

تجارب في التحليل الآلي

Experiments In Instrumental Analysis

أ. عادل عباس حسن مجوه

معيد - قسم الكيمياء
كلية المعلمين - جامعة الملك سعود



إجراءات العمل في المختبر

كما هو معلوم أن المختبر الكيميائي مكان يحتوي علي الكثير من المواد الخطرة والأدوات التي يجب الحرص عليها عند التعامل معها ويوجد بالمختبر ملصقات عديدة خاصة بإجراءات السلامة يجب إتباعها عند دخول المختبر والعمل فيه .كما يوجد في المختبر أدوات مكافحة الحريق والإسعافات الأولية يجب عدم العبث بها بل يجب تعلم كيفية استخدامها الأمثل قبل العمل في المختبر وللأهمية يجب علي كل طالب يدخل المختبر التقيد بما يلي :

- 1- ارتداء الملابس الملائمة المنصوص عليها وعدم ارتداء الشماغ والقطرة أو ثوب واسع أو نعل غير مغطٍ ويلبس فوق الزى الوطني المجاز من قبل الإدارة بالطو ابيض طويل .
- 2- استعمال نظارة مضادة للكيماويات وقفازات ضد الكيماويات .
- 3- الامتناع التام عن الأكل والشرب والتدخين داخل المختبر .
- 4- عم العبث بصنابير المياه أو الغازات وعدم تركها مفتوحة بعد الاستعمال .
- 5- عدم ترك المخلفات حول الموازين أو الطاولات والتخلص منها تخلصا آمنا حسب نوعها .
- 6- عدم العبث مع الزملاء ورميهم بالكيماويات وعدم تعرضهم للخطر أثناء التسخين.
- 7- عدم شم وتذوق الكيماويات أو سحب المحظور منها بالماصة .
- 8- التأكد التام من الكيماويات قبل الاستخدام وقراءة الملصقات قراءة جيدة ومراعاة علامات الخطر الموجودة عليها .
- 9- استشارة الأستاذ المشرف على المختبر في حالة الشك في أي مادة

10- الحضور للمختبر في الموعد المحدد حسب الجدول .

حسابات كيميائية

تعتمد الكيمياء على كثير من العمليات الحسابية التي تعتبر معضلة أمام الكثير من الطلاب وذلك لأسباب عدة منها ضعف الطالب في المراحل الأولية في مادة الرياضيات أو ضعف في فهم المصطلحات الرياضية وكذلك اعتقاد الطالب بأن القيم التي توصل إليها صحيحة وتحقيق الهدف مباشرة دون مراعاة للأخطاء الشخصية وأخطاء الجهاز أو الوسيلة المستخدمة وكذلك إهمال الطالب للمعلومات والمفاهيم الأساسية التي تعتبر مفتاح لفهم الطالب وكذلك عدم قدرة الطالب على استخدام التقنيات الحديثة مثل الآلة الحاسبة العلمية وبعض الطلاب لديهم لامبالاة يريد الوصول للنتائج دون الفهم اختصارا للزمن .

لذلك أريد أن أوضح بعض المصطلحات الكيميائية وطريقة حسابها

تحضير المحاليل القياسية

تختلف المحاليل عن بعضها بكمية المادة المذابة فيها ، ويمكن التعبير عن ذلك بوحدات الوزن أو الحجم وهناك عدة طرق للتعبير عن تركيز المحاليل منها المولارية Molarity والعيارية Normality والجرام /لتر والجزء من المليون parts per million (ppm) ولتحضير محلول قياسي يجب معرفة الحجم المطلوب وليس من الصعب تحضير المحاليل القياسية فيما إذا كانت المادة المراد تحضيرها صلبة حيث يستخدم ميزان حساس أما إذا كانت العينة سائلة كأحد الحموض المعدنية مثلا ، فإن العملية تصبح أكثر صعوبة باستخدام الميزان الحساس لأنه لاينصح بوزن الحموض المركزة على الميزان مما يؤدي إلي تلفه ولهذا نقوم بأخذ حجم محدد

ولذلك ينبغي معرفة كثافة الحمض ونسبته المئوية الوزنية ويحسب الحجم من العلاقة :

$$V = \frac{w.100}{C.d}$$

حيث w : الوزن

C : النسبة المئوية الوزنية للحمض

d : كثافة الحمض

كل هذه المعلومات تكون مدرجة علي العبوة من قبل الشركة المصنعة .
يعتبر هذا القانون مباشر ولكن يجب إيجاد الوزن المطلوب من العلاقة :
الوزن = (التركيز \times الوزن الجزيئي) في حالة المولارية أو (الوزن المكافئ) في حالة العيارية .

مثال :

احسب حجم حمض الكبريتيك H_2SO_4 المركز الذي يجب أخذه لتحضير لتر من محلول حمص الكبريتيك $0.1N$ علما بان كثافة الحمض تساوي $1.835 g/cm^3$ ونسبته المئوية الوزنية 95.72% .

كمية الحمض الواجب أخذها هي $49 \times 0.1 = 4.9 g$

$$V = \frac{4.9 \times 100}{1.835 \times 95.72} = 2.8 ml = \text{إذا حجم الحمض}$$

تحضير محلول بالمولارية

تعبر المولارية عن عدد المولات المذابة في لتر واحد من المحلول وحسب حالة المادة (صلبة أو سائلة) المستعملة نقوم بتطبيق القانون .

أ- تحضير محلول مولاري من مادة صلبة :

$$w = \text{Molarity} \times MW \times \frac{V_{ml}}{1000}$$

حيث w : الوزن

MW : الوزن الجزيئي

V : الحجم المطلوب

مثال :

احسب الوزن اللازم لتحضير محلول من كلوريد البوتاسيوم تركيزه $0.1M$ وحجمه $100ml$.

$$w = 0.1 \times 74.55 \times \frac{100}{1000} = 0.75g$$

ب- تحضير محلول مولاري من مادة سائلة :

أولا يجب تحويل المحلول المركز إلى تركيز مولاري من العلاقة:

$$\text{Molarity} = \frac{\% \times d \times 10}{MW}$$

MW : الوزن الجزيئي

d : كثافة المحلول المركز

% : تركيز المحلول المركز بالنسب المئوية

ثم بعد ذلك نطبق قانون التخفيف $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$

C_1 : التركيز المولاري للمحلول المركز

C_2 : التركيز المولاري للمحلول المطلوب تحضيره

V_1 : حجم المحلول المركز بالمليتر

V_2 : حجم المحلول المطلوب تحضيره بالمليتر

مثال :

احسب الحجم اللازم لتحضير محلول من حمض الهيدروكلوريك HCl تركيزه $2M$ وحجمه لتر علما بان كثافة حمض الهيدروكلوريك تساوي $1.19 g/cm^3$ وتركيزه يساوي 37% .

$$M = \frac{1.19 \times 37 \times 10}{36.45} = 12.1M$$

$$V_1 = \frac{C_2 \times V_2}{C_1} = \frac{2 \times 1000}{12.1} = 165.29$$

ثم نعوض في قانون التخفيف

ملحوظة نطبق نفس هذه القوانين في حالة العيارية ولكن مع تحويل الوزن الجزيئي إلي وزن مكافئ .

تحضير مادة بالجزء من المليون ppm

$$wt = \frac{ppm}{1000} \times \frac{MW}{at\ wt \times no.\ of\ atom} \times \frac{V_{ml}}{1000}$$

القانون العام لذلك

مثال :

احسب وزن كربونات الصوديوم Na_2CO_3 اللازم لتحضير محلول من الصوديوم تركيزه $1000 ppm$ وحجمه لتر

$$wt = \frac{1000}{1000} \times \frac{106}{2 \times 23} \times \frac{1000}{1000} = 2.3g$$

تحضير المحاليل بالنسبة المئوية :

أنواع التركيز بالنسبة المئوية هي

أ- النسبة الحجية $(V/V)\%$ وهي عدد الملترات المذابة Volume of

solute في $100ml$ من الحجم الكلي

$$\%(V/V) = \frac{volume\ of\ solute}{volume\ of\ solution} \times 100$$

ب- النسبة المئوية الوزنية (W / V) % وهي تعبر عن عدد الجرامات من المذاب في 100ml من المحلول

$$\%(W / V) = \frac{\text{weight of solute}(g)}{\text{volume of solution}} \times 100$$

ج- النسبة المئوية الوزنية (w / w) % أو (m / m) % وهي عدد الجرامات المذابة من المذيب في 100ml من حجم المحلول الكلي

$$\%(w / w) = \frac{\text{weight of solute}(g)}{\text{mass of total solution}} \times 100$$

مثال (1) :

احسب الحجم اللازم من الأسيتون لتحضير محلول 10(v/v) % وحجمه لتر

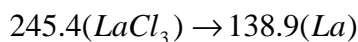
$$V = \frac{10 \times 1000}{100} = 100ml$$

مثال (2) :

احسب وزن كلوريد اللانثوم $LaCl_3$ اللازم لتحضير لتر من محلول قياسي من اللانثوم La تركيزه 1(w/v) %

التركيز 1% يعني إذابة 1g في 100ml

إذا في لتر نذيب 10g من اللانثوم



$$x \rightarrow 10g$$

$$x(LaCl_3) = 17.667g$$

مثال (3)

أذيب 25g من كلوريد الصوديوم NaCl في 100g من الماء . احسب تركيز المحلول بالنسبة (w / w) %

$$\%(w / w) = \frac{25g}{100 + 25} \times 100 = \%20$$

المحاليل المنظمة

Buffer Solutions

المحلول المنظم هو المحلول الذي يتميز بمقاومته للتغيرات في الرقم الهيدروجيني pH الناتجة عن إضافة كميات صغيرة من حمض أو قاعدة ولا يتغير بالتخفيف. يتكون المحلول المنظم من خليط من حمض ضعيف واحد وأملاحه ، أو قاعدة ضعيفة واحد وأملاحها وتستخدم المحاليل المنظمة أثناء تعيير جهاز الرقم الهيدروجيني pH_{meter} أو لتثبيت الرقم الهيدروجيني في معايرات التحليل الحجمي أو التحليل الوزني ويمكن شراء المحاليل المنظمة من الشركات أو تحضيرها في المعمل .

طرق تحضير المحاليل المنظمة

- 1- اختر المركب المناسب بحيث تكون قيمة pK_a قريبة من قيمة pH المرغوب فيها .
 - 2- حدد التركيز والحجم الذي ترغب فيه
- وهناك عدة طرق لتحضير المحاليل المنظمة :
- أ- استخدام معلومات المراجع
 - ب- حساب كمية المواد المكونة للمحلول النظم وإذابتها في الحجم المناسب من ماء مقطر ثم التأكد من الرقم الهيدروجيني مستخدماً جهاز قياس pH_{meter}
 - ت- يمكن حساب pH للمحلول المنظم عن طريق معادلة Henderson-Hasselblalch .

أولاً في حالة تحضير محلول منظم من حمض ضعيف واحد وأملاحه

$$pH = -\log K_a + \log \frac{[proton \ acceptor]}{[proton \ donor]}$$

علما بان :

K_a : ثابت التفكك للحمض

Proton donor : المادة المانحة للبروتون

Proton acceptor : المادة التي يتحد معها البروتون

حسب نظرية بروسند ولوري (Bronsted-Lowry) الحمض هو المادة المانحة للبروتونات والقاعدة هي المادة المستقبلة لهذه البروتونات



ثانيا :في حالة تحضير منظم من قاعدة ضعيفة واحد أملاحها:

$$pH = (14 - pK_b + \log \frac{[proton\ acceptor]}{[proton\ donor]})$$

علما بان $pK_b = -\log K_b$

مثال :احسب الـ pH لمحلول منظم حضر بإضافة 10ml من حمض الخليك

CH_3COOH تركيزه 0.1M إلي 20ml من خلات الصوديوم

CH_3COONa تركيزه 0.1M (K_a لحمض الخليك : 1.75×10^{-5})

أولا نحسب تركيز كل من الحمض وملحه بعد مزج هذه المحاليل في الحجم الكلي

عدد ملمولات حمض الخليك = $0.1 \times 10 = 1mmol$

عدد ملمولات ايون الخلات (CH_3COO^-) = $0.1 \times 20 = 2mmol$

$$M_{CH_3COOH} = \frac{1}{30} = 0.033M$$

$$M_{CH_3COO^-} = \frac{2}{30} = 0.067M$$

ثانيا نحسب الـ pH :

$$pH = -\log_{10}(1.75 \times 10^{-5}) + \log_{10} \frac{0.061 \text{ mmol}}{0.033 \text{ mmol}}$$

$$pH = 4.76 + \log_{10} 2$$

$$pH = 5.06$$

تحضير العينات

يعتمد تحضير العينة على طبيعتها ومكوناتها . هل هي مادة عضوية أم لا ؟
التعامل مع مادة لا عضوية تتبع خطوات للوصول للمذيب المناسب وهذه الخطوات هي :

- أ- إذابة العينة في الماء البارد أو الساخن.
 - ب- إذابة العينة في حمض النتريك أو المركز الساخن أو البارد.
 - ت- الماء الملكي Aqua regia ومكون من 1:3 من حمض الهيدروكلوريك المركز والنتريك المركز على التوالي.
 - ث- الصهر للمواد التي لا تذوب في المذيبات المذكورة وتستخدم لذلك:
 - 1- مواد قاعدية مثل كربونات الصوديوم.
 - 2- مواد حمضية مثل فوق كبريتات البوتاسيوم.
 - 3- مواد مؤكدة مثل فوق أكسيد الصوديوم.
- ويستعمل لذلك بوتقة من الخزف أو البلاتين ويتسخينه بدرجات حرارة عالية حتى يكتمل الانصهار وبعد ذلك يذاب ناتج الانصهار في الماء المقطر أو حمض مخفف.

الفصل الكيميائي

تمهيد نظري:

يشكل الفصل الكيميائي حقلاً ومجالاً واسعاً في علم الكيمياء التحليلية لأن معظم الأبحاث تحتاج إلى طرق فصل ويعتمد عليه الباحث والمحلل في فصل المكونات المراد تحليلها وذلك لغرض التحليل أو عزل مادة أساسية نقيه ليتمكن من دراسة صيغتها وتقديرها كمياً ويمكن تقسيم طرق الفصل إلى :-

- 1- طرق معتمدة على أساس فيزيائي مثل الترشيح.
- 2- طرق معتمدة على أساس كيميائي مثل الترسيب.
- 3- طرق معتمدة على أساس فيزيوكيميائي مثل التقطير والاستخلاص والكروماتوجرافيا.

(1) طرق الاستخلاص بالمذيب

تستخدم تقنية الاستخلاص بالمذيبات في الكيمياء العضوية لفصل المواد من مخاليطها التي توجد في الطبيعة كما هو الحال عند فصل المنتجات الطبيعية من النباتات وكذلك من المحاليل التي توجد بها أو لفصل الشوائب الذائبة تعتبر من أهم الطرق لأنها بسيطة وسهلة وسريعة ويستغرق الفصل بضع دقائق باستخدام قمع الفصل. وتعتمد تقنية هذه الطريقة على انتقال المادة المراد فصلها من مذيب إلى مذيب آخر لا يمتزج بالأول وتوزع المادة المستخلصة بين المذيبين. وتعتمد هذه الطريقة على قانون التوزيع الذي يعبر عن نسبة التوزيع للمذاب في الوسطين حسب المعادلة:

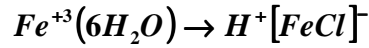
$$D = \frac{(C_A)_{org}}{(C_A)_{aq}}$$

حيث $(C_A)_{org}$ = التركيز الكلي للمذاب A في المذيب العضوي

$(C_A)_{aq}$ = التركيز الكلي للمذاب A في المذيب المائي

أنواع أنظمة الاستخلاص :

- 1- الجزئيات المتعادلة مثل حمض البنزويك C_6H_5COOH واليود I_2 . ويتم الاستخلاص بمجرد إضافة المذيب العضوي إلى محلول اليود المائي وذلك لأن اليود متعادل فينتقل بسهولة للطبقة العضوية دون الحاجة لوسيط.
- 2- المتراكبات التي لا تحمل شحنة كهربائية - من أمثلتها هيدروكسي كوينولين والسالدهيد.
- 3- المتراكبات الأيونية المتجمعة ومثال لها $H^+(FeCl_4)^-$ فمثلاً إذا أردنا استخلاص الحديد Fe^{+2} من وسط مائي باستخدام الأثير فإنه لم ولن يحدث استخلاص ولكن يتم ذلك بإضافة 7M من حمض الهيدروكلوريك إلى Fe^{+2} ورجه مع الأثير يتم ذلك في وقت وجيز. وذلك يتكون المركب المتعادل الآتي :



مركب متعادل

تجربة رقم (1)

تقدير النسبة المئوية لاستخلاص اليود بواسطة مذيب عضوي

تمهيد نظري:

تعتبر هذه التجربة مثال لنظام الجزئيات المتعادلة التساهمية ولا تحتاج إلى وسط لاستخلاص اليود لأنه متعادل وينتقل بسهولة إلى الوسط العضوي عند إضافة مذيب عضوي (كلوروفورم) إلى محلول اليود المائي وبعد الرج يترك المحلول ليستقر حيث نجد أن معظم اليود انتقل إلى الوسط العضوي. نستخدم أحجاماً مختلفة من المذيب العضوي الكلوروفورم ونحسب النسبة المئوية للاستخلاص % E (Extraction) بمعايرة الطبقة المائية في كل حالة بالمعايرة ضد ثيو□بريتات الصوديوم ، حسب المعادلة.



المواد المطلوبة:-

- 1- ثيوكبريتات الصوديوم تركيزه 0.1M.
- 2- دليل النشا.
- 3- محلول اليود يحضر بإذابة (0.1g) من اليود في 100ml من ماء مقطر (ماذا يستخدم لإذابة اليود في الماء).
- 4- كلورفورم (مذيب عضوي) $CHCl_3$.

خطوات التجربة:-

- 1- خذ 100ml من المحلول المائي لليود وضعه في قمع فصل.
- 2- قم بإجراء التجارب التالية:-
 - أ- عملية استخلاص واحدة باستخدام 6ml من المذيب.
 - ب- عملية استخلاص واحدة باستخدام 18ml من المذيب.

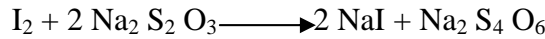
- ت- ثلاث عمليات استخلاص متتالية باستخدام 6ml من المذيب العضوي كل مرة (يصبح حجم المذيب العضوي 18ml).
- 3- عاير كمية اليود المتبقي في الطبقة المائية لكل عملية استخلاص وذلك بأخذه 5ml بالماصة ثم أضف 1ml من دليل النشا وعاير المحلول ضد محلول ثيوكبريتات الصوديوم.

النتائج والحسابات :-

- 1- سجل حجم المعايرة لكل استخلاص.
- 2- متوسط حجم المعايرة.
- 3- أحسب النسبة المئوية للاستخلاص.
- 4- أستنتج أفضل الطرق للفصل بمقارنة النتائج.

القوانين المستخدمة للحسابات:

عدد مليمولات الثيوكبريتات = التركيز × الحجم بالمللي (من المعايرة)



من المعادلة نجد أن نسبة التفاعل هي 1:2

عدد مليمولات اليود = $\frac{1}{2}$ ومن ذلك نجد أن

عدد مليمولات الثيوكبريتات 2

عدد مليمولات اليود = $\frac{1}{2}$

التركيز × الحجم (لليثوكبريتات) 2

عدد مليمولات اليود في 100ml (الطبقة المائية)

$$= \frac{100}{5ml} \times 5ml$$

(100ml حجم المحلول الأصلي و 5ml الحجم المعايير)

عدد مليمولات اليود الكلية = $\frac{\text{الوزن بالملي جرام}}{\text{الوزن الجزيئي}}$

الوزن الجزيئي

عدد مليمولات اليود في الطبقة العضوية = عدد مليمولات اليود الكلية - عدد مليمولات اليود في الطبقة المائية.

النسبة المئوية لاستخلاص اليود عند حجم مل من الكلورفوم

$$= \frac{\text{عدد مليمولات اليود في الطبقة العضوية}}{100} \times \text{عدد مليمولات اليود الكلية}$$

مثال :

عند استخلاص اليود في محلوله المائي باستخدام 20ml من المذيب العضوي ومعايرة المتبقي من اليود في الطبقة المائية بواسطة ثيوكبريتات الصوديوم 0.01M كان حجم الثيوكبريتات اللازم هو 3.5ml احسب النسبة المئوية للاستخلاص.
الحل:

$$\text{عدد مليمولات اليود في 100ml من الطبقة المائية} = 3.5 \times 0.01 = 0.035 \text{ mmol}$$

$$\text{عدد مليمولات اليود في الطبقة المائية} =$$

عدد مليمولات الثيوكبريتات

2

$$\frac{0.035}{2} = 0.0175 \text{ mmol}$$

عدد مليمولات اليود في 100ml من الطبقة المائية = $20 \times 0.0175 = 0.35 \text{ mmol}$

$$\text{عدد مولات اليود الكلية} = \frac{\text{weight}}{MW} = \frac{0.01 \times 1000}{2 \times 127} = 0.3937 \text{ mmol}$$

عدد مليمولات اليود في الطبقة العضوية = عدد مليمولات اليود الكلية - عدد مليمولات

اليود في الطبقة المائية = $0.3937 - 0.35 = 0.0437$
 النسبة المئوية للاستخلاص = $\frac{\text{عدد مولات اليود في الطبقة العضوية}}{\text{عدد مليمولات اليود الكلية}} \times 100$

$$\frac{0.0437}{0.3937} \times 100 = 11.1\% = \text{النسبة المئوية للاستخلاص}$$

الاستخلاص المتعدد

تمهيد نظري:

تؤدي طريقة الاستخلاص المتعدد إلى فصل معظم المادة المراد استخلاصها ويمكن حساب نسبة تركيز المادة (S) المتبقية في المذيب (A) وذلك عن طريق المعادلة التالية:

$$\left[\frac{1}{1 + \left(\frac{V_B}{V_A nK} \right)} \right]^n = \left[\frac{1}{1 + \left(\frac{V_B'}{V_A K} \right)} \right]^n$$

$$\frac{C_{\text{ائي}}}{C_{\text{لي}}} = \text{نسبة تركيز المادة (S) المتبقية في المادة (A)}$$

حيث V_B الحجم الكلي للمذيب B المستخدم في استخلاص (S) و V_A حجم المذيب (عادة الماء) و V_B' حجم المذيب B المستخدم في كل خطوة استخلاص ،
 K معامل التوزيع ، n عدد مرات الاستخلاص .

مثال :

إذا كان لديك 1g من اليود في محلول مائي حجمه 100ml ويراد استخلاصه بواسطة 100ml من الكلوروفورم وكان معامل التوزيع لهذه المادة $\frac{1}{3}$ عند $25^{\circ}C$.
فما نسبة اليود إذا استخدمت الـ 100ml من الكلوروفورم دفعة واحدة وإذا أجرينا الاستخلاص ثلاثة مرات وما هو استنتاجك .

الحل

$$\left[\frac{1}{1 + \left(\frac{100}{100 \times 1 \times \frac{1}{3}} \right)} \right]^1 = 0.25 = 25\%$$

بينما إذا تم الاستخلاص علي دفعتين نستخدم الحجم $\frac{100}{2}$ كالآتي :

$$\left[\frac{1}{1 + \left(\frac{100}{100 \times 2 \times \frac{1}{3}} \right)} \right]^2 = 0.16 = 16\%$$

وماذا أجرينا الاستخلاص ثلاث مرات يكون الحجم $\frac{100}{3}$ كالآتي

$$\left[\frac{1}{1 = \left(\frac{100}{100 \times 3 \times \frac{1}{3}} \right)} \right]^3 = 0.0625 = 6.25\%$$

تجربة رقم (2)

استخلاص الحديد (3+) باستخدام

طريقة الاستخلاص بالمذيب

تمهيد نظري :-

الحديد الثلاثي (Fe^{+3}) يمكن استخلاصه بعامل التعقيد 8- هيدروكسي كوينولين (1%) إلى وسط الكلورفوم (مذيب عضوي) عن طريق استخلاصين متتالين عند رقم هيدروجيني $pH = 2 - 10$.

حيث نجد أن لون متراكب الحديد (3+) مع 8- هيدروكسي كوينولين قائم يمتص الأشعة المرئية عند الطول الموجي 470nm وهذه التجربة هي مثال جيد لنظام المتراكبات التي لا تحمل شحنة كهربائية والتي تستخلص بسهولة إلى مذيبات غير قطبية مثل الكلورفوم.

تجرى التجربة بدون 8- هيدروكسي كوينولين ، وتسجل نتائج الامتصاص لطبقة الكلورفوم للتجرتين مع كتابة الملاحظات في كل حالة

خطوات التجربة:-

- 1- أنقل إلى قمع فصل 25ml من عينة الحديد (3+).
- 2- أضف إلى قمع الفصل 10ml من (1%)-8 هيدروكسي كوينولين المذاب في الكلورفوم.
- 3- رج قمع الفصل لمدة دقيقة و اتركه لكي يستقر.
- 4- أفصل طبقة الكلوروفورم ثم قس الامتصاص لطبقة الكلورفوم في طول موجي 470 nm مستخدماً الكلورفوم كمحلول خالي.
- 5- كرر الاستخلاص لطبقة الماء المفصول في خطوة (4) مستخدماً 5ml من -8 هيدروكسي كوينولين ثم قس الامتصاص وهذه الخطوة لتأكيد أن كل الحديد (3+) تم استخلاصه.
- 6- خذ 25 مل من الحديد ثم استخلص مرة أخرى بواسطة 5 مل من الكلورفوم فقط دون إضافة -8 هيدروكسي كوينولين.
- 7- أفصل طبقة الكلورفوم ثم قس الامتصاص في طول موجي 470nm.

النتائج:-

- 1- سجل ملاحظاتك حول الخطوة 4 ، 5.
- 2- قارن نتائج الخطوة (4) مع الخطوة (7) وسجل ملاحظاتك.

تجربة رقم (3)

استخلاص النيكل وتقديره بالطرق الطيفية

تمهيد نظري :

يكون النيكل مع ثنائي ميثيل جلايوكزيم (dimethylglyoxime) مترابكا احمر اللون ويتم ذلك في وسط قاعدي يتراوح بين (7-12) في ايون السترات ونجد نسبة ذوبانية هذا المتركب ضئيلة في الكلورفورم ويمتص الضوء عند $\lambda_{\max} = 366nm$ المواد المطلوبة :

1- محلول نيكل تركيزه 20g/l وذلك بأخذ 0.135g من كبريتات النيكل والامونيوم $(NiSO_4 \cdot (NH_4)_2 SO_4 \cdot 6H_2O)$ في الماء المقطر ثم التخفيف إلى لتر في

دورق حجمي

2- محلول ثنائي ميثيل جلايوكزيم تركيزه 1% وذلك بإذابة 0.5g منه في 250ml من الامونيا وخفف إلى لتر بالماء المقطر

3- محلول الامونيا تركيزه 0.5M وذلك بالتخفيف بالماء المقطر.

4- حمض الستريك .

خطوات العمل :

1- خذ بواسطة ماصة حجميه 10ml من محلول النيكل في كاس زجاجي به 90ml

من الماء المقطر وأضف إليه 0.5g من حمض الستريك ثم أضف إليه

تدرجيا محلول الامونيا ذي التركيز 0.5M حتي يصبح الرقم الهيدروجيني

يساوي $pH = 7.5$

2- برد المحلول ثم انقله إلى قمع فصل سعة 250ml وأضف إليه 20ml من ثنائي

ميثيل جلايوكزيم وحرك لمدة دقيقتين .

- 3- أضف 12ml من الكلوروفورم ثم رج جيد لمدة خمس دقائق ثم اتركه حتي تتفصل الطبقة العضوية عن المائية
 - 4- افصل الجزء العضوي الأحمر وسجل الامتصاص له عند طول موجي $\lambda_{\max} = 366nm$ بعد ضبط الجهاز بالمحلول المرجع (blank) الذي يتكون من الطبقة العضوية بعد الاستخلاص دون وجود النيكل
 - 5- استخلص مترابك النيكل المتبقي في الطبقة المائية بـ 12ml من الكلوروفورم وسجل الامتصاص للطبقة العضوية عند طول موجي $\lambda_{\max} = 366nm$
 - 6- اعد الخطوات مع العينة المجهولة التي تحتوي علي تركيز غير معلوم من النيكل واستنتج تركيز النيكل من العلاقة
- حيث A_1 و A_2 هما امتصاص العينة في الطبقة العضوية للعين المجهولة والمحلول القياسي على التوالي و C_1 و C_2 هما تركيز النيكل في العينة المجهولة والمحلول القياسي على التوالي

الفصل عن طريق المبادلات الأيونية

Ion Exchange

تمهيد نظري:

تستخدم هذه الطريقة في الكيمياء التحليلية لتحليل الأيونات الموجبة والسالبة الصعبة التحليل بدقة تامة حيث يتم تبادلها مع أيونات أخرى سهلة التعيين ومثال لذلك تحليل البوتاسيوم بتبديله بالهيدروجين ومن ثم إجراء معايرة تعديل بسيطة .
تتكون الرانتجينات من شبكة ثلاثية الأبعاد من البولمرات مثل البولي استايرين الذي يحتوي على عدد من الزمر الوظيفية الأيونية
يعتبر التبادل الأيوني من طرق الفصل التي تعتمد على تبادل أيونات مثبتة على مادة صلبة مع أيونات أخرى في المحلول والتي تمر من خلال وفوق هذه المادة الصلبة.

من المواد التي لها خاصية التبادل الأيوني مثل المبادلات العضوية (الرانتجينات) والتربة والأطيان وغيره ولذلك سوف نركز على الرانتجينات بنسبة لتطبيقاتها الواسعة.

يمكن تحضير الرانتجينات resins من بلمرة الأستايرين مع ثنائي فينيل البنزين في وجود عامل مساعد مثل فوق أكسيد البنزويل وهذه الخطوة تمثل تحضير جسم الرانتج الصلب ثم نضيف للمادة الصلبة مجاميع وظيفية مختلفة للحصول على :

أ- مبادلات كاتيونية قوية وضعيفة (catex)

ب- مبادلات أيونية قوية وضعيفة (onex)

ج- مبادلات مشتركة : تحتوي على زمر سلفونات وأمينات

فنجذ المبادلات الكاتيونية القوية تحتوي على مجموعة السلفونيل $(-SO_3^{(-)}H^{(+)})$

وتتوفر تحت مسميات تجارية مثل :

Zeokarb 225 , Dowexso , Amberlit SR120

والمبادلات الكايتونية الضعيفة تحتوي على مجموعة الكربوكسيل ($-COO^{(-)}H^{(+)}$)

وتتوفر تحت مسميات تجارية مثل :

Zeokarb 226 , , Amberlit IR50

والمبادلات الأيونية القوية تحتوي على مجاميع وظيفية مثل:

Dowex 1 , Amberlit IR. 400

والمبادلات الأيونية الضعيفة تحتوي على مجموعة أمين وتعرف تجارياً بـ :

Dowex 1 , Amberlit IR 45

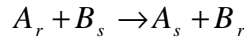
المبدأ العام :

يعتمد مبدأ هذه الطريقة على إمرار المحلول المجهول علي عمود مملوء برانتنج المحلول الداخل (influent) ثم تجمع في نهاية العمود الايونات المزاحة من الرانتنج (effluent)

مثال :

إذا كان لديك رانتنج يحتوي علي ايونات (A) وتم حقنه بمحلول يحتوي علي

الشاردة (B) عندئذ يتم التبادل وفقاً للمعادلة



r : رانتنج

s : محلول

بمعني أن الايونات (A) الموجودة أصلاً في الرانتنج تمر إلي المحلول بينما الايونات (B) تتعلق علي الرانتنج . ولذلك يجب أن تكون الفة (B) إلي الرانتنج اكبر من الفة (A) ومن الطبيعي أن عدد (n) من ايونات (B) ستزيح (n) من ايونات (A) . وعند الإشباع يكون تركيز (A) في المحلول الخارج من العمود مساو إلي

تركيز أيونات (B) في المحلول الداخل (influent) ولذلك فإن معايرة أيونا (A) تسمح بمعرفة عياريه المحلول (B) لأن

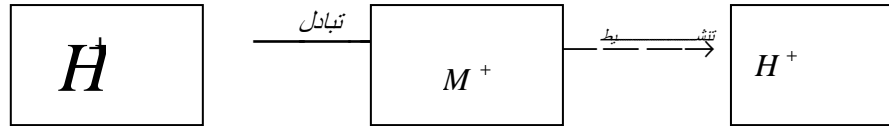
$$T_A = T_B$$

ومن أهم استخدامات المبادلات العضوية :

- 1- تنقية المياه من الشوائب الكاتيونية والأنيونية.
- 2- إعادة تركيز المحاليل المخففة قبل التحليل.
- 3- فصل المتداخلات قبل التحليل.
- 4- فصل وتقدير الأيونات (كروماتوجرافيا الأيونات).

