

الفصل الاول
الكيمياء التحليلية
Analytical Chemistry

الكيمياء التحليلية:

هي فرع من فروع علم الكيمياء يختص بدراسة التركيب الكيميائي النوعي والكمي للمواد.

وهي تضم فرعين رئيسيين:

1. التحليل الكيميائي الوصفي أو النوعي Qualitative Analysis وهو الفرع الذي يختص بكشف وتحديد هوية المواد أو المركبات أو العناصر التي يتكون منها الانموذج.
2. التحليل الكيميائي الكمي Quantitative Analysis ويختص بتعين كميات أو نسب مكونات الانموذج.

طرائق التحليل الكيميائي الكمي:

ان طرائق التحليل الكيميائي الكمي تشمل مجموعتين رئيسيتين:

- أ. طرائق التحليل الالي: وهي طرائق تستخدم اجهزة خاصة لقياس بعض الخواص الفيزيائية أو الكيميائية للمادة والتي ترتبط بصورة مباشرة أو غير مباشرة بنوعية وكمية (تركيز) تلك المادة المراد تحليلها، مثل الكثافة وشدة اللون ومعامل الانكسار وانبعاث وامتصاص الاشعة الكهرومغناطيسية والتوصيلية الكهربائية والاختلاف في فرق الجهد وغيرها.

ب. الطرائق التقليدية (الكلاسيكية): وتقسم إلى:

1. طرائق التحليل الحجمي: Volumetric Analysis

وهي طرائق تستخدم التسحيح Titration كأساس لقياس أو تحديد تركيز احد المكونات في الانموذج السائل.

مثلا ايجاد تركيز محلول حامض الهيدروكلوريك وذلك بتسحيح حجم معين من هذا الحامض ضد قاعدة قياسية معلومة التركيز مثل هيدروكسيد الصوديوم ويتم استخدام كاشف مناسب لغرض معرفة نقطة التعادل. ثم يتم حساب تركيز الحامض بطرائق حسابية بسيطة من معرفة حجم القاعدة النازلة من السحاحة.

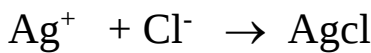
2. الطرائق الوزنية: Gravimetric Analysis

وهي طرائق تعتمد على تحويل النظام ذو الطور الواحد إلى نظام ذو طورين عن طريق خلق طور جديد يحتوي على المكون المطلوب تعيينه أي ان احد الطورين يحوي على المكون المطلوب بصورة نقية يمكن وزنه بدقة ومعرفة كميته.

مثال:

تقدير كمية الكلوريد في محلول ما، يؤخذ حجم معين من ذلك المحلول ويضاف له عامل مرسب مناسب مثل نترات الفضة فيتكون راسب كلوريد الفضة (وهو الطور الصلب الجديد) الذي نشأ عن طريق التفاعل الكيميائي بين الكلوريد وايونات الفضة، يفصل عن المحلول بالترشيح ويغسل ويجفف ويوزن.

ومن معرفة الوزن النهائي للراسب والاستعانة بالمعادلة للتفاعل الكيميائي يمكن معرفة تركيز الكلوريد.



محلول راسب صلب

ان اغلب الطرائق التحليلية المذكورة سابقا هي طرائق غير نوعية أي لا تختص بمكون دون المكونات الاخرى.

التحليل الكيميائي الكمي الوزني:

ان التحليل الكيميائي الكمي الوزني يعتمد بالدرجة الاولى على عزل احد المكونات من الانموذج بصورة نقية، ووزنه على شكل عنصر أو مركب معلوم لذلك العنصر.

وتتطلب الطريقة اجراء العديد من التفاعلات الكيميائية والعمليات التقنية لغرض تحويل العنصر أو المكون إلى مركب كيميائي نقي وثابت نسبيا بحيث يمكن وزنه بدقة.

وان أهم الطرائق المستخدمة لهذا الغرض هي:

1. طرائق التطاير أو التحرر.
2. طرائق العزل.
3. طرائق الترسيب.

1. طرائق التطاير:

تعتمد بصورة اساس على ازالة المكونات المتطايرة وهذه الازاحة يمكن ان تتحقق كالاتي:

- أ. حرق الانموذج في الهواء أو في محيط غازي مناسب.
- ب. معاملة الانموذج بكاشف كيميائي يحول المكون المطلوب إلى شكل متطاير.
- ج. معاملة الانموذج بكاشف كيميائي مناسب يحول المكون المطلوب إلى شكل ثابت غير متطاير، وعزله عن مكونات الانموذج الاخرى التي يفترض ان تتحول إلى شكل متطاير أو بالعكس.

