كتاب الكيمياء التحليلية – التحليل الوزني و التحليل الالي د /
ابراهيم زامل الزامل

طرق التحليل الوزني

مقدمة عامة :

طرق التحليل الوزني هي احدى الطرق التقليدية للتحليل الكمي والتي تعتمد على استخدام الميزان الحساس في تقدير المكونات .

ويتم التحليل الوزني للمواد بإحدى الطرق التالية :

١- طريقة الوزن المباشر او الزيادة فى الوزن :

وذلك كما هو متبع عند تقدير العناصر الموجودة في حالة نقية جدا مثل عنصر الذهب او الفضة عن طريق الوزن المباشر لهذه العناصر كل على حدة ، او بحساب الزيادة في وزن بعض المواد (التي تقوم بامتصاص بعض الغازات مثل ثاني اكسيد الكربون او بخار الماء) بعد عملية الامتصاص وتكافئ هذه الزيادة وزن الغاز المطلوب تقديره .

٢- طريقة فقدان الوزن :

وذلك كما هو متبع في تقدير ماء التبلور او بعض الغازات مثل CO_2 الداخلة في الصيغة الكيميائية لمركب معين والتي تتصاعد نتيجة لتسخين او رفع درجة حرارة كمية معينة من هذا المركب ويكون النقص الناتج في وزن هذا المركب بعد عملية التسخين مكافئاً لوزن الغاز المطلوب تقديره والذي يدل على كمية المركب .

مثال:



٣- طريقة الترسيب الكيميائي :

ينبغي التمييز بين طريقة الترسيب الكهربائي والتي تتبع الطريق ١ اعلاه وذلك لكونها تعتمد في تقدير العناصر على حساب الزيادة في وزن القطب الكهربائي بعد عملية ترسيب العنصر كهربائياً وبين طريقة الترسيب الكيميائي والتي تعتمد على فصل او عزل العنصر او الايون المراد تقديره من المحلول اولا وذلك عن طريق تفاعل كيميائي بين العنصر او الايون وبين ما يعرف بالمرسب او المادة المرسبة لينتج مركب شحيح الذوبان يعرف بالراسب ثم يلي ذلك حساب كمية هذا العنصر او الايون وذلك بمعرفة وزن هذا الراسب والصيغة الكيميائية له.

وتعتبر طريقة الترسيب الكيميائي اكثر طرق التحليل الوزني استخداما وذلك لصعوبة وجود العناصر او المركبات في حالة نقية او على درجة عالية من النقاوة الامر الذي يعتبر شرطا او متطلبا اساسيا لاستخدام الطرق الاخرى السابقة الذكر ولهذا فإن مناقشتنا ستقتصر على طريقة الترسيب الكيميائي .

خطوات التحليل الوزني :

وتتم عملية التحليل الوزني باستخدام الترسيب الكيميائي على عدة خطوات يمكن تلخيصها كالتالي:

١- إذابة العينة :

عن طريق اجراء عدة اختبارات لذوبانية العينة واختيار المذيب المناسب وذلك بعد فحص العينة بالعين المجردة وتقسيما تقسيما ميكانيكيا بأستخدام المناخل (وذلك اذا كانت العينة تحتوي على حبيبات او بلورات ذات احجام مختلفة) ثم يلي ذلك تجفيف العينة لمدة ساعتين على الاقل عند درجة ٠١٠٠- ٠١٢٠ مئوية وملاحظة اي تغييرات في الوزن قد تحدث نتيجة لفقدان ماء التبلور او بعض المكونات المتطايرة او حدوث تفكك او اكسدة او اختزال لبعض مكونات العينة ، واخيرا توزن كمية مناسبة من العينة ثم تذاب في المذيب الذي تم اختياره .

٢- المعالجة الاولية لمحلل العينة :

وتشمل تهيئة الظروف المناسبة لعملية الترسيب (مثل ضبط الرقم الهيدروجيني وحجم المحلول ودرجة الحرارة) والتي تقلل من فرصة ذوبان الراسب ، وكذلك اجراء عملية فصل اولية للعناصر او الايونات التي يمكن ان تتداخل مع عملية التحليل الوزني الرئيسية.

٣- الترسيب :

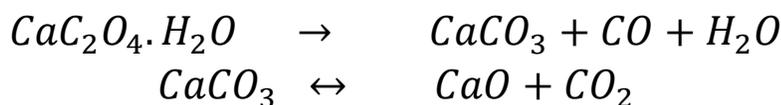
وتعتبر اهم خطوات التحليل الوزني على الاطلاق وسوف يتم شرح الاسس النظرية لعملية الترسيب لاحقا ، والغرض الاساسي من عملية الترسيب هو عزل

المكون المطلوب تقديره عن بقية المكونات التي قد تكون موجودة في المحلول وذلك عن طريق تكوين الراسب او ما يعرف بالصورة المترسبة .

وتجدر الاشارة هنا الى التفكك الجزئي لبعض الرواسب والذي تتغير فيه الصيغة الكيميائية لجزء من الراسب (الصورة المترسبة) اثناء عملية التجفيف مما يؤدي الى تحول الراسب الى مخلوط من مركبين وبنسب غير معروفة ، وهذا بدوره يؤدي الى خطأ في الحسابات التي تتم بمعرفة الوزن الجزيئي لمركب واحد فقط ، ويحدث ذلك مثلا عند تقدير الحديد او الالومنيوم على هيئة هيدروكسيد وهي الصورة المترسبة $Fe(OH)_3$. $Al(OH)_3$ والتي يتحول جزء منها الى الاوكسيد اثناء عملية التجفيف .



حيث توزن هذه الرواسب على هيئة مخلوط من الاوكسيد والهيدروكسيد .
وهناك ايضا مثال آخر وهو تقدير الكالسيوم على هيئة اوكسالات والذي ينتج عنه تحول راسب الاوكسالات (الصورة المترسبة) الى خليط من اوكسالات الكالسيوم حسب المعادلات التالية :



ولتجنب الاخطاء الناتجة عن ذلك فإن الكيميائي يقوم بعملية حرق لهذه الرواسب وذلك لضمان تحويل كل اجزاء الراسب الى صورة واحدة فقط لها صيغة كيميائية ثابتة تعرف بالصورة الموزونة وتمثل اكاسيد الالومنيوم Al_2O_3 والحديد Fe_2O_3 والكالسيوم CaO الصور الموزونة في الامثلة السابقة .

وعلى الرغم من ظاهرة التفكك السابقة الذكر نجد ان معظم الرواسب المستخدمة في التحليل الوزني عبارة عن مركبات ثابتة كيميائيا مثل كبريتات الباريوم وبالتالي فإن الصورة الموزونة لمثل هذه الرواسب هي نفس الصورة المترسبة .

متطلبات التحليل الوزني :

ولضمان نجاح التحليل الوزني فإن المتطلبات الآتية يجب ان تتوفر في كل من الصورة المترسبة والصورة الموزونة كما يجب مراعاة هذه المتطلبات عند اختيار المادة المرسبة :

متطلبات الصورة المترسبة :

- ومن اهم المتطلبات اللازم توافرها في الصورة المترسبة ما يلي :
- 1- يجب ان تكون الصورة المترسبة عبارة عن مركب شحيح الذوبان ، ولا تستخدم في العادة المركبات التي لها حاصل إذابة اكبر من 1×10^{-8} وذلك لتجنب الاخطاء التي تنتج عن عملية الذوبان .
 - 2- يجب ان تكون الصورة المترسبة على هيئة حبيبات او بلورات كبيرة وذلك حتى تسهل عملية غسل وترشيح الراسب ، ويلاحظ ان الرواسب الجيلاتينية مثل هيدروكسيد الحديد او هيدروكسيد الالمونيوم لها حبيبات ذات احجام صغيرة مما يزيد من فرصة تلوث هذه الرواسب وبطء عملية الترشيح وذلك لنفاذ الحبيبات الصغيرة خلال ورقة الترشيح وسد مساماتها .
 - 3- ويجب ان تتم عملية تحويل الصورة المترسبة الى الصورة الموزونة في يسر وسهولة وان يكون التحول كاملا .

متطلبات الصورة الموزونة :

ومن اهم المتطلبات اللازم توافرها في الصورة الموزونة ما يلي :

- 1- يجب ان تكون الصورة الموزونة عبارة عن مركب واحد فقط له صيغة كيميائية ثابتة ومعروفة والا فإن العمليات الحسابية تصبح مستحيلة اذا كانت الصورة الموزونة عبارة عن مركب ليس له صيغة كيميائية محددة او مخلوط من عدة مركبات بنسب غير معروفة . مثال ذلك ما يحدث عند تقدير الحديد على هيئة هيدروكسيد حيث ان الصيغة $Fe(OH)_3$ لا تمثل الصيغة الكيميائية للراسب كما هو متوقع ، ونجد ان الراسب يحتوي على عدد غير محدد من جزيئات الماء يختلف باختلاف ظروف الترسيب . ولذلك فإنه من

الافضل ان تكتب الصيغة الكيميائية للراسب كالتالي $Fe_2O_3 \cdot XH_2O$ والتي لا تصلح ان تكون صورة موزونة لاستحالة حساب الوزن الجزيئي لهذه الصورة وذلك لوجود عدد مجهول من جزيئات ماء التبلور ، ولذلك فإنه يجب حرق هذا الراسب للتخلص من هذا العدد المجهول من جزيئات الماء والحصول على صورة موزونة لها صيغة كيميائية معروفة وهي Fe_2O_3

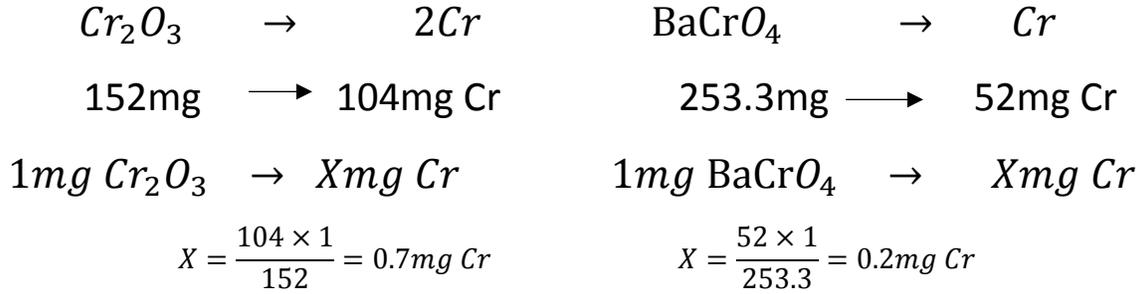


٢- يجب ان تكون الصورة الموزونة ثابتة كيميائيا بحيث لا يحدث لها اي تأكسد او اختزال سواء في جو المعمل او اثناء عملية الحرق . كما انه يجب ان لا تمتص هذه الصورة الماء او ثاني اكسيد الكربون مما يؤدي الى زيادة في الوزن واخطاء في نتائج التحليل الوزني ، فإختيار اوكسيد الكالسيوم CaO كصورة موزونة لا يعتبر اختيارا صحيحا على الرغم من توافر كل متطلبات الصورة الموزونة في هذا المركب وذلك لان هذا الراسب يمتص بخار الماء وثاني اوكسيد الكربون من الجو وبالتالي فإنه يفضل تحويل الاوكسيد الى صورة اخرى وهي كبريتات $CaSO_4$ بمعاملة اوكسيد الكالسيوم وهو في الجفنة بحمض الكبريتيك H_2SO_4 ثم التخلص من الزيادة من الحمض بالتبخير.

٣- يجب ان تكون الكمية العنصر او الايون (المطلوب تقديره) في الصورة الموزونة اقل ما يمكن ، فعلى سبيل المثال عند تقدير عنصر الكروم بطرق التحليل الوزني فإنه من الممكن وزن الكروم على هيئة اوكسيد الكروم Cr_2O_3 او على هيئة كرومات الباريوم $BaCrO_4$ إلا انه يفضل استخدام المركب الاخير كصورة موزونة لأن محتوى او كمية الكروم في هذا المركب اقل من محتوى الكروم في اوكسيد الكروم وبالتالي فإن الاخطاء التي قد تنتج من فقدان جزء من الراسب اثناء الوزن او الترشيح او الغسل او التجفيف والحرق تكون اقل بكثير عند استخدام كرومات الباريوم ، ويمكن إثبات ذلك بالعلمية الحسابية التالية التي تثبت ان كمية الكروم في

1mg من راسب كرومات الباريوم اقل من كمية الكروم في 1mg من
او كسيد الكروم .

الصورة الموزونة (كرومات الباريوم)، الصورة الموزونة (او كسيد الكروم)



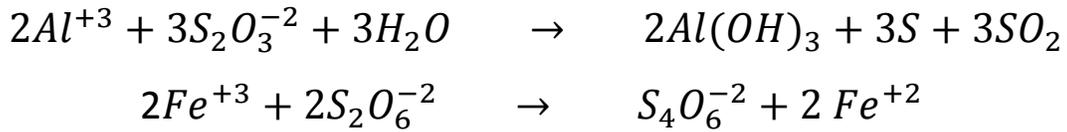
وبالتالي فإن كمية الكروم المفقودة في حالة فقدان مليجرام واحد من كرومات
الباريوم تكون اقل بكثير مما لو فقدت نفس الكمية من او كسيد الكروم .

ويجب مراعاة المتطلبات السابقة للصورتين المترسبة والموزونة عند اختيار المرسب
او المادة المرسبة ، حيث انه يمكن القول بان اختيار المادة المرسبة يجب ان يتم بحيث
تعطي راسبا شحيح الذوبان ذا بلورات او حبيبات ذات احجام معقولة حتى يسهل
ترشيحه و يتحول بسهولة الى الصورة الموزونة اذ وجدت ايضا ، وفي حالة وجود
حالة واحدة صورة واحدة فقط يجب ان تكون الصيغة الكيميائية لهذا الراسب معروفة
وثابتة ولا تقوم بامتصاص بخار الماء او ثاني اكسيد الكربون من الهواء وان تكون
كمية العنصر المراد تقديره اقل ما يمكن .

هذا وبالإضافة الى المتطلبات السابقة فإن المادة المرسبة يجب ان تكون على درجة
معقولة من التطاير حتى يسهل التخلص من الزيادة المستخدمة من هذه المادة فعلى
سبيل المثال عند ترسيب ايون الحديد Fe^{+3} على هيئة هيدروكسيد يفضل استخدام
هيدروكسيد الامونيوم NH_4OH بدلا من هيدروكسيدات الصوديوم او البوتاسيوم وعند
تقدير الباريوم على هيئة كبريتات الباريوم فإنه يفضل استخدام حمض الكبريتيك بدلا
من كبريتات الصوديوم او البوتاسيوم ، وعند تقدير الفضة Ag^+ على هيئة كلوريد
الفضة يستخدم حمض الهيدروكلوريك بدلا من كلوريد الصوديوم او البوتاسيوم ، اما
في حالة ترسب النحاس على هيئة هيدروكسيد النحاس $Cu(OH)_2$ فإنه يفضل

استخدام هيدروكسيدات الصوديوم او البوتاسيوم بدلا من هيدروكسيد الامونيوم على الرغم من ان الاخير اكثر تطائرا والسبب في ذلك تكوين مركب معقد مع النحاس عند وجود زيادة من الامونيا مما يؤدي الى ذوبان راسب هيدروكسيد النحاس عند استخدام هيدروكسيد الامونيوم كمرسب .

ويجب ايضا اختيارالمادة المرسبة التي ترسب العنصر او الايون المطلوب تقديره فقط اي ان تكون انتقائية وذلك لمنع الاخطاء التي تنتج عن وجود اكثر من مركب واحد في الراسب فعند تقدير الالومنيوم مثلا فإنه يرسب على هيئة هيدروكسيد $Al(OH)_3$ الا ان وجود ايون الحديد Fe^{+3} في المحلول يؤدي الى تكون راسب مختلط من هيدروكسيدات الحديد والالومنيوم ولتجنب ذلك تختار مادة تكون اكثر انتقائية في ترسيب الالومنيوم وتمنع تداخل ايون الحديد Fe^{+3} وتستخدم ثيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ لهذا الغرض حيث يتم ترسيب الالومنيوم فقط بينما يختزل Fe^{+3} الى Fe^{+2} حسب المعادلات التالي:



وتؤدي عملية حرق الراسب السابق الى تطاير الكبريت وتحول هيدروكسيد الالومنيوم الى الاوكسيد الذي يمكن وزنه وتقديره .

٤- الهضم :

ان الغرض الاساسي من هذه العملية هو تسهيل عملية ترشيح الراسب وذلك عن طريق زيادة حجم الحبيبات او بلورات الراسب ، حيث يترك الراسب داخل المحلول فترة زمنية فيتم تخثر او تكتل حبيبات الراسب اذا كان من نوع الرواسب الغروية او ذات الحبيبات الصغيرة جدا ، او تحدث عملية اعادة التبلور اذا كان الراسب متبلور حيث تذوب البلورات الصغيرة (التي تنفذ خلال ورق الترشيح) وترسب ثانية على شكل بلورات كبيرة او فوق البلورات الموجودة في المحلول .

٥- الترشيح:

وهي عملية فصل الحالة الصلبة (الراسب) المتكونة نتيجة لعملية الترسيب الكيميائي عن الحالة السائلة (المحلول) والتي كان العنصر او الايون متواجدا بها قبل عملية الترسيب .

ويتم الترشيح اما باستخدام ورق الترشيح عديم الرمد او جفنة جوش او قمع بخنر.... الخ ، وكلما كان الراسب ذا حبيبات كبيرة كلما سهل ترشيحه والعكس صحيح .

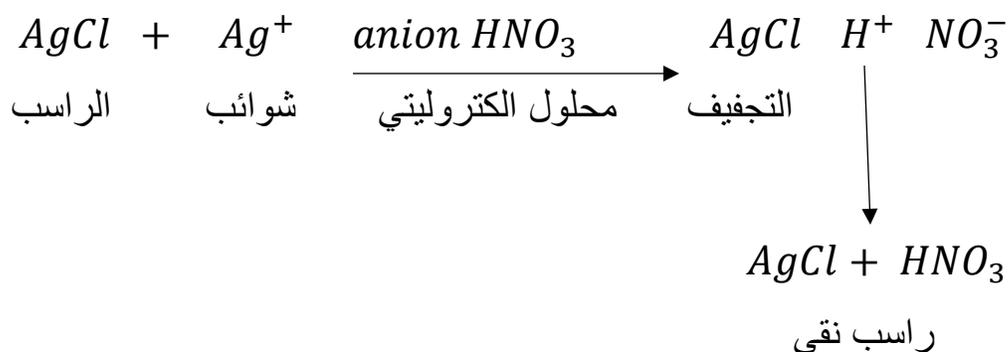
٦- الغسل:

تتم عملية غسل الراسب بأستخدام سائل معين وذلك لغرض التخلص من الشوائب او اي اثار من المحلول الذي تكوّن فيه الراسب والتي قد تكون عالقة بحبيبات الراسب، وعند اختيار سائل الغسيل يجب ملاحظة الاتي :

- ١- ان يكون الكتروليتا سهل التطاير وان لا يحتوي على املاح غير متطايرة مثل كلوريد الصوديوم وذلك حتى يسهل التخلص منه عند التجفيف او الحرق .
- ٢- ان لا يكون نواتج غير متطايرة او غير ذائبة مع الراسب .
- ٣- ان لا يعمل على اذابة الراسب .
- ٤- اذا كانت قيمة حاصل الاذابة للراسب عالية فيجب إضافة مادة تحتوي على الايون المشترك الى سائل الغسيل لأن ذلك سيفقل من فرص ذوبان الراسب ويجب ان يكون الايون المشترك هو ايون المادة المرسبة وليس المادة المراد تعيينها .

وعند غسل الرواسب الجيلاتينية او الغروية يجب اضافة مادة الكتروليتية الى سائل الغسيل وذلك للمساعدة على معادلة الشحنات التي حول حبيبات الراسب وتجميع (تخثير) الراسب لذلك فإن الماء النقي لا يستعمل عادة لغسل الرواسب لأنه يساعد على ذوبان الرواسب البلورية ، ويجب إضافة مادة تحتوي على الايون المشترك للتقليل من هذا الذوبان ، كما ان غسل الرواسب الغروية او الجيلاتينية بالماء النقي سوف يؤدي الى ما يعرف بالبيتزة حيث تنتقل المادة الالكتروليتية التي استخدمت لمعادلة الشحنات حول حبيبات الراسب الى الماء النقي ، ويقضي ذلك على عملية تجميع او تخثير الراسب ويعود المعلق الغروي او الراسب الجيلاتيني (والذي تنفذ

حبيباته من خلال ورقة الترشيح) الى الانتشار في المحلول بسبب التنافر مما يؤدي الى تعكير الرشاحة



يوضح الشكل السابق كيفية التخلص من الشوائب وتجميع (او تخثير) الراسب وذلك باستعمال سائل غسيل يحتوي على مادة الكتروليتية متطايرة يسهل التخلص منها فيما بعد بالتجفيف وذلك لكي تعادل الشحنات المحيطة بالراسب .

٧- التجفيف او الحرق :

الغرض الاساسي للتجفيف او الحرق هو التخلص من اي بقايا للسائل المستخدم في عملية الغسيل وجزيئات الماء والشوائب المتطايرة ، كما ان الحرق يستخدم ايضا لعملية تحويل الصورة المترسبة الى صورة موزونة ثابتة كيميائيا .

٨ - الوزن :

وهي عملية استخدام الميزان الحساس لتقدير كمية الراسب وتأتي في نهاية الخطوات العملية للتحليل الوزني وذلك بعد التأكد من ان الراسب يمثل مركبا كيميائيا واحدا فقط وله صيغة كيميائية معروفة وثابتة .

٩ - الحسابات :

يتم حساب كمية المكون المراد تقديره بمعرفة وزن الراسب وما يعرف بمعامل التحليل الوزني او بالمعامل الكيميائي والذي يمكن حسابه كما يلي :

$$\text{معامل التحليل الوزني} = \frac{\text{الوزن الذري او الوزن الجزيئي للمكون المراد تقديره}}{\text{الوزن الجزيئي للراسب}}$$

فعلى سبيل المثال يمكن تقدير كمية الكلوريد في عينة لكلوريد الصوديوم بعد ترسيبه على هيئة كلوريد فضة كالتالي :

$$\text{معامل التحليل الوزني للكلوريد} = \frac{\text{الوزن الذري للكلوريد } Cl}{\text{الوزن الجزيئي لكلوريد الفضة } AgCl}$$

وزن الكلوريد = معامل التحليل الوزني للكلوريد X وزن الراسب

$$\text{النسبة المئوية للكلوريد} = \frac{\text{وزن الراسب } AgCl \times \text{معامل التحليل الوزني للكلوريد}}{\text{وزن العينة } NaCl} \times 100$$

الأسس النظرية للترسيب

مقدمة :

قبل الدخول في التفاصيل النظرية لكيفية بدء الترسيب وما هي التراكيز اللازمة لبدء الترسيب ومتى يبدأ الترسيب وما هي كمية المادة المرسبة اللازمة لإتمام عملية الترسيب ينبغي معرفة وفهم بعض الامور الهامة المتعلقة بالترسيب مثل مرحلتي التشبع وما فوق التشبع وحاصل الاذابة الخ .

مرحلة التشبع وما فوق التشبع :

من المعروف انه اذا اضيفت كميات من مادة سهلة او سريعة الذوبان مثل ملح الطعام NaCl الى الماء فإن المحلول الناتج بعد فترة من الزمن وبإستمرار إضافة كلوريد الصوديوم يصبح مشبعاً بتلك المادة بمعنى اننا قد وصلنا الى مرحلة لا تستطيع فيها العين المجردة ملاحظة اي اذابة اذا اضيفت كميات اخرى من ملح الطعام في الماء ، وتعرف تلك المرحلة بمرحلة التشبع .

وفي الحقيقة فإن هنالك اذابة سريعة جداً للمادة لا يمكن ملاحظتها بالعين المجردة حيث تذوب الكميات المضافة وتعود لترسب مرة اخرى وبسرعة فائقة ، وتعرف هذه المرحلة والتي يبدأ عندها الترسيب بمرحلة ما فوق التشبع .

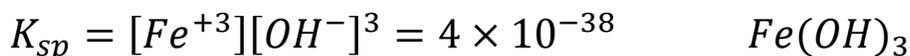
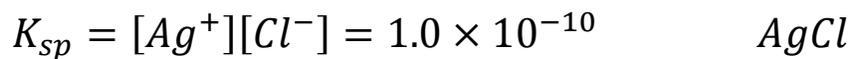
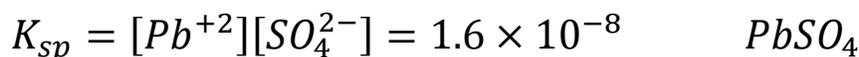
وبالرجوع الى المواد شحيحة الذوبان يمكن ملاحظة هاتين المرحلتين ايضا مع الفرق الشاسع لكميات هذه المواد التي يمكن ان تؤدي الى الوصول الى مرحلتي التشبع وما فوق التشبع ، فعلى سبيل المثال نجد ان 1.6×10^{-8} جرام تكفي للحصول على محلول مشبع من كبريتات الرصاص في الماء ، وان 1.0×10^{-10} جرام من كلوريد الفضة AgCl تكفي للحصول على محلول مشبع لهذه المادة ، وان 4×10^{-38} جرام من هيدروكسيد الحديد الثلاثي تكفي للحصول على محلول مشبع لهذه المادة الخ .

وينبغي ملاحظة ان القيم السابقة تمثل حاصل الاذابة للمواد شحيحة الذوبان المذكورة اعلاه وبالتالي مرحلتي التشبع وما فوق التشبع تختلف باختلاف درجات الحرارة ، فالمحلول المشبع بكمية من مركب ما او مادة عند درجة ٢٠ مئوية ، الا انه وكما جرت العادة عند التعرض لمثل هذه الامور بدون ذكر درجة الحرارة فإن المقصود بذلك هو

المحاليل المشبعة وما فوق المشبعة وقيم حاصل الاذابة للمواد K_{sp} التي يحصل عليها عند درجة ٢٥ مئوية وهي درجة حرارة الغرفة .

حاصل الإذابة: K_{sp}

يمكن تعريف حاصل الاذابة لمركب ما بأنه حاصل ضرب التركيز المولاري لأيونات هذا المركب عندما يكون المحلول في حالة تشبع بالمركب المذكور ، وبالتالي فإن قيم حاصل الإذابة لرواسب كبريتات الرصاص وكلوريد الفضة وهيدروكسيد الحديد الثلاثي تكون على التوالي :



ولفهم معنى قيمة حاصل الاذابة ولتوضيح مرحلتي التشبع وفوق التشبع ، دعونا نستعرض عملية الترسيب لكلوريد الفضة الذي حاصل اذابته 1.0×10^{-10} ، اذا اضفنا كمية من محلول كلوريد الصوديوم الى كمية من محلول نترات الفضة وكان حاصل ضرب $[Ag^+][Cl^-]$ في المحلول الناتج اقل من قيمة حاصل الاذابة فإنه لا يحدث ترسيب ويسمى المحلول غير المشبع ، واذا زاد تركيز كل من Ag^+ و Cl^- في المحلول بحيث اصبح حاصل ضرب $[Ag^+][Cl^-]$ يساوي قيمة حاصل الاذابة فيسمى المحلول بالمحلول المشبع الا انه لا يحدث ترسيب لكلوريد الفضة ، أما اذا زاد حاصل ضرب $[Ag^+][Cl^-]$ عن قيمة حاصل الاذابة فإن المحلول يسمى بالمحلول فوق المشبع ويحدث ترسيب وتقل نتيجة لذلك تراكيز كل من Ag^+ و Cl^- الى ان يصبح حاصل ضرب $[Ag^+][Cl^-]$ مساويا لحاصل الاذابة . ويفهم من ذلك ان حالة فوق التشبع حالة مؤقتة تتحول نتيجة للترسيب الى حالة التشبع .

وحاصل الإذابة مقدار ثابت لكل مركب من المركبات عند درجة الحرارة الغرفة ٢٥ مئوية وباستخدام الماء كمذيب .

ومن الناحية النظرية فإن لكل مركب من المركبات حاصل إذابة إذا وضع في الماء ، اي انه لا يوجد اي مركب من المركبات يكون حاصل الاذابة له مساويا للصفر وبالتالي فإنه من الخطأ وصف اي مركب كيميائي بأنه عديم الذوبان وذلك على الرغم من صغر قيم حاصل الاذابة لبعض الرواسب والمركبات الكيميائية مثل :

$$K_{sp} = 2.0 \times 10^{-49} \quad Ag_2S$$

$$K_{sp} = 4.0 \times 10^{-53} \quad HgS$$

ومع ذلك فإن اللفظ شحيح الذوبان جداً هو المستخدم بدلاً من عديم الذوبان وذلك تمشياً مع المعلومات النظرية لحاصل الإذابة .

ويؤثر تغير درجة الحرارة او المذيب او الرقم الهيدروجيني او وجود مواد تكون المركبات معقدة وعوامل اخرى سيجرى شرحها فيما بعد على قيمة حاصل الاذابة .

ويوضح الجدول التالي مدى تأثير حاصل الإذابة لكلوريد الفضة باختلاف درجات الحرارة :

حاصل الاذابة	درجة الحرارة
0.21×10^{-10}	4.7
0.37×10^{-10}	9.7
1.00×10^{-10}	25
13.2×10^{-10}	50
215×10^{-10}	100

ولحاصل الإذابة اهمية كبيرة في الكيمياء التحليلية فهو افضل مقياس لمدى ذوبانية المركبات الكيميائية ، وفي التحليل الكيفي يتم فصل كلوريد الرصاص عن بقية كلوريدات عناصر المجموعة (الفضة والزنبق) بالغليان اي برفع قيمة حاصل إذابة كلوريد الرصاص عن طريق رفع درجة الحرارة ، كما انه يتم فصل كبريتيدات

عناصر المجموعة الثانية التي حاصل إذابتها صغير نسبياً عن عناصر المجموعة الرابعة عن طريق الترسيب في الوسط الحمضي بإمرار غاز كبريتيد الهيدروجين وبدون اي تداخلات من عناصر المجموعة الرابعة على اساس ان حاصل الإذابة لكبريتيدات عناصر هذه المجموعة تكون قيمته عالية لذا لا ترسب في الوسط الحمضي الذي فيه يكون تركيز ايون الكبريتيد صغيراً .

وفي التحليل الحجمي تعتمد طريقة عمل بعض ادلة معايرات الترسيب على حاصل الإذابة .

ويستفاد ايضاً من حاصل الإذابة في التحليل الوزني وذلك لشرح الاسس النظرية للترسيب ومتى يبدأ وماهي الكمية اللازمة من المادة المرسبة لاكتمال الترسيب وتوضيح بعض مراحل تكون الرواسب البلورية وغير البلورية وايضاً في تهيئة الظروف والعوامل المناسبة التي تضمن عدم زيادة قيمة حاصل الإذابة بالتالي التقليل من فرص فقدان الراسب بالذوبان ، ويجب التفريق بين الذوبانية والتي تعني اعلى كمية من المادة (جرام - مول ... الخ) يمكن إذابتها في حجم محدد من المحلول (لتر - ميليلتر) وبين حاصل الإذابة الذي يعني حاصل ضرب التركيز المولاري لأيونات الراسب الذائبة في المحلول المشبع .

ونذكر هنا بعض الامثلة التي توضح طريقة حساب حاصل الاذابة :

مثال ١

ماهو حاصل الاذابة لكرومات الفضة إذا علمت ان ذوبان او ذوبانية كرومات الفضة 2.5×10^{-2} جم / لتر والوزن الجزيئي = 322؟

الحل : عدد المولات في اللتر = الذوبانية ÷ الوزن الجزيئي =

$$7.8 \times 10^{-5} \text{ مول/لتر} = \frac{2.5 \times 10^{-2}}{322} =$$

ومن المعادلة :



وعند الاتزان نجد ان كل جرام جزيئي واحد (مول واحد) من كرومات الفضة يعطي ٢ جرام جزيئي (٢ مول) من الفضة ومول واحد من الكرومات وبناء على ذلك فإن حاصل الإذابة لكرومات الفضة يساوي :

$$K_{sp} = [Ag^+]^2 \times [CrO_4^{2-}]$$

$$= [2 \times 7.8 \times 10^{-5}]^2 \times [7.8 \times 10^{-5}]$$

$$= 1.9 \times 10^{-12}$$

مثال ٢

ما هو حاصل الإذابة لكلوريد الفضة إذا كانت الذوبانية لهذا المركب تساوي 0.005 جم / لتر والوزن الجزيئي 143.5 ؟

الحل :

عدد الجرامات الجزيئية (المولات) في اللتر = الذوبانية ÷ الوزن الجزيئي

$$= \frac{0,005}{143.5} = 3.48 \times 10^{-5} \text{ مول/لتر}$$

وعند الاتزان من المعادلة :



نجد ان كل مول واحد من كلوريد الفضة يعطي مولا من الفضة ومولا واحدا من الكلوريد وبما انه عند التشبع :

$$[Ag^+] = 3.48 \times 10^{-5} \text{ mole/l}$$

$$[Cl^-] = 3.48 \times 10^{-5} \text{ mole/l}$$

فإن حاصل الإذابة عند الاتزان (التشبع) تساوي :

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = [1.05 \times 10^{-5}][1.05 \times 10^{-5}]$$

$$= 1.1 \times 10^{-10}$$

مثال ٣

احسب تركيز كل من ايون الفضة وايون الكلوريد في محلول مشبع من كلوريد الفضة الذي حاصل اذابته يساوي 1×10^{-10} ؟

الحل :

الكمية التي تؤدي الى الوصول الى مرحلة التشبع في المحلول المشبع من كلوريد الفضة هي حاصل الاذابة 1×10^{-10} وتركيز ايونات الفضة والكلوريد تكون متساوية في المحلول المشبع . ولذلك يمكن تطبيق معادلة حاصل الاذابة هكذا :

$$[Ag^+][Cl^-] = 10^{-10} \times 1$$

$$[Ag^+] = [Cl^-] = S$$

ولإن الايونات لها تركيز متساوي حيث S هو عبارة عن تركيز كل ايون على حده ويمثل ايضا الذوبانية:

$$S \times S = 1 \times 10^{-10}$$

$$S^2 = 1 \times 10^{-10}$$

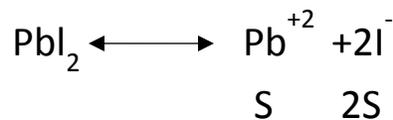
$$S = 1 \times 10^{-5} \text{ mole/l}$$

وهذا يعني ان 1×10^{-5} مول من Ag^+ وايضا مثلها من Cl^- وايضا مثلها من $AgCl$ ذائبة في لتر من المحلول .

مثال ٤

احسب ذوبان (ذوبانية) يوديد الرصاص PbI_2 بالجرام / لتر اذا علمت ان حاصل اذابته 7.1×10^{-9} ؟

الحل : من معادلة التفكك نجد ان مولا واحدا من يوديد الرصاص يعطي مولا واحدا من الرصاص ومولين من اليوديد :



وبناء على ذلك فإن معادلة حاصل الاذابة :

$$K_{sp} = [Pb^{+2}][I^-]^2 = 7.1 \times 10^{-9}$$

$$S \times (2S)^2 = 7.1 \times 10^{-9}$$

$$S \times 4S^2 = 7.1 \times 10^{-9}$$

$$4S^3 = 7.1 \times 10^{-9}$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{7.1 \times 10^{-9}}{4}}$$

$$= 1.2 \times 10^{-3} \text{ mole/l}$$

ويحول التركيز 1.2×10^{-3} الى جرام / لتر وذلك بالضرب في الوزن الجزيئي هكذا:

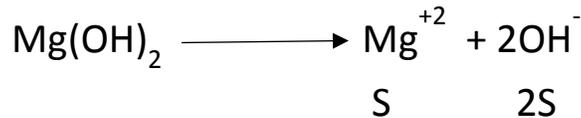
$$1.2 \times 10^{-3} \times 461 = 0.55 \text{ g/l}$$

مثاله

احسب ذوبانية هيدروكسيد الماغنسيوم بالجرام في اللتر اذا علمت ان حاصل الاذابة

$$3.4 \times 10^{-11} \text{ والوزن الجزيئي } 58.312 \text{ ؟}$$

الحل :



نجد ان مولا واحدا من هيدروكسيد الماغنسيوم يعطي مولا واحدا من الماغنيسيوم ومولين من الهيدروكسيد ، وبناء على ذلك فإن معادلة حاصل الاذابة:

$$K_{sp} = [\text{Mg}^{+2}][\text{OH}^-]^2 = 3.4 \times 10^{-11}$$

$$= S \times (2S)^2 = 3.4 \times 10^{-11}$$

$$4S^3 = 3.4 \times 10^{-11}$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{3.4 \times 10^{-11}}{4}}$$

$$= 2 \times 10^{-4} \text{ mole/l}$$

وبالضرب في الوزن الجزيئي نحصل على الذوبان بالجرام / لتر هكذا :

$$2 \times 10^{-4} \times 58.312 = 1.2 \times 10^{-2} \text{ g/l}$$

تكون الراسب :

يتضح لنا مما ذكر في السابق عن حاصل الاذابة ومرحلتي التشبع وما فوق التشبع ان الوصول الى حاصل الاذابة لأي مركب شحيح الذوبان يكفي لتشبع المحلول بهذا المركب ، ففي حالة كبريتيد الزئبق HgS تكون الكمية اللازم اذابتها من هذا المركب للوصول الى مرحلة التشبع هي $\sqrt{4 \times 10^{-53}}$ وفي حالة هيدروكسيد الحديد تكون الكمية $\sqrt{4 \times 10^{-38/27}}$ وهكذا ،...، اي ان المحلول يصبح مشبعاً اذا وصل حاصل ضرب تركيز الايونات الذائبة في المحلول والداخلية في تركيب هذا المركب الى قيمة حاصل الاذابة وان اي زيادة عن ذلك سوف تؤدي الى الانتقال الى مرحلة ما فوق التشبع ، ومن ثم الى بدء تكون الراسب ، ويتضح ذلك عند ترسيب كبريتات الرصاص التي لها حاصل اذابة 1.6×10^{-8} حيث يصبح المحلول مشبعاً بأيونات هذه المادة إذا كان حاصل ضرب التركيز المولاري للأيونات الذائبة مساوياً لحاصل الاذابة .

$$K_{sp} = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = 1.6 \times 10^{-8}$$

أما اذا كان حاصل الضرب هذا اقل من قيمة K_{sp} فإن المحلول يصبح غير مشبعاً .

ويبدأ الترسيب إذا كان حاصل ضرب تركيز الايونات اكبر من حاصل الاذابة :

$$[Pb^{2+}][SO_4^{2-}] > 1.6 \times 10^{-8}$$

والامثلة التالية توضح متى يبدأ الترسيب او متى يبدأ تكون الراسب لمجموعة من المركبات .

مثال ٦

اذا علمت ان حاصل الاذابة لكبريتات الرصاص 1.6×10^{-8} فهل من الممكن ترسيب كبريتات الرصاص بمزج حجمين متساويين من نترات الرصاص الذي تركيزه $1 \times 10^{-4} M$ وكبريتات الصوديوم الذي له نفس التركيز ايضا ؟

الحل : لمعرفة ذلك ينبغي حساب حاصل ضرب تركيز الايونات الداخلة في تركيب كبريتات الرصاص والذي تم كالتالي : بما ان المحاليل السابقة محاليل الكتروليتية قوية فإن تركيز الايونات يكون مساوياً لتركيز الاملاح في المحلول اي ان تركيز ايون

$$1 \times 10^{-4} M \text{ الكبريتات}$$

الا انه وبسبب التخفيف الناتج من مزج احجام متساوية من محاليل هذه الاملاح فإن تركيز كل ايون سينخفض الى نصف التركيز السابق ليصبح $5 \times 10^{-5} M$ لذا يمكن حساب حاصل ضرب تركيز الايونات كالتالي :

$$[Pb^{+2}] = [SO_4^{-2}] = 5 \times 10^{-5} \text{ mole/l}$$

$$[Pb^{+2}][SO_4^{-2}] = [5 \times 10^{-5}][5 \times 10^{-5}] = 2.5 \times 10^{-9}$$

وحيث ان هذا هو حاصل ضرب تركيز الايونات اي انه اقل من 1.6×10^{-8} فإن المحلول لا يعتبر مشبعاً بهذا المركب او بهذه الايونات ولا يحدث اي ترسيب .

مثال ٧

اذا علمت ان حاصل الاذابة لبرومات الفضة 6×10^{-5} فهل من الممكن ترسيب برومات الفضة بمزج حجمين متساويين من محلول نترات الفضة الذي تركيزه 10^{-3} مول ومحلول من برومات البوتاسيوم الذي تركيزه 2×10^{-4} مول الحل : نتيجة لعملية التخفيف الناتجة من مزج احجام متساوية فإن تركيز ايون الفضة ينخفض الى النصف ليصبح 5×10^{-4} وتركيز ايون البرومات ينخفض الى النصف ليصبح 1×10^{-4} لذا يمكن حساب حاصل ضرب تركيز الايونات كالتالي :

$$[Ag^+][BrO_3^-] = [5 \times 10^{-4}][1 \times 10^{-4}] = 5 \times 10^{-8}$$

وحيث ان حاصل ضرب تركيز الايونات 5×10^{-8} اقل من 6×10^{-5} وهو حاصل الاذابة لبرومات الفضة فإن المحلول لا يعتبر مشبعاً بهذا المركب او بهذه الايونات ولا يحدث اي ترسيب .

مثال ٨

اذا علمت ان حاصل الاذابة لبرومات الفضة 6×10^{-5} فما هو ادنى تركيز لايونات الفضة يمكن به ترسيب برومات الفضة من محلول لبرومات البوتاسيوم تركيزه $0.01M$ مول ؟

الحل : بالتعويض في معادلة حاصل الاذابة :

$$[Ag^+][BrO_3^-] = 6 \times 10^{-5}$$

$$[Ag^+][0.01] = 6 \times 10^{-5}$$

$$[Ag^+] = \frac{6 \times 10^{-5}}{1 \times 10^{-2}} = 6 \times 10^{-3} \text{ M}$$

لذا فإن $6 \times 10^{-3} \text{ M}$ هو اقل تركيز من ايون الفضة يمكن ان يؤدي الى الوصول الى مرحلة التشبع المحلول بهذا الايون وان اي زيادة عن هذا التركيز ومهما كانت ضئيلة سوف تؤدي الى الوصول الى مرحلة ما فوق التشبع وبالتالي بدء عملية الترسيب .

مثال ٨

ماهو تركيز ايون الفضة اللازم اضافته الى محلول $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ من كلوريد الصوديوم لبدء ترسيب كلوريد الفضة الذي حاصل اذابته $1 \times 10^{-10} = ?$ الحل: بما ان محلول كلوريد الصوديوم محلول الكتروليتي قوي لذا فإن تركيز ايون الكلوريد 1×10^{-3} وبتطبيق قانون حاصل الاذابة :

$$[Ag^+][Cl^-] = 1 \times 10^{-10}$$

$$[Ag^+][1 \times 10^{-3}] = 1 \times 10^{-10}$$

$$[Ag^+] = \frac{1 \times 10^{-10}}{1 \times 10^{-3}} = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$$

ومن هنا يتضح ان اقل تركيز من ايون الفضة يمكن الوصول به الى مرحلة التشبع في المحلول السابق هو $1 \times 10^{-7} \text{ M}$ وان بدء الترسيب لكلوريد الفضة في هذا المحلول يحدث مع اي زيادة ضئيلة في تركيز ايون الفضة عن التركيز المحسوب هو

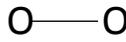
$$1 \times 10^{-7} \text{ M}$$

مرحلتا تكوّن الانوية (النويات) والنمو البلوري او نمو الحبيبات الدقيقة :

يمكن القول بأن مرحلتا تكون الانوية والنمو البلوري (او نمو الحبيبات الدقيقة اذا كان الراسب من النوع غير المتبلور) هما المرحلتان المسئولتان عن تحول المركب المراد ترسيبه من الحالة السائلة الى الحالة الصلبة وتكون نتيجة هاتين المرحلتين ظهور طورين جديدين لهذا المركب لم يكونا موجودين من قبل في المحلول الا وهما النواة

(الانوية او النويات) وتمثل الطور الاول وتتكون خلال المرحلة الاولى ، والبلورة (او الحبيبة اذا كان الراسب غير متبلور) وتمثل الطور الثاني وتتكون خلال المرحلة الثانية .

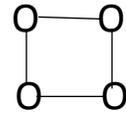
وتأتي عملية تكوّن الانوية بعد مرحلة ما فوق التشبع مباشرة حيث يتجمع عدد من الايونات الداخلة في تركيب الراسب XY الى ان يصل الى عدد معين n تظهر او تتولد عنده النواة وذلك حسب الطريقة التالية :



ايونين



ثلاث ايونات

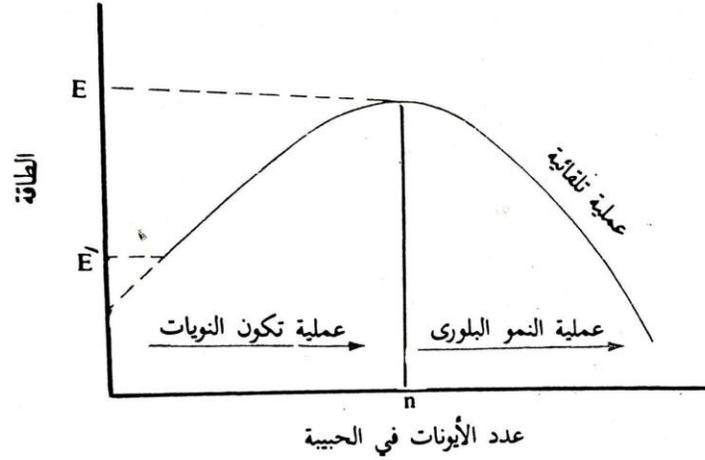


اربع ايونات

وهكذا الى ان يصل العدد الى n من الايونات



ونظراً لأن الايونات المذكورة موجودة في المحلول فسوف تكون محاطة بجزيئات الماء وتحتاج الى كمية معينة من الطاقة E لإبعاد هذه الجزيئات وتجميع الايونات المذكورة ، ولا تتوفر هذه الكمية من الطاقة الا بعد الوصول الى تركيز او عدد معين من الايونات وهو n والذي عنده تتكون النواة كما هو واضح بالشكل التالي:



شكل ١١ - ١ : عملية تكون النويات وعملية النمو البلوري .

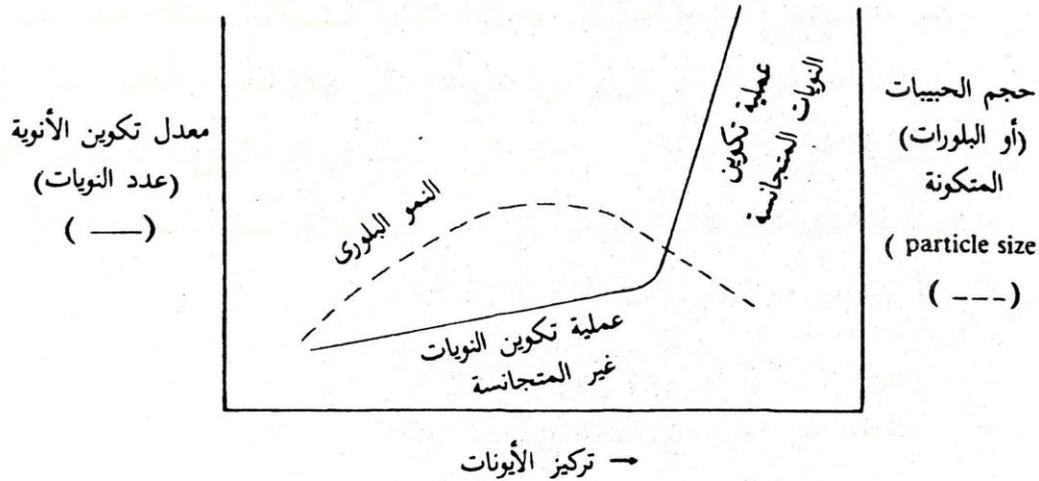
الا انه في حالة المحاليل المخففة جدا والتي لا يصل عدد الايونات فيها الى n فإن هنالك جسيمات دقيقة جداً من الشوائب لا بد من وجودها في اي محلول ويكون حجمها من الصغر بحيث لا ترى حتى بأستخدام المجهر (لذلك اطلق عليها صفة التحت مجهرية وتعمل كحافز لتكوين النواة في وجود عدد من الايونات اقل من العدد n وبأستخدام كمية اقل من الطاقة اي ان الشوائب توفر مقدار من الطاقة (التركيز) يساوي E كما هو موضح في الشكل السابق ، وبالتالي فإنه يمكن القول ان هناك طريقتين لتكوين الانوية بأستخدام نفس الايونات او ان راسب مركب معين مثل كبريتات الباريوم يمكن تكوينه من خلال طريقتين مختلفتين لتكوين الانوية ، سوف نناقشهما فيما يلي :

١- طريقة تكوين الانوية الغير متجانسة :

يتكون هذا النوع من الانوية عند مزج محاليل مخففة جداً تحتوي على الايونات التي تدخل في تكوين الراسب ، فعند ترسيب كبريتات الباريوم عن طريق تكوين انوية غير متجانسة يزيد حاصل ضرب تركيز الايونات عن حاصل الاذابة لهذا الراسب بمقدار ستة الى ثلاثين ضعفاً وذلك اعتماداً على عدد او كمية جسيمات

الشوائب المذكورة سابقاً والموجودة في المحلول ، اي ان الراسب يترسب على جسيمات الشوائب وبالتالي لا يبدأ من الصفر ولذلك لا يحتاج الى تركيز عال .

ويكون عدد الانوية المتكونة بهذه الطريقة قليلاً مقارنة بالطريقة الاخرى بمعنى ان معدل تكون الانوية يكون ابطء ويرجع السبب في ذلك الى انه عند مزج المزيد من محاليل الايونات فإن الايونات الداخلة في تكوين الراسب تفضل ان تترسب على الانوية المتكونة لبدء مرحلة النمو البلوري بدلاً من تكوين نويات او انوية جديدة ، وبالإضافة الى العدد القليل من الانوية فإن حجم البلورات او الحبيبات سيزداد باستمرار النمو وتكون النتيجة النهائية راسب لها بلورات كبيرة او حبيبات كبيرة يسهل ترشيحها ، والشكل التالي يوضح اثر تركيز الايونات الداخلة في تكوين الراسب على كل من عملية تكوين النوية (المنحنى المرسوم بالخطوط المتواصلة) وعملية النمو البلوري (المنحنى المرسوم بالخطوط المتقطعة) لاحظ ايضاً اثر التركيز على عد الانوية المتكونة وعلى حجم البلورات او الحبيبات .



٢- طريقة تكوين الانوية المتجانسة :

يتكون هذا النوع من الانوية بمزج محاليل تحتوي على تراكيز عالية نسبياً من الايونات الداخلة في تكوين الراسب ، فعند ترسيب كبريتات الباريوم بهذه الطريقة ينبغي ان يزيد حاصل ضرب تركيز الايونات بمقدار الف مرة عن حاصل الاذابة لهذا الراسب

وهذا يوضح الفرق الشاسع في التركيز المستخدم عند ترسيب كبريتات الباريوم بطريقة الانوية غير المتجانسة ، وذلك لأن الترسيب في هذه الحالة لا يتم على جسيمات الشوائب كما في طريقة الانوية غير المتجانسة لذلك نحتاج الى تركيز اعلى لتكوين حبيبات في حجم الشوائب وهذه تقوم بنفس دور الحث كما ذكرنا سابقاً .

و بسبب وجود مثل هذه التراكيز العالية نسبياً فإنه يتوفر العدد n الذي يؤدي ايضاً الى تكوين عدد كبير من الانوية ، كما ان مزج المزيد من محاليل الايونات الداخلة في تكوين الراسب سينتج عنه تكون المزيد من الانوية وعدم إعطاء الفرصة لعملية النمو البلوري (او نمو الحبيبات) ، وتكون النتيجة النهائية رواسب غير متبلورة او ذات بلورات صغيرة جداً او رواسب معلقة او جيلاتينية وذلك حسب طبيعة الراسب .

وتجدر الاشارة هنا الى انه بالتحكم في الظروف التي يتم عندها الترسيب وباستخدام طرق الترسيب من المحاليل المتجانسة يمكن تكوين انوية غير متجانسة وتكوين راسب له بلورات كبيرة كما في حالة ترسيب كبريتات الباريوم ، او تقليل فرص تكوين الانوية المتجانسة وبالتالي تكبير حجم الحبيبات كما في حالة ترسيب هيدروكسيد الحديد ، وسوف يجري شرح ذلك بشئ من التفصيل فيما بعد .

وتأتي عملية النمو البلوري او نمو الحبيبات بعد تكون الانوية وهي مجرد بناء للحبيبة او البلورة عن طريق طريق ترسب الايونات الداخلة في تركيب الراسب على الاسطح الخارجية للنواة التي تعتبر مركز الحبيبة ، ولا تحتاج عملية الترسيب هذه الى اي نوع من الطاقة الا انها تؤدي الى زيادة في حجم البلورات او الحبيبات .

وتتأثر عملية النمو البلوري بعاملين مهمين هما الطريقة التي يتم بها تكوين الانوية والتراكيز الاولية للمحاليل المحتوية على الايونات المكونة للراسب ، فإذا كان هناك عدد قليل من الانوية (التراكيز الاولية مخففة جداً) فإن عملية النمو البلوري تتركز على هذا العدد المحدود من الانوية وتكون النتيجة عدداً قليلاً من البلورات او الحبيبات ذات الاحجام الكبيرة كما هو موضح بالشكل السابق ، كما ان الاستمرار في إضافة المادة المرسبة الى محلول العنصر المراد ترسيبه لن يؤدي الى تكون

المزيد من الانوية بل الى زيادة حجم البلورات او الحبيبات الموجودة اصلاً في المحلول .

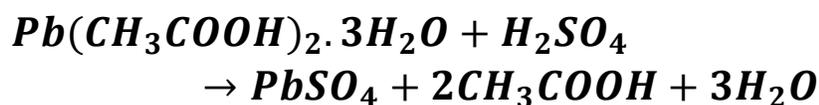
أما اذا كانت تراكيز المحاليل الاولية عالية فسيكون هناك عدد كبير من الانوية وستكون عملية النمو البلوري موزعة على هذا العدد الكبير من الانوية كما ان الاستمرار في مزج المزيد من المحاليل سيؤدي الى تكون المزيد من الانوية وتكون النتيجة النهائية عدداً كبيراً من الحبيبات او البلورات ذات الاحجام الصغيرة جداً .

إتمام او إكمال الترسيب :

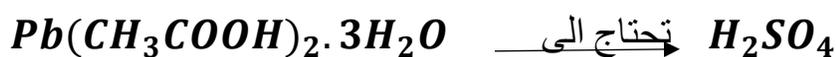
من المفروض ان يكون الترسيب مكتملاً اذا كان تركيز الايونات الذائبة الداخلة في تكوين الراسب في المحلول مساوياً للصفر ، وحيث ان المعلومات النظرية تنص على عدم وجود اي مركب عديم الذوبان تماماً وأن قيمة حاصل الإذابة لأي مركب لا يمكن ان تكون مساوية للصفر لذلك فإنه يمكن اعتبار ترسيب مركب ما مكتملاً (نظرياً) عندما يكون حاصل ضرب تركيز الايونات الذائبة الداخلة في تركيب المركب مساوياً لحاصل الإذابة لهذا المركب ، إلا انه وبسبب ضآلة قيم حاصل الإذابة للمركبات المستخدمة في التحليل الوزني ، خاصة كبريتيدات معظم الفلزات الثقيلة مثل كبريتيد الزئبق HgS وكذلك هيدروكسيد الحديد والالومنيوم والكروم فإنه يصعب عملياً إتمام الترسيب عن طريق خفض تركيز الايونات في المحلول الى ان تصل الى قيمة حاصل الإذابة ، ويمكن اعتبار ترسيب اي مركب مكتملاً من الناحية العملية إذا انخفض التركيز الذائب منه بمقدار عشرة آلاف ضعف ، كأن ينخفض 0.1 مولار الى 0.1×10^{-4} مولار .