إعادة تنشيط الرانتنج (Regeneration)

بعد استعمال الرانتنج يجب إعادة تنشيطه وإعادته إلى الشكل الابتدائي فمثلا إذا كان لدينا الرانتنج الكاتيوني H^+ فإنه يحتوي على أيونات M^+ بعد استعماله لذلك يجب إعادته إلى شكله H^+ وذلك بإمرار محلول مركز من الحمض ليبدل أيونات M^+ بأيونات H^+ وبذلك يمكن استخدامه عدة مرات



تجربة رقم (4)

فصل خليط من الكوبالت والنيكل والحديد

تمهيد نظري:

يذاب في كل من Fe, Co, Ni في محلول 10M ومن حمض الهيدروكلوريك ، ثم يتم الفصل من خلال مبادل أنيوني ويتم قياس التركيز في ناتج الفصل باستخدام جهاز الامتصاص الذري ونجد أن المتراكبات لكل من النيكل والكوبالت والحديد ترتبط بالمبادل الأنونيوني بنسب متفاوتة وعليه نجد أن:

- 1- يفصل النيكل حال مروره داخلاً مع الطور المتحرك والذي تركيزه 10M من حمض الهيدروكلوريك (لأنه لا يكون مركب سالب الشحنة).
- 2- يفصل الكوبالت وذلك بإمرار طور متحرك تركيزه إلى Co^{+6} والذي لا يرتبط بالمبادل الأنونيوني وبالتالي لا يزاح من العمود.
- 3- يفصل الحديد وذلك بإمرار طور متحرك آخر بتركيز أو مولار من حمض الهيدروكلوريك حيث نجد أنه في هذا التركيز يتحول متراكب الحديد إلى Fe^{+2} والذي لا يرتبط بالمبادل الأنونيوني وبالتالي يزاح من العمود.

الأدوات المطلوبة :-

- 1- كأس زجاجي سعة 10ml ، 250ml.
- 2- سحاحة 50ml.
- 3- مخبر مدرج سعة 10ml و 200ml.
- 4- ماصه سعة 1ml و 5ml.
- 5- أنابيب اختبار.

المواد المطلوبة :-

1- مبادل أيوني.

1- محلول كوبالت يحضر بإذابة 12.5g من $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ في 10ml من حمض الهيدروكلوريك ويخفف إلى العلامة في دورق قياسي سعة نصف لتر.

2- محلول كوبالت قياسي Co^{+2} 25ppm.

3- حمض الهيدروكلوريك بتركيز 0.1 M ، 4 ، 6 ، 10.

4- محلول الحديد يحضر بإذابة 4.9g من $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ في 10ml من حمض الهيدروكلوريك ويخفف المحلول إلى لتر.

5- محلول قياسي من الحديد Fe^{+2} 25ppm.

6- محلول النيكل يحضر بإذابة 8g من $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ في 10ml من حمض الهيدروكلوريك وحقق المحلول إلى لتر.

7- محلول النيكل القياسي Ni^{+2} 25ppm.

خطوات العمل :-

1- أنقع 250g من المبادل الأنيوني مع 100ml من حمض الهيدروكلوريك في كأس سعة 250ml لمدة نصف ساعة.

2- ضع قطعة من الصوف الزجاجي فوق صنبور السحاحة أو العمود حوالي 1سم.

3- رج المبادل الأنيوني ثم ضع كمية كافية منه حوالي 20-25ml.

4- بعد التأكد من وضع الكمية المطلوبة من المبادل ضع قطعة أخرى من الصوف الزجاجي فوق المبادل والتأكد من عدم وجود فقاعات هواء.

- 5- ضع حوالي 20ml من حمض الهيدروكلوريك داخل العمود أو بسحاحه وضع كأس زجاجي سعة 250ml تحت العمود ثم أضبط السريان بمعدل 1ml/min.
- 6- بعد ضبط السريان ضع حوالي 20ml آخر من حمض الهيدروكلوريك 10M في العمود ثم دع الحمض يسري خلال العمود حتى يتبقى حوالي 2ml فوق المبادل ثم أقفل صنبور العمود حيث نجد في هذه المرحلة تراح التداخلات ويتحول المبادل تماماً إلى $\text{RN}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Cl}^-$.
- 7- استخدم الماصة للحصول على خليط مكون من 1ml من النيكل و 1ml من الكوبالت و 1ml من الحديد في كأس سعة 10ml
- 8- أنقل 1ml من الخليط بواسطة الماصة إلى قمة المبادل ولا تدع الخليط ينساب على جدار العمود.
- 9- أفتح صنبور العمود ودع مستوى الطور المتحرك حوالي 1ml فوق المبادل ثم أقفل الصنبور.
- 10- ضع 2ml آخر من 10M حمض الهيدروكلوريك إلى قمة العمود ثم أفتح صنبور العمود ودع مستوى الطور المتحرك حوالي 1ml فوق قمة المبادل الأيوني ثم أقفل الصنبور وانتظر 5min.
- 11- جهز حوالي 24 أنبوب اختبار ورقمها من 1-24.
- 12- ضع 30ml من 10M من حمض الهيدروكلوريك في قمة العمود وضع أنبوبة الاختبار رقم (1) أسفل العمود ودع الطور المتحرك يسري خلال العمود بمعدل 1ml/min وذلك بفتح الصنبور ثم أجمع حجم من المحلول المزاح قدره 5ml في الأنبوب رقم (1) ثم ضع الأنبوب رقم (2) ثم رقم (3) ، (4) ، (5) ، (6) وأجمع في

كل أنبوب 5ml من المحلول. وفي هذه الحالة تكون جمعت مادة النيكل خلال سريان 3ml من حمض الهيدروكلوريك 10M. ثم أقفل الصنبور.

13- كرر الخطوة (12) مستخدماً 30ml من حمض الهيدروكلوريك 0.1M ثم اجمع 5ml لكل الأنابيب من 13-18 وذلك بجمع محلول الحديد ثم اقفل الصنبور.
14- كرر الخطوة (12) مستخدماً 30ml من الماء المقطر ثم أجمع 5ml في الأنابيب المرقمة 19-24.

15- شغل جهاز الامتصاص الذري وفي كل قياس يتم استخدام المصباح الخاص بالعنصر المراد تعيين تركيزه ثم يتم تسجيل الامتصاص للمحلول القياسي للأنابيب من 1-24

النتائج :-

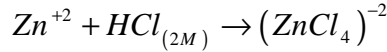
سجل الامتصاص لكل عنصر على حدة.

تجربة رقم (5)

فصل الخارصين عن الماغنيسيوم بمبادل أنيوني

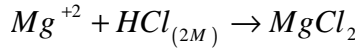
تمهيد نظري:

هنالك العديد من الفلزات مثل الحديد والمنجنيز والكوبالت والخارصين.. الخ يمكن تبادلها بمبادلات أنيونية من وسط الهيدروكلوريك وذلك بسبب تكون معقدات كلوريديه سالبه الشحنة من حمض الهيدروكلوريك

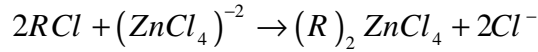


حيث نجد أن كل عنصر يتم استبداله في مدى محدود من الرقم الهيدروجيني وهذا يمثل الأساس النظري لفصل الفلزات عن بعضها.

في هذه التجربة نجد أن الخارصين يكون معقداً في وسط 2M من حمض الهيدروكلوريك بينما عنصر الماغنيسيوم لا يكون معقداً كلوريدا كما في المعادلة أدناه



بإمرار العنصرين على مبادل أنيوني في الشكل الكلوريدي نجد أن الماغنيسيوم يخرج من العمود بينما الخارصين يتأخر (يمتص) داخل العمود لحدوث التبادل مع أيون الكلوريد



RCl يمثل المبادل الأنوني.

بهذا يتم فصل العنصرين عن بعضهما ، ولإزاحة الخارصين عن العمود يضاف حمض النتريك ذي التركيز 0.25M.

الأدوات المستخدمة:-

1- عمود فصل.

2- ورق قياس سعة 250ml

المواد المستخدمة:-

1- خارصين 2.5mg/ml.

2- ماغنيسيوم 2.5mg/ml. ذاب في 2M حمض الهيدروكلوريك وتخفف إلى 250ml.

3- حمض الهيدروكلوريك 2M.

4- حمض النتريك 0.25M

5- إ دتا 0.05M.

6- محلول منظم pH = 10.

7- دليل ايروكروم في (EBT).

8- هيدروكسيد صوديوم 2M.

خطوات التجربة:

1- أغسل عمود الفصل بالماء المقطر.

2- باستخدام حمض الهيدروكلوريك 2M أنقل حوالي 15ml من المبادل الأنيوني (في شكل الكلوريد) إلى عمود فصل.

3- تأكد من سريان حمض الهيدروكلوريك في حدود 5ml/min.

4- أنقل بالماصة حوالي 10ml لكل من الخارصين والمغنيسيوم إلى قمع الفصل المثبت فوق العمود (رج المحتويات جيداً).

5- اسمح للخليط بالسريان بمعدل 5ml/min.

- 6- أغسل العمود والقمع باستخدام 50ml من حمض الهيدروكلوريك 2M وأجمع المحلول المزاح في دورق مخروطي (هذا المحلول يحتوي على الماغنيسيوم).
- 7- استخدم حمض النتريك 0.25M لإزاحة الخارصين ويتم جمعه في دورق آخر.
- 8- عاير كل من دورق (الماغنيسيوم والخارصين) بإتباع الآتي:-
- أ- أضف كمية قليلة من هيدروكسيد الصوديوم المخفف 2M لكل دورق وذلك لمعادلة الحمض.
- ب- أضف المحلول المنظم $pH = 10$ وتأكد من ذلك بإضافة ورق pH ثم أضف دليل (EBT).
- ت- عاير كل دورق مستخدماً محلول (EDTA) القياسي.
- النتائج والحسابات :-**

- 1- سجل حجم EDTA.
 - 2- أحسب عدد مليمولات كل من Mg,Zn ثم أحسب التركيز بالملجم.
 - 3- قارن نتائجك مع التراكيز المبدئية لكل عنصر.
 - 4- أحسب كفاءة الفصل بالقانون التالي :
- كفاءة الفصل بالنسبة المئوية = $\frac{\text{تركيز العنصر بالملجم}}{100} \times 100$
- التركيز الابتدائي للعنصر

الكروماتوجرافيا Chromatography

تمهيد نظري:

هي طريقة طبيعية لفصل والتعرف وصفيًا وكميًا على مكونات مخلوط وهنالك خاصية واحدة تتفق فيها كل أنواع الكروماتوجرافيا وهي أن عملية الفصل تعتمد على نوع المواد المراد فصلها بين وسطين أحدهما ثابت والآخر متحرك. قديماً كان يقتصر الكروماتوغرافي على فصل المواد الملونة حتى تمكن العالم الروسي (Tswett) من اكتشاف الطرق الكروماتوغرافية وقام بفصل عصارة النبات على عمود معبأ بكاربونات الصوديوم.

نجد أن الكروماتوغرافيا يماثل التقطير التجزيئي الذي يعتمد على التحرك النسبي لطورين ولكن في الكروماتوغرافيا نجد أن أحد الطورين يكون ثابتاً ويسمى الطور الساكن Stationary Phase والآخر يكون متحركاً ويعرف بالطور المتحرك mobile phase.

يمكن تصنيف طرق الكروماتوغرافيا إلى حسب الوسيط المستخدم للفصل وكذلك يمكن تصنيفهما حسب التقنية المستخدمة.

1- حسب التقنية :-

يمكن تصنيف الكروماتوغرافيا إلى تقنيات مختلفة منها :-

- 1- كروماتوغرافيا الورقة. Paper Chromatography
- 2- كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة. Thine layer Chromatography
- 3- كروماتوغرافيا الأعمدة Column Chromatography ومنها
أ- كروماتوغرافيا السائل ذو الكفاءة العالية (L.C or H.P.L.C)
ب- كروماتوغرافيا الغاز G.C

ج-كروماتوغرافيا الأيونات I.C

2- حسب الوسطين :

الرمز	نوع الكروماتوغرافي	الوسط الثابت	الوسط المتحرك
LSC	كروماتوغرافيا الامتصاص	صلب	سائل
TLC	كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة		
	كروماتوغرافيا الاستبدال الأيوني		
LLC	كروماتوغرافيا التوزيع	سائل	سائل
	كروماتوغرافيا الورق		
	كروماتوغرافيا الهلام		
GSC GLC	كروماتوغرافيا الغازات	سائل	غاز
		صلب	غاز

كروموتوغرافيا الورقة Paper Chromatography

تمهيد نظري:

تعتبر أحد أنواع كروموتوغرافيا التجزؤ (طور ساكن - سائل) حيث يمثل الماء الممتز على جزيئات السليليوز في الورقة الطور الساكن بينما يعمل الورق كدعامة صلبه (ساند للطور الساكن في الماء) أما الطور المتحرك فيكون عادة من خليط مذيبات عضوية.

تنقسم كروموتوغرافيا الورق حسب وضع العينة إلى :-

(أ) الفصل الكروموتوغرافي الصاعد Asending Chromatography .

1. وضع المذيب في قاع الخزان Jar لارتفاع عدة سنتيمترات.
2. يوضع نقاط على أحد جوانب ورق الكروموتوغرافي على بعد 2cm تقريباً ويسمى خط البداية origin.
3. تحول ورقة الترشيح إلى شكل أسطوانة وتوضع عمودياً في قاع الحوض بحيث يكون خط البداية على مسافة قريبة فوق مستوى المذيب.
4. يرتفع المذيب بالخاصية الشعرية ماراً فوق النقط ويحدث الفصل الكروموتوغرافي.
5. يجفف الورق ويحدد مكان البقع Located بتفاعلها بكواشف مناسبة إذا كانت غير ملونة.

ب- الفصل الكروموتوغرافي النازل Desending Chromatography :

1. يوضع على Trough الحوض ويلق الورقة على جانب واحد من الفرق القريب من خط البداية.

2. ثبت الورقة بقضيب زجاجي Anchor – rod. وتمرر الورقة على قضيب زجاجي على حافة Trough لمنع استرجاع syphoning المذيب.
3. يسري المذيب إلى أسفل بالخاصية الشعرية والجاذبية معاً، ومن خلال سريانه يمر فوق خط البداية الذي يقع أسفل Anti – siphon – rod ويعمل على المكونات المتخلفة.

يجب ملاحظة أن درجة حرارة الطور المتحرك وكميته يجب أن تكون ثابتة وهذا يمكن الوصول إليه بتغطية خزان الطور المتحرك.

تستخدم كروماتوغرافيا الورق للتحليل النوعي وذلك بمقارنة قيم الإعاقة (R.F) للمواد القياسية مع المجهول علماً بأن:

$$R_f = \frac{\text{المسافة التي قطعتها المادة بالسم}}{\text{المسافة التي قطعها المذيب بالسم}}$$

تجربة رقم (6)

فصل الهاليدات عن بعضها باستخدام

كروماتوغرافيا الورق

تمهيد نظري :-

يمكن فصل مخلوط من اليوديد والبروميد والكلوريد عن طريقة كروماتوغرافيا الورق.

الأدوات :-

1. ورق ترشيح $25\text{cm} \times 25\text{cm}$.
2. مشكل بلاستيك Tengned Clips .
3. رشاش Atomizer .
4. سلك بلاتين .
5. حوض (حجرة Jar) الزجاج ذو غطاء محكم $60 \times 44 \times 40\text{cm}$.

المواد الكيميائية :-

1. يوديد الصوديوم .
2. بروميد صوديوم .
3. كلوريد صوديوم .
4. طور متحرك من البريدين والماء: 10:90
5. محلول 0.1ml/l نترات الفضة .

خطوات العمل :-

1. ضع بالماصة المدرجة 50 ميكرومتر من مزيج الهاليدات على الورقة الكروموتوغرافية.
2. ضع الورقة الكروموتوغرافية في كأس سعة 1L يحتوي على المكون البيردين والماء 1:9 بحيث يكون سطح المذيب قريب من البقعة وغير ملامس.
3. غط الكأس وأتركه مدة من الزمن حتى يرتفع الطور المتحرك وتكون جبهة المذيب على بعد 2cm من طرف الورقة العلوي.
4. أخرج الورقة ورشها بمحلول 0.1ml/l من نترات الفضة حيث تكون بقع لونها أخضر ورمادي مصفر ورمادي.
5. أحسب معامل الإعاقة (RF) لكل لون

تجربة رقم (7)

اختبار المذيب المناسب لفصل الحبر التجاري

بكروموتوغرافيا الورقة

الأدوات المستخدمة:-

1. ورق ترشيح 25cm × 25cm .
2. مشبك بلاستيك Tongued Clips.
3. رشاش Atomizer.
4. سلك بلاتين.
5. حجرة فصل من الزجاج محكم الغطاء 60 × 44 × 40 cm.

المواد الكيميائية :-

1. أحبار تجارية - أحمر - أسود - أزرق - أخضر.

2. مذيبات :

مذيب A

n-butanol	ethanol	Ammonia
60%	20%	60%

مذيب B

n-butanol	glacial Acetic Acid	Water
60%	20%	60%

خطوات التجربة :-

- 1- ضع حوالي 100ml من المذيب (A) في حوض التحليل وفي حوض آخر ضع نفس الكمية من المذيب (B).

$$\text{النسبة المئوية للمحلول} \times 100 = 0000 \text{ مل}$$

مجموع النسب المئوية

- 2- حدد بقلم الرصاص خط البداية على بعد 2cm من الحافة السفلية للورقة.
- 3- قسم البداية إلى مسافات متساوية ، وضع 4 نقاط بقلم الرصاص.
- 4- اكتب تحت كل نقطة الحرف الأول من لون الحبر.
- 5- ضع 0.3ml على خط البداية من كل نوع من الحبر وأتركها تجف.
- 6- ضع الورقة رأسياً في حوض التحليل ولا حظ عدم وصول المذيب إلى خط البداية.
- 7- ضع غطاء الحوض وأتركه فترة زمنية مناسبة.
- 8- كرر نفس الخطوات مع المذيب B.

النتائج :-

قارن فصل الأحبار باستخدام مذيب A,B واستنتج أي المذيبين أفضل لفصل الحبر التجاري.

بعد التوصل لأي المذيبين أفضل أوجد معامل الإعاقة (RF) لكل لون من ألوان الحبر الواحد ولمكونات الخليط.

تجربة رقم (8)

فصل النيكل والنحاس والكوبالت والخاصين

عن طريق كروموتوغرافيا الورقة.

تمهيد نظري:-

تعتبر هذه الطريقة حالة خاصة (كروموتوغرافيا الورقة) من طرق الفصل الكروموتوغرافي (سائل - سائل) حيث أن الطور الساكن هو الطبقة الرقيقة من الماء الممتزة على سطح ورقة السيليلوز. توضع العينة على بقعة من المحلول عند أحد أركان الورقة وبعد جفاف الورقة يسمح لحافة الورقة بملامس مذيب عضوي (كطور متحرك) فينتشر المذيب بالخاصية الشعرية ويمر على العينة ويحمل مكوناتها في طريقه بسرعات متفاوتة تبعاً لنسب توزيعها.

المواد المطلوبة :-

1- محاليل معلومة التركيز من أيونات النيكل ، النحاس ، الكوبالت والخاصين في حدود 1000ppm.

2 - المذيب المطلوب (كطور متحرك) بنسبة حجميه 10ml.

6M من HCl : ايثيل استيت : استون

2 : 9 : 9

خطوات العمل:-

1- ضع حوالي 100ml من المذيب في قاع حوض التحليل وضع الغطاء على الحوض.

2- قسم ورقة الترشيح إلى مسافات متساوية وحدد خط البداية على بعد 2cm بقلم الرصاص.

3- ضع نقاط من محاليل الأيونات وأكتب تحت كل نقطة اسم العينة وأتركها تجف.

4- ثبت الورقة بحامل خاص ثم ضعها في حوض التحليل ويشترط ألا يصل المذيب إلى خط البداية.

5- ضع الغطاء على حوض التحليل وأتركه مدة من الزمن.

6- عندما يقترب المذيب من قمة الورقة نحدد خط النهاية ويعرف بالخط الذي ينتهي عند المذيب النقي (Slovent Front).

7- دع المذيب يتبخر ثم عرض ورقة الكروماتوغرافيا لأبخرة الأمونيا لمعادلة الحمض.

8- رش ورقة الكروماتوغرافيا بمحلول (0.6%) حمض ريبونيك في إيثانول سوف يظهر النيكل بلون أرجواني ، الكوبالت بلون أصفر برتقالي والنحاس بلون أخضر أما الخارصين فيستخدم محلول دايثايزون في الكلورفورم ليعطي لوناً أحمر وردياً. (يجب رش الورقة من الاتجاهين).

النتائج :-

1- قس المسافة التي قطعتها كل مادة بالسهم ، وكذلك مكونات الخليط والمسافة التي قطعتها المذيب.

2- من القيم في الخطوة (1) حدد معامل الإعاقة Retardation Factor لكل مادة ومكونات الخليط.

كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة Thin Layer Chromatography (TLC)

تمهيد نظري:

من أكثر الطرق الكروماتوغرافية انتشاراً وتعدداً في استخدامها وخاصة في عمليات الفصل السريع ويرجع ذلك للآتي .

1- الطريقة بسيطة ولا تحتاج إلى أجهزة معقدة

2- جودة الفصل

3- ذات فصل انتقائي Selective باستخدام كواشف خاصة.

ويتم الفصل في هذه الطريقة عن طريق الأدمصاص أو التوزيع أو الاستبدال الأيوني إلا أن أكثر هذه الطرق هي الإدمصاص .

تشبه هذه الطريقة كروماتوغرافيا الورقة إلا أن الفرق هو أن الطور الساكن صلب وهو عبارة عن طبقة رقيقة من مادة امتزاز مطلية مع الزجاج أو الألمونيوم. وتطهير البقع هو نفسه مثل الورقة الآن هذه الطريقة تتميز بالسرعة والحساسية العالية.

إذاً لماذا نلجأ إلى هذه الطريقة (TLC) بالرغم من نجاح (الورقة) (P.C) والجواب بسيط على هذا وهو وجود مركبات متشابهة مثل الأحماض الدهنية لا تتفصل عن بعضها بسهولة بواسطة كروماتوغرافي الورقة لذلك نلجأ إلى TLC.

خطوات الفصل بكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة :-

1- تجهيز ألواح الطبقة الرقيقة.

2- اختيار الوسط المتحرك المناسب.

3- وضع العينة على الطبقة.

4- تطهير البقع المفصولة والتعرف على مكوناتها.

سوف نتناول أهم خطوة وهي تجهيز ألواح الطبقة الرقيقة من السيلكا جل:-

1. تطحن السيلكا من ميكانيكا pulverization وتصنف على حسب حجم الحبيبات Grading.

2. عمل مستحلب مائي للمادة المطحونة وتفرد على ألواح من الزجاج.
طريقة عمل ألواح الطبقة الرقيقة :
أ . الألواح الكبيرة

- 1- خذ لوح من الزجاج طول ضلعه (20×20 cm) وثبته بشريط لاصق على سطح مستوى
- 2- زن 6g من السليكا و ضعها في ورق مخروطي له غطاء
- 3- ضع ضعف الوزن ماء وأغلق الدورق ورجه جيدا لمدة نصف دقيقة
- 4- صب المخلوط (العجينة) في المنتصف وبواسطة قضيب زجاجي افرد العجينة بسرعة واتركها لمدة نصف ساعة وضعها في فرن درجة حرارته 60°C لمدة ساعة وذلك لتنشيطه

ب. الألواح الصغيرة :

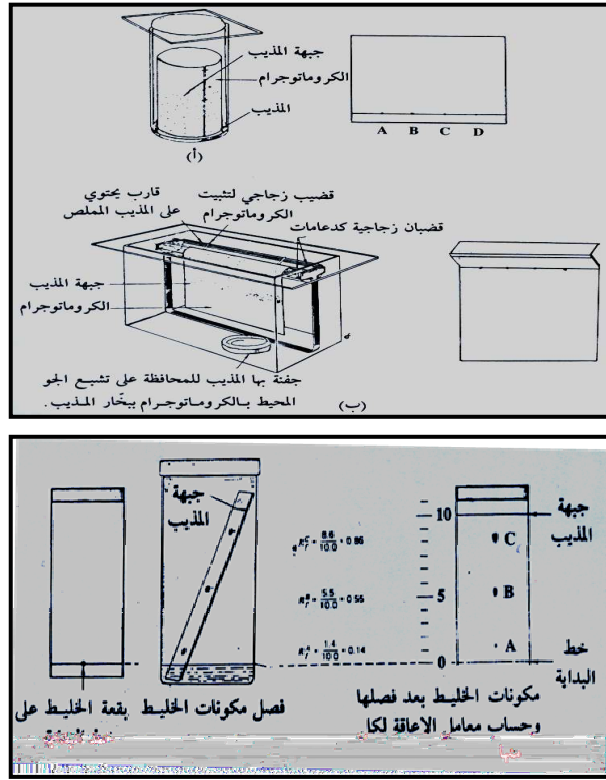
- 1- ضع في برطمان 66ml من الكلوروفورم و 33ml من الميثانول وأضف للخليط 40g من السليكا ثم رج المحتويات جيدا
- 2- خذ شريحتي ميكروسكوب معا وجهها لوجه و اغمسهما في الخليط داخل البرطمان
- 3- أخرجهما عموديا وانتظر قليلا حتي نزول الخليط الزائد



- 4- بعد تبخر المذيب نفصل الشريحتين عن بعضهما ونتركهما حتي الجفاف ' عندئذ تكونان جاهزتان للاستعمال
- 5- تجفف الطبقة الدعامية.

ملحوظة: يمكن الحصول على أي الألواح الجاهزة من الشركات.

يتم التطهير بواسطة التقنية الصاعدة والتشخيص للعينات المفصولة إن لم تكن ملونة بعدة طرق منها رش الطبقة بعد تجفيفها بكواشف معينة لتحديد البقع Locating reagent وتستعمل هذه التقنية بكثرة في مجال تحديد النقاوة والتحليل النوعي لمكونات الخليط.



تجربة رقم (9)

فصل أورثونيتروفينول عن بارانيتروفينول باستخدام كروموتوغرافيا الطبقة الرقيقة

تمهيد نظري:

لكروموتوغرافيا الطبقة الرقيقة أهمية كبيرة في فصل الصور الإيزومرية للمركبات العضوية عن بعضها البعض وهذه التجربة تمثل مثلاً جيداً لاستخدام هذه الطريقة :

المواد المطلوبة:-

- 1- أورثونيتروفينول وبارانيتروفينول (0.1%)
- 2- خليط من النيترو والبارافينول
- 3- مذيب مناسب (الكلورفوم) أو كحول أثيلي 0.95ml و 5ml بنزين.

الأدوات المطلوبة:-

- 1- حوض تحليل.
- 2- طبقة رقيقة.
- 3- دولاب أبخره.
- 4- أنابيب شعريه.

الطريقة:-

- 1- ضع كميته من الطور المتحرك (كلورفورم أو كحول أثيلي) في حوض التحليل.
- 2- حدد بقلم الرصاص خط البداية على بعد 2cm من الحافة السفلية للطبقة الرقيقة.
- 3- قسم 0 خط البداية إلى مساحات متساوية وضع كميته قليلاً جداً من المادة في الموقع المحدد على الطبقة الرقيقة وأتركها تجف.

- 4- ضع الطبقة الرقيقة على الحوض عمودياً بحيث لا يصل المذيب إلى خط البداية.
 - 5- ضع الغطاء على الحوض وبداخله الطبقة الرقيقة وأتركه فترة من الزمن حتى وصول المذيب قرب الحافة العلوية.
 - 6- أخرج الطبقة من الحوض وحدد مكان وصول المذيب مباشرة قبل التبخر.
- النتائج:-**
- 1- احسب المسافة التي قطعتها كل مادة بالسهم وكذلك مكونات الخليط والمسافة التي قطعها المذيب (الطور المتحرك).
 - 2- حدود معدل الإعاقة (Rf) لكل مادة ولمكونات الخليط.
 - 3- أرسم نتائج الفصل وأرفقها مع التقرير

*** ملحوظة:-**

لتطهير الفينولات المفصولة رش اللوح بمحلول 1% هيدروكسيد بوتاسيوم الكحولي الذي يحتوي على 50% كحول أثيلي و50% ماء وبذلك يظهر الأورثونيتروفيول على هيئة خفيفة رملية اللون مائلة للاصفرار أما الميتا والبارنيتروفيول يظهران باللون الأصفر.

تجربة رقم (10)

فصل صبغة ورق النبات باستخدام

الطور العاكس باستخدام الطبقة الرقيقة

تمهيد نظري:

تعتمد طريقة فصل مكونات النبات على اختلاف المادة الخضراء على السيلكا كطبقة رقيقة وتشبه هذه الطريقة طريقة الفصل بواسطة العمود. ونجد أن سطح مادة السيليوز في الطبقة الرقيقة مادة قطبية ولكن هنا سنقوم بتحويل هذه الطبقة إلى طبقة غير قطبية باستخدام زيت البرافين ويتم الفصل على هذه الطبقة الغير قطبية non-polar باستخدام طور متحرك polar.

الأدوات المطلوبة:-

(1) حوض التحليل.

(2) طبقة من السيلوز.

(3) دولاب أبخرة.

(4) جفنه طحن.

المواد المستخدمة:-

1- إيثر بترولي.

2- زيت برافين.

3- طبقة من السيلوز.

4- طور متحرك ميثانول : استون : ماء
30 10 3.0

خطوات التجربة:

1- ضع 2مل من زيت البرافين مع 20ml من إيثر بترولي داخل حوض التحليل.

- 2- ضع الطبقة الرقيقة داخل الحوض ودع الطور المتحرك (المذيب) يرتفع خلال الطبقة إلى حوالي 2.0cm قرب الحافة العلوية للطبقة (هذه الخطوة لتغيير قطبية الطور الساكن).
- 3- خذ الطبقة من الحوض وجففها في دولاب الأبخرة.
- 4- استخلص مكونات ورق النبات المجفف وذلك بطحنه في جفنه بعد إضافة 5ml من الأستون وكمية قليلة من الرمل.
- 5- رشح المحلول الناتج واحتفظ به لإجراء الفصل.
- 6- باستخدام أنبوبة شعريه ضع كمية قليلة جداً من عصارة النبات في الموقع المحدد على الطبقة (على بعد 2.0cm من الحافة السفلية) ثم أتركها حتى تجف.
- 7- أنقل 20cm من الطور المتحرك إلى داخل حوض الكروماتوغرافيا.
- 8- ضع الطبقة في حوض التحليل ويشترط إلا يصل المذيب إلى خط البداية.
- 9- غط الحوض وبداخله الطبقة لفترة من الزمن تكفي لوصول الطور المتحرك إلى قرب الحافة العلوية للطبقة.
- 10- خذ الطبقة وجففها في دولاب الأبخرة.

النتائج:-

- 1- أكتب تقرير عن نتائج الفصل وأرسم النتائج على ورقة مفصولة.
- 2- تعرف على مكونات الفصل ومقارنتها بمعامل إعاقاة كل من الكلورفيل والترانتوفيل والكارمين.

تجربة رقم (11)

اختبار نقاوة حمض استابل سالسليك

Purity Test Of Acetylsalicylic

تمهيد نظري:-

يوجد عدة طرق للتأكد من نقاوة المواد المحضرة في الكيمياء ولكن هنا سوف نستخدم تقنية الطبقة الرقيقة للتأكد من نقاوة حمض استايل سالسليك المحضر في المعمل.