ان المادة المتطايرة المتكونة يمكن امتصاصها بكمية موزونة مسبقة من مادة ماصة مناسبة، اذا كانت المادة المتطايرة هي المكون المطلوب تقدير كميته. أو عن طريق وزن المتبقي من الانموذج، اذ بقي المكون المطلوب غير متطاير خلافا للمكونات الاخرى. وفي هذه الحالة ففرق الوزن قبل وبعد عملية الحرق أو المعاملة الكيميائية يستدل منه على مقدار أو كمية المكون المطلوب تقديره وذلك بالطرائق الحسابية المعروفة.

لماذا تستخدم طريقة التطاير؟

تستخدم طريقة التطاير بشكل ناجح في حساب:

1. كمية الرطوبة في انموذج ما.
2. لحساب كمية ماء التبلور في المركبات الممتيئة. وذلك عن طريق تسخين الانموذج إلى درجة حرارة معينة تكفي لتطاير ماء التبلور، ومن ثم تحسب كمية هذا الماء عن طريق وزن الانموذج قبل وبعد عملية التسخين. مثال حساب ماء التبلور في كلوريد الباريوم $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. كذلك يمكن تقدير كمية الماء بامتصاصه بمادة مجففة مناسبة مثل كلوريد الكالسيوم اللامائي أو بركلورات المغنيسيوم.
3. لحساب كمية ثاني اوكسيد الكربون في المواد الحاوية على الكربونات حيث يتم معاملة مثل هذا النموذج بزيادة من حامض HCl وامتصاص CO_2 المتطاير بواسطة مادة ماصة مناسبة موزونة مسبقا، مثل قطع الاسبست المشبعة بهيدروكسيد الصوديوم.
4. لتقدير الكربون في الحديد وفي بعض السبائك. حيث يحرق الانموذج في جو من الاوكسجين النقي بحضور عامل مساعد ويمتص CO_2 الناتج عن عملية الحرق هذه في انبوبة مليئة بقطع من الاسبست المشبعة بهيدروكسيد الصوديوم.
5. لتقدير كمية الهيدورجين والكربون في بعض المركبات العضوية حيث يحرق الانموذج العضوي بتيار معلوم ومحدد من الاوكسجين، ويمتص الماء وثاني اوكسيد الكربون الناتج بصورة منفصلة في انابيب مناسبة. فالماء مثلا يمتص أولا بانبوبة جافة مليئة ببركلورات المغنيسيوم أو بكلوريد الكالسيوم اللامائي. ثم تدخل الغازات الخارجة من هذه الانبوبة إلى انبوبة ثانية مليئة بقطع من الاسبست المشبع بهيدروكسيد الصوديوم، حيث يمتص ثاني اوكسيد الكربون.
6. تستخدم طريقة التطاير في عمليات تقدير غير وزنية، مثل تقدير المركبات الامونيومية، حيث يسخن الانموذج من المركب الامونيومي مع قاعدة

مناسبة، حيث تتحرر الامونيا كيميا وتمتص بزيادة معروفة من حامض مناسب. والزيادة من هذا الحامض يمكن معرفتها من عملية تسجح حامض - قاعدة وهذه الطريقة ليست طريقة وزنية:

$$(NH_4)_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O + 2NH_3$$

فالامونيا الناتجة تمتص بحامض محسوب التركيز ويزيد على مكافئتها، والزيادة من الحامض تسجح ومنها يمكن معرفة كمية الحامض التي عادت الامونيا.

طرائق العزل:

قد تتم هذه العملية بطرائق الية (مكانيكية) باستخدام جهاز الطرد المركزي أو باستخدام بعض التفاعلات الكيميائية.

ويمكن عزل مكون من مكونات الانموذج بصورة كمية قابلة للوزن باستخدام القوة المركزية (الفرز).

مثال:

فصل الذهب عن النحاس، كما في سبائكهما. فبعد اذابة السبيكة بالماء الملكي، يضاف بروكسيد الهيدروجين كعامل مختزل حيث يختزل الذهب إلى الحالة الفلزية بصورة كمية ثم بالامكان ترشيحة وغسلة بحامض الهيدروكلوريك المخفف ويوزن بعد تجفيفه وحرق ورقة الترشيح.

طرائق الترسيب: واهم هذه الطرائق

1. طرائق الترسيب التي تعتمد التفاعلات الكهروكيميائية حيث يتم ترسيب الفلزات في الخلية الكهربائية على الكاثود بواسطة الاختزال مثل ترسيب النحاس من محلول كبريتات النحاس.
2. طرائق الترسيب التي تعتمد التفاعلات الكيميائية وهي طرائق تعتمد بالاساس على 1. الذوبانية 2. حاصل الاذابة 3. تكوين املاح شحيحة الذوبان نتيجة لتفاعلات كيميائية عادة فمثلا: تقدير الفضة وزنيا عن طريق ترسيب ايوناتها من احد محاليل املاحها باضافة زيادة من حامض الهيدروكلوريك.