حساب كمية المادة المرسبة اللازمة لإتمام الترسيب :

يمكن حساب الكمية اللازمة لإتمام ترسيب عنصر (او ايون) ما بمعرفة معادلة تفاعله مع المادة المرسبة ووزن العينة التي يوجد بها هذا العنصر او الايون فعلى سبيل المثال يمكن معرفة كمية حمض الكبريتيك اللازم اخذها لإتمام ترسيب عنصر الرصاص الموجود في عينة خلاص الرصاص التي وزنها 0.7 جرام كالتالي :



من المعادلة السابقة يتضح ان كل مول واحد من الخلات يحتاج الى مول واحد من حمض الكبريتيك .



$$380g \xrightarrow{\text{تحتاج الى}} 98g$$

$$0.7 \longrightarrow X$$

$$X = \frac{0.7 \times 98}{380} = 0.2g H_2SO_4$$

ولصعوبة وزن حمض الكبريتيك فإنه يمكن حساب حجم الحمض اللازم اخذه من محاليل لها تراكيز مختلفة مثل 10% w/v و 0.5M مولار و واحد عياري 1N كالتالي :

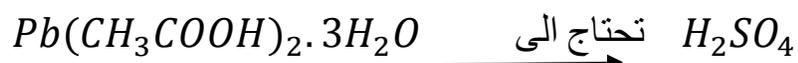
محلول 10% w/v حمض كبريتيك:

$$100 \text{ ml} \xrightarrow{\text{تحتاج الى}} 10 \text{ g}$$

$$X \xrightarrow{\text{تحتاج الى}} 0.2g$$

$$X = \frac{0.2 \times 100}{10} = 2 \text{ ml of } 10\% \frac{w}{v} H_2SO_4$$

محلول 0.5M من H_2SO_4 :



$$380g \longrightarrow 98g$$

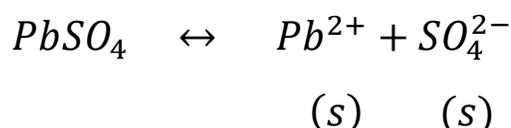
$$380g \longrightarrow 2000 \text{ ml of } 0.5 \text{ M } H_2SO_4$$

$$0.7 \longrightarrow X$$

$$X = \frac{0.7 \times 2000}{380} = 4 \text{ ml of } 0.5M H_2SO_4$$

وحيث ان المحلول الذي تركيزه واحد عياري من حمض الكبريتيك يكافئ تماماً المحلول الذي تركيزه 0.5M من الحمض فإن الحجم اللازم أخذه من المحلول الثالث هو ٤ مل ايضاً .

ويمكن حساب تركيز الرصاص الذائب في هذه الحالة كما يلي:



$$K_{sp} = (s)(s) = s^2 = 1.6 \times 10^{-8}$$

$$[Pb^{2+}] = S = 1.3 \times 10^{-4} M$$

العوامل التي تؤثر على إتمام او إكمال الترسيب :

هناك عدة عوامل يمكن ان تؤثر في ذوبان (ذوبانية) المركبات او الرواسب وتؤثر ايضاً على قيم حاصل الاذابة لهذه المركبات ، وقد وجد من خلال التجارب العملية انه عن طريق التحكم في هذه العوامل وتهيئة ظروف الترسيب المناسبة يمكن التأثير على ذوبان الرواسب وخفض الكميات الذائبة من هذه الرواسب بحيث لا تتعدى (تركيزها المولاري الابتدائي $\times 10^{-4}$) وبالتالي الوصول الى مرحلة اتمام او اكتمال الترسيب عملياً ، والتقليل من الاخطاء التي قد تنتج عن ذوبان كمية من الراسب في المحلول الموجود به هذا الراسب .

وفيما يلي سوف نناقش اهم العوامل التي تؤثر على اتمام الترسيب :

١- تأثير استخدام زيادة من المرسب او المادة المرسبة :

ثُبت نظرياً وعملياً ان استخدام زيادة معقولة من المادة المرسبة لا تتعدى 50% من الكمية المكافئة المحسوبة او بمعنى اخر استخدام كمية من المادة المرسبة تساوي مرة ونصف الكمية المكافئة المحسوبة من معادلة تفاعل الترسيب يؤدي الى تمام

الترسيب ، وعملياً فإن وجود زيادة من المادة المرسبة في المحلول سوف يؤدي الى اعادة ترسيب العنصر او الايون المطلوب ترسيبه ، وذلك اذا فرض ان كمية من الراسب قد ذابت لأي سبب من الاسباب .

كما ان معادلة حاصل الاذابة توضح نظرياً ان حاصل الاذابة مقدار ثابت وان اي زيادة في تركيز احد الايونات سوف تؤدي الى نقص في تركيز الايون الاخر كما في راسب كبريتات الرصاص :

$$[Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = 1.6 \times 10^{-8}$$

فعلى سبيل المثال استخدام زيادة من حمض الكبريتيك عند ترسيب ايون الرصاص Pb^{2+} سوف يؤدي الى زيادة تركيز ايون الكبريتات SO_4^{2-} وخفض تركيز ايون الرصاص وذلك لأن حاصل اذابة كبريتات الرصاص مقدار ثابت ويساوي 1.6×10^{-8} ويمكن اثبات ذلك بالحسابات على المثال المذكور سابقاً كالتالي :

لأن كمية اللازم اخذها من محلول حمض الكبريتيك (0.5M) هي 4 مل لذا فإن الزيادة 50% هي 2 مل وبناء على ذلك فإن :

الحجم الكلي اللازم اخذه = الحجم المحسوب + الزيادة = 6=4+2 مل .

وحيث ان 4 مل سوف تستهلك لترسيب ايون الرصاص وان الحجم النهائي للمحلول الذي تتم فيه عملية الترسيب 100 مل لذا فإن المتبقي من حمض الكبريتيك هو 2 مل يحدث له تخفيف ليصبح تركيز حمض الكبريتيك في المحلول :

$$M.V = M'.V'$$

$$0.5 \times 2 = M' \times 100$$

$$M' = \frac{0.5 \times 2}{100} = 1 \times 10^{-2} \text{ moles}$$

وحيث ان حمض الكبريتيك مادة الكتروليتية قوية وتتأين تأيناً كاملاً في المحلول فإن تركيز ايونات الكبريات :

$$[SO_4^{2-}] = [H_2SO_4] = 1 \times 10^{-2} M$$

وبالتعويض عن تركيز ايون الكبريتات في معادلة حاصل الاذابة :

$$[Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = 1.6 \times 10^{-8}$$

$$[Pb^{2+}][10^{-2}] = 1.6 \times 10^{-8}$$

$$[Pb^{2+}] = \frac{1.6 \times 10^{-8}}{10^{-2}} = 1.6 \times 10^{-6}M$$

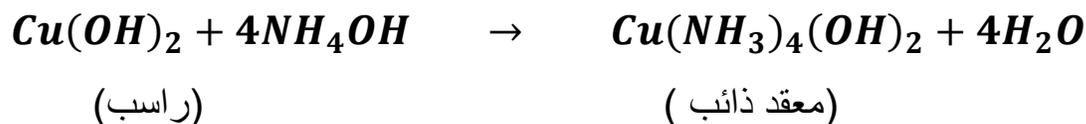
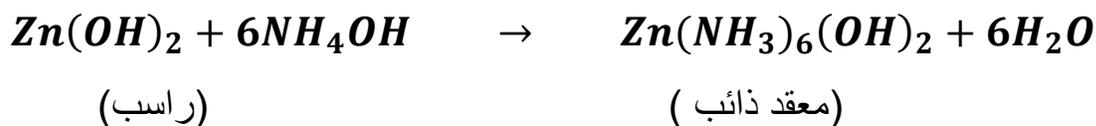
وبمراجعة الحسابات السابقة نجد ان استخدام زيادة 50 % من حمض الكبريتيك بالاضافة الى الكمية المحسوبة قد ادى الى خفض تركيز ايون الرصاص من $1.3 \times 10^{-4}M$ (عند اضافة الكمية المحسوبة فقط) الى $1.6 \times 10^{-6}M$ عند اضافة الكمية المكافئة بالاضافة الى زيادة (50%)

ويجب تجنب اخذ زيادات كبيرة (اكثر من 50%) من المادة المرسبة حيث ان ذلك ليس في صالح الترسيب بل يؤدي الى الذوبان التدريجي للراسب وذلك للأسباب التالية :

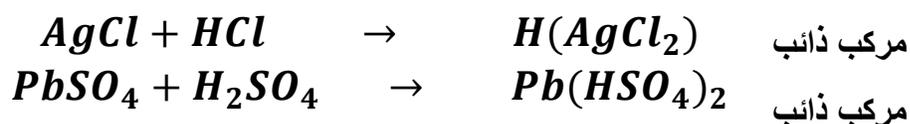
- تكون مركبات معقدة ذائبة مع الزيادة من المادة المرسبة كما هو الحال عند ترسب ايون الزئبقيك بواسطة يوديد البوتاسيوم :



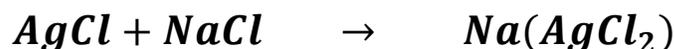
او عند ترسيب هيدروكسيدات الزنك والنحاس بأستخدام هيدروكسيد الامونيوم :



- تكون الاملاح الحمضية كما يحدث عند ترسب ايون الفضة في وجود زيادة من حمض الهيدروكلوريك او ايون الرصاص في وجود زيادة من حمض الكبريتيك :



كما تتكون مركبات معقدة عند استخدام زيادة كبيرة من كلوريد الصوديوم كمادة مرسبة .



ويلاحظ من الجدول التالي ان ذوبان كلوريد الفضة يقل في وجود تراكيز ضئيلة من كلوريد الصوديوم في المحلول عن ذوبانه في الماء النقي (الماء المقطر) وذلك بسبب تأثير ايون الكلوريد المشترك ، إلا ان ذوبان راسب كلوريد الفضة يعود ويرتفع بشكل ملحوظ في المحاليل التي تحتوي على تراكيز عالية نسبياً من كلوريد الصوديوم وذلك لتكون المركب المعقد المذكور $Na(AgCl_2)$ والذي يؤدي الى ذوبان الراسب ، ويلاحظ ان ذوبان كلوريد الفضة يكون اعلى بحوالي 770 مرة في محلول يحتوي على 2.87 مول من كلوريد الصوديوم عن ذوبانه في الماء المقطر .

تأثير تراكيز مختلفة من كلوريد الصوديوم على ذوبان كلوريد الفضة:

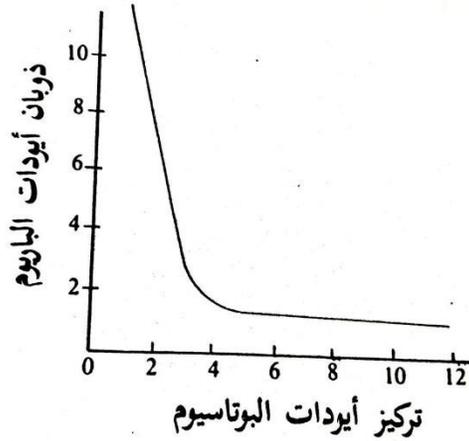
تركيز كلوريد الصوديوم	0.00	0.0039	0.0092	0.088	0.35	0.5	0.9	2.87
ذوبان كلوريد الفضة	0.013	0.00072	0.00091	0.0036	0.017	0.028	0.1	10.1

ويذوب هيدروكسيد الألومنيوم في وجود زيادة كبيرة من المادة المرسبة وذلك لتكون الألومينات الذائبة هكذا :

والشكل التالي يوضح تأثير الزيادة من المرسب بشكل عام .

٢- تأثير الأيون المشترك :

يمكن تعريف الأيون المشترك بأنه أحد الأيونات الداخلة في تركيب الراسب ، وقد وجد أن ذوبان الرواسب يقل بوجود تراكيز معقولة من الأيون المشترك ويوضح ذلك الشكل التالي حيث يتناسب ذوبان راسب أيونات الباريوم تناسباً عكسياً مع زيادة تركيز أيونات البوتاسيوم (أي الأيون المشترك وهو الأيونات) إلى حد معقول .



شكل (١١-٣) : تأثير الأيون المشترك على ذوبان الراسب.

ويؤدي استخدام زيادة زيادة معقولة من المادة المرسبة إلى ظهور أثر الأيون المشترك إلا أن استخدام زيادات كبيرة (أكثر من 50%) يؤدي إلى ذوبان الراسب إما بسبب تكون مركبات معقدة كما هو موضح بالجدول السابق أو لأحد الأسباب المذكورة آنفاً أو بسبب تأثير القوة الأيونية أو الأملاح الألكتروليتية والتي سيجري شرحها في القسم التالي ، ويوضح المثال الآتي أثر الأيون المشترك في التقليل من ذوبان كلوريد الفضة .

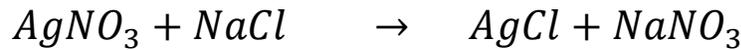
مثال ١

احسب تركيز ايون الكلوريد المتبقي في المحلول عند إضافة 10 مل من نترات الفضة الذي تركيزه 0.2M الى 10 مل من محلول كلوريد الصوديوم الذي تركيزه 0.1 M علماً بأن حاصل الاذابة لكلوريد الفضة 1.0×10^{-10} ؟

الحل :

عدد مليمولات ايون الفضة = $10 \times 0.2 = 2$ مليمول .

عدد مليمولات ايون الكلوريد = $10 \times 0.1 = 1$ مليمول .



بما ان التفاعل ١: ١ فإن كمية ايون الفضة الزائد = $2 - 1 = 1$ مليمول

$$\text{تركيز ايون الفضة الزائد} = \frac{\text{عدد المليمولات}}{\text{الحجم بالملل}} = \frac{1}{20} = 0.05 \text{ مولار .}$$

لنفرض ان تركيز ايون الفضة الناتج عن ذوبان جزء من الراسب يساوي X مولار .

التركيز الكلي لأيون الفضة = $(X + 0.05)$ مولار

بالتعويض في معادلة حاصل الاذابة

$$[Ag^+][Cl^-] = 1.0 \times 10^{-10}$$

$$[X + 0.05][Cl^-] = 1.0 \times 10^{-10}$$

بما ان X مولار صغيرة بالنسبة الى 0.05 مولار فإن :

$$0.05 + X = 0.05 \text{ مولار}$$

$$(5 \times 10^{-2})[Cl^-] = 1.0 \times 10^{-10}$$

$$[Cl^-] = \frac{1.0 \times 10^{-10}}{5 \times 10^{-2}} = 2.0 \times 10^{-9} M$$

ويمكن اهمال تركيز ايون الفضة الناتج عن ذوبان الراسب وذلك لوجود زيادة من ايون الفضة في المحلول ، وبالتالي فإن تركيز ايون الكلوريد يمكن اعتباره كمقياس لذوبان راسب كلوريد الفضة تحت هذه الظروف (وجود الأيون المشترك) أي ان ذوبان الراسب يساوي $2.0 \times 10^{-9} M$ مولار .

ويمكن حساب ذوبان كلوريد الفضة تحت الظروف العادية (بدون وجود الايون المشترك) من معادلة حاصل الاذابة هكذا :

$$[Ag^+][Cl^-] = 1 \times 10^{-10}$$

$$S \times S = 1 \times 10^{-10}$$

وباعتبار الذوبان $S =$

$$S^2 = 1 \times 10^{-10}$$

$$S = \sqrt{1 \times 10^{-10}} = 1 \times 10^{-5}$$

لذا فإن ذوبان الراسب في وجود الايون المشترك اقل من (2.0×10^{-9}) الذوبان في عدم وجوده (1×10^{-5}) .

احسب الذوبان المولاري ل PbI_2 في كلاً من :

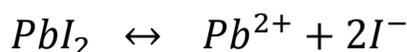
مثال ٢

(١) الماء

(٢) في محلول NaI بتركيز $0.2 M$ ، $K_{sp} = 7.9 \times 10^{-9}$

الحل :

(١) في الماء:



$$solubility(s) = [PbI_2]_{dissolved} = [Pb^{2+}]$$

من المعادلة اعلاه :

$$[I^-] = 2[Pb^{2+}]$$

وبالتعويض في معادلة K_{sp} :

$$\begin{aligned} K_{sp} &= [Pb^{2+}][I^-]^2 \\ &= [Pb^{2+}](2[Pb^{2+}])^2 \\ 7.9 \times 10^{-9} &= 4[Pb^{2+}]^3 \end{aligned}$$

$$S = [Pb^{2+}] = 1.3 \times 10^{-3} M$$

(ب) هنا يوجد مصدرين لـ I^- من الملح NaI ومن تفكك PbI_2 والذي تهمله وهو يساوي $2[Pb^{2+}]$:

$$\begin{aligned} [I^-]_{total} &= [NaI] + 2[[Pb^{2+}]] \\ &= [NaI] = 0.2M \end{aligned}$$

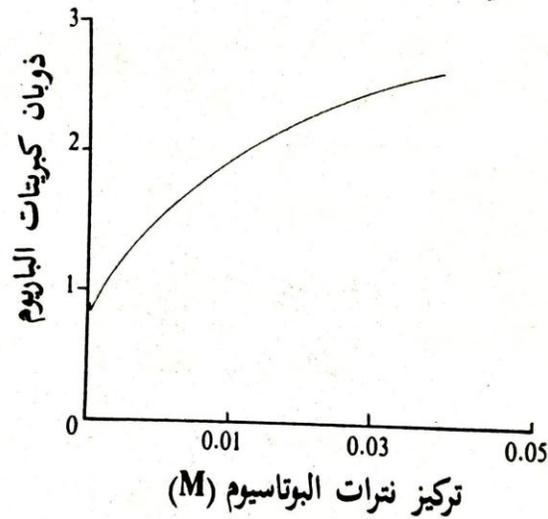
لاحظ ان الملح NaI يتفكك بشكل تام ، بالتعويض في معادلة K_{sp} :

$$\begin{aligned} 7.9 \times 10^{-9} &= [Pb^{2+}](0.2)^2 \\ S = [Pb^{2+}] &= 2 \times 10^{-7} M \end{aligned}$$

نستنتج من ذلك ان الذوبان في وجود الايون المشترك قل كثيراً عنه في الماء .

٣- تأثير الاملاح الالكتروليتية او ما يعرف بالقوة الايونية :

يؤدي وجود المواد الالكتروليتية القوية مثل نترات الصوديوم او البوتاسيوم (وبتراكيز عالية نسبياً) في نفس المحلول الذي يوجد به الراسب الى زيادة ذوبان هذا الراسب كما موضح بالشكل التالي حيث يتضاعف ذوبان كبريتات الباريوم في وجود نترات البوتاسيوم بتركيز $0.02 M$ في المحلول عن الذوبان في الماء النقي (المقطر) .



شكل ١١ - ٤ تأثير القوة الأيونية على ذوبان الراسب .

وقبل معرفة سبب زيادة الذوبان ينبغي التذكير بعلاقة فعالية المحلول بالتركيز حيث تعرف الفعالية بأنها عدد او تركيز الايونات النشطة القادرة على الدخول في التفاعلات الكيميائية ، فعلى سبيل المثال فإن تركيز ايونات الهيدروجين والكلوريد يجب ان يساوي لكل ايون إذا كان تركيز حمض الهيدروكلوريك وذلك لأنه حمض الكتروليتي قوي ويتأين تأيناً كاملاً ، إلا ان تركيز الايونات الفعالة $a = 0,081$ يرجع نقص فعالية المحلول الى وجود قوى جذب وطرده بين الايونات الموجودة في المحلول مما يحد من حركة ونشاط بعض الايونات ويمنعها من الدخول في التفاعلات الكيميائية ، وبالطبع فإن تأثير هذه القوى يزداد بوجود مواد إلكتروليتيية في المحلول (مثل نترات الصوديوم او البوتاسيوم) وبزيادة تركيز هذه المواد وايضاً بزيادة عدد الشحنات اوتكافؤ الايونات .

فعلى سبيل المثال تكون قوى الجذب لها اثر اكبر بوجود العناصر الرباعية التكافؤ اكثر من الثلاثية وهذه اكثر من الثنائية وأقلها الاحادية وبالتالي فإن قيم المعامل الفعالية تقل بزيادة التكافؤ كما يوضح الجدول السابق ، أما إذا كان معامل الفعالية مساوياً للوحدة فإن فعالية المحلول تكون مساوية للتركيز المولاري $a=c$ وهذا يعني اختفاء قوى الجذب والطرده المذكورة وهذا ما يلاحظ في المحاليل المخففة جداً والتي تراكيذها

اقل من $0.0001 M$ ، حيث تكون المسافات بين الايونات كبيرة جداً مما يجعل قوى الجذب والطررد بين هذه الايونات شبة معدومة .

وترجع الزيادة في الذوبان الراسب عند وجود الاملاح الالكتروليتية في المحلول الى القوى المذكورة حيث تعمل هذه القوى على خفض تركيز الايونات النشطة او الفعالة التي تدخل في تكوين الراسب وهذا بدوره يخفض معدل الترسيب ويؤدي الى ذوبان جزء من الراسب لتعويض النقص في تركيز الايونات الفعالة ، ويحدث جذب وطررد لايونات الجزء الذائب من الراسب ويقل تركيزها ويزوب جزء آخر من الراسب لتعويض النقص في التركيز ، وهكذا تكرر العملية ن عدة مرات وبتضاعف ذوبان الراسب عدة مرات وربما يذوب كلية

ويمكن ملاحظة هذه الظاهرة بوضوح عند تحليل بعض عينات المنتجات الصناعية والطبيعية التي تحتوي على كميات كبيرة من المواد الالكتروليتية او عند تحليل العينات التي سبق معالجتها بكميات كبيرة نسبياً من مواد كيميائية الكتروليتية مختلفة مثل الحموض والقواعد الخ .

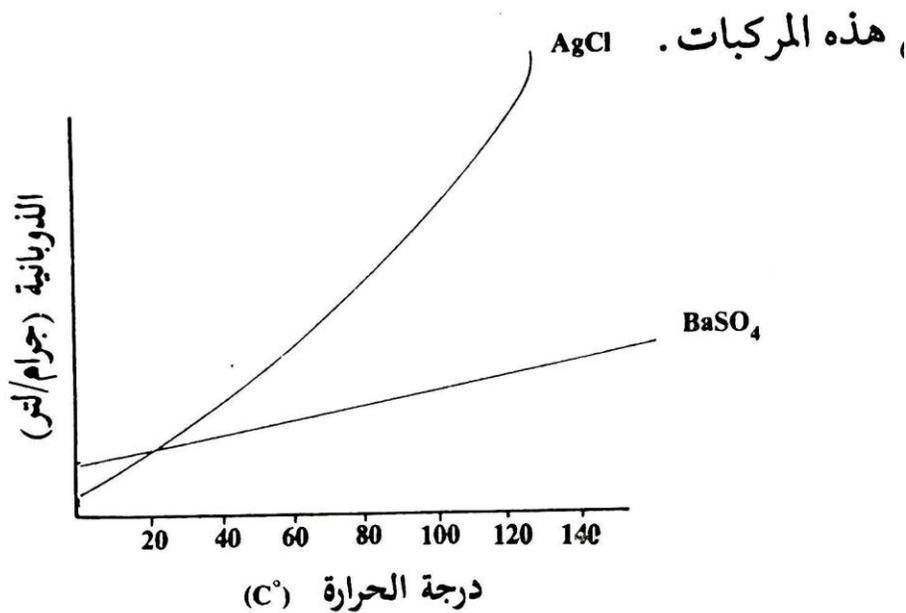
اثر تكافؤ وتركيز ايونات المواد الالكتروليتية على معامل الفعالية :

معامل الفعالية f				القوة الايونية (تركيز المواد الالكتروليتية، مولار)
ايونات رباعية التكافؤ	ايونات ثلاثية التكافؤ	ايونات ثنائية التكافؤ	ايونات احادية التكافؤ	
0.56	0.73	0.86	0.96	0.001
0.30	0.51	0.72	0.92	0.005
0.19	0.39	0.63	0.90	0.01
0.04	0.15	0.44	0.81	0.05
0.01	0.08	0.33	0.78	0.1

٤- تأثير درجة الحرارة :

كما سبق وأن ذكر بأن قيمة حاصل الاذابة تختلف باختلاف درجات الحرارة وبالتالي فإن ذوبان المركبات يتأثر باختلاف درجات الحرارة ، ويختلف تأثير الرواسب بدرجات الحرارة وذلك تبعاً لطبيعة الراسب فالبعض يذوب كلية عند رفع درجة الحرارة الى 100 مئوية مثل كلوريد الرصاص ، كما يتضاعف ذوبان كلوريد الفضة خمساً وعشرين مرة وكبريتات الباريوم مرتين فقط عند درجة 100 مئوية مقارنة بالذوبان عند درجة 10 مئوية كما هو موضح بالشكل التالي واخيراً فإن هنالك القليل من الرواسب التي ينخفض ذوبانها برفع درجة الحرارة ، ويتمشى ذلك مع قاعدة لوشاتيليه والتي تنص على ان الغالبية من المركبات تحتاج الى طاقة حرارة لعملية الذوبان تقوم بامتصاصها من المحلول مما يؤدي الى خفض درجة حرارة المحلول وبالتالي فإن رفع درجة حرارة المحلول يؤدي الى زيادة ذوبان مثل هذه المركبات.

وأما البعض الآخر من المركبات وهي قليلة تقوم بإطلاق طاقة حرارية الى المحلول اثناء ذوبانها مما يؤدي الى رفع درجة حرارة المحلول وبالتالي فإن رفع درجة الحرارة المحلول سوف يؤدي الى نقص ذوبان مثل هذه المركبات



ويختلف تأثير درجات الحرارة على المواد باختلاف التركيب البلوري (او التوزيع البلوري) وباختلاف الصيغ الكيميائية للمركب الواحد فإذا كانت ذوبانية كبريتات الكالسيوم $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ تزداد برفع درجة الحرارة فإن لذلك حداً أقصى وهو 60 درجة مئوية تبدأ بعده الذوبانية في النقصان إذا تعدت درجات الحرارة 60 مئوية وذلك لفقدان جزء من ماء التبلور وتغير الصيغة الكيميائية من $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ الى $CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$ وبالتالي تغير التوزيع البلوري للراسب .

وقد تكون عملية تسخين المحلول (كما يتضح فيما بعد) بعد الترسيب في صالح النمو البلوري ويؤدي الى تجمع الجسيمات المعلقة (في حالة الرواسب غير البلورية) إلا وأنه في كثير من الحالات ، مثل رواسب كبريتات الرصاص واوكسالات الكالسيوم وفوسفات الماغنيسيوم النشادرية $MgNH_4PO_4$ ، لا ينبغي البدء في الترشيح إلا اذا كان المحلول بارداً ، وفي حالة ما اذا كان ذوبان الراسب ضئيلاً ولا يتأثر كثيراً برفع درجات الحرارة مثل هيدروكسيد الحديد الثلاثي فإن ترشيح مثل هذه الرواسب والمحلول ساخناً يكون افضل واسرع .

ويلاحظ ان وجود كمية زائدة من المادة المرسبة في المحلول سوف يؤدي الى اعادة ترسيب اي كمية قد تكون ذائبة نتيجة لرفع درجة الحرارة ، إلا أنه وبعد التخلص من الكمية الزائدة من المادة المرسبة عن طريق الترشيح لا ينبغي غسل الرواسب بأستعمال المحاليل او المذيبات الساخنة لأن ذلك سوف يؤدي الى فقدان أجزاء من الراسب بالذوبان واخطاء ملحوظة في التحليل الوزني للمواد .

٥-تأثير الرقم الهيدروجيني :

يعتبر الرقم الهيدروجيني من اهم العوامل التي تؤثر على اكمال الترسيب وهنالك ثلاث حالات يمكن ان يلاحظ فيها تأثير الرقم الهيدروجيني للمحلول بشكل واضح :

(١) ترسيب هيدروكسيدات الفلزات شحيحة الذوبان : إن ايون الهيدروكسيد

OH^- هو المادة المرسبة في هذه الحالة ويتأثر تركيز هذا الايون بتركيز

ايون الهيدروجين حسب العلاقة التالية :

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

والتي تبين ان تركيز ايون الهيدروكسيد ينخفض بزيادة تركيز ايون الهيدروجين اي بنقص قيمة الرقم الهيدروجيني للمحلول .

ويحدد تركيز ايون الهيدروكسيد مدى اكتمال الترسيب فإذا كانت قيمة حاصل الاذابة لهيدروكسيد الفلز (الراسب) عالية نسبياً فإنه يحتاج الى تركيز عالي نسبياً من ايون الهيدروكسيد لكي يترسب ، بمعنى انه ينبغي ان تكون قيمة الرقم الهيدروجيني للمحلول عالية ايضاً وبالتالي فإنه يمكن الاعتماد على قيمة الرقم الهيدروجيني في تحديد مدى اكتمال الترسيب .

نستنتج من ذلك أن هيدروكسيدات الفلزات التي حاصل اذابتها عالي لا تترسب الا في وسط قاعدي لأنها تحتاج الى تركيز عالي من ايون الهيدروكسيد بينما تلك التي حاصل اذابتها منخفض فإنها تترسب في الوسط القاعدي والحمضي وبناءً على ذلك يمكن فصل هيدروكسيدات الفلزات عن بعضها بالتحكم بالرقم الهيدروجيني للمحلول

وطريقة حساب الرقم الهيدروجيني اللازم لإتمام او اكتمال الترسيب طريقة سهلة وتعتمد على معادلة حاصل الاذابة كما هو الحال عند حساب الرقم الهيدروجيني اللازم لإتمام ترسيب هيدروكسيد الماغنسيوم ، حيث يحسب تركيز ايون الهيدروكسيد أولاً:

$$[Mg^{2+}][OH^{-}]^2 = K_{sp}$$

$$[OH^{-}] = \sqrt{\frac{K_{sp}}{[Mg^{2+}]}} = \sqrt{\frac{5 \times 10^{-12}}{[Mg^{2+}]}}$$

يمكن اعتبار الترسيب تاماً عملياً اذا انخفض التركيز بمقدار 10^4 ضعف كما اشرنا الى ذلك سابقاً فمثلاً اذا كان التركيز الابتدائي للماغنيسيوم في المحلول 0.1M فإن الترسيب يعتبر تاماً اذا انخفض تركيز الماغنيسيوم الى 0.1×10^{-4} وهكذا :

$$[OH^{-}] = \sqrt{\frac{5 \times 10^{-12}}{0.1 \times 10^{-4}}} = 7.1 \times 10^{-4} M$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log 7.1 \times 10^{-4} = 3.1$$

$$pH + pOH = 14$$

$$PH = 14 - pOH = 14 - 3.1 = 10.9$$

لذلك فإن الرقم الهيدروجيني للمحلول ينبغي ان لا يقل عن 10.9 وذلك لضمان اتمام او اكتمال ترسيب عنصر الماغنسيوم على هيئة هيدروكسيد الماغنسيوم .

وبحسابات مماثلة وجد ان الرقم الهيدروجيني اللازم لإتمام ترسيب هيدروكسيد الحديد الثلاثي من محلول يحوي $0.1M Fe^{3+}$ يجب ان لا يقل عن 3.2 بمعنى ان الترسيب يتم في وسط حمضي (على عكس هيدروكسيد الماغنسيوم) وذلك لصغر قيمة حاصل الاذابة لهيدروكسيد الحديد الثلاثي ($K_{sp} = 4 \times 10^{-38}$) وبالتحكم في الرقم الهيدروجيني للمحلول فإنه يمكن فصل ايونات الحديد الثلاثي عن ايونات الماغنسيوم .

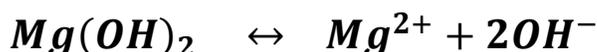
نستخلص مما سبق انه كلما كان K_{sp} لهيدروكسيد الفلز صغيراً كلما امكن ترسيبه في وسط اكثر حمضية .

$$pH \propto K_{sp}$$

ولهذا يمكن فصل الفلزات بهذه الطريقة حيث يتم ترسيب الفلزات التي K_{sp} لهيدروكسيداتنا صغيراً في الوسط الحمضي حيث لا تترسب الفلزات التي K_{sp} التي لهيدروكسيداتنا عالياً في هذا الوسط ، أما في الوسط القاعدي فلا شك ان كلاهما يترسبان .

احسب الـ pH الذي يبدأ عنده وكذلك الذي يتم عنده ترسيب
 $Mg(OH)_2$ من محلول $0.1M Mg^{2+}$ علماً بأن $K_{sp} = 5 \times 10^{-12}$

مثال ١



$$K_{sp} = [Mg^{2+}][OH^{-}]^2$$

$$[OH^{-}] = \sqrt{\frac{K_{sp}}{[Mg^{2+}]}}$$

$$[OH^{-}] = \sqrt{\frac{5 \times 10^{-12}}{0.1}} = 7.07 \times 10^{-6}$$

$$pH = 8.85$$

$$[OH^{-}] = \sqrt{\frac{5 \times 10^{-12}}{0.1 \times 10^{-4}}} = 7.07 \times 10^{-4}$$

$$pH = 10.85$$

اي اننا استخدمنا التركيز الابتدائي فقط عند حساب ال PH الذي يبدأ عنده الترسيب أما عند حساب ال PH الذي يتم عنده الترسيب فإننا نستخدم التركيز الابتدائي مضروباً في 10^{-4} وهذا ينطبق على جميع الحالات .

مثال ٢

هل يمكن فصل $Fe(OH)_3$ ($K_{sp} = 4 \times 10^{-38}$) من

$Mg(OH)_2$ ($K_{sp} = 5 \times 10^{-12}$) عن طريق ترسيب الاول في وسط اكثر حمضية .

افترض ان التركيز الابتدائي $[Fe^{3+}] = 0.05M$. $[Mg^{2+}] = 0.1M$

الحل :

نجعل الوسط حمضي قوي ثم نرفع ال PH تدريجياً فيترسب $Fe(OH)_3$ اولاً لماذا؟ ويتم ترسيب $Fe(OH)_3$ عند:

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{4 \times 10^{-38}}{0.05 \times 10^{-4}}}$$

$$pH = 3.3$$

ويبدأ ترسيب $Mg(OH)_2$ عند :

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{5 \times 10^{-12}}{0.1}}$$

$$pH=8.8$$

نستنتج من ذلك انه عند رفع الرقم الهيدروجيني فإنه يمكن ترسيب الحديدك على هيئة هيدروكسيد بشكل تام قبل ان يبدأ ترسب هيدروكسيد الماغنسيوم ، اي انه لا يوجد تداخل بينها لذا يمكن فصلها بهذه الطريقة .

مثال ٢

لديك محلول يحتوي على $0.01M$ من كل Pb^{+2} و Ag^+ كيف يمكن فصل هذين الايونين عن طريق ترسيب احدهما على هيئة كلوريد .

الحل :

$$K_{sp} = [Pb^{+2}][Cl^-]^2 = 1.6 \times 10^{-5}$$

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = 1.8 \times 10^{-10}$$

يتضح من ذلك ان $AgCl$ يترسب اولاً عند زيادة تركيز Cl^- تدريجياً في المحلول وذلك لأن حاصل اذابته اصغر ، نحسب اولاً تركيز Cl^- اللازم لترسيب Ag^+ بشكل تام .

$$[Cl^-] = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{0.01 \times 10^{-4}} = 1.8 \times 10^{-4}M$$

ثم نحسب $[Cl^-]$ الذي يبدأ عنده ترسيب $PbCl_2$.

$$[Cl] = \sqrt{\frac{1.6 \times 10^{-5}}{0.01}} = 4 \times 10^{-2} M$$

ولهذا يمكن فصل Ag^+ عن Pb^{+2} وذلك بالتحكم في تركيز $[Cl^-]$ ليكون في المدى :

$$4 \times 10^{-2} M > [Cl^-] > 1.8 \times 10^{-4} M$$

اي انه يمكن ان يترسب $AgCl$ بشكل تام قبل ان يبدأ ترسيب $PbCl_2$

(٢) ترسيب املاح الحموض الضعيفة شحيحة الذوبان : المواد المرسبة في مثل

هذه الحالات هي انيونات الحموض الضعيفة مثل الكربونات CO_3^{2-} والاكسالات $C_2O_4^{2-}$ والفوسفات PO_4^{3-} والكبريتيدات S^{2-} .. الخ وعلى الرغم من انه لا توجد علاقة مباشرة تربط تراكيز هذه الانيونات بالرقم الهيدروجيني للمحلول كما في حالة تركيز ايون الهيدروكسيد الذي يرتبط مباشرة بتركيز ايون الهيدوجين عن طريق المعادلة الا ان تراكيز هذه الانيونات يتأثر بتركيز ايون الهيدروجين وذلك لاتحادها به وتكوين الانيونات التالية اولا HCO_3^- و $HC_2O_4^-$ و $H_2PO_4^-$ و HPO_4^{2-} و HS^- .

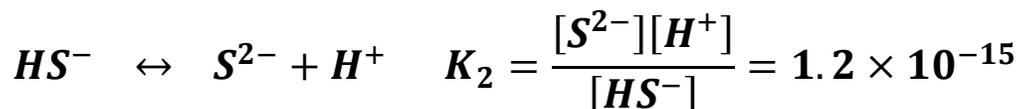
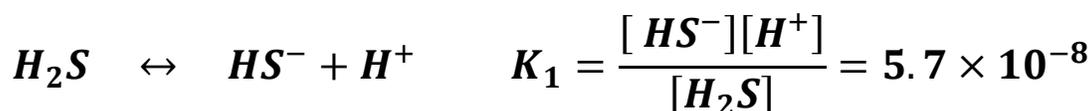
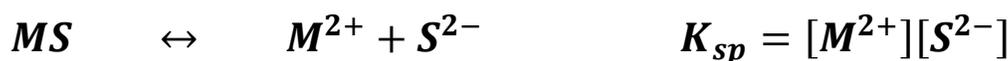
ثم الحموض الضعيفة الصعبة التآين : حمض الكربونيك H_2CO_3 حمض الاوكساليك $H_2C_2O_4$ حمض الفوسفوريك H_3PO_4 وكبريتيد الهيدروجين H_2S . وبناء على ذلك فإنه كلما زاد تركيز ايون الهيدروجين في المحلول كلما زادت فرص تكون الحموض الضعيفة المذكورة وهذا بدوره يؤدي الى خفض تركيز انيونات هذه الحموض (وهي المواد المرسبة) في المحلول وذلك بسبب المقدرة الضعيفة جداً لهذه الحموض على التآين .

وكما في حالة الهيدروكسيدات فإن الرقم الهيدروجيني اللازم لإتمام الاملاح شحيحة الذوبان للحموض الضعيفة يعتمد على قيمة حاصل الاذابة لهذه الاملاح ، فإذا كانت هذه القيمة ضئيلة فإن الترسيب سيحتاج الى كمية ضئيلة من المادة المرسبة ويمكن اكمال او اتمام الترسيب في وسط حمضي قوي ، اي عندما يكون الرقم الهيدروجيني للمحلول منخفضاً ، وعلى سبيل المثال فإنه يمكن فصل كبريتيدات عناصر المجموعتين الرابعة والخامسة

الاذابة
 لها عن 1×10^{-29} بترسيبها في وسط حمضي (pH=0.5) عن كبريتيدات
 عناصر المجموعة الثالثة (Zn^{2+} ، Mn^{2+} ، Ni^{2+} ، CO^{2+}) التي قيم حاصل
 اذابتها يتراوح بين 1×10^{-23} و 1×10^{-15} والتي يتسم ترسيبها في وسط
 متعادل او قاعدي (PH=7) اي ان :

$$pH \propto K_{sp}$$

ولتوضيح ذلك :



$$MS \text{ ذوبانية} = [M^{2+}]$$

لاحظ ان تركيز محلول (H_2S) المشبع يساوي 0.1M ويتم تحضيره بإمرار
 غاز H_2S في الماء لذا فإنه في المحلول المشبع ل H_2S يمكن كتابة المعادلة
 =التالية :

$$[S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] = 0.1 \approx [H_2S]$$

على افتراض ان تفكك الحمض ضئيل ويمكن اهماله :

$$K_1 \times K_2 = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = 6.8 \times 10^{-23}$$

$$\frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{0.1} = 6.8 \times 10^{-23}$$

$$[S^{2-}] = \frac{6.8 \times 10^{-24}}{[H^+]^2}$$

بالتعويض عن $[S^{2-}]$ في معادلة حاصل اذابة MS نحصل على :

$$[M^{2+}][S^{2-}] = \frac{[M^{2+}] \times 6.8 \times 10^{-24}}{[H^+]^2} = K_{sp}$$

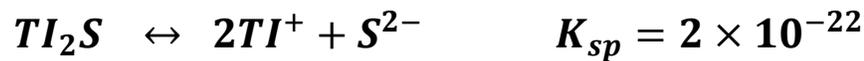
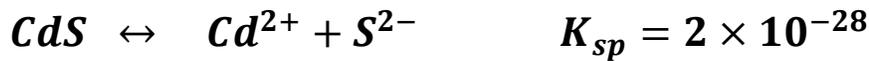
$$MS \text{ ذوبانية} = [M^{2+}] = S = \frac{[H^+]^2 \cdot K_{sp}}{6.8 \times 10^{-24}}$$

نستخلص من ذلك ان ذوبانية كبريتيد الفلز MS تزداد بزيادة $[H^+]$ ويختلف مقدار هذه الزيادة تبعاً ل K_{sp} لكبريتيد الفلز .

مثال ٣

لديك محلول يحتوي على : $0.1M TI^+$ ، $0.1M Cd^{2+}$ كيف يمكن فصلهما عن طريق ترسيبهما على هيئة كبريتيدات ؟

الحل :



من قيم K_{sp} نجد ان CdS يترسب اولاً عند امرار غاز H_2S في المحلول لذا نحسب اولاً S^{2-} اللازم لتمام ترسب CdS .

$$[Cd^{2+}][S^{2-}] = 0.1 \times 10^{-4} \quad [S^{2-}] = 2 \times 10^{-28}$$

$$[S^{2-}] = 2 \times 10^{-23} M$$

الآن نحسب $[S^{2-}]$ اللازم لبدء ترسيب $.TI_2S$

$$[Tl^+]^2[S^{2-}] = (0.1)^2 [S^{2-}] = 1 \times 10^{-22}$$

$$[S^{2-}] = 1 \times 10^{-20} M$$

اي انه يمكن فصل Cd^{2+} عن Tl^+ عن طريق المحافظة على تركيز S^{2-} في الحدود :

$$1 \times 10^{-20} M > [S^{2-}] > 2 \times 10^{-23} M$$

ويتم ذلك عن طريق التحكم في الرقم الهيدروجيني هكذا :
بالتعويض في المعادلة التي سبق اشتقاقها وهي :

$$[H^+] = \sqrt{\frac{6.8 \times 10^{-24}}{[S^{2-}]}}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{6.8 \times 10^{-24}}{2 \times 10^{-23}}} = 0.58 M$$

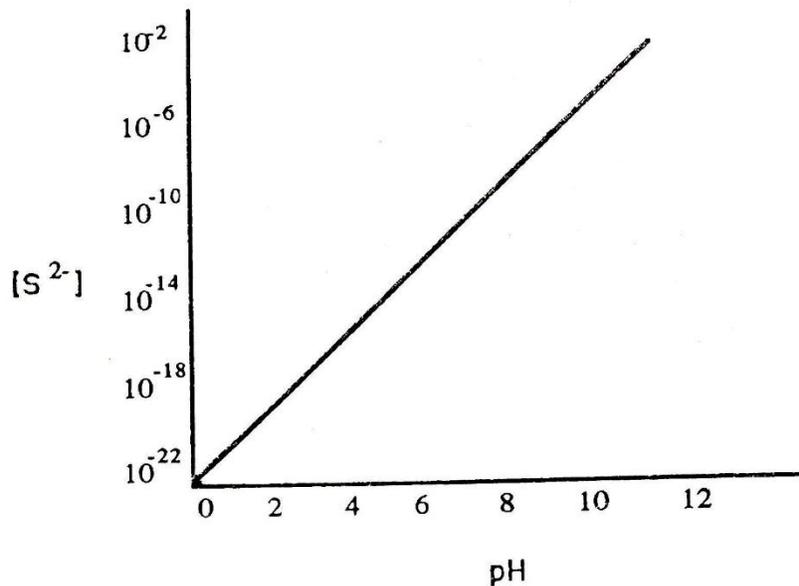
$$pH=0.23$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{6.8 \times 10^{-24}}{2 \times 10^{-23}}} = 0.026 M$$

$$pH=1.6$$

اي انهم يمكن فصلهما عن طريق المحافظة علي :

$$1.6 > pH > 0.23$$



هذا الشكل يوضح اعتماد $[S^{2-}]$ على ال PH في محلول H_2S المشبع. لاحظ ان ما ذكر بالنسبة للكبريتيدات ينطبق على الاملاح الاخرى مثل CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $C_2O_4^{2-}$... الخ.

وبالاضافة الى قيمة حاصل الاذابة للملح فإن تأين الحمض الضعيف له اهمية في تحديد الرقم الهيدروجيني الذي تتم عنده عملية ترسيب الملح ، فكلما كانت قيمة ثابت التأين ضئيلة ازداد فرص اتحاد ايونات المادة المرسبة بأيونات الهيدروجين وكلما كانت قيمة الرقم الهيدروجيني اللازم لاتمام الترسيب مرتفعة .

على سبيل المثال وعلى الرغم من ان قيم حاصل الاذابة لكل من كربونات الكالسيوم $K_{sp} = 4.8 \times 10^{-9}$ و اوكسالات الكالسيوم $K_{sp} = 2.6 \times 10^{-9}$ متساوية تقريباً فإن الكالسيوم يترسب بشكل تام على هيئة كربونات عندما تكون قيمة الرقم الهيدروجيني للمحلول اعلى من قيمة الرقم الهيدروجيني للمحلول الذي يترسب في الكالسيوم بشكل عام على هيئة اوكسالات ويرجع السبب في ذلك الى ان تأين

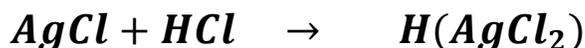
حمض الكربونيك اقل بكثير من تأين حمض الاوكساليك ، وقيم ثوابت التأين لحمض الكربونيك والذي يتأين على مرحلتين

($K_1 = 4.3 \times 10^{-7}$ ، $K_2 = 5.6 \times 10^{-11}$) اقل من تلك التي تمثل حمض الاوكساليك ($K_1 = 5.9 \times 10^{-2}$ ، $K_2 = 6.5 \times 10^{-5}$) اي ان :

$$K_a \propto \frac{1}{pH}$$

نستنتج من ذلك انه كلما كان الحمض اقوى (K_a عالية) كلما امكن ترسيب ملحه في وسط اكثر حمضية ، الا ان الدور الاكبر في تحديد الرقم الهيدروجيني الذي يترسب عنده الملح بشكل تام يعود الى قيمة حاصل الازابة كما اشرنا الى ذلك سابقاً .

ج- ترسيب املاح الحموض القوية شحيحة الذوبان : تعتبر الاملاح شحيحة الذوبان للحموض القوية احادية القاعدة (مثل كلوريد الفضة ، بروميد الفضة ، ويوديد الفضة الخ) احد الامثلة على هذا النوع من الرواسب حيث ان المواد المرسبة هي انيونات الكلوريد Cl^- والبروميد Br^- واليوديد I^- والتي لا تميل الى الاتحاد بأيونات الهيدروجين اذا وجدت في المحلول الذي يتم فيه الترسيب ، وذلك لأن حموض الهيدروكلوريك HCl والهيدروبروميك HBr والهيدرويوديك HI تعتبر حموضاً قوية وتأينها في المحلول شبه كامل ، وبالتالي فإن تأثير الرقم الهيدروجيني للمحلول في مثل هذه الحالات (وعلى عكس الاملاح شحيحة الذوبان للحموض الضعيفة) يمكن اهماله لأن الترسيب لا يعتمد على الرقم الهيدروجيني ، الا ان وجود تراكيز عالية من ايونات الهيدروجين ربما يساعد على ذوبان الراسب عن طريق تكوين الاملاح الحمضية او عن طريق زيادة القوة الايونية للمحلول (تأثير وجود المواد الالكتروليتية المشار إليه سابقاً) .



ويختلف الوضع عند ترسيب الكبريتات حيث انه على الرغم من ان تأين حمض الكبريتيك H_2SO_4 يكون شبه كامل في المرحلة الاولى ليعطي ايونات الهيدروجين H^+ وايونات HSO_4^- الا ان المرحلة الثانية للتأين وهي :



لا يمكن اعتبارها كاملة بالرغم من ان قيمة ثابت التأين لهذه المرحلة مرتفعة ($K_2 = 1.2 \times 10^{-2}$) لذلك وعندما تكون قيم حاصل الاذابة للكبريتات عالية نسبياً وفي وجود تراكيز عالية نسبياً من ايونات الهيدروجين (قيمة الرقم الهيدروجيني منخفضة) فإن فرص اتحاد ايونات الكبريتات بأيونات الهيدروجين تكون كبيرة لتعطي HSO_4^- الذي تأينه غير كامل ، وبالتالي فإنه لا يمكن اهمال تأثير الرقم الهيدروجيني ، ويفهم من ذلك ان ترسيب الكبريتات سيكون اقل اكتمالاً في المحاليل الحمضية مقارنة بالمحاليل المتعادلة او القاعدية ، ويتضح ذلك عند ترسيب الكبريتات الاكثر ذوباناً مثل كبريتات الكالسيوم $K_{sp} = 1.9 \times 10^{-4}$ وكبريتات الاسترانسيوم $K_{sp} = 2.8 \times 10^{-7}$ وكبريتات الرصاص $K_{sp} = 1.6 \times 10^{-8}$ حيث يزيد ذوبان هذه الرواسب بشكل ملحوظ بزيادة تركيز ايون الهيدروجين (في الوسط الحمضي) ويمكن ملاحظة ذلك حتى في حالة ترسيب اقل الكبريتات ذوباناً وهي كبريتات الباريوم $K_{sp} = 1.0 \times 10^{-10}$.

ذوبان كبريتات الباريوم في محاليل ذات تراكيز مختلفة من حمض النيتريك:

تركيز حمض النيتريك	0.05	0.1	0.5	1.0	2.0
ذوبان كبريتات الباريوم	0.9	1.2	3.9	7.7	11.9

٦- تأثير تكوين المركبات المعقدة :

بالنظر في معادلة حاصل الاذابة والتي احد مكوناتها تركيز ايون المادة المطلوب ترسيبها والثاني ايون المادة المرسبة نجد انه لو انخفض تركيز الايون الاول نتيجة لدخوله في تكوين مركب معقد ثابت صعب التفكك فإن ذلك سوف يؤدي الى عدم

اكمال ترسيب هذا الايون بل والى منع الترسيب كلية ، وذلك اعتماداً وذلك اعتماداً على تركيز المواد التي تكون المركبات المعقدة في المحلول وعلى مدى ثبات المركب المعقد (اي ثابت التفكك للمركب المعقد) وعملية منع الايون معين من الدخول في التفاعلات الكيميائية سواء كان ذلك تفاعل ترسيب او غير ذلك عملية معروفة وتستخدم كثيراً في الكيمياء التحليلية وتعرف بالحجب .

ففي التحليل الكيفي وعند الكشف عن ايون معين في وجود ايونات اخرى تتداخل مع التفاعل الكيميائي المستخدم للكشف ، فإنه من الممكن منع التداخل المذكور عن طريق حجب الايونات المتداخلة وذلك بتكوين معقدة معها ، ويظهر ذلك بوضوح عند الكشف عن ايونات الكوبلت في وجود ايون الحديد الثلاثي باستخدام الثيوسيانات حيث يكون الايون الاول مركباً معقداً ذائباً وملوناً الا ان ايون الحديد الثلاثي يكون ايضاً مركباً معقداً ذائباً له لون غامق (احمر دموي) يغطي على لون المركب المعقد المتكون مع الكوبلت ويصبح من الصعب التأكد من وجوده ، ويمكن منع تداخل ايون الحديد الثلاثي عند الكشف عن ايون الكوبلت بواسطة الثيوسبانات باستخدام فلوريد الصوديوم او الامونيوم وذلك لتكوين المركب المعقد للحديد مع الفلوريد والاكثر ثباتاً من المركب المعقد للحديد مع الثيوسيانات ويمكن ايضاً استخدام حمضي السيتريك او الطرطريك والتي تكون مركبات معقدة ثابتة جداً مع ايون الحديد الثلاثي وبالتالي تمنعه من التفاعل مع الثيوسيانات دون ان تؤثر على تفاعل الكوبلت مع الثيوسيانات .

وتستخدم عملية الحجب لمنع التداخلات التي قد تحدث عند التحليل الكمي لبعض الايونات فعند تقدير النيكل بترسيبه في الوسط القاعدي على هيئة ثنائي ميثيل الجليوكسيم يترسب الحديد على هيئة هيدروكسيد الا انه يمكن منع ترسيب الحديد بإضافة المواد المذكورة سابقاً والتي تكون مركبات معقدة ثابتة جداً مع الحديد تمنعه من التداخل في تقدير النيكل بطريقة التحليل الوزني

ويعتمد حجب ايون ما على خفض تركيزه في المحلول (عن طريق تكوين معقد ذائب) الى درجة من الضالة بحيث لا يمكنه الدخول في التفاعل الكيميائي .

ان ترسيب الايون المراد تقديره سوف يؤدي الى خفض تركيزه في المحلول بشكل ملحوظ خاصة اذا كانت قيمة حاصل الاذابة الراسب ضئيلة لذلك فإنه سيكون هنالك نوع من التنافس (على هذا الايون) بين المادة المرسبة التي تحاول تكوين

الراسب وبين الايون او الجزئ الذي ان وجد في المحلول سيحاول تكوين مركب معقد مع الايون المراد تقديره ، وتساعد العوامل التالية في تحديد النتيجة النهائية النهائية وهي اما ان تكون الراسب او تكون المركب المعقد الذائب :

أ - حاصل الاذابة للراسب : من الواضح انه كلما كانت قيمة حاصل الاذابة للراسب عالية كلما كان من الاسهل على الايون المطلوب ترسيبه الدخول في تفاعل تكوين المركب المعقد مما يؤدي الى عدم اكتمال الترسيب وحتى الى منع الترسيب كلية ، اما اذا كانت قيمة حاصل الاذابة للراسب منخفضة جداً فإن ذلك سيؤدي الى جعل الايون المطلوب ترسيبه يدخل في تفاعل الترسيب بشكل اكبر ويقلل من فرص دخوله في تفاعلات تؤدي الى تكون مركبات معقدة وهذا في صالح عملية اتمام او اكتمال الترسيب لهذا الايون .

ب - ثابت التفكك : وتعتمد درجة او مدى انخفاض تركيز ايون ما في المحلول عن طريق تكوين مركب معقد وكذلك درجة او مدى ثبات المركب المعقد على قيمة ثابت التفكك لهذا المركب .

فعلى سبيل المثال ايون الفضة يكون مركبات معقدة مع الامونيا ومع ايون السيانيد وبمقارنة ثابت التفكك للمركبات المعقدة فقد وجد ان إضافة سيانيد البوتاسيوم الى محلول يحتوي على ايونات الفضة سيؤدي الى خفض تركيز هذا الايون بشكل ملحوظ وبدرجة اكبر بكثير مما لو اضيف نفس التركيز من الامونيا وتحت نفس الظروف

وقد اثبتت التجارب العملية ذلك فوجود سيانيد البوتاسيوم في محلول يحتوي على ايونات الفضة يوف يمنع ترسيب كلوريد وبروميد ويوديد الفضة ، الا ان كبريتيد الفضة سوف يترسب وذلك لضعف قيمة حاصل إذابته ، وجود الامونيا في محلول يحتوي على ايونات الفضة سوف يمنع ترسيب اكثر هذه المركبات ذوباناً فقط وهو كلوريد الفضة ، أما بقية المركبات فإنها سوف تترسب وذلك بسبب القيمة العالية نسبياً لثابت التفكك للمركب المعقد وفي نفس الوقت لضعف قيمة حاصل الإذابة كل من بروميد ويوديد وكبريتيد الفضة مقارنة بكلوريد الفضة .

ج - اضافة زيادة من المعقد اللاقط : لقد وجد ان وجود زيادة من المادة التي تكون مركباً معقداً في المحلول سوف يؤدي الى نقص تركيز الايون المطلوب حجه

بدرجة كبيرة جداً ، فمثلاً عند إضافة الكمية المحسوبة من سيانيد البوتاسيوم لتكوين مركب معقد مع ايون الفضة فإن ذلك سيؤدي الى عدم اتمام او اكتمال ترسيب هذا الايون على هيئة يوديد فضة ويحدث ترسيب جزئي فقط ولكن إضافة زيادة من السيانيد سوف تمنع ترسيب يوديد الفضة كلية .