الأدوات المستخدمة:-

- 1- حمض استايل سالسليك نقي.
- 2- حمض سالسليك نقي.
- 3- حمض استايل سالسليك محضر.
- 4- طبقة من السليكا جل
- 5- كاشف تعيين البقع (0.5g) من الحديد الثلاثي في خليط من 10ml ماء + 20ml إيثانول).
- 6- طور متحرك بنسب حجمية:

أستون	:	سايكلو هكسان	:	ماء
10ml	:	10ml	:	8drops

خطوات التجربة:-

- 1- حضر 2.0 % من استايل سالسليك نقي وحمض سالسليك نقي وحمض استايل سالسليك المحضر في المعمل في مذيب الإيثانول.
- 2- قسم خط البداية إلى 4 مسافات متساوية على بعد 1cm من الحافة السفلية للطبقة الرقيقة وضع ثلاثة نقاط وضع تحتها (1cm) كل عينة وضع كمية قليلة من كل عينة بواسطة أنبوبة شعريه وجففها.
- 3- ضع الطبقة في حوض التحليل المحتوي على 20ml من الطور المتحرك.

- 4- غط الحوض وبداخله الطبقة لفترة من الزمن تكفي لوصول الطور المتحرك إلى حوالي 6cm من الحافة العلوية للطبقة.
- 5- خذ الطبقة وحدد مقدمة الطور المتحرك.
- 6- جفف الطبقة الرقيقة ثم رشها بكاشف تعيين البقع.
- 7- حدد البقع.

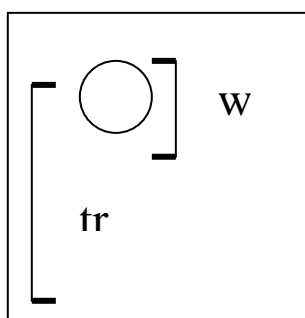
الحسابات:-

- 1- أحسب المسافة التي قطعتها كل مادة بالسهم وكذلك الطور المتحرك.
- 2- أحسب قيم Rf لكل مكون ثم حدد نقاوة العينة وذلك بمقارنة Rf للحمض المحضر مع Rf لحمض استايل ساليليك النقي.
- 3- أرسم النتائج أعلاه في ورق منفصل.

* ملحوظة:-

للتأكد من مدى كفاءة Efficiency الفصل باستخدام TLC نستعمل المعادلة التالية:

$$n = 16 \left(\frac{tr}{w} \right)^2 \approx 1500 (TLC)$$



حيث المسافة التي تحركها المركب (سم) tr =

قطر البقعة (سم) w =

تكون الكفاءة عالية عندما تكون قيمة n = 1500

مثال:

إذا كان مسافة تحرك الجلوكوز (5cm) على لوحة سلكاجل وقطر البقعة هو 5cm فما هي كفاءة الفصل.

$$\left(\frac{5}{0.5}\right)^2 = 1600$$

/2 حساب كمية المذيب اللازم لاستخلاص مركب ما يستخدم العلاقة:

$$10(1-R_f)(w) = \dots\dots ml$$

W = قطر البقعة المراد إزالتها على اللون بالسم

R_f = للمركب المراد استخلاصه.

مثال:

إذا كان قطر الجزء المراد كشطه من لوح TLC هو 0.5cm وأن قيمة R_f هي 0.4cm أحسب كمية المذيب اللازمة لاستخلاص المركب.

الحل

$$3cm = (0.4 - 1)10$$

الفصل باستعمال الأعمدة

Column Separation Method

مقدمة:-

يمتاز التحليل الكروماتوغرافي بالأعمدة على طرق التحليل الأخرى بـ

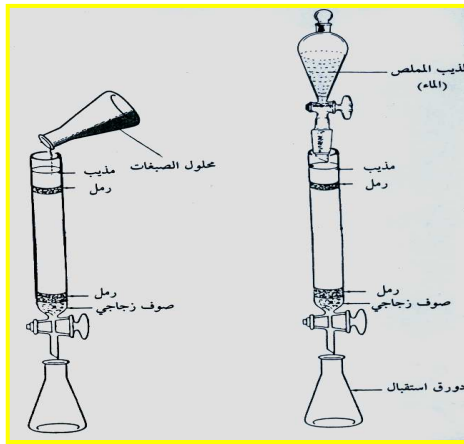
- 1- يفصل كميات كبيرة 0.5g أو أكثر من المواد المراد فصلها.
- 2- يمنع تأثير المواد الحساسة للضوء من photosensitive أو التي تتعرض للأكسدة.
- 3- بعض المركبات الغير طياره أو التي تتحلل جزئياً عند درجة الحرارة اللازمة لتطايرها .
- 4- يتم الحصول على نتائج مطابقة على العكس من TLC , PC.

تجربة رقم (12)

كروماتوغرافيا العمود الكلاسيكي

Classical Column Chromatography

تستخدم هذه الطريقة في مجال واسع في تحليل المركبات العضوية والحيوية حيث يكون الطور الساكن مادة صلبة مثل السليكا جل الذي نجد فيه أن مواقع الامتزاز النشطة هي ذرات الأوكسجين الموجود في مجموعة السيلانول Si-OH والتي تسمح بتكوين روابط هيدروجينية مع المواد المراد فصلها، أما مادة الألومينا والتي تشبه مادة السليكا من حيث النشاط السطحي.



يعتمد معدل التحرك لأحد مكونات الخليط (المراد فصله) على مدى الإعاقة بواسطة الامتزاز فوق سطح المادة الصلبة (الطور الساكن) لذا نجد المكون أو المادة الأقل امتزاز يتحرك بسرعة بالمقارنة مع المادة الأكثر امتزاز.

طريقة ملء العمود بالطور الساكن:-

تعتبر عملية ملء العمود من أهم العمليات في الفصل وعادة يسبب عدم إتباع الطريقة المناسبة للملء مشاكل كثيرة ينتج عنها عدم كفاءة الفصل. وهناك طريقتان لملء العمود بمسحوق الطور الساكن.

1- يملأ العمود بمسحوق المادة الصلبة مباشرة بطريقة الاهتزازات اليدوية والميكانيكية ويتبع ذلك السماح بمرور الطور المتحرك خلال العمود.

2- يملأ العمود بعجينة مصنوعة من مسحوق المادة الصلبة على دفعات مع قليل من الطور المتحرك. ويسمح لجسيمات المادة الصلبة بأن ترسو قبل إضافة جزء آخر من العجينة إلى العمود.

يستخدم قطعة من الصوف الزجاجي في قاع عمود الفصل ليحمل جسيمات الطور الساكن من التشتت عند إضافة الطور المتحرك إلى العمود ، بعد الانتهاء من ملء العمود يجب ألا يجف العمود وأن يغطي الطور المتحرك الطور الساكن ، لأن يتبخر المذيب من العمود يصاحبه دخول فقاعات هواء داخل طبقة العمود مما يستوجب إعادة ملئه مرة أخرى.

تجربة رقم (13)

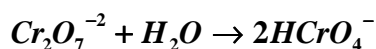
فصل محلول برمنجينات البوتاسيوم عن محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم عن

طريق كروماتوجرافيا العمود الكلاسيكي

Separation Of Permanganate & Dichromate Using The Classical Column Chromatography

تمهيد نظري:

يمكن فصل مخلوط من ثنائي كرومات البوتاسيوم وبرمنجينات البوتاسيوم على عمود فصل يحتوي على مادة الألومينا الحمضية باستخدام الماء المقطر كمذيب مخلص حيث أن إدمصاص ثنائي الكرومات على سطح الألومينا الحمضية أكبر من إدمصاص البرمنجينات لذا نجد أن البرمنجينات تخلص أولاً وتلاحظ أن هنالك حلقة صفراء من كرومات البوتاسيوم المصاحب لثنائي كرومات البوتاسيوم الموجودة في حالة الاتزان معه حسب المعادلة :



المواد المطلوبة:-

- 1- حمض النتريك 0.5M.
- 2- حمض كبرتيك 0.1M.
- 3- برمنجينات بوتاسيوم 0.2M0.
- 4- ثنائي كرومات البوتاسيوم 0.016M.
- 5- كبريتات حديدوز قياسي.
- 6- دليل ثنائي فينيل أمين

ظروف التجربة:-

- 1- حمض النتريك هو الطور المتحرك لإزاحة البرمنجينات.
- 2- حمض الكبرتيك هو الطور المتحرك لإزاحة الدايكرومات.
- 3- الألومينا هي الطور الساكن.
- 4- حجم الخليط 10ml (أحجام متساوية).
- 5- معدل سريان الطور المتحرك 2ml/min

خطوات العمل:

- 1- أملأ العمود بمادة الألومينا بارتفاع 15cm وذلك بوضع 40g منها في 0.5M حمض نيتريك على ألا يقل ارتفاع الطور المتحرك أعلى العمود عن 1cm
- 2- أضف 10ml من الخليط (البرمنجينات والدايكرومات) إلى قمة العمود وأفتح الصنبور.
- 3- أغسل العمود بـ حمض النيتريك كطور متحرك (حوالي 25ml) وأضبط سريان الطور المتحرك بمعدل 2ml/min.

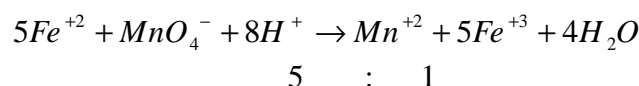
- 4 واصل استعمال حمض النيتريك كطور متحرك ، لاحظ بعد فترة زمنية تحرك البرمنجينات إلى أسفل العمود.
- 5 استعمل حمض الكبرتيك 0.1M كطور متحرك لإزاحة ثنائي كرومات البوتاسيوم وأجمعها في ورق مخروطي آخر.
- 6 عاير كل من البرمنجينات والدايكرومات (5ml) باستخدام محلول قياسي من كبريتات الحديدوز.
- 7 كرر الخطوة (6) ثلاثة مرات.

النتائج:-

سجل حجم Fe^{+2} لكل معايرة على حدة في الجدول المعد لذلك.

الحسابات:-

- 1 أكتب معادلة التفاعل لكل معايرة.
- 2 أحسب عدد المليمولات والمولارية لكل من البرمنجينات والكرومات متبعا الخطوات التالية:-



حساب عدد المليمولات:-

$$\frac{\text{No.of mmoles of } MnO_4}{\text{No.of mmoles of } Fe^{+2}} = \frac{1}{5}$$

$$\text{No.of mmoles of } MnO_4 = \frac{\text{No. of mmoles of } Fe \times 1}{5}$$

$$\text{No. of mmoles} = \text{Molarity} \times \text{Volume (Cm}^3\text{)}$$

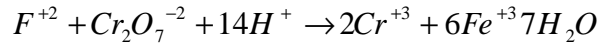
$$\text{No.of mmoles} = \frac{0.1 \times \text{volume (titrant)} \times 1}{5}$$

* حساب مولارية MnO_4^-

$$\text{Molarity of } MnO_4 = \frac{\text{No. of mmoles}}{\text{Volume (Cm}^3\text{)}}$$

حساب مولارية MnO_4^- 5ml

(2) حساب تركيز ثنائي كرومات البوتاسيوم



* أتبع نفس الخطوات السابقة لحساب عدد مليمولات ومولارية ثنائي كرومات البوتاسيوم علماً بأن نسبة التفاعل 1:6

فصل مجموعة الكلوريد عن مجموعة الكبريتات

المواد المطلوبة :

- 1- محلول نترات فضة
- 2- ألومينا (Al_2O_3)
- 3- محلول حمض كبريتيك ($0.5M$)
- 4- محلول حمض الهيدروكلوريك ($1M$)
- 5- محلول حمض نيتريك ($0.5M$)
- 6- محلول كلوريد الباريوم

الأدوات المطلوبة:

- 1- عمود فصل
 - 2- كاس زجاجي
 - 3- مخبر مدرج
- خطوات العمل:

- 1- ثبت عمود الفصل بعد غسله وتجفيفه بصورة صحيحة
- 2- أملأ العمود حتي ($40cm$) بالألومينا
- 3- اخلط ($2ml$) من حمض الكبريتيك ($0.5M$) مع ($2ml$) من حمض الهيدروكلوريك ($1M$) في كاس زجاجي
- 4- أضف المخلوط إلي قمة العمود وسجل زمن الإضافة
- 5- استخدم حمض النيتريك المخفف ($0.5M$) لإزاحة أيون الكلوريد وذلك بإضافته من اعلي العمود واكشف في نفس الوقت عن يون الكبريتات عن

طريق إضافة محلول كلوريد الباريوم لاحظ عدم تكون راسب ابيض من
كبريتات الباريوم.

6- تابع الكشف عن ايون الكلوريد عن طريق نترات الفضة

7- استمر في إضافة حمض النيتريك وذلك لإزاحة ايون الكبريتات وتأكد من
ذلك عن طريق إضافة كلوريد الباريوم

ملحوظة :

نفس الطور المتحرك لإزاحة الكلوريد يستخدم لإزاحة ايون الكبريتات وذلك
لان ادمصاص ايون الكبريتات اكبر من ايون الكلوريد لذلك ايون الكبريتات
يخرج ثانيا ويستهلك كمية كبيرة من الطور المتحرك (حمض النيتريك)

طرق الفصل بواسطة كروماتوجرافيا الغاز Gas Chromatography

تمهيد نظري:

تعتبر كروماتوجرافيا الغاز من أفضل الطرق لفصل مخاليط تصل كمياتها إلى عدة ميكروجرامات وذلك بتمرير العينة في الحالة البخارية عبر عمود يحتوي على طور ساكن سائل أو صلب. الطور المتحرك يكون غازاً خاملاً مثل الهليوم أو النيتروجين أو الهيدروجين ويجب أن يكون الغاز خالي من الشوائب وخاصة الأكسجين التي تعمل على أكسده الطور الثابت.

يمكن فصل المركبات العضوية المعقدة المتطايرة يمكن فصلها في دقائق بهذه التقنية بينما يستخدم كروماتوجرافيا السائل (LC) لفصل المواد غير المتطايرة. وتستخدم حالياً أعمدة شعرية في جهاز كروماتوجرافيا الغاز مما يجعلها أقوى وأفضل الطرق لفصل المركبات العضوية المتطايرة.

يمكن تقسيم كروماتوجرافيا الغاز إلى قسمين وهما :

- 1- كروماتوجرافيا الغاز الصلب إلى gas solid Chromatography يكون الطور الساكن من مادة صلبة مثل السيلكا والألومينا
- 2- كروماتوجرافيا الغاز السائل gas liquid chromatography يكون الطور الساكن من سائل غير متطاير (زيت السيليكون) في درجات حرارة الفصل مطلية على دعامة صلبة مثل حبات الزجاج.

مميزات الجهاز GLC:

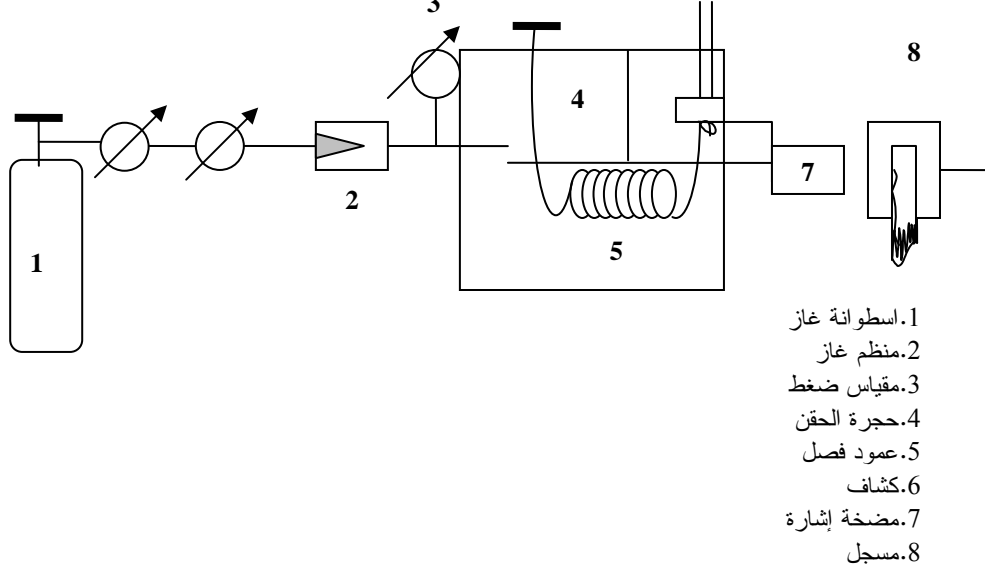
- 1- يفصل المركبات الغازية والسائلة والصلبة.

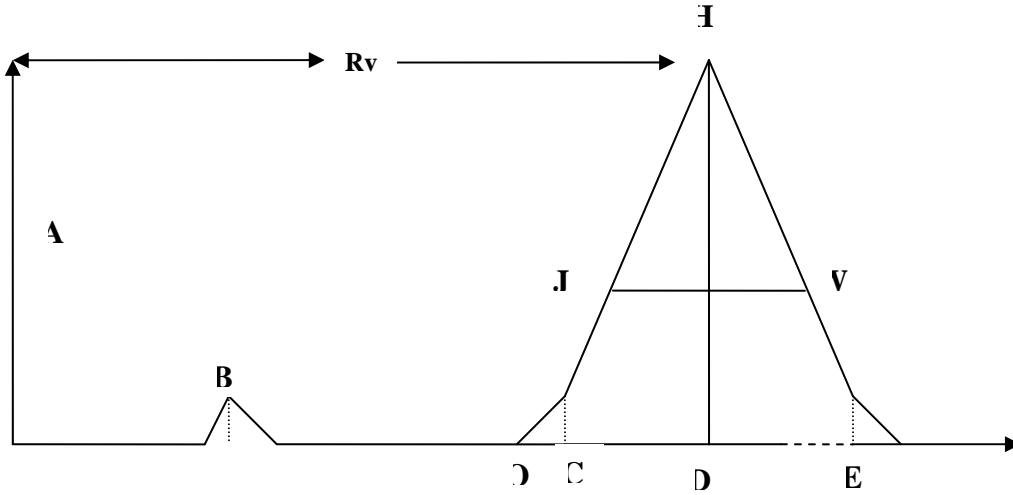
2- يستخدم في تحليل العديد من المركبات التي تتبع أقسام مختلفة (أحماض دهنية - أمينية - سكريات - هرمونات). نظراً لوجود العديد من الأعمدة وطرق الفصل.

3- وقت التحليل قصير حيث يحدث الاتزان بسرعة بين الأطوار الثابتة والمتحركة.

4- الحساسية ولذلك يرتفع ثمن جهاز (GLC).

5- السهولة وهي بسيطة في تشغيلها - تسير النتائج بسهولة.





Az يمثل الخط المستقيم ويعبر
عن Base line الناتج عن γ

ينتج عن تأثير مرور الغاز الخامل Carrier gas خلال العمود ، ينتج من
Peak : ينتج من العمود في وقت محدد.

Peak area : مع المساحة المحصورة بين قمة H وقاعدة الـ Peak (CE)

Peak height : يمثل الخط HD

Peak width : يمثل الخط CE الذي ينتج من تقاطع أضلاعه مع Base line

Air peak : يمثل الحرف B وينتج من كميات الهواء القليلة التي توجد عادة مع
العينة خلال الحظ ومن المعروف أن الهواء لا يرمعي بل يتحرك في مقدمة
الغاز الخامل.

Gw = peak width of half peak height

كفاءة العمود

يعبر عن كفاءة العمود بعدد (n) theoretical plates فكما زاد قيمة (n) زادت كفاءة الأعمدة على الفصل ويعرف عدد (n) من عرض الـ peak بالسهم و Retention time (RT) بالسهم² وفقاً للمعادلة.

$$n = 16 \left(\frac{R_t}{w} \right)^2$$

من المعادلة يتضح أنه كلما انخفضت قيمة (w) للـ peak كلما زادت كفاءة العمود ويمكن استنتاج (n) من المعادلة :

$$n = 5.54 \left(\frac{R_t}{w_h} \right)^2$$

حيث wh عبارة عن القاعدة عند نصف الارتفاع

مسألة:-

إذا كان لديك عمودين أبعادهما هي 2.6cm × 25cm و 2.6cm × 50cm وتم فصل مخلوط وأحد بهما إلى مكوناته - أي العمودين أكثر كفاءة لفصل هذا المخلوط من هذه المعلومات :

العمود الأول	العمود الثاني	
61.4mm	80.2mm	المسافة من بداية الحقن peak max
10mm / min	10mm / min	سرعة الـ chart
1.7mm	2.2mm	قاعدة الـ peak عند نصف الارتفاع

من القانون

$$n = 5.54 \left(\frac{R_t}{w_h} \right)^2$$

$$n_1 = 5.54 \left(\frac{6.14}{1.7} \right) = 7361.4$$

$$H = L_n$$

$$H_1 = \frac{250}{7227.3} = 0.03$$

$$H_2 = \frac{500}{7361.4} = 0.07$$

: كفاءة العمود الأول أكثر من العمود الثاني

تجربة رقم (14)

تقنية حقن العينات ومقدمة الإحصائيات

من المهم قبل الخوض في التجارب معرفة الطالب كيفية حقن العينات ومعرفة الحسابات والإحصائيات لهذه التقنية.

خطوات التجربة:

- 1) ضبط الجهاز على الآتي :-
 - أ- درجة حرارة الكاشف $250^{\circ}C$
 - ب- درجة حرارة المحقنة $150^{\circ}C$
 - ج- درجة حرارة العمود $80^{\circ}C$
- 2- احقن 0.2 ميكرو لتر من الهكسانوك باستخدام المحقنة.
- 3- أعد الحقن ثلاثة مرات.
- 4- قس ارتفاع كل قمة بالمليمتر.
- 5- أحسب متوسط الارتفاع ، الأخطاء الشخصية ، والخطاء النسبي.

النتائج:

سجل النتائج في جدول على هذا النحو :
تم الحصول على ثلاثة قمم ارتفاعها على التوالي
 $144cm$ ، $142cm$ ، $140cm$

$$\text{متوسط الارتفاع} = \frac{144 + 142 + 140}{3} = 142cm$$

$$\text{أخطاء فردية} = 140 - 142 = 2$$

$$0 = 142 - 142$$

$$2 = 112 - 144$$

تؤخذ القيم كقيم إحصائية بعض النظر عن الاستشارة

$$1.3\text{mm} = \frac{4}{3} = \text{متوسط الخطاء}$$

$$\% 0.9 = 100 \times \frac{1.3}{142} = \text{متوسط الخطاء النسبي}$$

تجربة رقم (15)

التحليل النوعي لمواد عضوية باستخدام

جهاز كروماتوجرافيا الغاز

الخطوات :

1- أضبط الجهاز على النحو الآتي :

أ- درجة حرارة الكاشف = $250^{\circ}C$

ب- درجة حرارة المحقنة = $150^{\circ}C$

ج - درجة حرارة العمود = $80^{\circ}C$

راجع خطوات لتشغيل الجهاز مع المرفقة مع الجهاز.

2- أحقن (0.1) ميكرومتر بالمحقنة في العينات القياسية التالية هكسانول -1 ، هكسانول -2 ، تولوين ، بنزلهيد.

3- سجل زمن الاستبقاء RT لكل عينة.

4- أحقن المجهول رقم (1) والمجهول رقم (2) على التوالي ثم سجل RT لمكونات المجهول كل على حدة.

النتائج :

1- سجل زمن الاستبقاء RT (الزمن المستغرق من لحظة حقن العينة حتى خروج قمة السن peak) للمواد القياسية وكذلك مكونات كل مجهول.

2- تعرف على مكونات كل المجهول وذلك بمقارنة RT للمحالييل القياسية والمجهول.

3- أبحث عن درجات الغليان للمواد القياسية في المكتبة واستنتج علاقة درجة الغليان مع قيم RT.

تجربة رقم (16)

تحديد درجة الحرارة المناسبة لفصل

مكونات خليط بجهاز كروماتوغرافيا الغاز

المواد المطلوبة:

مركبات عضوية بروبان ، بيوتان ، هكساتول ، الخ ..

ظروف التجربة :

- 1- درجة حرارة العمود متغيرة.
- 2- درجة حرارة الحقن $150^{\circ}C$
- 3- درجة حرارة الكاشف $250^{\circ}C$
- 4- عمود شعري أو عمود مشحون.

خطوات التجربة :

- 1- اتباع خطوات تشغيل الجهاز من الكتيب المرفق.
- 2- نظف المحقنة بالميثانول والماء المقطر وكرر ذلك مع كل محقنة.
- 3- أضبط درجة حرارة العمود عند $50^{\circ}C$
- 4- اسحب 0.2 ميكرومتر من الخليط ثم أحقن في محطة الحقن.
- 5- كرر الخطوة (4) ولكن مع تغيير درجة حرارة العمود $60^{\circ}C$ ، $70^{\circ}C$ ، $80^{\circ}C$ ، $100^{\circ}C$ ، $120^{\circ}C$.

النتائج :

- 1- سجل ارتفاع النتائج في جدول.
- 2- حدد درجة الحرارة المناسبة لفصل الخليط.

تجربة رقم (17)

التحليل الكمي لمادة الهكسانول بجهاز

كروماتوجرافيا الغاز

تمهيد نظري:

التحليل الكمي مرتبط بعلاقة أن مساحة أو ارتفاع الأسنان تتناسب طردياً مع التركيز والاستفادة من هذه العلاقة لإيجاد تركيز المجهول وذلك بمقارنة مساحة السن للمجهول بمساحة أسنان المحاليل القياسية.

المواد المطلوبة:

1- محاليل قياسية من الهكسانول.

2- محلول مجهول التركيز من الهكسانول.

خطوات التجربة :

1- أتبع خطوات تشغيل الجهاز

2- أحقن 0.2 ميكرومتر للمحاليل القياسية (5 محاليل).

3- أحقن 0.2 ميكرومتر من الهكسانول مجهول التركيز.

النتائج:

1- سجل مساحة أو ارتفاع السن للمحاليل القياسية والمجهول في جدول.

2- أرسم العلاقة بين مساحة السن أو ارتفاعه مقابل التركيز للمحاليل القياسية.

3- من المنحنى أوجد تركيز المجهول.

4- لا يمكن إيجاد تركيز المجهول من الجهاز. لماذا ؟

كروماتوجرافيا السائل ذي الكفاءة العالية High Performance Liquid Chromatography

تمهيد نظري:

من أهم طرق فصل المواد العضوية وهو يمتاز على طرق الفصل الأخرى بـ :

1- السرعة حيث أنه في الأعمدة الكلاسيكية يستغرق عدة ساعات.

2- الدقة والحساسية العالية.

3- لا تعتمد على تطاير العينة وتأثرها بالحرارة.

4- يفضل العديد من المركبات المختلفة.

تم تطوير الجهاز بإدخال نظام جديد للحقن (حقن بواسطة الصمام) وإدخال نظام المضخة حديثة لضخ الطور المتحرك بمعدل ثابت وأدخلت كواشف حديثة detectors للكشف عن المواد لحظة خروجها من العمود وعليه نجد أن الفصل والتحليل يتم في دقائق معدودة.

يضخ الطور المتحرك بواسطة مضخة ذات رأس ترددي لإلغاء الذبذبة في السريان. هذا النظام يسمح باستخدام طور متحرك واحد Isocratic elution ولكن إذا كان هناك فارق كبير في زمن الاستبقاء RT فمن الضروري استخدام طورين متحركين يغير أحدهما قطبية الآخر ويسمى النظام في هذه الحالة نظام التصفية التتابعية التدريجية gradient elution.

نظام الحقن:

يستخدم الحقن بواسطة الصمام (ذو أحجام محددة) وذلك بحقن العينة في الوضع load ثم تحول للعمود وذلك بتحويل الصمام إلى الوضع inject.

العمود :

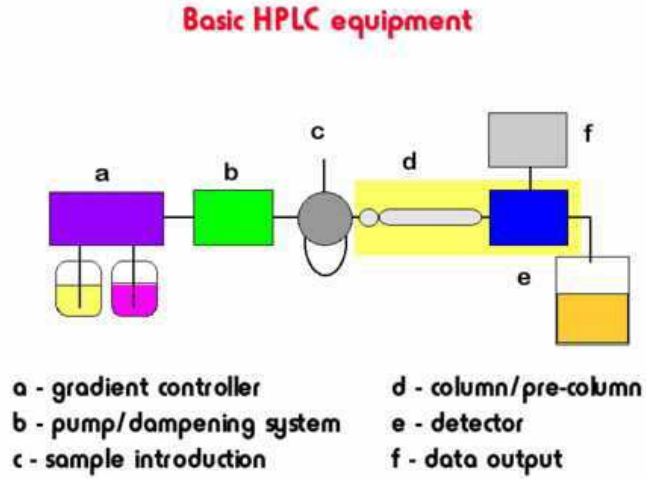
هنالك العديد من المواد التي تستخدم لتعبئة العمود منها :-

أ- السيلكا.

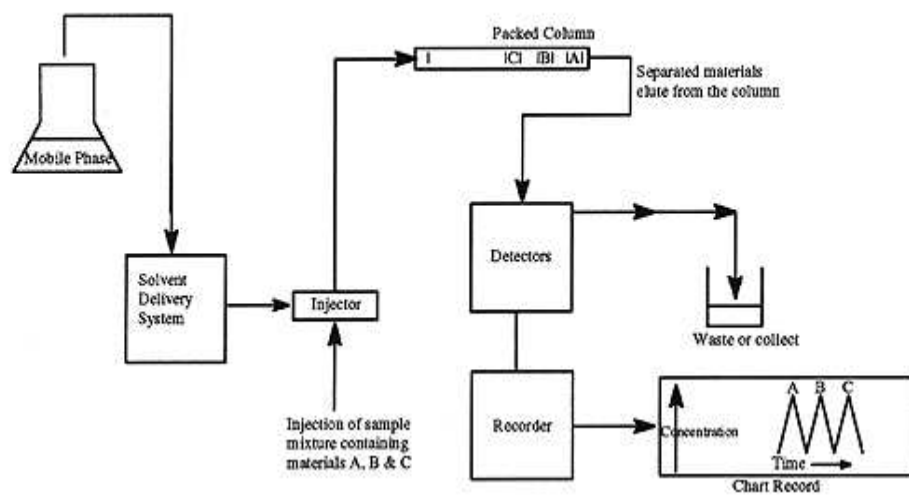
ب- السيلكا المرتبطة كيميائياً.

الكواشف :

يستخدم كاشف الأشعة فوق البنفسجية ذات الخلية الصغيرة وبأطوال موجبة متغيرة في المدى بين 190 – 380nm.



Block diagram showing the components of an HPLC instrument



تجربة رقم (18)

التحليل النوعي لمواد عضوية باستخدام

كروماتوجرافيا السائل (H.P.L.C)

المواد المطلوبة:

- 1- حمض سالسليك.
- 2- حمض استايل سالسليك.
- 3- حمض بنزويك.
- 4- حمض فثاليك.

ظروف التجربة :

الطور المتحرك : ايثانول : ماء بنسبة 30 : 70

العمود : symmetry c₁₈

طول موجة الكاشف : 225 mm

حجم الحقن : 10 مايكرومتر

معدل السريان : 0.1ml/min

خطوات التجربة :

- 1- أتبع خطوات التشغيل المرفقة مع الجهاز.
- 2- نظف المحقنة بالميثانول ثم بالماء المقطر.
- 3- أحقن 10 مايكرومتر من المواد المذكورة أعلاه مع تحويل صمام الحقن في كل حالة من الوضع load إلى الوضع inject.
- 4- أحقن الخليط.

النتائج :

- 1- من نتائج التحليل التي تحصل عليها بالكمبيوتر ، سجل قيم RT للمحاليل القياسية والمجهول.
- 2- حدد مكونات الخليط بمقارنة قيم RT

تجربة رقم (19)

تقدير تركيز حمض البنزويك باستخدام جهاز
كروماتجرافيا السائل ذو الكفاءة العالية

المواد المطلوبة :

- 1- محاليل قياسية من حمض البنزويك ppm 5 ، 10 ، 15 ، 20 جزء بالمليون (ppm) وتحضر باستخدام الطور المتحرك.
- 2- محلول مجهول التركيز من حمض البنزويك.

طرق التجربة :-

- 1- الطور المتحرك ايثانول : ماء بنسبة 30: 70
- 2- العمود symmetry c₁₈
- 3- طول الموجه الكاشف 225 mm
- 4- حجم الحقن 10 مايكروليتر
- 5- معدل السريان: 1.0ml/min

خطوات التجربة :-

- 1- أتبع خطوات التشغيل المرفقة مع الجهاز.
- 2- نظف المحقنة بالميثانول ثم بالماء المقطر تكرر هذه الخطوة مع كل حقنة.

- 3 أبدأ بحقن المحاليل القياسية لحمض البنزويك (أقل تركيز أولاً) .
- 4 أحقن محلول حمض البنزويك المجهول التركيز .