وان الراسب الناتج كلوريد الفضة الشحيح الذوبان والذي نتج عن التفاعل الكيميائي بين ايونات الكلوريد وايونات الفضة يرشح، ويغسل بمحلول غسيل مناسب لغرض ازالة الشوائب، ويجفف في درجة 130-150م ويوزن على شكل كلوريد الفضة وبعملية حسابية بسيطة يمكن حساب كمية الفضة في المحلول الاصلي.

ملاحظة:

في كثير من الاحيان يراسب المكون المطلوب تقديره على شكل أو هيئة تركيبها غير مطابق لصيغتها الوضعية لذا فالراسب الناتج يحول إلى شكل اخر لغرض وزنه.

فمثلا يراسب الالمنيوم أو الحديد على شكل هيدروكسيد $Fe(OH)_3, Al(OH)_3$ الا ان تركيب الراسب غير مطابق لهذه الصيغة. والواقع فهو اوكسيد مائي $Al_2O_3 \cdot xH_2O, Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ لذا فالراسب يحرق ويوزن على شكل اوكسيد Al_2O_3, Fe_2O_3 وتسمى الصيغة الاولى بالصيغة الترسيبية والثانية بالصيغة الوزنية.

الخطوات التي يتبعها المحلل الكيميائي في التحليل الكمي الوزني:

1. الوزن والاذابة:

يوزن النموذج بدقة بميزان حساس تصل دقته إلى (او. ملغم) ويتم اختيار المذيب المناسب بدأ ب:

أ. الماء لانه اكثر توفرا وارخص ثمنا.

ب. الحوامض المخففة مثل HNO_3, HCl .

ج. الحوامض المركزة بما فيها الماء الملكي.

د. HF لإذابة السليكات.

هـ. الصهر: اذا لم نتمكن من اذابة النماذج ذات الارتباطات الذرية أو الفلزية بواسطة الحوامض فتستخدم عادة طريقة الصهر لغرض الاذابة. وتستخدم مواد عديدة لهذا الغرض مثل $(Na_2CO_3 \text{ or } NaOH)$ او $(NaNO_3 + Na_2CO_3)$ ،

حيث تخطط المادة مثل كاربونات الصوديوم مع الانموذج خلطا جيدا ثم يسخن إلى درجة حرارة عالية حتى تتكون صهيرة من الخليط، حيث تتحول ارتباطات مادة الانموذج إلى ارتباطات سهلة الذوبان في الماء أو بحامض مناسب (الصهر يتم في فرن حرق أو بواقد خاصة).

2. الترسيب:

وهي عملية خلق طور جديد (صلب) نتيجة لتفاعل كيميائي وذلك باضافة عامل مرسب إلى المكون المراد ترسيبه منتجا بذلك مركب شحج الذوبان هو الراسب والراسب يكون متعادل كهربائيا، والجزء الذائب منه فقط يكون ايونيا. ويتم اختيار المرسب أو العامل المرسب حسب طبيعة الراسب المطلوب والمرسبات قد تكون نوعين:

أ. ايونات لا عضوية.

ب. كواشف (مرسبات) عضوية.

وتتمتاز الكواشف العضوية بتكوين رواسب شحيحة الذوبان كبيرة الحجم ذات وزن جزئي عال. وتفضل المرسبات الانتقائية التي تختص بترسيب مكون واحد دون المكونات الاخرى.

3. ترشيح الراسب وغسله:

يجب اتباع الخطوات الصحيحة في عملية الترشيح لمنع فقدان أي جزء من الراسب.

يتم غسل الراسب بمحلول غسل مناسب ويراعى بعض الشروط في اختيار محاليل الغسل حيث يفضل ان يكون محلول الغسل الكتروليتي، سهل التطاير في درجات حرارة التجفيف، ان يكون ايون مشترك مع الراسب بكمية معتدلة لا تؤدي إلى تكوين ايونات معقدة، لتقليل الذوبانية، ان لا يتداخل مع الراسب ولا يعيده إلى الحالة الغروية اذا كان غرويا.