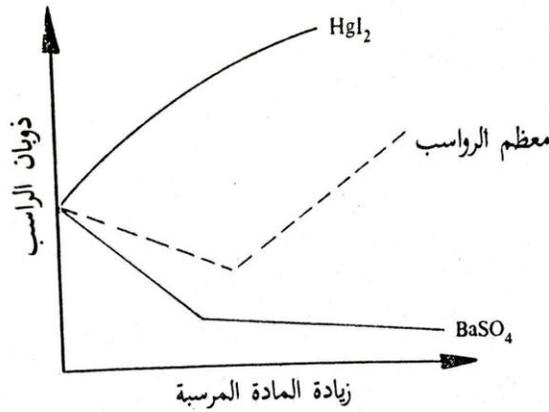
د - الرقم الهيدروجيني للمحلول : لقد سبق الاشارة الى اهمية الرقم الهيدروجيني وتأثيره على تكوين الراسب وعلى عملية اكتمال ترسيب ايون معين ، ويؤثر الرقم الهيدروجيني للمحلول في تكوين وفي درجة ثبات المركب المعقد ، ويظهر ذلك بشكل واضح عندما تكون المعقدات عبارة عن ايونات او جزيئات تتحد بأيون الهيدروجين ، مثل الامونيا وانيونات الحموض الضعيفة مثل حمض الهيدروسيانيك والطرطريك والستريك وثنائي ميثيل الجليوكسيم ، حيث ان زيادة تركيز ايون الهيدروجين سوف يؤدي في جميع هذه الحالات الى تفكك المركبات المعقدة ويجعل عملية حجب الايونات باستخدام المواد المذكورة عملية مستحيلة ، وعلى سبيل المثال فإن إضافة احد الحموض المعدنية الى محلول يحتوي على المركب المعقد سوف يؤدي الى تفكك هذا المركب وحيث ان المحلول يحتوي على ايونات الكلوريد فإن ذلك سيكون في صالح ترسيب الفضة على هيئة كلوريد الفضة ، وبنفس الطريقة اذا ظهر اللون الازرق الغامق في المحلول نتيجة لتكون مركبات النحاس المعقدة مع كل من الامونيا وحمض الطرطريك او الجليسيرول فإن إضافة احد الحموض المعدنية الى هذه المحاليل سوف يؤدي الى اختفاء اللون الازرق الغامق وظهور لون ازرق باهت نتيجة لوجود ايونات النحاس في هذه المحاليل بعد تفكك مركباته المعقدة نتيجة لزيادة تركيز ايون الهيدروجين .

ومن الواضح في جميع الحالات السابقة انه يجب التأكد من ارتفاع قيمة الرقم الهيدروجيني للمحلول وذلك لضمان تكون المركبات المعقدة المذكورة اذا كان المطلوب ذلك .

وعلى الرغم من اهمية عملية الحجب ف التحليل الكيفي والكمي الا ان وجود مواد تكون مركبات معقدة في نفس المحلول الذي يوجد به الايون المطلوب تقديره بطريقة التحليل الوزني سوف يؤدي الى اخطاء كبيرة بسبب عدم اكتمال الترسيب او حتى الى منع ترسيب هذا الايون كما سبق وان ذكر في الامثلة السابقة وبم ان اغلبية المواد التي تكون مركبات المعقدة عبارة عن مواد عضوية تحتوي جزيئاتها على مجموعات

الهيدروكسيل والكربوكسيل مثل حموض الاوكساليك والستريك والطرطريك فإنه يمكن التخلص منها بسهولة ، وقبل البدء التحليل الوزني للايون المطلوب تقديره وذلك عن طريق اكسدتها الى ثاني اوكسيد الكربون والماء .

وقد تتكون المركبات المعقدة بعد ترسيب الايون المطلوب تقديره وذلك نتيجة لإضافة زيادة من المادة المرسبة ، فمثلاً عند ترسيب الزئبق على هيئة يوديد الزئبق فإن اقل زيادة من المادة المرسبة المستخدمة (يوديد البوتاسيوم) سوف تؤدي الى زيادة ذوبان الراسب نتيجة لتكون المركب المعقد $[K_2(HgI_4)]$ كما هو بالشكل التالي وكما ذكر سابقاً لذلك فإن هذا النوع من الرواسب لا يستخدم في التحليل الوزني وتجدر الإشارة الى ان الاستمرار في إضافة المادة المرسبة وبتراكيز كبيرة نسبياً بعد ترسيب كبريتات الباريوم سوف يؤدي الى نقص ذوبان هذا الراسب .



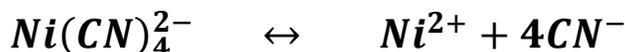
شكل ١١-٦: تأثير اضافة زيادة من المادة المرسبة على ذوبان الأنواع المختلفة من الرواسب.

اما في معظم الرواسب نجد ان اضافة زيادة معقولة في حدود ٥٠% من الكمية المكافئة من المادة المرسبة تقلل من ذوبان الراسب ، اما اذا زادت كمية المرسب عن ذلك فإن ذوبان الراسب سوف يزيد نتيجة لتكون المركبات المعقدة .

احسب $[S^{2-}]$ اللازم لترسيب NiS من محلول 0.01M
 $Ni(CN)_4^{2-}$ علماً بأن :

مثال

$$K_{sp}(NiS) = 1.5 \times 10^{-24} \text{ و } K_d[Ni(CN)_4^{2-}] = 1.6 \times 10^{-20}$$



$$0.01 - X \qquad X \qquad 4X$$

$$K_d = \frac{X(4X)^4}{0.01 - X} = \frac{X(4X)^4}{0.01} = 1.6 \times 10^{-20}$$

$$X = 1.44 \times 10^{-5} M$$

وبالتعويض في معادلة حاصل الاذابة :

$$K_{sp} = [Ni^{2+}][S^{2-}]$$

$$1.5 \times 10^{-24} = 1.44 \times 10^{-5} [S^{2-}]$$

$$[S^{2-}] = 1 \times 10^{-19} M$$

اي ان $[S^{2-}]$ لا بد ان يكون اكبر من $1 \times 10^{-19} M$ حتى يحدث ترسيب NiS.

٧ - تأثير نوع المذيب :

من المعروف ان ذوبان المركبات يختلف باختلاف نوع المذيب المستخدم وجرت العادة على ان التحليل الوزني يجري في المحاليل المائية كما ان ذوبان المركبات غير العضوية وحاصل الاذابة لها تقاس عادة باستخدام الماء كمذيب وان استعمال مذيبات اخرى كالمذيبات العضوية يؤدي الى اختلاف جذري في قيم حاصل الاذابة ، كما ان استخدام المذيبات المختلطة مثل مزج نسب متفاوتة من الماء والكحول سوف يؤدي الى اختلاف هذه القيم ، لذلك يلجأ في بعض الاحيان الى التقليل من ذوبان بعض الرواسب غير العضوية (القطبية) عن طريق إضافة نسبة معينة من مذيب عضوي مناسب (غير قطبي) الى المحلول المائي .

جدول: اثر تركيب المذيب المختلط (الماء+ الكحول) على ذوبان (ذوبانية) كبريتات الكالسيوم .

ذوبانية كبريتات الكالسيوم في 600 جم من المذيب المختلط	نسبة الكحول الايثيلي المئوية في المذيب المختلط (الماء+الكحول)
0.48	0.0
0.044	13.6
0.0052	33
0.0029	41

الرواسب البلورية واللاشكئية او غير البلورية

هناك نوعان رئيسيان من الرواسب:

- ١- الرواسب البلورية: والتي تتخذ حبيباتها شكلا هندسيا منتظما تعرف بالبلورات ويزيد حجمها عن 10^{-3} مليمترا مكعبا .
 - ٢- الرواسب اللاشكئية او الرواسب غير البلورية: ولا تتخذ حبيبات هذه الرواسب أي شكل منتظم ويمكن تقسيمها الى قسمين حسب حجم الحبيبات :
 - (أ) - غير البلورية واحجام حبيباتها ما بين 10^{-4} الى 10^{-3} مليمترا مكعبا ومن امثال هذه الرواسب راسب كلوريد الفضة .
 - (ب) - الرواسب الجيلاتينية او المعلقات الغروية وحجم حبيباتها ما بين 10^{-4} مليمترا مكعبا ومن امثلتها راسب هيدروكسيدات الحديد الثلاثي والالومونيوم وكبريتيدات معظم الفلزات الثقيلة مثل كبريتيد الزئبق HgS الخ.
- وكما سبق وان ذكر طبيعة الراسب وقيمة حاصل الاذابة هما اللذان يحددان بالدرجة الاولى الطريق الذي ستتسلكه ايونات هذا الراسب (سواء كانت طريقة الانوية المتجانسة او غير المتجانسة المذكورة في السابق) عند تكوين الانوية ، وبالتالي ما إذا كان الراسب سيأخذ الشكل البلوري او غير البلوري .

فالنظرة الاولى الى حاصل الاذابة هيديروكسيد الحديد الثلاثي تدل على انه مهما كانت المحاليل المستخدمة مخففة والكميات المضافة قليلة والمحلول ساخناً والتحريك مستمراً اثناء الاضافة فإن ايون الحديد والهيدروكسيد ستأخذ طريق الانوية المتجانسة مما ينتج عنه عدد كبير من الانوية وبالتالي فإن الراسب سيكون غير بلوري ، الا ان ذلك لا يعني اهمال او عدم اخذ الظروف العملية التي يتم عندها ترسيب عنصر او ايون معين .

فقد علمتنا التجارب العملية انه حتى و أثناء التحليل الكيفي للمواد يجب اخذ الظروف التي يتم عندها الترسيب بعين الاعتبار ، فعلى سبيل المثال ترسب كبريتيدات عناصر المجموعة الثالثة من المحاليل الساخنة وباستخدام كبريتيد الامونيوم وفي وجود املاح الامونيوم وذلك للتقليل من فرص تكون كبريتيدات او هيديروكسيدات غروية لهذه العناصر . كذلك عند فصل الباريوم عن الاسترانشيوم والكالسيوم باستخدام ديكرومات البوتاسيوم حيث يتم الترسيب والمحلول ساخناً وتضاف ديكرومات البوتاسيوم قطرة قطرة (ببطء) وذلك لتقليل فرص تكون بلورات صغيرة جداً تمر من خلال مسامات ورقة الترشيح ، ولإتاحة الفرصة للبلورات الكبيرة لكي تتكون ، وبالطبع فإن الظروف العملية التي يتم عندها الترسيب تصبح اكثر اهمية عند اجراء التحليل الوزني لذلك تؤخذ احتياطات مماثلة عند ترسيب فوسفات الماغنسيوم النشادرية . كما تترسب اوكسالات الكالسيوم في وسط حمضي وذلك لغرض تكوين بلورات كبيرة يسهل ترسيبها وفي بعض الاحيان نجد ان الظروف التي يتم عندها الترسيب تتساوى في اهميتها مع طبيعة وخواص الراسب ، فعلى سبيل المثال يمكن الحصول على بلورات كبيرة عند ترسيب كبريتات الباريوم تحت ظروف معينة ومن المحاليل المائية المخففة ، الا انه اذا تغيرت الظروف السابقة وتم ترسيب كبريتات الباريوم من محلول يحتوي % 60 - 30 من الكحول فإن حاصل اذابة كبريتات الباريوم سينخفض بشكل ملحوظ وتكون النتيجة راسباً جيلاتينياً او معلقاً راسباً غير بلوري لكبريتات الباريوم .

وقد اثبتت التجارب انه يمكن الحصول على الكبريتات في صورة بلورية وذلك بترسيبها في وجود البيريدين وبالتالي فإنه من الممكن الحصول على اي مادة في صورة بلورية او في صورة غير بلورية .

ولما كان الغرض الاساسي لعملية التحليل الوزني هو تقدير الايون او العنصر وليس تحويل الرواسب من لا شكلية الى بلورية خاصة وان ذلك (في بعض الاحيان) سيكون على حساب التحليل الوزني كما هو الحال عند الحصول على الكبريتيدات في الصورة البلورية وذلك عن طريق زيادة قيمة حاصل الاذابة وبالتالي فقدان كمية كبيرة من الراسب وعدم اكتمال عملية الترسيب .

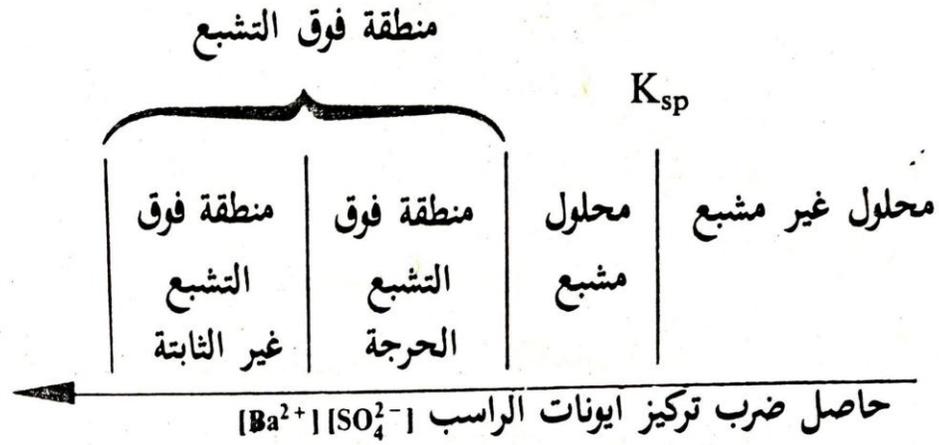
وحيث ان التجارب العملية قد اثبتت ان اختيار الظروف المناسبة للترسيب يقلل من فرص فقدان الراسب وبالتالي من نسبة الخطأ الذي يمكن ان يحدث اثناء التحليل الوزني

نتيجة لذلك بغض النظر عن نوع الراسب سواء كان بلورياً او غير متبلور (جيلاتينياً او غروياً) فقد وجد انه من المستحسن التركيز على اختيار الظروف المناسبة لكل نوع من انواع الرواسب المذكورة والتي تؤدي الى تيسير وتسهيل عمليتي ترشيح وغسل هذه الرواسب ، وبالتالي التقليل من الاخطاء التي قد تحدث في التحليل الوزني نتيجة لفقدان اجزاء من الرواسب اثناء الترشيح والغسل ، وذلك بدلاً من تحويل كل انواع الرواسب الى راسب لها بلورات كبيرة جداً عن طريق زيادة قيمة حاصل الاذابة زيادة كبيرة جداً (كما في حالة تحويل الكبريتيدات الى راسب بلورية) مما سيؤدي الى الحصول على نتائج غير مقبولة في التحليل الوزني ، وللسبب نفسه وعند ترسيب الرواسب البلورية نختار الظروف العملية التي تساعد على زيادة ذوبان هذه الرواسب (بارتفاع قيمة حاصل الاذابة) لغرض تكوين بلورات ذات احجام كبيرة وبعد انتهاء الترسيب قبل بدء عملية الترشيح تعاد تلك الظروف الى ما كانت عليه قبل البدء في الترسيب وذلك لغرض التقليل من ذوبان الراسب بعد تكون البلورات كبيرة الحجم وتجنب فقدان اجزاء من الراسب والاطفاء التي تنتج عن ذلك .
وتختلف الظروف الملائمة لترسيب الرواسب البلورية عن تلك التي تلائم ترسيب الرواسب اللاشكالية او غير البلورية .

ظروف تكون الرواسب البلورية :

بعض الرواسب البلورية مثل كرومات الباريوم وكبريتات الباريوم و اوكسالات الكالسيوم تترسب على هيئة حبيبات دقيقة جداً تمر خلال مسامات ورقة الترشيح حتى وبعادة الترشيح لأكثر من مرة وذلك عند عدم اخذ الاحتياطات اللازمة اثناء ترسيب هذه الرواسب ، ولظروف الترسيب دور مهم في عملية تكوين الراسب وخاصة بعد الوصول الى مرحلة فوق التشبع أي بعد ان يتعدى حاصل ضرب تركيز الايونات المكونة للراسب قيمة حاصل الاذابة .

وهناك احتمالان الاول : وهو ان يتعدى حاصل ضرب تركيز الايونات حاصل الإذابة بشكل ضئيل جداً أي انه يقع في منطقة فوق التشبع الحرجة المبينة بالشكل التالي وهي المنطقة التي تتطلب وجود جسيمات الشوائب لتكوين الانوية ، وتكون نتيجة هذا الاحتمال تكون نويات غير متجانسة ورواسب بلورية .



اما الاحتمال الثاني وهو ان يتعدى حاصل ضرب تركيز الايونات حاصل الإذابة بشكل ملحوظ وكبير نسبيا ، وهنا نصل الى منقطة فوق التشبع غير الثابتة والتي لا تتطلب وجود جسيمات الشوائب بل ان الوصول الى تلك المنطقة ينتج عنه تكون عدد كبير من الانوية المتجانسة وتكون الرواسب اللاشكالية او غير البلورية .

ومن هنا نجد ان الظروف التي يتم عندها الترسيب يمكن ان تلعب دورا هاما في عملية تكوين الراسب ، بل ويمكن ان تتغلب حتى على طبيعة الراسب وحاصل إذابته ، فترسب كبريتات الباريوم وديكرومات الباريوم واوكسالات الكالسيوم وهي رواسب ذات طبيعة بلورية بدون اخذ الاحتياطات اللازمة يكون نتيجة الوصول الى منطقة التشبع غير الثابتة وتكون رواسب غير بلورية او لا شكلية للمركبات السابقة .

كما ان اختيار الظروف المناسبة اثناء ترسيب الكبريتيدات المعروفة بطبيعتها غير البلورية واللاشكالية وإضافة مادة تزيد او ترفع من قيمة حاصل الإذابة للكبريتيدات مثل البيريدين ينتج عنه تكوين رواسب بلورية للكبريتيدات نظرا لان ذلك يقلل درجة التشبع النسبي كما سنرى بعض قليل .

والظروف العملية التي تلائم تكون رواسب بلورية يسهل ترسيبها وغسلها و بدون التأثير على نتائج التحليل الوزني هي تلك الظروف التي تجعل تركيز الايونات الداخلة

في تركيب الراسب اقل ما يمكن عند الوصول الى مرحلة فوق التشبع وذلك لضمان جعل عملية تكون النويات غير المتجانسة هي العملية السائدة .

وحتى نتحكم في التركيز بحيث نجعل عملية تكوين النويات غير المتجانسة هي السائدة فإنه **ينبغي إجراء الترسيب تحت الظروف العملية الآتية :**

١- يجب ان يجرى الترسيب من المحلول مخفف للعنصر المراد ترسيبه وباستخدام محلول مخفف للمادة المرسبة .

٢-جب إضافة محلول للمادة المرسبة ببطء شديد جدا (قطرة قطرة) خاصة عند بدء الترسيب .

٣-يتضح مما ذكر سابقا ان عملية تكون رواسب لها بلورات ذات احجام كبيرة من خلال تكون الانوية غير المتجانسة لا تعتمد فقط على حاصل ضرب تركيز الايونات عند مرحلة فوق التشبع بل وتعتمد ايضا على قيمة حاصل الإذابة للراسب فكلما كانت هذه القيمة عالية كلما سهل الحصول على البلورات ذات الاحجام الكبيرة لذلك فإنه من المستحسن زيادة او رفع قيمة حاصل الإذابة للراسب اثناء عملية الترسيب ، وبالطبع فإنه ينبغي خفض هذه القيمة بعد الانتهاء من الترسيب بإضافة زيادة من المادة المرسبة او بطرق اخرى وذلك لتجنب الاخطاء التي قد تحدث نتيجة لفقدان اجزاء من الراسب بالذوبان .

وتتم هاتين العمليتين بإحدى الطرق الآتية:

(أ)- اجراء الترسيب في محلول ساخن وباستخدام محلول ساخن للمادة المرسبة مع التحريك المستمر حيث ان رفع درجة الحرارة يؤدي الى زيادة حاصل الإذابة وتكوين بلورات ذات احجام كبيرة ، وبعد الانتهاء من الترسيب يجب ترك المحلول لكي يبرد قبل البدء في عملية الترشيح .

(ب)- بالتحكم في الرقم الهيدروجيني للمحلول : فعلى سبيل المثال يضاف حمض النيتريك عند ترسيب كبريتات الباريوم لرفع قيمة حاصل الإذابة والحصول على بلورات ذات احجام كبيرة للراسب وبعد الانتهاء من الترسيب تضاف زيادة معقولة من المادة المرسبة لخفض قيمة حاصل الإذابة ومنع فقدان اجزاء من الراسب بالذوبان وترسب كذلك اوكسالات الكالسيوم في الوسط الحمضي لنفس

الغرض ، وبعد انتهاء الترسيب تضاف الامونيا المخففة قطرة قطرة الى المحلول وذلك لمعادلته وخفض قيمة حاصل الاذابة حيث تبدأ نتيجة لذلك الكمية الذائبة من الراسب في الترسيب على الاسطح الخارجية لبلورات الراسب الموجودة في المحلول .

وقد اثبتت التجربة ان اوكسالات الكالسيوم المترسبة بالطريقة السابقة يسهل ترسيبها وغسلها نتيجة لكبر حجم بلورات الراسب وذلك مقارنة باوكسالات الكالسيوم المترسبة من الوسط المتعادل او القاعدي .

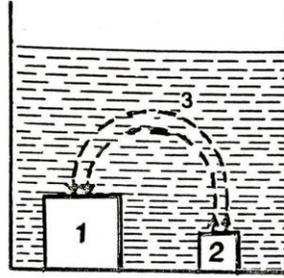
(ج)- إضافة مواد تعمل على رفع قيمة حاصل الاذابة للراسب اثناء الترسيب ويجب التخلص من هذه المواد عند الانتهاء من عملية الترسيب وذلك لإرجاع حاصل الاذابة الى قيمته الاصلية .

٤- على الرغم من اخذ الاحتياطات السابقة في الاعتبار فإن كمية من الراسب تكون على هيئة بلورات صغيرة جدا او حبيبات صغيرة جدا او حبيبات موجودة مع البلورات الكبيرة لنفس الراسب ، لذلك فإنه من الافضل ترك الراسب لعدة ساعات او حتى طوال الليل لاعطاء فرصة لعملية الهضم لكي تحدث حيث يتم ذلك اثناء ذوبان البلورات والحبيبات الصغيرة في المحلول ثم إعادة ترسيبها على اسطح البلورات الكبيرة للراسب والموجودة في نفس المحلول .

لقد وجد ان الذوبان يزداد بنقص حجم البلورات او الحبيبات (بلورات كبريتات الباربيوم الصغيرة جدا يزداد ذوبانها بمقدار الف ضعف مقارنة بالبلورات الكبيرة وعند نفس نفس درجة الحرارة)

وذلك لان المحلول يعتبر مشبعا بالنسبة للبلورات الكبيرة وغير مشبعا بالنسبة للبلورات الصغيرة ، وبالتالي فإن كمية من هذه البلورات الصغيرة تذوب وتنتقل الى المحلول الى ان يصبح مشبعا ثم تبدأ تترسب على اسطح البلورات الكبيرة فيقل التركيز في المحلول ويصبح غير مشبع فتذوب كمية اخرى من البلورات الصغيره .. وهكذا كما هو موضح بالشكل التالي.

وقد وجد ان الاحتفاظ بالمحلول في مكان دافئ او على حمام مائي والتحرك من فترة لآخرى يساعد في عملية اعادة التبلور المذكورة .



شكل ١١ - ٩ : عملية إعادة التبلور التي تحدث أثناء عملية هضم الرواسب البلورية.

(1) بلورة كبيرة (2) بلورة صغيرة (3) عملية الانتقال من (2) إلى (1)

ظروف تكون الرواسب اللاشكالية او غير البلورية :

تتكون هذه الرواسب من حبيبات دقيقة جدا ولها مساحات سطحية كبيرة تجعلها تقوم بامتزاز ايونات الشوائب الموجودة في المحلول وتصبح مشحونة كهربائيا بشحنات متماثلة مما يولد نوعا من التنافر بين هذه الحبيبات ويجعلها منتشرة في المحلول وغير مستقرة وينتج عن ذلك ما يعرف بالمعلقات الغروية او المحاليل الغروية التي يصعب ترشيحها نتيجة لنهاذ هذه الحبيبات الصغيرة خلال مسامات ورقة الترشيح وللتقليل من الاخطاء التي تنتج عن فقدان اجزاء من الراسب نتيجة لمرور مثل هذه الحبيبات خلال ورقة الترشيح ينبغي توفير الظروف العملية المناسبة التي تعمل على تجمع او تخثر هذا النوع من الرواسب مما يؤدي الى سهولة ترشيحها والتخلص من الشوائب العالقه بها عن طريق الغسل وهذه الظروف هي :

- ١- يمكن الاسراع في عملية تجمع او تخثر الراسب عن طريق اضافة مادة الكتروليتية لها شحنات معاكسة للشحنات الموجودة على اسطح حبيبات الراسب مما ينتج عنه معادلة هذه الشحنات مما يسهل عملية تجمع او تخثر الراسب. ويعتمد تركيز المادة الالكتروليتية المستخدمة على تكافؤ ايون هذه المادة حيث تستخدم تراكيز عالية عندما يكون تكافؤ الايون اقل فعلى سبيل المثال عند معادلة الشحنات السالبة الموجودة على حبيبات الراسب غروي مثل كبريتيد الزرنيخ يستخدم احد المحاليل الالكتروليتية لكاتيونات الالمونيوم او الباريوم او البوتاسيوم وتكون نسبة تراكيز هذه المحاليل اللازمة لمعادلة

الشحنات كالتالي 1000 : 20 : 1 اي انه يجب ان يكون تركيز محلول الباريوم اللازم لمعادلة الشحنات اكبر او اعلى بعشرين مرة من تركيز الالومنيوم اللازم لمعادلة نفس الشحنات ،ومحلول البوتاسيوم اعلى بألف مرة من تركيز محلول الالومنيوم المستخدم لنفس الغرض ويمكن فهم ذلك بشكل اوضح عندما نتحدث عن الشوائب فيما بعد .

٢- من الاشياء التي تمنع تجمع او تخثر الرواسب الغروية او اللاشكالية هو وجود طبقات رقيقة من المذيب حول حبيبات هذه الرواسب وللتخلص من هذه الطبقات تستعمل تراكيز عالية من المادة الالكتروليتية التي تحل محل المذيب وتعادل الشحنات التي على الحبيبات مما يؤدي الى تخثر الراسب .

٣- يساعد رفع درجة حرارة المحلول الموجود به الراسب على تجمع الراسب وذلك نتيجة للتخلص من ايونات الشوائب الممتازة على اسطح الحبيبات حيث يختل الاثزان برفع درجة الحرارة مما يؤدي الى انتقال ايونات الشوائب الى المحلول ويساعد التسخين كذلك على التخلص من طبقات المذيب التي تحيط بحبيبات الراسب .

٤ - يفضل ان يتم الترسيب من محاليل مركزه وبواسطة محاليل مركزه من المادة المرسبة وان تتم اضافة هذه المادة بسرعه حيث ان ذلك سيؤدي الى نتائج افضل من حيث تجمع او تخثر الراسب وذلك على عكس الرواسب البلورية التي يفضل ترسيبها ببطء ومن المحاليل المخففه فقد وجد ان ترسيب هيدروكسيدات الالومنيوم والحديد الثلاثي من المحاليل المخففة يكون نتيجته حبيبات متباعدة ومنتشرة في المحلول ولها مساحات سطحية كبيرة وتقوم بامتزاز ايونات الشوائب مما يؤدي الى صعوبة استقرارها وتعلقها بالمحلول ، أما عند الترسيب من المحاليل المركزة فإنه يسهل تجمع هذه الحبيبات وتخثر الراسب فنقل المساحات السطحية وتقل نسبة الشوائب بها ويسهل ترسيبها وغسلها .

٥- من المستحسن اضافة حوالي ١٠٠ مل من الماء الساخن بعد الترسيب مباشرة ومع تحريك المحلول حيث ان ذلك يؤدي الى انتقال ايونات الشوائب الى المحلول وتجمع حبيبات الراسب وحيث ان حاصل الاذابة لمثل هذه الرواسب ضئيل جدا فإنه يمكن إهمال الزيادة في الاذابة نتيجة لاضافة الماء الساخن والتحريك ويمكن ايضا الترشيح والمحلول ساخنا وذلك لنفس الاسباب .

٦- وعلى عكس الرواسب البلورية يجب عدم ترك الرواسب لفترة طويلة في المحلول لان ذلك يزيد من نسبة الشوائب ويؤدي الى تكون راسب كثيفة يصعب غسلها والتخلص من الشوائب العالقة بها ، أي ان عملية الهضم غير محببة لهذا النوع من الرواسب

الترسيب من المحاليل المتجانسة

مقدمة :

سبق الإشارة الى اهمية تركيز الايونات الداخلة في تركيب الراسب والموجودة في مرحلة فوق التشبع وكذلك الطريقة التي يتم بها تكوين الانوية وعملية النمو البلوري وبالتالي علاقة العاملين السابقين بحجم البلورات المتكونة ، فقد وجد انه للحصول على بلورات ذات احجام كبيرة ينبغي ان يتعدى حاصل ضرب تركيز الايونات قيمة حاصل الاذابة بمقدار ضئيل جداً وفي منطقة التشبع الحرجة وذلك لجعل عملية تكون الانوية غير المتجانسة في العملية السائدة .

على الرغم من ان الاحتياطات التي ذكرت في السابق وهي الترسيب من المحاليل الساخنة والمخففة والتحرك المستمر... الخ والتي كان الغرض منها جعل حاصل ضرب تركيز الايونات الداخلة في تكوين الراسب ضئيلاً جداً وفي حدود منطقة فوق التشبع الحرجة بالرغم من ان هذه الاحتياطات تؤدي الى تحسن ملموس في حجم البلورات الا ان الطرق المتبعة في الترسيب والتي تشمل المزج (الخط) المباشر للمحاليل وذلك عن طريق اضافة محلول المادة المرسبة مباشرة الى المحلول الذي يحتوي على العنصر او الايون المطلوب تقديره ، وحتى باخذ الظروف العملية او الاحتياطات بعين الاعتبار لا يمكنها تفادي او تجنب حدوث ما يعرف بالتركييز المحلية او الموقعية العالية للمادة المرسبة والتي تنتج عن المزج المباشر .

ومهما كان محلول المادة المرسبة المستخدمة مخففاً والاضافة بطيئة (قطرة قطرة) والتحرك مستمرا في اللحظة التي تلامس فيها القطرة المحلول يتعدى تركيز الايونات في ذلك الموقع قيمة حاصل الاذابة بشكل ملحوظ ويصل الى منطقة فوق التشبع غير الثابتة وهي المنطقة التي تكون فيها عملية تكون الانوية المتجانسة هي العملية السائدة ويبدأ بعد ذلك اثر التحريك في الظهور حيث توزع القطرة على جميع اجزاء المحلول وينخفض تركيز الايونات الى ان يصل منطقة فوق التشبع الحرجة.

وحتى اذا فرض ان التحريك كان مستمرا وجيدا من البداية بحيث يمنع تكون الانوية المتجانسة كلية ويترك حاصل ضرب تركيز الايونات في حدود منطقة فوق التشبع الحرجة من البداية فإنه سيتكون عدد اكبر من الانوية غير المتجانسة وهو الشئ الذي لايمكن تفاديه (بسبب الاضافة المباشرة للمادة المرسبة) وينتج عنه صغر حجم البلورات نسبيا وهنا يأتي دور الترسيب من المحاليل المتجانسة والذي بواسطته يمكن تفادي التراكيز الموقعية او المحلية العالية نسبيا للمادة المرسبة ، وبالتالي الحصول على احجام اكبر من البلورات وتقليل فرص تلوث الراسب .

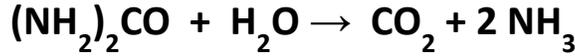
والترسيب من المحاليل المتجانسة يتم بالتوليد البطئ ل احد المواد المتفاعلة (عادة المادة المرسبة) داخل المحلول بدلاً من المزج المباشر او الاضافة المباشرة لهذه المادة للمحلول ،ويتم ذلك عن طريق تفاعل كيميائي بطئ يحدث داخل المحلول الذي يحتوي على الايون او العنصر المطلوب ترسيبه يضمن توزيع ايون المادة المرسبة الناتج من هذا التفاعل بالتساوي وعلى جميع اجزاء المحلول وبالتالي فإن المحلول يصبح متجانسا من حيث تركيز ايون المادة المرسبة والايون المطلوب تقديره ولا مجال لحدوث أي تراكيز موقعية او محلية في أي جزء من المحلول .

ونظرا لبطئ التفاعل الكيميائي المستخدم في انتاج او توليد ايونات المادة المرسبة فإن ذلك سيؤدي الى خفض حاصل ضرب تركيز الايونات الداخلة في تكوين الراسب الى حدود منطقة فوق التشبع الحرجة ويضمن منع تكون الانوية المتجانسة كلية ويقلل من عدد الانوية غير المتجانسة ويكون نتيجته بلورات ذات احجام كبيرة وشوائب اقل ،فقد وجد ان عدد الانوية غير المتجانسة يقل عن ثلاثة ملايين نواة في الملليتر المكعب عند ترسيب كبريتات الباريوم بالطرق العادية واختيار احسن الظروف العملية ، بينما يقل العدد الى مليون نواة في الملليتر المكعب عند الترسيب من المحاليل المتجانسة عن طريق توليد ايون الكبريتات في محلول يحتوي على نفس تركيز ايون الباريوم الذي استخدم في طريقة الترسيب العادية .

طرق الترسيب من المحاليل المتجانسة :

١- زيادة الرقم الهيدروجيني للمحلول :

تستخدم هذه الطريقة في الحالات التي تتأثر فيها عملية الترسيب او الرواسب المتكونه بالرقم الهيدروجيني للمحلول حيث تستخدم مادة مناسبة لتوليد او انتاج الامونيا ببطء شديد في داخل المحلول الذي يحتوي على الايون او العنصر المطلوب تقديره ولسهولة ذوبان اليوريا ورخصها فإنها اكثر المواد استخداما لهذا الغرض حيث ان التفكك او التحلل المائي لهذه المادة في الوسط الحمضي او المتعادل يؤدي الى التوليد البطئ للامونيا وتساعد غاز ثاني اكسيد الكربون حسب المعادلة :

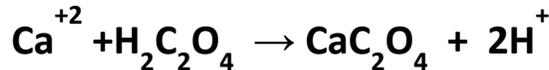


مما ينتج عنه زيادة تدريجية وبشكل متجانس في جميع اجزاء المحلول للرقم الهيدروجيني للمحلول ،ونظرا لان معدل التفاعل السابق يتناسب طرديا مع درجة الحرارة لذلك فإنه يمكن التحكم في معدل زيادة الرقم الهيدروجيني بالتحكم في درجات الحرارة والوصول الى الرقم الهيدروجيني المناسب لاكتمال او اتمام ترسيب الايون او العنصر المطلوب ترسيبه .

ومن الامثلة التي توضح استخدامات اليوريا للترسيب من المحاليل المتجانسة ما يلي:

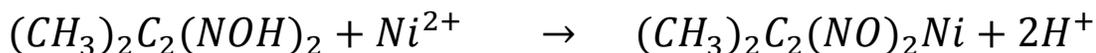
(أ) استخدام اليوريا لترسيب هيدروكسيدات الفلزات شحيحة الذوبان مثل (, Fe(OH)₃)
(Al(OH)₃ , Cr(OH)₃)

(ب) عند ترسيب الكالسيوم على هيئة اوكسالات يمكن استخدام حمض الاوكساليك فلا يحدث أي ترسيب وذلك لان اوكسالات الكالسيوم لا تترسب الا في الوسط القاعدي وبعد الانتظار لفترة معينة وتحريك المحلول حتى يصبح متجانسا ويتوزع حمض الاوكساليك على جميع اجزاء المحلول ، تضاف اليوريا ويتم توليد الامونيا بنفس الطريقة السابقة فيرتفع الرقم الهيدروجيني الى ان يصبح المحلول قاعديا ويبدأ ترسيب اوكسالات الكالسيوم من المحلول المتجانس .

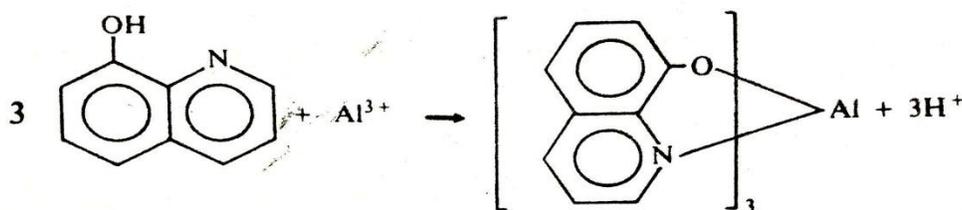


(لا يتكون راسب اوكسالات الكالسيوم لان الوسط حمضي)

(ج) لا يترسب ثنائي ميثيل جليوكسيم النيكل الا في الوسط المتعادل او القاعدي لذلك فإن جعل المحلول الذي يحتوي ايون النيكل حمضيا ثم اضافة المادة المرسبه (ثنائي ميثيل الجليوكسيم) لن يعطي أي راسب وبعد التأكد من تجانس المحلول يمكن توليد الامونيا بالطريقة السابقة وترسيب النيكل من المحلول المتجانس .



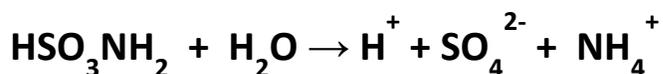
(د) يستخدم ٨- هيدروكسي كوينولين كمادة مرسبة لكثير من العناصر مثل الالومنيوم في الوسط القاعدي لذلك يمكن استخدام نفس الطريقة السابقة لترسيب هذه العناصر من المحاليل المتجانسة وبواسطة المرسب المذكور .



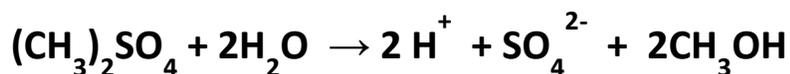
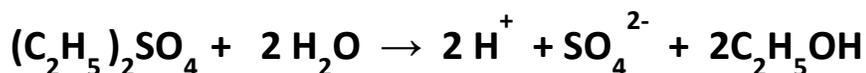
٢- توليد او اطلاق الايونات السالبة (الانيونات) داخل المحلول :

تستخدم الانيونات لترسيب الكثير من العناصر ويتم توليد هذه الانيونات مثل الفوسفات، الكبريتات، الاوكسالات، الكبريتيد.... الخ عن طريق التفكك او التحلل المائي لبعض المركبات التي تحتوي على هذه الانيونات مثل الاسترات والاميدات ومن امثلة هذه الطريقة :

(أ)- توليد الكبريتات : يتم ذلك بتسخين محلول يحتوي على حمض السلفاميك حيث يتولد ايون الكبريتات كما في المعادلة :

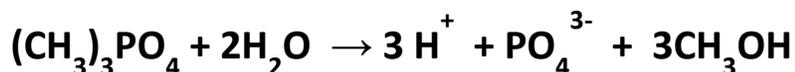


او بتسخين ثنائي ايثيل او ميثيل الكبريتات :

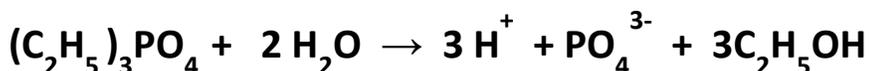


وقد امكن فصل كبريتات الباريوم عن كبريتات الاسترانشيوم وكبريتات الكالسيوم بهذه الطريقة وذلك لأن تركيز ايون الكبريتات الذي يتم توليده في المحلول المتجانس يكون ضئيلاً جداً ، كما ان وجود الكحول الايثيلي او الميثيلي يقلل من قيمة حاصل الاذابة لهذه الكبريتات مما يجعل فصلها اسهل بكثير من مقارنة بطريقة الترسيب العادية والتي يتم فيها إضافة الكبريتات مباشرة الى المحلول الذي يحتوي على ايونات الباريوم والاسترانشيوم والكالسيوم

(ب) - توليد الفوسفات: عن طريق تسخين محلول ثلاثي ميثيل الفوسفات فيحدث التحلل المائي :

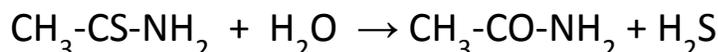


او تسخين محلول ثلاثي ايثيل الفوسفات فيحدث التحلل المائي :

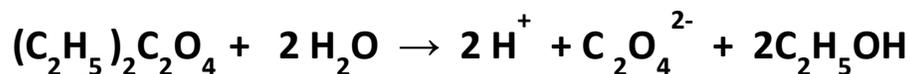


وقد امكن فصل الزركونيوم Zr^{4+} عن الهافنيوم Hf^{4+} بترسيب الزركونيوم على هيئة فوسفات بسهولة وفي وجود الهافنيوم وذلك لنفس الاسباب التي ذكرت في حالة توليد الكبريتات.

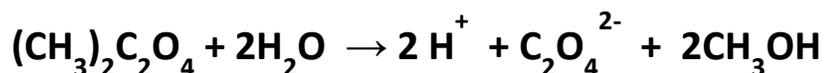
(ج) - توليد الكبريتيد : بالتحلل المائي للثيو اسيت اميد او الثيو يوريا :



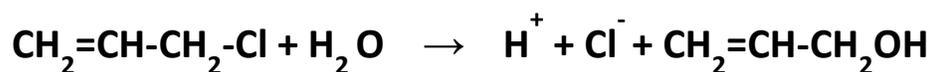
(د) - توليد الاوكسالات : بالتحلل المائي لثنائي ايثيل الاوكسالات :



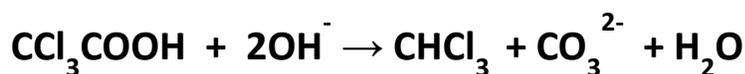
او ثنائي ميثيل الاوكسالات :



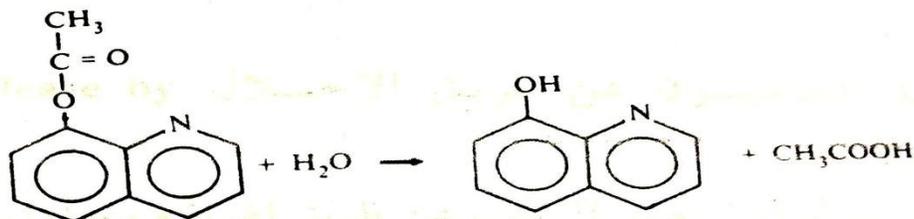
(هـ) - توليد الكلوريد : عن طريق التحلل المائي لكلوريد الالليل :



(و) - توليد الكربونات : بالتحلل المائي لثلاثي كلورو حمض الخليك :



واخيرا يمكن توليد ٨- هيدروكسي كوينولين بالتحلل المائي لـ ٨- اسيتوكسي كوينولين



بعض الانيونات المرسبة والمركبات التي يمكن ان تنتج هذه الانيونات عن طريق التحلل المائي في المحاليل المتجانسة .

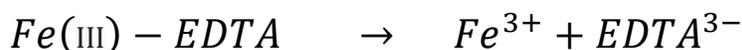
المركب	الايون المرسب
$(C_2H_5)_2C_2O_4$	الايون المرسب $C_2O_4^{2-}$
$(CH_3)_3PO_4$	الفوسفات PO_4^{3-}
NH_2SO_3H	الكبريتات SO_4^{2-}
CH_3CSNH_2	الكبريتيد S^{2-}
- Hydroxyquinoline Acetate	الايون المرسب Oxinate

٣- توليد او اطلاق الايونات الموجبة (الكاتيونات) داخل المحلول :

تستخدم هذه الطريقة في اغلب الاحيان عندما يكون الايون المطلوب تقديره هو ايون سالب والمادة المرسبة هي ايونات احد الفلزات . حيث تستخدم المركبات الفلزية المعقدة الذائبة في المحلول الذي يحتوي على الايون السالب حيث يتم توليد او اطلاق كاتيون الفلز باحلال كاتيون اخر محله في المركب المعقد او بتحطيم هذا المركب اما بتاثير الرقم الهيدروجيني للمحلول والتسخين او باستخدام المركبات الكيميائية كالاتي :

أ - توليد الكاتيون (الايون الموجب) عند رقم هيدروجيني ثابت:

كما هو الحال عند ترسيب هيدروكسيد الحديد حيث يضاف الـ EDTA لتكوين المركب المعقد مع الحديد الثلاثي وبعد ضبط الرقم الهيدروجيني للمحلول يتم تحطيم هذا المركب ببطء داخل المحلول باستخدام فوق اوكسيد الهيدروجين وتسخين المحلول فينتقل كاتيون الحديد الثلاثي ببطء وبشكل متجانس في جميع اجزاء المحلول .

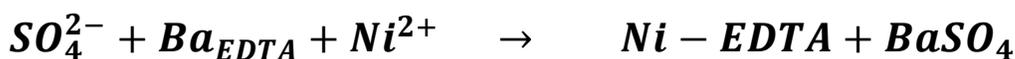


ب - توليد الكاتيون بتغيير الرقم الهيدروجيني للمحلول :

تتحطم معظم مركبات المعقدة في الوسط الحمضي ويتولد ايونات العنصر المرّسب ويمكن تحطيم هذه المركبات ببطء وبشكل متجانس عن طريق البدء بالوسط القاعدي وخفض الرقم الهيدروجيني للمحلول بشكل تدريجي ، مثل إستغلال التحلل المائي لإستر معين لكي ينتج حمض مثل استخدام 2-Hydroxyethyl Acetate لجعل الوسط حمضياً وإطلاق ايون الفضة من مركب $[Ag(NH_3)_2]^+$ ، ويمكن اضافة الامونيا لجعل الوسط قاعدياً ثم التخلص منها بعد ذلك عن طريق التطاير (بتسخين المحلول) فيرجع الوسط حمضياً بالتدريج ويتولد ايون الفضة من المركب المعقد السابق ، وتستخدم هاتان الطريقتان لترسيب كلوريد الفضة من المحاليل المتجانسة .

ج - توليد الكاتيون عن طريق الاحلال:

يمكن توليد ايون العنصر المرّسب عن طريق اضافة محلول ايون عنصر آخر الى المحلول الذي يحتوي على المركب المعقد للعنصر الاول فيحل محل هذا العنصر وينطلق ايون العنصر المرّسب الى المحلول ، وخير مثال على ذلك هو ما يحدث عند ترسب الكبريتات من المحاليل المتجانسة حيث يمزج محلول الكبريتات مع محلول مركب الباريوم المعقد وبعد التأكد من ان المحلول اصبح متجانساً يضاف محلول النيكل الى المحلول السابق فيحل النيكل محل الباريوم في المركب المعقد السابق ويتولد ايون الباريوم ببطء ويطريقة متجانسة في جميع اجزاء المحلول مما يؤدي الى الحصول على احجام كبيرة من بلورات كبريتات الباريوم .

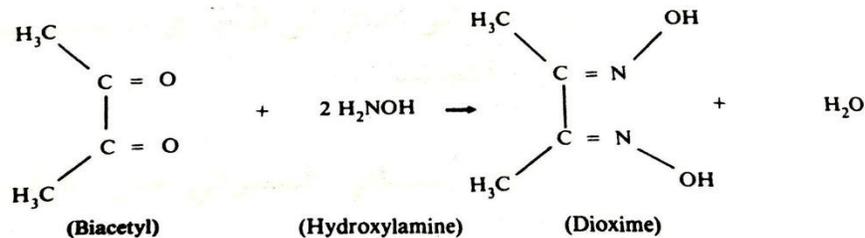


٤-تحضير او تركيب المادة المرّسبة في داخل المحلول الذي يتم فيه

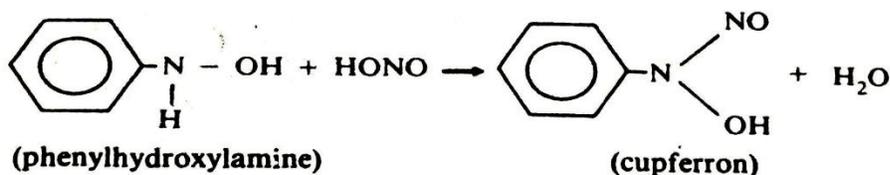
الترسيب:

يتم في هذه الطريقة تحضير او تركيب المادة المرّسبة ببطء وبشكل متجانس عن طريق تفاعل كيميائي يجري داخل المحلول وفي وجود الايون المطلوب ترسيبه وذلك بدلا من استخدام المادة المرّسبة التي تقوم بصناعتها الشركات ومن امثلة ذلك :

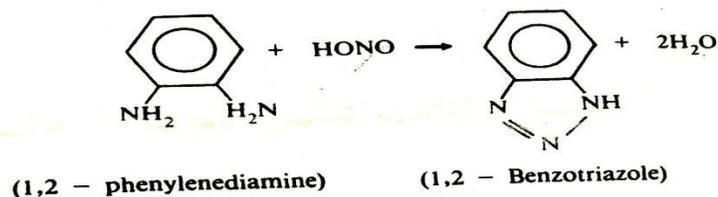
(أ) - تحضير او تركيب ثنائي ميثيل الجليوكسيم في وجود النيكل عن طريق التفاعل بين ثنائي الاستيل وهيدروكسيل الامين الذي يتم ببطء وعلى مرحلتين وذلك في وسط الترسيب وفي وجود الايون المطلوب ترسيبه كالتالي:



(ب) - تحضير مركب الكبرون وذلك بتفاعل فينيل هيدروكسيل امين مع حمض النيتروجين كالتالي:



(ج) - تحضير البنزوتريزول بتفاعل ٢،١ فينيلين داي امين مع حمض النيتروجين .



٥- الترسيب من المذيبات المختلطة :

في هذه الطريقة تمزج جميع الايونات التي تدخل في تفاعل الترسيب في وجود مذيب سهل التطاير بحيث يكون اكثر تطايرا من الماء ويختلط بالماء مثل الاسيتون او الكحول ،ويختار المذيب الذي يذيب الراسب . وبعد التأكد من تجانس المحلول السابق ترفع درجة الحرارة ويتطاير المذيب المذكور بالتدرج فيقل حاصل الاذابة

للراسب بالتدرج ويبدأ الترسيب من المحلول المتجانس ، ولتوضيح ذلك نستعرض ترسيب الفلزات باستخدام بحيث يحتوي المحلول الاساسي على ايون الفلز المراد ترسيبه والمادة المرسبة والماء بالاضافة الى الاسيتون او الميثانول ، وطالما ان المذيب العضوي موجود فإنه لن يتكون راسب ولكن عن التسخين وبدء تطاير المذيب العضوي يبدأ ترسيب اوكسيينات الفلز ببطء .

٦- تغير التكافؤ:

يتم الترسيب من المحاليل المتجانسة في بعض الاحيان عن طريق تغيير تكافؤ العناصر فعلى سبيل المثال يتم ترسيب ايودات السيريوم الرباعي بعد اكسدة ايودات السيريوم الثلاثي الذائبة في المحلول المتجانس بواسطة فوق الكبريتات هكذا :



كما يمكن ترسيب كرومات الرصاص عن طريق اكسدة الكروم الثلاثي بواسطة البرومات في وجود ايون الرصاص ومن محلول متجانس :



وايضاً يمكن اختزال النحاس الثنائي الى الاحادي لترسيب ثيوسيانات النحاس الاحادي من المحاليل المتجانسة .

٧- التأثير الكيميائي الضوئي على المركبات :

يمكن استغلال تأثير الضوء على المركبات فعلى سبيل المثال يمكن اختزال البير ايودات الى ايودات تحت تأثير الضوء وترسيب الثوريوم من المحاليل المتجانسة على هيئة ايودات الثوريوم .

تلوث الرواسب

مقدمة :

يمكن تعريف تلوث الرواسب بأنه انتقال للشوائب الذائبة من المحلول الى الراسب اثناء عملية ترسيب الايون او العنصر المطلوب تقديره ثم ترسيب هذه الشوائب ترسيبا غير كيميائيا بعد ذلك .

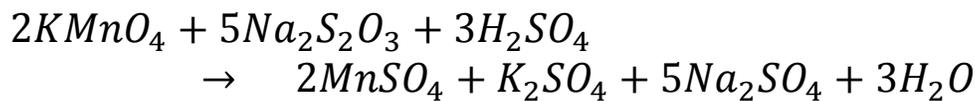
وافضل الامثلة على ذلك هو ما يحدث عند ترسيب الباريوم بإضافة حمض الكبريتيك كمادة مرسبة الى محلول يحتوي على خليط من كلوريد الباريوم وكلوريد الحديد الثلاثي فيترسب كبريتات الباريوم ترسيبا كيميائيا ولا يحدث اي تداخل من كلوريد الحديد الثلاثي الذي يتحول الى كبريتات الحديد الثلاثي وهو مركب ذائب تكون نتيجة لتفاعل مع حمض الكبريتيك الا ان جزءا من كبريتات الحديد الثلاثي ينتقل الى الراسب .

وبعد الترشيح ثم الحرق نجد ان لون الراسب لا يكون ابيض نقياً وهو لون كبريتات الباريوم بل يميل الى اللون البني وهو لون اوكسيد الحديد الثلاثي الذي تكون نتيجة لتفكك كبريتات الحديد الثلاثي اثناء الحرق .



وبالتالي فإنه يمكن القول بأن الحديد الثلاثي بالرغم من عدم تداخله في عملية ترسيب الباريوم الا انه ترسب ترسبا غير كيميائيا على هيئة اوكسيد الحديد الثلاثي مع كبريتات الباريوم .

ومن الامثلة التي توضح تلوث الرواسب بالمواد او الشوائب الذائبة والذي يعتبر من الامثلة النموذجية هو ما يحدث عند ترسيب الباريوم في وجود برمنجنات البوتاسيوم ذات اللون البنفسجي المميز حيث يضاف حمض الكبريتيك الى محلول يحتوي على خليط من كلوريد الباريوم وبرمنجنات البوتاسيوم حيث يترسب كبريتات الباريوم وبعد اخزال برمنجنات البوتاسيوم في الوسط الحمضي باستخدام ثيوكبريتات الصوديوم يختفي لون المحلول:



الا ان لون الراسب المتكون يصبح بنفسجيا وهذا دليل على تلوث راسب كبريتات الباريوم بأجزاء من برمنجنات البوتاسيوم اثناء عملية الترسيب . وينبغي التمييز بين تلوث الراسب بالشوائب الذائبة وبين التداخل الذي تسببه بعض الشوائب غير الذائبة ، **فالتداخل** هو ترسيب كيميائي لايونات الشوائب او بعضها اثناء ترسيب الايون المطلوب تقديره وبنفس المادة المرسبة فعند تقدير الالومنيوم بترسيبه على هيئة هيدروكسيد بواسطة هيدروكسيد الالومنيوم من محلول يحتوي على ايونات الحديد الثلاثي فإن الحديد سوف يتداخل في تفاعل الترسيب ويترسب ايضا على هيئة هيدروكسيد الحديد الثلاثي في نفس الوقت الذي يترسب فيه الالومنيوم . لذا فإن ذلك لا يعتبر تلوثاً لراسب هيدروكسيد الالومنيوم بواسطة هيدروكسيد الحديد الثلاثي كما ان هناك سببا اخر لعدم اعتباره تلوثاً وذلك لان الحديد سوف يترسب على هيئة هيدروكسيد (من نفس المحلول وباستخدام نفس المادة المرسبة) حتى في حالة عدم وجود الالومنيوم في المحلول .

ويجب ملاحظة ان بعض الترسيبات التي تحدث بين المادة المرسبة وبعض الشوائب الذائبة في المحلول لا تعتبر تداخلاً في الترسيب بل تلوثاً للراسب وذلك بسبب عدم حدوث الترسيب في نفس الوقت الذي يتم فيه ترسيب الايون المطلوب تقديره ، كما ان ترسب الشوائب لا يحدث الا بوجود هذا الايون بمعنى ان اضافة المادة المرسبة الى المحلول الذي يحتوي على الشوائب ولا يحتوي على الايون المطلوب تقديره لا يؤدي الى الترسيب الكيميائي للشوائب .