النتائج :-

- 1 سجل مساحة السن (0.1 ارتفاع السن) وزمن الاستيفاء RT للمحاليل القياسية والمجهول .
- 2 أرسم منحنى العلاقة بين المساحة أو (ارتفاع السن) مقابل التركيز في ورق رسم بياني .
- 3 أوجد التركيز المجهول من المنحنى وقارن نتائجك مع النتائج المتحصل عليها من جهاز الكمبيوتر .

تجربة رقم (20)

تقدير الكافيين في الشاي والقهوة
والمشروبات الغازية بجهاز كروماتوجرافيا
السائل ذي الكفاءة العالية

تمهيد نظري:

يستخدم الجهاز لتقدير الكافيين دون الحاجة لإجراء استخلاص الكافيين كما في الطرق التقليدية.

المواد المستخدمة :-

1- محاليل قياسية من الكافيين ويحضر بإستخدام الطور المتحرك.

2- شاي وقهوة وكوكاكولا.

ظروف التجربة :-

الطور المتحرك ماء : ميثانول بنسبة 20:80 ويضبط الرقم الهيدروجيني إلى pH = 3.5 بإستخدام حمض الهيدروكلوريك.

العمود : symmetry C₁₈

طول موجة الكاشف 245 nm

حجم الحقن : 10 مايكرومتر

معدل السريان : 1.0ml/1.

* تحضير عينة الشاي والقهوة :

أنقل 10ml من الشاي و 5ml من القهوة إلى دورق قياسي سعة 50ml ثم إكمال الحجم حتى العلامة بالطور المتحرك.

*** تحضير عينة الكوكاكولا :**

خذ 15ml من العينة ثم أسكبه في كأس مجفف نظيف ثم يعاد الكب إلى كأس آخر لطررد الغازات. أسحب بالمصاصة 10ml من العينة إلى دورق قياسي سعة 25ml ثم أكمل بالطور المتحرك حتى العلامة.

خطوات التجربة :-

- 1- أتبع خطوات التشغيل المرفقة مع الجهاز.
- 2- نظف المحقنة بالميثانول ثم بالماء المقطر وكرر هذه الخطوات عند كل حقنة.
- 3- ابدأ بحقن المحاليل القياسية (أقل تركيزاً أولاً) من محلول الكافيين.
- 4- أحقن عينات الشاي والقهوة والكوكاكولا.

النتائج:-

- 1- قارن زمن الاستبقاء RT للمجاهيل مع المحاليل القياسية لتحديد السن الخاص بالكافيين بين الأسنان المختلفة في المجهول.
- 2- سجل مساحة الأسنان (ارتفاع السن) للمحاليل القياسية والعينات.
- 3- أرسم منحنى تدرج قياسي للمحاليل القياسية - المساحة مقابل التركيز.
- 4- أوجد تركيز الكافيين في العينات المختلفة من المنحنى وقارن نتائجك مع التحصل عليها من جهاز الكمبيوتر.

تجربة رقم (21)

فصل وتقدير فيتامين ج (C) في عصير الفواكه

باستخدام جهاز كروماتوجرافيا السائل ذي الكفاءة العالية

تمهيد نظري:

يمكن لجهاز (HPLC) لتقدير ascorbic Acid (C) دون الحاجة لاستخلاصه من عينة العصير بالطرق التقليدية.

المواد المستخدمة:-

- 1- محاليل قياسية من فيتامين (ج) ويحضر باستخدام الطور المتحرك.
- 2- محلول عصير من البرتقال ، عنب ..الخ.

ظروف التجربة:-

الطور المتحرك يحضر بإذابة 1.36g من KH_2PO_4 في لتر من الماء المقطر.

العمود : Nova – Pak C_{18}

الطول الموجي للكاشف : 254 نانومتر

حجم الحقن : 10 ميكرومتر

معدل السريان : 1ml/min

خطوات التجربة :-

- 1- اتباع خطوات التشغيل المرفقة مع الجهاز.
- 2- نظف المحقنة بالميثانول ثم بالماء المقطر.
- 3- أحقن المحاليل القياسية (أقل تركيز أولاً) من محلول فيتامين (ج).
- 4- أحقن عينات العصير المختلفة.

النتائج :-

- 1- قارن زمن الاستبقاء RT لكل عصير مع المحاليل القياسية لتحديد السن الخاص بفيتامين ج بين الأسنان المختلفة في المجهول.
- 2- سجل مساحة الأسنان (أو ارتفاع السن) للمحاليل القياسية والعينات في جدول.
- 3- أرسم منحنى تدرج لمساحة الأسنان (0.1 ارتفاع السن) مقابل تركيز المحاليل القياسية.
- 4- أوجد تركيز فيتامين ج في العينات من المنحنى وقارن نتائجك مع النتائج المتحصل عليها من الكمبيوتر.

التحليل الطيفي
Spectrophotometer

قانون بير لامبيرت :

عند سقوط حزمة من الأشعة ذات شدة I_0 وطول موجة واحدة λ على العينة فان جزء من هذه الأشعة يمتص بواسطة جزيئات المادة المذابة (I_a) والجزء المتبقي (I_t) ينفذ (Transmitted) خلال وعاء العينة

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

$$T = \frac{I_t}{I_0} = \text{(النفذية)}$$

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

ولقد وجد أن $A = a \cdot \ell \cdot C$

معامل الامتصاص a وهو مميز للمادة عند طول موجة λ_{\max}

C : التركيز. ℓ : طول المسار

عند استخدام المولارية للتعبير عن التركيز فان معامل الامتصاص يسمى في هذه الحالة بمعامل الامتصاص الجزيئي (Molar absorptivity) ووحداته $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ويرمز له بالرمز ϵ وتتراوح قيم معامل الامتصاص الجزيئي :

$$\epsilon = 10^{-2} - 10^5 l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$$

وكما كانت قيمة معامل الامتصاص كبيرة كلما كان الامتصاص كبيرا وكلما أمكن تقدير تركيز مخففة جدا من المادة

$$A = \log \frac{I_0}{I_t} = -\log \frac{I_t}{I_0} = -\log T = \epsilon \cdot c \cdot \ell$$

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

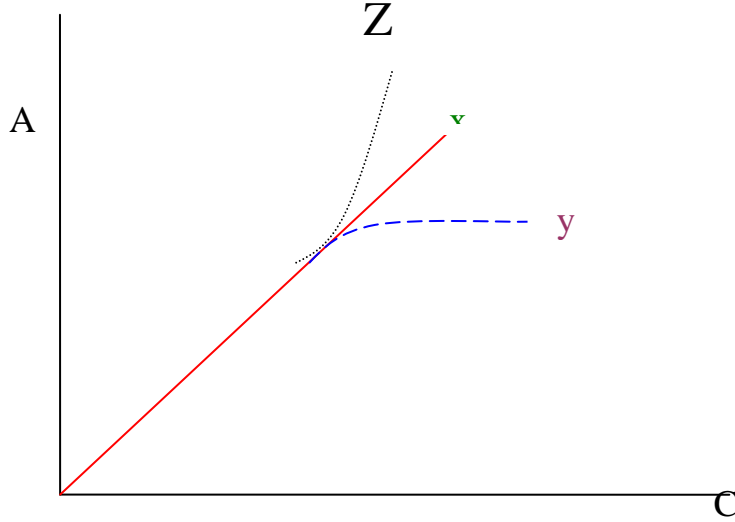
وتحتوي أجهزة الطيف علي مقياس يمكن من قراءة الامتصاص (A) أو النسبة المئوية للنفاذية (%T)

%T	100	90
A	0.0	0.05

$$A = -\log \frac{\%T}{100} = -\log \frac{10}{100} = -\log 0.1 = 1$$

$$A = -\log \frac{\%T}{100} = -\log \frac{90}{100} = -(-0.0457) = 0.05$$

الحيود عن قانون بير-لامبرت



شكل (3) الحيود من قانون بير لامبرت من خلال منحنى التدريج القياسي

العلاقة بين الامتصاص والتركيز علاقة خطية وهناك بعض العوامل التي تجعل العلاقة تحيد إلى اعلي (حيود ايجابي) أو إلى أسفل (حيود سلبي) وخاصة عند التراكيز العالية ويرجع ذلك إلى الجهاز المستخدم أو تغيرات كيميائية في المحلول يمكن حساب التركيز إذا علم كل من A, ϵ, l وذلك بتطبيق قانون بير ويتم الحصول علي منحنى قياسي عن طريق تحضير عدة محاليل قياسية للمادة المراد تحليلها ثم رسم العلاقة بين الامتصاص (A) والتركيز (C) ومنها يمكن الحصول علي معامل الامتصاص الجزيئي (ϵ) من ميل الخط المستقيم

$$A = \epsilon \cdot C \cdot \ell = \epsilon \cdot \ell \cdot C$$

$$\epsilon \cdot \ell = \text{الميل}$$

$$\text{slope} = \epsilon \cdot \ell$$

$$\therefore \epsilon = \frac{\text{slope}}{\ell}$$

يمكن استخدام قانون بير لتحليل مخلوط مكون من مادتين إذا وجد طول موجة تمتص عندها احدي المادتين وطول موجة أخرى تمتص فقط عندها المادة الاخرى عندها يتداخل طيف المادتين كما هو الحال بالنسبة للمادتين M,N فيمكن تحليل المخلوط إذا كانت المادتين المكونتين للمخلوط تختلفان في مقدار الامتصاص عند طول موجتين معينتين مثل λ_1, λ_2 حيث أن :

$$A = \epsilon \cdot c \cdot \ell$$

$$A_1 = \epsilon_M^1 \cdot c_M \cdot \ell + \epsilon_N^1 \cdot c_N \cdot \ell = \lambda_1$$

$$\epsilon_M^2 \cdot c_M \cdot \ell + \epsilon_N^2 \cdot c_N \cdot \ell = \lambda_2$$

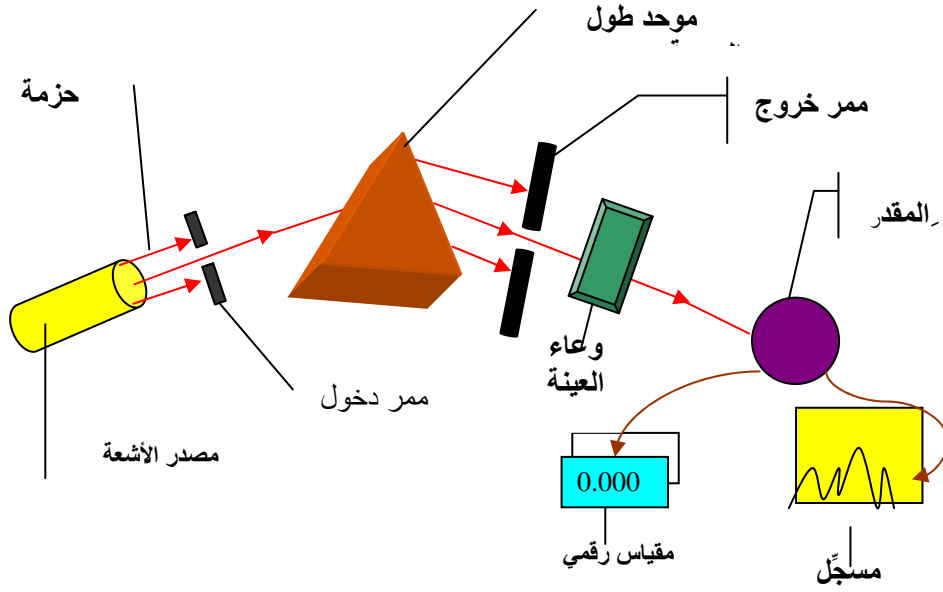
يمكن الحصول علي قيم معاملات الامتصاص $\epsilon_M^1, \epsilon_M^2, \epsilon_N^1, \epsilon_N^2$ عن طريق تحضير محاليل قياسية لكل من (M,N) عند λ_1, λ_2 لنحصل على قيم معاملات الامتصاص المذكورة بالنسبة إلي قيم A_1, A_2 وكذلك ℓ نحصل عليهم بقياس طيف الامتصاص للمخلوط (M,N) وتبقى فقط c_M, c_N فيمكن حسابهما عن طريق حل المعادلتين السابقتين

الامتصاص الجزيئي للطيف المرئي والفوق بنفسجي

تمهيد نظري:

تعتبر طرق الامتصاص الجزيئي للطيف المرئي والفوق بنفسجي 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 في المجال (380-780 nm) ، بينما تستخدم طريقة الامتصاص الجزيئي للطيف الفوق بنفسجي ultraviolet molecular spectrometry في تحليل المواد التي تمتص في المجال فوق البنفسجي (200-380 nm).

يتكون جهاز الطيف المرئي والفوق بنفسجي من مصدر للأشعة (radiation source) تسلط على المادة الموجودة في وعاء العينة (sample cell)، وقبل توجيه أشعة المصدر إلى المادة يجب أن تفصل بحيث يُسمح فقط للمجال الطيفي المطابق لطيف المادة بالمرور خلال وعاء العينة، ويتم فصل الأشعة بواسطة ما يسمى موحد طول الموجة monochromator. وبعد ذلك يتوجه الشعاع النافذ من موحد طول الموجة إلى وعاء العينة، حيث تقوم العينة بامتصاص جزء من الأشعة، يتم تقدير هذا الامتصاص من خلال معرفة الأشعة النافذة من وعاء العينة إلى المقدّر detector الذي يقيس شدة الأشعة الساقطة عليه ومن ثم تعرض استجابة المقدّر بواسطة آلة العرض والتي تكون إما مقياس رقمي أو مسجل .



شكل (1): رسم توضيحي لجهاز الطيف ذو النظام الأحادي الحزمة

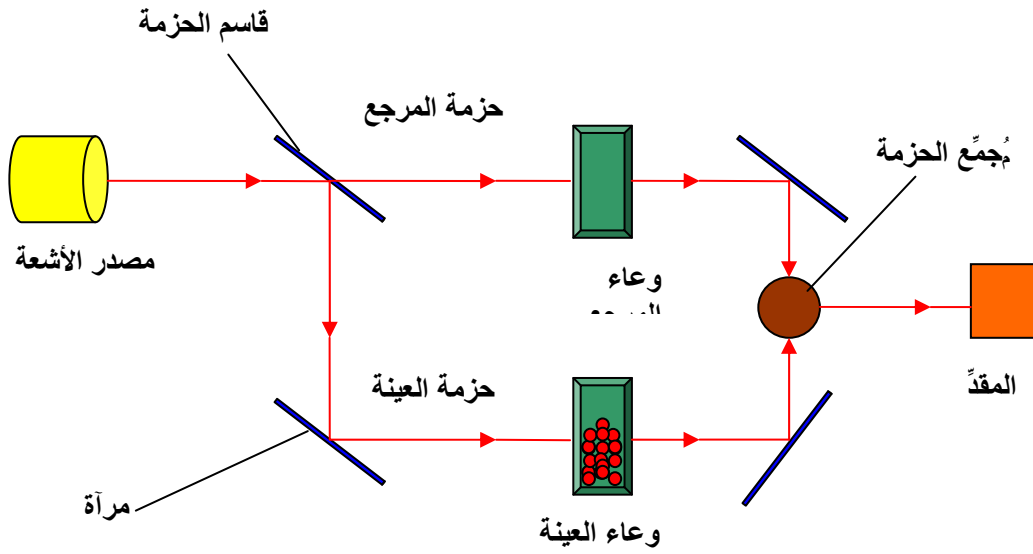
تصميم أجهزة القياس:

1- النظام أحادي الحزمة Single-Beam System:

في هذا النظام يتم ترتيب أجزاء الجهاز كما هو موضح بالشكل (1)، وهذا النظام لا يصلح لطرق الامتصاص 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)، بالإضافة إلى أن الخطأ الناتج من عدم ثبات شدة أشعة المصدر لا يمكن تلافيه باستعمال هذه النظام حتى ولو استُخدم المحلول الخالي Blank .Solution

2- 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 المصدر يسبب خطأ كبيراً في القياس، لهذا فإن النظام أحادي الحزمة لا يصلح لهذه الطرق، ولحل هذه المشكلة اعتمد النظام ثنائي الحزمة شكل (2)



شكل: (2) رسم تخطيطي لجهاز الطيف ذو النظام الثنائي

تجربة رقم (22)

تقدير الكروم باستخدام جهاز الأشعة المرئية

تمهيد نظري:

تهدف التجربة إلى التحقق من قانون بير - لامبيرت وذلك برسم منحنى تغير الامتصاص بدلالة التركيز وهو عبارة عن خط مستقيم

المواد المطلوبة :

1- نترات الكروم

2- ماء مقطر

الأدوات المطلوبة :

1- جهاز الأشعة المرئية

2- ميزان حساس

خطوات العمل :

1- حضر محلولاً قياسياً من نترات الكروم تركيزه 60g/l واحسب عدد المولات في اللتر

2- باستخدام قانون التخفيف حضر المحاليل التالية في أربعة دوارق سعة 25ml علي التوالي 6ml ، 9ml ، 12ml ، 16ml من المحلول القياسي ثم أكمل الحجم حتي 25ml بالماء المقطر

3- أملا الخلية الأولى بالماء المقطر (المذيب) والثانية بمحلول نترات الكروم الأكثر تركيزاً والثالثة بالمحلول الذي يليه وهكذا .

4- ارسم منحنى طيف الامتصاص باستخدام الخلية الثانية (الأكثر تركيزاً) وذلك بتغير قيمة الطول الموجي λ عشرة عشرة بين (500 – 700nm)

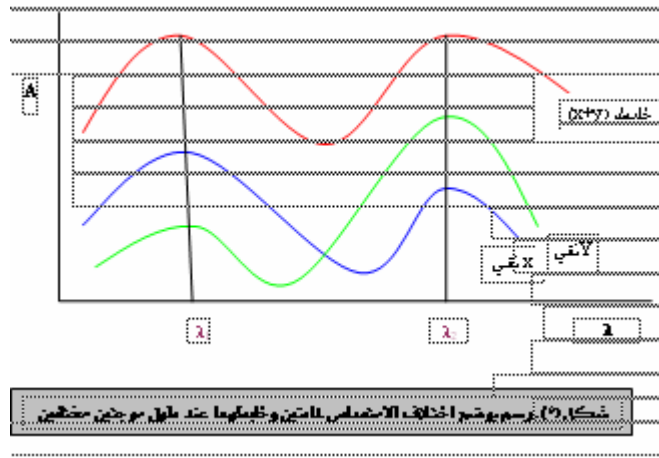
- 5- ضع المحلول الخالي عند كل طول موجة وصفر الجهاز كل مره جاعلا الامتصاص يساوي صفر
- 6- حدد الطول الموجي λ_{\max} المرافق للامتصاص الاعلى باستخدام المنحني
- 7- بعد تحديد λ_{\max} قس الامتصاص (A) للمحاليل المحضرة بما فيها المحلول القياسي وذلك بعد تثبيت λ_{\max} التجريبية
- 8- ارسم المنحني $A = f(c)$ أي تغير الامتصاص بدلالة التركيز
- 9- خذ المحلول المجهول وقس امتصاصه عند طول الموجة λ_{\max}
- 10- حدد تركيز المحلول المجهول باستخدام المنحني $A = f(c)$

تجربة رقم (23)

التحليل الطيفي لمخلوط من برمنجينات ودايكرومات البوتاسيوم

تمهيد نظري:

تمتص كل من دايكرومات البوتاسيوم $Cr_2O_7^{--}$ (لونها برتقالي) وبرمنجينات البوتاسيوم MnO_4^- (لونها بنفسجي) بشكل قوي في المجال المرئي وتعتمد التجربة على إيجاد معامل الامتصاص الجزيئي لكل من $Cr_2O_7^{--}$ و MnO_4^- عند $440nm$ و $545nm$ باستخدام محاليل قياسية لكل منهما ثم يحسب تركيز المحلول المجهول عن طريق المعادلتين:



$$\ell = 1cm$$

المواد المطلوبة:

- 1- حمض كبريتيك مركز
- 2- فوق يودات بوتاسيوم
- 3- محلول قياسي من كبريتات المنجنيز ويحضر كمايلي:

جفف 1g من كبريتات المنجنيز لمدة ساعة في فرن درجة حرارته $110^{\circ}C$ وضعها نصف ساعة في مجفف ثم زن منها 0.08g وضعها في كأس سعة 400ml ثم ذوبها في 150ml من الماء المقطر ثم انقل محتويات الكأس إلي دورق عياري سعة 250ml وأكمل الحجم بالماء المقطر حتي العلامة حضر محلول قياسي من داكرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ (0.017M) في دورق سعة 250ml ويحضر كالآتي:

جفف 2.0g من داكرومات البوتاسيوم لمدة ساعتين علي الأقل في درجة حرارة $120^{\circ}C$ برد لمدة 40 دقيقة ثم زن منها 0.125g وضعها في كأس سعة 400ml ثم ذوبها في 150ml ماء مقطر ثم انقل محتويات الكأس إلي دورق قياسي سعة 250ml وأكمل الحجم حتي العلامة بالماء المقطر .

الأدوات المستخدمة

- 1- دوارق مخروطية سعة 250ml
- 2- مخبار مدرج سعة 10ml
- 3- ميزان حساس
- 4- دوارق قياسية سعة 250ml
- 5- كأس سعة 400ml
- 6- فرن تجفيف

خطوات العمل :

- 1- تحديد معامل الامتصاص المولاري (ϵ) للبرمنجينات
- أ- انقل الأحجام التالية : 10,15,25 ml من محلول البرمنجينات القياسي إلي ثلاثة دوارق مخروطية سعة 250ml بها 50ml ماء

ب- أضف لكل دورق 10ml من حمض الكبريتيك المركز بحذر شديد باستخدام

مخبار مدرج ثم أضف 0.5g من فوق يودات البوتاسيوم KIO_4 لكل دورق

ج - سخن كل الدوارق حتي الغليان لمدة عشر دقائق

د- برد ثم انقل محتوى كل دورق مخروطي إلي دوارق قياسية سعة 250ml

وأكمل بالماء المقطر حتي العلامة

هـ - قس الامتصاص للدوارق الثلاثة في طول موجي 440 nm و 545nm

واستخدم 0.5M من حمض الكبريتيك كمحلول خالي.

و- احسب معامل الامتصاص المولاري (ϵ) حيث $\left(\epsilon = \frac{A}{C}\right)$ في الطول الموجي

545nm و 440nm

2- تحديد معامل الامتصاص المولاري (ϵ) للدايكرومات:

أ- انقل الأحجام التالية : 10,15,25 ml من محلول الدايكرومات القياسي إلي دوارق

قياسية سعة 250ml ثم أضف لكل دورق 100ml ماء مقطر .

ب- أضف لكل دورق 10ml من حمض الكبريتيك المركز بحذر شديد وذلك

باستخدام مخبار مدرج ثم اخلط جيدا ثم أكمل بالماء المقطر حتي العلامة.

ج- قس الامتصاص للدوارق الثلاثة في الطول الموجي 440nm و 545nm

واستخدم 0.05M من حمض الكبريتيك كمحلول خالي.

د- احسب معامل الامتصاص المولاري (ϵ) عند الطول الموجي

545nm و 440nm

3- تحليل الخليط : خذ خليط من MnO_4^- و $Cr_2O_7^{--}$ من المحضر ثم قس

الامتصاص للخليط في الطول الموجي 440nm و 545nm.

النتائج والحسابات:

- 1- حول أحجام البرمنجينات والدايكرومات المأخوذة من المحاليل القياسية ألي تركيز بالمولارية.
- 2- سجل قيم الامتصاص لمحاليل البرمنجينات والدايكرومات.
- 3- من قيم الامتصاص احسب (ϵ) البرمنجينات والدايكرومات في الطول الموجي $440nm$ و $545nm$ للتركيز المختلفة.
- 4- احسب متوسط (ϵ) لكل من البرمنجينات والدايكرومات في الطول الموجي $440nm$ و $545nm$.
- 5- سجل قيم الامتصاص لخليط من البرمنجينات والدايكرومات في الطول الموجي $440nm$ و $545nm$.
- 7- عوض في المعادلتين السابقتين (1) و (2) وحلها أنيا واوجد تركيز البرمنجينات والدايكرومات في الخليط.

تجربة رقم (24)

تقدير الحديد طيفيا باستخدام الأشعة المرئية

تمهيد نظري:

يتفاعل الحديد الثلاثي Fe^{+3} مع ايون الثيوسيانات لتشكيل المعقد $[Fe(SCN)_6]^{-3}$ ذو اللون الأحمر. يستخدم هذا المعقد لتعيين الحديد بالطرق الطيفية الضوئية. يستخدم حمض النيتريك أو الهيدروكلوريك لمنع حلامة الحديد ولا يستخدم حمض الكبريتيك لأنه قد يشكل معقدات مع ايون الحديد الثلاثي.

المواد المستخدمة :

- 1- كبريتات حديدك .
- 2- محلول قياسي من ايونات الحديد Fe^{+3} بتركيز 100mg/l.
- 3- حمض نيتريك 4M.
- 4- محلول ثيوسيانات البوتاسيوم 2M.

طريقة العمل :

- 1- ضع في أربعة دوارق معايرة سعة 50ml الأحجام 10, 20, 30, 35ml من المحلول القياسي للحديد Fe^{+3} ثم أضف إليها 5ml من ثايوسيانات البوتاسيوم 2M و 3ml من حمض النيتريك 4M وأكمل الحجم إلي 50ml بالماء المقطر.
- 2- حضر المحلول الخالي (المذيب) من كل الكواشف السابقة عدا ايون الحديد أي 5ml من ايون الثايوسيانات و 3ml من حمض النيتريك ثم أكمل الحجم إلي 50ml بالماء المقطر.

- 3- أملا الخلية الأولى بالمذيب والخلية الثانية بالمحلول الأقل تركيزا و اقراء امتصاص هذا المحلول عند $480nm$ التي توافق λ_{max} لطيف امتصاص $[Fe(SCN)_6]^{-3}$.
- 4- اعد الخطوة السابقة مع باقي المحاليل الاخرى وارسم منحنى الامتصاص بدلالة التركيز $A = f(c)$.
- 5- خذ $25ml$ من المحلول المجهول وأضف إليها في دورق معايرة سعة $50ml$. $5ml$ من ثايوسيانات البوتاسيوم و $3ml$ من حمض النيتريك ثم أكمل الحجم إلى $50ml$ بالماء المقطر.
- 6- إقراء امتصاص العينة عند طول الموجة نفسها واحسب تركيزها باستخدام المنحنى السابق $A = f(c)$.

تقدير الحديد طيفيا باستخدام جهاز الأشعة المرئية

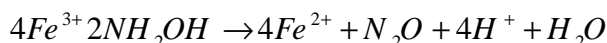
تمهيد نظري:

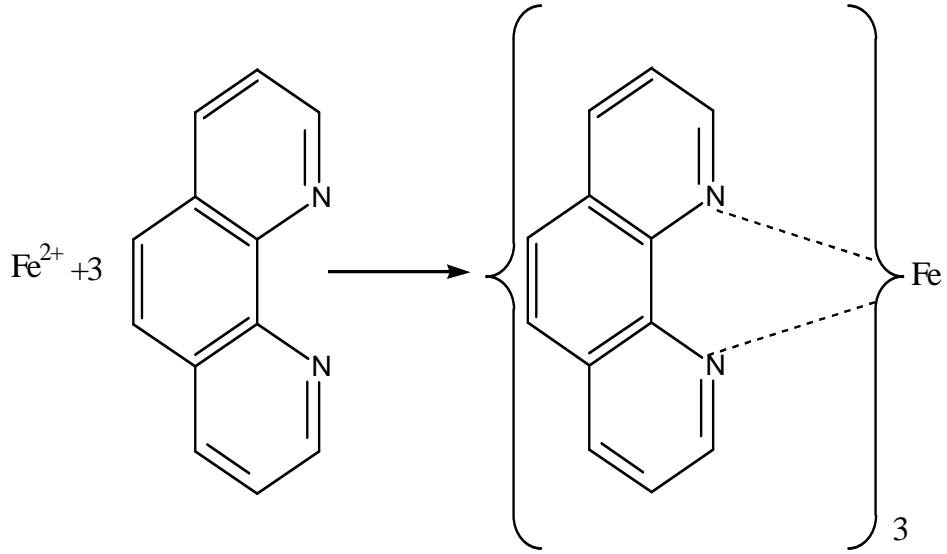
تعتمد هذه الطريقة على تكوين متراكب احمر برتقالي اللون بين الحديد الثنائي والمركب المخليبي 1,10 فينانثرولين (1,10 phenanthroline) وهذه الطريقة حساسة جدا لتعيين الحديد عن طريق الامتصاصية الجزيئية (Molar absorptivity) لهذا المتراكب $[Fe(C_{12}H_8N_2)_3]^{2+}$ وتبلغ الحساسية حوالي $\epsilon = 11100 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ عند طول موجي $\lambda_{\max} = 508 \text{ nm}$ ولاتتأثر شدة اللون بالرقم الهيدروجيني عند 2-9 والمتراكب ثابت ولايتغير لونه بعد مضي فترة زمنية طويلة وتتناسب شدة اللون مع التركيز حسب قانون بير لامبيرت .

يضاف الهيدروكسيل امين NH_2OH ليختزل الحديد الثلاثي (Fe^{3+}) إلى الحديد الثنائي (Fe^{2+}) حسب المعادلة :



أو





المواد المطلوبة :

- 7 1,10 فينانثرولين.
- 8 هيدروكسيل امين .
- 9 خلاات صوديوم.
- 10 كبريتات الحديد $+2$ النشادرية .
- 11 حمض كبريتيك .
- 12 حمض هيدروكلوريك .
- 13 ماء مقطر.

الأدوات المستخدمة:

- 1 مخبار مدرج سعة لتر.
- 2 ماصة حجميه.

3- مخبار مدرج أحجام مختلفة.

خطوات العمل :

1- يحضر المحلول القياسي من الحديد الثنائي كالآتي :

يؤخذ 0.07g من كبريتات الحديد النشارية $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ وتذاب في الماء في دورق سعة لتر ثم يضاف 2.5ml من حمض الكبريتيك المركز ويكمل الحجم إلى لتر وهذا المحلول تركيزه (10ppm).

2- يحضر محلول الفينانثرولين بأخذ 0.1g وإذابتها في 100ml ماء مقطر مع التسخين البسيط لإتمام عملية الذوبان.

3- يحضر محلول الهيدروكسيل امين بأخذ 10g وإذابتها في 100ml ماء مقطر وكذلك محلول خلات الصوديوم.

4- خذ بواسطة ماصة حجميه 1,2,5,5,10,25,ml من محلول الحديد الثنائي إلى خمسة دوارق سعة 100ml .

5- أضف إلى كل دورق من هذه الدوارق 1ml من الهيدروكسيل امين و 5ml من الفينانثرولين (الكاشف الطيفي) و 8ml من محلول خلات الصوديوم وذلك لمعادلة الحمض وتنشيط الـ pH عند 3.5.

6- بعد حوالي عشرة دقائق من إضافة الكاشف اللوني يتكون المركب المعقد ويظل ثابتا لفترة طويلة .

7- خذ في دورق حجمي 50ml من الماء المقطر وأضف إليها محلول الحديد القياسي ومحلول هيدروكسيل امين و خلات الصوديوم وأكمل حتي العلامة ويستخدم كمحلول خالي (blank) .

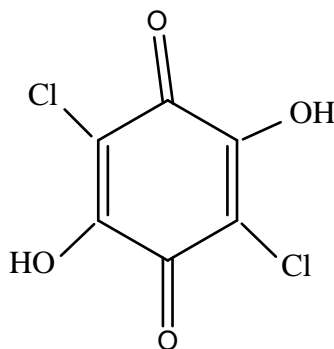
- 8- قس طيف الامتصاص للمركب المعقد الأحمر الذي يتكون في كل دورق قياسي مستخدما المحلول القياسي عند طول موجي $\lambda_{\max} = 508nm$.
- 9- خذ عينة الحديد المجهولة ويحضر محلول الحديد المجهول ويستخدم نفس الكمية من الحديد ويضاف إليها بقية الإضافات للحصول علي محلول خالي (blank).
- 10- يقاس طيف الامتصاص للعينة المجهولة عند $\lambda_{\max} = 508nm$.
- 11- احسب تركيز العينة المجهولة .

تجربة رقم (25)

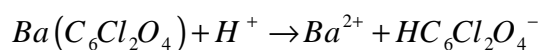
التقدير الطيفي غير المباشر للكبريتات

تمهيد نظري:

الفكرة العامة هي أن التجربة تعتمد علي قياس امتصاص مركب لا يحتوي على المادة المراد تحليلها وإنما ينتج من هذه المادة مادة أخرى لذا فان امتصاص هذا المركب الناتج يتناسب مع تركيز المادة المراد تحليلها .
تعتمد هذه الطريقة علي أن الراسب الشحيح الذوبان كلوروانيلات الباريوم عند تأينه في وسط حمضي يعطي ايون الكلوروانيلات ذو اللون الأحمر



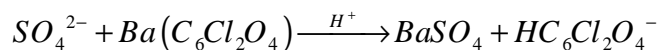
Chloranilic acid(2,5-diChloro-3,6-dihydro-1,4-benzoquinine



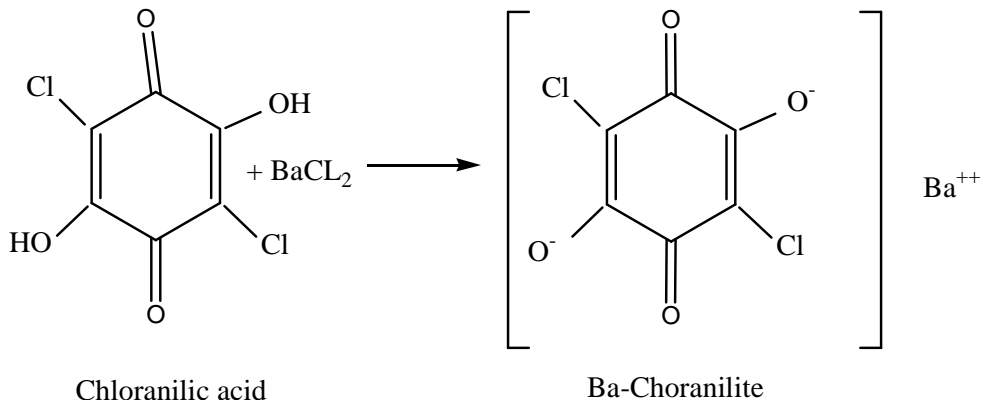
أنيون ملون (احمر بنفسجي) راسب

عند إضافة ايون SO_4^{2-} لكلورو انيلات الباريوم يتكون راسب ابيض من $BaSO_4$

وتتحر ايونات الكلوروانيلات الملونة لها $(\epsilon = 0.2 \times 10^3)$ عند $\lambda_{max} = 530nm$



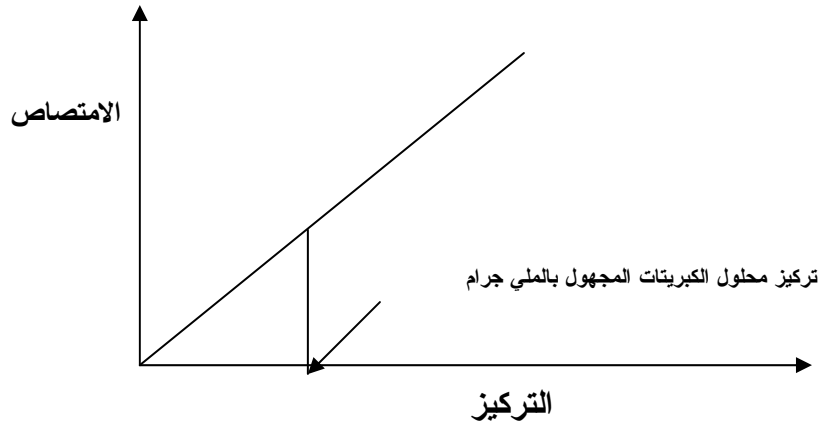
إن امتصاص المركب الملون يتناسب مع تركيز أيون الـ SO_4^{2-} وبقياس امتصاص هذا المركب الملون يمكن معرفة تركيز أيون SO_4^{2-} .



خطوات العمل:

- 1- يحضر محلول كلوروانيلات الباريوم Barium Chloranilate حمض كلورانليك وأضف إليها 5% كلوريد باريوم حيث يتكون راسب اتركه لمدة 24 ساعة ورشحة واغسله بالماء المقطر غدة مرات للتخلص من ايونات الكلوريد الزائدة ثم اغسل الراسب بالكحول الايثيلي والايثر واتركه في فرن عند درجة حرارة $60^{\circ}C$ لمدة ساعة .
- 2- محلول منظم له رقم هيدروجيني $pH = 4$ ويحضر من 0.05M من بوتاسيوم هيدروجين فثاليت Potassium Hydrogen Phthalate.
- 3- مبادل كاتيوني للتخلص من الكاتيونات الملونة التي قد تتداخل في القياس
- 4- مرر محلول الكبريتات المطلوب معرفة تركيزه على مبادل كاتيوني للتخلص من الكاتيونات التي تتداخل في عملية التحليل ثم يضبط الـ $pH = 4$ باستخدام محلول مخفف من NH_4OH أو HCl .

- 5- خذ حوالي 40ml من محلول الكبريتات إلي دورق قياسي سعة 100ml ثم أضف 10ml من المحلول المنظم $pH = 4$ ثم 50ml من الكحول الايثيلي ثم أكمل الحجم إلي 100ml بالماء المقطر ثم أضف 0.3g من كلوروانيلات الباريوم ورج المحلول لمدة 10 دقائق حتي يتكون راسب ابيض من $BaSO_4$
- 6- رشح المحلول للتخلص من راسب $BaSO_4$ والزيادة من راسب كلوروانيلات الباريوم .
- 7- قس امتصاص الرشيح ذو اللون الأحمر البنفسجي عند $\lambda_{max} = 530nm$ مقابل المحلول الخالي الموجود به جميع المكونات في الخطوة (5) عدا الكبريتات .
- 8- حضر 5 محاليل قياسية من الكبريتات باستخدام K_2SO_4 وعامل كل منهما كما في الخطوات السابقة .
- 9- ارسم منحنى التعبير القياسي للخمس تركيزات عند $\lambda_{max} = 530nm$ و اوجد تركيز العينة المجهولة من المحنى القياسي .

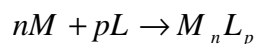


دراسة المعقدات

المعايرة الطيفية للنحاس (2+) باستخدام الادتا EDTA

تمهيد نظري:

إن الطرق الطيفية مناسبة لدراسة المركبات المعقدة وخاصة الغير ثابتة . نفترض تكوين المعقد $(M_n L_p)$ حيث M ترمز إلي ايون الفلز و L إلي اللاقط (Ligand)



حيث nM: ايون الفلز

pL اللاقط

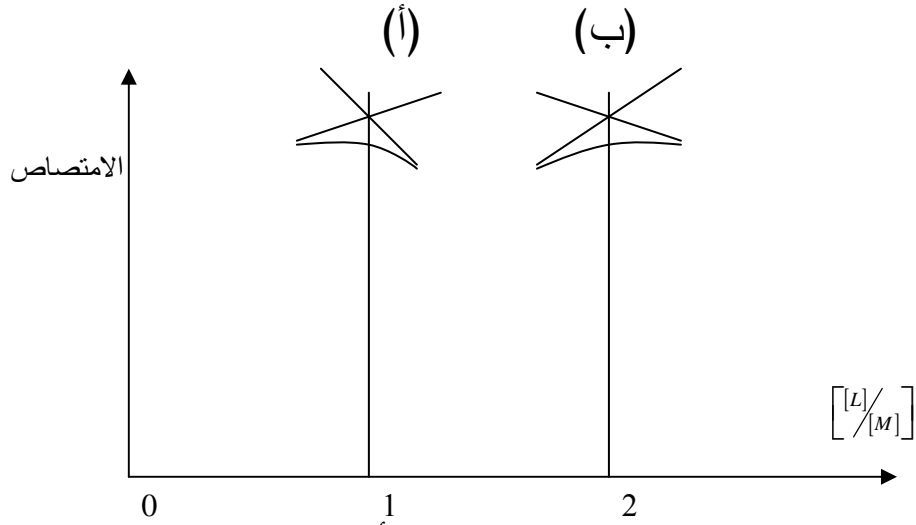
$M_n L_p$ المركب المعقد

النسبة $\left(\left[\frac{L}{M}\right]\right)$ مهمة في حالة تعيين ثابت الاتزان وكذلك التحليل الكمي لأننا

يجب أن نعرف بالضبط الزيادة من L التي يجب أن نضيفها حتي نجبر الاتزان في اتجاه تكوين $(M_n L_p)$ وذلك لتأكد أن كل من M قد تفاعلت وهذه النسبة $[L][M]$ يمكن تعيينها .

طريقة النسبة الجزيئية (Molar Ratio Method)

في هذه الطريقة تحضر سلسلة من المحاليل للمركب المعقد بحيث يثبت تركيز احدي مكوناته وغالبا نثبت تركيز ايون لفلز بينما يتغير تركيز اللاقط (Ligand) وبذلك نحصل على محاليل.



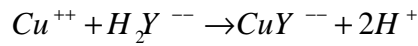
في كل منه نسبة من $[L][M]$ مختلفة عن الآخر ويقاس الامتصاص لكل محلول عند تراكيز مختلفة ثم نرسم العلاقة بين الامتصاص والنسبة $[L][M]$ شكل يوضح طريقة النسبة الجزيئية.

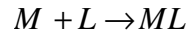
(أ) معقد بنسبة $ML (1:1)$.

(ب) معقد بنسبة $ML_2 (1:2)$.

يلاحظ أن امتصاص المركب المعقد يزداد بزيادة تركيز $[L]$ حتي نصل إلي النسبة الجزيئية للمركب المعقد والتي عندها تفاعلت كل كمية M الموجودة مع كل كمية L مضافة وبعد ذلك فإن زيادة من L سوف لا تؤثر على الامتصاص ونحصل على مستقيمين متقاطعين عند النسبة الجزيئية للمركب المعقد أي عند نقطة التكافؤ .

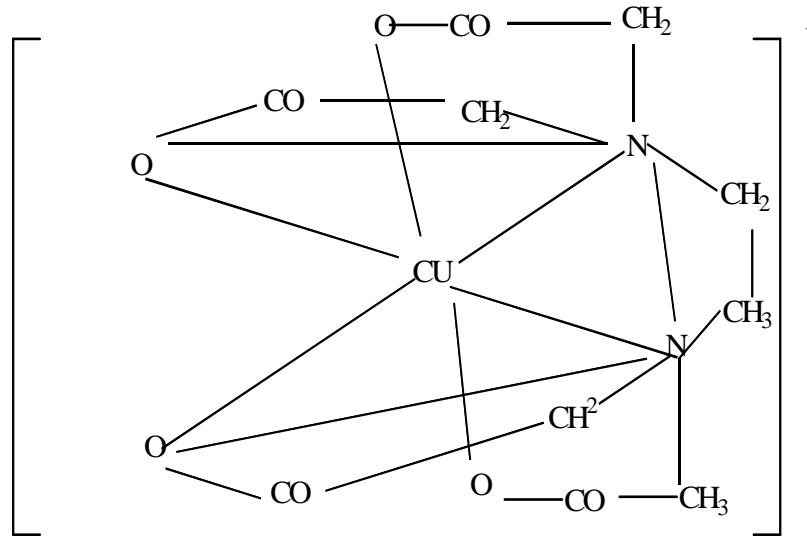
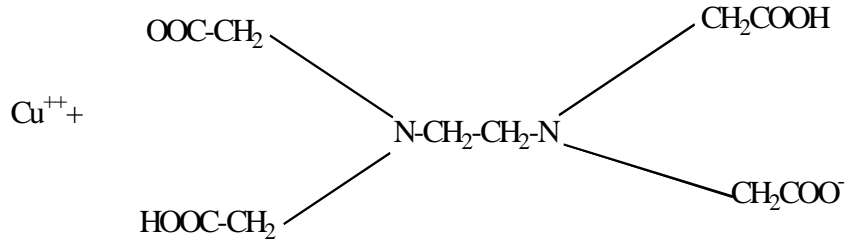
يتفاعل النحاس Cu^{+2} مع الـ EDTA طبقا للمعادلة :





حيث: M أيون الفلز

L اللاقط



EDTA : Ethylene DiammineTetraacetic Acid(disodium salt)

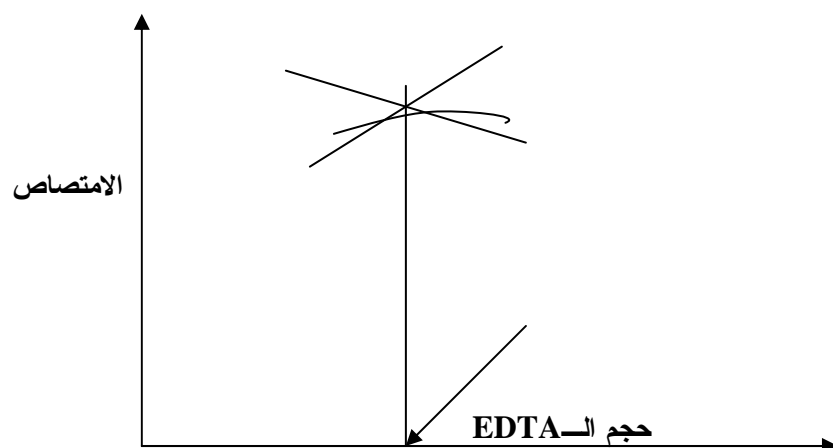
يقاس امتصاص المحلول أثناء المعايرة عند $\lambda_{\max} = 625nm$ حيث أن كل من Cu^{2+} و CuY^{2-} يمتصان عند $\lambda_{\max} = 625nm$ إلا أن المعقد CuY^{2-} يمتص بشكل

اقوي من Cu^{2+} وعند رسم العلاقة بين حجم محلول الـ EDTA المضاف (اللاقط L_1) والامتصاص نجد أن الامتصاص يزداد إلي أن يصل إلي نقطة التكافؤ ويلعب الرقم الهيدروجيني دورا مهما في تركيب المعقد ويتم التفاعل عند $pH = (2.4 - 2.8)$ لذلك يجب تثبيته باستخدام محلول منظم من خلات الصوديوم وحمض الهيدروكلوريك ليعطي الرقم المحدد المذكور .

المواد المطلوبة :

- 1- محلول منظم من حمض الهيدروكلوريك وحمض الخل (4.1g) من خلات الصوديوم إلي 50ml من الماء المقطر ثم يضاف حمض الهيدروكلوريك (0.1M) حتي نصل إلي الرقم 2.2 بواسطة الـ $pH - meter$.
- 2- يحضر محلول الـ EDTA تركيزه (0.2M) من الملح الصوديومي للـ EDTA خطوات العمل :
 - 1- ضع 10ml من Cu^{2+} في خلية جهاز المطياف وخفف بالماء المقطر واستخدم المقلب المغنطيسي وثبت الطول الموجي عند $\lambda_{max} = 625nm$.
 - 2- أضف 1ml من الـ EDTA ثم قس الامتصاص مقابل المحلول الخالي.
 - 3- كرر الخطوة (2) بزيادة حجم الـ EDTA المضاف تدريجيا وقس شدة الامتصاص وقرب نقطة التكافؤ (عندما تقترب قيم شدة الامتصاص) تضاف أحجام قليلة من الـ EDTA.
 - 4- ارسم علاقة بين شدة الامتصاص وحجم الـ EDTA المضاف بالمليمتر وينتج من ذلك مستقيمين متقاطعين.
 - 5- مد المستقيمين المتقاطعين عند نقطة التكافؤ ومن المنحني اوجد حجم الـ EDTA المكافئ للنحاس Cu^{2+} .

6- احسب التركيز المولاري للنحاس Cu^{2+} .



دراسة طيفية لتركيب المركبات المعقدة مثل الحديد (2+) مع 1.10 phenanthroline

تمهيد نظري :

لدراسة النسبة الجزيئية بين الكاشف الطيفي والمادة المراد قياسها نجد ان هنالك ثالث طرق للقيام بذلك هي :

- 1- طريقة المسبة الجزيئية
- 2- طريقة المتغيرات المستمرة
- 3- طريقة نسبة الميل

طريقة النسبة الجزيئية Molar Ratio Method

في هذه الطريقة يثبت تركيز ايون الفلز ويزداد تركيز الكاشف اللوني تدريجيا
المواد المستخدمة :

- 1- كبريتات الحديد (2+) النشادرية (0.0005M)
- 2- الكاشف الطيفي (1.10phenanthroline) تركيزه (0.0005M).
- 3- خلات الصوديوم 10g /100ml
- 4- هيدروكسيل امين 10g /100ml

خطوات العمل:

- 1- حضر 11دورق قياسي سعة 50ml وضع في كل دورق
 $1.10 \text{ phenanthroline} + 8 \text{ ml NaAc} + 1 \text{ ml NH}_2\text{OH} + 4 \text{ ml Fe}^{++}$

رقم الدورق	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
حجم ثابت من حديد Fe^{++}	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
حجم الكاشف الكيفي	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24
شدة الامتصاص											

ثم خفف بالماء المقطر حتي العلامة 50ml ثم انتظر 10_{min} ليثبت اللون.

2- قس شدة الامتصاص لكل دورق مقابل المحلول الخالي عند $\lambda_{max} = 508nm$

3- ارسم العلاقة بين شدة الامتصاص $\frac{[M]}{indicator}$ نحصل على خطين مستقيمين

وبتمديدهما يلتقيان عند نقطة تحدد نسبة عدد مولات الكاشف إلي عدد مولات الحديد (2+) في المركب المعقد.

الطريقة الثانية:

طريقة التغيرات المستمرة Continues variation method

يثبت مجموع التراكيز المولارية للحديد (2+) والكاشف الطيفي في المحلول ولكن نغير نسبة كل منهما إلي الآخر.

خطوات العمل :

1- انقل الحجوم الموضحة في الجدول التالي من الحديد (2+) الي 11 دورق قياسي سعة 50ml ثم أضف الي كل منهما 1ml من الهيدروكسيل امين (عامل مختزل) + 8ml NaAC ثم أضف الي كل الدوارق على التوالي الحجوم المبينة في الجدول

من الكاشف الطيفي (1.10phenanthroline) ثم خفف بالماء حتي العلامة 50ml
ثم انتظر 10_{min}

2- قس شدة الامتصاص عند $\lambda_{\max} = 508nm$ مقابل المحلول الخالي

رقم الدورق	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
حجم Fe^{+2} ذو التركيز $5 \times 10^{-4} M$	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
حجم الكاشف الطيفي ذو التركيز $5 \times 10^{-2} M$	20	18	16	14	12	10	8	6	4	2	0
الكسر الجزيئي $\frac{V_M}{V_M + V_L}$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
شدة الامتصاص											

3- ارسم العلاقة بين شدة الامتصاص والكسر الجزيئي ومن الرسم نحصل على

النسبة الجزيئية بين ايون الفلز والكاشف.

الطريقة الثالثة :

طريقة نسبة الميل Slope ratio method

طريقة العمل:

1- حضر سلسلتين من المحاليل في السلسلة الأولى تضاف كميات مختلفة من الحديد (2+) إلي كميات زائدة وثابتة من الكاشف الطيفي (استخدم نفس الإضافات

- السابقة في الطريقتين) وفي السلسلة الثانية تضاف كميات مختلفة من الكاشف الطيفي الي كميات زائده وثابتة من الحديد (2+) وبرسم العلاقة بين شدة الامتصاص وتركيز المكون المتغير نحصل على خط مستقيم لكل سلسلة وقياس ميله نستطيع معرفة النسبة الجزيئية للمركب المعقد
- 2- انقل 30ml من الحديد (2+) الي 5 دوارق قياسية سعة 50ml ثم أضف 1-2-3-4-5ml من الكاشف الطيفي
- 3- انقل 30ml من الكاشف الطيفي الي 5 دوارق قياسية سعة 50ml ثم أضف 1-2-3-4-5ml من حديد (2+) ثم اوجد تركيب المعقد الملون.

تعيين الصيغة الجزيئية لمتراكب

تمهيد نظري:

يمكن استعمال ظاهرة امتصاص المتراكبات في المجال الضوئي وفوق البنفسجي في تعيين صيغتها الجزيئية وحساب ثابت تكوينها ويمكن استعمال طريقة النسبة المولية وطريقة التغير المستمر

المواد المطلوبة :

1- كلوريد نحاس ثنائي 0.005M

2- ميثانول ثنائي ايثل الثيوكرامات 0.005M

الأدوات المطلوبة :

1- دوارق حجميه سعة 25ml, 250ml

2- ماصة مدرجة سعة 1ml.

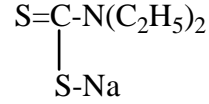
طريقة العمل:

أ- طريقة النسبة المولية :

- 1- حضر سلسلة المحاليل التي تحتوي على الكمية نفسها احد ايونات الفلز وسلسلة تحتوي على تراكيز مختلفة من المكون الثاني الذي غالبا مايكون لاقط (Ligand) او مركب مخلبي (Chelate)
- 2- قس امتصاص هذه المحاليل عند طول موجي يمتصه فقط المترابك ولا يمتصه ايون الفلز ولا اللاقط أو المركب المخلبي .
- 3- ارسم علاقة بين قيم الامتصاص والتركيز المولاري للمترابك الي التركيز المولاري لايون الفلز .

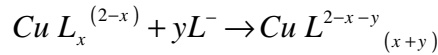
- 4- حدد نقاط التقاطع التي تمثل على المحور السيني عدد مولات المركب المخلبي المرتبطة بمول واحد من الفلز

يمكن كتابة المعادلة بين ايون النحاس الثنائي وثنائي ايثيل الثيوكرامات



الذي يعطي الرمز (L) الذي يكون مع النحاس الثنائي

متراكبين حسب التفاعل ين التاليين:



نجد أن المترابك الأول لونه اصفر أما الثاني فلونه بني يمتص الضوء عند طول

$$\lambda_{\text{max}} = 430\text{nm} \text{ موجي}$$

- 5- خذ عشرة دوارق حجميه سعة كل منها 25ml ورقمها وضع في كل واحد

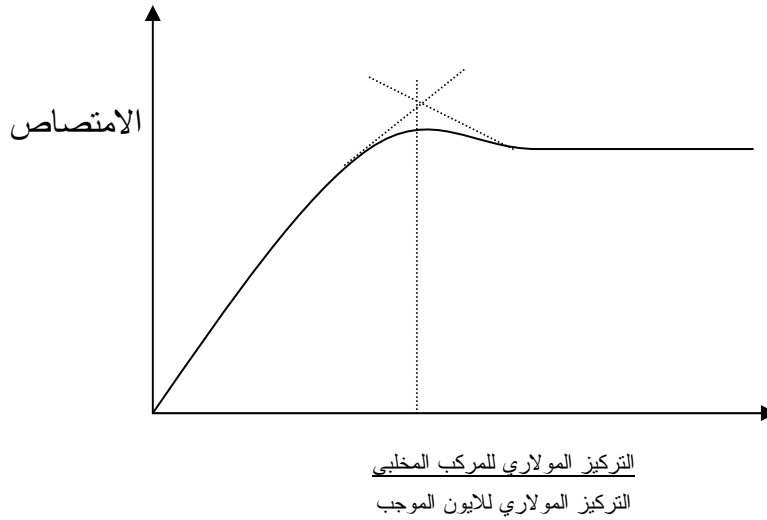
منها 3ml من النحاس الثنائي .

6- أضف بالماصة المدرجة $1ml$ من محلول ثنائي إيثيل الثيوكاربامات الي الدورق رقم 1 و $2ml$ للدورق رقم 2 و $3ml$ للدورق رقم 3 وهكذا الي الدورق العاشر .

7- خفف المحلول في كل الدوارق العشرة الي $25ml$ باستعمال الميثانول وخذ قراءة الامتصاص لكل محلول عند $\lambda_{max} = 430nm$ مستعملا الميثانول كمحلول مرجع.

8- ارسـم منحنـي الامتصاص بدلالة نسبة عدد المولات للمركب المخلي الي عدد مولات ايون النحاس

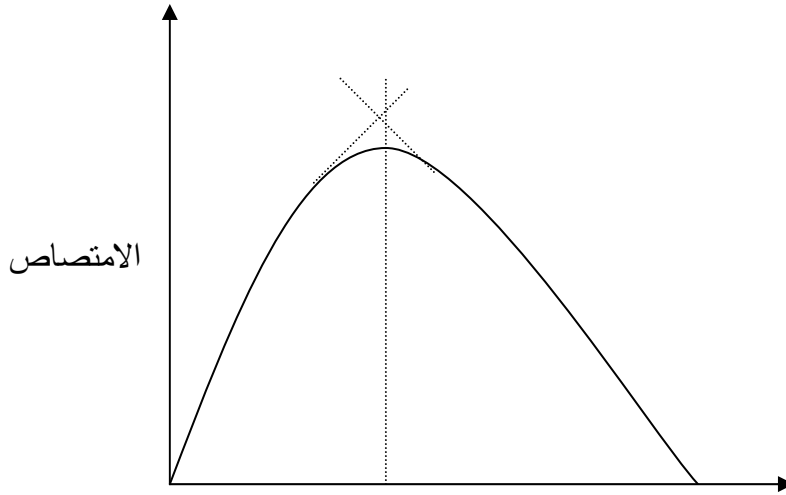
9- مد الخطوط المستقيمة في المنحني وعين نسبة عدد المولات للمركب المخلي الي عدد مولات الفلز في المتراكب وذلك من تقاطع الخطين المستقيمين ومن ثم عين الصيغة الجزيئية للمتراكب .



طريقة التغير المستمر لتعيين الصيغة الجزيئية لايون الحديد الثلاثي مع الثيوسينات

تمهيد نظري :

في هذه الطريقة تمزج محاليل من الفلز والمركب المخلي لها التركيز نفسه تماما بنسب حجميه مختلفة بحيث يكون الحجم النهائي ثابت في كل حالة ويقاس الامتصاص لكل محلول عند قمة موجة الامتصاص للمترابك الناتج مع إجراء لتصحيح لقيم الامتصاص وذلك بطرح معامل امتصاص المحاليل المستعملة قبل التفاعل إن وجد ومن ثم يرسم منحنى الامتصاص بدلالة نسبة حجم احد الكاشفين الي الحجم الكلي . ويظهر المنحنى قمة امتصاص مرافقة لنسبة المركب المخلي في المترابك كما سيظهر من الشكل التالي:

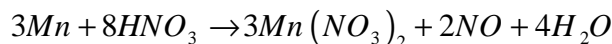


تجربة رقم (26)

تعيين المنجنيز في الحديد الصلب بواسطة التحليل اللوني

تمهيد نظري:

تذاب عينة من الحديد التي تحتوي علي منجنيز في حمض النيتريك وفقا للمعادلة :



المنجنيز الثنائي المتكون يتم أكسدته إلي ايون البرمنجينات $(MnO_4)^-$ البنفسجي اللون والذي له طيف امتصاص عند $\lambda_{max} = 525nm$ وتتم عملية الأكسدة بواسطة

(KIO_4) بالغليان لإسراع التفاعل وتضاف $(NH_4)_2S_2O_8$ Ammonium persulphate

للتخلص من اكاسيد النيتروجين المتبقية من التفاعل الأول وبغض

الشوائب العضوية الموجودة في عينة الحديد ويتم التخلص من الزيادة من ايون

$(S_2O_8^{--})$ بالغليان . وإذا احتوت عينة الحديد علي بغض الايونات الملونة مثل

$Ni^{+2}, Co^{+2}, V^{+3}, Cr^{+3}, Ce^{+3}$ والتي تتداخل في عملية قياس امتصاص ايون

$(MnO_4)^-$ البنفسجي اللون ففي هذه الحالة يستخدم جزء من محلول عينة الحديد

بعد إذابته في HNO_3 كمحلول خالي blank أثناء قياس امتصاص ايون

$(MnO_4)^-$ وذلك للتخلص من امتصاص تلك الايونات الملونة .

يضاف حمض H_3PO_4 ليكون معقدا عديم اللون مع ايون Fe^{+3} الذي له لون

اصفر والذي يتداخل أثناء قياس امتصاص ايون $(MnO_4)^-$.

خطوات العمل

1- حضر المنحني القياسي standard curve كالاتي

يذاب 0.1g من المنجنيز النقي في 10ml من HNO_3 ويغلي المحلول للتخلص من

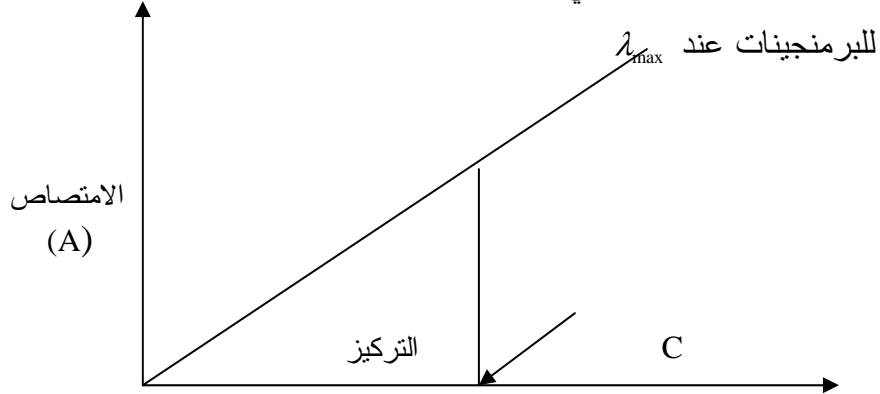
اكاسيد النيتروجين ثم يضاف بحذر 1.0g من $(NH_4)_2S_2O_8$ ثم يغلي بلطف لمدة

ربع الساعة وإذا كان المحلول بنفسجي أو يحتوي على أكسيد المنجنيز البني يضاف 1.0g من Na_2CO_3 ثم يسخن لمدة خمس دقائق للتخلص من SO_2 ثم يبرد وخفف المحلول إلى لتر . انقل أحجام مختلفة من هذا المحلول إلى خمسة دوارق مخروطية سعة 100ml ثم أضف إليها H_3PO_4 من 3-5ml وبع ذلك يضاف حوالي 0.4g من (KIO_4) إلى كل أربعة دوارق فقط ويغلي لمدة خمسة دقائق لتكون أيون $(MnO_4)^-$ البنفسجي اللون أما المحلول الخامس فلا يضاف إليه (KIO_4) لأنه سوف يستخدم كمحلول خالي .

يقاس طيف الامتصاص لكل محلول مع استخدام المحلول الخالي ويقاس λ_{max} التي تقع بين 480 – 600nm ثم ارسم المنحني القياسي .

2- خذ عينتين من الحديد وزن كل منهما 0.8g وتذاب كل منهما في HNO_3 مع الغليان لعدة دقائق ثم تعامل كما في الخطوة السابقة مع ملاحظة إضافة (KIO_4) لأحد المحلولين فقط إما الآخر فيستخدم كمحلول خالي ثم يقاس طيف الامتصاص للمحلول المضاف إليه (KIO_4) مقابل المحلول الخالي عند λ_{max} المتوقعة بين 480 – 600nm .

3- احسب تركيز المنجنيز في عينة الحديد باستخدام المنحني القياسي ثم احسب النسبة المئوية للمنجنيز في عينة الحديد . احسب معامل الامتصاص الجزيئي



الحسابات : بمعرفة تركيز العينة المجهولة وحيث أن

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c$$

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

الأشعة تحت الحمراء

Infra-red Spectroscopy

تمهيد نظري:

يؤدي امتصاص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية إلى حركة إلكترونية (انتقال إلكتروني) بينما يؤدي امتصاص الأشعة تحت الحمراء إلى حركة اهتزازية للذرات المكونة للجزيء.

ينشأ عن الحركة الاهتزازية للذرات بالنسبة لبعضها البعض تغير دوري في:

أ- طول الروابط الكيميائية.

ب- الزوايا بين هذه الروابط.