بالرغم من ان كبريتات الراديوم $RaSO_4$ يعتبر شحيح الذوبان جداً فإن ترسيبه مع كبريتات الباريوم لا يعتبر تداخلاً بل تلوثاً لراسب كبريتات الباريوم وذلك لان ترسيب كبريتات الراديوم لا يحدث الا بعد ترسيب كبريتات الباريوم وهو ما يعرف بالترسيب اللاحق ، كذلك بسبب وجود الراديوم بتركيز ضئيلة جداً فإن هذا الترسيب لا يحدث في حالة عدم وجود ايونات الباريوم في المحلول اي ان هناك نوعاً من الحفز بمعنى ان حبيبات راسب كبريتات الباريوم تكون حافزاً لترسيب كبريتات الراديوم على اسطح حبيبات الراسب الاول .

وكذلك فإن الترسيب الجزئي لهيدروكسيدات النيكل والكوبلت عند ترسيب هيدروكسيد الحديد الثلاثي بواسطة الامونيا يعتبر تلوثاً للراسب وذلك لأن هيدروكسيدات النيكل والكوبلت تذوب في وجود الامونيا لتكون المركبات المعقدة الذائبة $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ و $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ ويعتبر تلوث الرواسب مصدراً للخطأ عند إجراء التحليل الوزني

للمواد وذلك لأن الصورة الموزونة لا تعتبر نقية حيث يختلط بها بعض الرواسب المرافقة من الشوائب ، وحيث ان تقدير العنصر او الايون بالتحليل الوزني يعتمد على ترسيبه ثم وزنه في صورة راسب نقي له صيغة كيميائية واحدة ومعروفة ، فإن وجود الشوائب التي تترسب ترسيباً غير كيميائياً سيكون مصدر خطأ في التحليل الوزني حيث ان وزن الراسب لا يمثل الوزن الحقيقي للصورة الموزونة للعنصر او الايون المطلوب تقديره ، وعلى الرغم من ذلك فإنه يمكن الاستفادة من تلوث الرواسب في الكيمياء التحليلية ، ففي معايير الترسيب يساعد تلوث الراسب المتكون اثناء المعايرة على معرفة نقطة التكافؤ فعند تقدير ايون الكلوريد باستخدام محلول قياسي مثل نترات الفضة يقوم راسب كلوريد الفضة المتكون اثناء المعايرة بإمتزاز ايونات الكلوريد الموجودة في المحلول على الاسطح الخارجية لحبيبات الراسب ، وبعد انتهاء المعايرة فإن القطرة الزائدة المضافة من نترات الفضة تؤدي الى وجود عدد من ايونات الفضة في المحلول حيث يقوم الراسب بادمصاص او امتزاز هذه الايونات ليتكون مركب ملون مع الدليل على السطح الخارجي للحبيبات .

كما تستخدم حبيبات الرواسب لتجميع ايونات العناصر الموجودة بتراكيز ضئيلة جداً في المحلول كما هو الحال عند تقدير ايونات الرصاص في الماء والتي توجد بكميات ضئيلة جداً ويصعب تقديرها بالطرق العادية حيث يلزم تبخير عشرة لترات من الماء الى ١٠٠ مل وذلك لتركيز ايونات الرصاص حتى يمكن تقديرها ، ولكن يمكن اللجوء الى طريقة التجميع المذكورة حيث يرسب كربونات الكالسيوم الذي يعرف باسم المجمع ويقوم بإمتزاز ايونات الرصاص على اسطح حبيبات الراسب وبعد الترشيح يغسل الراسب بأقل كمية ممكنة من حمض الهيدروكلوريك او حمض الخليك وذلك لإذابة الرصاص وبالتالي تتم عملية تركيز ايونات الرصاص بدون الحاجة الى عملية التبخير المتعبة والتي يتم فيها تبخير احجام كبيرة جداً من الماء .

وتستخدم الطريقة السابقة لتجميع وتركيز المواد المشعة مثل اليورانيوم والتي توجد عادة بكميات ضئيلة جداً في الخامات .

انواع التلوث :

هناك نوعان رئيسيان من التلوث:

أولاً - الترسيب الموافق : ويحدث هذا النوع من التلوث اثناء عملية الترسيب ويشمل :

١- الادمصاص السطحي او الامتزاز السطحي : وهو تلوث الاسطح الخارجية لحبيبات الرواسب بالشوائب الذائبة في المحلول . وهذا النوع اكثر شيوعا في الرواسب الغروية غير البلورية

٢- تكوين البلورات المختلطة : ويحدث نتيجة لمشاركة ايونات الشوائب الايونات المطلوب ترسيبها في عملية البناء البلوري وبشكل متجانس .

٣- انحباس الشوائب وانحباس المذيبات : ويحدث اثناء ترسب طبقات جديدة من الراسب على اسطح البلورات وذلك اثناء بناء البلورات فتحبس بعض الشوائب او اجزاء من المذيب الموجود به الراسب . وقد يحدث هذا النوع من التلوث نتيجة لتكون مركبات كيميائية مع الشوائب اثناء عملية البناء البلوري .

ثانيا - الترسيب اللاحق او الترسيب الحثي :

ويحدث هذا النوع من تلوث الرواسب بعد الانتهاء من ترسيب الايون المطلوب تقديره (الايون الرئيسي)

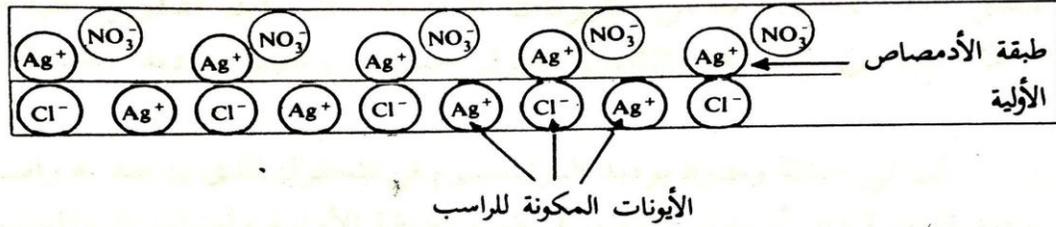
١- الادمصاص السطحي (الامتزاز السطحي) :

يمكن تعريف الادمصاص السطحي على انه التغيير في تركيز الايونات او المواد عند اسطح التقاء حالتين من حالات المادة تكون الحالة الصلبة احدهما . فعلى سبيل المثال حالة صلبة (راسب) وحالة سائلة (محلول) او حالة صلبة وحالة غازية و عادة يؤدي ذلك الى زيادة تركيز هذه المواد او الايونات على الاسطح الخارجية للحالة الصلبة .

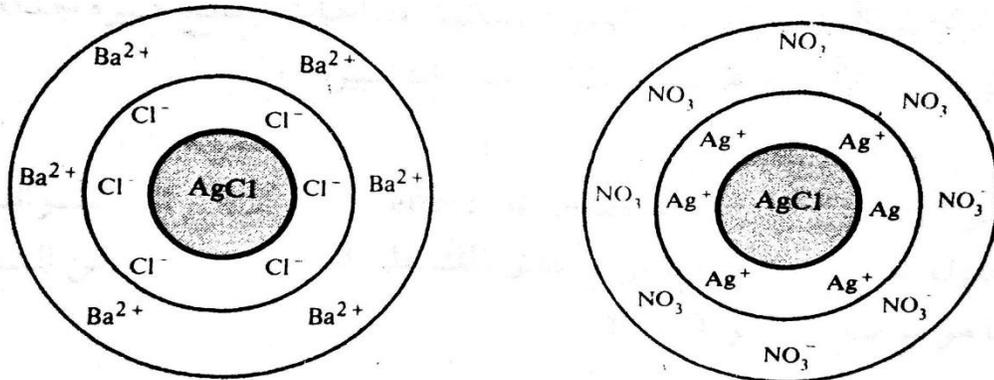
ويعود السبب في ظاهرة الادمصاص او الامتزاز الى النشاط السطحي للحبيبات حيث ان الايونات التي تدخل في تركيب الراسب والموجودة قرب الاسطح الخارجية لحبيبات الراسب تكون اقل ارتباطا ببقية الايونات بواسطة الروابط الكيميائية ولذلك فإن هذه الايونات يكون لديها نوع من الفعالية وتقوم بجذب الايونات او المواد الذائبة في المحلول وذلك على عكس الايونات الموجودة داخل حبيبات الراسب والتي تكون

مرتبطة بشدة مع بقية الايونات بواسطة روابط كيميائية مما يقلل من نشاطها او فعاليتها.

طبقة الأدمصاص الثانوية

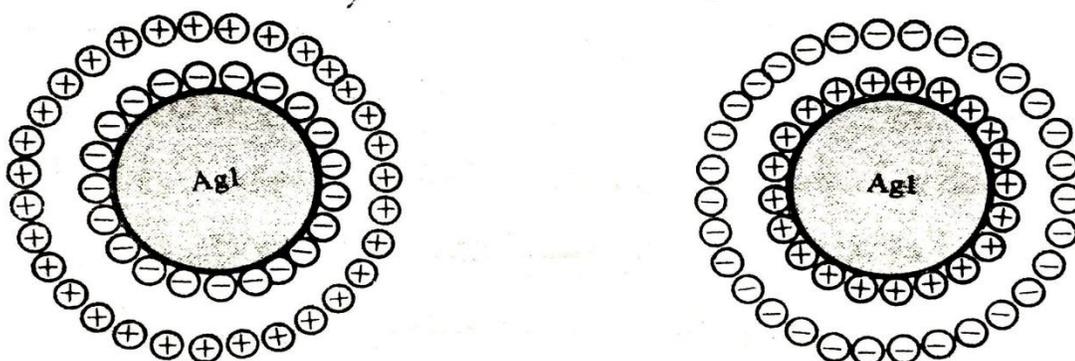


وتفضل حبيبات الراسب ادمصاص الايونات التي تدخل في تركيب الراسب مكونة مايعرف بطبقة الادمصاص الاولية والتي تكون مشحونة اما بشحنات موجبة او سالبة وذلك حسب الشحنات الموجودة على الايونات المدمصة ، فعند ترسيب الكلوريد باستخدام نترات الفضة نجد ان راسب كلوريد الفضة يقوم بادمصاص ايونات الفضة مكونا طبقة ادمصاص اولية عليها شحنات موجبة كما في الشكل التالي اما في حالة ترسيب الفضة باستخدام كلوريد الباريوم كمادة مرسبة فإن طبقة الادمصاص الاولية عليها شحنات سالبة وذلك لان الراسب يقوم بادمصاص ايونات الكلوريد الموجودة بزيادة في المحلول كما في الشكل التالي :



فإذا وجد في المحلول ايون واحد فقط من الايونات التي تدخل في تركيب الراسب فإن طبقة الادمصاص الاولية المذكورة تقوم بادمصاص ايونات الشوائب المذابة في المحلول والتي لها شحنات معاكسة لشحنات ايونات الطبقة الاولية وذلك لتكوين طبقة ادمصاص ثانوية .

في المثال السابق نجد ان ايونات الفضة تقوم بادمصاص ايونات النترات NO_3^- لتكوين طبقة ثانية ، وايونات الكلوريد في الطبقة الاولى تقوم بادمصاص ايونات الباريوم لتكوين طبقة ثانوية ، وعند وجود نترات الفضة في نفس المحلول الذي يوجد به راسب يوديد الفضة فإن ايونات الفضة تكون الطبقة الاولى وتجذب اليها ايونات النترات لتكون الطبقة الثانوية كما هو موضح بالشكل التالي :

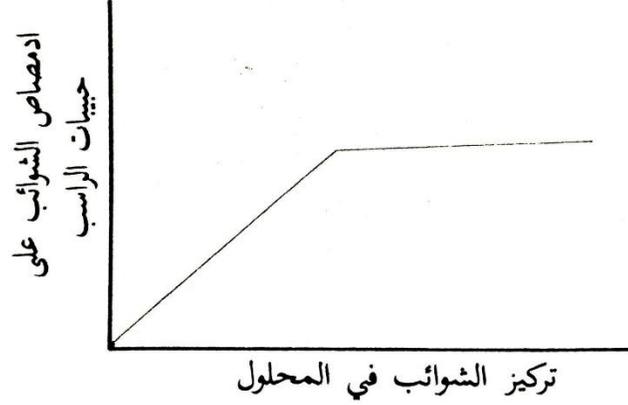


أما في حالة وجود يوديد البوتاسيوم في المحلول الذي يوجد به راسب يوديد الفضة فإن ايونات اليوديد I^- تكون الطبقة الثانوية ويزداد ادمصاص الايونات الثانوية بازدياد عدد الشحنات وبنقص ذوبان المركب المتكون على سطح حبيبات الراسب .
ولعملية الادمصاص او الامتزاز عملية عكسية وهي انتقال الايونات من حبيبات الراسب الى المحلول مرة اخرى .
وحيث ان الظاهرتين تقعان في وقت واحد فإن ذلك سيؤدي الى حدوث اتزان بينهما يعرف باتزان الادمصاص .

العوامل التي تؤثر على اتزان الادمصاص وادمصاص الايونات :

أ - **تأثير المساحة السطحية للحبيبات :** يتناسب تركيز الايونات او كمية المواد المدمصة على اسطح الحبيبات تناسباً طردياً مع المساحات السطحية لهذه الحبيبات ، لذلك فإن ادمصاص الايونات والمواد الذائبة في المحلول يكون اكثر وضوحاً في حالة الرواسب غير البلورية او الجيلاتينية او الغروية (والتي تتميز حبيباتها بمساحات اسطح كبيرة جداً) عنها في الرواسب البلورية خاصة اذا كانت البلورات كبيرة .

ب - **تأثير التركيز :** كلما زاد تركيز الشوائب في المحلول كلما زاد الادمصاص وينطبق ذلك على المحاليل المخففة من الشوائب .



اختلاف ادمصاص المواد الذائبة باختلاف تراكيزها .

ج - تأثير درجة الحرارة : تعتبر عملية الادمصاص عملية معطية للحرارة بمعنى ان الطاقة الحرارية تعطى للمحلول عند ادمصاص المواد على اسطح الحبيبات ، لذلك فإن خفض درجة حرارة المحلول سيؤدي الى زيادة الادمصاص اما رفع درجة الحرارة فسيزيد عملية انتقال المواد من اسطح الحبيبات الى المحلول وهي العملية العكسية للادمصاص .

د - تأثير الشحنات : تعتمد كمية المواد المدمصة على الشحنات الموجودة على اسطح الرواسب فكما سبق وان ذكر بأن حبيبات الرواسب تفضل ان تقوم بادمصاص الايونات الداخلة في تركيب الراسب لذلك فإذا وجدت زيادة من ايونات الفضة في نفس المحلول الذي يحتوي على راسب يودي الفضة فإن راسب سوف يدمص ايونات الفضة وتصبح الشحنات الموجودة على اسطح الحبيبات عبارة عن الشحنات موجبة ، لذلك فإذا وجد ايونات الرصاص كشوائب في المحلول فإن ادمصاص هذه الايونات يكاد يكون معدوماً وذلك بسبب التنافر الذي يحدث بين الشحنات الموجبة لايونات الرصاص في المحلول وايونات الفضة على سطح حبيبات الراسب ، اما اذا كانت ايونات الفضة موجودة بتراكيز ضئيلة في المحلول فإن ذلك سيوفر بعض المواقع على اسطح الحبيبات لادمصاص ايونات الرصاص ، وتزداد نسبة ادمصاص هذه الايونات لتصل الى 2% .

واخيراً اذا اضيف يودي البوتاسيوم الى المحلول فإن ذلك سيؤدي الى اكمال ترسيب ايونات الفضة وزيادة تركيز ايونات اليودي في المحلول وتقوم حبيبات راسب يودي

الفضة بادمصاص I^- الزائد وتصبح الشحنت السالبة هي الشحنت الموجودة على الاسطح الخارجية لحبيبات الراسب ويزداد تلوث راسب بأيونات الرصاص بشكل ملحوظ ليصبح 84.6% وذلك نتيجة للتجاذب بين الشحنت الموجبة لأيونات الرصاص في المحلول والشحنت السالبة لأيونات اليوديد الموجودة على الاسطح الخارجية لحبيبات الراسب يزداد ادمصاص الايونات بازدياد عدد الشحنت الموجودة على هذه الايونات .

هـ - تأثير ذوبان المركبات التي تكونها الشوائب على اسطح حبيبات الراسب :

وجد ان حبيبات الراسب تفضل ادمصاص ايونات الشوائب التي تكون مركبات اقل ذوبانا على اسطح هذه الحبيبات .

فإذا وجدت ايونات الكلوريد ، البروميدي ، الكلورات ، النترات في نفس المحلول مع راسب كبريتات الباريوم وفي وجود زيادة من ايونات الباريوم فإن الراسب سيقوم بادمصاص ايونات الباريوم ليكون طبقة اولية موجبة ثم يقوم بادمصاص ايونات النترات بشكل اقوى يليه ايون الكلورات ثم الكلوريد واخيرا البروميدي ويرجع ذلك الى ان نترات الباريوم (التي تتكون على اسطح حبيبات الراسب نتيجة لعملية ادمصاص) اقل ذوبانا من كلورات الباريوم التي هي اقل ذوبانا من كلوريد الباريوم وهذا الاخير اقل ذوبانا من بروميد الباريوم . اما اذا كانت ايونات الكبريتات موجودة بكمية زائدة مع راسب كبريتات الباريوم وايونات البوتاسيوم واللكالسيوم والرصاص كشوائب فإن الراسب سيقوم بادمصاص ايونات الكبريتات لتكوين طبقة اولية سالبة يليها ايونات الرصاص ثم ايونات الكالسيوم واخيراً ايونات البوتاسيوم وذلك لأن كبريتات الرصاص المتكونة على اسطح الحبيبات اقل ذوباناً من كبريتات الكالسيوم وكلاهما اقل ذوباناً من كبريتات البوتاسيوم .

و -تأثير الظروف التي يتم عندها الترسيب : يمكن ان تقلل الظروف التي يتم عندها

الترسيب عملية ادمصاص او تزويدها بشكل ملحوظ ، فاستعمال محاليل مركزة لترسيب الرواسب غير البلورية او الجيلاتينية يؤدي الى نقص ادمصاص الشوائب ، وعلى عكس ذلك فإن استعمال محاليل مركزة لترسيب الرواسب البلورية يؤدي الى زيادة ادمصاص الشوائب ايضا .

ان ترك الرواسب البلورية لفترات طويلة في المحلول (هضم الراسب) يؤدي الى تقليل من ادمصاص الشوائب وذلك على عكس الرواسب غير البلورية والغروية والتي يؤدي تركها في المحلول الى زيادة ادمصاص الشوائب .

تكوين البلورات المختلطة :

تعرف المركبات التي تكون شكلاً بلورياً معيناً بأنها متشابهة في الشكل البلوري ويرجع ذلك إلى أن هذه المواد أو المركبات لها صيغ كيميائية متشابهة، والأيونات التي تدخل في تكوينها مرتبطة بروابط متشابهة .

كما أن أحجام الأيونات وأقطارها تكون متساوية وعليها شحنات متشابهة وبالتالي فإن تبلور هذه المركبات عند وجودها في محلول واحد ينتج عنه بلورات مختلطة تدخل في تكوينها المركبات المذكورة بنسب مختلفة تبعاً لتركيز هذه المركبات في المحلول بمعنى أن المركبات تتقاسم بناء البلورة الواحدة.

ومن أحسن الأمثلة التي توضح ذلك هو ما يحدث عند تبلور أملاح الشب ذات الألوان المختلفة من نفس المحلول ، فعند إذابة مخلوط من الشب البوتاسي $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ عديم اللون و شب الكروم $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ذو اللون البنفسجي الغامق في الماء وبعد ترك المحلول لفترة من الزمن للتبلور تظهر بلورات تحتوي على مخلوط من أملاح الشب السابقة أي أن البلورة تحتوي على كل من Al و Cr في نفس الوقت .

وكلما زادت نسبة شب الكروم (تركيز الكروم) في المحلول كلما ازداد غمق اللون البنفسجي في هذه البلورات ، وبأستخدام تراكيز مختلفة أو مخاليط ذات تراكيز مختلفة من الملح يمكن الحصول على بلورات يختلف غمق اللون البنفسجي فيها تبعاً لنسبة شب الكروم إلى شب البوتاس وتتحصّر بين البلورات التي تحتوي على شب البوتاس فقط (أي البلورات عديمة اللون) وبين البلورات التي تحتوي على شب الكروم فقط (أي البلورات ذات اللون البنفسجي الغامق) وذلك لأن كل من Al و Cr يحل أحدهما محل الآخر في البناء البلوري نظراً لتساوي حجم أيوناتهما .

وإذا وجد أيون له نفس حجم وقطر أحد الأيونات التي تدخل في تركيب الراسب في نفس المحلول و أثناء الترسيب فإن هذه الأيون يمكن أن يحل محل أيون الراسب في الراسب وينتج عن ذلك تكون بلورات مختلطة وذلك يعتبر تلوثاً للراسب أثناء الترسيب أي ترسيب مرافق .

فعند وجود أيون الراديوم Ra^{2+} الذي قطره 1.52Å في نفس المحلول أثناء الترسيب أيون الباريوم Ba^{2+} (والذي قطره يساوي تقريباً قطر الأيون السابق 1.43Å) بواسطة

ايون الكبريتات فإن كبريتات الباريوم (الراسب الرئيسي) وكبريتات الراديوم (تمثل الشوائب) يكونان مركبات متشابهة بلورياً في نفس المحلول، وتتكون نتيجة لذلك بلورات من الراسب الرئيسي والشوائب.

اما في حالة وجود ايون الراديوم اثناء ترسيب كبريتات الكالسيوم فإنه لا يحدث اي ترسيب مرافق للراديوم وذلك لعدم تكون بلورات مختلطة بسبب صغر قطر ايون الكالسيوم 1.06\AA مقارنة بقطر ايون الراديوم، ومن امثلة تلوث الراسب عن طريق تكوين بلورات مختلطة:

- ايون الكلوريد يحل محل البروميد في راسب AgBr لتكوين بلورات مختلطة من AgBr . AgCl
- ايون الكرومات يحل محل ايون الكبريتات في راسب BaSO_4 لتكوين بلورات مختلطة من BaCrO_4 و BaSO_4 .
- ايون الرصاص Pb^{2+} يحل محل ايون الباريوم Ba^{2+} في راسب BaSO_4 لتكوين بلورات مختلطة من PbSO_4 و BaSO_4 .

ويعرف القانون الذي يوضح توزيع الايون الذي يدخل في تكوين البلورة (الايون الرئيسي) والايون الذي يحل محله في البلورة (ايون الشوائب) بقانون التوزيع وهو:

$$\left(\frac{I}{P}\right)_{PPT} = D \left(\frac{I}{P}\right)_{soln}$$

I: تمثل كمية ايون الشوائب

P: تمثل كمية الايون الرئيسي في البلورة

D: معامل التوزيع

$\left(\frac{I}{P}\right)_{PPT}$: تركيز الايونات المذكورة في الراسب.

$\left(\frac{I}{P}\right)_{soln}$: تركيز الايونات المذكورة في المحلول.

ويمكن تطبيق القانون السابق على حالة تلوث راسب كبريتات الباريوم بأيونات الراديوم، اي ان الايون الرئيسي هو الباريوم وايون الشوائب هو الراديوم كالتالي:

$$D = \left(\frac{Ra}{Ba}\right)_{ppt} / \left(\frac{Ra}{Ba}\right)_{soln}$$

فإذا كانت $D > 1$ فإن ذلك يعني ان ايون الشوائب Ra^{2+} ينتقل من المحلول الى الراسب وان تركيز هذا الايون في البلورات المختلطة اعلى من تركيزه في المحلول وذلك لأن ذوبان الشوائب المرافقة اقل من ذوبان الراسب الاصلي ، وهو ما حدث في المثال السابق حيث ان ذوبان كبريتات الراديوم اقل من ذوبان كبريتات الباريوم . وعندما تكون $D > 1$ فإن هذا يعني ان الشوائب انفصلت عن المحلول وذلك في حالة استخدام الراسب كمجمع لغرض فصل الراديوم الذي يمثل الشوائب والموجود بتراكيز ضئيلة جداً .

أما اذا كانت قيمة معامل التوزيع $D = 1$ فإن ذلك يعني ان تركيز ايونات الشوائب في المحلول وفي البلورات المختلطة يكون متساوياً ولم يحدث فصل للشوائب واخيراً اذا كانت قيمة معامل التوزيع $D < 1$ فإن ذلك يعني ان تركيز ايونات الشوائب في المحلول اعلى من تركيزها في البلورات المختلطة ولم يحدث فصل ايضاً .

وحيث ان تركيز الايونات (الايون الرئيسي وايون الشوائب) في المحلول وفي البلورات المختلطة يختلف في نهاية الترسيب عنه في بدايته ، ففي بداية الترسيب نجد ان تركيز الراديوم (ايون الشوائب) في المحلول اعلى نسبياً ، ومع بداية تكون الراسب يميل الى الانتقال الى البلورات .

وبالتالي نجد ان الطبقات الداخلية للبلورات المختلطة تحتوي على كميات اكبر من الراديوم إذا ما قورنت بالطبقات الخارجية وذلك لأن تركيز هذا الايون في المحلول يتناقص باستمرار الترسيب نتيجة لتكوين البلورات المختلطة ، لذلك فإن الصورة اللوغاريتمية لقانون التوزيع تكون اكثر دقة في التعبير عن تركيز الايونات في المحلول والراسب (البلورات المختلطة) :

$$\log \left(\frac{I_0}{I_r} \right) = \lambda \log \left(\frac{P_0}{P_r} \right)$$

I_0 : تمثل التركيز الاولي لأيون الشوائب في المحلول .

I_r : تمثل التركيز النهائي لأيون الشوائب في المحلول .

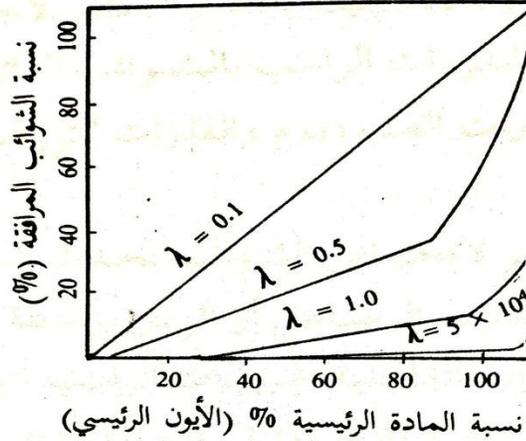
P_0 : تمثل التركيز الاولي للأيون الرئيسي في المحلول .

P_r : تمثل التركيز النهائي للأيون الرئيسي في المحلول .

λ : معامل التوزيع اللوغاريتمي .

وينطبق ما ذكر عن معامل التوزيع D تماماً على المعامل اللوغاريتمي حيث انه اذا كان اكبر من 1 فإن ذلك يعينان الشوائب اكثر تركيزاً في البلورات وهناك عملية فصل

للشوائب ، واذا كان يساوي 1 فإن تركيز الشوائب متساوي في المحلول وفي الراسب ، اما اذا كانت اقل من 1 فإن الشوائب اكثر تركيزاً في المحلول ولا يحدث فصل في كلا الحالتين كما هو موضح بالشكل التالي :



شكل ١٣ - ٥ : منحنى التوزيع اللوغاريتمي .

- انحباس الشوائب بين الطبقات الداخلية للبلورات او تلوث الطبقات الداخلية للبلورات :

سبق وان ذكر ان حدوث الراسب يبدأ بتكوين الانوية ويلي ذلك ترسب طبقات من الراسب على الاسطح الخارجية للانوية اثناء عملية النمو البلوري وتقوم الاسطح الخارجية للانوية والطبقات المترسبة بادمصاص الشوائب ومع استمرار النمو البلوري وترسب طبقات جديدة يحدث انحباس للشوائب بين الطبقات المترسبة والتي لم تعد تمثل الاسطح الخارجية للبلورات بل اصبحت طبقات داخلية . ولذلك فإن هذا النوع من الشوائب اكثر شيوعاً في الرواسب البلورية .

ويتأثر انحباس الشوائب بنفس العوامل التي تؤثر على الادمصاص او الامتزاز السطحي، ومن هنا جاء الاسم ادمصاص الطبقات الداخلية للشوائب الذي يطلق احياناً على التلوث عن طريق انحباس الشوائب ، فتركيز الشوائب ودرجة الحرارة وذوبان المركبات المتكونة على الاسطح الداخلية للبلورات الخ ، كلها عوامل تؤثر على نسبة التلوث الذي يحدث بانحباس الشوائب كما ان نوع الشوائب الموجودة في الطبقات الداخلية للبلورات يتأثر بطريقة الاضافة ، فعند اضافة حمض الكبريتيك ببطء لترسيب

ايون الباريوم في محلول كلوريد الباريوم ، فإن بلورات الراسب تنمو في وسط يحتوي على ايون الباريوم وتقوم بادمصاص هذا الايون والذي بدوره يقوم بادمصاص ايونات الكلوريد او البروميدي او اليوديدي او النترات ان وجدت في المحلول ، وينتج عن ذلك تلوث الراسب بهذه الايونات السالبة أما اذا كانت الاضافة عكسية بمعنى ان يضاف محلول كلوريد الباريوم ببطء الى محلول حمض الكبريتيك فإن بلورات راسب كبريتات الباريوم تنمو في وسط يحتوي على ايون الكبريتات وتقوم بادمصاص هذا الايون الذي بدوره يقوم بادمصاص ايونات الهيدروجين او الصوديوم او البوتاسيوم وينتج عن ذلك تلوث الراسب بهذه الايونات الموجبة .

ويمكن استغلال ما سبق في التقليل من عملية انحباس الشوائب اذا كانت هناك فكرة مسبقة بنوع الشوائب الموجودة في المحلول (ايونات سالبة او ايونات موجبة) . فعلى سبيل المثال اذا كان ايون الكلوريد يمثل ايون الشوائب فقد وجد ان اضافة حمض الكبريتيك ببطء الى محلول كلوريد الباريوم ينتج عنه راسب من كبريتات الباريوم يحتوي على 1.6% من ايون الكلوريد (ايون الشوائب) .

أما اذا اضيف محلول كلوريد الباريوم السابق الى محلول حمض الكبريتيك تحت نفس الظروف السابقة من تركيز ودرجة حرارة ... الخ ، فإن راسب كبريتات الباريوم يحتوي على 0.13% فقط من ايون الكلوريد . وبدلاً من انحباس الشوائب مباشرة بين الطبقات الداخلية للبلورات فإنه من الممكن حدوث انحباس لاجزاء من المذيب والشوائب الذائبة فيه وهو ما يعرف بانحباس المذيبات وهذا معروف في عدد من الخامات مثل الكوارتز والجبس ، ويحدث ايضاً عند ترسيب البوتاسيوم على هيئة بركلورات البوتاسيوم حيث يحدث انحباس لاجزاء من المذيب وتتلوث الطبقات الداخلية لبلورات الراسب بالشوائب الذائبة فيه مثل حمض البركلوريك وبركلورات الصوديوم والفلزات التي قد تكون موجودة في المحلول . وهناك نوع اخر لانحباس الشوائب يحدث نتيجة لتكون المركبات الكيميائية ، فعند ترسيب الرصاص او الزئبق بواسطة كبريتيد الهيدروجين يحدث تلوث للطبقات الداخلية لحبيبات الراسب نتيجة للترسيب المرافق لأيونات الشوائب السالبة الموجودة في المحلول مثل الكلوريد والبروميدي واليوديدي وذلك نتيجة لتكون الايونات المعقدة $(PbI)^+$ او $(HgCl)^+$.. الخ ، في نفس المحلول الذي يتم في الترسيب ، مما يؤدي الى ترسب هذه الايونات على هيئة $(HgCl)_2S$ ولونه ابيض و $(PbI)_2S$ ولونه بني محمر ، وانحباس هذه المركبات بين الطبقات الداخلية لحبيبات الراسب .

وينبغي التمييز بين التلوث الناتج عن انحباس الشوائب والتلوث الناتج عن تكون البلورات المختلطة ، فعلى الرغم من ان كلاهما يعتبر تلوثاً داخلياً للبلورات او لحبيبات الراسب فإن انحباس الشوائب يحدث في اجزاء معينة من البلورات وليس بشكل متجانس حيث تزداد كمية الشوائب على الطبقات الاولى او الداخلية للبلورات مقارنة بالطبقات المقاربة لأسطح البلورات ، أما في حالة البلورات المختلطة فإن الشوائب تتقاسم عملية بناء البلورات مع الايون الرئيسي وبشكل متجانس في جميع اجزاء البلورة .

ثانيا - الترسيب اللاحق او الترسيب الحثي :

يختلف هذا النوع من تلوث الرواسب عن الترسيب المرافق في كونه يحدث بعد الانتهاء من ترسيب الايون المراد تقديره وهو ترسيب كيميائي لايونات الشوائب الا انه لا يتعبر تداخلا وذلك لان هذا الترسيب لا يتم اثناء الترسيب الكيميائي للايون المراد ترسيبه ومن هنا جاءت تسمية الترسيب اللاحق .

ومن امثلة هذا النوع من تلوث الرواسب هو ترسيب كبريتيد الزنك الذي يحدث على اسطح حبيبات راسب كبريتيد النحاس حيث يترسب الاخير والذي حاصل إذابته اقل في الوسط الحمضي ، وبعد انتهاء الترسيب يترسب كبريتيد الزنك على اسطح الراسب الاول .

وقد وجد ان كبريتيد الزنك لا يترسب عند الظروف الحمضية المذكورة اذا وجد ايون الزنك لوحده ، وبالتالي فإن عملية الترسيب السابقة لكبريتيد الزنك في الوسط الحمضي حدثت نتيجة لعملية الحث من قبل راسب كبريتيد النحاس ، ومن هنا جاءت تسمية هذا النوع من تلوث الرواسب بالترسيب الحثي .

وقد لوحظ ان عملية الترسيب اللاحق لكبريتيد الزنك يمكن تلافيها عن طريق فصل كبريتيد النحاس عن ايونات الزنك (الشوائب) وذلك بالترشيح الفوري بعد الانتهاء من ترسيب كبريتيد النحاس مباشرة ، أما اذا ترك الراسب في المحلول لبعض الوقت فيتلوث الراسب بكبريتيد الزنك نتيجة للترسيب اللاحق .

ويمكن حدوث الترسيب اللاحق لكبريتيد الزنك في وجود كبريتيدات اخرى مثل كبريتيد الزئبق HgS وكبريتيد الزرنيخ As_2S_3 وكبريتيد القصدير SnS وكبريتيد الرصاص PbS .

وهناك تفسيرات عديدة تحاول ان تشرح سبب حدوث هذه الظاهرة اهمها حدوث تركيز للمادة المرسبة عن طريق الادمصاص السطحي حيث تقوم حبيبات راسب الايون

المراد تقديره مثل كبريتيد النحاس بادمصاص ايون الكبريتيد على الاسطح الخارجية الى ان يصبح تركيز هذا الايون على اسطح الحبيبات اكثر من تركيزه في المحلول مما يسهل عملية ترسيب ايونات الشوائب على الاسطح الخارجية للحبيبات (نظراً لتجاوز قيمة حاصل الاذابة) وعلى هيئة كبريتيدات .

والتفسير الاخر هو تكون بعض المركبات المتوسطة مثل الهيدروكبريتيدات التي تقوم بعملية الحث ، فعلى سبيل المثال يحدث الترسيب اللاحق لكبريتيد الزنك في وجود كبريتيد النحاس عن طريق تكون كبريتيد النحاس .

والتفسير الاخير هو ان عملية الترسيب اللاحق تمر بعدة مراحل يتكون خلالها عدد من المركبات المتوسطة التي تؤدي في النهاية الى تكون الرواسب اللاحقة .

ومن الامثلة المعروفة للترسيب اللاحق اوكسالات الماغنسيوم على حبيبات راسب اوكسالات الكالسيوم ، فمن المعروف ان اضافة الاوكسالات الى محلول يحتوي على ايونات الماغنسيوم لا يؤدي الى ترسيب اوكسالات الماغنسيوم ، ويعود السبب في الغالب الى تكون مركب معقد ذائب ولكن في وجود ايونات الكالسيوم تترسب اوكسالات الكالسيوم وتعمل على حث ترسيب اوكسالات الماغنسيوم .

وايضا ترسيب كبريتيد الثاليوم من الوسط الحمضي بواسطة كبريتيد الهيدروجين في وجود احد كبريتيدات العناصر الاتيه : الزرنيخ ، الانتيمون ، القصدير ، الرصاص ، الزئبق و النحاس ، مع العلم ان كبريتيد الثاليوم لا يترسب لو وجدت ايونات الثاليوم لوحدها في المحلول ، كذلك ترسيب اللاحق لايونات المنجنيز والكوبالت والنيكل والحديد بواسطة كبريتيد الهيدروجين في وسط حمض الخل وفي وجود كبريتيد الزنك مع العلم بأن كبريتيدات العناصر السابقة لا تترسب تحت الظروف السابقة وفي عدم وجود كبريتيد الزنك .

التخلص من الشوائب او تقليل نسبة تلوث الرواسب :

قد يكون من الصعب التخلص تماماً من جميع الشوائب التي تؤدي الى حدوث الرواسب الا ان التقليل من نسبتها وبشكل كبير جداً امر ممكن ، وبسبب وجود انواع مختلفة من الرواسب وإمكانية تلوث هذه الرواسب بأنواع مختلفة من التلوث فإنه يصعب اتباع قواعد عامة للتخلص كلية من تلوث الرواسب .

كذلك فإن على الكيميائي انتقاء ما هو مناسب من القواعد التالية المتبعة لتقليل نسبة التلوث الرواسب وذلك تبعاً لنوع الرواسب ونوع التلوث المتوقع واضعاً في ذهنه ان بعض هذه القواعد التي قد تؤدي الى التقليل من تلوث رواسب معينة او نوع معين من التلوث قد لا يؤثر على الاطلاق على الانواع الاخرى من الرواسب لتلوث ، بل وعلى العكس من الممكن ان تؤدي الى زيادة تلوث الانواع الاخرى من الرواسب او ارتفاع نسبة نوع اخر من التلوث .

١- استخدام المحاليل المخففة يقلل بشكل واضح من التلوث الناتج من الادمصاص السطحي خاصة في حالة الرواسب البلورية حيث ان ذلك يؤدي الى تكون بلورات ذات احجام كبيرة مما يقلل المساحات السطحية الخارجية وبالتالي الادمصاص السطحي ، ولا يؤثر استعمال المحاليل المخففة على التلوث الناتج عن تكون البلورات المختلطة او الترسيب اللاحق ، كما ان استعمال المحاليل المخففة قد يزيد فرص الادمصاص في حالة الرواسب الجيلاتينية او الغروية وذلك لأن استعمال المحاليل المركزة يؤدي الى تكون عدد اكبر من الانوية والحبيبات مما يقلل المسافات بين الحبيبات ويسهل تجمعها وتآثر الراسب مما ينتج عنه مساحات سطحية معرضة اصغر وبالتالي يقل الادمصاص بشكل ملحوظ .

٢- يؤدي رفع درجة الحرارة للمحلول الى زيادة انتقال ايونات الشوائب من اسطح الحبيبات الى المحلول وهي العملية العكسية للادمصاص وينطبق ذلك على جميع انواع الرواسب ، لذلك فإن الترسيب من المحاليل الساخنة يقلل كثيراً من الادمصاص السطحي والتلوث الناتج عن احتباس الشوائب او المذيبيات .

٣- التحريك المستمر اثناء الاضافة يؤدي الى تجانس المحلول بالايونات الداخلة في تفاعل الترسيب ويقلل من وجود التراكيز الموقعية او المحلية ، وبالتالي الحصول على راسب بلوري مما يقلل من الادمصاص واحتباس الشوائب والمذيبيات ، الا انه لا يساعد على تآثر وتجمع الحبيبات في الرواسب الجيلاتينية او المعلقة ، مما يؤدي الى زيادة مساحة السطح المعرض وبالتالي زيادة ادمصاص الشوائب .

٤- ترك المحلول لفترة طويلة قبل الترشيح او ما يعرف بالهضم يؤدي الى ذوبان البلورات والحبيبات الصغيرة للراسب وتكون بلورات اكبر (كما سبق وان ذكر) وهذا يؤدي الى تقليل ادمصاص الشوائب ، وتؤدي عملية الهضم الى

التقليل من انحباس الشوائب والمذبيبات لنفس السبب الا انها تزيد من فرص تكون الرواسب اللاحقة والتي تحتاج الى بعض الوقت بعد الانتهاء من ترسيب الايون الرئيسي.

٥- تؤدي عملية غسل الراسب باستخدام مادة الكتروليتية في سائل الغسيل الى التقليل من نسبة التلوث الناتج عن ادمصاص الشوائب بشكل كبير جداً وملحوظ ، الا ان غسل الراسب لا يؤثر اطلاقاً على انواع التلوث الاخرى .

٦- يؤدي إضافة مادة الكتروليتية الى وسط الترسيب الى تجمع وتخرثر الرواسب الجيلاتينية او الغروية (المحاليل المعلقة) نتيجة لمعادلة الشحنات الموجودة على حبيبات هذه الرواسب مما يساعد على تقليل المساحات السطحية المعرضة وذلك يقلل التلوث الناتج من ادمصاص الشوائب بشكل ملحوظ .

٧- وجد ان نسبة التلوث تقل كثيراً باستخدام المواد المرسبة العضوية اذا ما قورنت باستخدام المرسبات غير العضوية عند ترسيب نفس الايون .

٨- إذا كان بالامكان فصل الايون او الايونات التي تؤدي الى تلوث الراسب قبل البدء في عملية الترسيب فإن ذلك يمنع التلوث ، الا ان هذه العملية متعبة وتحتاج الى وقت .

٩- من الممكن تغيير الحالة التأكسدية لأيونات الشوائب لغرض التقليل من التلوث حيث نجد ان تحويل الايونات ذات الشحنات العالية مثل Fe^{3+} والتي لها مقدرة عالية على تلوث الرواسب عن طريق ادمصاص الى ايونات ذات عدد اقل من الشحنات Fe^{2+} يؤدي الى نقص ملحوظ في ادمصاص هذه الايونات

١٠- يمكن تقليل من التلوث عن طريق تكوين مركب معقد ذائب مع الايون المسبب لتلوث الراسب (حجب) .

١١- إعادة الترسيب : تعتبر طريقة إذابة الراسب ثم إعادة ترسيبه الطريقة الفعالة والوحيدة التي تقلل من جميع انواع التلوث ، وبغض النظر عن نوع الراسب المتلوث فقد لوحظ ان نسبة معينة من الشوائب تنتقل الى حبيبات الراسب بينما تظل الكمية الباقية في المحلول وذلك اثناء عملية الترسيب الاولى، بمعنى ان هناك حالة اتزان فيما يتعلق بتوزيع الشوائب بين المحلول والراسب، فعلى سبيل المثال يمكن ان تنتقل 50% من الشوائب الى الراسب وتظل الـ 50% الباقية في المحلول ، لذلك فإن عملية إذابة الراسب وإعادة ترسيبه ثانية سوف تؤدي الى انتقال نصف كمية الشوائب التي ادت الى تلوث

الراسب اثناء الترسيب الاول الى المحلول وبالتالي تقل كمية الشوائب في الراسب الى 25% من الكمية الموجودة في المحلول الاصلي ، لذلك نجد انه في بعض الحالات ينصح بإضافة كمية كبيرة من الماء الى المحلول وذلك لجعل الاتزان في صالح انتقال الشوائب من الراسب الى المحلول ، وبالرغم من ان هذه الطريقة تساعد على التقليل من جميع انواع التلوث سواء كانت سطحية او داخلية فإنها لا تستخدم الا عند الضرورة القصوى وذلك لتجنب عدم اطالة وقت التحليل الوزني وكذلك الاخطاء التي تحصل نتيجة لفقدان اجزاء من الراسب اثناء الترشيح والغسل والاذابة وهي خطوات سيؤدي تكرارها حتماً (نتيجة لإعادة الترسيب) الى فقدان اجزاء من الراسب .

١٢ - في حالة عدم امكانية تقليل تلوث الرواسب بالطرق السابقة او عدم فعاليتها فإنه يتم تقدير كمية الشوائب في الراسب تقديراً كمياً وذلك بعد الانتهاء من خطوات التحليل الوزني المختلفة وبعد عمل الحسابات والحصول على النتائج تجري بعد ذلك عملية تصحيح للنتائج بمعرفة كمية الشوائب في الراسب .

يوضح الجدول التالي اثر بعض الطرق السابقة على الانواع المختلفة من تلوث الرواسب وبالتالي على نقاوة الراسب .

وتجدر الاشارة الى ان اغلب الشوائب التي تصاحب الراسب تسبب اخطاء ايجابية بمعنى زيادة في الوزن عن الواقع ولكن في بعض الاحيان قد يسبب التلوث خطأ سلبياً ، فمثلاً بالنسبة للشوائب الانحباس عند ترسيب الباريوم على هيئة كبريتات الباريوم نجد ان انحباس الـ $Ba(NO_3)_2$ يؤدي الى خطأ ايجابي وذلك لأن الوزن الجزيئي لـ $Ba(NO_3)_2$ اعلى من الوزن الجزيئي لـ $BaSO_4$ ولكن انحباس يؤدي الى خطأ سلبي نظراً لأن الوزن الجزيئي لـ $BaCl_2$ اقل من الوزن الجزيئي لـ $BaSO_4$.

الماء في الرواسب :

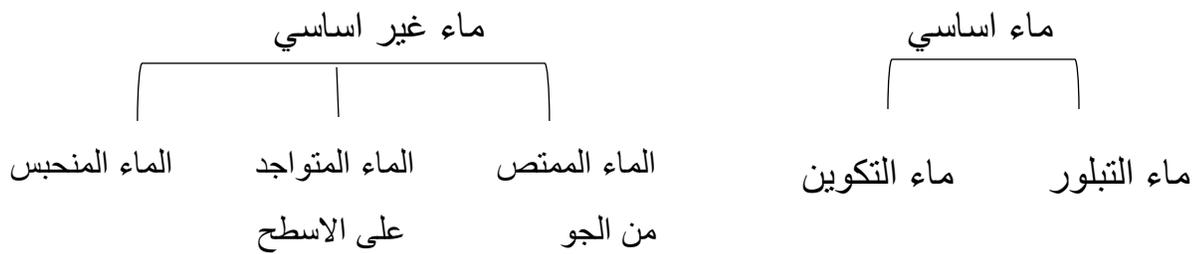
على الرغم من ان الكثيرين لا يعتبرون الماء من الملوثات الرئيسية للرواسب الا ان اجراء الغالبية العظمى من عمليات الترسيب في المحاليل المائية واستخدام الماء (سواء النقي او المذاب فيه بعض المواد الالكتروليتيية) لغسل الانواع المختلفة من الرواسب ، إضافة الى عدم اخذ الاحتياطات اللازمة للتخلص من الماء بعد الترشيح و اثناء التجفيف والحرق ، فإن كل ذلك يمكن ان يؤدي الى جعل الماء مصدر خطأ كبير في عملية التحليل الوزني ، خاصة وأنه يصعب التأكد من وجود الماء في الرواسب بالاعتماد على الكواشف الكيميائية او على التغيرات التي تحدث في الشكل العام لحبيبات الراسب او في لون الراسب وذلك لأن وجود الماء في الراسب لا يحدث اي من التغيرات المذكورة .

وهناك نوعان من الماء المتواجد في الرواسب هما الماء الاساسي والماء غير الاساسي.

جدول : اثر بعض الطرق المتبعة للتقليل من تلوث الرواسب على الانواع المختلفة للتلوث ، حيث تعني + ان الطريقة المتبعة ادت الى زيادة نقاوة الراسب و- ان الطريقة المتبعة ادت الى نقص نقاوة الراسب و 0 ان الطريقة المتبعة لا تؤدي على الاطلاق الى اي تغيير في نقاوة الراسب .

نوع التلوث				الطريقة المتبعة
الترسب اللاحق	انحباس الشوائب والمذبيبات	الادمصاص السطحي	تكون البلورات المختلطة	
0	+	+	0	استخدام المحاليل المخففة
-	+	+	+	الإضافة البطيئة للمادة المرسبة
-	+	+	-	عملية الهضم
0	+	+	-	رفع درجة حرارة المحاليل
0	+	+	+	محاولة تجميع حبيبات الراسب
0	0	+	0	غسل الراسب
+	+	+	+	إعادة الترسيب

الماء في الرواسب



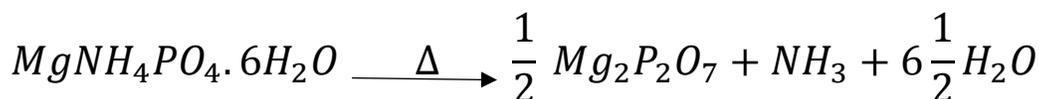
الشكل السابق يوضح الطرق المختلفة التي يمكن ان يتواجد بها الماء في الرواسب .

الماء الاساسي او الماء الذي يدخل في التركيب الكيميائي للراسب :

يمثل هذا الماء جزءاً من الصيغة الكيميائية للراسب إما على شكل ماء تبلور او ماء التكوين .

ويمكن توضيح هذين النوعين بالرجوع الى مركب فوسفات الماغنسيوم النشادرية المائية $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ وهو مركب ثابت في درجة حرارة الغرفة وكثيراً ما يستخدم كصورة موزونة عند تقدير الماغنسيوم او الفوسفات ، وهناك ستة مولات (جزيئات) ماء تدخل في الصيغة الكيميائية لكل مول واحد (جزئ) من فوسفات الماغنسيوم النشادرية وتمثل الصيغة الكيميائية السابقة المركب المترسب تماماً، ونظراً لأنه مركب ثابت في درجة حرارة الغرفة كما ذكر، لذلك فإنه لا يوجد اي صيغ كيميائية اخرى لمركبات قد تنتج عن التفكك او عن فقد الماء التبلور او جزء منه بالتالي فإنه لن يحدث اي خطأ عند استعمال الصيغة الكيميائية السابقة

$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ لحساب الوزن الجزيئي للراسب ، وبعد الانتهاء من عملية الحرق يفقد المركب السابق $6 \frac{1}{2}$ مولات ماء حسب المعادلة التالية :



ان ستة مولات منها تمثل ماء التبلور ونصف المول المتبقي وهو ما يعرف بماء التكوين نتج من الهيدروجين و الاكسجين الموجودين في المركب على اشكال اخرى غير الماء ، مثل الهيدروجين الموجود في النشادر والاكسجين الموجود في الفوسفات ، لذلك وفي مثل هذه الحالات ينبغي معرفة ما يحدث تماماً مثل عدد مولات الماء المفقودة وهل هي ناتجة عن فقدان كل ماء التبلور او جزء منه او انها تمثل ماء التكون وكم مول ماء تبقى بعد الحرق وما هي الصيغة الكيميائية للمركب المتبقي بعد الحرق وهل هو مركب واحد او خليط من مركبين او اكثر وهكذا

كما ان اختيار درجات الحرارة التي يتم عندها الحرق عامل مهم جداً وذلك لضمان التخلص من ماء التبلور كلية والحصول على مركب واحد فقط له صيغة كيميائية واحدة ثابتة ومعروفة ، فعلى سبيل المثال يمكن ان يفقد المركب السابق جزءاً من ماء التبلور اذا ما استخدمت درجات الحرارة منخفضة نسبياً لعملية الحرق ويكون الناتج راسباً يمثل مخلوطاً من مركبين او اكثر لهما نفس الصيغة ، ولكن يختلف عدد مولات ماء التبلور في هذه المركبات ايضاً .

وعند ترسيب المركب السابق من المحاليل الساخنة حيث تترسب فوسفات الماغنسيوم النشادرية التي تحتوي على مول ماء تبلور واحد فقط ، ويترك المحلول لفترة زمنية يتحول جزء من الفوسفات المتكونة الى فوسفات الماغنسيوم النشادرية التي تحتوي على ستة مولات ماء التبلور ، وذلك اثناء عملية الهضم المذكورة .

وفي مثل هذه الحالات يصبح الراسب عبارة عن مخلوط من مركبات ولا يمكن تمثيله بصيغة كيميائية واحدة محددة وبالتالي يصبح من المستحيل حساب الكمية الحقيقية لأي عنصر من هذا الراسب .

الماء غير الاساسي او الذي لا يدخل في التركيب الكيميائي للراسب :

وهذا النوع لا يدخل في الصيغة الكيميائية للراسب ويمكن ان يمتص من الهواء او من الرطوبة الموجودة في الجو ويعرف بالماء الممتص من الجو ، ومثال ذلك مركب اوكسالات الكالسيوم المائية الذي يحتوي على مول واحد ماء تبلور فقط والذي سبق تجفيفه عند 105 درجة مئوية والذي يقوم وبسرعة بامتصاص 1% من وزنه من الرطوبة .

ويمكن ان ينتقل الماء من المحلول الى اسطح حبيبات الراسب وهو ما يعرف بالماء المتواجد على الاسطح الخارجية حيث يمكن ان يكون هذا الماء طبقات رقيقة حول كل حبيبة من حبيبات الراسب او في التجاويف الموجودة في اسطح الحبيبات او في الممرات الشعرية في الحبيبات ويسبب وجود الماء في الاماكن المذكورة الرواسب بالشوائب الموجودة في الوسط الذي يتم فيه الترسيب .

واخيراً يمكن انحباس الماء اثناء عملية النمو البلوري وهو ما يعرف بالماء المنحبس ولا يمكن التخلص منه عند درجات حرارة التجفيف العادي (100-130 درجة مئوية) ومن الضروري استخدام درجات عالية نسبياً او اعادة الترسيب .

الباب الأول : طرق التحليل الطيفي

الفصل الأول

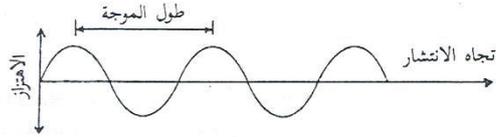
مدخل عام إلي طرق التحليل الطيفي

تعتبر طرق التحليل الطيفي spectrophotometric methods of analysis وخاصة في المجال المرئي من أهم الطرق المستخدمة في التحليل الكيميائي وأكثرها شيوعا نظرا لسهولة وسرعتها ودقتها. بالإضافة إلى حساسيتها العالية. وتعتمد معظم هذه الطرق على انبعاث أو امتصاص جزء من الأشعة الالكترومغناطيسية من قبل المادة المراد تحليلها analyte حيث أن شدة الأشعة intensity المنبعثة أو الممتصة تعبر عن تركيز المادة بينما طول موجتها يعطي فكرة عن نوع المادة المحللة بمعنى أن هذه الطرق تستخدم كأداة للتحليل الكمي والكيفي معا. وفي هذا الفصل سنوضح المبادئ الرئيسية لهذه الطرق.

١- ١ : الأشعة الالكترومغناطيسية: Electromagnetic Radiation

الأشعة الالكترومغناطيسية نوع من أنواع الطاقة ويكفي أن نتحقق من ذلك بأن نتقف تحت ضوء الشمس الحارة لمدة قصيرة. هذه الأشعة ذات خواص موجية حيث تهتز بشكل عامودي على اتجاه انتشارها (شكل ١- ١). ويمكن تمييز الأشعة بطول موجتها wavelength

الذي يمثل المسافة بين قمتين متتاليتين أو أي نقطتين متماثلتين متتاليتين على مسار الأشعة (دورة كاملة) ويقاس بالمتر m أو السنتمتر cm أو الانجستروم A أو الميكرومتر um أو النانومتر nm تبعاً لمدي طولها



شكل ١- ١ : الحركة الموجية للأشعة الالكترومغناطيسية

$$Nm = 10 A^0 = 10^{-3} \text{ um} = 10^{-7} \text{ cm} = 10^{-9} \text{ m}$$

ويمكن وصف الأشعة بترددتها (frequency) الذي يمثل عدد الدورات الكاملة (عدد الموجات المارة بنقطة معينة في الثانية الواحدة (هيرتز Hz) ويمكن توضيح العلاقة بين طاقة الأشعة E وطول موجتها بالصيغ التالية :

$$E = h \nu \quad (1 - 1)$$

حيث يعرف الثابت h بثابت بلانك Planck's constant ويساوي 6.62×10^{-34} j-s

وتقاس الطاقة عادة بوحدة الجول (J) أو الالكترون فولت (eV) electron volts كما أن:

$$v = c/\lambda \quad (2-1)$$

حيث c سرعة الضوء وتساوي 2.998×10^{10} -cm/s وبالتعويض في المعادلة (1-1) من المعادلة (2-1) نحصل على :

$$E = h C/\lambda \quad (3-1)$$

ويتضح من هذه الصيغ أنه كلما قصر طول موجة الأشعة كلما زادت طاقتها وزاد ترددها بمعنى أن طول الموجة يتناسب عكسيا مع الطاقة والتردد.

لقد أصطلح على تسمية الأنواع المختلفة من الأشعة بالطيف الالكترومغناطيسي electromagnetic spectrum (جدول ١ - ١) حيث يوجد في أسفل الطيف أشعة الراديو و rfiو radiowave والميكروويف microwave ذات الطاقة المنخفضة والموجة الطويلة يلي ذلك الأشعة تحت الحمراء infrared وبعد ذلك يأتي مجال الأشعة المرئية visible الذي يمتد من 380. nm إلى 780 nm تقريبا ثم يأتي بعد ذلك مجال الأشعة فوق البنفسجية ultraviolet الذي يمتد من 380 nm إلى 10 nm إلا أن المدى المستخدم في التحليل الكيميائي هو 380 - 200 وفي أعلى الطيف تأتي الأشعة السينية x-rays وأشعة جاما وكلاهما ذو طاقة عالية وموجة قصيرة.

١ - ٢ : تفاعل المادة مع الأشعة :

عند تسليط حزمة من الأشعة على مادة ما فإن هذه الأشعة سوف تتفاعل مع المادة بعدة طرق. إذا انتقل جزء من طاقة الأشعة إلى المادة فإن العملية تسمى امتصاص absorption والعملية العكسية التي بواسطتها يتحول جزء من الطاقة الداخلية للمادة إلى طاقة أشعاعية تدعى انبعاث emission. وقد يحدث أن جزءا من الأشعة المسلطة على المادة بدلا من أن يمتص قد

يبعثر أو يعكس أو يكسر كما أنه قد تحصل تغيرات في استقطاب polarization الأشعة من جراء سقوطها على المادة. إن دراسة هذه التغيرات التي تحدث للأشعة من جراء سقوطها على المادة تمكننا من معرفة نوع وكمية المادة وهذا هو المبدأ العام لطرق التحليل الطيفي. وعلى الرغم من أننا في هذا الكتاب سنركز على طرق التحليل الطيفي في المجال المرئي والمجال فوق البنفسجي نظرة لشيوعها إلا أننا نؤكد أن المبادئ الرئيسية لطرق التحليل الطيفي عامة متشابهة والفهم الجيد لأي طريقة من هذه الطرق يساعد كثيرا على فهم الطرق الأخرى.

إن امتصاص المادة الأشعة جاما يؤدي إلى تغيرات في تركيب أنوية ذراتها (تفاعلات نووية). أما امتصاص المادة للأشعة السينية (ذات الطاقة الأقل من أشعة جاما) فينتج عنه انتقال الالكترونات الداخلية الموجودة في أغلفة K و L. ويسبب امتصاص الأشعة فوق البنفسجية

جدول ١-١ : مجال ومميزات الطيف الالكترومغناطيسي

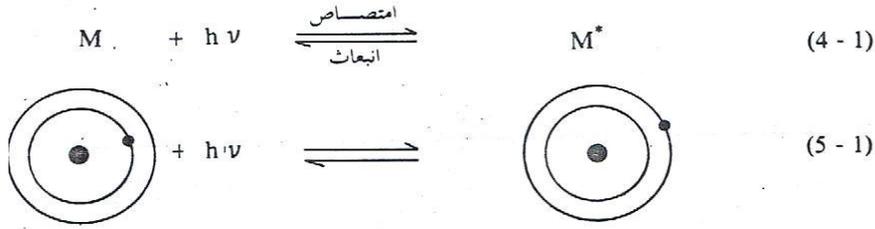
نوع الاشعة	مجال طول الموجة	مجال الطاقة	طبيعة الانتقالات المحدثة في المادة
اشعة جاما	$0.01\text{nm} >$	$1.24 \times 10^6 <$	انتقالات نووية
الاشعة السينية	0.01-10nm	1.24×10^6 $- 1.24 \times 10^3$	انتقال الالكترونات الداخلية لذرة المادة
الاشعة فوق البنفسجية البعيدة	10-200nm	$1.24 \times 10^3 - 6.2$	انتقال الالكترونات الخارجية لذرة او جزئ المادة
الاشعة فوق البنفسجية القريبة	200-380nm	6.2-3.1	""""""
الاشعة المرئية	380-780nm	3.1-1.6	""""""
الاشعة تحت الحمراء	0.780-400 μm	$1.6-1.24 \times 10^{-3}$	انتقالات اهتزازية ودورانية لجزئ المادة
اشعة الميكروويف	0.04-3cm	1.24×10^{-3} $- 3.7 \times 10^{-6}$	انتقالات دورانية وتغيرات في الدوران المغزلي للالكترون
اشعة الراديوويف	3cm<	$3.7 \times 10^{-6} >$	تغيرات في الدوران المغزلي لنواة الذرة

إن امتصاص المادة الأشعة جاما يؤدي إلى تغيرات في تركيب أنوية ذراتها (تفاعلات نووية). أما امتصاص المادة للأشعة السينية (ذات الطاقة الأقل من أشعة جاما) فينتج عنه انتقال الالكترونات الداخلية الموجودة في أغلفة K و L. ويسبب امتصاص الأشعة فوق البنفسجية

والمرئية انتقالات لالكترونات التكافؤ (الالكترونات الخارجية). أما عن الأشعة ذات الطاقة المنخفضة مثل الأشعة تحت الحمراء والميكروويف والراديوويف فإن طاقتها لاتمكنها من نقل الالكترونات وإنما تسبب تغير في اهتزاز ودوران جزيء المادة مثل الأشعة تحت الحمراء أو قد تسبب فقط تغيرات في الدوران المغزلي للالكترونات مثل أشعة الميكروويف أو تغيرات في الدوران المغزلي لنواة ذرة المادة مثل أشعة الراديوويف. نستنتج من ذلك أن مدى تأثير المادة بالأشعة الساقطة عليها يعتمد على مقدار طاقة تلك الأشعة فمثلا التغير في تركيب نواة الذرة يحتاج إلى طاقة عالية مثل طاقة أشعة جاما كما أن الأشعة المرئية وفوق البنفسجية لاتمكنها طاقتها من إحداث انتقالات الالكترونات الداخلية وإنما تؤثر فقط على الالكترونات الخارجية البعيدة عن النواة الموجبة الشحنة وهكذا.

١ - ٣ : امتصاص وانبعث الأشعة بواسطة الذرات والجزيئات :

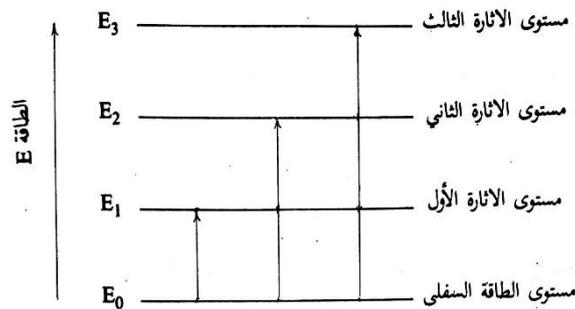
أكثر طرق التحليل الطيفي شيوعاً هي تلك الطرق التي تعتمد على امتصاص أو انبعث الأشعة بواسطة المادة المراد تحليلها. وعند تسليط حزمة من الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية على المادة (ذرة أو جزيء) فإن هناك احتمالاً بأن جزءاً من طاقة الأشعة قد ينتقل إلى المادة طبقاً للتفاعل التالي :



وترمز M للمادة ذرة كانت أو جزيئاً في حالة الاستقرار ground state بينما ترمز M* للمادة في حالة الإثارة excited state. ويمكن توضيح المعادلات (١ - ٤) و (١ - ٥) عن طريق رسم مستويات الطاقة للذرة (شكل ١ - ٢). وفي الظروف

العادية تتواجد الإلكترونات ذرة أو جزيء المادة في مستوى الطاقة السفلى ground state level وهو المستوى الذي تكون فيه الذرة أو الجزيء في حالة ثابتة ولكن عندما تمتص هذه الذرة أو الجزيء جزءاً من الطاقة فإن الإلكترون الموجود في مستوى الطاقة السفلى يكتسب طاقة وبالتالي ينتقل إلى مستوى

طاقة أعلى وتكون الذرة أو الجزيء في حالة إثارة excited atom or molecule وتسمى هذه العملية الإثارة excitation process. من هنا نرى أن كل



شكل ١-٢ : مستويات الطاقة الإلكترونية للذرة .

عملية امتصاص لا بد أن تكون مصحوبة بعملية إثارة. ويلاحظ في الشكل (١ - ٢) أن الإلكترون قد ينتقل من مستوى الطاقة السفلي E_0 إلى مستوى الطاقة الأعلى E_1 أو E_2 أو E_3 ... الخ حسب كمية الطاقة الممتصة أو بمعنى آخر حسب كمية الطاقة المتوفرة للذرة حيث E ترمز لمستوى الطاقة الإلكتروني وعملية انتقال الإلكترون من مستوى طاقة إلى آخر تسمى انتقال إلكتروني $electronic\ transition$. لنفترض أن ذرة مادة ما امتصت كمية معينة من الطاقة ونتيجة لذلك انتقل الإلكترون الموجود في المستوى السفلي E_0 إلى مستوى الطاقة E_1 مثلا فإنه يمكن حساب كمية الطاقة الممتصة ΔE بواسطة الذرة كما يلي:

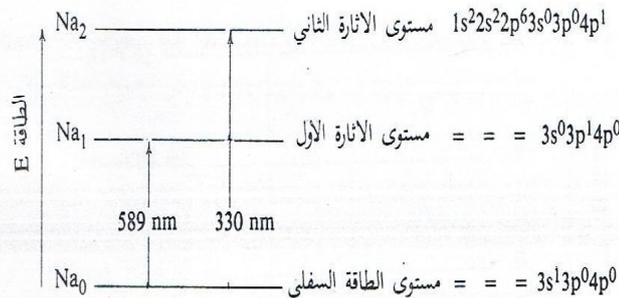
$$\Delta E = E_1 - E_0$$

أي أن الطاقة الممتصة تساوي الفرق بين مستويي الطاقة اللذين حصل بينهما الانتقال الإلكتروني E_0 إلى E_1 وتسمى جهد الإثارة $excitation\ potential$.

العملية العكسية للامتصاص تسمى إنبعاث حيث أن الذرة أو الجزيء المثار من جراء امتصاص الأشعة يكون في حالة غير مستقرة وبالتالي يميل إلى فقدان الطاقة المكتسبة غالبا

على هيئة أشعة ونتيجة لذلك يرجع الإلكترون من مستوى الطاقة الأعلى إلى مستوى الطاقة السفلي. ولزيادة التوضيح نأخذ مستويات الطاقة في ذرة الصوديوم (شكل ١ - ٣) حيث نجد أن الإلكترونات الإحدى عشر في الحالة العادية تشغل المستويات $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$

وحيث أن الإلكترون الموجود في $3s$ هو الأبعد عن النواة لذلك يمكن أن ينتقل بسهولة إلى المستوى $3p$ إذا توفرت الطاقة اللازمة لذلك. هذا الإلكترون المثار له ميل للرجوع إلى المستوى $3s$ وإطلاق الطاقة التي اكتسبها على شكل الضوء الأصفر المعتاد للصوديوم عند 589 nm . إن هذه الحالة البسيطة التي تتضمن إثارة الإلكترون الخارجي وانتقاله إلى مستوى الإثارة الأول ومن ثم رجوعه إلى مستواه العادي تعرف بالانبعاث الرنيني $resonance\ emission$. أما إذا أعطى الإلكترون طاقة



أعلى فإنه قد يرتفع إلى مستويات أعلى من $3p$ مثلا إلى $4p$ وفي هذه الحالة ربما لا يرجع إلى $3s$ بخطوة واحدة ولكن ربما يتوقف مؤقتا عند المستوى $3p$ في رجوعه مثل كرة تتدرج من على

سلم. وفي هذه الحالة يكون الوضع معقدا حيث أن بعض الانتقالات غير مسموح بها من قبل قواعد الكم مثل الانتقال من 3s إلى 4p ولذلك يكون الامتصاص

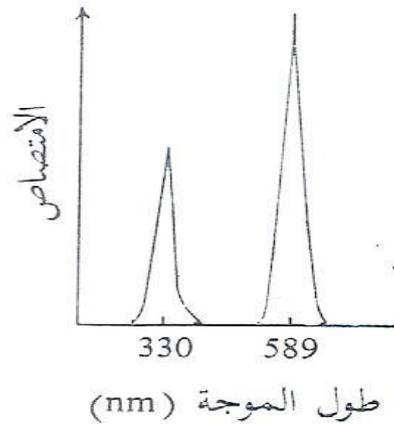
ضعيفة عند 330nm (شكل ١-٤). وعندما تكون الطاقة الممتصة عالية جدا فإن الإلكترونات الأخرى بما فيها الإلكترون الخارجي $3s^1$ يحدث لها انتقال إلى مستويات أعلى وتكون النتيجة طيفاً معقداً.

بالنسبة للجزيء فإنه بالإضافة إلى مستويات الطاقة الإلكترونية يوجد كذلك مستويات طاقة اهتزازية vibrational energy levels ومستويات طاقة دورانية rotational energy levels (شكل ١-٥) وفي كل مستوى طاقة الكتروني (E_0, E_1, \dots) يوجد عدة مستويات طاقة اهتزازية (v_0, v_1, \dots). وكل مستوى طاقة اهتزازي يحتوي على عدة مستويات طاقة دورانية (r_0, r_1, \dots). أي أن الإلكترون قد ينتقل من مستوى

طاقة اهتزازي أو دوراني إلى مستوى طاقة اهتزازي أو دوراني آخر وذلك ضمن المستوى الإلكتروني الواحد كما هو موضح با ΔE في الشكل (١ - ٥)، ولكن إذا كانت الطاقة الممتصة بواسطة الجزيء أعلى فإن الإلكترون سينتقل إلى مستوى طاقة الكتروني أعلى (من E_0 إلى

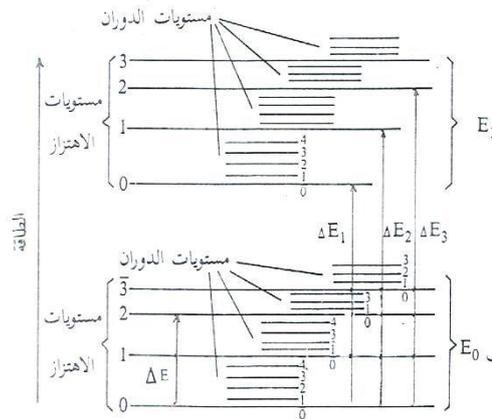
E_1 في الشكل ١ - ٥). هذا الانتقال الإلكتروني يكون مصحوباً بتغير اهتزازي بالإضافة إلى تغير دوراني فمثلاً في شكل (١ - ٢) نلاحظ أن ΔE_1 و ΔE_2 و ΔE_3 كلا منها تمثل انتقالاً الكترونية بين مستويي الطاقة الإلكترونية E_0 و E_1 للجزيء لكنها تختلف في مدى التغيرات الاهتزازية والدورانية المصاحبة. مما سبق يتضح أن عملية امتصاص الجزيء للأشعة أكثر تعقيداً من عملية امتصاص الذرة للأشعة.

يجب الإشارة هنا إلى أنه يوجد بالإضافة إلى الأشعة عدة طرق مثل اللهب والطاقة



شكل ١-٤ : خط الامتصاص الذري للصوديوم الناتجان عن إنتقالين الكترونيين (امتصاص نموذجي)

الكهربائية التي يمكن استخدامها لإثارة ذرات أو جزيئات المادة كما سيأتي شرح ذلك بالتفصيل فيما بعد



شكل ١-٥ : مستويات الطاقة في الجزيء (اقتصر الرسم على المستوي السفلي والاول فقط)

١-٤ : الطيف The spectrum

كل مادة تمتص أو تبعث أشعة عند جزء معين من الطيف الالكترومغناطيسي (هذا الجزء يختلف حسب المادة) ، وتختلف شدة الأشعة الممتصة أو المنبعثة باختلاف طول الموجة العلاقة بين شدة الأشعة intensity الممتصة بواسطة أو المنبعثة من المادة وطول موجة تلك الأشعة تسمى طيف المادة. **طيف الإنبعاث emission spectrum** لمادة ما هو ذلك الجزء من الطيف الالكترومغناطيسي التي تبعث عنده المادة المثارة أشعتها، ولدراسة طيف الإنبعاث يسلم على المادة حزمة من الأشعة في مجال طيف المادة وبقياس شدة الأشعة المنبعثة من المادة عند أطوال الموجات المختلفة نحصل على طيف الإنبعاث (شكل ١-٦). **طيف الامتصاص absorption spectrum** للمادة هو ذلك الجزء من الطيف الالكترومغناطيسي الذي تمتص

عنده المادة الأشعة ويقاس بنفس طريقة قياس طيف الإنبعاث إلا أننا هنا نقيس شدة الأشعة الممتصة عند كل طول موجة (شكل ١-٧). يختلف

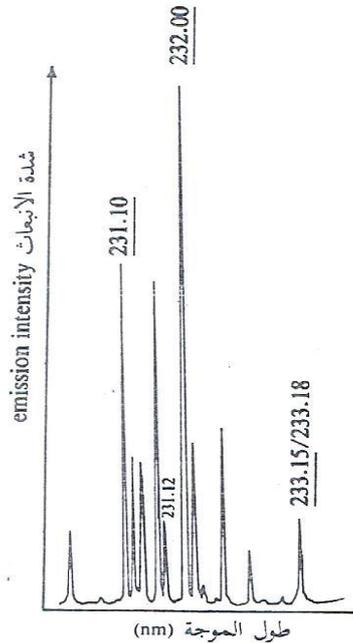
طيب الامتصاص أو الإنبعاث باختلاف المادة أي أنه يمكن تمييز المادة بناء على دراسة طيفها. وبالإضافة إلى نوع المادة فإن طبيعة الطيف تعتمد أيضا على نوع مصدر الإثارة excitation source (أشعة أو لهب أو طاقة كهربائية) وكذلك على حالة المادة (ذرات أو جزيئات) أي أن طيف المادة قد يكون ذرية أو جزيئية أو كلاهما معا .

١-٥ : الطيف الذري (الخطي) Atomic (line) Spectrum

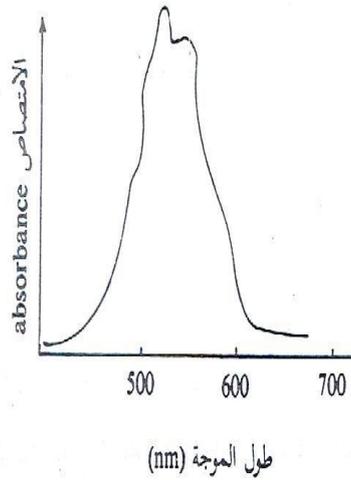
يتضح من الاسم أن الطيف الذري لعنصر ما هو الطيف الناتج عن امتصاص أو إنبعاث أشعة بواسطة ذرات ذلك العنصر أي أنه يجب تحويل العنصر إلى ذرات في الحالة الغازية بطريقة ما

قبل تسليط الأشعة عليه وقياس طيفه. ويتكون الطيف الذري من خطوط ضيقة عند أطوال موجات معينة (شكل ١ - ٦) وكل خط يعبر عن انتقال الإلكترون من مستوى طاقة معين إلى مستوى طاقة آخر. عدد وشدة كثافة هذه الخطوط تعتمد على نوع مصدر الإثارة المستخدم فكلما زادت طاقة مصدر الإثارة كلما زاد عدد الخطوط واشتدت كثافتها أي أن الطيف الذري لعنصر ما في اللهب thermal excitation أبسط بكثير من طيف نفس العنصر عند استخدام الأشعة radiation excitation أو الطاقة الكهربائية electrical excitation كمصدر إثارة لأن حرارة اللهب أقل بكثير من طاقة الأشعة أو الطاقة الكهربائية، بمعنى آخر اللهب غير قادر على رفع الإلكترون إلى مستويات الطاقة العليا للذرة. كما أن شدة كثافة خطوط الطيف الذرية atomic spectral lines تعتمد أيضا على احتمال الانتقال الإلكتروني الذي تتحكم فيه قواعد الاختيار selection rules والذي يكون كبيرة بالنسبة للانتقالات من وإلى مستوى الطاقة السفلي فكلما كان احتمال الانتقال كبيرا كلما كانت شدة الخط كبيرة وهذا يعني أنه عند خطوط الطيف الناتجة عن الانتقالات الإلكترونية من وإلى مستوى الطاقة السفلي تكون شدة الامتصاص أو الإنبعاث عند نهايتها العظمى وهذه الخطوط تسمى خطوط الرنين resonance lines وهي التي عادة يقاس عندها الامتصاص أو الانبعاث لأغراض

التحليل لكونها تعطي نتائج أكثر حساسية more sensitive مثل خط 589 nm للصوديوم (شكل ١ - ٤).



شكل ١-٦ طيف الانبعاث الذري للنيكيل الصادر من مصباح النيكل المجوف (اطوال الموجات التي تحتها خط ناتجة عن انتقالات إلي مستوى الطاقة السفلي). المرجع Varian - Techtron



شكل ١-٧ : طيف الامتصاص الجزيئي لبرمنجنات البوتاسيوم

الخطوط الضعيفة في الطيف الذري تكون ناتجة عن إنتقالات الكترونية غير محتملة أو ممنوعة بواسطة قواعد الاختيار مثل خط 330 nm للصدوديوم (شكل ١-٤) ولكنها تحدث نتيجة لبعض التأثيرات perturbation effects التي

غيرت التماثل المداري orbital symmetries للذرة. وتعتمد شدة كثافة الخطوط الذرية أيضا على الوقت الذي تمكثه الذرات في مصدر الإثارة residence time، فكلما كان هذا الوقت طويل كلما كانت شدة الخطوط عالية وكلما كانت طريقة التحليل أكثر حساسية.

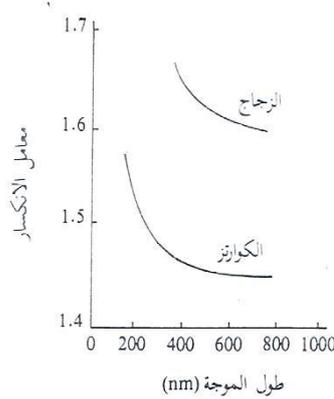
١ - ٦ : الطيف الجزيئي Molecular (band) spectrum

. الطيف الناتج عن امتصاص أو إنبعاث أشعة بواسطة جزيئات المادة يسمى الطيف الجزيئي ويتكون من عدد من النطاقات bands وكل نطاق يتكون من عدد كبير من الخطوط المتقاربة جدا (شكل ١-٧)، وذلك لأن الجزيء كما سبق وأن ذكرنا (شكل ١-٥) يمتص ويبعث الطاقة عن طريق الإنتقالات الالكترونية التي تكون مصحوبة بانتقالات اهتزازية ودورانية أي أن الخطوط الناتجة عن الإنتقالات الالكترونية تكون مصحوبة بعدد من الخطوط ذات الشدة الأقل والناتجة عن الإنتقالات الاهتزازية المصاحبة وهذه بدورها تكون مصحوبة بعدد من الخطوط ذات الشدة الأقل جدا والناتجة عن الإنتقالات الدورانية المصاحبة. الفرق في شدة الخطوط الناتجة عن الإنتقالات المختلفة يعزى إلى أن الإنتقالات الالكترونية تحتاج إلى طاقة أعلى من الطاقة اللازمة للإنتقالات الاهتزازية وهذه تحتاج إلى طاقة أعلى من الطاقة اللازمة للإنتقالات الدورانية. وهذا التركيب الدقيق من الخطوط لا يمكن ملاحظته بواسطة آلة الطيف العادية بسبب توسع هذه الخطوط نتيجة للتصادم الحاصل بين الجزيئات لهذا يبدو الطيف الجزيئي على شكل نطاقات متداخلة كما هو واضح في الشكل (١ - ٧). وبشكل عام كلما كان الجزيء معقدا كلما كان طيفه معقدا كذلك لهذا فإن أبسط الأطياف هي أطياف الجزيئات ثنائية الذرة مثل

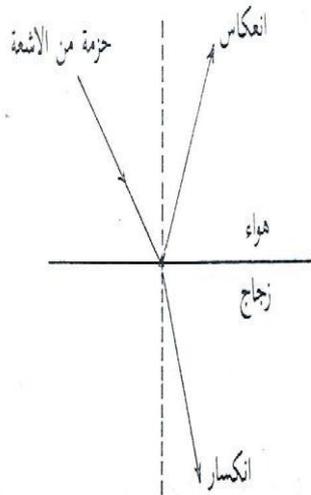
S و N، بينما الجزيئات عديدة الذرات غالباً ما تعطي أطيافاً معقدة. مما سبق نستطيع القول أن لكل مادة مستويات طاقة مميزة لها وهذه المستويات تحدد نوع مجال الأشعة (طول الموجة التي تمتص أو تنبعث من قبل هذه المادة التي قد توجد على هيئة ذرات أو جزيئات وهذا هو أساس استخدام الطرق الطيفية في التحليل الكيفي.

1- ٧ انكسار وتشتيت (تقزيع) الأشعة Refraction and dispersion of radiation
عند عبور حزمة من الأشعة من وسط شفاف transparent إلى آخر شفاف فإنه يتغير اتجاه انتشارها، تسمى هذه الظاهرة بالإنكسار.

ومعامل الإنكسار refractive index لوسط ما هو النسبة بين سرعة الأشعة في الفراغ vacuum إلى سرعتها في ذلك الوسط، هذا المعامل يتغير طول موجة الأشعة، فالأشعة ذات الموجات الأطول لها معامل انكسار اصغر في الوسط الشفاف من الأشعة ذات الموجات القصيرة (شكل ٨-١) هذه الظاهرة تسمى تشتت أو تقزح الوسط dispersion of the medium وهي مهمة في اختيار مواد المنشور prism المستعمل لفصل الأشعة



شكل ٨-١ : خواص التقزح للزجاج والكوارتز



شكل ٩-١ : انكسار وانعكاس الأشعة العابرة من الهواء إلى الزجاج

عندما تعبر الأشعة من وسط إلي آخر فإنه يحدث تغير في اتجاه مسارها كما ذكرنا (شكل ١-٩) ويعتمد اتجاه التغير في المسار ومداه علي معامل الإنكسار لكلا الطرفين وعلي طول موجة الأشعة حيث أن الأشعة ذات الموجات القصيرة تنكسر بشكل أكبر من الأشعة ذات الموجات الطويلة وهذا هو مبدأ عمل المنشور كما سيأتي شرح ذلك فيما بعد. يلاحظ من الشكل (١ - ٨) أن الزجاج أنسب من الكوارتز لتشتيت الأشعة المرئية لأن معامل إنكساره يتغير تغيرا كبيرا في المجال المرئي. الزجاج يمتص في المجال فوق البنفسجي لذا لا يمكن استعماله في هذا المجال بينما الكوارتز يناسب كثيرة تقزيع الأشعة فوق البنفسجية وذلك لتغير معامل انكساره تغيرا كبيرا في هذا المجال. وتستخدم ظاهرة الأنعكاس reflection (شكل ١ - ٩) في أجهزة التحليل الطيفي لتوجيه الأشعة في الاتجاه المطلوب عن طريق استعمال بعض المرايا الخاصة كما سنرى.

١ - ٨ : حيود الأشعة Diffraction of radiation

تسير الأشعة عادة في مسار مستقيم ولكن عند مرورها بحافة حادة أو خلال ثقب صغير فإنه يحدث لها انحراف، هذه الظاهرة تسمى حيود الأشعة وقد استخدمت في تصميم محزوز الحيود diffraction grating حيث سيأتي شرح ذلك فيما بعد.

١ - ٩ : تبعثر الأشعة Scattering of radiation

عندما تسقط حزمة من الأشعة على محلول معلق suspended particles أو محلول غروي فإن اتجاه انتشارها سيتغير بشكل عشوائي. وتعتمد كيفية هذا التغير على طول موجة الأشعة وعلى حجم وشكل الحبيبات المشتتة وكذلك على الترتيب الفراغي لهذه الحبيبات. الأشعة المبعثرة قد تكون ذات تردد مساو للأشعة الساقطة أو قد يختلف عنها. وقد استخدمت ظاهرة التبعثر هذه كأساس لطرق التحليل الطيفي المعتمدة على تكوين عكارة turbidometry & nephelometry كما سنرى في الفصل الثاني من هذا الباب.

١ - ١٠ : طرق التحليل الطيفي Spectrometric Methods of Analysis

تعتبر مجموعة طرق التحليل الطيفي من أهم المجاميع المستخدمة في التحليل الكيميائي حيث تزودنا بمعلومات وافية عن نوعية وكمية المادة المراد تحليلها. وتختلف هذه الطرق عن بعضها البعض في نوع الأشعة (منطقة الطيف spectral region) المستخدمة وفي كيفية تفاعل المادة مع الأشعة وكذلك في نوع المعلومات التي يمكن الحصول عليها من كل طريقة كما أشرنا إلى ذلك سابقا. وتعتمد معظم هذه الطرق على امتصاص أو انبعاث جزء من الأشعة الالكترومغناطيسية بواسطة المادة المراد تحليلها، لذا يمكن تقسيمها على هذا الأساس إلى قسمين رئيسيين هما طرق الامتصاص الطيفي وطرق الانبعاث الطيفي .

طرق الامتصاص الطيفي : Absorption Spectrometry :

تعتمد هذه الطرق على امتصاص المادة (في الحالة الذرية أو الجزيئية لجزء من الأشعة المسلطة عليها. هذا الجزء من الأشعة الذي يسمى بالامتصاص يتناسب تناسباً طردياً مع تركيز المادة الماصة، ومن أهم هذه الطرق:

١ - طريقة الامتصاص الجزيئي للطيف فوق البنفسجي :

Molecular U. V. Absorption Spectrometry

تعتمد هذه الطريقة على امتصاص جزيئات المادة في المحلول للأشعة فوق البنفسجية المسلطة عليها وتستخدم أساساً في التحليل الكمي للعناصر والمركبات الموجودة على هيئة محتويات ثانوية في العينة (trace analysis).

٢-طريقة الامتصاص الجزيئي للطيف المرئي :

Molecular Visible Absorption Spectrometry.

هذه الطريقة تشبه طريقة الامتصاص الجزيئي للطيف فوق البنفسجي باستثناء أننا هنا نستخدم الطيف المرئي أي أننا نقيس الامتصاص الجزيئات المواد الملونة في المحلول. وتستخدم هذه الطريقة بشكل رئيسي في التحليل الكمي للعناصر والمركبات التي توجد في العينة بكميات ضئيلة.

٣ - طريقة الامتصاص الجزيئي لطيف الأشعة تحت الحمراء: Infrared Spectrometry

تعتمد هذه الطريقة على امتصاص جزيئات المادة للأشعة تحت الحمراء حيث ينتج عن هذا تغيرات اهتزازية ودورانية فقط للجزيء الماص وذلك لأن طاقة الأشعة تحت الحمراء غير كافية لإحداث انتقالات الكترونية. وتستخدم هذه الطريقة على نطاق واسع في التحليل الكيفي والتركيبى identification and structural analysis للمركبات العضوية.

٤ - طريقة الرنين المغناطيسي النووي: Nuclear Magnetic Resonance (NMR) يعتمد

مبدأ هذه الطريقة على امتصاص نويات الذرات المكونة لجزيئات المادة لأشعة الراديو حيث ينتج عن هذا الامتصاص تغير في اتجاه الدوران المغزلي spin لنويات ذرات الجزيئات الماصة. وتستخدم هذه الطريقة أساساً في التحليل الكيفي والتركيبى للمركبات العضوية.

٥ - طريقة الامتصاص الذري للطيف: Atomic Absorption Spectrometry

تعتمد هذه الطريقة على امتصاص ذرات المادة الموجودة في الحالة الغازية (يتم تحويل المادة إلى ذرات في الحالة الغازية بواسطة حرارة اللهب أو الطاقة الكهربائية) للأشعة المرئية أو فوق البنفسجية حيث يحصل نتيجة لهذا الامتصاص انتقال الإلكترونات التكافؤ بين مستويات الطاقة

الالكترونية لذرات المادة الماصة. تستخدم هذه الطريقة بشكل رئيسي في التحليل الكمي للفلزات الموجودة كمحتويات ثانوية في العينة.

طرق الانبعاث الطيفي Emission Spectrometry :

تعتمد هذه الطرق على إثارة ذرات أو جزيئات المادة بواسطة الطاقة الإشعاعية أو الحرارية أو الكهربائية ومن ثم قياس شدة الأشعة المنبعثة من تلك الذرات أو الجزيئات المثارة نتيجة لرجوعها إلى حالة الاستقرار. هذه الطرق تشمل :

١- طريقة التآلق الجزيئي للطيف Fluorimetry :

في هذه الطريقة يتم إثارة جزيئات المادة في المحلول عن طريق تعريضها لحزمة من الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية. قياس شدة الأشعة (التآلق) fluorescence المنبعثة من الجزيئات المثارة خلال 10^{-9} - 10^{-12} من الثانية بعد عملية الإثارة يعبر عن تركيز المادة في المحلول. إذا كان الزمن بين عملية الإثارة (الامتصاص وعملية إنبعاث الأشعة أطول من 10^{-9} - 10^{-10} من الثانية فإن الطريقة في هذه الحالة تسمى طريقة الوميض الجزيئي للطيف phosphorimetry وسيأتي توضيح الفرق بين الطريقتين فيما بعد.

٢ - طريقة الانبعاث الذري الكهربائي للطيف:

Emission Spectrography (Arc/Spark Emission Spectrometry)

أساس هذه الطريقة يعتمد على قياس الأشعة في المجال المرئي أو فوق البنفسجي المنبعثة من ذرات المادة الموجودة في الحالة الغازية والمثارة بواسطة الطاقة الكهربائية electrical excitation أي أن الطاقة الكهربائية تستخدم لتحويل المادة إلى ذرات حرة atomization في الحالة الغازية وبعد ذلك تستخدم لإثارة هذه الذرات الغازية. هذه الطريقة تستخدم على نطاق واسع في التحليل الكيفي والكمي للفلزات وبعض اللافلزات الموجودة كمحتويات ثانوية في العينة.

٣ - طريقة الانبعاث الذري اللهب للطيف

Atomic Emission Spectrometry (Flame Photometry)

هذه الطريقة تشبه طريقة الانبعاث الذري الكهربائي للطيف باستثناء أننا هنا نستخدم اللهب كوسيلة لتحويل العينة إلى ذرات في الحالة الغازية ومن ثم لإثارة هذه الذرات thermal excitation بدلا من الطاقة الكهربائية. تستخدم هذه الطريقة في التحليل الكمي للفلزات وخاصة الفلزات . القلوية والقلوية الأرضية alkali and alkaline earth metals

٤- طريقة التآلق الذري للطفف : Atomic Fluorescence Spectrometry

فف هذه الطرفة تحول المادة إلى ذرات فف الحالة الغازفة بواسطة حرارة اللهب أو بواسطة الطاقة الكهربائفة بعد ذلك فمرر على هذه الذرات حرمة من الأشعة فف المجال المرئف أو فوق البنفسجف ففث تثار نطفة لذلك radiation excitation. قفاس شدة الأشعة (التآلق) المنبعثة من تلك الذرات المثارة أثناء رجوعها إلى حالة الاستقرار فعبفر عن تركفز المادة الموجودة. تستعمل هذه الطرفة بشكل رئفسف فف التحفلل الكمف للفلزات الموجودة بكمففات ضئفلة.

٥- طرفة التآلق الذرف للأشعة السففنة X-ray Fluorescence Spectrometry

تعتمد هذه الطرفة على إثارة ذرات المادة عن طرفف تسلطف حرمة من الأشعة السففنة أو أشعة جاما عليها أو عن طرفف قذفها بسفل من الالكترونات electron bombardment ونطفة لذلك فحدث انتقال الالكترونات الأغلفة الداخلفة inner (K & L) shell electrons بفن مستوفات الطاقة الالكترونفة للذرة وذلك لأن طاقة الأشعة السففنة أعلى من طاقة الأشعة المرئفة أو فوق البنفسجفة التي فنتج عن امتصاصها انتقال الالكترونات الخارجفة فقط. هذه الذرات المثارة تفقد طاقتها الزائفة على شكل أشعة سففنة وتعود إلى حالة الاستقرار. وقفاس شدة الأشعة السففنة X-ray fluorescence المنبعثة فعبفر عن تركفز المادة المثارة كما أن طول موجتها فعطف فكرة عن نوعفة هذه المادة. تستخدم هذه الطرفة فف التحفلل الكففف والكمف للعناصر الأثقل من النفتروجفن والموجودة كحففوفات ثانوفة أو رئفسفة فف العفنة.

٦- طرق الانبعاث النووي للطفف : Radiochemical Methods of Analysis

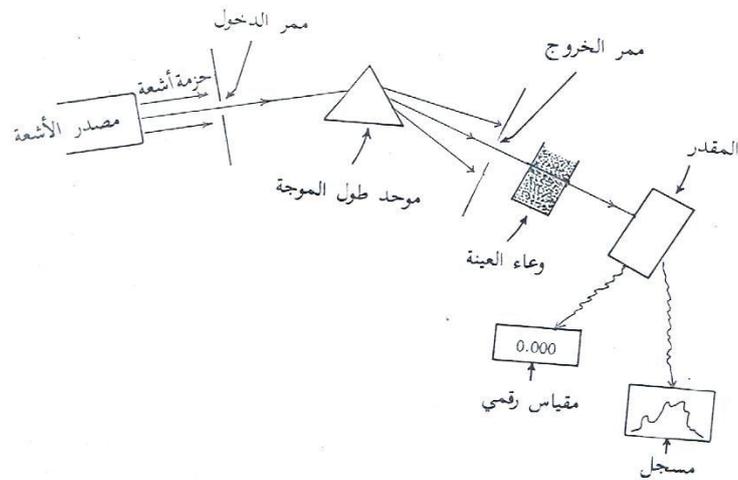
من المعروف أن النظائر المشعة الطفففة natural radioactive isotopes أو المحضرة صناعفا artificial radioactive isotopes ففر ثابتة وإنما تمفل إلى التحلل disintegration معطفة جزفئات نووفة نشطة energetic particles (مثل جزفئات α و β) أو أشعة جاما ذات الطاقة العالفة. إن دراسة نوع وطفففة . نواتج التحلل هذه تعطف معلوفات واففة عن نوع وكمفة النظفر المشع. ففتم تحضفر نظائر العنصر المشعة صناعفة عن طرفف تعرفض نظائر ذلك العنصر الثابفة أو النظائر الثابفة لعنصر آخر لأشعة جاما أو السفل من الجزفئات النووفة النشفطة irradiation with nuclear particles or photons ففث فحدث التفاعل النووي الذي ففم بواسطة إثارة نوفات ذرات النظائر الثابفة. ففستفاد من هذه الطرق عموما فف التحفلل الكففف والكمف للعناصر الموجودة بكمففات ضئفلة. مما سبق ففضح أنه فمكن أيضا تقسفم طرق التحفلل الطففف بناء على حالة المادة (ذرات أو جزفئات

المتفاعلة مع الطاقة إلى قسمين رئيسيين هما طرق الطيف الجزيئية molecular spectrometry وطرق الطيف الذرية atomic spectrometry

وفي الفصول التالية من هذا الباب سنركز مناقشتنا على أهم طرق التحليل الطبي المعتمدة على امتصاص أو انبعاث الأشعة المرئية وفوق البنفسجية المستخدمة على نطاق واسع في التحليل غير العضوي :

١ - ١١ : مكونات جهاز الطيف Instrumentation

على الرغم من أن لكل طريقة تحليل طيفي جهاز خاصا بها ويختلف عن الجهاز المستعمل للطرق الأخرى إلا أن التصميم الرئيسي لهذه الأجهزة متشابه إلى حد كبير (شكل ١ - ١٠) ويتكون من مصدر للأشعة لإثارة ذرات أو جزيئات المادة الموجودة في وعاء خاص يسمى وعاء العينة sample cell. وقبل توجيه أشعة المصدر إلى المادة يجب أن تفصل بحيث يسمح فقط للمجال الطيفي المطابق لطيف المادة بالمرور خلال وعاء العينة (المادة). ويتم فصل الأشعة بواسطة ما يسمى موحد طول الموجة monochromator وبعد ذلك توجه الأشعة المنبعثة من emission أو النافذة من خلال المادة transmittance إلى المقدر detector الذي يقيس شدة الأشعة الساقطة عليه ومن ثم تعرض استجابة المقدر بواسطة العلة العرض.



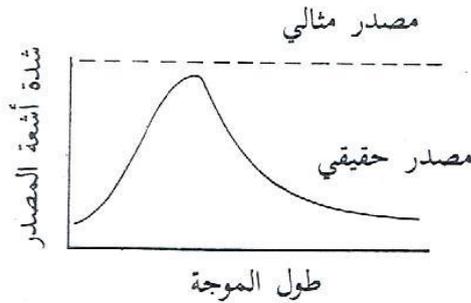
شكل ١-١٠ : رسم تخطيطي لجهاز الطيف ذو النظام الحادي الحزمة

١ - ١٢ : مصدر الأشعة Radiation Source

من أهم الشروط الواجب توافرها في مصدر الأشعة أن يبعث أشعة ذات أطوال موجات مطابقة لطيف المادة التي تحت الدراسة كما يجب أن تكون شدة تلك الأشعة عالية وثابتة عند أطوال الموجات المختلفة. ومصادر الأشعة عموما تتكون من مواد يمكن اثارها إلى مستويات طاقة عليا بواسطة تفريغ كهربائي عالي أو تسخين كهربائي، وعندما تعود تلك المواد إلى مستويات الطاقة

السفلى أي إلى حالة الاستقرار فإنها تبعث أشعة مميزة ذات طاقة تساوي الفرق بين المستوى السفلي والمستوى المثار ΔE . بعض المواد يكون لديها العديد من مستويات الطاقة المتقاربة مما يجعل الأشعة المنبعثة منها تأخذ طابع الاستمرار عبر مجال طيفي واسع. والمصدر المثالي هو ذلك الذي يبعث أشعة مستمرة ذات شدة متجانسة وعالية عبر المجال الطيفي المرغوب (شكل ١ - ١١). ولكن لسوء الحظ نجد أن شدة أشعة المصدر الحقيقي تتغير بتغير طول الموجة كما هو واضح من الشكل (١ - ١١). كما أن أي تغير في الطاقة الكهربائية المزود بها المصدر سوف يغير العلاقة بين شدة الأشعة المنبعثة منه وطول موجتها. ولهذا لا بد من استخدام مصدر طاقة كهربائية ثابت **stable power supply** أو الاستعانة بمثبت

stabilizer وخاصة عند استخدام جهاز الطيف أحادي الحزمة كما سنرى. ويوجد بشكل عام : نوعين رئيسيين من مصادر الأشعة هما المصادر المستمرة والمصادر الخطية.



شكل ١-١١ : العلاقة بين شدة أشعة المصدر وطول الموجة عند درجة حرارة معينة

١- المصادر المستمرة (البيضاء) : Continuous Sources :

هذه المصادر تعطي أشعة ذات مجال واسع من طول الموجة وتستخدم بشكل رئيسي في طرق الطيف الجزيئي **molecular spectrometry** التي تعتمد على قياس امتصاص أو انبعاث الجزيئات في المحلول ومن أمثلة هذا النوع مصباح الهيدروجين أو الديتيريوم الذي يتكون من أنبوبة من الزجاج ذات نافذة من الكوارتز. وتحتوي هذه الأنبوبة على غاز الهيدروجين أو الديتيريوم تحت ضغط مناسب. وتمرير تيار كهربائي بين زوج من الأقطاب **electrodes** الموجودة داخل الأنبوبة يتسبب في إثارة

جزيئات الغاز التي بدورها تبعث أشعة مستمرة في المجال فوق البنفسجي (200 - 350 nm). ويعتبر مصباح التنجستن من أهم وأرخص المصادر المستمرة المستخدمة لتوليد الأشعة المرئية حيث يبعث أشعة في المجال 350 - 2500 nm. هذا المصباح يشبه مصباح الضوء العادي حيث يتكون من خيط من التنجستن مسخنا كهربائياً. وتعتبر مصابيح الهيدروجين والتنجستن بشكل عام ثابتة وقوية وسهلة الاستعمال. ومن الأمثلة الأخرى الشائعة الاستعمال لهذا النوع من المصادر مصباح الزينون **xenon lamp** الذي يعطي أشعة في المجال فوق البنفسجي والمرئي إلا أنه أقل ثبات من مصباح الهيدروجين.

٢ - المصادر الخطية : Line Sources :

يعطى هذا النوع من المصادر أشعة ذات مجال طيفي ضيق جده لهذا سميت بالمصادر الخطية أي أنها تعطي أشعة في مجال طيف المادة فقط لهذا لانحتاج إلى موحد طول موجة دقيق عند استعمال هذه المصادر، ومن أهم الأنواع الشائعة لهذه المصادر ما يسمى مصباح المهبط المجوف hollow cathode lamp الذي سوف يناقش مع الأنواع الأخرى لهذه المصادر في الفصول المناسبة من هذا الباب.

١- ١٣ : موحد طول الموجة Monochromator

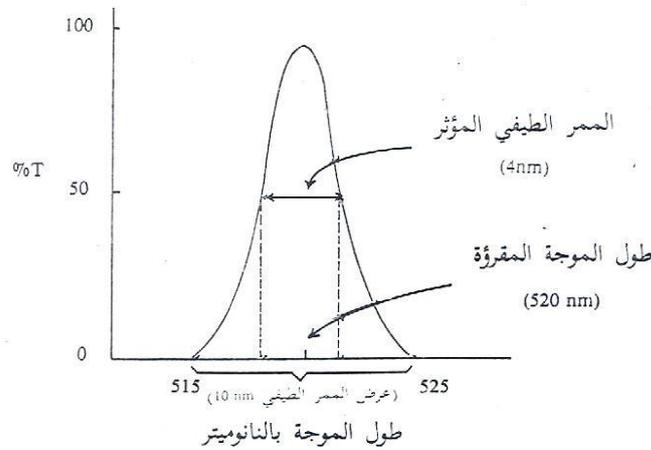
إن وظيفة هذا الجزء من الجهاز فصل الأشعة الساقطة عليه حسب طول موجتها. وهناك سببين رئيسيين لفصل الأشعة الساقطة إلى حزمة ضيقة، السبب الأول أن حساسية طريقة الطيف sensitivity أفضل عندما نستعمل طول الموجة التي عندها تمتص المادة المراد تحليلها بشكل قوي. والسبب الثاني أن الأشعة غير المرغوب فيها قد تتداخل في عملية القياس إذا لم تفصل مسببة حيود قانون بيير كما سنرى، لذا فإن عملية فصل الأشعة تحسن قدرة انتقاء selectivity طريقة التحليل الطيفي أي أن عملية فصل الأشعة تعتبر إحدى الطرق التي بواسطتها يمكن التخلص من التداخلات كما سيأتي توضيح ذلك فيما بعد. هناك ثلاثة أنواع من موحدات طول الموجة شائعة الاستعمال هي المرشح والمنشور ومحزوز الحيود وقبل مناقشة هذه الأنواع سنتطرق إلى نظام الممرات slits المستخدمة في أجهزة الطيف

حيث تستخدم هذه عادة الاختيار نوع معين من الأشعة بعد فصلها بواسطة موحد طول الموجة. وممر الدخول inlet slit يستعمل لإختيار حزمة ضيقة من أشعة المصدر بينما ممر الخروج exit slit (وهذا هو الأهم) يسمح فقط لنوع معين من الأشعة المفصولة (الأشعة التي تمتص عندها المادة المراد تحليلها) أن تسقط على العينة ومن ثم على المقدر أما أنواع الأشعة الأخرى فإنها تمنع من المرور عن طريق اصطدامها بالحاجز (شكل ١ - ١٠). المسافة بين الحافة العلوية والسفلية للممر تسمى بعرض الممر slit width وهو عادة في حدود أجزاء من المليمتر ويمكن التحكم به. ومدى طول موجة الأشعة العابرة من ممر الخروج يسمى العرض الطيفي للممر أو العبور الطيفي (spectral slit width (bandwidth))

ويمكن التحكم به عن طريق إدارة محرك على الجهاز (slit width dial) بحيث يمكن تضيق أو توسيع الممر حسب الطلب. ويستحسن أن نبقى العرض الطيفي للممر ضيقا بقدر الإمكان حتى نحصل على فصل جيد للأشعة ولكن يجب أن لا يكون ضيقا جدا حتى يسمح لكمية كافية من الأشعة (يمكن قياسها) بالسقوط على المقدر ولذلك يجب التوفيق بين هذين الاختيارين حسب ظروف التجربة. ويمكن تعريف العرض الطيفي المؤثر للممر effective bandwidth بأنه المدى من طول الموجة الذي تكون عنده نفاذية الأشعة العابرة من ممر الخروج تساوي على

الأقل نصف قيمتها العظمى (شكل ١ - ١٢). فمثلا إذا كانت قراءة محرك طول الموجة wavelength dial الموجود على الجهاز تساوي

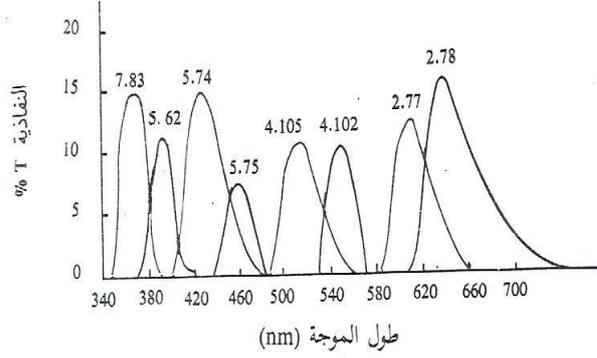
520 nm وكان العرض الطيفي للممر 10 nm فإن حزمة الأشعة النافذة تتكون من أشعة يتراوح طول موجتها ما بين 515 nm إلى 525 nm وهذا يعني أن طول الموجة الذي نقرأه على الجهاز يمثل معدل المدى من طول الموجات النافذة والذي يحدد بواسطة العرض الطيفي للممر. في هذا المثال نجد أن العرض الطيفي المؤثر للممر يساوي 4 nm كما يتبين من الشكل (١ - ١٢). ولقد سبق أن ذكرنا أنه يمكن التحكم في العرض الطيفي للممر عن طريق تضيق أو توسيع ممر الخروج إلا أنه يجب أن لا ننسى أن هناك عامل آخر رئيسي يتحكم في العرض الطيفي للممر ذلك هو قوة فصل موحد طول الموجة كما سنرى.



شكل ١-١٢ : توزيع طول الموجات العابرة من ممر الخروج

١ - ١٤ : المرشح Filter

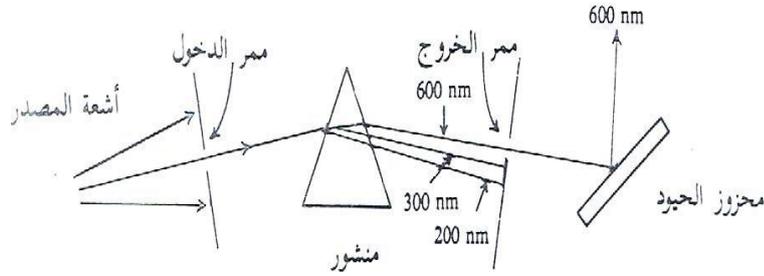
المرشح عبارة عن زجاج ملون أو مواد جيلاتينية ملونة بحيث عندما يسقط عليها أشعة مستمرة ذات أطوال موجات متعددة فإنها تمتص جميع الأشعة باستثناء الأشعة ذات طول الموجة المرغوبة حيث تسمح بتمريرها (شكل ١ - ١٣). هذا النوع بسيط ولكن ليس له المقدرة على تمرير أو فصل حزم ضيقة جدا من الطيف أي أن قوة فصله ضعيفة جدا حيث يتراوح العرض الطيفي للممر الذي تنفذه المرشحات في حدود 20-50 nm ولهذا السبب فإن المرشحات لا تستعمل عادة إلا في الأجهزة غير الدقيقة photometers مثل الأجهزة اللونية colorimeters والتي تستخدم في حالة عدم وجود تداخلات طيفية كما أن لها عيب آخر وهو أنها تحتاج مرشح لكل طول موجة معين أي لكل عنصر.



شكل ١-١٣ : نفاذية بعض المرشحات الزجاجية (Corning,N.Y)

١- ١٥ : المنشور Prism Monochromator

يعتبر المنشور من أكثر موحّدات طول الموجة استعمالاً. وعندما تمر حزمة من الأشعة المستمرة خلال المنشور فإنها تنكسر من مسارها الأصلي حسب طول موجتها بحيث أن الأشعة ذات الموجات القصيرة تنكسر بشكل أكبر (أي ذات زاوية انكسار θ) أكبر من الأشعة ذات الموجات الطويلة (شكل ١-١٤) وذلك لأن معامل انكسار المنشور يتناسب عكسياً مع طول موجة الأشعة المارة خلاله. وكما يتضح من هذا الشكل نستطيع اختيار طول الموجة المرغوب عن طريق إدارة المنشور إلى الوضع الذي فيه تمر الأشعة المرغوبة من خلال ممر الخروج أو عن طريق تحريك الحاجز الذي يوجد به الممر إلى أعلى أو إلى أسفل وهذا ما يحدث فعلاً عندما ندير محرك طول الموجة.



شكل ١-١٤ : يبين فصل الأشعة بواسطة المنشور كما يبين استخدام المنشور كموحد لرتبة الأشعة

العيب الرئيسي للمنشور أن تقزحه dispersion وبالتالي قوة فصله تختلف

باختلاف طول الموجة حيث تزداد قوة فصل المنشور كلما قربت طول موجة الأشعة الساقطة عليه من طول الأشعة التي تمتص عندها المادة التي يصنع منها المنشور. ونظراً لأن أغلب المواد التي يصنع منها المنشور تمتص في المجال فوق البنفسجي فإن قوة تقزحه تزداد وبالتالي يتحسن الفصل كلما قصر طول الموجة أي كلما قربنا من المجال فوق البنفسجي. فمثلاً المنشور المصنوع من الكوارتز يعطي تقزحاً عالياً وتكون قوة فصله ممتازة في المجال حول 200 nm

ولكن في المجال حول 700 nm يكون الفصل ضعيفا. وتجدر الإشارة إلى أنه كلما قرب طول موج الأشعة الساقطة على المنشور من طول الموجة التي تمتص عندها مادته كلما قلت شدة الأشع النافذة نظرا لامتصاصها من قبل مادة المنشور وفي هذه الحالة لابد من استخدام ممرات slits واسعة تمرر كمية من الأشعة يمكن قياسها بواسطة المقدر ولكن يجب أن لا تكون واسعة جدا للسبب أنف الذكر. أما بالنسبة للمنشور المصنوع من الزجاج العادي والذي يحتوي على الرصاص فيعطي نفاذية عالية وتقزح ممتاز في المجال المرئي وتحت الحمراء والجدول

(١ - ٢) يبين المدى من طول الموجة الذي تكون فيه نفاذية مادة الزجاج للأشعة مقبولا

لاحظ أن الفلوريت ينفذ إلى 150 nm أو أقل ولذلك يمكن استخدامه في المجال فوق البنفسجي المفرغ vacuum U.V.

جدول ١-٢ : مدى نفاذية بعض المواد التي يصنع منها المنشور

المادة	الكوارتز	الزجاج	الفلوريت CaF_2
مدى النفاذية (um)	0.2-3.3	0.4-2	0.15-12

١٦-١ : محزوز الحيود Diffraction Grating

هذا النوع شائع الاستعمال في الأجهزة الحديثة وهو عبارة عن لوح زجاجي أو معدني شفاف محفور على سطحه عدد كبير من الحزوز (الخطوط) grooves يتراوح ما بين ١٥٠٠٠ إلى ٣٠٠٠٠ في المجال المرئي وفوق البنفسجي تبعا لجودة المحزوز. وهذه الحزوز متقاربة ومتوازية بحيث أن المسافة بينها متساوية. إن عملية فصل الأشعة من قبل محزوز الحيود تتبع قوانين الحيود laws of diffraction أي أن الأشعة المستمرة الساقطة على محزوز الحيود يتم فصلها بحيث أن الأشعة ذات أطوال الموجات المختلفة تنحرف عن مسارها الأصلي عند زوايا انحراف θ مختلفة (شكل ١ - ١٠). وكلما زاد عدد الحزوز لكل بوصة مربعة من سطح محزوز الحيود كلما كان قادرا على فصل أشعة ذات موجات أقصر وكلما زادت قوة فصله (قوة تقزحة).