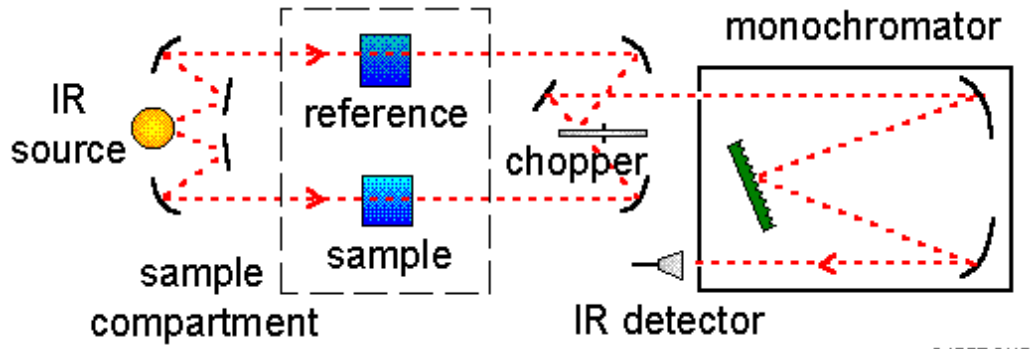
تتوقف طاقة الأشعة الممتصة لأي من الحركات الاهتزازية في الجزيء على:

أ. نوع الذرات.

ب. طبيعة الروابط الكيميائية المتضمنة في الحركة الاهتزازية.

لذا فإنه بتحليل طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء يمكن معرفة طاقة الامتصاص، ومنها يمكن معرفة نوع الذرات والروابط الموجودة في الجزيء (المجموعات الوظيفية) بالتحليل النوعي، وعليه يعتبر طيف الأشعة تحت الحمراء إحدى الوسائل المألوفة لتشخيص المجاميع الوظيفية، ولكن للتعرف الكامل على

عينة ما لا يمكن الوصول إليها إلا بمساندة طرق أخرى مثل طيف الكتلة mass spectroscopy ، وطيف الأشعة فوق البنفسجية، وطيف الرنين المغناطيسي N.M.R. تقاس أطيف الأشعة تحت الحمراء عن طريق معرفة طول موجة الأشعة λ التي تمتصها مادة ما ويعتبر الميكرون μm وحدة قياس الطول الموجي. كما يمكن قياس هذه الأطيف بواسطة وحدات التردد التي يعبر عنها بالعدد الموجي cm^{-1} عند دراسة الأشعة تحت الحمراء.



تجربة رقم (27)

الكشف عن المجموعات الوظيفية للمركبات العضوية السائلة باستخدام جهاز الأشعة تحت الحمراء (IR)

تمهيد نظري:

يستعمل طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للتعرف على المجموعات الوظيفية للمركبات العضوية، حيث يتم التعرف على هذه المجموعات من خلال مواقعها في طيف الأشعة تحت الحمراء وبالتالي إعطاء صورة تقريبية لبنية المركب المراد الكشف عنه.

المواد الكيميائية المطلوبة:

رابع كلوريد الكربون.

1- حمض الخل.

2- نيتروبنزين.

3- أسيتون.

الأدوات المستخدمة:

1- أقراص بروميد البوتاسيوم KBr.

خطوات العمل:

أولاً: إعداد العينة:

1. تنظيف أقراص بروميد البوتاسيوم بالأسيتون.
2. أخذ نقطة صغيرة من المادة العضوية السائلة الأولى ووضعها على قرص بروميد البوتاسيوم ثم يوضع قرص آخر فوق هذه النقطة فينتشر السائل على هيئة غشاء رقيق ، ثم تثبت هذين القرصين على حامل معدني.

ثانياً: التعرف على المجموعات الوظيفية:

1. ابدأ بتشغيل الجهاز حسب الخطوات المرفقة بالجهاز.
2. ضع الحامل المعدني لأقراص بروميد اليوتاسيوم في مسار الأشعة.
3. من خلال جدول مواقع المجموعات الوظيفية تعرف على المجموعات الوظيفية للعيينة ومن ثم تعرف على بنية المركب.
- 4- كرر الخطوات أعلاه للعينات السائلة الأخرى.

النتائج والحسابات:

- 2- حدد مواقع المجموعات الوظيفية لكل عينة في جدول
- 3- تعرف على بنية المركب لكل عينة

تجربة رقم (28)

الكشف عن المجموعات الوظيفية للمركبات العضوية الصلبة باستخدام جهاز الأشعة تحت الحمراء (IR)

تمهيد نظري:

يستعمل طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للتعرف على المجموعات الوظيفية للمركبات العضوية، حيث يتم التعرف على هذه المجموعات من خلال مواقعها في طيف الأشعة تحت الحمراء وبالتالي إعطاء صورة تقريبية لبنية المركب المراد الكشف عنه.

المواد الكيميائية المطلوبة:

- 1- حمض البنزويك (صلب).
- 2- بروميد البوتاسيوم.
- 3- أسيتون.

الأدوات المستخدمة:

- 1- حامل العينة الصلبة.
- 2- المطحن.
- 3- ملعقة صغيرة.

خطوات العمل:

أولاً: إعداد العينة:

1. زن 0.001 g من حمض البنزويك.
2. زن 0.1 g من بروميد البوتاسيوم.
3. اخلط الوزنين في المطحن، ثم اطحن لمدة عشر دقائق في القاع بشكل دائري.

4. انقل الخليط إلى القطعة المخصصة للكبس ووزعه على السطح بشكل متساوٍ، ثم ضعه في المكبس.

5. شغل الكمبرسور لمدة عشر دقائق لسحب الغازات والرطوبة.

6. اقل الصمام الجانبي واكبس بالعصا إلى 1000 kg لمدة ربع ساعة.

7. نزل الضغط ببطء إلى الصفر.

8. اقل الجهاز، ثم أخرج القرص برفق باستخدام ملعقة صغيرة.

9. ضع القرص في حامل العينة الصلبة.

ثانياً: التعرف على المجموعات الوظيفية:

1. ابدأ بتشغيل الجهاز حسب الخطوات المرفقة بالجهاز.

2. ضع الحامل المعدني للعينة الصلبة في مسار الأشعة.

3. من خلال جدول مواقع المجموعات الوظيفية تعرف على المجموعات الوظيفية

للعينة، ومن ثم تعرف على بنية المركب.

النتائج:

1- حدّد مواقع المجموعات الوظيفية لحمض البنزويك في الجدول المرفق.

2- تعرّف على بنية المركب.

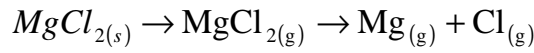
الانبعاث الذري بالذهب

تمهيد نظري:

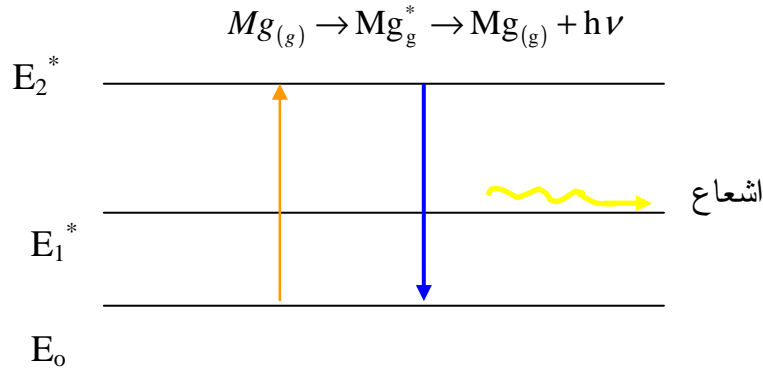
عند تمرير العينة في شكل رذاذ عن طريق المرشة إلى داخل الذهب تحدث الخطوات التالية بتتابع سريع.

- تبخر المذيب أو احتراقه مخلفاً جسيمات صلبة من المركبات المذابة في المحلول.

- تتبخر أو تنصهر الجسيمات الصلبة وتتحول جزئياً إلى ذرات مستقرة في الحالة الغازية كما يلي:



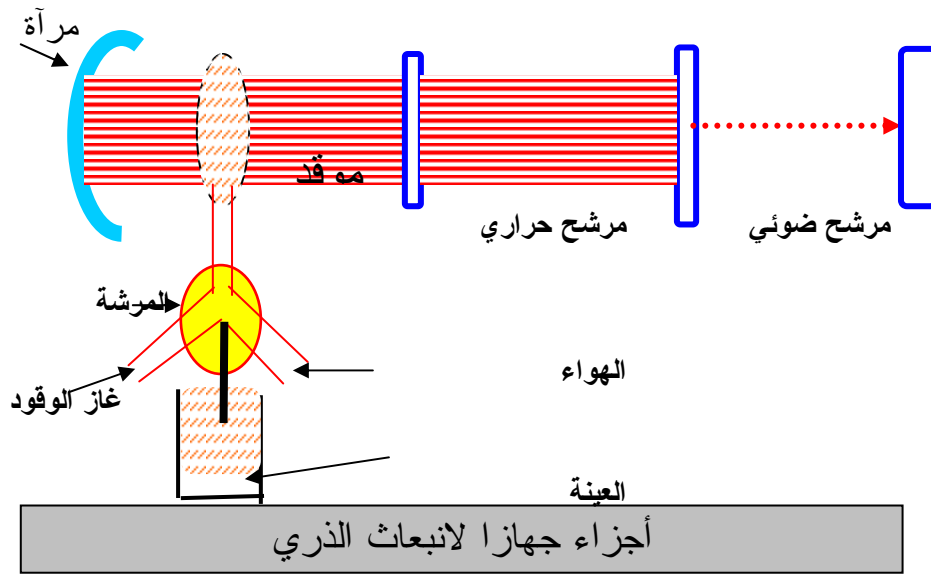
- يُثار جزء قليل جداً من هذه الذرات الحرة المستقرة بواسطة الطاقة الحرارية ولأنها غير مستقرة فإنها تعود بسرعة إلى حالة الاستقرار بفقد طاقتها المكتسبة على هيئة انبعاث أشعة مرئية أو فوق بنفسجية مميزة لكل عنصر كما يلي:



شدة الأشعة المنبعثة تتناسب طردياً مع عدد الذرات وبالتالي مع التركيز

(تحليل كمي).

وبين الشكل أدناه رسم تخطيطي لجهاز الانبعاث الذري اللهب.



تجربة رقم (29)

تحليل الماء باستخدام جهاز الانبعاث الذري.

تمهيد نظري:

أهم الأيونات الموجودة في الماء هي الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم وتوجد عناصر أخرى بكميات ضئيلة مثل الماغنيسيوم والليثيوم. تراكيز هذه العناصر في الماء لها أهميتها من الناحية الطبية والصناعية والزراعية. وتكمن أهمية تحليل الماء لتأثيره على خواص التربة وبالتالي على النبات. ويمكن في هذه التجربة تقدير العناصر مثل الصوديوم والبوتاسيوم باستخدام طريقة الانبعاث الذري.

المواد الكيميائية المطلوبة:

- 1- كلوريد الصوديوم.
- 2- كلوريد البوتاسيوم.
- 4- الماء المقطر.

الأدوات المستخدمة:

- 1- ميزان.
- 2- كأس سعة 100 ml.
- 3- دوارق قياسية سعة 1000 ml.
- 5- دوارق قياسية سعة 100 ml.

خطوات العمل:

أولاً: تحضير المحاليل القياسية:

1. حضر محلولاً قياسياً تركيزه 1000p.p.m من البوتاسيوم من مادة كلوريد البوتاسيوم في دوارق قياسي سعة 1000 ml.

2. باستخدام قانون التخفيف خفف المحلول الأساسي p.p.m 1000 إلى 100-p.p.m في ورق قياسي سعة 1000 ml.
3. باستخدام قانون التخفيف حضر المحاليل القياسية التالية: (5, 10, 15, 20, 25 p.p.m) في دوائر قياسية سعة 100 ml وذلك من محلول البوتاسيوم 100 p.p.m.
4. أعد الخطوات السابقة لتحضير الصوديوم من مادة كلوريد الصوديوم.

ثانياً: إيجاد تركيز المجهول:

1. ابدأ بتشغيل الجهاز لقياس البوتاسيوم حسب الخطوات المرفقة مع الجهاز.
2. باستخدام المحلول الخالي والمحلول ذي التركيز الأعلى اضبط حساسية الجهاز.
3. ابدأ بقياس الانبعاث للمحاليل القياسية مبتدئاً بالأدنى ثم الأعلى، ثم سجل النتائج في جدول.
4. قس انبعاث المجهول (ماء الصنبور، ماء الصحة).
5. كرر الخطوات أعلاه لقياس الصوديوم.

النتائج والحسابات:

1. وزن كلوريد البوتاسيوم اللازم لتحضير 1000 p.p.m من البوتاسيوم في ورق قياسي سعة 1000 ml.
2. الحجم المأخوذ من المحلول الأساسي 1000 p.p.m لتحضير 100-p.p.m في ورق قياسي سعة 1000 ml.
3. الأحجام المأخوذة من المحلول القياسي 100 p.p.m لتحضير المحاليل القياسية التالية (5, 10, 15, 20, 25 p.p.m) في دوائر سعة 100 ml.

4. نتائج الانبعاث المقابلة للتراكيز المختلفة للمحاليل القياسية والمجهول في الجدول المرفق.
5. رسم منحنى التدرج القياسي بين التركيز والانبعاث.
6. حدد تركيز المجهول من الرسم.
7. جميع ما سبق مع عنصر الصوديوم.

تجربة رقم (30)

تحديد تلوث ملح الطعام بالبوتاسيوم والكالسيوم باستخدام جهاز الانبعاث الذري.

تمهيد نظري:

يتكون ملح الطعام من كلوريد الصوديوم (NaCl)، إلا أن ملح الطعام يمكن أن يحتوي على بعض الشوائب ومن أهمها أملاح البوتاسيوم والكالسيوم ولذلك فمن الضروري تحديد هذه الشوائب في ملح الطعام، وذلك عن طريق رسم منحنى التدرج القياسي باستخدام محاليل قياسية من البوتاسيوم والكالسيوم وإيجاد تراكيز المجهول من الرسم.

المواد الكيميائية المطلوبة:

- 1- كلوريد البوتاسيوم.
- 2- نترات الكالسيوم.
- 3- ماء مقطر.

الأدوات المستخدمة:

- 1- ميزان.
- 2- كأس سعة 1000 ml.
- 3- دوارق قياسية سعة 1000 ml.

4- دوارق قياسية سعة 100 ml.

خطوات العمل:

أولاً: تحضير المحاليل القياسية:

1. حضر محلولاً قياسيًّا تركيزه 1000 p.p.m من البوتاسيوم من مادة كلوريد البوتاسيوم في دوارق قياسي سعة 1000 ml.
 2. باستخدام قانون التخفيف خفف المحلول الأساسي 1000 p.p.m إلى 100- p.p.m في دوارق قياسي سعة 1000 ml.
 3. باستخدام قانون التخفيف حضر المحاليل القياسية التالية: (5, 10, 15, 20, 25 p.p.m) في دوارق قياسية سعة 100 ml وذلك من محلول البوتاسيوم 100 p.p.m.
- أعد الخطوة رقم 1 لتحضير الكالسيوم من مادة نترات الكالسيوم، وأعد الخطوة رقم 3 لتحضير محاليل قياسية من الكالسيوم في دوارق سعة 100 ml تركيزها كما يلي: (25, 50, 75, 100, 125 p.p.m) وذلك من المحلول الأساسي للكالسيوم (1000 p.p.m).

ثانياً: إعداد المجهول (ملح الطعام):

1. أذب 10g من ملح الطعام NaCl في دوارق سعة 100 ml.

ثالثاً: إيجاد تركيز المجهول:

1. ابدأ بتشغيل الجهاز لقياس البوتاسيوم حسب الخطوات المرفقة مع الجهاز.
2. باستخدام المحلول الخالي والمحلول ذي التركيز الأعلى اضبط حساسية الجهاز.
3. ابدأ بقياس الانبعاث للمحاليل القياسية مبتدئاً بالأدنى ثم الأعلى، ثم سجل النتائج في الجدول المرفق في كراسة المتدرب.

4. قس انبعاث المجهول.
5. كرر الخطوات أعلاه لقياس الكالسيوم.

النتائج والحسابات:

1. وزن كلوريد البوتاسيوم اللازم لتحضير 1000 p.p.m من البوتاسيوم في ورق قياسي سعة 1000 ml.
2. الحجم المأخوذ من المحلول الأساسي 1000p.p.m لتحضير 100 p.p.m في ورق قياسي سعة 1000 ml.
3. الأحجام المأخوذة من المحلول القياسي 100 p.p.m لتحضير المحاليل القياسية التالية: (5,10,15,20,25 p.p.m) في دوارق سعة 100 ml.
4. نتائج الانبعاث المقابلة للتركيز المختلفة للمحاليل القياسية والمجهول في الجدول المرفق.
5. رسم منحنى التدرج القياسي بين التركيز والانبعاث.
6. حدد تركيز المجهول من المنحنى .
7. ثم احسب تركيز المجهول بـ (i) p.p.m ($\mu g / g$) .
- 1- كنسبه مئوية (g/g) %.

بإتباع:

$$1 - \frac{p.p.m(\mu g / ml) \times final\ volume \times d.\ factor}{weight\ of\ the\ sample\ (g)}$$

$$2 - \% = \frac{p.p.m(\mu g / ml) \times final\ volume \times d.\ factor \times 10^{-4}}{weight\ of\ the\ sample\ (g)}$$

8. أوجد جميع ما سبق مع عنصر الكالسيوم مع مراعاة عدم تخفيف المحلول الأساسي للكالسيوم ، واستخدام محاليل قياسية تركيزها: (25, 50, 75, 100, 125 p.p.m).

الامتصاص الذري باللهب Atomic Absorption

تمهيد نظري:

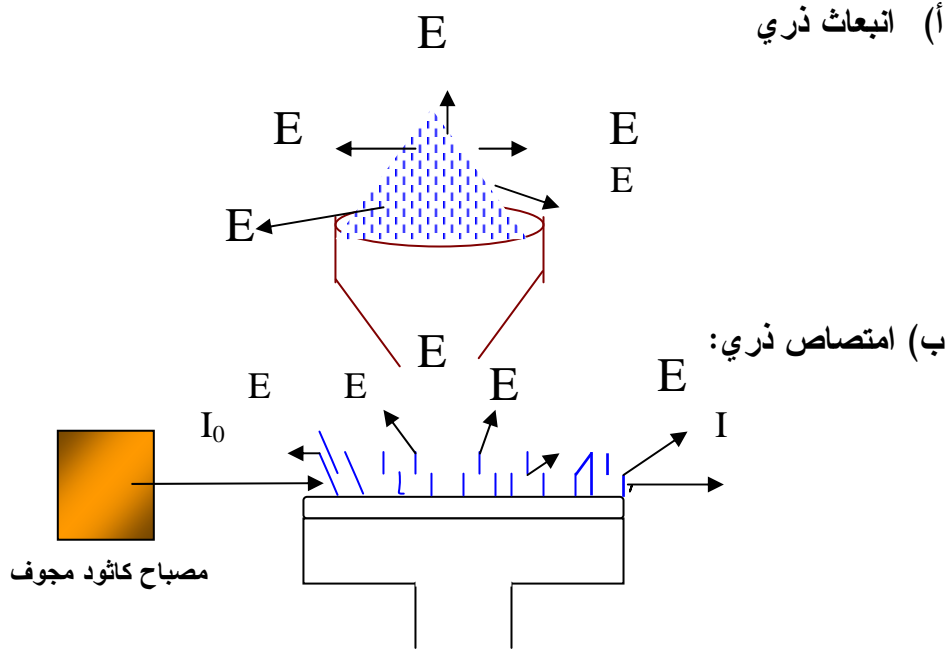
الامتصاص الذري Atomic Absorption والذي يعرف اختصاراً بـ "AA" من الطرق التحليلية المعتمدة على امتصاص أشعة فوق بنفسجية أو مرئية بواسطة ذرات المادة في الحالة الغازية، يتم تحويل العينة إلى ذرات بواسطة بخ محلول العينة إلى اللهب، هذه الذرات المتكونة تمتص أشعة آتية من مصدر مصباح كاثود المجوف. يعتبر جهاز الامتصاص الذري من أكثر الأجهزة استخداماً في المختبرات في مجال التحليل الطيفي الذري وذلك بسبب البساطة والحساسية العالية التي قد تصل إلى جزء في البليون p.p.b

المبدأ:

عند سحب محلول العينة إلى داخل اللهب بواسطة المرشة atomizer، يتبخّر أو يحترق المذيب تاركاً العينة والتي بدورها تتفكك بواسطة الطاقة الحرارية إلى ذرات. الجزء الأكبر من هذه الذرات تكون في حالة الاستقرار، وجزء يسير منها (حوالي 5%) يثار ويبعث أشعة (في شكل خطوط) مميزة للعنصر (طريقة الانبعاث الذري).

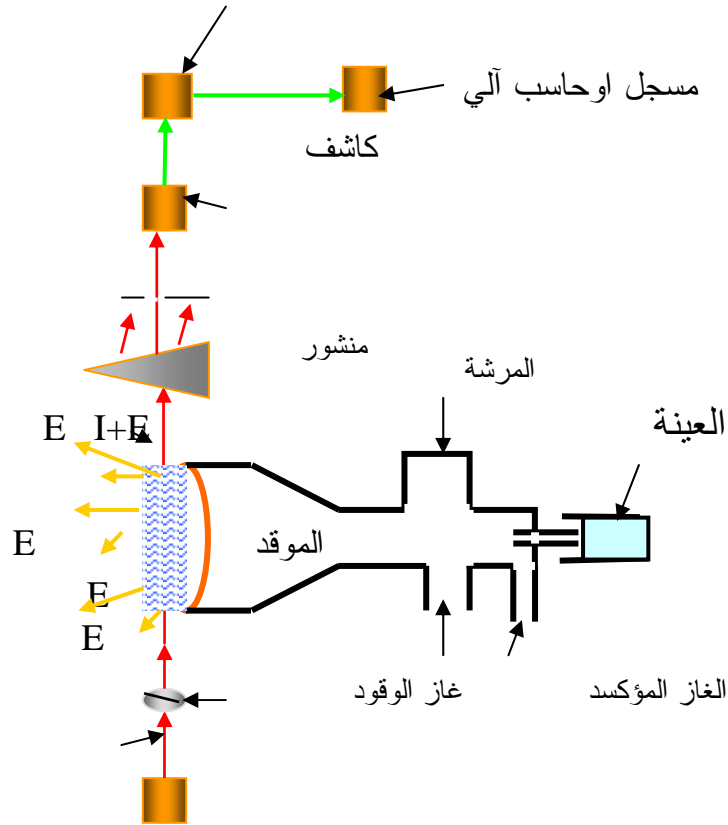
أما الذرات المستقرة (حوالي 95%) فتمتص أشعة خاصة بها آتية من مصباح كاثود المجوف (الكاثود مصنوع من المادة المراد تحليلها)

الامتصاص الناتج يتناسب طردياً مع عدد الذرات والذي بدوره يتناسب طردياً مع التركيز، إذاً تحليل كمي. ويمكن تمثيل الطريقتين كما يلي:



نلاحظ أن الانبعاث يحدث في طريقة الامتصاص الذري ولكن لتفادي هذه الظاهرة والتأكد من أن الامتصاص فقط هو الذي يقاس يتم إخضاع الجهاز إلى عملية تعديل modulation
مكونات جهاز الامتصاص الذري:

- يتكون الجهاز من الأجزاء الرئيسية التالية كما في الشكل أدناه
- 1-مصدر خطي لإصدار الأشعة، وهذا في العادة عبارة عن المصباح ذي المهبط المجوف.
 - 2-وسيلة لتحويل المادة إلى ذرات حرة، ويتم ذلك عن طريق اللهب أو بالتسخين الكهربائي.
 - 3-موحد طول الموجة، وذلك لفصل خط الرنين المطلوب.
 - 4-مُقَدِّر، ويستخدم عادة الخلية الضوئية المضاعفة، كما تكبر استجابة المقَدِّر بالاستعانة بمكبر، ومن ثم تعرض هذه الاستجابة على آلة عرض مناسبة، والتي قد تكون مسجل أو مقياس مدرج أو رقمي
- مكبر تيار متردد



تجربة رقم (31)

تقدير تركيز الماغنيسيوم باستخدام جهاز الامتصاص الذري

تمهيد نظري:

في هذه التجربة يتم تقدير عنصر الماغنيسيوم، وذلك عن طريق تحضير محاليل قياسية من الماغنيسيوم، وتقدير امتصاصها، ورسم منحنى التدرج القياسي، ومن ثم تقدير امتصاص المجهول، وإيجاد تركيزه من الرسم البياني.

المواد الكيميائية المطلوبة:

1- كلوريد الماغنيسيوم.

2- ماء مقطر.

الأدوات المستخدمة:

1- ميزان حسّاس.

2- كأس سعة 100 ml.

3- ورق قياسي سعة 1000 ml.

4- دوارق قياسية سعة 100 ml.

خطوات العمل:

أولاً: تحضير المحاليل القياسية:

1. حضر محلولاً قياسياً تركيزه 1000 p.p.m من الماغنيسيوم من مادة كلوريد

الماغنيسيوم في ورق قياسي سعة 1000 ml.

2. باستخدام قانون التخفيف خفف المحلول الأساسي 1000 p.p.m إلى 100 p.p.m

في ورق قياسي سعة 100 ml.

3. باستخدام قانون التخفيف خفف المحلول الأساسي 100 p.p.m إلى 10ppm

في ورق قياسي سعة 100ml.

4. باستخدام قانون التخفيف حضر المحاليل القياسية التالية: (0.2, 0.4, 0.6, 0.8)

1.0ppm في دوارق قياسية سعة 100 ml وذلك من محلول الماغنيسيوم 10

p.p.m

ثانياً: إيجاد تركيز المجهول:

1. ابدأ بتشغيل الجهاز حسب الخطوات المرفقة.

2. قسّ امتصاص المحاليل القياسية.

3. قسّ امتصاص المجهول.

النتائج والحسابات:

1. وزن كلوريد الماغنيسيوم اللازم لتحضير 1000 p.p.m من الماغنيسيوم في

ورق قياسي سعة 1000 ml.

2. الحجم المأخوذ من المحلول الأساسي 1000 p.p.m لتحضير 100p.p.m في

ورق قياسي سعة 100 ml.

3. الحجم المأخوذ من المحلول الأساسي 100 p.p.m لتحضير 10p.p.m في ورق

قياسي سعة 100 ml.

4. الأحجام المأخوذة من المحلول القياسي 10p.p.m لتحضير المحاليل القياسية

التالية: (0.2,0.4,0.6,0.8,1.0 p.p.m) في دوارق سعة 100 ml.

5. أرفق النتائج والرسم البياني التي حصلت عليها من الجهاز.

6. تركيز الماغنيسيوم للعينة المجهولة.

تجربة رقم (32)

تقدير النحاس في الشاي باستخدام جهاز الامتصاص الذري

تمهيد نظري:

في هذه التجربة يتم تقدير عنصر النحاس، ويمكن تطبيق هذه الطريقة لتقدير العناصر الأخرى مثل النيكل. أملاح النحاس والنيكل تستخدم عادةً لحماية نبات الشاي من الآفات الزراعية والقرواح التي تحدث من الفطريات والتي تؤثر على الشاي، ويتم تقدير هذه العناصر للتأكد من الجودة النوعية لعينات الشاي. المحاليل القياسية في هذه التجربة لابد وأن تحتوي على نفس الوسط وذلك للتخلص من تداخلات العناصر مثل: الصوديوم والبوتاسيوم والألمونيوم.

المواد الكيميائية المطلوبة:

- 1- عينة من الشاي.
- 2- حمض النيتريك المركز.
- 3- كبريتات النحاس.
- 4- كلوريد الصوديوم.
- 5- كلوريد البوتاسيوم.
- 6- كلوريد الألمونيوم.
- 7- ماء مقطر.

الأدوات المستخدمة:

- 1- ميزان حسّاس.
- 2- سخان كهربائي.
- 3- كأس سعة 250 ml.

4- كأس سعة 100 ml.

5- ورق قياس سعة 25 ml.

6- دوارق قياسية سعة 100 ml.

خطوات العمل:

أولاً: إعداد العينة:

1. زن 0.5 g من عينة الشاي في كأس. أضف 5 ml من حمض النيتريك المركز إلى

محتويات الكأس ثم حرك المحلول لكي يتفاعل الحمض مع العينة.

2. في دولاب الغازات ضع المحلول على سخان كهربائي وبخر الحمض إلى أن

يصبح حجم المحلول 1 ml تقريباً.

3. برّد المحلول ثم أضف 10 ml من الماء المقطر ثم رشح المحلول في ورق

قياسي سعة 25 ml، وأكمل إلى العلامة بالماء المقطر.

ثانياً: تحضير المحاليل القياسية:

1. حضر محلولاً قياسيًّا من النحاس تركيزه 100 p.p.m من ملح كبريتات النحاس

في ورق قياس سعة 100 ml.

2. حضر محلولاً قياسيًّا يحتوي على: Na, K, Al في ورق قياس سعة 100 ml

واسأل مدرب العملي عن طريقة تحضيره وتركيزه.

3. باستخدام قانون التخفيف حضر المحاليل القياسية التالية: (2, 4, 6, 8, 10 p.p.m)

في دوارق قياسية سعة 100 ml وذلك من محلول النحاس 100 p.p.m مع

ملاحظة إضافة 1 ml من المحلول الذي يحتوي على: Na, K, Al.

ثالثاً: إيجاد تركيز المجهول:

1. ابدأ بتشغيل الجهاز حسب الخطوات المرفقة مع الجهاز.
2. قسّ امتصاص المحاليل القياسية.
3. قسّ امتصاص المجهول.

النتائج والحسابات:

1. أوجد وزن كبريتات النحاس اللازم لتحضير 100 p.p.m من النحاس في دورق سعة 100 ml.
2. أوجد الأحجام المناسبة المأخوذة من المحلول الأساسي 100 p.p.m لتحضير المحاليل القياسية: 2, 4, 6, 8, 10 p.p.m في دوارق سعة 100 ml.
3. أرفق النتائج والرسم البياني المأخوذة من الجهاز.
4. سجل تركيز النحاس.
5. أوجد تركيز النحاس في عينة الشاي بـ (i) p.p.m ($\mu g / g$)

تحليل المياه الملوثة

تمهيد نظري:

التلوث من أهم المشاكل المعاصرة اليوم خصوصا التلوث البيئي الذي يعترض حياة الإنسان . مما يضاعف دور المحلل الكيميائي في تشخيص هذه المعضلة بوسائله التي يمكن أن تشير إلي وجود التلوث ونسبته سندرس بعض التحاليل الخاصة بالمياه الملوثة حيث سنحلل كل من الكاديوم والكوبالت والرصاص والنيكل بطريقة الامتصاص الذري.

1- تحليل الكاديوم :

الحد المسموح به في مياه الشرب $0.01\text{mg} / l$ والري تصل إلي $0.05\text{mg} / l$ ويتم التحليل عن طريق لهب استلين هواء

المحاليل وتحضيرها:

- 1- حضر محلول أولي لايونات الكاديوم وذلك بإذابة 1g من معدن الكاديوم في حمض النيتريك (1:1) ثم خفف إلي لتر بواسطة الماء المقطر.
- 2- حضر محلول ثاني من ايونات الكاديوم تركيزه (10ppm) وذلك بأخذ 10ml من المحلول الأول ثم خففها إلي لتر بالماء المقطر.
- 3- حضر سلسلة لايونات الكاديوم باستخدام المحلول الثاني بحيث يتراوح تركيزها بين (0.5-2ppm)

طريقة العمل :

- 1- جهز مصباح المهبط المجوف لمعدن الكاديوم مع اختيار الطرق المثالية للعمل حسب الجهاز.
- 2- أشعل اللهب بحذر .

3- عاير الجهاز باستخدام المحلول الخالي (الماء المقطر) وعاير حساسيته بالمحلول الأكثر تركيزا ($2ppm$) كي تصل إبرة المؤشر إلي أقصى اليسار وليس الصفر.

4- قس امتصاص السلسلة العيارية ولا تتسي تصفير الجهاز بين كل محلول وآخر باستخدام المحلول الشاهد (الماء المقطر)

5- مثل قراءات الجهاز ببيانيا مع التركيز ثم قس امتصاص المحلول المجهول وحد تركيزه باستخدام المنحني البياني.

تحليل الكوبالت:

يستخدم لهب استلين هواء

المحاليل وتحضيرها:

1- حضر محلول رئيسي لايونات الكوبالت وذلك بإذابة 1g من معدن الكوبالت في كمية قليلة من حمض النيتريك (1:1) وخفف إلي لتر بالماء المقطر.

2- حضر سلسلة لايونات الكوبالت باستخدام المحلول الرئيسي بتركيز يتراوح بين ($3-12ppm$)

طريقة العمل :

1- جهز المصباح المجوف لمعدن الكوبالت ثم اختار الشروط المناسبة للعمل.