يوجد نوعان من محزوز الحيود منها العاكس reflection type المبين في الشكل (١ - ١٠) ومنها المنفذ transmission type (شكل ١ - ١٦). ويمتاز محزوز الحيود العاكس عن

المنشور بأن قوة تقزحه (أي $\frac{d\theta}{d\lambda}$ كما سنرى فيما بعد) ثابتة في المدى 200 - 800 nm بينما تقزح المنشور المصنوع من الكوارتز يتغير بحوالي ٩٠ ضعف عندما تتغير طول موجة الأشعة الساقطة عليه من 200 nm إلى 800 nm وبمعنى آخر فإن محزوز الحيود يعطي عرض ممر طيفي ثابت يتراوح ما بين 2 - 20 nm حسب جودة المحزوز عبر المجال ٨٠٠ - ٢٠٠ nm وذلك عند تثبيت عرض ممر الخروج على العكس من المنشور الذي يتغير عرض ممره الطيفي

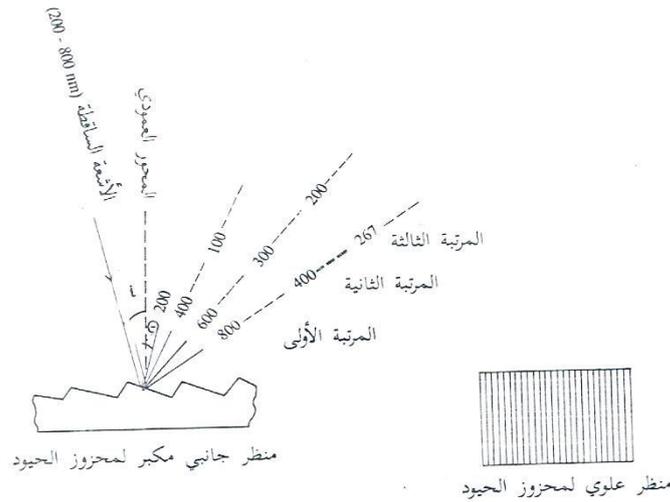
بتغير طول الموجه. كما يمتاز محزوز الحيود العاكس بأنه لايمتص الأشعة كما في حالة المنشور حيث تنعكس على سطحه دون أن تنفذ وأخيرا يمتاز عن المنشور بأنه أقل تأثرة ببخار الماء.

من الممكن حساب الزاوية θ التي ينحرف عندها شعاع ذو طول موجة معروف λ إذا علمنا زاوية سقوطه على المحزوز i (الشكل ١ - ١٠) من العلاقة التالية:

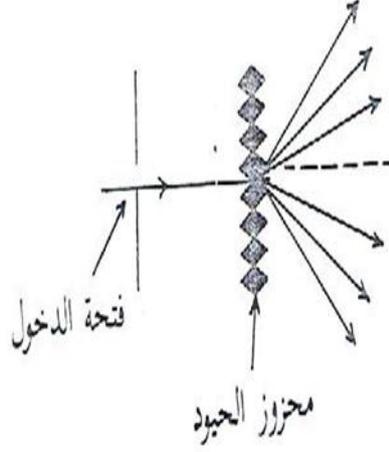
$$n\lambda = d (\sin i + \sin \theta) \quad (1-6)$$

حيث أن n تمثل عدد صحيح (١ أو ٢ أو ٣ أو ٤ ... الخ) وتعرف

برتبة الأشعة n order of radiation. إن المشكلة الرئيسية عند استخدام المحزوز تتمثل في أن الأشعة ذات أطوال الموجات المختلفة قد تنحرف جميعها بزوايا انحراف واحدة إذا كانت رتبها مختلفة (شكل ١ - ١٠). فمثلا لنفترض أن حزمة من الأشعة سقطت على المحزوز بزوايا i فإن



شكل ١-١٥ : فصل الأشعة بواسطة محزوز الحيود العاكس



شكل ١-١٦ : فصل الأشعة بواسطة محزوز الحيود المنفذ

زاوية الانحراف التي يمكن حسابها من المعادلة (1-6) تساوي θ بالنسبة للأشعة التي طول موجتها $\lambda = 600 \text{ nm}$ ورتبتها $n=1$ ولكن أيضا نجد أن الأشعة التي طول موجتها $\lambda=300$ ورتبتها $n = 2$ تنحرف عند نفس الزاوية θ وكذلك الأشعة التي طول موجتها $\lambda=200$ ورتبتها $n = 3$ تنحرف أيضا عند نفس الزاوية وهكذا (شكل ١ - ١٥). من هذا نستنتج أن الأشعة ذات الرتب المختلفة قد لا يمكن فصلها بواسطة المحزوز بمفرده وإنما يلزم الاستعانة بالمنشور أولا لفصل الأشعة ذات الرتب المختلفة قبل سقوطها على المحزوز (شكل ١- ١٤).

١- ١٧ : قوة فصل موحد طول الموجة Resolution of a monochromator

نعني بقوة الفصل مدى مقدرة موحد طول الموجة على فصل الأشعة ذات الأطوال الموجية المتقاربة جدا مثل فصل الأشعة ذات طول الموجة 600.1 nm من الأشعة ذات طول الموجة 599.9 nm من الممكن حساب قوة الفصل المطلوبة من معرفة طول موجتي الشعاعين (الخطيين) المراد فصلهما من العلاقة $d\lambda / \lambda$ حيث أن معدل طول λ الموجتين للخطيين المراد فصلهما، $d\lambda$ الفرق بينهما فمثلا بالنسبة للخطيين المذكورين أعلاه نجد أنه يجب أن تكون قوة الفصل المطلوبة لفصلهما تساوي:

$$\frac{\lambda}{d\lambda} = \frac{\frac{599.9+600.1}{2}}{600.1-599.9} = \frac{600}{0.2} = 3000$$

وهذا يعني أن قوة فصل موحد طول الموجة لابد أن تساوي 3000 nm حتى يتمكن من فصل هذين الخطين.

إن قوة فصل المنشور R يمكن حسابها من العلاقة :

$$R=t\frac{d\theta}{d\lambda} \quad (1-7)$$

حيث ان t سماكة قاعدة المنشور و $d\theta/d\lambda$ تمثل تقزح المنشور أي معامل انكسار مادته. ويتضح من ذلك أن قوة فصل المنشور تزداد بزيادة سماكة قاعدته وبزيادة معامل انكساره. وكلما زادت قوة فصل المنشور كلما كان قادرا على فصل الأشعة ذات أطوال الموجات المتقاربة جداً.

أما بالنسبة لمحزوز الحيود فإن قوة فصله R يحصل عليها من العلاقة التالية :

$$R=nN \quad (8-1)$$

حيث أن n رتبة الأشعة و N تمثل عدد الحزوز الموجودة على سطح محزوز الحيود.

مثال : ١ - ١ : إذا كان لديك محزوز حيود يحتوي على 500 حز لكل 1سم. فاحسب طوله اللازم لفصل خطي الصوديوم 589.5 nm و 589.0 nm في المرتبة الأولى؟

الحل : يمكن حساب قوة الفصل R اللازمة كما يلي :

$$R=\frac{\lambda}{d\lambda} = \frac{589.25}{0.5} = 1178.5$$

وهذا يعني أن قوة فصل محزوز الحيود لابد وأن تساوي 1178.5 لكي يتمكن من فصل الخطين المذكورين. وبالتعويض في معادلة قوة فصل المحزوز نحصل على الآتي :

$$R=nN$$

$$1178.5=N$$

حيث أن n=1 أي أن عدد الحزوز لابد أن يساوي 1178.5 وبناء على ذلك فإن طوله يساوي :

$$\frac{1178.5}{500} = 2.357 \text{cm}$$

١٨ - ١ : تعيير وإختيار طول الموجة Wavelength Calibration and selection

يمكن التأكد من مصداقية تدريج محرك طول الموجة wavelength dial الموجود على جهاز الطيف وذلك عن طريق دراسة مادة قياسية ذات طيف معروف جيدة. فمثلا يمكن استخدام مرشح

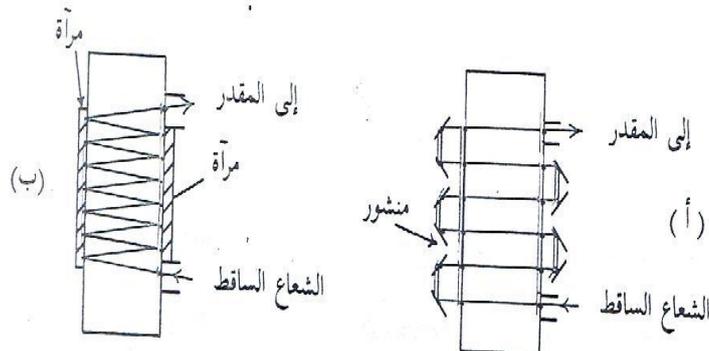
زجاجي خاص didymium glass filter والذي يحتوي طيفه على تسع نطاقات absorption bands معروفة جيدة في المجال 441-1067nm لغرض التعيير.

يتم القياس لأغراض التحليل في الغالب عند طول الموجة من طيف المادة الذي يكون عنده الامتصاص أعلى ما يمكن (λ_{max}) نظرة للحساسية العالية التي نحصل عليها في هذه الحالة. ولكن أحيانا هذا غير ممكن إما لأن الكاشف الطيفي أو المواد الأخرى الموجودة مع المادة

المراد تحليلها قد تمتص عند λ_{max} بشكل قوي مما يسبب خطأ في القياس. وفي مثل هذه الحالة يختار طول موجة أخرى من طيف المادة لاتمتص عندها الشوائب الموجودة أو الكاشف ولا شك أن ذلك سوف يكون على حساب تخفيض الحساسية. كما أنه أيضا في حالة اختيار طول موجة القياس لابد من مراعاة أن يكون التغيير في الامتصاص حولها مع التغيير في طول الموجة صغير بقدر الإمكان أي أن تكون على جزء مستوي من الطيف وليس منحدر. وعند هذه الظروف فإن التغييرات البسيطة في طول الموجة لن تؤثر كثيرا على الامتصاص كما سنرى فيما بعد.

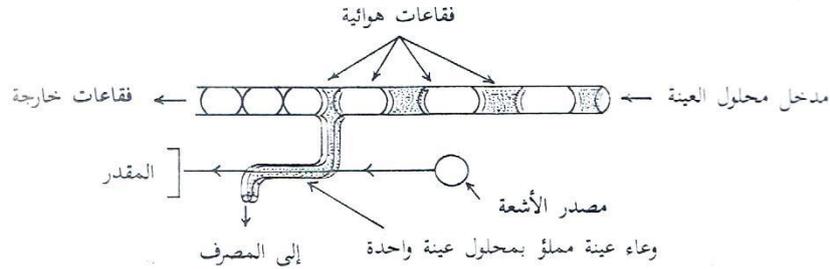
١ - ١٩ : وعاء العينة Sample Cell

تستخدم الأوعية المصنوعة من الكوارتز أو السليكا والغالية نسبيا في المجال المرئي وفوق البنفسجي، أما الزجاج العادي الرخيص فلا يستخدم إلا في المجال المرئي فقط نظرا لانه يمتص في المجال فوق البنفسجي. ويتراوح طول مسار الأشعة داخل الأوعية المستخدمة لقياس المحاليل ما بين ١ إلى ١٥ سم كما يوجد أوعية صغيرة microcells لقياس العينات الصغيرة جدا. ويجب التنبيه إلى أنه لابد أن يكون وعاء العينة نظيف من الداخل والخارج وخاصة الجانبان اللذان ينفذ من خلالهما الضوء حيث يجب التأكد من خلوهما من بصمات الأصابع ويمكن تنظيف الأوعية بالماء أو بمحلول مطهر مناسب أو بمحلول حمض النيتريك الحار وذلك حسب دقة التحليل المطلوب. وعند تحليل بعض المواد التي تكون قيمة معامل الامتصاص الجزيئي لها صغيرة (كما سيأتي فيما بعد فإنه يمكن زيادة حساسيتها عن طريق استعمال أوعية ذات مسار طويل أو استعمال أوعية عديدة المسارات multiple path cells كالمبينة في الشكل (١-١٧) (حيث أن الامتصاص يتناسب طرديا مع طول مسار الأشعة داخل وعاء العينة بناء على قانون بيير الذي سوف نناقشه في الفصل الثاني إن شاء الله.



شكل ١- ١٧ : أوعية عينة ذات مسارات متعددة. في النموذج (أ) يستخدم منشور وذلك في الحالات التي يفضل أن يسقط الشعاع بشكل عمودي على الوعاء أما في الحالات العادية فيفضل استخدام النموذج (ب) الأقل تعقيداً والذي يتكون من مرآة عاكسة.

وبالنسبة للوعاء المستخدم في أجهزة الطيف الذاتية automatic analyzer فإنه يكون على شكل خاص حيث في هذه الحالة يكون التحليل مستمرا ولا بد من فصل العينات عن بعضها البعض إلى أن يتم قياس كل منها ويتم ذلك عن طريق استخدام فقاعات هواء (شكل ١ - ١٨) حيث تمر العينة إلى الوعاء الذي يكون على شكل كوع flow through cell وذو حجم يساوي حجم العينة ويمكن التحكم في عملية الضخ puming بحيث يسمح للأشعة بالعبور من خلال محلول العينة ومن ثم قياس امتصاصها قبل دخول عينة أخرى وهكذا.



شكل ١- ١٨ : وعاء عينة يمر من خلاله المحلول ويستخدم في أجهزة التحليل الذاتية

٢٠ - ١ : المقدر (الكشاف) Detector

يستخدم المقدر لقياس شدة الأشعة الساقطة عليه بعد عبورها من خلال محلول العينة. ومن أهم الشروط الواجب توافرها في المقدر أن تكون استجابته ثابتة stable response وحساسية وممثلة للأشعة الساقطة عليه. كما يجب أن تكون استجابته للمؤثرات الأخرى (background signal (noise

منخفضة بقدر الإمكان وأخيرا يجب أن يكون زمن استجابته قصير وذلك لأن الزمن اللازم لعملية امتصاص الأشعة قصير جدا حيث يستغرق الالكترونون لينتقل إلى مستوى الإثارة حوالي ١٨-١٠ من الثانية، إلا أنه يستغرق وقت أطول لكي يعود إلى مستواه الأصلي.

هناك عدة أنواع من الخلايا الضوئية المستخدمة في المجال المرئي وفوق البنفسجي. وكما يبين الجدول (١ - ٣) نجد أن بعضها حساس في المجال الأزرق blue sensitive وبعضها حساس في المجال الأحمر red sensitive وهكذا. فمثلا إذا أردنا القياس في المجال الأطول من 625 nm فلا يمكن استخدام الخلية الضوئية الحساسة في المجال الأزرق بل تستخدم الخلية الضوئية في المجال الأحمر. وجميع أنواع المقدرات المذكورة في الجدول (١ - ٣) تعتمد على تحويل الطاقة الإشعاعية إلى طاقة كهربائية (تيار كهربائي) ما عدا اللوح الفوتوغرافي الذي يعتمد على ترسب فلز الفضة من جراء سقوط الأشعة عليه.

جدول ١-٣: أهم المقدرات المستخدمة في المجال المرئي وفوق البنفسجي

نوع المقدر	حساسيته	زمن الاستجابة	مدى طول الموجة** (nm)
عين الإنسان	—	—	380 - 780
اللوحة الفوتوغرافي	عالية	بطيء	200 - 1200
خلية ضوئية حساسة في المجال الأزرق	عالية	سريع*	330 - 625
خلية ضوئية حساسة في المجال الأحمر	عالية	سريع*	600 - 975
خلية ضوئية ذات مجال واسع wide-range	عالية	سريع*	400 - 800
الخلية الضوئية المضاعفة	عالية جداً	سريع*	160 - 700

أقل من 10^{-6} من الثانية.

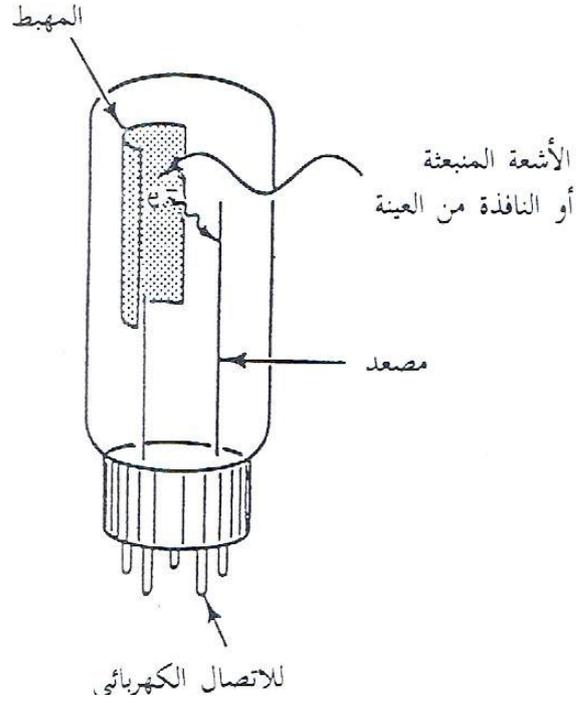
**مدى طول الموجة الذي يكون فيه المقدر حساسة ويمكن استخدامه.

١ - ٢١ : الخلية الضوئية : Photocell (Phototube)

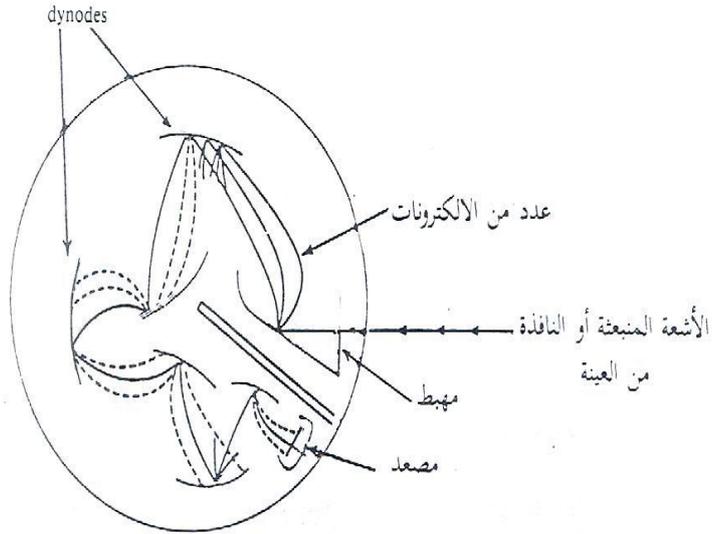
تتكون الخلية الضوئية (شكل ١- ١٩) من سطح فلزي على هيئة مهبط يكون حساساً للأشعة بحيث يعطي الكترونات عند سقوط حزمة من الأشعة عليه حيث تنجذب الالكترونات من قبل المصدر محدثة تيار كهربائية بين القطبين وقوة هذا التيار تتناسب مع شدة الأشعة الساقطة على الخلية الضوئية. ويعتمد المجال الطيفي الذي تكون فيه حساسية الخلية الضوئية جيدة على طبيعة فلز المهبط، وأهم الفلزات التي تستعمل في هذا الخصوص هي الفلزات سهلة التأين أي التي تطلق الكترونات بسهولة عند سقوط الأشعة عليها مثل الفلزات القلوية والقلوية الأرضية.

١ - ٢٢ : الخلية الضوئية المضاعفة Photomultiplier Tube

تعتبر الخلية الضوئية المضاعفة (شكل ١- ٢٠) من أكثر أنواع المقدرات شيوعاً وتتألف من سطح فلزي (مهبط) يعطي الكترونات عند سقوط الأشعة عليه بطريقة مشابهة للخلية



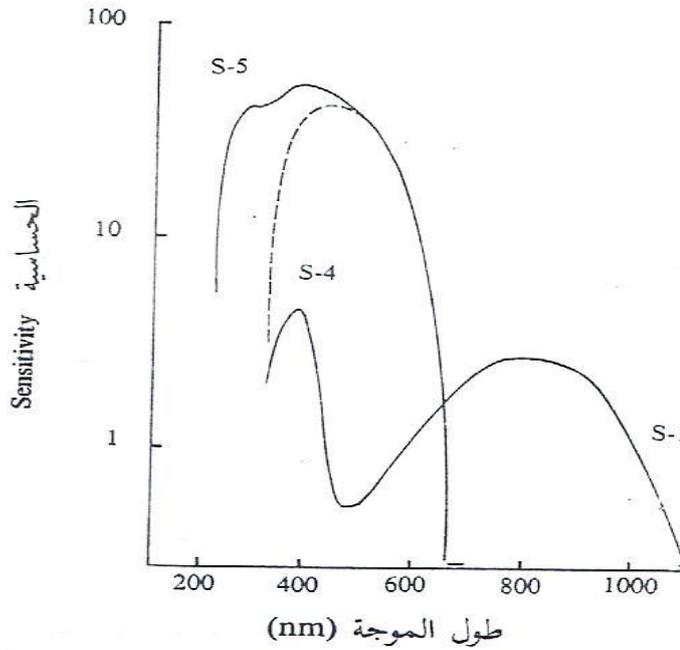
شكل ١-١٩ : الخلية الضوئية ويتضح فيها انطلاق الالكترون من المهبط متجهاً إلى المصعد



شكل ١-٢٠ : الخلية الضوئية المضاعفة

الضوئية. وتتجه هذه الالكترونات إلى المصعد المسمى ب dynode وكل الكترون يصطدم بسطح المصعد يتسبب في انبعاث عدد من الالكترونات من سطح المصعد وهذه الالكترونات المنبعثة بدورها تصطدم بسطح مصعد آخر حيث تتكرر العملية عدة مرات بحيث نحصل في النهاية على عدد كبير من الالكترونات المتجهة إلى المصعد anode والتي تعبر عن شدة الأشعة الساقطة على المقدر. من هذا يتضح أن الخلية الضوئية المضاعفة أكثر حساسية للأشعة من الخلية الضوئية حيث أن شدة التيار الناتج من سقوط حزمة من الأشعة على الخلية الضوئية

المضاعفة أعلى من شدة التيار الناتج من سقوط نفس الحزمة من الأشعة على الخلية الضوئية. كما يوجد عدة أنواع من الخلايا الضوئية المضاعفة تختلف عن بعضها في مدى استجابتها للأشعة (شكل ١ - ٢١)، والنوع الآخر من المقدرات يعتمد على التصوير الفوتوغرافي ويستخدم غالبا في طريقة الإنبعاث الذري الكهربائي لذا سنرجي مناقشة هذا النوع إلى الفصل الخاص بهذه الطريقة.



شكل ١ - ٢١: العلاقة بين استجابة بعض الخلايا الضوئية المضاعفة وطول الموجة

إن استجابة المقدر للأشعة الساقطة عليه . عادة ما تكون منخفضة ويتم تكبيرها بواسطة المكبر amplifier وهذا يؤدي إلى زيادة حساسية الطريقة. ويسمى معامل التكبير والذي يساوي نسبة الاستجابة الخارجة من المكبر إلى تلك الداخلة إليه بالـ gain ويمكن التحكم به عن طريق إدارة محرك خاص على الجهاز. وكما ذكرنا سابقا فإن استجابة المقدر تختلف باختلاف طول موجة الأشعة الساقطة عليه (شكل ١ - ٢١).

الآلة التي تستخدم لعرض استجابة المقدر تسمى بالة العرض displaying device وهي عبارة عن مسجل أو مقياس مدرج scale readout وفي الأجهزة الحديثة تعرض الإستجابة على هيئة رقم على شاشة صغيرة digital readout حيث يتم عرض النفاذية في العادة بثلاث أرقام معنوية (مثل 10.5%)

أما بالنسبة للامتصاص فغالبا ما يستخدم ثلاث أرقام على يمين الفاصلة (مثل 1.035)

وتجدر الإشارة إلى أنه يتم توجيه الأشعة من مصدر الأشعة إلى موحد طول الموجة ومنه إلى وعاء العينة ثم المقدر عن طريق استخدام مرآيا وعدسات خاصة.

١ - ٢٣ النظام الأحادي والنظام الثنائي الحزمة :

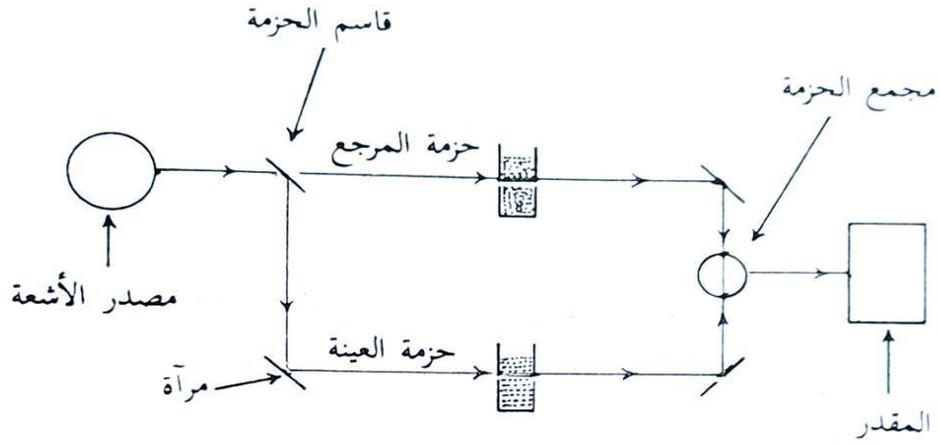
هناك نظامين رئيسيين يمكن بواسطتها ترتيب أجزاء جهاز الطيف السالفة الذكر :

١- **النظام أحادي الحزمة Single-Beam System** : في هذا النظام يتم ترتيب أجزاء جهاز الطيف كما هو موضح في الشكل (١ - ١٠) حيث تسير الأشعة من المصدر إلى المقدر عبر مسار واحد. ويمكن استعمال هذا النظام مع طرق الانبعاث الطيفي ولكنه لا يصلح لطرق الإمتصاص الطيفي لعدة أسباب منها أن هذا النظام يقيس مجموع الأشعة المفقودة وليس فقط الجزء الممتص بواسطة المادة حيث أن الأشعة قد تفقد عن طريق السطوح العاكسة (جدران وعاء العينة مثلا) أو تمتص بواسطة المذيب أو المواد الأخرى الموجودة مع المادة المراد تحليلها بالإضافة إلى أن الخطأ الناتج من عدم ثبات شدة أشعة المصدر لا يمكن تلافيه باستعمال هذا النظام حتى لو استخدم المحلول الخالي blank solution والذي يحتوي على المذيب والكاشف وطرح امتصاصه من امتصاص محلول العينة.

٢ - **النظام ثنائي الحزمة Double-Beam System**: تعتمد طرق الامتصاص الطيفي على قياس شدة الأشعة قبل وبعد مرورها خلال العينة. ولذا فإن أي اختلاف في شدة أشعة المصدر يسبب خطأ كبيرا في القياس لهذا فإن النظام أحادي الحزمة لا يصلح لهذه الطرق كما أسلفنا ولحل هذه المشكلة اعتمد النظام ثنائي الحزمة (شكل ١ - ٢٢) الذي فيه تقسم أشعة بواسطة

المصدر بواسطة قاسم الحزمة beam splitter إلى حزمتين ذات شدة متساوية واحدة تمر خلال وعاء لا يحتوي على العينة المراد تحليلها وإنما يحتوي على المذيب بالإضافة إلى المواد الأخرى اللازمة للتفاعل الكيميائي، هذه الحزمة تسمى بحزمة المرجع standard (reference) beam

والحزمة الثانية المارة خلال العينة تسمى بحزمة العينة sample beam. تجمع الحزمتين بواسطة مجمع الحزمة beam collector ثم تمرر إلى المقدر بحيث تتم مقارنة شدة كلا الحزمتين في نفس الوقت ونظرا لأن جزء الأشعة المفقودة عن طريق الانعكاس أو امتصاص المذيب سيكون متساوي في كلا المسارين لذا فإن الفرق بين شدة الحزمتين يعبر عن الامتصاص الذي حصل بواسطة المادة المراد تحليلها فقط.



(شكل ٢-١): رسم تخطيطي لجهاز الطيف ذو النظام الثنائي الحزمة.

إن القيم المطلقة لكل من شدة حزمة المرجع I_0 وشدة حزمة العينة I_t لا يمكن قياسها بسهولة لعدة أسباب أحدها أن جزء من الأشعة الساقطة قد ينعكس على جدران وعاء العينة أو المرجع أو قد يمتص بواسطة المذيب أو المواد الأخرى المتداخلة لهذا فإن المقدر يقيس مباشرة النسبة I_0/I_t أو I_t/I_0 كما تعابير آلة العرض بحيث تحول هذه النسبة مباشرة إلى النسبة المئوية للنفاذية $T\%$ (أي

$I_t/I_0 \times 100$) أو $\log I_0/I_t$ الذي يعرف بالامتصاص كما سنرى في الفصل القادم.

وتمتاز الأجهزة ذات النظام الثنائي بأنها أكثر دقة كما أنه يمكن التخلص من التداخلات الطيفية عن طريق إضافة كمية مناسبة من هذه المواد المتداخلة إلى وعاء المرجع وهذا يجعل امتصاص المواد المتداخلة في كلا الوعائين (وعاء المرجع ووعاء العينة) متساوي وبذلك يلغيان بعضهما البعض ونتخلص نتيجة لذلك من تأثير التداخلات.

أسئلة وتمارين :

١-١ : ماذا نعني بالطيف الالكتر ومغناطيسي؟.

١-٢ : اذكر التغييرات التي تحدث للأشعة من جراء سقوطها على المادة؟

١-٣ : اشرح لماذا يكون الطيف الذري عبارة عن خطوط بينما الطيف الجزيئي يبدو

على هيئة نطاقات؟.

١-٤ : اذكر الأجزاء الرئيسية لجهاز الطيف ووضح الغرض من كل جزء؟

١-٥ : تكلم عن أهم المقدرات ومصادر الأشعة المستخدمة في المجالين فوق البنفسجي والمرئي؟.

١-٦ : قارن بين استخدام المرشح والمنشور ومحزوز الحيود كموحدي طول

الموجة؟.

١ - ٧: قارن بين جهاز الطيف ذو النظام أحادي الحزمة وجهاز الطيف ذو النظام ثنائي الحزمة؟.

١ - ٨ : احسب طول موجة الأشعة التي ترددها 10^{13} sec^{-1} بوحدة النانومتر؟

١ - ٩: احسب تردد الأشعة التي طول موجتها 500 nm ؟.

١ - ١٠: إذا امتص جزيء أشعة ذات تردد $3 \times 10^{14} \text{ Hz}$ فاحسب فرق الطاقة E بين

مستويي الطاقة في ذلك الجزيء اللذين حدث بينهما الانتقال؟.

١ - ١١: إذا كانت زاوية السقوط على محزوز الحيود تساوي 00° وكان هذا المحزوز يحتوي على 600 حز لكل سم، فاحسب أطوال موجات الأشعة التي سوف تنحرف عند زاوية 30° لكل من المرتبة الأولى والثانية؟.

١ - ١٢: احسب زاوية الانحراف للأشعة ذات طول الموجة 500 nm بالنسبة للمرتبتين

الأولى والثانية لمحزوز الحيود في السؤال السابق؟.

١ - ١٣: احسب قوة فصل موحد طول الموجة اللازم لفصل خطي النيكل

231.1 nm , 232.0 nm ؟

الفصل الثاني

طرق الامتصاص الجزيئي في المجال المرئي وفوق البنفسجي

٢ - ١ مقدمة :

تعتبر طرق الامتصاص الجزيئي للطيف المرئي وفوق البنفسجي من أكثر طرق التحليل الكمي استعمالاً وتعتمد هذه الطرق على امتصاص الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية بواسطة جزيئات المادة في المحلول، ويتناسب هذا الامتصاص تناسباً طردياً مع تركيز المادة. تستخدم طريقة الامتصاص الجزيئي للطيف المرئي (الطريقة اللونية) *visible molecular spectrometry* ((colorimetry في تحليل المواد الملونة بناءً على امتصاصها للأشعة المرئية بينما تستعمل طريقة الامتصاص الجزيئي للطيف فوق البنفسجي *ultraviolet molecular spectrometry* في تحليل المواد التي تمتص في المجال فوق البنفسجي. ونظراً لأن الامتصاص في كلا الطريقتين يتبع نفس القوانين، كما أنه في الغالب يقاس بواسطة جهاز واحد لذا فإننا سنعاملها كطريقة واحدة وما ذكر لأحدهما فإنه ينطبق على الأخرى إلا إذا ذكر غير ذلك.

يتكون الضوء المرئي من عدة ألوان وكل لون له مداً معيناً من طول الموجة (الجدول ١-٢).

ويعتمد لون مادة ما على امتصاصها للون معين من ألوان الضوء المرئي ونفاذها لبقية الألوان فمثلاً عندما تسقط حزمة من الضوء الأبيض على مادة ما فإن جزءاً منها يعكس وجزءاً يمتص والباقي ينفذ فإذا بدت هذه المادة بيضاء فهذا يعني أن المادة عكست أو نفذت كل ألوان الضوء المرئي بالتساوي (380 - 780 nm) أما إذا بدت سوداء فإنها قد امتصت جميع ألوان الضوء المرئي، أما إذا ظهرت زرقاء فهذا يعني أنها قد امتصت اللون الأصفر بينما عكست أو نفذت بقية الألوان (الأبيض - الأصفر = أزرق) أما إذا كانت المادة صفراء فإنها قد امتصت اللون الأزرق وعكست أو نفذت بقية الألوان وهكذا (الجدول ١ - ٢). ويبدو محلول كبريتات النحاس الثنائي مثلاً أخضر مزرق وذلك لأن أيونات النحاس الثنائي تمتص اللون الأحمر من

الضوء الأبيض وتتمرر الضوء الأخضر المزرق (أبيض - أحمر = أخضر مزرق) وعلى هذا الأساس يمكن تقدير النحاس بناءً على مقدار امتصاصه للون الأحمر، حيث نجد أنه كلما زاد تركيز النحاس كلما زادت كمية الضوء الأحمر الممتص وبالتالي كلما زاد اللون الأخضر المزرق للمحلول.

جدول ١-٢ المدى التقريبي لأطوال موجات ألوان الضوء المرئي

طول موجة اللون الممتص (nm)	اللون الممتص	اللون الملاحظ (اللون المُنْفَذ)
10 - 200	الأشعة فوق البنفسجية الفراغية	—
200 - 380	الأشعة فوق البنفسجية القريبة	—
380 - 450	بنفسجي	أخضر مصفر
450 - 500	أزرق	أصفر
500 - 570	أخضر	بنفسجي
570 - 590	أصفر	أزرق
590 - 620	برتقالي	أزرق مخضر
620 - 780	أحمر	أخضر مزرق
780 <	تحت الحمراء	—

ويعتمد امتصاص الأشعة في المجالين المرئي وفوق البنفسجي على عدد وطريقة ترتيب الإلكترونات الرابطة للجزيئات وأيونات المادة الماصة ويعزي لون المركبات العضوية الملونة (أو امتصاص الأشعة فوق البنفسجية من قبل بعض المركبات العضوية) إلى وجود بعض المجموعات التساهمية غير المشبعة (المجموعات الوظيفية) والتي تسمى

حاملات الألوان chromophores. وقبل مناقشة العلاقة بين الامتصاص والتركيب الجزيئي للمادة سوف ندرس العلاقة بين الامتصاص والتركيز.

٢ - ٢ العلاقة بين الامتصاص والنفذية والتركيز (قانون بيير) :

عند سقوط حزمة من الأشعة ذات شدة I_0 وطول موجة واحدة λ على العينة فإن جزء منها يعكس بواسطة جدران وعاء العينة وجزء آخر ربما يبعثر بواسطة الحبيبات المعلقة في المحلول

إن وجدت وجزء يمتص I_a بواسطة جزيئات المادة المذابة والجزء المتبقي من الأشعة الساقطة بعد هذه العمليات I_t ينفذ transmitted خلال وعاء العينة ويسقط على المقدر (الشكل ١-٢).

بالنسبة للمحاليل الحقيقية true solution فإن جزء الأشعة المفقود بواسطة التبعثر يكاد لا يذكر كما تجدر الإشارة هنا إلى أن ظاهرة التبعثر scattering قد استخدمت لأغراض التحليل كما سنرى في الجزء الأخير من هذا الفصل. وعند استعمال أوعية زجاجية لاحتواء العينة فإن نسبة الأشعة المنعكسة ضئيلة جدا لذا يمكن الافتراض بالنسبة للمحاليل الحقيقية أن:

$$I_0 = I_a + I_t$$

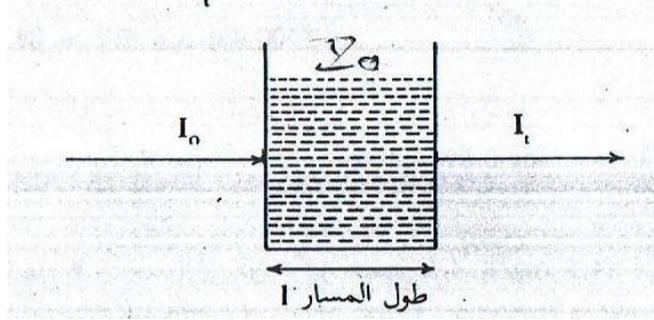
ونظرا لأننا لانستطيع قياس القيم المطلقة لكل من I_0 و I_t للأسباب المذكورة في الفصل الأول من هذا الكتاب، لذا لا يمكن معرفة القيمة المطلقة لشدة الأشعة الممتصة I_a . وللتغلب على هذه المشكلة

فإن المقدر يقيس نسبة شدة الأشعة الساقطة إلى شدة الأشعة النافذة I_0/I_t أو العكس I_t/I_0 . وتعابير

العرض . بحيث تعطي مباشرة ($\log I_0/I_t$) - ($I_t/I_0 \times 100$) ويطلق على لوغارتم النسبة $\log I_0/I_t$ اسم الامتصاص

absorbance ويرمز له بالرمز A:

$$A = \log \frac{I_0}{I_t}$$



شكل ٢ - ١ : مرور الأشعة عبر وعاء العينة.

ويمكن فهم الامتصاص بشكل أوضح إذا عبرنا عنه بالعلاقة :

$$A = \log I_0 - \log I_t = \log \frac{I_0}{I_t}$$

(2 - 3)

ك الا

وأما النسبة I_t/I_0 فتسمى النفاذية transmittance ويرمز لها بالرمز T ولذلك فإن $I_t/I_0 \times 100$ تسمى النسبة المئوية للنفاذية ويرمز لها بالرمز T%.

$$T \% = \frac{I_t}{I_0} \times 100$$

لقد وجد العالم لامبرت Lambert أن الامتصاص يتناسب طرديا مع طول مسار الأشعة داخل المحلول (١) بالسنتيمتر:

$$A \propto l$$

بينما وجد العالم بيير Beer أن الامتصاص يتناسب طرديا مع التركيز C:

$$A \propto C$$

وبدمج العلاقتين السابقتين نحصل على القانون الأساسي في طرق التحليل الطيفي والذي يعرف بقانون لامبرت - بيير أو اختصارا قانون بيير هكذا:

$$A = aLC$$

ويعرف ثابت التناسب a بمعامل الامتصاص absorptivity وهو مميز للمادة عند طول موجة معينة (في الغالب عند A_{max}) وظروف معينة حيث يعتمد على طول موجة الأشعة الممتصة وطول مسار الأشعة داخل المحلول L ونوع المذيب. نستنتج من ذلك أن قانون بيير ينطبق فقط على الأشعة أحادية الموجة monochromatic radiation والقيمة العددية لمعامل الامتصاص تعتمد على الوحدة المستخدمة لقياس التركيز حيث يعبر عن التركيز كما نعلم بجزء من مليون ppm أو ملجم/لتر أو المولارية الخ. وعند استخدام المولارية للتعبير عن التركيز فإن معامل الامتصاص يسمى في هذه الحالة بمعامل الامتصاص الجزيئي molar absorptivity ويرمز له بالرمز ϵ ووحدته $l\text{-mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$

$$A = \epsilon LC$$

$$= \frac{A}{LC}$$

ونظراً لأن المعادلة (٢-٦) هي المعادلة الأكثر استخداماً لذا فإن قيم معامل الامتصاص الجزيئي لكثير من المواد معروفة جيداً مثلها مثل درجات الغليان ومعاملات الانكسار الخ. وتتراوح قيم معامل الامتصاص الجزيئي بين $10^3 - 10^{-2} l\text{-mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ فمثلاً معامل الامتصاص لكل من $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ و $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ هما 0.02 عند 532 nm و 10 عند 530 nm علي التوالي بينما نجد أن معامل الامتصاص الجزيئي للبرمنجنات MnO_4^- يساوي 2×10^3 عند 525nm أما المركبات العضو معدنية metal organic complexes فغالباً ما تكون قيم ϵ لها عالية جداً حيث تتراوح ما بين $5 \times 10^4 - 1 \times 10^3$ أو أعلى. إن قيمة معامل الامتصاص تدل على مدى حساسية طرق الامتصاص بالنسبة للمادة حيث أنه كلما كان ذلك المعامل كبيراً كلما كان الامتصاص كبيراً وكلما أمكن تقدير تراكيز مخففة جداً من تلك المادة أي يمكن تقدير تلك المادة بحساسية عالية والعكس صحيح (المعادلة ٢ - ٧).

على الرغم من أن الصيغة (٢ - ٦) لقانون بيير هي الأكثر استخداماً إلا أنه يمكن استبدال الامتصاص A بالنفاذية T هكذا :

$$A = \log \frac{I_0}{I_t} = -\log \frac{I_t}{I_0} = -\log T = \epsilon LC$$

$$A = -\log T = -\log \frac{\%T}{100}$$

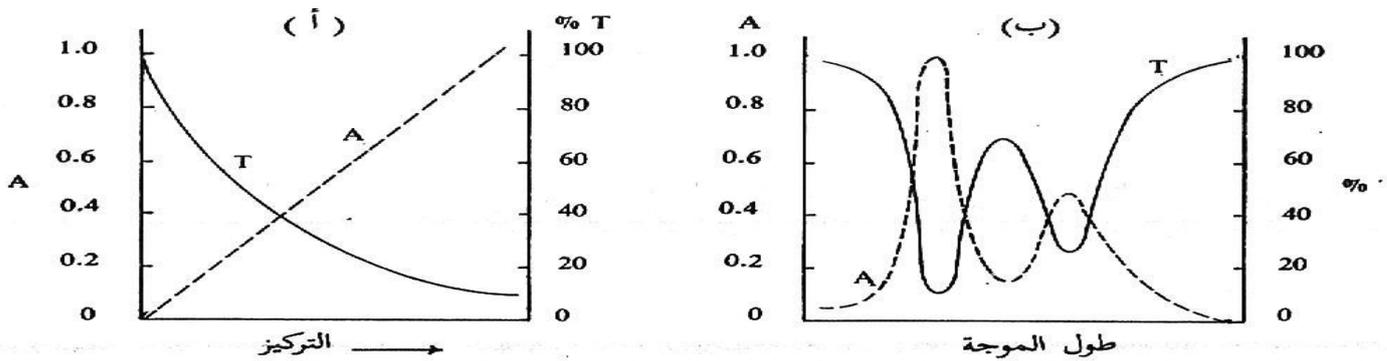
وتزود أجهزة الطيف بمقياس مدرج أو رقمي يمكن قراءة الامتصاص A أو النسبة المئوية للنفاذية $\%T$ منه مباشرة. فمثلاً بالنسبة للمقياس المدرج scale-readout يظهر التدرج بالشكل التالي :

%T =	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
A =	∞	1.0	0.50	0.30	0.15	0.05	0.00				

وتجدر الإشارة إلى أن قياس الامتصاص الأعلى من 0.1 يكون غير دقيقا وذو مصداقية ضعيفة كما سنرى فيما بعد.

يتضح من مناقشاتنا السابقة أن كمية الأشعة الممتصة من قبل جزيئات أو أيونات مادة ما في المحلول تعتمد على عدد هذه الجزيئات أو الأيونات الموجودة في مسار الأشعة وهذا يعني أنه كلما زاد التركيز كلما زاد الامتصاص وقلت النفاذية حسب قانون بيريير (شكل ٢ - ١٢). وبالإضافة إلى طول مسار الأشعة داخل المحلول فإن العامل الثالث الذي يتحكم في كمية الامتصاص هو احتمال possibility حدوث الانتقالات الالكترونية الناتجة عن الامتصاص فكلما كان هذا الاحتمال كبيرا كلما زاد الامتصاص والعكس صحيح كما سنرى فيما بعد. وهذا أيضا يعني أن الامتصاص (أو النفاذية) يعتمد على طول موجة الأشعة الساقطة على المحلول (شكل ٢ - ٢ب).

وعلى الرغم من أن جزءا صغيرة من الجزيئات الموجودة في المحلول يمتص الأشعة (الجزء الذي يقع في مسار الأشعة) إلا أن طرق الامتصاص الطيفي تعتمد على الافتراض أن عدد الجزيئات التي تمتص الأشعة على الرغم من أنها جزء صغير من العدد الكلي إلا أنها تتناسب طرديا مع عدد الجزيئات الكلي الموجود في المحلول.



شكل ٢ - ٢: (أ) العلاقة بين الامتصاص أو النفاذية والتركيز عند طول موجة معينة وباستخدام وعاء عينة محدد. (ب) العلاقة بين الامتصاص أو النفاذية وطول الموجة (طيف امتصاص نموذجي).

مثال ٢ - ١: احسب امتصاص محلول إذا عرفت أن النسبة المئوية لنفاذية ذلك المحلول

$$T = 89\% \text{ عند } 500 \text{ nm}.$$

الحل:

$$T = 0.89$$

$$A = -\log T = -\log 0.89 = 0.05$$

مثال ٢ - ٢: محلول ذو تركيز 4.5 mg/l (4.5 ppm)

لمادة ملونة يعطي امتصاص $A = 0.30$ عند 520 nm وباستخدام وعاء ذو مسار داخلي $L = 2.00 \text{ cm}$. احسب معامل الامتصاص a .

الحل : بإعادة ترتيب المعادلة (٢ - ٥) والتعويض نحصل على :

$$a = \frac{A}{lc} = \frac{0.03}{(2.00 \text{ cm})(4.5 \text{ mg/l})} = 3.3 \times 10^{-2} \text{ l-mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

٢ - ٣: قصور طرق التحليل الطيفي Limitation of Spectrometry

هناك بعض الأخطاء التي من المحتمل حدوثها في طرق الامتصاص الطيفي والتي تغير العلاقة بين الامتصاص والتركيز لذا سنقوم بدراسة هذه الأخطاء والوسائل المتبعة عادة لتلافي مثل هذه الأخطاء.

٢ - ٣ - ١: الحيود عن قانون بيير Deviation from Beer's Law

لقد استنتجنا من مناقشاتنا السابقة أن العلاقة بين التركيز والامتصاص علاقة خطية إلا أن هناك بعض العوامل التي تجعل هذه العلاقة تحيد إلى أعلا (حيود إيجابي) أو إلى أسفل (حيود سلبي) وخاصة عند التراكيز العالية ($0.01 \text{ M} <$) كما يتبين من الشكل (٢ - ٤). قد يرجع سبب هذا الحيود إلى الجهاز المستخدم وهذا ما يدعى بالحيود الآلي أو إلى تغيرات كيميائية في المحلول (الحيود الكيميائي) مثل التفكك أو الاتحاد أو تكوين مركبات معقدة أو تفاعل المذاب مع المذيب وكل هذه تكون محدودة جدا في المحاليل المخففة ولكن تكون كبيرة وملاحظة في المحاليل المركزة. وفيما يلي سنقوم بدراسة كل من الحيود الآلي والحيود الكيميائي .

٢-٣ - ٢: الحيود الآلي Instrumental Deviation (أ) الأخطاء الناتجة عن انعكاس الأشعة الساقطة على وعاء العينة أو المقدر وكذلك الأخطاء

الناتجة عن تغير شدة أشعة المصدر أو هذه يمكن تلافيها باستخدام الجهاز الثنائي الحزمة كما أشرنا إلى ذلك في الفصل الأول من هذا الكتاب.

(ب) لقد سبق أن ذكرنا أن قانون بيير يكون صحيحة إذا كانت الأشعة الساقطة , أحادية طول الموجة monochromatic نظرا لأن معامل الامتصاص

الجزئي ϵ يعتمد على طول الموجة. وهذا الشرط من الصعب تحقيقه لأنه حتى باستخدام أفضل موحّدات طول الموجة مثل محزوز الحيود لانستطيع الحصول على أشعة أحادية الموجة وإنما حزمة ضيقة (عرض ممر طيفي ضيق ذات مدى في حدود 1-2 nm. ويتضح من الشكل (٢ - ٥) أن منحنى التعبير القياسي يعتمد على عرض الممر الطيفي bandwidth (العبور الطيفي) وكذلك على موقع طول الموجة التي يقاس عندها الامتصاص من طيف الامتصاص

حيث يلاحظ من الشكل (٢ - ١٥) أنه عندما تكون الأشعة الساقطة في المجال , (موقع مستوى من الطيف) فإن الامتصاص أو بالأصح قيمة معامل الامتصاص الجزئي , تكون ثابتة بالنسبة للأشعة الساقطة حتى مع اختلاف طول موجتها $d\lambda$ ويكون منحنى التعبير القياسي خطيا (شكل ٢ - ٥ب) أما إذا كانت الأشعة الساقطة على العينة في المجال λ_2 (موقع منحدر من الطيف) فإن الامتصاص وبالتالي قيمة معامل الامتصاص الجزئي سوف يتغير في المجال $d\lambda$ مما يعطي حيودا سلبيا لقانون بيير (الشكل ٢ - ٥ج) ويزداد هذا الحيود كلما زاد التركيز نظرا لأن التغير في الامتصاص

عبر المدى $d\lambda$ يزداد أيضا بزيادة التركيز كما هو واضح من الشكل (٢ - ١٥). ومن البديهي أنه كلما كان عرض الممر الطيفي ضيقا كلما قل ذلك الحيود . إلا أنه يجب أن نتذكر أنه إذا كان هذا العرض ضيقا جدا فإنه لن يسمح لسقوط أشعة كافية على المقدر وبالتالي تقل الحساسية لذا يجب على المحلل الكيميائي التوفيق بين الحالتين حسب ظروف التجربة.

وتجدر الإشارة إلى أن استخدام الأشعة عديدة أطوال الموجة polychromatic أي استخدام عرض ممر طيفي واسع ربما يسمح للشوائب الموجودة في العينة بأن تمتص مما يؤدي إلى حيود إيجابي لقانون بيير، ويبين الشكل (٢ - ٦) تأثير عرض

الممر على طيف الامتصاص حيث نلاحظ أنه كلما يزداد عرض الممر الطيفي كلما تقل قوة الامتصاص وتتداخل النطاقات وعند استخدام عرض ممر طيفي ضيق نجد أن قوة الامتصاص تكون عالية كما أن فصل النطاقات يكون جيدة. ولا بد أن نذكر هنا أنه في الامتصاص الجزيئي عادة ما يتكون الطيف من نطاقات عريضة (أعرض من 1 nm) ولذا فإن تأثير عرض الممر الطيفي قليل جدا خاصة عندما تقع λ_{max} على جزء مستوى من الطيف أما إذا كان الامتصاص يقاس عند نطاق حاد أو على منحدر من الطيف فيكون تأثير عرض الممر الطيفي مهما حيث قد يسبب حيودا عن قانون بيير كما أسلفنا.

٢ - ٣ - ٣: الحيود الكيميائي Chemical Deviation

الحيود الكيميائي في العادة أكثر تأثيرا من الحيود الآلي، وينشأ نتيجة للتغير في التركيب الكيميائي للجزيء أو الأيون المراد قياس امتصاصه مع التغير في التركيز ويحدث ذلك عندما يكون الجزيء أو الأيون مشترك في اتران كيميائي. فمثلا عند تقدير الحديد الثلاثي بواسطة الثيوسيانات كما سنرى فيما بعد نجد أن المركب المعقد الناتج ربما يكون على هيئة $Fe(SCN)_2^+$

أو $FeCN^{2+}$. حسب تركيز الحديد الثلاثي في المحلول كما أن قيمة معامل الامتصاص الجزيئي للأول أكبر من المعقد الثاني. وعندما يكون تركيز الحديد الثلاثي قليلا نجد أن المعقد :

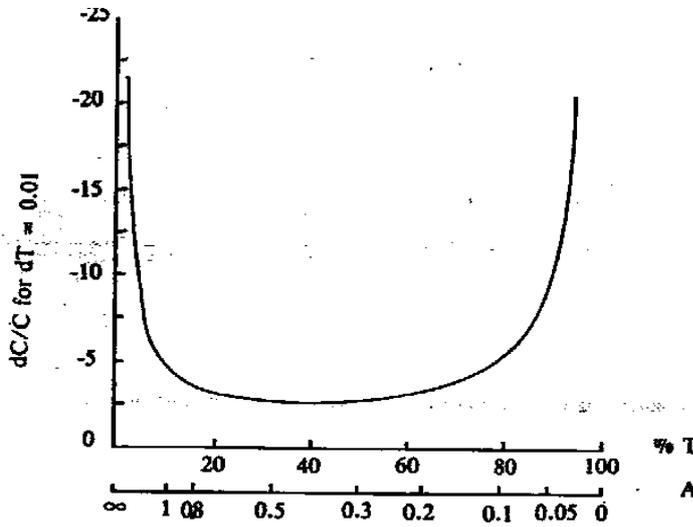
$Fe(SCN)_2^+$ هو السائد ومع زيادة تركيز الحديد الثلاثي تزداد نسبة المعقد $FeSCN^{2+}$ إلى أن يصبح سائدا في المحاليل ذات التراكيز العالية من الحديد الثلاثي. ويمكن تعميم ذلك على أي أيون فلزي يكون سلسلة من المركبات المعقدة مع لاقط معين ligand بحيث تختلف عن بعضها في عدد جزيئات اللاقط (العدد التناسقي للأيون الفلزي) وتختلف قيم معاملات امتصاصها الجزيئي عند طول موجة القياس. على أية حال يمكن تلافي تكون عدة مركبات معقدة إذا استخدمنا كمية زائدة من اللاقط بحيث تضمن تكون معقد واحد هو المعقد ذو العدد التناسقي الأكبر.

لابد من الإشارة إلى أنه عند تكوين المعقدات الفلزية نجد أن هناك تنافس بين الأيون الفلزي وأيون الهيدروجين على الارتباط باللاقط لهذا لابد من تثبيت الرقم الهيدروجيني عند قيمة عالية تعتمد على قيمة ثابت تكوين المعقد الفلزي) حتى نضمن تمام تفاعل أيون الفلز مع اللاقط.

٢ - ٣ - ٤ : الخطأ الطيفي Spectrometric error

تحت أفضل الظروف نجد أن احتمال الخطأ يكون كبيراً عندما تكون قيمة الامتصاص المقاسة A كبيرة جداً أو صغيرة جداً حيث أنه عندما يكون الامتصاص صغيرة جداً فإن شدة الأشعة الساقطة I_0 وشدة الأشعة النافذة I تصبح متقاربة جداً مما يؤدي إلى خطأ كبير نسبي في قراءة الامتصاص، أما عندما يكون الامتصاص كبيراً جداً فإن ذلك يعني أن شدة الأشعة النافذة صغيرة جداً بحيث لا يمكن للمقدر أن يقيسها بمصادقية جيدة. وفي أغلب أجهزة الطيف يوجد دائماً خطأ في قراءة الامتصاص أو النفاذية من المقياس المدرج أو المسجل (خطأ القراءة) لا يمكن تلافيه ويعتمد مقدار هذا الخطأ على عدة عوامل مثل عرض مؤش المقياس $needle\ width$ أو عرض

قلم المسجل... الخ كما يعتمد على المدى من المقياس المدرج الذي تم عنده القياس. ونستنتج من ذلك أن هناك مدى للنفاذية أو الامتصاص المقاس يكون فيه خطأ القراءة أصغر ما يمكن. ويبيّن الشكل (٧-٢) مدى اعتماد الخطأ النسبي



شكل ٢ - ٧ : اعتماد الخطأ النسبي في التركيز على قيم النفاذية أو الامتصاص المقاسة بافتراض وجود خطأ ثابت في القراءة يساوي $\%dT = 1\%$

في التركيز relative concentration error (dC/C) على قيم النفاذية أو الامتصاص المقاسة وذلك بافتراض وجود خطأ ثابت في القراءة يساوي $dT=0.01$ أو $\%dT = 1\%$

يمكن حساب النفاذية التي يكون عندها الخطأ النسبي في التركيز أقل ما يمكن (رياضيا باستخدام قانون بيير) بافتراض أن الخطأ ناتج فقط من قراءتنا للمقياس المدرج أو المسجل وأن قيمة هذا الخطأ dT (خطأ القراءة) ثابتة ولا تعتمد على مقدار النفاذية :

(18 - 2)

$$C = - \frac{1}{a_1} \log T$$

تفاضل المعادلة (٢ - ١٨) يعطي:

(19 - 2)

$$dC = - \frac{1}{a_1} \times \frac{\log e}{T} dT$$

بقسمة المعادلة (٢ - ١٩) على المعادلة (٢ - ١٨) نحصل على:

(٢٠ - ٢)

$$\frac{dC}{C} = \frac{\log e}{T} \frac{dT}{\log T}$$

وتستخدم المعادلة (٢ - ٢٠) لحساب الخطأ النسبي في التركيز dC/C عند قيم نفاذية مختلفة T إذا علم خطأ القراءة الثابت dT . وبهذه الطريقة تم الحصول على الشكل (٢ - ٧) الذي يبين أن أقل خطأ نسبي في التركيز يحدث نظريا عندما تكون قيمة النفاذية المقاسة $T = 0.368$ أو $T = 36.8\%$ (بمعنى أن الامتصاص $A = 0.434$) كما يلاحظ من هذا الشكل أن الخطأ النسبي في التركيز ثابتا تقريبا عند قيمته الصغرى في المدى $20\% - 65\%T$ (أي في المدى $0.2 - 0.7$ من A) ويمكن تجاوز القول أن النفاذية المقاسة لابد أن تكون في المدى $10\% - 80\%T$ (أي أن الامتصاص A في المدى $0.1 - 1.0$) لكي نتلافى حدوث خطأ كبير في التركيز ناتج عن خطأ القراءة. ولذلك إذا كان محلول العينة يعطي امتصاص أو نفاذية خارجة عن هذا المدى فلا بد من تخفيفه أو تركيزه حسب الوضع أو استخدام وعاء عينة ذو مسار ضوئي مناسب أو استخدام طول موجة مناسبة.

إن المعلومات المأخوذة من الشكل (٢ - ٧) المبني على المعادلة (٢ - ٢٠) معلومات تقريبية ومستندة على الافتراض أن الخطأ ناتج عن قراءة الامتصاص أو النفاذية فقط وأن هذا الخطأ ثابت ولا يعتمد على مقدار النفاذية. هذه الافتراضات ليست دائماً صحيحة ولا تنطبق على كل أجهزة الطيف ولذلك فإن الشركة المصنعة للجهاز لا بد أن تبين مدى النفاذية أو الامتصاص الذي يكون عنده الخطأ النسبي في التركيز أقل ما يمكن.

٢-٤ التحليل الطيفي الدقيق : Precision Spectrometry

من الممكن أن تحسن دقة طرق الامتصاص الجزيئي للطيف إلى حدود $\pm 0.5\%$ عن طريق تمديد تدرج المقياس scale expansion (جدول ٢ - ٢) بإحدى الطرق التالية :

١- إذا كان محلول العينة منخفض الامتصاص (مخفف) يستعمل محلول قياسي لنفس العينة بحيث يكون امتصاصه أعلى بقليل من محلول العينة لتثبيت النفاذية عند صفر أو الامتصاص عند النهاية الكبرى وبعد ذلك يقاس امتصاص أو نفاذية محلول العينة.

٢- إذا كان محلول العينة عالي الامتصاص (مركز) يستعمل محلول قياسي ذو امتصاص أقل بقليل من امتصاص محلول العينة لتثبيت النفاذية عند 100% أو الامتصاص عند صفر.

٣- إذا كان امتصاص محلول العينة متوسط بين ١ و ٢ ففي هذه الحالة يحضر محلولين قياسييين أحدهما يمتص بشكل أعلى قليلاً بينما الثاني يمتص بشكل أقل قليلاً من محلول العينة. يستعمل المحلول القياسي الأعلى امتصاصاً لتثبيت النفاذية عند صفر أو الامتصاص عند النهاية الكبرى ويستعمل المحلول القياسي الأقل امتصاصاً لتثبيت النفاذية عند 100% الامتصاص عند صفر.

جدول ٢-٢ تمديد تدرج مقياس الطيف

تثبيت المقياس		الطريقة
$T = 100\%$ أو $A = 0$	$T = 0$ أو $A = \infty$	
المحلول الخالي (غالباً المذيب)	الظلام	الطريقة العادية
المحلول الخالي (غالباً المذيب)	محلول قياسي < محلول العينة	طريق الامتصاص المنخفض (١)
محلول قياسي > محلول العينة	الظلام	طريقة الامتصاص العالي (٢)
محلول قياسي > محلول العينة	محلول قياسي < محلول العينة	طريقة الدقة القصوى (٣)
		ultimate precision

إن الهدف من الحالات الثلاثة السابقة تلافي أو تقليل الخطأ النسبي في التركيز الناتج عن الخطأ في قراءة الامتصاص (خطأ القراءة) لأن المقياس المدرج بأكمله أصبح يشمل مدي تركيز ضيق وهذا يعني أن الخطأ الحاصل في قراءة الامتصاص سوف يسبب خطأ صغيرة جدا في التركيز إذا قورن بالطريقة العادية للامتصاص.

٢ - ٥: طرق التعبير Calibration methods

نظريا يمكن حساب التركيز C إذا علم كل من L و ϵ و A وذلك بتطبيق قانون بيير مباشرة كما لاحظنا ذلك سابقا ولكن عملية يصعب ذلك نظرا لوجود عدة عوامل تؤدي إلى حيود قانون بيير كما ناقشنا ذلك سابقا ولتلافي ذلك فإنه لإيجاد تركيز محلول مجهول نلجأ إلى تحضير منحنى التعبير القياسي أو تطبيق طريقة الإضافة القياسية.

٢ - ٥ - ١: منحنى التعبير القياسي Standard Calibration Curve

يتم الحصول على خط. أو منحنى التعبير القياسي عن طريق تحضير عدة محاليل قياسية للمادة المراد تحليلها ولا بد من مراعاة أن تكون هذه المحاليل القياسية مشابهة تماما لمحلول المادة المجهول التركيز من حيث المذيب ودرجة الحرارة والرقم الهيدروجيني والشوائب..... الخ، بعد ذلك يقاس الامتصاص لكل محلول من المحاليل القياسية عند طول الموجة الموجة المختارة (عادة λ_{max}). وبعد ذلك نرسم العلاقة بين تراكيز المحاليل القياسية وامتصاصها حيث نحصل على خط مستقيم إذا تلافينا العوامل التي تسبب حيود قانون بيير وإلا حصلنا على منحنى (شكل ٢ - ٤). ويستخدم هذا الخط أو المنحنى لإيجاد تراكيز المحاليل المجهولة لنفس المادة فمثلا إذا كان لدينا محلولاً مجهول التركيز فما علينا إلا قياس امتصاصه تحت نفس الظروف التي قيس فيها امتصاص المحاليل القياسية وعند نفس طول الموجة وبالرجوع إلى خط أو منحنى التعبير القياسي نستطيع إيجاد التركيز المجهول. ميزة هذه الطريقة أن الخطأ الحاصل

يكون بنفس الدرجة في كل من المحاليل القياسية والمحلول المجهول ولهذا لا يؤثر على النتيجة النهائية.

ميل خط أو منحنى التعبير (الامتصاص لوحدة التركيز) يعبر عن حساسية الطريقة بالنسبة للمادة :

$$\text{slope} = \frac{A}{C} = \frac{\epsilon Cl}{C} = \epsilon l \quad (21-2)$$

نستنتج من هذه العلاقة أنه يمكن الحصول على قيمة معامل الامتصاص الجزيئي ϵ وذلك بقسمة ميل الخط أو المنحنى على طول مسار الأشعة والذي غالبا ما يساوي 1 سم:

(22 - 2)

$$\frac{\text{slope}}{l} = \frac{\epsilon l}{l} = \epsilon$$

تعتمد مصداقية هذه الطريقة بشكل كبير على الدقة التي يتم بها رسم الخط أو المنحنى خلال النقاط. فإذا أمكن مد خط مستقيم خلال النقاط الناتجة بحيث لا يوجد حيود كبير في هذه النقاط عن الخط المستقيم فيمكن عمل ذلك مباشرة باستخدام المسطرة مع إهمال النقطة أو النقطتين التي يكون حيودهما كبيرا أو إعادة قراءتها من جديد. إلا أنه للحصول على مصداقية جيدة وخاصة إذا كانت النقاط مبعثرة و لا تقع على خط مستقيم فلا بد من إيجاد معادلة الخط المستقيم the equation of the best straight line والتي تعطي الميل والقاطع intercept للخط المستقيم بشكل أدق من الرسم المباشر.

مثال ٢ - ٦: يتم تقدير الكالسيوم غير الملون عن طريق مفاعله بالكاشف الطيفي arsenazo-III عند الرقم الهيدروجيني $\text{pH} = 5.7$ حيث يتكون مركب ملون يمتص عند $\lambda_{\text{max}} = 590 \text{ nm}$ وعند تحضير محاليل قياسية للكالسيوم وقياس امتصاصها مقابل المحلول الخالي blank solution والذي يحتوي على الكاشف فقط حصلنا على النتائج التالية باستخدام وعاء عينة ذو مسار ١ سم :

الامتصاص A	تركيز الكالسيوم (M)
0.142	2.00×10^{-5}
0.416	6.00×10^{-5}
0.698	10.0×10^{-5}
0.985	14.0×10^{-5}

فإذا أخذنا 5 ml من عينة تحتوي على الكالسيوم وخففنا إلى 25 ml بالماء المقطر ثم أخذنا جزء من المحلول المخفف وقسنا امتصاصه عند 590 nm و pH=5.7

(باستخدام نفس الخطوات التي استخدمت لقياس امتصاص المحاليل القياسية) وكان هذا الامتصاص يساوي 0.0512. احسب تركيز الكالسيوم في محلول العينة الأصلي.

الحل : يجب التنبيه بشكل عام إلى أنه عند تحضير المحاليل القياسية فلا بد من مراعاة أن يكون امتصاصها في المدى $A = 0.1-1.0$ وذلك لأن قراءة الامتصاص خارج هذا المدى أقل مصداقية كما أسلفنا. كما أنه يفضل أن يكون امتصاص محلول العينة في وسط هذا المدى وليس في طرفيه. ويرسم العلاقة بين تراكيز المحاليل القياسية وقيم امتصاصها نحصل على خط مستقيم مشابه للشكل (٢ - ٤) ومن هذا الخط نستطيع إيجاد تركيز محلول عينة الكالسيوم المخفف وذلك بمد خط مستقيم منقطع يبدأ من امتصاص العينة على المحور الرأسي ويوازي المحور الأفقي وعند تقاطع هذا الخط مع خط التعبير القياسي نزل عمود على المحور الأفقي (محور التركيز) ونقطة تقاطع هذا العمود مع محور التركيز تدل على تركيز الكالسيوم المجهول والذي يساوي $7.28 \times 10^{-5} M$ وبذلك يكون تركيز الكالسيوم في العينة كالتالي :

$$\frac{7.28 \times 10^{-5} \times 25}{5} = 36.40 \times 10^{-5} M$$

بدلاً من الرسم العادي لخط التعبير القياسي استخدام طريقة least-squares

لإيجاد هذا الخط وقارن بين الطريقتين من حيث المصداقية وقيمة معامل الامتصاص

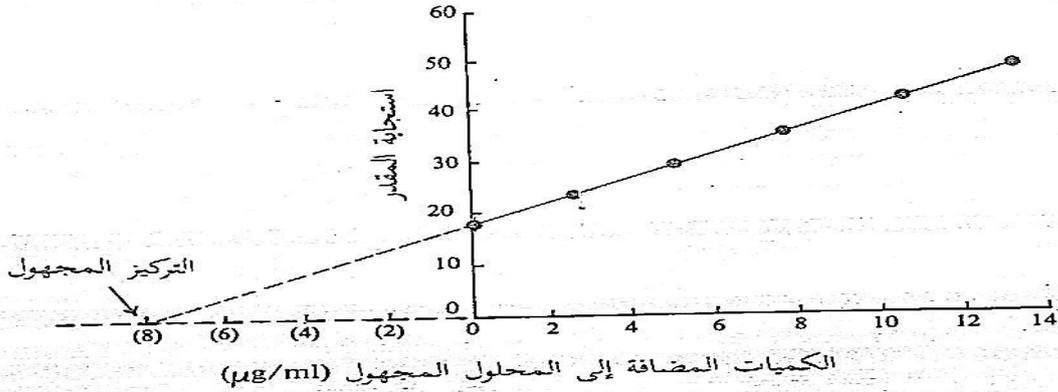
الجزئي ٤ ؟

٢-٥-٢ طريقة الإضافة القياسية : Standard addition method

تستخدم هذه الطريقة في الحالات التي يصعب فيها تحضير منحنى أو خط تعبير قياسي بسبب مثلا عدم معرفة تركيب محلول العينة المراد تحليلها لأنه كما أسلفنا عند استخدام طريقة المنحنى القياسي يجب عند تحضير المحاليل القياسية مراعاة أن تكون مشابهة تماما للمحلول المجهول فإذا تعذر ذلك بسبب عدم معرفة تركيب المحلول المجهول فإننا نلجأ إلى استخدام طريقة الإضافة القياسية. في هذه الطريقة يقاس امتصاص المحلول المجهول أولا وليكن A ثم بعد ذلك يضاف إلى نفس المحلول كمية معروفة من نفس المادة المراد تحليلها ولتكن ثم يقاس الامتصاص مرة ثانية وليكن A^- . بناء على قانون بيري يمكن إيجاد التركيز المجهول C من الصيغة التالية :

$$\frac{A}{A^-} = \frac{C}{C+C^-} \quad (23 - 2)$$

كما يمكن عمل عدة إضافات على محلول العينة ويقاس الامتصاص بعد كل إضافة ثم ترسم العلاقة بين الامتصاص والكميات المضافة حيث نحصل على خط مستقيم وبتمديده حتى يتقاطع مع محور التركيز نحصل على التركيز المجهول (شكل ٢ - ٨).



٦-٢ أجهزة الطيف المستخدمة في طرق الامتصاص الجزيئي :

جميع أجهزة الطيف المستعملة لقياس الامتصاص الجزيئي تتكون أساسا من أربعة أجزاء (شكل ١ - ١٠). وظيفة مصدر الأشعة هو أن يبعث أشعة في المجال الطيفي المطلوب فمثلا إذا كانت المادة المراد تحليلها ملونة يستخدم مصدر يبعث أشعة مرئية مثل مصباح التنجستن أما إذا كانت المادة تمتص في المجال فوق البنفسجي ففي هذه الحالة يستخدم مصباح الهيدروجين أو الديتيريوم لتوليد الأشعة فوق البنفسجية كما ذكرنا ذلك بالتفصيل في الفصل الأول من هذا الكتاب. وتجدر الإشارة إلى أن أغلب أجهزة الطيف الحديثة تحتوي على هذين المصدرين معا بحيث يدار محرك على الجهاز لتشغيل المصباح المطلوب. وبلي مصدر الأشعة موحد طول الموجة الذي

يسمح فقط للأشعة التي تمتص من قبل المادة بالسقوط على وعاء العينة أما بقية الأشعة المنبعثة من المصدر فتصد بطريقة ما. وفي العادة يتم فصل حزمة من الأشعة ذات مدى من طول الموجة في حدود 8 - 20 nm (عرض الممر الطيفي). والأجهزة التي يستخدم فيها المرشحات كموحّدات طول الموجة تسمى photometers وهذه عادة غير دقيقة وتستعمل في الحالات التي لا يوجد فيها تداخلات طيفية لأن قوة فصلها غير جيدة كما أشرنا

إلى ذلك سابقا أما الأجهزة التي تستخدم المنشور أو محزوز الحيود كموحّد طول الموجة فتسمى spectrophotometers وهي أدق في عملية الفصل من النوع الأول. الأشعة المفصولة

توجه إلى وعاء العينة الذي يحتوي على محلول المادة عن طريق عدسات ومرآيا خاصة حيث يمتص جزء منها من قبل جزيئات المادة والباقي ينفذ خلال المحلول. يقاس الامتصاص

A أو النسبة المئوية للنفاذية %T باستخدام المقدر (الكشاف) حيث نجد أنه في بعض

الأجهزة تستخدم الخلية الضوئية ولكن في أغلب الأجهزة تستخدم الخلية الضوئية المضاعفة نظرا لأنها أكثر حساسية من الأولى ويعتمد نوع المقدر المستخدم على مجال الطيف الممتص (راجع جدول ١ - ٣). ويمكن تكبير استجابة المقدر بواسطة مكبر معين وتعرض عن طريق مقياس مدرج ولكن في الأجهزة الحديثة تعرض استجابة المقدر على مقياس رقمي أو مسجل. بعد ذلك يستخدم الامتصاص أو النفاذية المقاسة لإيجاد التركيز عن طريق تطبيق قانون بيير مباشرة أو استخدام طرق التعبير وذلك حسب الدقة المطلوبة.

بعض أجهزة الطيف ذات نظام أحادي الحزمة وبعضها ثنائي الحزمة والنوع الأخير يعطي نتائج أكثر دقة كما أسلفنا. كما يتم تصميم أجهزة الطيف أما لغرض قراءة الامتصاص لمرة واحدة لكل

عينة وهو ما يعرف بالتحليل غير المستمر one-shot analysis

أو لقياس الامتصاص بشكل مستمر لمدة من الزمن (يوم كامل مثلا) عن طريق تسجيل التغير في الامتصاص مع الزمن وهو ما يعرف بالتحليل المستمر continuous analysis.

٢- ٧ العلاقات بين الامتصاص الأشعة والتركيب الجزيئي :

إن الانتقالات الالكترونية التي تحدث للجزيء بسبب امتصاص الأشعة في المجال المرئي أو فوق البنفسجي من قبل مجموعات وظيفية أو روابط ضمن الجزيء هي التي تحدد شدة وطول موجة

الأشعة الممتصة، حيث أن طول موجة الأشعة الممتصة تعبر عن الطاقة اللازمة للانتقال الإلكتروني أما شدتها فتعتمد على احتمال حدوث الانتقال. وسوف نستعرض فيما يلي أنواع الانتقالات الإلكترونية في الجزيء والطاقة اللازمة لكل انتقال مع احتمال حدوث كل انتقال.

٢ - ٧ - ١ نظرية المدارات الجزيئية والانتقالات الإلكترونية :

Molecular orbital theory and electronic transition

بناء على نموذج بوهر وسومرفيلد Bohr-Sommerfeld Model فإن الإلكترونات تدور حول نواة الذرة في مدارات ذات نصف قطر يعتمد على عدد الكم الرئيسي n (الذي يأخذ القيم ١, ٢, ٣, ... الخ) وكلما زادت قيمة n كلما كان المدار أبعد عن النواة وكلما كانت طاقته عالية أي أننا نحتاج إلى طاقة أعلى لكي نضع الكترون سالب الشحنة في مدار بعيد عن النواة الموجبة الشحنة. والذرات المختلفة تحتوي على عدد الكترونات مختلف حسب أعداد الكم الرئيسية الموجودة في الذرة بحيث يوجد الكترونين عندما $n=1$ وثمانية الكترونات عندما $n = 2$... الخ وهذه الإلكترونات تشغل مدارات حول نواة الذرة كما أسلفنا فمثلا مدارات s دائرية الشكل حول النواة أما مدارات p الثلاثة فكل منها يأخذ شكل رقم ٨ تقريبا ومدارات d الخمسة تأخذ أشكال مختلفة. وتجدر الإشارة إلى أن الإلكترون يدور مغزليا في اتجاه عقارب الساعة أو في الاتجاه المعاكس وتتص قاعدة بولي على أن العدد الأقصى للإلكترونات في المدار الواحد هو اثنين على شرط أن يكون دورانهما المغزلي متعاكس . .

بناء على النظرية الحديثة تتكون الروابط الكيميائية عن طريق تداخل المدارات الذرية لتكوين مدارات جزيئية بحيث تكون الإلكترونات في المدارات الجزيئية بشكل عام أقرب إلى نويات الذرات مقارنة بما كانت عليه في المدارات الذرية قبل الارتباط ونتيجة للارتباط تقل طاقة الإلكترونات وهذا السبب هو الذي يدفع الذرات على الارتباط ببعضها لتكوين الجزيئات. عند تداخل مدار ذري لذرة ما مع مدار ذري لذرة أخرى ينتج لدينا مدارين جزيئيين أحدهما يسمى بالمدار الجزيئي الرابط **molecular bonding orbital** وهذا هو الذي تكون فيه الإلكترونات أقرب إلى نويات الذرات مما كانت عليه قبل الارتباط والثاني يدعى بالمدار المعاكس للربط **antibonding orbital** وتكون الإلكترونات فيه بشكل عام أبعد عن نويات الذرات مما كانت عليه في المدارات الذرية قبل الارتباط ولذلك فإن طاقتها عالية. نستنتج مما سبق أنه عند تكوين رابطة كيميائية فإن المدارات الخارجية للجزيء يمكن تقسيمها إلى ثلاثة أنواع هي المدارات الرابطة وطاقاتها منخفضة والمدارات

المعاكسة للربط وطاقتها عالية والمدارات التي لا تشترك في تكوين الرابطة وتسمى بالمدارات غير الرابطة

non-bonding orbitals ومستوى طاقتها مختلف عن النوعين السابقين وتشغلها الالكترونات الخارجية الحرة n.

يوجد نوعين شائعين من الروابط الكيميائية كما نعلم إحداها تسمى بالرابطة التساهمية الأحادية (σ) التي توجد في المركبات العضوية المشبعة وتنتج عن تداخل مدارين من s و أو مدار s و مدار p_z، أو مدارين من p_z والرابطة الثانية تتكون نتيجة تداخل مدارات P_x أو P_y الذرية وتسمى بالرابطة المضاعفة C = C أو الثلاثية C \equiv C ، مما سبق نستطيع تقسيم الالكترونات الجزيء إلى أربعة أنواع :

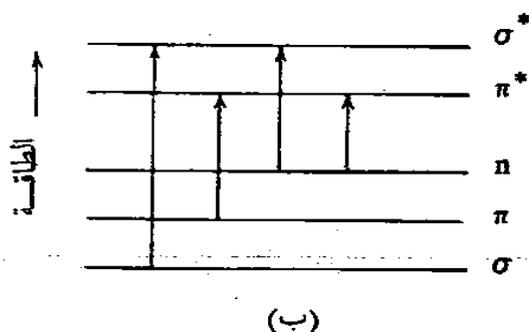
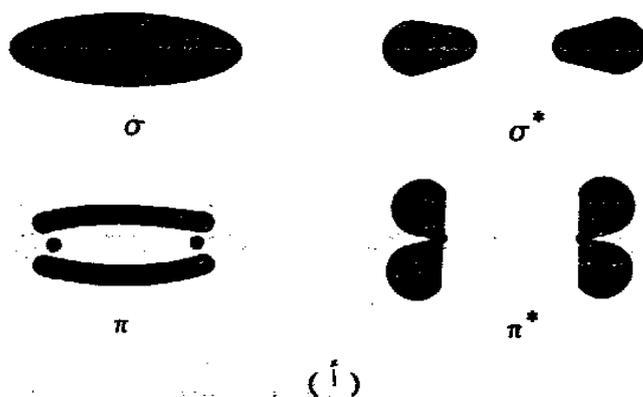
الالكترونات الأغلفة الداخلية و طاقة إثارتها عالية جدا وتقع في مجال الأشعة السينية ولذلك فهي لاتؤدي إلى امتصاص الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية.

الالكترونات الروابط الأحادية المشبعة (σ -electrons) و طاقة إثارتها أيضاً عالية ولذلك فهي لاتساهم في امتصاص الأشعة في المجال المرئي وفوق البنفسجي ولهذا تستخدم الهيدروكربونات المشبعة كمذيبات في طرق الامتصاص الجزيئي في المجال المرئي وفوق البنفسجي كما سنرى. الالكترونات الحرة n والتي توجد على ذرات العناصر S, O, N، والهالوجينات وهذه الالكترونات أقل تماسكاً وثباتاً من الالكترونات سجما لذلك فإنها تثار من قبل الأشعة المرئية وفوق البنفسجية أي أن وجود مثل هذه الالكترونات في جزيء المركب يجعله قادرة على امتصاص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية.

الالكترونات الموجودة في مدارات n أي الالكترونات الروابط المضاعفة أو الثلاثية وهذه أسهل الأنواع إثارة لذلك فهي المسؤولة عن أغلب عمليات الامتصاص في المجال المرئي وفوق البنفسجي.

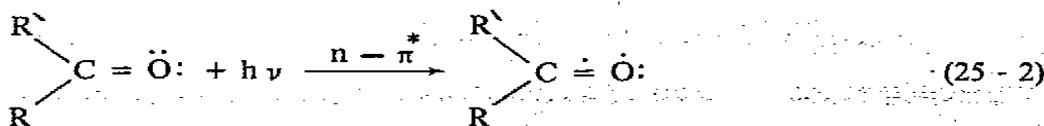
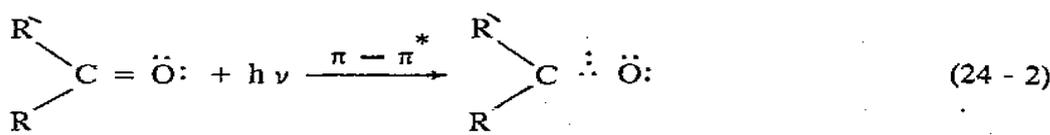
في معظم المركبات العضوية تكون المدارات الرابطة وغير الرابطة مملوءة بالالكترونات أما المدارات المعاكسة للربط والتي قد تكون من نوع σ^* أو π^* فهي غالبا فارغة وهي عبارة عن مستويات إثارة excited-energy levels بالنسبة للجزيء لذلك فإن امتصاص الأشعة من قبل هذه المركبات يؤدي إلى انتقال الالكترونات إلى هذه المدارات المعاكسة للربط، وشكل

(٢ - ٩) يوضح هذه الانتقالات. فمثلا أكثر الانتقالات شيوعا هي من مدارات π أو n إلى المدارات المعاكسة للربط π^* حيث نلاحظ من الشكل (٢ - ٩) أن الانتقال $n - \pi^*$ يحتاج



شكل ٢-٩: أشكال وطاقات المدارات الجزيئية (أ) أشكال المدارات الرابطة والمعاكسة للربط (ب) الطاقات النسبية للمدارات والانتقالات المحتملة بين المدارات.

إلى أقل طاقة أي إلى امتصاص أشعة طويلة الموجة، لذا فإن هذا النوع من الانتقالات ينتج عن امتصاص الأشعة في المجال فوق البنفسجي القريب والمجال المرئي. أما الانتقال $\pi - \pi^*$ فيحتاج إلى طاقة أعلى أي طول موجة أقصر ومن الأمثلة على انتقالات $n - \pi^*$ و $\pi - \pi^*$ ما يحدث في الكيتونات والذي يمكن تمثيله بما يلي :



فمثلا يظهر في طيف امتصاص الأسييتون نطاقات شديدة more intense ناتجة عن الانتقالات

$\pi - \pi^*$ بالإضافة إلى نطاقات ذات شدة أقل ناتجة عن الانتقالات $\pi - \pi^*$. والسبب في أن شدة الامتصاص الناتج عن الانتقال $\pi - \pi^*$ أقوى من ذلك الناتج عن $\pi - \pi^*$ هو أن احتمال حدوث الانتقال الأول أكبر من الثاني نظرا لأن المدارين π و π^* في مستوى واحد بينما مستوى المدار π متعامد مع مستوى المدار π^* . وبشكل عام نجد أن قيمة معامل الامتصاص الجزيئي ϵ عند λ_{max} بالنسبة للامتصاص الناتج عن الانتقال $\pi - \pi^*$ تكون في حدود 100.000-1000 أما في حالة الانتقال $\pi - \pi^*$ فهي أقل من 1000.

الانتقال $\pi - \sigma^*$ يحتاج إلى طاقة عالية نسبيا ولذلك يحدث في المجال الأقل من 200 nm ، مثل هذا الانتقال يحدث في الإثيرات $R-O-R$ والثيوإثيرات $R-S-R$ والكبريتيدات الثنائية $R-S-S-R$ والأمينات الألكيلية $R-NH_2$ والهاليدات الألكيلية $R-X$ لذا فإن هذه المركبات لا تمتص في المجال الأعلى من 200 nm.

والانتقال $\sigma - \sigma^*$ يحتاج إلى طاقة عالية جدا ولذلك فهو يحدث فقط عند امتصاص الأشعة في المجال الأقصر من 200 nm بكثير أي في المجال غير المفيد في الكيمياء التحليلية ولهذا فإن المركبات الهيدروكربونية المشبعة والتي يحدث فيها هذا الانتقال لا تمتص في المجال المرئي وفوق البنفسجي وتستخدم نتيجة لذلك كمذيبات كما ذكرنا ذلك انفا.

٢ - ٧ - ٢ حاملات الألوان : Chromophores

تسمى المجاميع المسؤولة عن الامتصاص في الجزيء أي المجاميع التي تحتوي على الكروونات π أو n حاملات الألوان (جدول ٢ - ٣). وطول موجة الامتصاص الناتج عن حاملات ألوان ما وشدته تعتمد على :

- الاستبدال وخاصة إذا كان هذا الاستبدال قريب من موقع حاملات الألوان في الجزيء.
- إذا كان هناك تبادل conjugation بين حاملات الألوان وحاملات ألوان أخرى في الجزيء.
- نوع المذيب.

وبناء على هذه المتغيرات قد يطول أو يقصر طول موجة امتصاص حاملات الألوان λ_{max} كما قد تزداد أو تقل شدته كما سنرى.

في العادة لا يتأثر الامتصاص الناتج عن حامله ألوان ما نتيجة تغيرات طفيفة في تركيب الجزيء وخاصة إذا كانت هذه التغيرات في موقع بعيد عن موقع حامله الألوان في الجزيء.

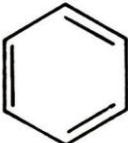
فمثلا طيف الامتصاص للأسيتون $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$ يشابه طيف الامتصاص له 2- بيوتانون $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ في الشكل والشدة.

أما إذا حدث تغير كبير في تركيب الجزيء أو كان هذا التغير قريب من موقع حامله الألوان فإنه يتوقع حدوث تغير في الامتصاص الناتج عن حامله الألوان هذه. كذلك نجد أنه إذا كان الجزيء يحوي مجموعتين حاملتي ألوان مفصولتين عن بعضهما بما لا يقل عن رابطتين أحاديتين فإنهما لا يؤثران على بعضهما البعض أي أن طيف كل منهما لا يتأثر بوجود الأخرى. فمثلا الجزيء $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NCS}$ يعطي امتصاص عند $\lambda_{\text{max}}=245\text{mn}$ ناتج عن المجموعة CNS وقيمة معامل الامتصاص الجزيئي تساوي $\epsilon = 800$

وفي الجزيء $\text{SCNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCS}$ نجد أن الامتصاص يحدث عند $\lambda_{\text{max}} = 247$ بضعف الشدة السابقة تقريبا ($\epsilon = 2000$) وذلك لأن الجزيء الأول يحوي مجموعة NCS واحدة أما الجزء الثاني فيحوي مجموعتي NCS والجدول

(٢ - ٣) يبين خصائص امتصاص بعض المجموعات حامله الألوان.

جدول ٢ - ٣: طول موجة الامتصاص الأعظم عند λ_{max} ومعامل الامتصاص الجزيئي عند تلك الموجة ϵ_{max} ونوع الانتقال الإلكتروني لبعض حاملات الألوان الشائعة:

نوع الانتقال الإلكتروني	ϵ_{\max}	λ_{\max} (nm)	مثال	نوع المركب	حاملة الألوان
$\pi \rightarrow \pi^*$	15,000	165	Ethylene	$RCH = CH - R'$	Alkene
$\pi \rightarrow \pi^*$	2,100	195	2-Octyne	$RC \equiv CR$	Alkyne
$\pi \rightarrow \pi^*$	900	188	Acetone	$\begin{array}{c} R' \\ \diagdown \\ C=O \\ \diagup \\ R \end{array}$	Carbonyl
$n \rightarrow \pi^*$	15	279			
$n \rightarrow \pi^*$	4.5	347	Azomethane	$R - N = N - R'$	Azo
$\pi \rightarrow \pi^*$	100	300	Nitrosobutane	$R - N = O$	Nitroso
$n \rightarrow \pi^*$	20	665			
$\pi \rightarrow \pi^*$	8,000	200	Benzene		Phenyl
	230	255			

١ - ٧ - ٣ التأثير التبادلي: Conjugation Effect.

إن الامتصاص الناتج عن مجموعة حاملة ألوان ما سوف ينزاح إلى الاتجاه ذو الموجة الأطول وتزداد شدته عندما تصبح هذه المجموعة على تبادل مع مجموعة حاملة ألوان أخرى (أي يفصل بينهما رابطة أحادية). ويمكن تفسير ذلك بأنه حدث تداخل وتغير في مواضع مدارات π ومدارات π^* لكل من المجموعتين نتيجة لتبادلها مما أدى إلى تكون مدارات جديدة بحيث أصبحت المدارات π أقرب إلى المدارات مقارنة بالوضع قبل التبادل وهذا يعني أن طاقة الانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ أصبحت أقل عما كانت قبل حدوث التبادل.

إذا حدث التبادل بين مجموعتين غير متشابهتين وكانت إحدى هاتين المجموعتين تحمل إلكترونات حرة n فإن الانتقال $n - \pi^*$ يحتاج إلى طاقة أقل ولذا ينزاح الامتصاص إلى المجال ذو الموجات الأطول وتزداد شدته نتيجة للتبادل الذي أدى إلى تخفيض طاقة المدارات. فمثلا الامتصاص الضعيف الناتج عن الانتقال $n - \pi^*$ في المركب $-C-C-C=O$ سوف

ينزاح من المجال الأقصر من 300nm إلى المجال الأطول من 300 nm مع زيادة في قيمة ϵ نتيجة لحدوث التبادل $C=C-C-C=O$

عندما تتبادل الروابط الثنائية فإن λ_{max} تصبح أطول وتزداد قيمة ϵ مع زيادة عدد المجموعات المتبادلة كما يزداد كذلك عدد النطاقات في طيف الامتصاص بحيث يصبح أعرض. فمثلا مركبات الهيدروكربونات المشبعة لا تمتص في المجال المرئي أو فوق البنفسجي كما أسلفنا بينما المركبات الهيدروكربونية التي تحتوي على رابطة مضاعفة واحدة مثل الإيثيلين تمتص غالبا في المجال فوق البنفسجي البعيد (أقصر من 200 nm) حيث يصعب قياس امتصاصها نظرا لأن مكونات الهواء تمتص في هذا المجال. أما المركبات الهيدروكربونية التي تحتوي على روابط مضاعفة متبادلة فإنها تمتص في المجال الأطول من 200 nm وكلما زاد عدد هذه الروابط المتبادلة كلما طالت موجة الامتصاص (جدول ٢ - ٤) وإذا زاد عدد هذه الروابط المتبادلة بشكل كافي فقد يصبح المركب ملونا نتيجة لامتناسه في المجال المرئي فمثلا β -carotene - الذي يحتوي على إحدى عشر رابطة مضاعفة متبادلة يمتص في المجال 420 - 480 nm وهكذا.

٢ - ٧ - ٤ تأثير مزيادات الألوان : Effect of Auxochromes

المجاميع المسماة بمزيادات الألوان لا تمتص الأشعة في المجال المرئي أو فوق البنفسجي إذا وجدت بمفردها في الجزيء ولكنها تزيد من امتصاص حاملات الألوان أو قد تغير من طول موجة هذا الامتصاص عندما تتصل بحاملة الألوان. ومن الأمثلة على مزيادات الألوان مجموعات

ϵ_{max}	λ_{max} (nm)	مثال	حاملة الألوان
	185	Octene-3	$-C=C-$
21,000	217	Butadiene	$>C=C-C=C<$
22,400	256	Hexatriene	$>C=C-C=C-C=C<$
63,000	360	Tetradecahexane	$(>C=C<)_6$
370	227	(Diyne)	$CH_3 - C \equiv C - C \equiv C - CH_3$
281,000	234	(Poly - ynes)	$CH_3 - (C \equiv C)_4 - CH_3$
445,000	384	(Poly - ynes)	$CH_3 - (C \equiv C)_6 - CH_3$

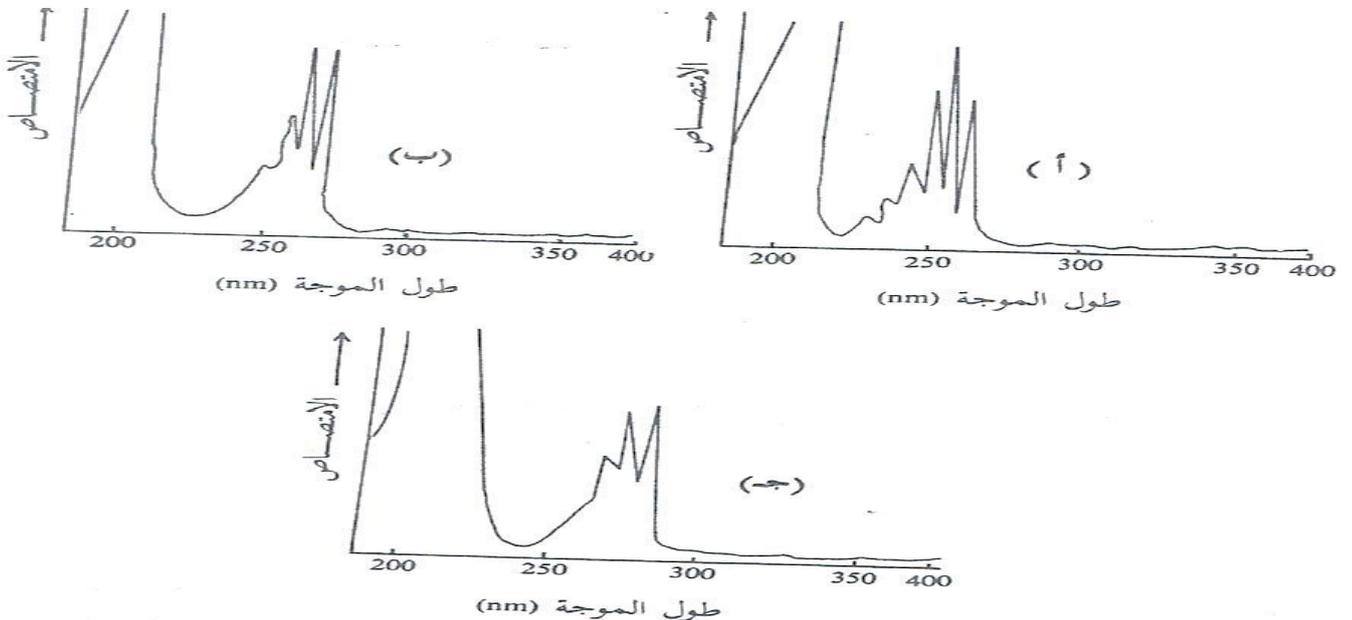
الهيدروكسي OH - والهالوجينات X - والأمين NH_2 - وجميعها كما نلاحظ تحمل الكترونات n الحرة التي يمكن أن تتبادل مع الكترونات π الموجودة على حاملة الألوان

(n- π conjugation) فمثلا عند إدخال مجموعة مزيدة للألوان على جزيء يحتوي على حاملة ألوان فإن الامتصاص الناتج عن الانتقال $\pi - \pi^*$ لحاملة الألوان سوف ينزاح إلى المجال ذو الموجات الأطول وتزداد قيمة ϵ بينما ينزاح الامتصاص الناتج عن الانتقال $n - \pi^*$ لحاملة الألوان إلى المجال ذو الموجات الأقصر . وهذا يرجع إلى أن إدخال مزيدات الألوان إلى الجزيء أدى إلى زيادة طاقة المدارات $\pi - \pi^*$ إلا أن الزيادة في طاقة المدارات π أكبر من الزيادة في المدارات π^* أما المدارات غير الرابطة المحتوية على الكترونات n فلا يحدث لها تغير نتيجة إدخال مزيدات الألوان. نستنتج من ذلك أن طاقة الانتقال $\pi - \pi^*$ قلت بينما زادت طاقة الانتقال $n - \pi^*$ نتيجة إدخال مزيدات الألوان إلى جزيء يحوي حاملات ألوان .

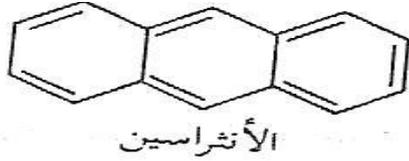
٢ - ٧ - ٥ المركبات العطرية : Aromatic Compounds

الهيدروكربونات العطرية تشبه الهيدروكربونات غير المشبعة التي تحتوي على روابط مضاعفة متبادلة الآنفه الذكر ولذلك فهي تمتص في المجال فوق البنفسجي. فمثلا يمتص البنزين بشكل قوي عند 200 nm ($\epsilon=8000$) وبشكل ضعيف عند 255 nm ($\epsilon=230$)

نتيجة الانتقال $\pi - \pi^*$ كما يتبين من الشكل (٢ - ١٠ أ) وعند إحلال مجموعة من مزيدات الألوان مثل X- أو OH- أو NH- على حلقة البنزين فإن الامتصاص عند 255 nm سوف ينزاح إلى المجال ذو الموجات الأطول كما يتبين من الأشكال (٢ - ١٠ ب) و (٢ - ١٠ ج) حيث نلاحظ في الشكل (٢ - ١٠ ب) أن طيف C_6H_5F يشبه طيف البنزين إلا أنه حدث انزياح في حدود 6 nm تجاه الموجات الأطول كما إزدادت شدة الامتصاص عند بعض النطاقات. وفي الشكل (٢ - ١٠ ج) نجد أن طيف الفينول يشبه أيضاً طيف البنزين لكن حدث انزياح نحو الموجات الأطول بحدود 17 nm.



بالنسبة للمركبات العطرية المحتوية على أكثر من حلقة بنزين ملتحمة نجد أنه كلما زاد عدد حلقات البنزين كلما زاد التبادل ونتيجة لذلك يزاح الامتصاص إلى الموجات الأطول وتزداد أيضا قيمة معامل الامتصاص الجزيئي فمثلا النفثالين يمتص عند 314 nm والانثراسين يمتص عند



357-380 nm والنفثاسين (4 حلقات) يمتص عند $\lambda_{max} = 470 \text{ nm}$ ولونه أصفر والبتاسين (5 حلقات) يمتص عند $\lambda_{max} = 575 \text{ nm}$ ولونه أزرق. أما المركبات عديدة الفينيل polyphenyl والمرتبطة في الوضع بارا para-linked فإن التبادل يكون مستمراً على الحلقات كلها ولذلك نجد أنه كلما زاد عدد الحلقات كلما زاد طول الموجة التي يمتص عندها المركب فمثلا في الصيغة | وعند زيادة n من صفر إلى 4 فإن λ_{max} تتغير من 250 nm إلى 320 nm. أما إذا كانت الحلقات متصلة مع بعضها في الوضع ميتا meta-linked فإن التبادل لا يحدث ولذلك لا يحدث تغير في طول موجة الامتصاص حتى ولو زاد عدد الحلقات إلى n = 16 إلا أن الامتصاص يزداد قوة نظرا لإضافة الحلقات المتشابهة (حاملات الألوان).



والمركبات العطرية غير المتجانسة heterocyclic aromatic compounds مثل البيريدين تمتص في المجال فوق البنفسجي ويكون تأثير الإحلال عليها مشابها لما ذكر بالنسبة لمركبات الفينيل phenyl compounds .



٢ - ٧ - ٦ المعقدات الفلزية : Metal Complexes

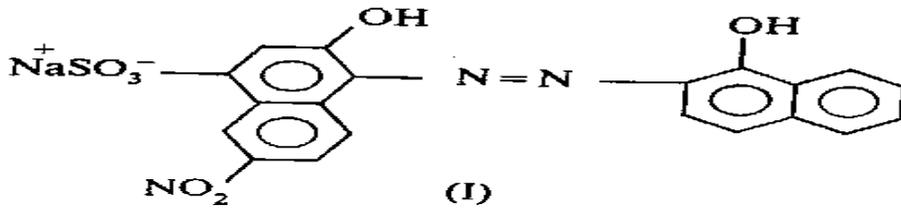
أغلب الأيونات الفلزية لا تمتص في المجال المرئي أو فوق البنفسجي و لكن عند تفاعلها مع بعض اللواقط ligands العضوية أو غير العضوية ينتج مركبات معقدة - ملونة ذات اهمية

بالغة في الكيمياء التحليلية كما سنرى، ويعزى امتصاص هذه المركبات في المجال المرئي او فوق البنفسجي إلى واحد أو أكثر من الانتقالات التالية :

(أ) إثارة الأيون الفلزي: يعزى امتصاص الأيون الفلزي للأشعة إلى انتقال الالكترونات بين مدارات d الممتلئة والنصف ممتلئة والفارغة d-d transitions. هذه الانتقالات غير المسموح بها من قبل قواعد الاختيار إلا أنها تحدث لبعض الأسباب تكون مسؤولة عن الألوان التي تبديها أيونات الفلزات الانتقالية في محاليلها المائية. وتجدر الإشارة إلى أن قوة الامتصاص الناتج عن هذه الانتقالات غالبا ما تكون ضعيفة حيث تتراوح قيمة معامل الامتصاص الجزيئي ما بين 1-100 ولذا يندر استخدامها في تقدير التراكيز المخففة جدا trace levels.

(ب) إثارة اللاقط العضوي organic ligand: وهذه عبارة عن الانتقالات

$\pi - \pi^*$ و $n - \pi^*$ التي سبق أن ناقشناها. إن الامتصاص الناتج عن هذه الانتقالات يتأثر عند اتحاد اللاقط العضوي مع الأيون الفلزي لتكوين المركب المعقد ويعتمد مدى هذا التأثير على نوع الرابطة بين الأيون الفلزي واللاقط العضوي. فإذا كانت هذه الرابطة أيونية فإن طيف المركب المعقد لا يختلف كثيرا عن طيف اللاقط العضوي وخاصة في الوسط الحمضي نظرا لأن الانتقالات $\pi - \pi^*$ و $n - \pi^*$ ضمن اللاقط العضوي لم تتأثر كثيرا بالأيون الفلزي. ومن الأمثلة على ذلك معقد أيون المغنسيوم مع ال (I) Eriochrome black T.



حيث نجد أن اللاقط (I) في الوسط الحمضي يمتص عند $\lambda_{Max} = 650 \text{ nm}$

بينما مركبه مع المغنسيوم يمتص عند $\lambda_{Max} = 530 \text{ nm}$. وبطريقة مشابهة نجد أن عدد من أيونات الفلزات مثل Cu, Co, Ni, Fe (III), Ag, Bi تكون مركبات معقدة أيونية مع حمض الروبيانيك (II) rubenic acid بحيث أنه كلما كان المركب المعقد أكثر ثباتا كلما كان امتصاصه عند طول موجة أقصر.



وعندما تكون الرابطة بين الأيون الفلزي واللاقط العضوي تساهمية فإن امتصاص المركب المعقد الناتج يختلف كثيرا عن طيف اللاقط العضوي (الذي غالبا ما يكون مخليباً chelating ligand أي عديد الأسنان) حيث ينزاح طيف الامتصاص إلى المجال فوق البنفسجي القريب.

نتيجة التكوين المركب المعقد وبالتالي تغير في أوضاع المجاميع حاملة الألوان المتبادلة. فمثلا
(III) dithizone يكون مع العديد من الفلزات مركبات معقدة ملونة :

حيث نجد أن الامتصاص يتغير من $\lambda_{max} = 620 \text{ nm}$ بالنسبة للاقط إلى $\lambda_{max} = 490 \text{ nm}$ بالنسبة لمعقده مع الزئبق الثنائي أو إلى $\lambda_{max} = 460 \text{ nm}$ بالنسبة لمعقده مع الفضة حيث الروابط في هذين المركبين المعقدين تساهمية.

(ج) انتقال الشحنة charge transfer transitions: إن لون المعقدات المخيلية metal-chelates القوي يرجع في الغالب إلى انتقال الشحنة الذي يحصل أثناء تكون المركب المعقد.

وهذا عبارة عن انتقال الالكترونات من اللاقط إلى الأيون الفلزي أو العكس حيث قد تنتقل الالكترونات من مدارات σ أو π في اللاقط العضوي إلى المدارات الفارغة ضمن الأيون الفلزي أو قد يحدث العكس حيث تنتقل الالكترونات من مدارات d في الأيون الفلزي إلى المدارات الفارغة في اللاقط إلا أن هذا أقل حدوثا من الاحتمال الأول. هذه الانتقالات مسموح بها من قبل قواعد الاختيار لذا فإن الامتصاص الناتج عنها يكون قوية جدا حيث أن قيمة معامل الامتصاص الجزيئي تتراوح ما بين 10.000-100.000 والذي يحدث أثناء هذه الانتقالات ما هو إلا تفاعل أكسدة واختزال حيث يختزل الأيون ويتأكسد اللاقط في الغالب. وطول موجة امتصاص المركب المعقد الناتج تعتمد على مدى السهولة التي تنتقل بها الالكترونات فمثلا نجد أن اللون الأحمر الغامق لمعقد الحديد الثلاثي مع الثيوسينات ($\epsilon = 5 \times 10^3$ عند 453nm) وكذلك اللون البنفسجي لأيون البرمنجنات ($\epsilon = 2 \times 10^3$ عند 525 nm) كلاهما نتيجة لانتقال الالكترونات من الفلز إلى مدارات اللاقط وهذا النوع من الانتقالات يحدث في الغالب عندما يكون الأيون الفلزي في الحالة التأكسدية العليا. ومن الأمثلة على انتقال الالكترونات من اللاقط إلى الأيون الفلزي المركب الناتج من تفاعل الحديد الثنائي مع اللاقط 1,10-phenanthroline ($\epsilon = 1.11 \times 10^4$ عند 512 nm).

ويمكن تلخيص ما سبق بالقول أن الامتصاص الناتج عن الانتقالات ضمن الأيون الفلزي ضعيف ولا يساهم كثيرا في امتصاص المعقدات الفلزية أما الامتصاص الناتج عن إثارة اللاقط

فقط فهو قوي نسبيا ويمكن استخدامه في تقدير التراكيز المخففة للأيونات الفلزية إلا أن أهم أنواع الامتصاص في المعقدات الفلزية وأقواها ما ينتج عن انتقال الشحنة بين الأيون الفلزي واللاقط فمثلا يحتوي طيف امتصاص كثيرا من المعقدات الفلزية على نطاقات ناتجة عن انتقال الشحنة بالإضافة إلى نطاقات ناتجة عن انتقالات d-d فمثلا يحتوي طيف امتصاص المعقد $CrCl_2^+$ على نطاق عند 210 nm ($\epsilon = 14.000$) ناتج انتقال الشحنة كما يحتوي على نطاق عند 640 nm ناتج عن انتقال d-d.

٢ - ٨ المذيبات المستخدمة في التحليل الطيفي :

من أهم الشروط الواجب توافرها في المذيبات المستخدمة في تحضير المحاليل أن لا تمتص في المجال الطيفي الذي تقاس عنده العينة. بالنسبة للمجال المرئي فليس هناك مشكلة حيث يوجد العديد من المذيبات التي لا تمتص في المجال المرئي (غير الملونة) فمثلا يستعمل الماء في تحضير محاليل المواد غير العضوية وكذلك بعض المواد العضوية الملونة كما يستخدم أيضا كمذيب في المجال فوق البنفسجي إلا أن أغلب المركبات التي تمتص في هذا المجال هي مركبات عضوية لا تذوب في الماء لذا لابد من استخدام مذيبات عضوية مناسبة والجدول (٢ - ٥) يبين بعض المذيبات المستخدمة في المجال فوق البنفسجي. وجميع هذه المذيبات تستخدم في المجال الطيفي ابتداء من أقصر طول موجة في الجدول (٢ - ٥) وحتى المجال المرئي. إن اختيار المذيب المناسب مهم جدا حيث أنه يؤثر على طيف الامتصاص في المجال فوق البنفسجي نتيجة للتفاعل الذي قد يحدث بينه وبين المادة المذابة. فمثلا المواد التي يكون امتصاصها ناتج عن الانتقالات $\pi - \pi^*$ نجد أن طيفها ينزاح إلى المجال ذو الموجات الأقصر hypsochromic shift كلما زادت قطبيه المذيب وعلى العكس من ذلك المواد التي يكون امتصاصها نتيجة للانتقالات $\pi - \pi^*$ حيث ينزاح امتصاصها إلى المجال ذو الموجات الأطول bathochromic shift كلما زادت قطبيه المذيب.

جدول ٢ - ٥ : بعض المذيبات المستخدمة في المجال فوق البنفسجي.

أقصر طول موجة لاستخدام المذيب (nm)	المذيب	أقصر طول موجة لاستخدام المذيب (nm)	المذيب
233	Dichloromethane	200	Water
245	Chloroform	205	Ethanol (95%)
265	Carbon tetrachloride	210	Hexane
280	Benzene	210	Methanol
305	pyridine	210	iso-propyl alcohol
330	Acetone	215	iso-octane
380	Carbon disulphide	220	Dioxane

٢ - ٩ تطبيقات على طرق الامتصاص الجزيئي : Applications.

تعتبر هذه الطرق ذات أهمية ثانوية بالنسبة للتحليل الكيفي والتركيبى إذا قورنت ببعض طرق الطيف الأخرى مثل طريقة الامتصاص الجزيئي للأشعة تحت الحمراء infrared spectrometry وطريقة الرنين النووي المغناطيسي . N. M. R وطريقة الطيف الكتلي mass spectrometry وذلك لأن طيف الامتصاص الجزيئي في المجال المرئي وفوق البنفسجي بسيط ويتكون من نطاقات عريضة مما يجعل التفريق بين المركبات المتشابهة في التركيب صعبة. ومع ذلك من الممكن أن نستشف بعض المعلومات البسيطة من طيف الامتصاص الجزيئي في المجال المرئي وفوق البنفسجي والتي ربما تساعد على إعطاء فكرة بسيطة عن نوع المركب. فعلى سبيل المثال إذا لم يمتص المركب في المجال

220 - 270 nm فإن ذلك يدل على عدم وجود حلقة بنزين فيه كما أن انعدام الامتصاص

في المجال 200 - 380 nm يدل على عدم وجود روابط مضاعفة متبادلة أما إذا لم يمتص في

المجال 170 - 380 nm فهذا يدل على عدم وجود رابطة مضاعفة في المركب وهكذا.

٢ - ٩ - ١ التحليل الكمي : Quantitative Analysis

تتحرر أغلب تطبيقات الامتصاص الجزيئي في المجال فوق البنفسجي في التحليل الكمي للمركبات العضوية المحتوية على بعض المجاميع حاملة الألوان إلا أن عدد من المواد غير العضوية وخاصة بعض الفلزات الأرضية النادرة تمتص في المجال فوق البنفسجي ويمكن تحليلها

بناء على ذلك. أما الامتصاص الجزيئي في المجال المرئي فيستخدم بشكل رئيسي في التحليل الكمي للأيونات غير العضوية وخاصة الفلزات كما سنرى.

وتستخدم هذه الطرق عموما في تقدير التراكيز التي في حدود جزء من مليون ppm بدقة نسبية تتراوح بين 0.5-5% ± أما التراكيز العالية فيفضل استخدام طرق التحليل التقليدية مثل التحليل الوزني والحجمي وذلك لتلافي الأخطاء التي قد تتجم عن التخفيف كما أن الطرق التقليدية ذات مصداقية ودقة عاليتين. تستخدم طرق الامتصاص الجزيئي في المجال المرئي وفوق البنفسجي في تحليل المحاليل والسوائل وليس المواد الصلبة إلا أنه نظرا لأن التراكيز المستعملة خفيفة جدا فليس هناك صعوبة في إيجاد مذيب مناسب. أما الغازات فيمكن إذابتها أو استعمال أوعية زجاجية خاصة.