2- شعل اللهب ثم عاير الجهاز وحدد حساسيته .

3- قس امتصاص السلسلة العيارية ثم ارسم منحني المعايرة وذلك بالتمثيل البياني لقراءة الجهاز مع التركيز

4- قس امتصاص المحلول المجهول ثم حدد تركيزه بالمنحني السابق

5- قس امتصاص عينة المياه ثم حدد تركيزها باستخدام المنحني السابق.

تحليل الرصاص:

لكي يكون الماء صالحا لشرب يجب أن يكون تركيز الرصاص اقل من $50\mu g / l$ ومياه الري لحد أقصى $5mg / l$ ويستخدم لهب استلين هواء.

المحاليل وتحضيرها :

1- حضر محلول أولي من معدن الرصاص وذلك بإذابة 1g منه في حمض النيتريك (1:1) ثم خفف بالماء المقطر إلي لتر

2- حضر سلسلة عيارية لايونات الرصاص يتراوح تركيزه بين ($5-20ppm$)

طريقة العمل:

1- جهز مصباح المهبط المجوف لمعدن الرصاص وجهاز شروط العمل المناسبة .

2- أشعل اللهب تم عاير الجهاز وحدد حساسيته.

3- قس امتصاص السلسلة العيارية ثم ارسم منحنى تغير الامتصاص بدلالة التركيز

4- قس امتصاص عينة المياه ثم حدد تركيزها بالاعتماد على المنحنى السابق.

تحليل النيكل

النيكل غير سام بالنسبة للإنسان إلا انه يضر ببعض النباتات ويجب ألا يتعدي

تركيزه في مياه الري $5mg / l$

المحاليل وتحضيرها:

1- حضر محلول أولي من معدن النيكل وذلك بإذابته في قليل من حمض النيتريك (1:1) ثم خفف بالماء المقطر إلي لتر.

2- حضر سلسلة عيارية يتراوح تركيزها بين ($3-12ppm$)

طريقة العمل :

1- جهز مصباح المهبط المجوف لمعدن النيكل ثم ضع الشروط المناسبة للعمل

- 2- أشعل اللهب ثم عاير الجهاز وحدد حساسيته 0.
 - 3- قس امتصاص السلسلة العيارية ثم ارسـم المنحني البياني الذي يبين الامتصاص بدلالة التركيز .
 - 4- قس امتصاص عينة المياه ثم حدد تركيزها بالاعتماد على المنحني السابق
- ملحوظة:**
- 1- إذا كانت العينات مركزة يجب تخفيفها.
 - 2- إذا كانت العينة مخففة جدا يجب تبخيرها وتركيزها .
 - 3- يجب أن تعلم التركيز الجديد من قانون التخفيف $M \times V = M' \times V'$

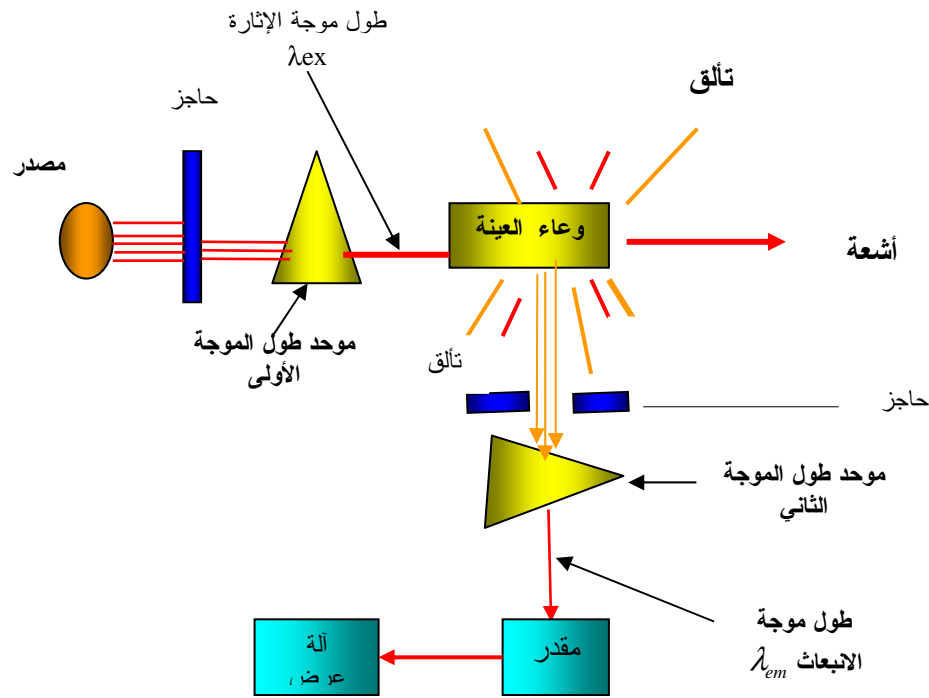
الانبعاث (التآلق) الجزيئي

تمهيد نظري:

التآلق fluorescence يعتبر نوع من أنواع الضيائية والتي يحدث بها الانبعاث بسرعة عالية في زمن وقدره 10^{-6} - 10^{-9} sec وذلك نتيجة فقد الطاقة الممتصة.

يجب ملاحظة أن ظاهرة التآلق تظهر في عدد قليل من الجزيئات التي تتميز بتركيب صلب غير مرن مثل المجموعات الحلقية.

الشكل رقم (6) يوضح جهاز التآلق الجزيئي:



جهاز التآلق الجزيئي الطيفي

المصدر يتكون من مصباح زينون أو مصباح الزئبق ويمكن استخدام خلايا أسطوانية أو مضلعة مصنوعة من الزجاج أو الكوارتز. شدة التألق F تعتمد على شدة الأشعة الممتصة. علماً بأنه في التراكيز المخففة جداً يمكن الوصول للمعادلة التالية والتي تعتمد على ترتيب قانون بير - لامبرت:

$$F = K\phi I_0 (2.303 \varepsilon b c)$$

ونظراً لأن كل العوامل في المعادلة أعلاه ثابتة ما عدا F و c لذا يمكن كتابة المعادلة بالصورة المبسطة:

$$F = Kc$$

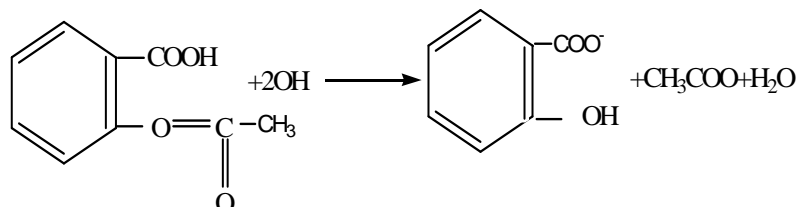
يتضح من ذلك أن العلاقة بين F و c تشبه العلاقة بين A و c في قانون بير - لامبرت. لذا فإن رسم العلاقة بين F و c يعطي خطاً مستقيماً للتراكيز المخففة.

تجربة رقم (33)

تقدير تركيز أستاتيل حمض الساليسيليك في عينة الأسبرين باستخدام طريقة التآلق الجزيئي

تمهيد نظري:

في هذه التجربة يتم ذوبان عينة من الأسبرين بالماء لمقطر ومن ثم يتم تحويله إلى أيون الساليسيلات بإضافة هيدوركسيد الصوديوم كما في المعادلة التالية:



ونلاحظ أن أيون الساليسيلات يتألق في طول موجي حوالي 400 nm بعد إثارته بطول موجي حوالي 310 nm (نانومتر).

المواد الكيميائية المطلوبة:

- 1-أسبرين.
- 2-حامض الساليسيليك.
- 3-هيدوركسيد الصوديوم تركيزه 4 M

الأدوات المستخدمة:

- 1- كأس سعة 100 ml.
- 2-ميزان حسّاس.
- 3-كأس سعة 2L.
- 4-ورق ترشيح.
- 5-دورق قياسي سعة 1L.
- 6-قمع ترشيح زجاجي.

7-دوارق قياسية سعة 100 ml.

خطوات العمل:

1. اطحن عينة الأسبرين ثم أوزن 0.1 g في كأس سعة 100 ml .
2. سخن حوالي لتر من الماء المقطر في كأس سعة 2L إلى ما يقارب درجة الغليان.
3. ضع ورق ترشيح في قمع زجاجي ثم ضع القمع فوق دورق قياسي سعة 1 L.
4. حول المادة الصلبة إلى القمع باستخدام زجاجة الغسيل.
5. ببطة اسكب الماء الساخن من خلال المادة الصلبة (في حدود 500 ml).
6. دع الدورق القياسي ليبرد إلى درجة حرارة الغرفة ثم أكمل إلى العلامة بالماء المقطر.
7. حضر 100 p.p.m من حامض الساليسليك كمحلول قياسي في دورق سعة 100 ml.
8. علم 6 دوارق قياسية سعة 100 ml كالاتي: (U، 5، 4، 3، 2، 1).
9. ضع 2 ml من هيدروكسيد الصوديوم في كل الدوارق القياسية والمجهول.
10. ضع في الخمسة الدوارق الأولى من (1-5) الأحجام الآتية من حامض الساليسليك القياسي: (5 ml، 4، 3، 2، 1) ثم أكمل بالماء المقطر للعلامة.
11. (احسب تركيز المحاليل القياسية في الدوارق الخمسة).
- في الدورق القياسي (U) ضع 5ml من محلول الأسبرين ثم أكمل بالماء المقطر حتى العلامة (يعتبر هذا الدورق المحلول المجهول التركيز).
12. تابع خطوات التشغيل للجهاز ثم أوجد تركيز أستايل حمض الساليسليك (يؤخذ في الاعتبار عامل التخفيف) بالـ p.p.m ومن ثم بالنسبة المئوية.

النتائج والحسابات:

من النتائج التي تحصل عليها من الجهاز سجّل الآتي :

6- وزن العينة المراد تحليلها.

7- طول موجة الإثارة.

8- طول موجة التلق.

9- تركيز السالسليك بالـ p.p.m.

10- الوزن بالـ mg ثم بالـ g.

11- عدد مولات السالسليك.

7- عدد مولات أستاييل السالسليك.

8- وزن أستاييل السالسليك بالـ g.

9- النسبة المئوية لأستاييل السالسليك.

تجربة رقم (34)

تقدير فيتامين B₂ باستخدام جهاز التآلق الجزيئي

تمهيد نظري:

يعطي فيتامين B₂ (Ribo Flavin) تآلقاً جزيئياً قوياً في محلول 5% من الخل، ويمكن تقديره بناءً على قياس التآلق.
المواد الكيميائية المطلوبة:

- 1- فيتامين B₂.
- 2- حمض الخل V/V 5%.

الأدوات المستخدمة:

- 1- ميزان حسّاس.
- 2- كأس سعة 100 ml.
- 3- دورق قياسي سعة 1000 ml.
- 4- دوارق قياسية سعة 100 ml.

خطوات العمل:

أولاً: تحضير المحاليل القياسية:

1. حضر محلولاً قياسياً تركيزه 100 p.p.m من فيتامين B₂ وذلك بإذابة 0.01 g منه في محلول V/V 5% من حمض الخل وتكملة الحجم إلى لتر واحد.
2. باستخدام قانون التخفيف حضر المحاليل القياسية التالية: 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1 p.p.m وذلك بإذابتها في حمض الخل 5% في دوارق قياسية سعة 100 ml.

ثانياً: إيجاد تركيز المجهول:

1. ابدأ بتشغيل الجهاز حسب الخطوات المرفقة معه.

2. استخدم المحلول الذي تركيزه 0.0 p.p.m كمحلول خالٍ، وذلك لأنه يحتوي على حمض الخل فقط.
 3. باستخدام المحلول القياسي الذي تركيزه 0.6 p.p.m قس تركيز كل من طيف الامتصاص (الإثارة) وطيف التآلق، ومن هذين الطيفين حدّد طول موجة الإثارة وطول موجة التآلق المناسبين.
 4. قس تآلق كل المحاليل القياسية المحضّرة.
 5. قس تآلق محلول المجهول.
 6. استنتج تركيز المجهول.
- النتائج والحسابات:**
- 1- حدّد كيف أمكن تحديد وزن فيتامين B₂ بـ 0.01 g.
 - 2- حدّد الأحجام المأخوذة لتحضير المحاليل القياسية (0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1 p.p.m) في دورق سعة 100 ml من المحلول القياسي الأساسي 100 p.p.m.
 - 3- كيف يمكن تحضير محلول V/V 5% من حمض الخل في دورق سعة 1000 ml.
 - 4- أرفق الرسم البياني الذي حصلت عليه من الجهاز.
 - 5- حدّد تركيز المجهول.

تجربة رقم (35)

التقدير البولاروغرافي لمخلوط من الرصاص والكاديوم

تمهيد نظري:

تعتمد الطرق الفولتامترية على دراسة زمن -تيار- جهد أثناء عملية التحليل الكهربائي الجارية في خلية تحتوي على قطب يتمتع بمسافة كبيرة وقطب آخر (قطب العمل) يتمتع بمسافة صغيرة جدا وغالبا مايكون قطب مايكروئيا. تعتمد هذه التقنيات على علي دراسة تغير الجهد على التيار المار عبر الخلية .

يتألف القطب المايكروئي عادة من معدن حامل ناقل للتيار مثل الذهب والبلاتين والكربون وأحيانا قطب الزئبق التنقيطي (Dropping Mercury Electrode (DME في حالة استخدام القطب الأخير تسمى الطريقة بالبولاروغرافي.

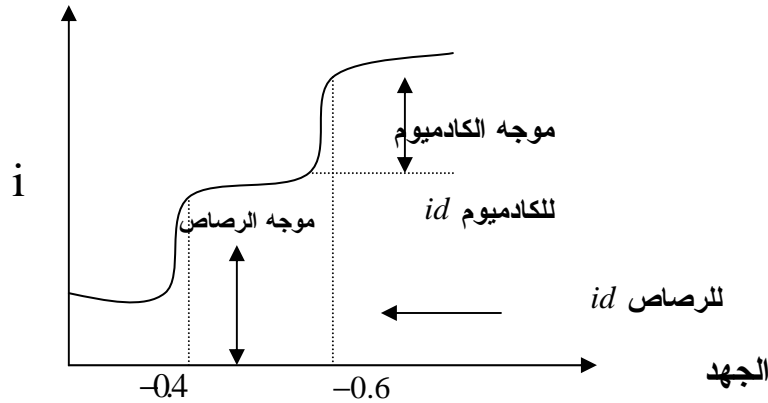
يعتمد التقدير البولاروغرافي لمخلوط الرصاص والكاديوم على الاختلاف في جهد نصف الخلية $E_{1/2}$ لاختزالهما على قطب الزئبق المتساقط (DME) في وجود كلوريد البوتاسيوم كالكتروليت مساعد إذ يبلغ جهد نصف الموجه لاختزال ايونات الرصاص حوالي $-0.4V$ بالنسبة لقطب الكالوميل المشبع في حين يبلغ نصف جهد الموجه لاختزال ايون الكاديوم حوالي $-0.6V$ بالنسبة لقطب الكالوميل المشبع وبالتالي فان الفرق بينهما حوالي $-0.2V$ -يسمح بتقدير كل منهما في وجود الآخر حيث نحصل غلي موجتين بولاروغرافيتين متتاليتين تمثل الأولى منهما اختزال ايونات الرصاص والثانية (الأكثر سالبية) تمثل اختزال ايونات الكاديوم.

المواد المطلوبة :

- 1- محلول قياسي من الكاديوم يحتوي على $1g/l$ من ايون الكاديوم
- 2- محلول قياسي من الرصاص يحتوي على $1g/l$ من ايون الرصاص

- 3- كلوريد البوتاسيوم $2M$
 - 4- محلول جلاتيني 2%
 - 5- محاليل قياسية تحتوي على $0.1, 0.05, 0.025, 0.01 g/l$ من ايونات الكادميوم وذلك بنقل $10, 5, 2.5, 1 ml$ من محلول الكادميوم المركز ($1 g/l$) إلى دوارق قياسية سعة $100 ml$ ثم يضاف إلى كل منهم ($50 ml$) من كلوريد الكالسيوم ($2M$) و ($2.5 ml$) من محلول الجلاتين (2%) ثم تكمل إلى $100 ml$ بالماء المقطر
 - 6- محاليل قياسية تحتوي على $0.1, 0.05, 0.025, 0.01 g/l$ من ايونات الرصاص تحضر بنفس الطريقة المشار إليها سابقا
- خطوات العمل :**
- 1- تابع خطوات تشغيل الجهاز المرفقة
 - 2- سجل الموجات البولاروغرافية لكل محلول من المحاليل القياسية المخففة التي تحتوي على ايونات الرصاص والكادميوم التي تم تحضيرها سابقا
 - 3- أملأ الخلية البولاروغرافية بالمحلول وإمرار النيتروجين خلاله لمدة عشرة دقائق ثم اترك جوا من النيتروجين خلال القياس
 - 4- ثبت جهد قطب الزئبق المتساقط عند $-0.2V$ مقابل قطب الكالوميل المشبع واضبط قلم المسجل عند بداية الورقة ثم زد جهد قطب الزئبق المتساقط في الاتجاه السليبي حتي تحصل علي البولاروغراف كاملا
 - 5- كرر الخطوة السابقة بالنسبة لكل محلول من المحاليل السابقة المخففة التي تحتوي على الرصاص والكادميوم

- 6- احسب تيار الانتشار لكل محلول من البولاروجرام الناتج وذلك بطرح قيمة التيار المتبقي من التيار المحدد
- 7- ارسم منحنى التعيير القياسي لكل من الكادميوم والرصاص وذلك برسم العلاقة بين تركيز كلا منهما وتيار الانتشار
- 8- انقل (10ml) من محلول العينة الذي يحتوي على مخلوك الكادميوم والرصاص إلي دورق قياسي سعة (100ml) وأضف إليه (50ml) من محلول كلوريد الكالسيوم (2M) و (2.5ml) من محلول الحلاتين (2%) ثم أكمل إلي (100ml) بالماء المقطر
- 9- سجل الموجه البوالاروغرافية لمحلول العينة واحسب تيار الانتشار لكلا من الكادميوم والرصاص كما بالشكل أدناه وذلك بطرح قيمة التيار المتبقي من التيار المحدد لموجة الرصاص وذلك للحصول علي تيار الانتشار للرصاص (i_{dp}) وبطرح قيمة التيار المحدد للرصاص من التيار المحدد للكادميوم (i_{cd}) وذلك للحصول على قيمة تيار الانتشار للكادميوم (i_{cd})
- 10- استنتج تركيز الرصاص والكادميوم في العينة من خلال منحنيات التعيير القياسية التي تم إعدادها سابقا



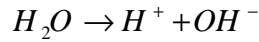
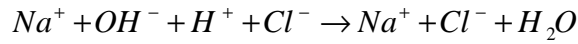
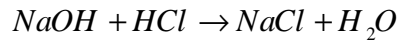
معايير التوصيلية

تمهيد نظري :

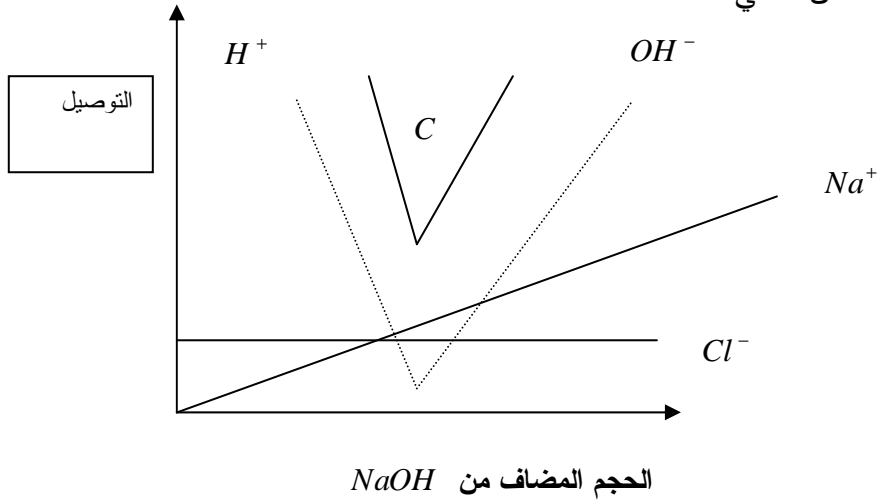
يجب تتبع التغير في التوصيلية للمحلول أثناء إضافة المحلول المعايير من السحاحة وبرسم العلاقة بين التوصيلية والحجم المضاف ومن ذلك يمكن تعيين حجم المعايير المكافئ وإيجاد تركيز المجهول من الحسابات المعروفة في التحليل الحجمي

$$m_1 \times v_1 = m_2 \times v_2$$

مثلا حمض قوي مع قاعدة قوية :



يوضع محلول HCl في كاس يحتوي على أيونات H^+ و Cl^- في الماء باستمرار إضافة محلول $NaOH$ من السحاحة يقل تركيز H^+ لأنه يتفاعل مع OH^- وفي نفس الوقت يزداد تركيز Na^+ بينما يظل تركيز Cl^- ثابتا ويمكن توضيح منحنى المعايرة بالشكل التالي:



نجد من البداية وحتى النقطة C يقل توصيل H^+ ويزداد توصيل Na^+ أما توصيل Cl^- يظل ثابتا طوال المعايرة . وعند النقطة C والتي تمثل التكافؤ تختفي ايونات H^+ من المحلول نتيجة تحويلها إلي H_2O بعهد هذه النقطة يزداد التوصيل لزيادة تركيز ايونات OH^- و Na^+ . نستنتج من ذلك انه يمكننا أن نقيس التوصيل عند ثلاث نقاط قبل نقطة التكافؤ وثلاث بعدها ونحصل بذلك علي مستقيمين وبتمديدهما نجد أنهما يلتقيان عند نقطة التكافؤ C .

ولكن يجب أن نعلم انه لايمكن أن نقيس توصيل الايونات علي انفراد والذي يقاس عمليا هو التوصيل الإجمالي للمحلول وفي الرسم رسمت للتوضيح فقط أما الذي نحصل عليه عمليا هو المنحني الاعلي كما هو موضح بالرسم أعلاه.

تجربة رقم (36)

تعيين مولارية حمض الهيدروكلوريك بجهاز التوصيلية

ال مواد المطلوبة :

1- حمض الهيدروكلوريك (مجهول)

2- هيدروكسيد الصوديوم ($0.2M$)

خطوات العمل :

2- ضع ($100ml$) من حمض الهيدروكلوريك في كاس سعة ($400ml$) ثم ضع

قطعة مغناطيسية ثم شغل جهاز المحرك المغناطيسي .

3- ضع خلية التوصيل الموصلة بجهاز التوصيلية داخل المحلول (يجب ألا يلامس القطعة المغناطيسية خلية التوصيل) .

4- سجل التوصيلية قبل إضافة المحلول القياسي ثم أضف المحلول علي دفعات حجم كل دفعة ($0.5ml$) مع التحريك المستمر سجل التوصيلية بعد كل إضافة .

5- استمر في الإضافة حتي ارتفاع قراءة التوصيلية بعد الانخفاض الذي كان مستمرًا قبل نقطة التعادل.

6- الحسابات:

4- سجل قيم التوصيلية لكل حجم مضاف من هيدروكسيد الصوديوم .

5- ارسم العلاقة بين التوصيلية وحجم المحلول القياسي المضاف.

6- حدد نقطة التكافؤ عن طريق تمديد المستقيمين الناتجين

7- احسب مولارية حمض الهيدروكلوريك (HCl) بالطرق الحسابية المألوفة .

تجربة رقم (37)

تحليل الأسبرين بالمعايير التوصيلية

تمهيد نظري:

استايل سالسليك والذي يعرف تجاريا بالأسبرين حمض ضعيف . كمية استايل سالسليك الموجودة في عينة الأسبرين يمكن تقديرها بمعيارته بهيدروكسيد الصوديوم . وهذه التجربة رغم بساطتها إلا إنها دقيقة جدا في تقدير استايل سالسليك التجاري.

المواد الكيميائية :

6- هيدروكسيد الصوديوم (0.1M)

7- ايثانول

8- عينة أسبرين تجاري

الأدوات المستخدمة:

1- جهاز التوصيلية وخلية توصيل

2- كاس اسطوانى سعة (250ml)

3- دورق حجمي سعة (250ml)

طريقة العمل

- 1- زن حبة أسبرين وانقلها إلي دورق حجمي سعة (250ml)
- 2- أضف حوالي (15ml) من الماء المقطر وزج حتي الذوبان الجزئي.
- 3- أضف (30ml) من الايثانول ورج مرة أخرى حتي ذوبان الحبة بالكامل.
- 4- أكمل بالماء المقطر حتي العلامة ورج الدورق بشكل متواصل.
- 5- انقل (100ml) من عينة الأسبرين المذاب إلي كاس سعة (250ml)
- 6- ضع قطعة مغناطيسية وشغل المحرك المغناطيسي.
- 7- ضع خلية التوصيل داخل المحلول وسجل التوصيلية قبل إضافة هيدروكسيد الصوديوم من السحاحة.
- 8- أضف (0.5ml) من هيدروكسيد الصوديوم وسجل التوصيلية.
- 9- استمر في الإضافة حتي يصل الحجم الكلي المضاف من هيدروكسيد الصوديوم حوالي (10ml)

الحسابات:

- 1- سجل قيم التوصيلية
- 2- ارسم منحنى العلاقة بين التوصيلية والحجم
- 3- اوجد حجم هيدروكسيد الصوديوم عند نقطة التعادل من المنحنى
- 4- احسب مولارية استايل سالسليك بالطرق الحسابية المألوفة
- 5- احسب تركيز استايل سالسليك بالجرام (وزنه الجزيئي = 188) ثم احسب النسبة المئوية .

تجربة رقم (37)

تعبير قطب الزجاج وتعيين الرقم الهيدروجيني لمحاليل مختلفة

تمهيد نظري :

استحدث العالم سورنسون ما يعرف بالرقم الهيدروجيني (pH) والذي يساوي

$$pH = -\log[H^+]$$

هذا المصطلح يستخدم للاستدلال علي الأوساط الحمضية والقاعدية للمحاليل المائية

. إذا أخذنا في الاعتبار ثابت تأين الماء (K_w) نجد أن:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$

وبأخذ لوغريثم الطرفين للمعادلة أعلاه نجد

$$\log K_w = \log[H^+] + \log[OH^-] = 14$$

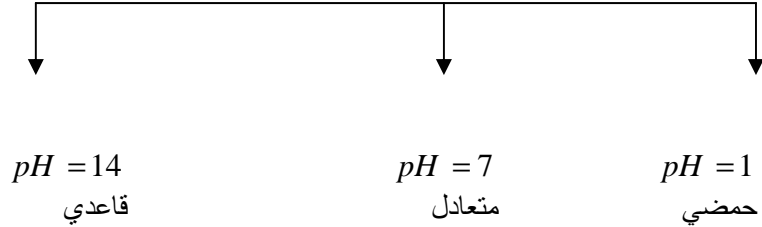
وبالضرب في سالب نحصل علي

$$-\log K_w = (-\log[H^+]) + (-\log[OH^-]) = 14$$

وبما أن $(-\log)$ تعني (p) نجد أن

$$pK_w = pH + pOH = 14$$

$$pH = pOH = 7 \quad \text{إذا للماء النقي}$$



نجد أن قياس ومعرفة الرقم الهيدروجيني ذا أهمية كبرى في كل أوجه الحياة .
فمثلا نجد نقل الأوكسجين بواسطة الدم يتم في $pH = 7.4$ فإذا تغير الـ pH بمقدار (0.1) فإن الدم لا يستطيع حمل الأوكسجين لأجزاء الجسم .وكذلك صلاحية المياه لشرب والتربة والزراعة

يستخدم قطب زجاج خاص لقياس الرقم الهيدروجيني يسمى بالقطب الدليل يمثل جزء من خلية كهروكيميائية ويوصل بقطب آخر يسمى القطب المرجع لتكملة الدائرة الكهربائية ويستخدم حاليا قطب مترالكب Combined Electrode ويمكن تمثيل الخلية الكاملة كالآتي:

قطب مرجع خارجي	محلول العينة $pH = \dots$	الغشاء الخارجي محلول منظم	المحلول الداخلي	قطب مرجع داخلي
----------------	---------------------------	---------------------------	-----------------	----------------

بما ان جهد قطب المرجع الخارجي والداخلي ثابت فان جهد الخلية (E_{cell}) يغير عن جهد الغشاء الخارجي المغموس في محلول العينة

$$E_{cell} = K - 2.303 \frac{RT}{nF} \log [H^+]$$

$$E_{cell} = K - 2.303 \frac{RT}{nF} pH$$

وبالأخذ في الاعتبار قيم T, F, R نجد أن كل ($59.1mV$) يعادل وحدة رقم هيدروجيني كما يجب أن ننبه إلي أن أجهزة الرقم الهيدروجيني تقيس الجهد والرقم الهيدروجيني معا والثابت K هو عبارة عن جهد قطبي المرجع الخارجي والداخلي وجهد اتصال السائل وجهد اللاتماثل الذي ينشأ نتيجة لعدم تماثل جانبي الغشاء الداخلي والخارجي في التركيب ودرجة التميؤ وهو يتغير مع الزمن خاصة إذا

ترك القطب يجف لذا لابد من معايرة قطب الزجاج باستعمال محاليل منظمة معلومة الرقم الهيدروجيني $pH = 7$ أو $pH = 4$

خطوات العمل :

- 3- عاير الجهاز حسب الخطوات المرفقة مع الجهاز
- 4- قس الرقم الهيدروجيني للمحاليل المعطاة وسجل استنتاجاتك عنها
- احتياطات هامة :
- 5- يجب تخزين القطب دائما في الماء المقطراو محلول منظم أو يغطي بغطاء خاص في المقدمة يحتوي علي كلوريد البوتاسيوم $3M$ وإذا ترك ليالجف يجب أن ينقع في كلوريد البوتاسيوم لمد 12 ساعة
- 6- يجب تغيير محلول كلوريد البوتاسيوم كل 6 اشهر
- 7- غطي فتحة قطب المرجع بغطاء مطاط
- 8- عند فشل القطب في القراءة يجب تغييره
- 9- يجب نظافة الأقطاب الزجاجية بالمناديل الورقية الناعمة

تجربة رقم (38)

تعيين قطب التوصيلية وقياس التوصيلية لمحاليل مختلفة

تمهيد نظري:

ينص قانون اوم على أن شدة التيار (I) المقاسة بالامبير والمار خلال موصل يتناسب طرديا مع الجهد الكهربى المطبق (E) المقاس بالفولت ، ويتناسب عكسيا مع المقاومة (R) المقاسة بالاووم (ohm) حسب العلاقة :

$$I = \frac{E}{R}$$

حيث يعرف مقلوب المقاومة $\left(\frac{1}{R}\right)$ بالتوصيل (G) ويقاس بوحدة (ohm^{-1}) وحالياً تستخدم وحدة Siemens (S) نعطي مقاومة محلول متجانس ذو الأبعاد : طول (L) ومساحة مقطع (a) من العلاقة:

$$R = \frac{P.L}{a}$$

حيث تمثل (P) المقاومة النوعية resistivity وهذه تعتبر خاصية مميزة للمادة ومن العلاقة أعلاه نجد أن المقاومة النوعية (P) تساوي:

$$P = \frac{R.a}{L}$$

وحدة (P) هي $ohm\ cm$

ومقلوب المقاومة النوعية هي التي تعرف الآن بالتوصيلية (K)

$$K = \frac{1}{P} = \frac{L}{R.a}$$

وتقاس التوصيلية (K) حالياً بوحدة Sm^{-1} أو بوحدة (Scm^{-1})

ونجد أن قياس التوصيلية ذو أهمية كبيرة في تصنيف المياه وخاصة مياه الري فمثلاً إذا كانت التوصيلية أقل من $700\mu Scm^{-1}$ تعتبر هذه المياه من الدرجة الأولى. أما إذا كان من $700-3000\mu Scm^{-1}$ فتعد مياه من الدرجة الثانية بينما أكثر من $3000\mu Scm^{-1}$ تعتبر من الدرجة الثالثة. وبالإضافة إلي قياس التوصيلية يستخدم جهاز التوصيلية أيضاً في :

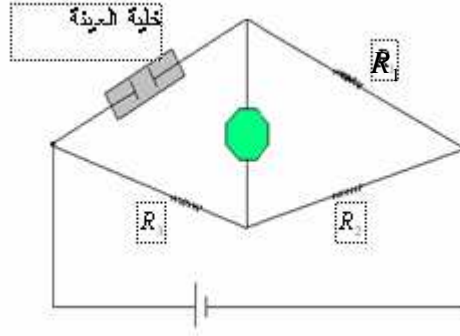
7- قياس الأملاح الكلية الذائبة $(T.D.S)$ Total Dissolved Solid

8- المقاومة النوعية

9- درجة الحرارة

قياس التوصيلية

أما خلية العينة التي تحتوي علي قطبين من البلاتين وعاليرها باستخدام محلول قياسي من كلوريد البوتاسيوم (0.01M) والتي لها توصيلية معلومة في درجات حرارة مختلفة وهي تمثل جزء من قنطرة هويستون كما هو موضح أدناه :



قنطرة هويستون

تنثبت المقاومة (R_1) عند قيمة معينة أما المقاومتين (R_2, R_3) فيمكن التحكم بهما وتغييرهما للحصول علي نقطة التوازن والتي يشير عندها الجلفانومتر عند الصفر دالا على عدم مرور تيار كهربائي وعند هذه النقطة نجد أن :

$$\frac{X_{(sample)}}{R_1} = \frac{R_3}{R_2}$$

حيث (X_{sample}) هي مقاومة محلول العينة. وبما أن مقاومة معلومة لذا يمكن مقاومة محلول العينة التي تمثل التوصيلية وتستخدم الآن أجهزة الكترونية بدلا عن نظام توازن الجلفانومتر.