٢ - ٩ - ٢ طرق التحليل الكمي : Methods of quantitative analysis

يوجد العديد من الطرق التي يمكن بواسطتها تعيين تركيز المادة عن طريق قياس الامتصاص أو النفاذية في المجال المرئي أو فوق البنفسجي وفيما يلي سوف نستعرض بعض الطرق العامة إلا أنه لا بد من التنبيه إلى أنه للمادة الواحدة يوجد العديد من الطرق التي يمكن استخدامها ويعتمد اختيار الطريقة على نوع العينة (الشوائب) التي توجد فيها المادة ونوع الدقة والمصداقية المطلوبة.

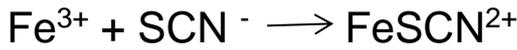
(أ) **طريقة القياس المباشر للمادة الماصة:** إذا كانت المادة المراد تحليلها تمتص في المجال المرئي (أي أنها ملونة) أو فوق البنفسجي فإنه يمكن تحليلها عن طريق قياس امتصاصها مباشرة بدون أي معاملة فمثلا البرمنجنات والديكرومات الملونتين يمكن قياس امتصاصها مباشرة في المجال المرئي كذلك نجد أن كثير من المركبات العضوية الحاوية على بعض المجاميع حاملة الألوان تمتص في المجال فوق البنفسجي ويمكن قياس امتصاصها مباشرة أيضا. كذلك يوجد العديد من الأيونات غير العضوية التي يرتبط فيها العنصر اللافلزي بالأوكسجين برابطة مضاعفة مثل NO_2^- , NO_3^- تمتص في المجال فوق البنفسجي إلا أن امتصاص مثل هذه الأيونات غالبا ما يكون ضعيفة.

(ب) **طريقة تكوين مركب ماص Formation of absorbing compound :**

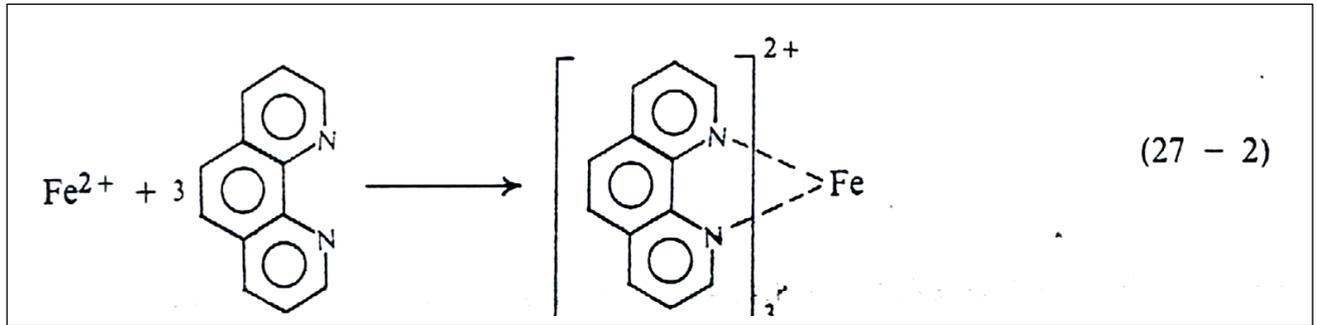
في هذه الطريقة يضاف مركب يسمى الكاشف الطيفي spectrophotometric reagent الى المادة المراد تحليلها وينتج عن تفاعلها مركب ملون. وامتصاص هذا المركب للأشعة المرئية

يتناسب مع تركيز المادة. تستعمل هذه الطريقة غالباً لتحليل المواد التي لا تمتص في المجال المرئي أي غير الملونة كما أنها قد تستعمل أيضاً للمواد الملونة كبديل عن طريقة القياس المباشر السالفة الذكر لغرض زيادة الحساسية والانتقاء لذا فهذه الطريقة تعتبر من أكثر الطرق استعمالاً. الحديد الثلاثي. مثلاً يمكن تحليله بواسطة تفاعله مع الثيوسينات حيث يتكون مركب معقد ذو لون أحمر دموي :

(26 - 2)



وشدة لون (امتصاص) هذا المعقد عند 480 nm تتناسب مع تركيز الحديد الثلاثي. والحديد الثنائي يمكن تحليله بناء على تكوين المركب المعقد tris (1,10 - phenanthroline) iron II



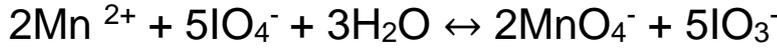
يوجد عدد كبير جداً من الكواشف الطيفية التي تكون مركبات ملونة مع أيونات العناصر وتستخدم في التحليل الطيفي لتلك الأيونات (جدول ٢ - ٦).

جدول ٢ - ٦: بعض النماذج للكواشف الطيفية المستخدمة لتقدير بعض أيونات الفلزات.

تطبيقات	لون المركب الناتج	الكاشف الطيفي	العنصر المُقَدَّر
عينات متنوعة	أصفر (395)	8-hydroxyquinoline	Al
عينات متنوعة	أصفر	Thiourea	Bi
عينات متنوعة	أزرق (620)	Thiocyanate	Co
السيائك المعدنية	بنفسجي محمر (540)	Diphenylcarbazide	Cr
السيائك والمعادن	أصفر بني	Diethyldithiocarbamate	Cu
الماء ونواتج البترول	أحمر (512)	1,10 - phenanthroline	Fe
الأطعمة والأسماك	برتقالي	Dithizone	Hg
الأطعمة والأسماك	وردي	Dithizone	Pb
عينات متنوعة	وردي	Dithizone	Zn
عينات متنوعة	أحمر	Dimethylglyoxime	Ni
عينات متنوعة	أحمر	Dithiol	Sn
عينات متنوعة	أخضر غامق	Dithiol	Mo
عينات متنوعة	أحمر	Thiocyanate	Mo
عينات متنوعة	برتقالي (485)	O,O-Dihydroxyazobenzene	Mg
الحديد الصلب.	بنفسجي (520)	Periodate	Mn
عينات متنوعة	أخضر مصفر (520)	Calcein	Ca

يتم تحليل المنجنيز في الحديد الصلب عن طريق أكسدته إلى أيون البرمنجنات البنفسجي بواسطة
الفوق أيودات IO_4^- هكذا:

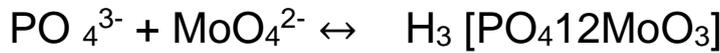
(28 - 2)



وبنفس الطريقة يمكن تقدير الكروم عن طريق أكسدته إلى الديكرومات البرتقالية بواسطة فوق
أوكسيد الهيدروجين.

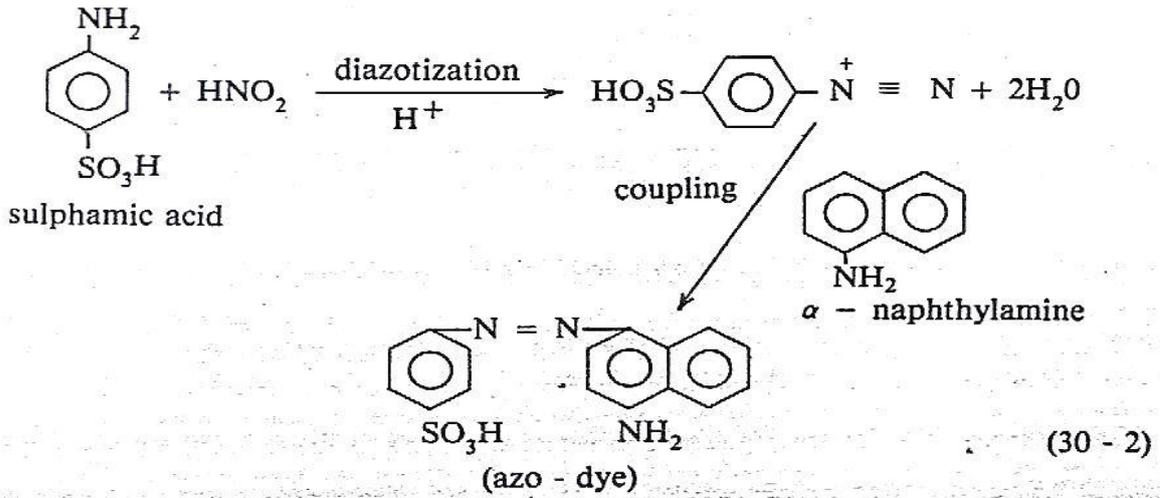
يقدر أنيون الفوسفات عن طريق معاملته بموليبدات الأمونيوم في الوسط الحمضي حيث يتكون
حمض الموليبدو فوسفوريك :

(29 - 2)



بعد ذلك يتم اختزال هذا الحمض باستخدام عامل مختزل مناسب مثل كلوريد القصدير الثنائي
 SnCl_2 أو حمض الأسكوربيك... الخ. حيث ينتج لدينا مركب أزرق يعرف بأزرق الموليبدنيوم
molybdenum blue الذي يتناسب امتصاصه مع تركيز الفوسفات. تستخدم هذه الطريقة
أيضا التقدير مركبات السيليكون Si (IV) والزرنيخ As (V) حيث ينتج في كل حالة أزرق
الموليبدنيوم إلا أنه يمكن تقدير أحدهم في وجود الآخرين وذلك باستخدام الاستخلاص الانتقائي
تحت ظروف معينة من الرقم الهيدروجيني... الخ أو إضافة عوامل حجب.

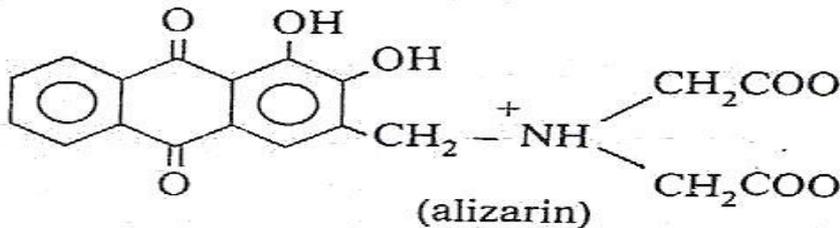
كذلك يتم تقدير أيون السيانيد السام عن طريق أكسدته بالكلور أمين chloramine T إلى
كلوريد السيانوجين cyanogen chloride CNCl الذي يتفاعل مع كاشف pyrazolone
المذاب في البريدين حيث يتكون مركب أزرق يقاس امتصاصه عند 620 nm. وتحلل الأمونيا
عن طريق تفاعلها مع الفينول في وجود هيبوكلوريت الصوديوم NaOCl حيث يتكون مركب
أزرق يدعى با أزرق الأندوفينول Indophenol blue. تستخدم هذه الطريقة عادة لتقدير
الأمونيا في التربة والماء والأسمدة. إن أفضل الطرق المستخدمة في تقدير النيتريت NO_2^- هي
تلك المعتمدة على تفاعل جريس وهو عبارة عن تفاعل دزتزة وازدواج.



حيث يتفاعل أيون النيتريت مع حمض السلفاميك ثم يزدوج المركب الناتج مع α -naphthylamine (أو أحد مشتقاته نظرا لأنه مسبب للسرطان) ليتكون مركب ملون. تستخدم هذه الطريقة على نطاق واسع لتقدير النيتريت في المياه والمواد الغذائية والدّم كما أنه يمكن امتصاص أكاسيد النيتروجين الموجودة في الهواء في محلول مناسب ثم تقديرها بطريقة جريس على هيئة نيتريت. أما بالنسبة للنترات فيمكن اختزالها إلى NO₂⁻ وتقديرها باستخدام تفاعل جريس أو إلى NH₃ واستخدام طريقة أزرق الاندوفينول إلا أن هناك العديد من الكواشف الطيفية مثل البروسين brucine وحمض الكروموتروبك chromotropic وبعض مركبات الزيلينول xylenol التي تتفاعل مع النترات وتكون مركبات ملونة.

تعتبر طريقة أزرق الفلورين والاليزارين من أفضل الطرق المستخدمة لتقدير أيون الفلوريد .

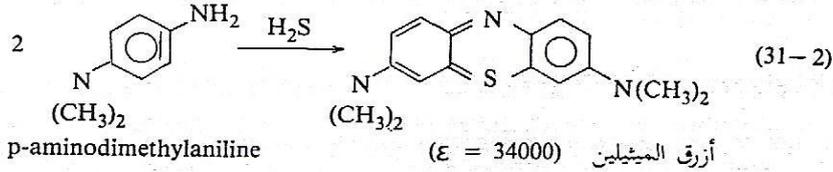
وتتلخص هذه الطريقة في مفاعله الاليزارين مع السيريوم الثلاثي أو اللثانيوم



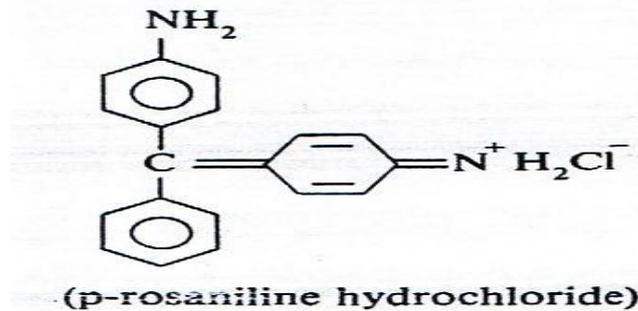
حيث يتكون مركب معقد مخلبي ذو لون أحمر، وعند مفاعلة هذا المركب مع أيون الفلوريد ينتج مركب أزرق اللون يدعى بأزرق الفلورين والاليزارين alizarin fluorine blue.

تقدر كمية أيون الكبريتيد في الماء أو الهواء (H_2S) باستخدام طريقة أزرق الميثيلين
 methylene blue التي تعتمد على مفاعلة الكاشف

p-aminodimethyl aniline مع أيون الكبريتيد في وجود الحديد الثلاثي حيث يتكون مركب
 أزرق الميثيلين والذي يقاس امتصاصه عند 670 nm. وترجع أهمية هذه الطريقة إلى حساسيتها
 وانتقائيتها العاليتين. ويمكن تقدير أيون الكبريتات عن طريق اختزاله إلى أيون الكبريتيد ومن ثم
 تقدير الأخير بطريقة أزرق الميثيلين.



أما أيون الكبريتيت SO_3 فيقدر عن طريق تفاعله مع الفورمالدهيد ومركب p-rosaniline
 hydrochloride حيث يتكون مركب أحمر بنفسجي يقاس امتصاصه عند 548 nm وتستخدم
 هذه الطريقة بشكل شائع في تقدير ثاني اوكسيد الكبريت SO_2 في الهواء نظراً لانتقائيتها
 الجيدة.



وتجدر الإشارة إلى أن هناك بعض الكواشف الطيفية التي تتفاعل مع بعض العناصر أو
 المركبات وتعطى مركبات تمتص في المجال فوق البنفسجي ومن الأمثلة على ذلك تقدير
 التيليريوم عن طريق قياس امتصاص معقدة مع أيون اليود TeI_6^{2-} عند 335 nm. ليست كل
 الكواشف التي تكون مع أيونات العناصر مركبات ملونة مناسبة للتحليل الكيميائي إنما يوجد
 شروط يجب أن تتوفر في الكاشف لكي يستخدم في التحليل :

1- أن يكون انتقائي selective بمعنى أن يكون مركب ملون مع المادة المراد تحليلها فقط
 تحت ظروف معينة وأن لا يكون مركبات ملونة مع الشوائب المحتمل وجودها مع هذه المادة. فمثلاً

إذا استخدمنا كاشف طيفي لتقدير الكالسيوم في الماء العسر فيجب أن لا يتفاعل مع المغنيسيوم والذي يحتمل وجوده في هذه الحالة.

٢ - أن يكون حساسا sensitive أي أن يتفاعل مع تراكيز مخففة جدا من المادة ويعطي مركبا ملونا يمكن قياس امتصاصه بدقة، بمعنى آخر يستحسن أن تكون قيمة معامل الامتصاص الجزيئي للمركب الملون كبيرة.

٣ - المركب الملون الناتج من تفاعل الكاشف الطيفي مع المادة، يجب أن لا يتأثر بتغيرات طفيفة في الرقم الهيدروجيني أو درجة الحرارة أو قوة التآين بمعنى أن يكون امتصاصه (لونه) ثابتا stable or reproducible لمدة نصف ساعة على الأقل من تكونه.

٤ - يستحسن أن لا يمتص الكاشف الطيفي في المجال الذي يمتص فيه المركب الملون الناتج وإلا حصل تداخل بينهما وفي هذه الحالة يلجأ إلى فصلهما بإحدى طرق الفصل المعروفة قبل قياس امتصاص المركب الملون.

٥ - يجب أن يكون تفاعل الكاشف الطيفي مع المادة تفاعلا كمية وسريعة بقدر الإمكان.

٦ - يجب أن تكون العلاقة بين امتصاص المركب الملون وتركيز المادة حسب قانون بيير أو على الأقل أن لا تحيد هذه العلاقة عن قانون بيير بشكل كبير.

قد يكون ترتيب إضافة المواد إلى بعضها البعض order of addition مهما في بعض الأحيان فمثلا قد يكون من الأفضل أن تضيف الكاشف الطيفي إلى محلول العينة قبل أن تضيف المحلول المنظم لأن إضافة المحلول المنظم قبل إضافة العامل الطيفي قد تسبب رفع الرقم الهيدروجيني إلى القيمة التي عندها تتحلل المادة hydrolyze مما يجعلها تتفاعل ببطء وبشكل غير تام مع الكاشف الطيفي.

هناك عدة عوامل متغيرة تؤثر على الامتصاص لذا يجب دراستها وإيجاد أفضل الظروف

optimal conditions. من هذه العوامل تركيز أيون الهيدروجين لأن التحكم في درجة

الحموضة غالبا ما يزيد من حساسية الطريقة وقد يساعد على التخلص من بعض التداخلات حيث أنه عند درجة حموضة معينة قد يتفاعل الكاشف الطيفي مع المادة المراد تحليلها ولكن لا يتفاعل مع الشوائب الموجودة معها. ومن ضمن هذه العوامل أيضا تركيز الكاشف الطيفي ودرجة الحرارة والقوة الأيونية. كل هذه المتغيرات يجب دراستها واستعمال الظروف التي تعطي أعلى امتصاص

ممكن. ويجب أيضا بحث التداخلات **interferences** المحتملة ومحاولة التخلص منها عن طريق استعمال عوامل الحجب **masking agents** التي تكون مركبات معقدة ثابتة مع الشوائب المتداخلة وبالتالي تمنع تأثيرها على الامتصاص أو عن طريق التحكم في الرقم الهيدروجيني باستعمال محلول منظم كما أسلفنا. كما أنه يمكن فصل الشوائب المتداخلة عن المادة المراد تحليلها بإحدى طرق الفصل المعروفة مثل طريقة الاستخلاص **extraction** التي بواسطتها يمكن فصل المركب الملون بعد تكوينه باستعمال مستخلص

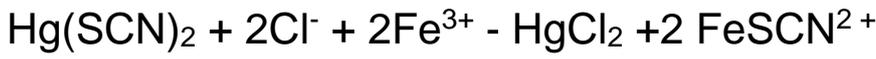
مناسب **extractant**. وطريقة الاستخلاص هذه تساعد أيضا على زيادة الحساسية أو بمعنى آخر تساعد على تركيز المادة وهذا مفيد خاصة في تحليل الكميات الضئيلة **trace analysis** حيث أن تراكيز المواد المراد تحليلها خفيفة جدا. من ضمن الطرق المستخدمة للتخلص من التداخلات تغيير الحالة التأكسدية للمواد المتداخلة إلى الحالة التي لا تتداخل فيها مع المادة المراد تحليلها. كما أن مقارنة امتصاص المحلول الخالي **blank solution** (أي المحلول الذي يحتوي على جميع محتويات العينة باستثناء المادة المراد تحليلها) مع امتصاص محلول العينة يساعد على التخلص من بعض التداخلات الناتجة عن امتصاص الأشعة بواسطة الكمية الزائدة من الكاشف الطيفي أو المذيب (يستحسن أن يختار مذيب لا يمتص في المجال الطيفي المستعمل) أو جدران وعاء العينة التي أيضا قد تتسبب في تشتيت أو كسر جزء من الأشعة الساقطة عليها. ويمكن التخلص أيضا من التداخلات الطيفية الناتجة عن امتصاص الشوائب أو الكمية الزائدة من الكاشف الطيفي عن طريق قياس الامتصاص عند طول موجة لا يمتص عندها سوى المركب الناتج فقط.

(ج) الطرق غير المباشرة **Indirect Methods** : تعتمد هذه الطرق

على قياس امتصاص مركب لا يحتوي على المادة المراد تحليلها وإنما ينتج من تفاعل هذه المادة مع مواد أخرى، لذا فإن امتصاصه يتناسب مع تركيز تلك المادة ومن هنا جاءت تسميتها بالطرق غير المباشرة. ويمكن تقسيم هذه الطرق إلى ما يلي :

١- طرق الاستبدال **Replacement Methods** : فمثلا يمكن تعيين تركيز

أيون الكلوريد عن طريق التفاعل الاستبدالي :



(32 - 2)

(راسب)

(راسب)

حيث يحل أيون الكلوريد محل الثيوسينات في مركب ثيوسينات الزئبق وبإضافة أيون الحديد الثلاثي نحصل على مركب معقد ملون من ثيوسينات الحديد الذي يعبر امتصاصه عن تركيز أيون الكلوريد بطريقة غير مباشرة. وتستخدم هذه الطريقة أيضا في تقدير أيونات البروميد واليوديد.

ومن شروط هذه الطريقة أن يكون راسب HgCl_2 أقل ذوبانا من راسب $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ وذلك حتى يحدث التفاعل. ومن أشهر التفاعلات في هذا الصدد هو تفاعل أملاح حمض الكلورانيليك chloranilic salt MA غير الذائبة في الماء مع بعض الأنيونات Y^- حيث نجد أن أنيون الحمض الناتج A^- ذو لون بنفسجي محمر،
 $\epsilon = 0.2 \times 10^3$ عند 530 nm،

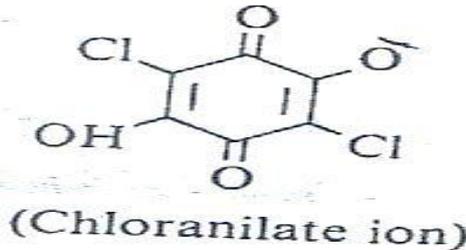
وشدة هذا اللون تتناسب مع تركيز الأنيون المراد تحليله :



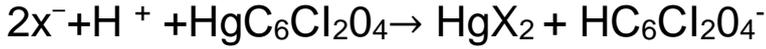
(راسب)

(راسب)

لاحظ أننا نقيس امتصاص A^- في الرشاحة بعد فصل الزيادة من MA وكذلك MY الناتج. ويعتمد اختيار نوع الملح MA أي نوع الفلز M على نوع الأنيون المراد تحليله فمثلا إذا أردنا تحليل الكبريتات نستخدم كلورانيلات الباريوم ($\text{Ba}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_4)$) هكذا:



وتستخدم هذه الطريقة في تقدير الكبريتات في التربة والبول والمواد الغذائية والمياه. أما إذا أردنا تحليل الهاليدات $\text{X}^- (\text{I}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-)$ فتستخدم كلورانيلات الزئبق $\text{HgC}_6\text{Cl}_2\text{O}_4$:



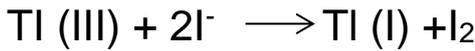
(ملون) (راسب) (راسب)

وبالنسبة للفلوريد نستخدم كلورانيات الثوريوم أما للفوسفات فيستخدم كلورانيات الثوريوم أو اللثانيوم. لاحظ أن اختيار نوع الفلز يعتمد على الأنيون المراد تقديره حيث لابد وأن يكون معه راسب أقل ذوبان من MA بشكل عام.

٢ - تفاعلات الأكسدة والاختزال Redox Reactions : كثير من تفاعلات الأكسدة

والاختزال تقاس بطريقة غير مباشرة فمثلا يمكن تحليل بعض المواد المؤكسدة مثل الثاليوم الثلاثي عن طريق أكسدتها لأيون اليوديد إلى يود ومن ثم إضافة النشاء ليكون معقد أزرق مع اليود والذي يتناسب امتصاصه مع تركيز الثاليوم الثلاثي :

(2 - 36)



كذلك يمكن تحليل بعض المواد المختزلة عن طريق اختزالها للحديد الثلاثي إلى الحديد الثنائي ثم قياس امتصاص المركب الناتج من تفاعل الحديد الثنائي مع إحدى العوامل الطيفية المناسبة مثل 1.10-phenanthroline أو عن طريق اختزالها للموليبدينيوم السداسي إلى المعقد الأزرق المسمى molybdenum blue ... الخ.

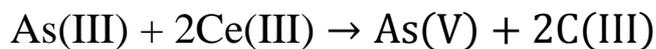
(2 - 37)



٣ - التفاعلات المساعدة Catalytic Reactions : في التفاعلات المساعدة يتم تحليل

العوامل المساعدة catalysts وفي تفاعلات الأنزيمات يتم تعيين كوابح (مثبطات) inhibitors ومنشطات activators الأنزيم عن طريق قياس الامتصاص

لإحدى المواد الداخلة في أو الناتجة عن التفاعل فمثلا الزرنيخ الثلاثي يتفاعل مع السيريوم الرباعي في وجود أيون الأيوديد أو مركبات الأوزميوم osmium VIII كعوامل مساعدة :

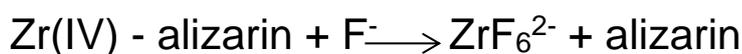


هذه العوامل المساعدة يمكن تحليلها بناء على قياس امتصاص السيريوم الرباعي بطريقة غير مباشرة حيث يتناسب مقدار النقص في امتصاص Ce (IV) مع تركيز العامل المساعد.

٤ - طرق تعتمد على تغيير اللون Bleaching methods : كذلك توجد عدة طرق

تعتمد على تغيير لون معقد ما نتيجة لتفاعله مع المادة المراد تحليلها فمثلا أيون الفلوريد يمكن تحليله بناء على تغييره للون معقد الزركونيوم مع الأليزارين Zr (IV) alizarin complex نتيجة لتكوين معقد غير ملون بين الزركونيوم والفلوريد ZrF_6^{2-}

(2 - 39)



(لون احمر) (عديم اللون)

حيث نجد أن مقدار النقص في شدة اللون الأحمر تتناسب مع تركيز الفلوريد. وعيب هذه الطرق أنها بشكل عام غير انتقائية.

٥ - طرق تعتمد على قياس الكمية الزائدة من الكاشف: حيث يضاف إلى المادة غير

الملونة والمراد تحليلها كمية زائدة وثابتة من كاشف ملون أو يمتص في المجال فوق البنفسجي بحيث يكون معها مركب غير ذائب أو معقد ذائب وبعد فصل الكمية الزائدة من الكاشف إما بالترشيح أو الاستخلاص أو التبادل الأيوني حسب الحالة وقياس امتصاصها نجد أن هذا

الامتصاص يتناسب عكسيا مع تركيز المادة. فمثلا يمكن تقدير أيون الكبريتات عن طريق إضافة كمية زائدة وثابتة من مركب 2-aminoperimidine الذي يمتص عند 305 nm حيث يكون

راسب مع الكبريتات وبعد الترشيح يقاس امتصاص الكمية الزائدة. كما يمكن إضافة زيادة من

الرصاص إلى أيون الكبريتات حيث يتكون راسب من كبريتات الرصاص. ثم يضاف إلى كمية

الرصاص الزائدة في الرشاحة كاشف الـ dithizone حيث يتكون مركب معقد ذو لون وردي بين

هذا الكاشف والرصاص والذي يمكن استخلاصه في مذيب الكلوروفورم وقياس امتصاصه. ومن

الممكن تقدير أيونات الكلوريد أو البروميديد أو اليوديد عن طريق إضافة كمية زائدة وثابتة من

الزئبق الثنائي حيث يتكون راسب من هاليد الزئبق. وبعد الترشيح يضاف إلى الرشاحة كاشف

diphenylcarbazone أو الـ diphenylcarbazide اللذان يكونان معقدات ملونة مع

الزئبق.

٢ - ٩ - ٣ : دراسة طيفية للمركبات المعقدة

الطرق الطيفية مناسبة لدراسة المركبات المعقدة وخاصة التي غير ثابتة بشكل يسمح بعزلها من المحلول، كما تمتاز هذه الطرق بأن عملية قياس الامتصاص لا تؤثر على الاتزان. لنفترض تكوين المركب المعقد M_nL_p حيث M ترمز إلى أيون الفلز و L ترمز للاقط $Ligand$:



النسبة الجزيئية n/p (نسبة اللاقط L إلى الفلز M في المعقد) مهمة في حالة تعيين ثوابت الاتزان $stability\ constant$ وكذلك في التحليل الكمي لأننا يجب أن نعرف

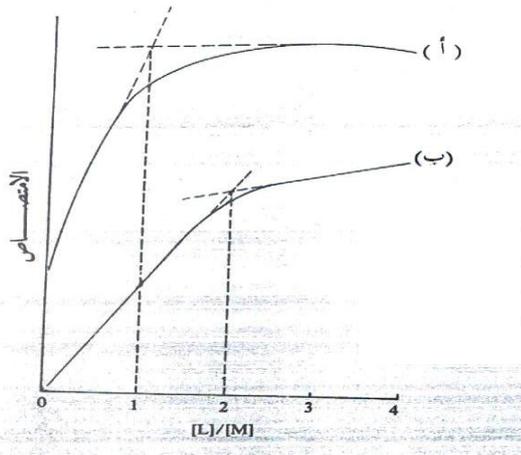
بالضبط الزيادة من L التي يلزم أن نضيفها حتى نجبر الاتزان في اتجاه تكوين M_nL_p

وذلك لتتأكد أن كل M قد تفاعلت. هذه النسبة يمكن تعيينها بعدة طرق :

طريقة النسبة الجزيئية Molar Ratio Method : في هذه الطريقة يحضر سلسلة من

المحاليل للمركب المعقد بحيث يثبت تركيز إحدى مكوناته (غالبا أيون الفلز) بينما يغير تركيز المكون الثاني وبذلك نحصل على محاليل في كل منها نسبة $[L] / [M]$ مختلفة عن الآخر. يقاس الامتصاص لكل محلول ثم ترسم العلاقة بين الامتصاص والنسبة $[L] / [M]$ (شكل ٢ - ١١).

نلاحظ أن امتصاص المركب المعقد يزداد بزيادة L حتى نصل إلى النسبة الجزيئية للمركب المعقد والتي عندها تفاعلت كل كمية M الموجودة مع كل كمية L المضافة. وبعد ذلك فإن الزيادة من L سوف لا تؤثر على الامتصاص إلا إذا كانت L تمتص عند طول الموجة المستعملة فإن الامتصاص في هذه الحالة سوف يزداد ولكن بشكل يختلف عن المركب المعقد وتكون النتيجة في كلا الحالتين الحصول على مستقيمين متقاطعين عند النسبة الجزيئية للمركب المعقد أي عند نقطة التكافؤ.



شكل ١١-٢ : رسم يوضح طريقة النسبة الجزيئية .

(أ) معقد ذو نسبة جزيئية 1:1 (ML) وفيه M تمتص عند طول الموجة المستخدمة لقياس امتصاص المعقد.

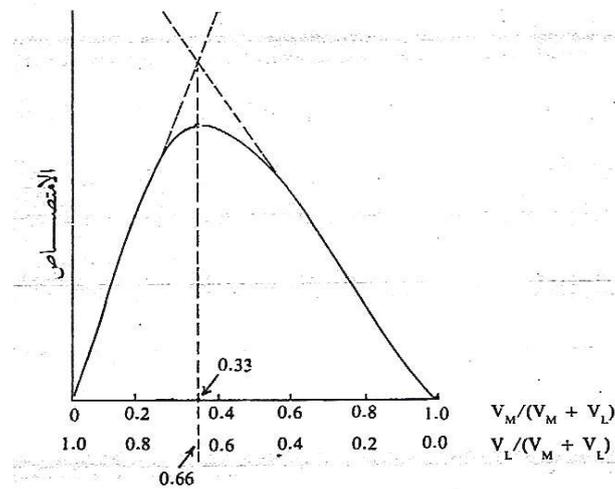
(ب) معقد ذو نسبة جزيئية $ML_2, 2L:1M$ وفيه M لا تمتص عند طول موجة امتصاص المعقد

طريقة التغيرات المستمرة Method of Continuous Variations: في هذه الطريقة

يحضر محلولين لكل من M و L كل على حدة بحيث يكونان متساويان في التركيز، بعد ذلك يحضر عدة محاليل عن طريق خلط هذين المحلولين بنسب حجمية مختلفة لكل منهما ،

مع مراعاة أن يكون الحجم الكلي للمحلول المخلوط ثابت أي أن $V_M + V_L = \text{ثابت}$ يقاس الامتصاص لكل مخلوط ثم ترسم العلاقة بين الامتصاص ونسبة حجم أحد المكونات

أو $V_M / (V_M + V_L)$ أو $V_L / (V_M + V_L)$ حيث ان V_L حجم محلول اللاقط في المخلوط و V_M حجم محلول الأيون الفلزي في المخلوط . النقطة التي يحدث عندها أعلى امتصاص (أو أقل



شكل ٢-١٢ رسم يوضح طريقة التغيرات المستمرة للمعقد ML_2

امتصاص في حالة ما اذا كان المركب المعقد اقل امتصاصا من المواد المتفاعلة (تقابل النسبة الحجمية).

فمثلا في الشكل (٢-١٢) نلاحظ ان محلول المخلوط الذي يعطي اعلي امتصاص يحتوي علي :

$$\frac{VM}{(VM+VL)}=0.33 \quad (41-2)$$

$$\frac{VL}{(VM+VL)}=0.66 \quad (42-2)$$

بقسمة المعادلة (٢ - ٤١) على المعادلة (٢ - ٤٢) نحصل على:

$$\frac{VM}{VL} = \frac{0.33}{0.66} = \frac{1}{2}$$

(2 - 43)

وهذا يعني أن نسبة L:M هي 2:1 أي أن صيغة المعقد من النوع ML₂. وتجدر الإشارة إلى أن الإنحناء الظاهر في الشكل (2-12) ناتج عن عدم تمام التفاعل ولهذا لا بد من تمديد الخطين حتى يلتقيا.

طريقة نسبة الميل The slope ratio method : في هذه الطريقة يحضر سلسلتين من المحاليل للمركب المعقد بحيث يوجد زيادة عالية من M في أحدهما وزيادة من L في الآخر ففي السلسلة التي فيها تركيز M عالي نجد أن الامتصاص A يتناسب مع تركيز [L]:

$$A = \epsilon_1 [M_n L_p]$$

ولكن:

$$(44-2)$$

$$[M_n L_p] = \frac{[L]}{p}$$

$$A = \epsilon_1 \frac{[L]}{p}$$

أما رسم العلاقة بين [L]، A، نحصل على خط مستقيم ذو ميل يساوي :

$$\text{Slope}_1 = \frac{\epsilon_1}{p}$$

أما في السلسلة الثانية حيث أن [L] عالي فإن الامتصاص يتناسب مع [M] وبنفس الطريقة السابقة يمكن استنتاج أن :

$$A = \epsilon_1 \frac{[M]}{n}$$

برسم العلاقة بين A و [M] يعطي مستقيم ذو ميل يساوي :

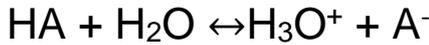
$$\text{Slope}_2 = \frac{\epsilon_1}{n}$$

بقسمة ميل المستقيم الأول على ميل المستقيم الثاني نحصل على النسبة الجزئية هكذا :
(45 - 2)

$$\frac{Slope1}{Slope2} = \frac{\frac{\epsilon 1}{p}}{\frac{\epsilon 1}{n}} = \frac{n}{p}$$

٢ - ٩ - ٤ : دراسة الاتزان الكيميائي

يمكن استخدام طرق التحليل الطيفي في تعيين ثوابت التفكك dissociation constants للحموض والقواعد على شرط أن المواد الداخلة في التفاعل تمتص عند أطوال موجات مختلفة. فمثلا نجد أن امتصاص الحمض أو القاعدة يختلف تبعاً للرقم الهيدروجيني ولناخذ محلول الحمض الضعيف HA في الماء :



$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

(46 - 2)

حيث أن K_a ثابت تفكك HA. ويمكن كتابة المعادلة (46-2) بالشكل التالي :

$$- \log K_a = - \log [H_3O^+] - \log [A^-] / [HA]$$

$$pK_a = pH + \log [HA]/[A^-]$$

(47 - 2)

يتضح من المعادلة (47-2) أنه إذا علم كل من pH و [HA] و $[A^-]$ نستطيع حساب قيمة

$$pK_a \text{ ويمكن إيجاد النسبة } [HA] / [A^-]$$

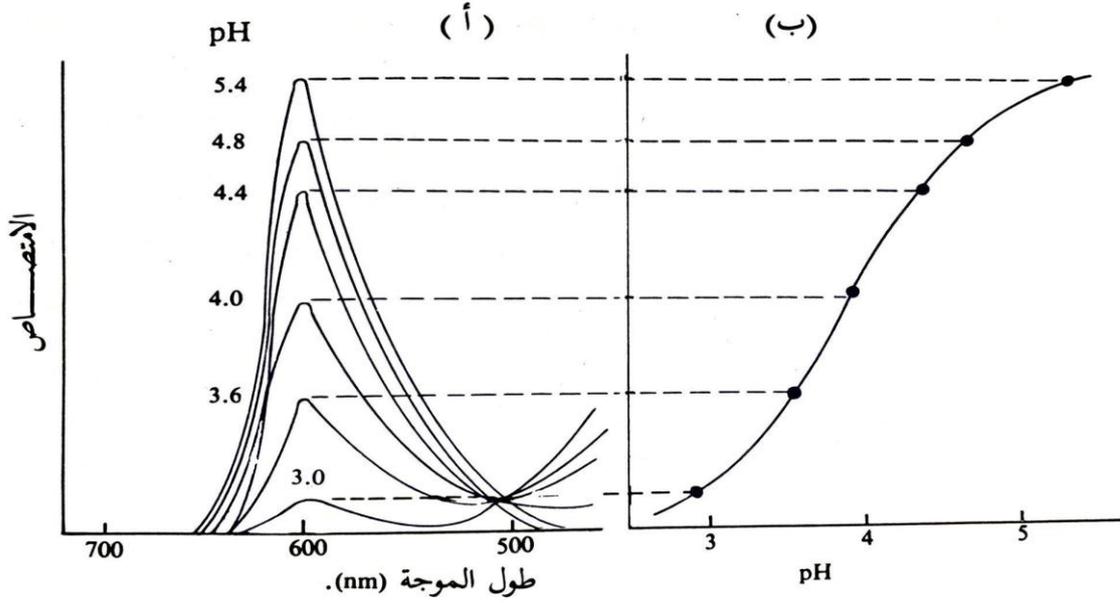
من معرفة ϵ_{HA} و ϵ_{A^-} والقيمتين الأخيرتين يمكن إيجادهما عملياً عن طريق تحويل الحمض كلياً إلى A^- أو HA بواسطة إضافة زيادة من قاعدة أو حمض. وبناء على المعادلة (47-2) فإنه

عندما $[HA] = [A^-]$ فإن $pK_a = pH$ وفي هذه الحالة يمكن أن ترمز إلى الرقم الهيدروجيني با

$pH = \frac{1}{2}$ حيث أنه يمثل الرقم الهيدروجيني عند منتصف منحنى المعايرة midpoint أي عند

معايرة 50% من الحمض، ولهذا يمكن إيجاد قيمة pK_a عن طريق رسم العلاقة بين الامتصاص

عند طول موجة معينة (λ_{max} مثلاً) والرقم الهيدروجيني للمحلول ومن نقطة منتصف المنحني نوجد $pH_{\frac{1}{2}}$ ومن ثم K_a . والشكل (٢ - ١٣) يبين طيف الحمض HA حيث نلاحظ أن الامتصاص عند 590 nm ناتج عن A^-



شكل ٢ - ١٣ : (أ) طيف الحمض HA عند أرقام هيدروجينية مختلفة.

(ب) تغير الامتصاص عند λ_{max} (A_{max}) بتغير الرقم الهيدروجيني.

نظراً لأنه يزداد كلما زاد الرقم الهيدروجيني، أما امتصاص HA فيقع في المجال الأقصر من 450 nm. لذا يمكن كتابة العلاقة التالية :

$$[A^-] = \frac{A}{\epsilon l}$$

حيث أن A تمثل امتصاص A^- عند λ_{max} و ϵ تمثل معامل امتصاص A^- عند λ_{max} أيضاً . فإذا كان التركيز الكلي للحمض C فإنه يمكن حساب [HA] هكذا :

$$[HA] = C - [A^-]$$

ومن المعادلة (2-46) نجد ان :

$$[H_3O^+] = K_a \left(\frac{C}{[A^-]} - 1 \right) = K_a \left(\frac{\epsilon l C}{A} - 1 \right)$$

$$pH = pK_a - \log \left(\frac{\epsilon l C}{A} - 1 \right) \quad (48-2)$$

والمعادلة (2-48) هي التي في الشكل (٢ - ٣ب) بين pH والامتصاص الا أنه يمكن الحصول على هذا المنحني عمليا بدون معرفة K_a و ϵ عن طريق قياس امتصاص الحمض HA عند ارقام هيدروجينية مختلفة .

كذلك يمكن إيجاد ثوابت تكوين المركبات المعقدة إذا علمت صيغها عن طريق دراسة العلاقة بين التركيز ومعامل الامتصاص الجزيئي (طريقة جوب Job's method) وهذه خارجة عن نطاق هذا الكتاب.

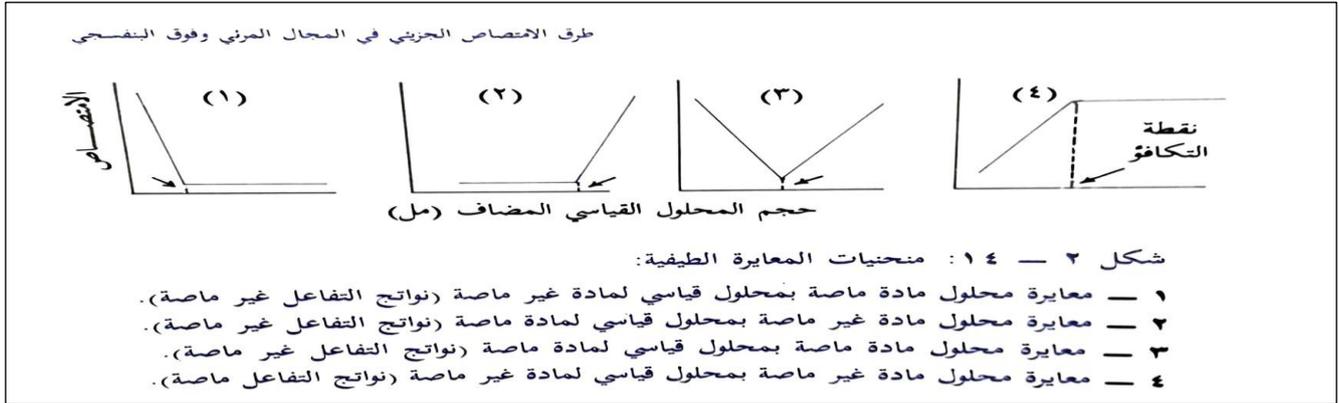
كذلك يمكن قياس سرعة التفاعل عن طريق قياس التغير في امتصاص إحدى المواد الداخلة في التفاعل أو الناتجة منه، وتمتاز طرق التحليل الطيفي في هذا المجال بأنها تناسب التفاعلات السريعة بدون اللجوء الى ايقاف التفاعل حيث يقاس التغير في الامتصاص أثناء حدوث التفاعل. كذلك تستخدم طرق التحليل الطيفي في الكشف عن نقاوة المذيبات والكواشف حيث يقارن الامتصاص أو قيمة ϵ (للمذيب المراد الكشف عنه بطيفه النقي ويمكن تنقيته حتى يصبح الطيفان مشابهان أو حتى تصبح قيمة ϵ في الحالة الأولى مساوية لقيمة ϵ في الحالة الثانية، وهذا يشبه تماما استخدام نقاط الانصهار في معرفة مدى نقاوة المراد.

٢ - ٩ - ٥ المعايير الطيفية : Spectrophotometric Titration : يمكن استخدام التغير في الامتصاص أثناء المعايرة لتعيين نقطة النهاية في المعايرات التي فيها إحدى المواد المتفاعلة أو إحدى المواد الناتجة من التفاعل لها المقدرة على الامتصاص في المجال المرئي أو فوق البنفسجي. رسم العلاقة بين الامتصاص المقاس اثناء المعايرة وحجم المحلول القياسي المضاف يعطى خطان مستقيمان ذا ميلين مختلفين يتقابلان عند نقطة النهاية (شكل ٢ - ١٤). ومن أهم مزايا المعاير الطيفية :

١- وجود مواد أخرى قابلة للامتصاص لا يؤثر على النتيجة وذلك لأننا نقيس تغير الامتصاص النسبي للمحلول عند إضافة المحلول القياسي.

٢- لا يشترط أن يكون التفاعل تاما كما هو الحال في المعايرات التي تعتمد على ملاحظة التغيرات الحاصلة عند نقطة النهاية وذلك لأن القياسات تؤخذ في المناطق البعيدة عن نقطة

النهاية (حيث يستفاد من تأثير الأيون المشترك على تمام التفاعل) ويتمديد الخطان المستقيمان نحصل على نقطة النهاية. لهذا السبب أيضا يمكن استخدام محاليل مخففة جدا حيث التغير البطيء عند نقطة التكافؤ لم يعد عائقا.



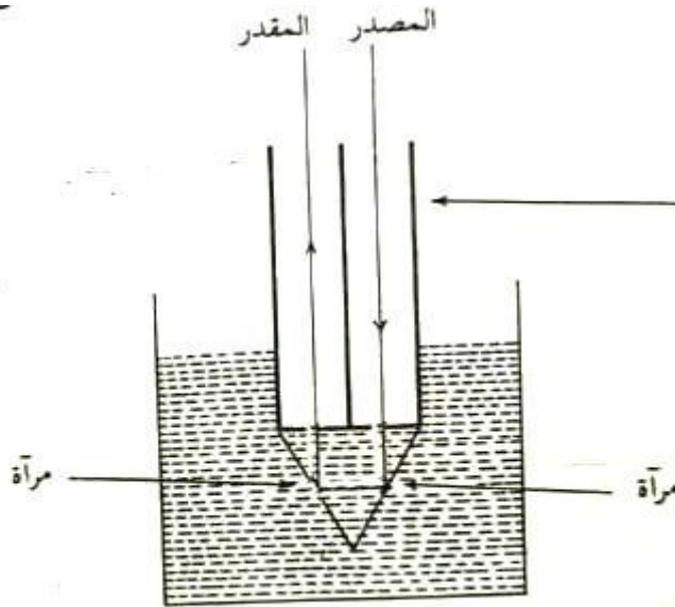
شكل ٢ - ١٤ : منحنيات المعايرة الطيفية:

- ١ - معايرة محلول مادة ماصة بمحلول قياسي لمادة غير ماصة (نواتج التفاعل غير ماصة).
 - ٢ - معايرة محلول مادة غير ماصة بمحلول قياسي لمادة ماصة (نواتج التفاعل غير ماصة).
 - ٣ - معايرة محلول مادة ماصة بمحلول قياسي لمادة غير ماصة (نواتج التفاعل غير ماصة).
 - ٤ - معايرة محلول مادة غير ماصة بمحلول قياسي لمادة غير ماصة (نواتج التفاعل ماصة).
- ٣ - لا يشترط أن تمتص المادة المراد معايرتها طالما أن إحدى المواد الداخلة في التفاعل قادرة على الامتصاص.
- ٤ - إن دقة المعايرات الطيفية أفضل من طرق الامتصاص المباشرة حيث قد تصل لـ 0.5% وذلك لأن منحنى المعايرة يعطي المعدل *averager result*.
- ٥ - تستخدم بشكل جيد في حالة المحاليل المعتمدة وذلك لأن الخلية الضوئية أكثر حساسية في تمييز التغيرات الحاصلة في هذه المحاليل من العين المجردة.
- يمكن تطبيق المعايرات الطيفية على جميع أنواع التفاعلات المستخدمة في المعايرات التقليدية وذلك لأن معظم الكواشف المستخدمة في معايرات الأكسدة والاختزال والمعايرات التي تتضمن

تكوين مركبات معقدة وكذلك الأدلة المستعملة في معايرات التعادل لها المقدرة على الامتصاص في المجال المرئي أو فوق البنفسجي لذا يمكن استخدام ذلك في تعيين نقطة النهاية طيفيا.

قد يحدث أحيانا إنحناء في الخطين المتقابلين بالقرب من نقطة التكافؤ ويرجع ذلك إلى عدم تمام التفاعل. أما الإنحناء الذي قد يحدث في الأجزاء الأخرى من هذين الخطين فيرجع سببه إما للحيود عن قانون بيير أو بسبب التخفيف. ويمكن تلافي السبب الأخير وذلك عن طريق أخذ التخفيف في عين الاعتبار وعمل التصحيح اللازم وذلك بضرب الامتصاص المقاس عند أي نقطة من المعايرة في العامل $(V+V^-)/V$ حيث أن V هو حجم المحلول المعيار و V^- حجم الكاشف المضاف عند تلك النقطة. إلا أنه يفضل بدلا من التصحيح استخدام محلول كاشف مركز حيث يعتبر التغير في الحجم نتيجة لإضافة محلول الكاشف في هذه الحالة صغير جدا. وهناك العديد من أجهزة الطيف المستخدمة خصوصا للمعايرات الطيفية spectrophotometric titrators ويختلف تصميمها حسب الشركة المصنعة، فمثلا يمكن أن يقاس الامتصاص أثناء المعايرة عن طريق استخدام أنابيب زجاجية تمر عبرها حزمة الأشعة المطلوبة (شكل ٢ - ١٠) وبعد مرور تلك الحزمة عبر محلول المعايرة توجه خلال أنبوب آخر

خاصة كما
العينة وببطء
سجل الجهاز
هذه الأجهزة
تعمل حامل
افيء لكل عينة



بواسطة مرآة
يوضع محلول
وفي نفس الوعاء
برسم العلاقة
للمعايرات الأوتوماتيكية
العينة الدوار
مباشرة.

٢ - ١٠ طرق التحليل الطيفي المعتمدة على تشتيت الأشعة:

Nephelometry and Turbidometry

لقد أدرجت هذه الطرق ضمن هذا الفصل نظرا لأنها تشبه من حيث المبدأ والأجهزة المستخدمة إلى حد كبير طرق الامتصاص الجزيئي للطيف.

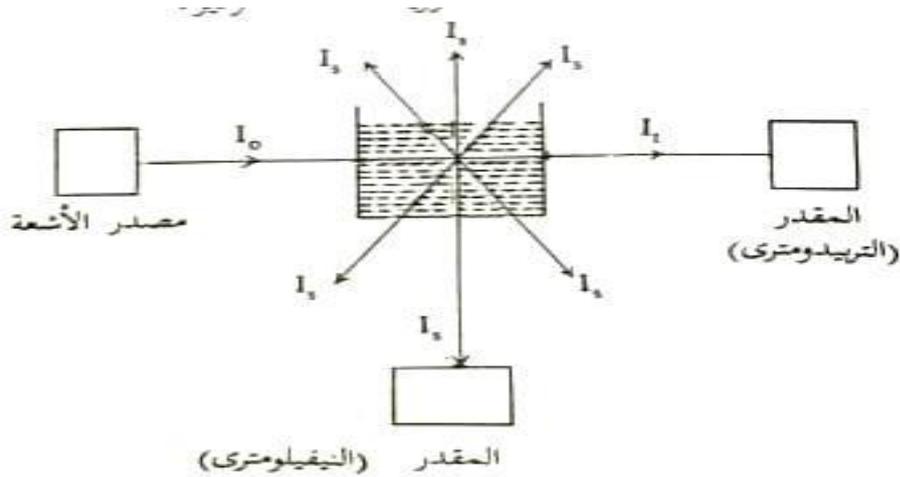
عند سقوط حزمة من الأشعة المرئية على محلول يحتوي على راسب ذو حبيبات معلقة غير شفافة suspended particles (معلقات غروية) فإن جزء من هذه الأشعة يتشتت في جميع

الاتجاهات scattering (هذه الظاهرة تسمى تأثير تندل Tyndall effect) وجزء آخر ينفذ خلال المحلول. شدة الأشعة المشتتة I_s أو النافذة I_t تتناسب مع كمية الراسب المعلق في المحلول

أي أنه يمكن معرفة تركيز الراسب المعلق عن طريق قياس شدة الأشعة المشتتة أو النافذة. طريقة التريبيدومتري turbidometry تعتمد على قياس شدة الأشعة النافذة على مسار الأشعة الساقطة

بينما في طريقة النيفيلومتري nephelometry تقاس شدة الأشعة المشتتة غالبا على زاوية 90° من مسار الأشعة الساقطة (شكل ٢-١٦). طريقة النيفيلومتري تعتبر أكثر حساسية ودقة من

طريقة التريبيدومتري خصوصا إذا كانت نسبة الأشعة النافذة $T\% = 95 - 98$ أي عند استعمال معلقات غروية مخففة التركيز .



إن الشروط اللازم توافرها في الراسب حتى يمكن تحليله بهذه الطرق بحساسية ودقة عالية هي تقريبا الشروط غير المرغوبة في التحليل الوزني أي أن يكون الراسب ذو حبيبات كثير وصغيرة في

الحجم لأنه كلما انتشر الراسب في المحلول كلما نقصت شدة الأشعة النافذة وكلما زادت شدة الأشعة المشتتة وبالتالي كلما زادت حساسية كل من الطريقتين لذا تستعمل بعض المواد protective colloids مثل الجيلاتين أو الصمغ العربي للحصول على معلق غروي ثابت لأن هذه المواد تعمل على انتشار حبيبات الراسب في المحلول وتمنع استقرارها علي وعاء العينة . وفي طريقة الترييدومتری من الممكن تطبيق صيغة تشبه قانون بيير هكذا :

$$S = \text{Log } I_0/I = KC l$$

حيث أن S : التعكير turbidity و I_0 شدة الأشعة الساقطة و I_t شدة الأشعة النافذة و K ثابت التناسب ويسمى بمعامل التعكير و l طول مسار الأشعة داخل المحلول و C التركيز بالجرام/ لتر .

ويجب ملاحظة أن هذه الصيغة تنطبق فقط على المحاليل الغروية المخففة جدا وذات الحبيبات الصغيرة جدا أي أن صلاحية هذه الصيغة تعتمد على حجم حبيبات الراسب اذا لا يمكن الاعتماد عليها عملية ويفضل استخدام طريقة منحني التعبير القياسي السالفة الذكر مع كل من طريقة الترييدومتری وطريقة النيفيلومتری نظرا لأن الأشعة المشتتة أو النافذة تعتمد ليس فقط على تركيز الراسب وإنما أيضا على شكل وحجم وعدد حبيبات الراسب والتي بدورها تعتمد على ظروف الترسيب. لذا يجب التحكم جيدا في هذه الظروف مثل الحرارة وترتيب وسرعة خلط المحاليل والتحرك أثناء الترسيب ومراعاة أن تكون ظروف ترسيب المحاليل القياسية مشابهة تماما لظروف ترسيب محلول العينة، وهذا الشرط يعتبر من أبرز عيوب هذه الطرق نظرا لصعوبة تحقيقه عمليا لأنه ليس من السهل التحكم في عدد وحجم وشكل حبيبات الراسب التي تعتمد على التركيز الذي يختلف من محلول إلى آخر، ولهذا السبب فإن هذه الطرق ليست شائعة الاستعمال إذا قورنت بالطرق الطيفية الأخرى. شدة الأشعة المشتتة أو النافذة تقاس بنفس طريقة قياس الامتصاص لذا يمكن استعمال بعض أجهزة قياس الامتصاص photometers or spectrophotometers مع بعض التعديلات كما توجد أجهزة خاصة لتلك الطرق .

وتطبق هذه الطرق في التحليل الكمي للمواد التي لها المقدرة على تكوين معقدات غروية مثل الكالسيوم أو الباريوم عن طريق ترسيبهما على هيئة فوسفات أو كبريتات وكذلك الفضة على هيئة كلوريد والنيكل بواسطة dimethylglyoxime. كما أن هذه الطرق لها أهمية في تحليل الدخان

والضباب وغيرها من الهباء الجوي aerosols حيث تعطي نتائج أكثر حساسية نظرا لأن الحبيبات هنا صغيرة ومتباعدة إذا قورنت بحبيبات المعلقة الغروية في المحلول.