خطوات العمل :

8- عاير الجهاز المستخدم حسب الخطوات المرفقة معه

9- قس التوصيلية للمحاليل المعطاة .

النتائج

9- سجل التوصيلية وجموع الأملاح الذائبة ($T.D.S$) من الجهاز وباستخدام

التحويل المباشر من التوصيلية إلى ($T.D.S$) من المعادلة:

$$T.D.S = 0.6 \times \text{التوصيلية بالميكروسيمنس}$$

المعايرة التوصيلية لحمض الفسفوريك باستخدام قطب الزجاج

تمهيد نظري :

يمكن إيجاد نقطة التكافؤ بين حمض الفسفوريك وهيدروكسيد الصوديوم باستخدام قطب الزجاج كدليل وقطب الكالوميل كقطب مرجع.

المواد اللازمة :

1- حمض فسفوريك (H_3PO_4 (0.2M

2- هيدروكسيد صوديوم ($NaOH$ (0.5M

3- محلول منظم $pH = 7$

الأدوات اللازمة:

1- دورق سعة 250ml

2- مقلب مغنطيسي

3- قطب زجاجي

4- قطب كالوميل

5- جهاز pH_{meter}

طريقة العمل:

- 1- عاير جهاز الـ pH_{meter} عدة مرات باستخدام المحلول المنظم .
- 2- ضع $10ml$ من حمض الفسفوريك في كأس سعة $250ml$ ثم خفف إلي $50ml$ بالماء المقطر .
- 4- اغسل القطبين الزجاجي والمرجع بالماء المقطر ثم أغمسهما برفق في الكأس مع استخدام مقلب مغناطيسي لتقليب المحلول .
- 5- صل القطبين بجهاز الـ pH_{meter} وقس الـ pH
- 6- أضف من السحاحة محلول هيدروكسيد الصوديوم على دفعات ($1-2ml$) في كل إضافة . في البداية قس الجهد أو الـ pH بعد كل إضافة وبالقرب من نقطة التكافؤ اجعل حجم الدفقات المضافة من هيدروكسيد الصوديوم صغيرة جداً ($0.1ml$) وفي كل مرة قس الجهد أو الـ pH .
- 7- ارسم علاقة بين قيم الـ pH المقاسة وحجم الهيدروكسيد المضاف ومنه استنتج نقطة التكافؤ برسم منحنى المعايرة البسيط او باستخدام منحنى الاشتقاق الأول أو الثاني إذا لزم الأمر.
- 8- دوّن النتائج في الجدول التالي:

pH									
$V_{(NaOH)}$									

تجربة رقم (39)

التحليل الوزني الكهربائي

Electrogravimetry

تمهيد نظري:

يعتمد هذا النوع من التحليل على ترسيب فلز على سطح خامل من مهبط البلاتين النقي لإمكانية حرقه للتخلص من الشوائب العالقة بها المعروف وزنه ثم يوزن الكاثود بعد تمام ترسيب الفلز عليه .

يعتبر التحليل الوزني الكهربائي من الطرق التي تعتمد على الخلية الالكتروليتيّة وان تفاعلاتها غير تلقائية ، وللحصول على ترسيب جيد وذو كفاءة عالية اتبع الآتي:

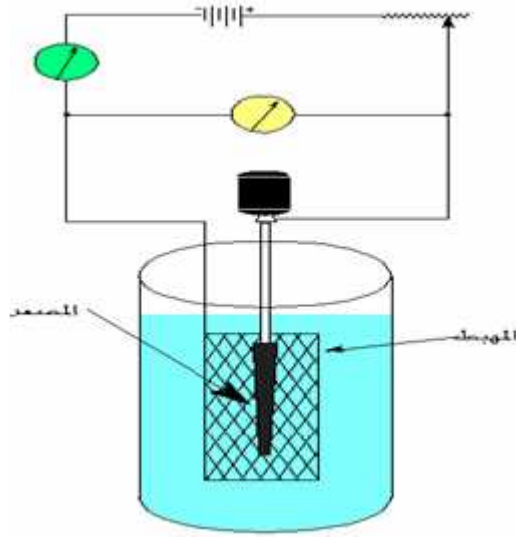
1-التقليب المستمر طوال التجربة لتقليل زمن الترسيب.

2-استخدام شدة تيار صغيرة

3-- استخدم مثبطات الاستقطاب المناسبة (Depolarizers) مثل حمض النيتريك والهيدرازين.

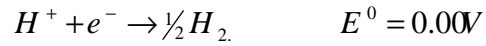
يتم تقدير الفلز بترسيبه على سطح المهبط الموزون مسبقا ثم يجفف ويوزن بعد إتمام عملية الترسيب يمثل الفرق بين الوزنين تركيز المادة المراد تحليلها.

رسم يوضح جهاز التحليل الكهربائي

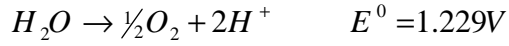


يعتبر تقدير النحاس من أهم التطبيقات في هذا المجال فنجد التفاعلات الممكنة في حالة النحاس ومحلول حمض الكبريتيك هي :

على المهبط :



على المصعد:



وبما أن قيمة الجهد القياسي (E^0) لأكسدة الكبريتات $(2SO_4^{2-}) \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2e^-$ يساوي (2.10V) والذي يعتبر أكثر ايجابية من المذيب (الماء) لذلك تعتبر الكبريتات غير نشطة كهربيا في المحاليل المائية .

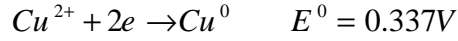
إذا أخذنا التراكيز التالية من النحاس ($0.01M$) وحمض الكبريتيك ($0.05M$) والهيدروجين يساوي ($0.1M$) في درجة حرارة ($25^{\circ}C$) يمكن حساب الجهد لكل نصف خلية من معادلة نيرست

$$Cu = 0.337 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{10^{-2}} = +0.278V \quad E_{Cu^{2+}}$$

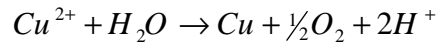
$$H_2 = 0.000 - 0.0592 \log \frac{1}{10^{-1}} = -0.059V \quad E_{H^+}$$

$$H_2O = 1.229 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{(10^{-1})^2} = 1.170V \quad E_{O_2}$$

وبما ان جهد النحاس أكثر ايجابية من جهد الهيدروجين نجد أن النحاس يختزل بسهولة ويترسب علي سطح المهبط ويكون تفاعل المهبط كالآتي:



وعليه يكون التفاعل الكلي كالآتي:



الجهد اللازم تطبيقه على الخلية من المصدر الخارجي يعتمد على عوامل كثيرة منها فرق الجهد والاستقطاب التركيزي والجهد الاومي

تجربة رقم (40)

تقدير النحاس بجهاز التحليل الوزني الكهربائي

المواد المطلوبة :

1- محلول كبريتات النحاس مجهول التركيز

2- حمض الكبريتيك (3M)

3- حمض النيتريك المركز

4- أسيتون

5- يوريا

6- حمض نيتريك مخفف

خطوات العمل :

1- نظف قطبي البلاتين بمحلول مخفف ودافئ من حمض النتريك والماء المقطر والأسيتون وجفف في فرن لمدة خمس دقائق ثم برد القطبين وأوزن قطب المهبط.

2- انقل (25ml) من كبريتات النحاس إلى كاس سعة (250ml) ثم أضف (0.5ml) من محلول حمض الكبريتيك (3M) و (2ml) من حمض النيتريك المركز ثم أضف (2g) من اليوريا

3- أضف ماء مقطر للكأس مع ملاحظة أن الجز الاعلي من القطب حوالي (1cm) لا يغطي بالماء

4- وصل قطب المهبط بالنهاية السالبة والمصعد بالنهاية الموجبة للجهاز وتأكد من أن قطب المصعد الصغير يكون في وسط قطب المهبط الكبير دون أن يلامسه

5- شغل المحرك المغناطيسي واضبط الجهاز المعطي بحيث تحصل على تيار في حدود 2 أمبير حيث يترسب النحاس علي المهبط ويتصاعد غاز الأوكسجين عند المصعد واجعل التيار ثابتا وذلك بزيادة الجهد المعطي واستمر في التحليل لمدة 45 دقيقة

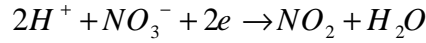
6- بعد التأكد من تمام ترسيب النحاس أطفئ المحرك ثم ارفع الأقطاب خارج المحلول قبل إطفاء الجهاز ثم اغسل بالماء المقطر لان اى حمض يبقي علي الراسب يؤدي إلي ذوبانه.

7- انزع المهبط من الجهاز واغسله بالأسيتون ثم جففه في الفرن عند درجة حرارة (110°C) لمدة ثلاث دقائق ثم برد وسجل وزن المهبط مع ملاحظة أن أي زيادة في زمن التجفيف تؤدي إلي أكسدة النحاس

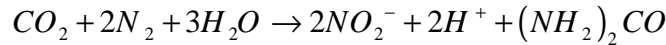
8- احسب تركيز النحاس بالجزء من المليون (ppm) (parts per million) ملاحظات:

1- عنصر النحاس ($E^0 = +0.34V$) يتم تحليله في وسط حمضي لان جهده القياسي أكثر ايجابية من جهد الهيدروجين القياسي لذا يضاف حمض الكبريتيك.

2- يضاف حمض النيتريك لمنع تصاعد غاز الهيدروجين



3- تضاف اليوريا للتخلص من ايونات (NO_2^-) الناتجة من التفاعل أعلاه ويمكن تمثيل تفاعل اليوريا كمايلي



حيث أن ايونات (NO_2^-) تمنع ترسيب النحاس

يجب ملاحظة أن العناصر التي جهدتها القياسي اقل ايجابية من الهيدروجين يتم ترسيبه في الوسط القاعدي ومثال لذلك الخارصين ($E^0 = -0.763$) تقدير النحاس والخارصين في سبيكة النحاس باستخدام التحليل الوزني الكهربائي

تمهيد نظري :

من التطبيقات الهامة للتحليل الوزني الكهربائي فصل النحاس ($E^0 = 0.34V$) من الخارصين ($E^0 = -0.763V$) وتقديرهما في السبائك . يترسب النحاس في الوسط الحمضي بينما لا يترسب الخارصين وبعد فصل وترسيب النحاس يتم ترسيب الخارصين في الوسط القاعدي

لاحظ أن الخارصين لا يترسب في الوسط الحمضي لان (NO_2^-) و (H^+) الموجودة في الوسط الحمضي أسهل اختزالا من الخارصين

المواد المطلوبة:

- 1- حمض النيتريك المركز
- 2- حمض الكبريتيك المركز
- 3- هيدروكسيد الصوديوم ($2M$)
- 4- أسيتون

الأدوات المطلوبة

- 1- قطبين من البالتين
- 2- كأس سعة ($250ml$)
- 3- ثيرمو متر
- 4- مجفف
- 5- ورق حجمي سعة ($500ml$)

خطوات العمل:

1- زن (1g) من السبيكة وذوبه في (10ml) من حمض النيتريك في دولاب الأبخرة

2- سخن المحلول حتي قرب الجفاف ثم برد لدرجة حرارة الغرفة

3- أضف بحذر (0.5ml) من حمض النيتريك المركز

4- سخن الكأس حتي اختفاء اللون المصفر من الغاز المتصاعد

5- برد الكأس ثم أضف (0.5ml) من حمض الكبريتيك المركز ثم سخن حتي ظهور لون حمض الكبريتيك الأبيض ثم برد إلي درجة حرارة الغرفة مرة أخرى

6- أملا دورق قياسي سعة (500ml) بالماء (حوالي 200ml) ثم انقل إليه وبحذر محلول السبيكة

7- اغسل الكأس عدة مرات للتأكد من نقل كل المادة المذابة للدورق القياسي ثم أكمل بالماء المقطر حتي العلامة

فصل النحاس :

1- نظف قطبي البالتين بمحلول مخفف ودافئ من حمض النيتريك ثم بواسطة الأسيتون وجفف في الفرن لمدة خمس دقائق ثم برد القطبين داخل مجفف وزن قطب المهبط فقط

2- انقل (50ml) من محلول السبيكة إلي كأس سعة (250ml) ثم أضف (1g) من اليوريا

3- صل قطبي البلاتين بجهاز التوصيل الكهربائي . وتأكد من عدم تلامس القطبين

- 4- شغل المحرك المغنطيسي واضبط الجهد بحيث تحصل على تيار في حدود (2-3A) وفي حالة عدم وصول التيار إلي هذه القيمة يضاف كمية قليلة من حمض الكبريتيك.
- 5- استمر في التحليل مع الحفاظ علي قيمة التيار أعلاه لمدة (45-60 min) أو حتى اختفاء اللون الأزرق لايونات النحاس.
- 6- بعد تمام الترسيب أطفئ المحرك ثم ارفع الأقطاب خارج المحلول قبل إطفاء الجهاز ثم اغسل أي حمض يبقّي علي الراسب .
- 7- انزع المهبط ثم اغسله بالأسيتون وجففه في فرن درجة حرارته (110°C) لمدة ثلاثة دقائق ثم برد في مجفف وأوزن المهبط مرة أخرى. (يستخدم المهبط المرسب عليّة النحاس لتجربة الخارصين)

ثانياً فصل الخارصين:

- 1- عالج المحلول الخالي من النحاس في التجربة أعلاه بمحلول هيدروكسيد الصوديوم (2M) حتي يتم ذوبان هيدروكسيد الخارصين المتكون مرة أخرى.
- 2- صل القطب المترسب عليّة النحاس مرة أخرى بالجهاز ثم أبدا التحليل الكهربائي مرة أخرى لمدة ساعة في درجة حرارة (60°C) والجهد المطبق في حدود (4.0V)
- 3- بعد تمام الترسيب أطفئ المحرك ثم ارفع الأقطاب خارج المحلول قبل إطفاء الجهاز
- 4- انزع المهبط ثم اغسله بالأسيتون ثم جففه تحت ضغط منخفض داخل مجفف وذلك لتفادي تكون أكسيد الخارصين من الهواء.

5- سجل وزن الراسب قبل وبعد عملية ترسيب الخارصين.

الحسابات:

1- من وزن مادتي النحاس والخارصين . احسب كمية كل منهما في

(50ml) ثم في (500ml) (الحجم الكلي للمحلول)

2- احسب النسبة المئوية لكل منهما من العلاقة :

وزن الراسب في (50ml) ←

وزن الراسب في (X) ← (500ml)

$$\text{النسبة المئوية} = \text{وزن الراسب} \times \frac{500}{50} \times \frac{1}{w_{\text{of alloy}}} \times 100$$

أمثلة محلولة :

مسألة (1)

يتفاعل كل من V, Ti مع H_2O_2 في وجود وسط حامضي وهو $HClO_4$ ليكون مركبين معقدين ملونين فإذا اخذ 5g من كل عنصر وتم تحضير محلول قياسي لكل عنصر وتم قياس طيف الامتصاص عند $\lambda_{max} = 410nm$ و $\lambda_{max} = 460nm$ وإذا أذيب 1.0g من سبيكة تحتوي على V, Ti وتم قياس الامتصاص عند $\lambda_{max} = 410nm$ وكان طول مسار الوعاء $\ell = 1.0cm$ وتم الحصول على النتائج

	A_{410nm}	A_{460nm}
Ti	0.760	0.513
V	0.185	0.250
السبيكة	0.715	0.657

فاحسب النسبة المئوية لكل من:

Ti و V %

الحل :

حيث أن : $A = \epsilon \cdot c \cdot \ell$

$$\lambda_{max} = 410nm$$

$$Ti : 0.760 = a \times 5 \times 1, \quad a = 0.152$$

$$V : 0.185 = a \times 5 \times 1, \quad a = 0.037$$

عند $\lambda_{\max} = 460nm$

$$Ti : 0.513 = a \times 5 \times 1, \quad a = 0.103$$

$$V : 0.250 = a \times 5 \times 1, \quad a = 0.050$$

بالنسبة للسبيكة

$$(410nm) \quad A = a_{c_{Ti}} \cdot \ell + a_{c_V} \cdot \ell \dots \dots \dots (1)$$

$$(460nm) \quad A = a_{c_{Ti}} \cdot \ell + a_{c_V} \cdot \ell \dots \dots \dots (2)$$

بالتعويض في المعادلتين

$$0.715 = 0.152 \times c_{Ti} \times 1 + 0.037 \times c_V \times 1 \dots \dots \dots (3)$$

$$0.657 = 0.103 \times c_{Ti} \times 1 + 0.050 \times c_V \times 1 \dots \dots \dots (4)$$

من المعادلة (3) نحصل على:

$$\frac{1}{0.037} (0.715 - 0.152 c_{Ti}) = c_V \dots \dots \dots (5)$$

بالتعويض في المعادلة (4)

$$0.657 = 0.103 c_{Ti} + 0.050 \times \frac{1}{0.037} (0.715 - 0.152 c_{Ti})$$

$$c_{Ti} = 3.021 \text{ mg / } 100ml$$

بالتعويض في معادلة (5)

$$c_V = 6.914 \text{ mg / } 100ml$$

$$\%V = \frac{6.914}{1000} \times 100 = 0.6914$$

$$\%Ti = \frac{3.021}{1000} \times 100 = 0.3021$$

مسألة (2)

لديك محلول من البرمنجينات مجهول التركيز C_u ويعطي امتصاص $A_u = 0.5$ عند $525nm$ وباستخدام وعاء خلية ذو مسار مجهول واستخدام محلول آخر من البرمنجينات تركيزه $C_s = 1 \times 10^{-4} M$ ليعطي امتصاص $A_s = 0.2$ عند $525nm$ مستخدماً نفس الخلية (الوعاء) السابق . احسب التركيز المولاري للمجهول.
الحل : حيث أن

$$A = \epsilon \cdot c \cdot \ell \dots \dots \dots (1)$$

$$A_u = \epsilon \cdot c_u \cdot \ell \dots \dots \dots (1)$$

$$A_s = \epsilon \cdot c_s \cdot \ell \dots \dots \dots (2)$$

نقسم المعادلة (1) على المعادلة (2) ينتج:

$$\frac{A_u}{A_s} = \frac{\epsilon \cdot c_u \cdot \ell}{\epsilon \cdot c_s \cdot \ell} = \frac{A_u}{A_s} = \frac{C_u}{C_s}$$

$$\frac{0.5}{0.2} = \frac{C_u}{1 \times 10^{-4}} = \therefore C_u = 2.5 \times 10^{-4} M$$

مسألة (3)

تم تحليل عينة من الأسبرين وزنها 0.1g بجهاز التألق الجزيئي. فإذا كان تركيز حمض السالسلينك يساوي 3.65 p.p.m أوجد النسبة المئوية لحمض أستائل السالسلينك في العينة.
الحل:

$$1- \text{تركيز حمض السالسلينك بالـ p.p.m} = 3.65$$

$$2- \text{تركيز حمض السالسلينك بالـ mg} = 3.65$$

3-تركيز حمض السالسيك بالـ $3.65 \times 10^{-3} = g$

الوزن بالـ 3.65×10^{-3}

$$\bullet \text{ عدد مولات السالسيك} = \frac{g}{\text{الوزن الجزيئي}} = \frac{3.65 \times 10^{-3}}{138.12} = \frac{2.64 \times 10^{-5}}{10^{-5}}$$

∴ عدد مولات السالسيك = عدد مولات حمض أستاييل السالسيك من المعادلة (

1-عدد مولات حمض استاييل السالسيك 2.64×10^{-5}

2-وزن أستاييل السالسيك بالـ $g = \text{عدد المولات} \times \text{الوزن الجزيئي}$.

$$4.76 \times 10^{-3} = 180.12 \times 2.64 \times 10^{-5}$$

$10^{-3} g$

$$\bullet \text{ وزن أستاييل السالسيك قبل التخفيف} = \frac{4.76 \times 10^{-3}}{10^{-3}} \times \frac{100}{5} = \frac{0.096}{g}$$

∴ النسبة المئوية لأستاييل حمض السالسيك = $\frac{\text{التركيز بالـ } g}{\text{وزن العينة}} \times 100$

$$96\% = 100 \times \frac{0.096}{0.1} =$$

مسألة (4):

تم تحويل (25ml) من عينة من خام النحاس بجهاز التحليل الوزني الكهربائي. فإذا كان وزن المهبط قبل الترسيب يساوي (16.45g) وبعد تمام عملية الترسيب يساوي (16.5g) احسب تركيز النحاس في هذه العينة بالـppm
الحل:

$$\text{وزن المهبط} + \text{وزن المصعد} = 16.50g$$

$$\text{وزن المهبط} = 16.45g$$

$$\text{وزن الراسب} = 0.05g$$

بما أن (25ml) من المحلول يحتوي علي (0.05g)

(1000ml) من المحلول يحتوي علي Xg

$$0.05 \times \frac{1000}{25} = 2.0g = (1000ml) \text{ في الراسب}$$

بما أن تركيز النحاس بالجـم/لتر 2.0g / l

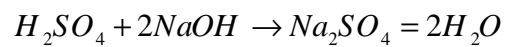
$$2 \times 1000 = 2000ppm = \text{الـppm تركيز النحاس}$$

مسألة (5)

في تجربة لتحديد تركيز حمض الكبريتيك H_2SO_4 بجهاز التوصيلية وجد انم حجم هيدروكسيد الصوديوم NaOH الذي تركيزه (0.1M) عند نقطة التكافؤ = (20ml). فإذا كان حجم H_2SO_4 = (100ml) احسب تركيز حمض الكبريتيك بالمولارية

الحل

نكتب معادلة التفاعل أولاً :



من معادلو التفاعل نجد أن:

$$\frac{\text{no of mmoles of } H_2SO_4}{\text{no of mmoles of } NaOH} = \frac{2}{1}$$

$$\frac{M_{H_2SO_4} \times V_{H_2SO_4}}{M_{NaOH} \times V_{NaOH}} = \frac{2}{1}$$

$$\frac{M_{H_2SO_4} \times 100}{0.1 \times 20} = \frac{2}{1}$$

$$M_{H_2SO_4} = \frac{2(0.1 \times 20)}{100} = 0.04$$

اختبر معلوماتك

- 1- عدد المكونات الرئيسية في أجهزة الطيف المرئي وفوق البنفسجي واذكر المجالات المستخدمة فيها.
- 2- متي لا يتحقق قانون بير - لامبيرت
- 3- اذكر قانون إيجاد معامل الامتصاص (ϵ)
- 4- عرف λ_{\max}
- 5- اكتب العلاقة بين التركيز والامتصاص.
- 6- مانوع التحليل الأكثر استخداما في طيف الناشئة تحت الحمراء.
- 7- ماهو الوزن المطلوب من كبريتات الكوبالت ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$) لتحضير محلول قياسي من الكوبالت تركيزه ($1.0g/l$) في دورق قياسي سعة ($100ml$)
- 8- كيف تحضر محلول تركيزه ($2.0g/l$) في دورق سعة ($100ml$) من محلول قياسي آخر تركيزه ($10g/l$).
- ماهو الوزن المطلوب من حمض الساليسليك اللازمة لتحضير محلول قياسي تركيزه ($100ppm$) في دورق قياسي سعة ($100ml$)
- 9- ضبط الرقم الهيدروجيني ($pH = 3.5$) عند تقدير تركيز الحديد الثنائي (علل)
- 10- استخدام خلايا الكوارتز في تجارب طيف الأشعة فوق البنفسجية. (علل)
- 11- عدم استخدام الماء مطلقا في تنظيف أقراص (KBr) (علل)
- 12- يفض استخدام النظام ثنائي الحزمة على أحادي الحزمة في أجهزة الطيف المرئي وفوق البنفسجي. (علل).
- 13- إضافة ($1,10$ فنانثرولين) عند تقدير الحديد الثنائي. (علل)

- 19- ماهو الوزن المطلوب من كلوريد الكالسيوم ($CaCl_2$) وزنه الجزيئي ($110.99 g / mole$) لتحضير محلول قياسي من الكالسيوم تركيزه ($100 ppm$) في دورق قياسي سعة ($1000 ml$)
- 20- لديك محلول قياسي تركيزه ($1000 ppm$) ماهو الحجم الذي يجب أخذه لتحضير محلول قياسي آخر تركيزه ($100 ppm$) في دورق قياسي سعة ($1000 ml$)
- 21- عند إذابة ($2.0 g$) من ماح الطعام في ($100 ml$) وقياس تركيز البوتاسيوم في هذا المحلول عن طريق رسم منحنى التدرج القياسي كان التركيز ($4 \mu g / ml . ppm$) اوجد تركيز البوتاسيوم بوحدة ($\mu g / g . ppm$)
- 22- اذكر مميزات الاستخلاص بالمذيبات.
- 23- ماهو الأساس النظري للاستخلاص بالمذيبات .
- 24- كيف يمكن حساب تركيز اليود في محلوله المائي
- 25- سهولة استخلاص اليود .(علل)
- 26- عرف زمن الاستبقاء (RT) .
- 27- تغطية خزان الطور المتحرك في الفصل عن الطبقة الرقيقة (علل).
- 28- عدم استخدام قلم الحبر في تحديد خط البداية والنهاية في الفصل بالورقة (علل)
- 29- استخدام قطعة من الصوف الزجاجي في قاع العمود .(علل).
- 30- تأخر ثاني كرومات البوتاسيوم في الخروج بالمقارنة مع برمنجينات البوتاسيوم في العمود الكلاسيكي. (علل)
- 31- اذكر أهمية قياس الرقم الهيدروجيني .
- 32- ماهي أهمية تحديد التوصيلية والأملاح الذائبة .
- 33- ماهي الوحدة المستخدمة لقياس التوصيل والتوصيلية

- 34- وضح كيفية إجراء المعايير التوصيلية .
- 35- ماهي الخاصية التي تقاس في تجارب الفولتاميتري
- 36- لا يستخدم (HCl) في تجارب التحليل الوزني الكهربائي. (علل)
- 37- لأيتم ترسيب الخارصين في الوسط الحمضي. (علل)
- 38- التيار المتبقي خاصية غير مرغوب فيها في الطرق الفولتامترية. (علل)
- 39- إضافة الالكتروليت المساند في تجارب الطرق الفولتامترية (علل).
- 40- يجب نزع كاس التحليل من جهاز التحليل الوزني بعد الانتهاء من التحليل قبل قفل الدائرة الكهربائية (علل).

المادة	مجال أطول الموجات النافذة (μm)
السليكا	0.16 ____ 4
فلوريد الليثيوم	0.13 ____ 9
فلوريد الكالسيوم	0.13 ____ 12
كلوريد الصوديوم	0.2 ____ 25
بروميد البوتاسيوم	0.25 ____ 40
جدول (1): جدول يوضح بعض المواد التي تنفذ الأشعة تحت الحمراء	

جدول (2): يوضح مواقع حزم الامتصاص للمجموعات الوظيفية.

مواقع الامتصاص كعدد موجي cm^{-1}	نوع الرابطة
2850 – 3000 3000 – 3100 3050 – 3150 3300 { 2800 – 2900 2700 – 2800 }	C – H ألكانات ألكينات (شد) المركبات الأروماتيه (شد) ألكاينات الدهيد
1600 – 1680 1475 و 1600	C = C ألكينات مركبات أروماتيه
2100 – 2250	C \equiv C ألكاينات

1720 – 1740 1705 – 1725 1700 – 1725 1730 – 1750 1640 – 1670 1670 و 1810 1800	C = O ألدheid كيتون أحماض كربوكسيلية أستر أميد أنهيدريد كلوريد الحمض
1000 – 1300	C - O كحولات ، أثيرات أسترات ، أحماض كربوكسيلية وأنهيدريدات
3600 – 3650 3200 – 3500 2400 – 3400	O - H كحولات – فنيولات حرة مرتبط برابطة هيدروجينية أحماض كربوكسيلية
300 – 3500	N - H الأمينات الأولية والثانوية والاميدات
1000 – 350	C - N أمينات
1640 – 1690	C = N اكزيمات إمينات
2240 – 2260	C ≡ N نتريلات
1350 – 1550 1000 – 1400 600 – 800 أقل من 667	N = O نايترؤ X = فلوريد C-X = كلوريد = بروميد ويوديد

جدول يوضح بعض مذيبيات الاستخلاص

المذيب	نقطة الغليان ($^{\circ}\text{C}$)	الذائبية في الماء (جم/100مل)	الكثافة	مصدر الخطر
دباي ايثيل ايثر	35	6	0.71	اللهب، الاستنشاق
بنتان	36	0.04	0.62	اللهب، الاستنشاق
ايثر بترولي	60-40	قليلة	0.064	اللهب، الاستنشاق
داي كلورو ميثان	40	2	1.32	1.6 مل/كجم
كلوروفورم	61	0.5	1.48	–
هكسان	69	0.02	0.66	اللهب والاستنشاق
طولوين	111	0.06	0.87	اللهب والاستنشاق

جدول يوضح مواد التجفيف اللامائية

المادة	الصفة	عدد مولات الماء التي يمتصها مول واحد	قابلية التجفيف وسرعته
$MgSO_4$	متعادل	7	عالية وسريعة جدا
$CaCl_2$	متعادل	6	عالية وسريعة جدا
Na_2SO_4	متعادل	10	عالية ولكن بطيئة
K_2SO_4	قاعدي	2	ضعيفة وبطيئة
$CaSO_4$	متعادل	0.5	ضعيفة ولكن سريعة
KOH	قاعدي	قليلة	ضعيفة ولكن سريعة
H_2SO_4	حامضي	كبير جدا	عالية جدا وسريعة

المراجع العربية

- 7- إبراهيم الزامل ، الكيمياء التحليلية - التحليل الآلي ، الطبعة الثالثة ، دار الخريجي للنشر ، 1998م.
- 8- يحيى قدسي وآخرون ، تجارب أولية في التحليل الآلي ، الطبعة الخامسة ، جامعة دمشق ، 2003م
- 9- عبدالغني حمزة وآخرون ، الكيمياء التحليلية. تجارب عملية في طرق التحليل الآلي ، الطبعة الثانية ، جامعة الملك عبد العزيز ، 1995م
- 10- محمود رزق . وحيد فتحي ، التحليل الآلي . الطرق الكهروكيميائية والطيفية ، الطبعة الأولى ، دار النشر الدولي، 2003م.
- 11- رضوان صدقي فرج ، التحليل الكروماتوغرافي، مركز النشر لجامعة القاهرة (1990م)

المراجع الأجنبية

- 1-Christian Gery D., Analytical Chemistry , Fourth Edition , John Wily and Sons, New York(1986)
- 2- D.A. Skoog & D.M. West, Principles of Instrumental Methods of analysis , Sixth edition,Holf Rinehart & Wiston, New York(1991)
- 3- A.I. Vogel , Textbook of Quantitative Chemical Analysis, fifth addition,LongmanLondon(1975)
- 4- G.W.Ewing, Instrumental methods of Chemical Analysis , fourth edition , McGraw- Hill , New York,(1975)
- 5- Sawyer.Heineman .Beebe. Chemistry Experiments For Instrumental Methods , John Wily and Sons, New York(1984)

أ. عادل عباس حسن مجوّ

والله الموفق