4. تجفيف الراسب وحرقه:

بعض الرواسب تجفف بدرجات الحرارة المعتدلة ثم توزن وهناك رواسب تحرق في درجات الحرارة العالية مثل $BaSO_4$ الذي يبقى ثابت في درجات الحرارة العالية دون ان يتفكك لطرد الماء المكتنى بين بلوراته. ويحرق الراسب عادة لتحويله من الصيغة الترسيبية إلى الصيغة الوزنية الثابتة التي يمكن ان يوزن على هيئتها مثل حرق فوسفات المغنيسيوم الامونيومية وتحويلها إلى بايروفوسفات المغنيسيوم أو حرق اوكزالات الكالسيوم وتحويلها إلى اوكسيد الكالسيوم.

5. وزن الراسب:

يوزن الراسب بميزان حساس بعد حرق الراسب ثم يبرد في المجفف وتجري بعض الحسابات لتعيين نسبته المئوية في النموذج الاصلي.

صفات الرواسب المستخدمة في التحليل الكمي الوزني:

ان الصفات الاساسية التي يجب ان يتصف بها الراسب هي:

1. التركيب الكيميائي:

يجب اختيار الرواسب بحيث يكون تركيبها الكيميائي بشكل مضبوط، ويجب ان تتطابق النسبة المئوية لمكونات الراسب مع تلك المؤشر لها بالصيغة الكيميائية. ولكن في كثير من عمليات التحليل تستخدم رواسب متغيرة التركيب فاذا كان بالامكان تحويلها إلى مواد ثابتة معروفة التركيب. وذكر سابقا انه توجد صيغتين ترسيبية واخرى وزنية، فالالمنيوم مثلا يرسب على شكل هيدروكسيد الالمنيوم، وهو في الاصل اوكسيد مائي تركيبية غير ثابت، يحرق ويحول إلى مادة ثابتة لها تركيب معروف هو اوكسيد الالمنيوم ثم يوزن (صيغة وزنية).

2. الذوبانية:

يجب ان تكون ذوبانية الرواسب المستخدمة في التحليل الكمي الوزني على اقل ما يمكن. ويجب ان لا تحصل أي خسارة في كمية الراسب عند جمعه وترشيحه

وغسله. أي ان الكمية التي يمكن ان تبقى في المحلول (وبضمنه محلول الغسل) يجب ان لا تتعدى حدود الخطا التجريبي المستخدمة وان الكمية المسموح بفقدانها بسبب الذوبانية هي في حدود $10^{-5} - 10^{-6}$ مول/ لتر.

3. التكوين البلوري وقابلية الترشيح:

ان عملية فصل الراسب من المحلول يجب ان تكون سهلة وسريعة أي ان تكون بلورات الراسب كبيرة ومنتظمة. ان كبر البلورات وانتظامها سوف يؤدي إلى ان يكون تلوثها اقل ونقاوتها اكبر.

4. النقاوة:

يفضل ان تكون الرواسب نقية وخالية من الشوائب التي لا تزول بالغسل أو التسخين أو الحرق. ونقاوة الرواسب لها علاقة كبيرة بالتكوين البلوري. فالرواسب الغروية تكون عرضة للتلوث اكثر من الرواسب ذات البلورات الكبيرة والمنتظمة.

5. الثبات:

يجب ان يكون الشكل النهائي للراسب ثابتا (المهيا للوزن) في درجات حرارة التجفيف، لا يتاثر بالاكسجين الجوي أو ثاني اوكسيد الكربون، لا يمتص الرطوبة الجوية، وان يكون الراسب غير متميع، وان يكون وزنه كبيرا مقارنة بوزن النموذج الاصلي.

المرسبات العضوية:

هي مركبات أو كواشف عضوية لها قابلية تكوين مركبات شحيحة الذوبان مع طائفة من الايونات الفلزية وهي ذات وزن جزئي كبير عادة بحيث ان كمية الايون الفلزي حتى لو كانت صغيرة فان المرسب قادر على ترسيبه وهي تعطي رواسب كبيرة الحجم وذات وزن جزئي كبير، وتتصف هذه المرسبات بالخصوصية الا ان بعضها له القدرة على ترسيب اكثر من فلز في ان واحد لذلك يمكن زيادة انتقائيتها أي جعلها تختص بترسيب ايون دون غيره بطريقتين:

1. السيطرة على pH المحلول.

2. اضافة عوامل الحجب Masking agents

ومن الامثلة على المرسبات العضوية الداى مثيل كلايوكسيم (MG) الذي يعتبر كاشف وعامل مرسب للنكل في المحيط القاعدي. ويمكن زيادة انتقائية النكل دون الفلزات الاخرى باستخدام بعض عوامل الحجب فتمنع ترسب الحديد والالمنيوم واليزموث مع هذا الكاشف.

حساسية الطرائق الوزنية:

هناك بعض الامور التي تؤثر على حساسية طرائق التحليل الكمي والوزني:

1. صعوبة فصل كمية صغيرة من الراسب في حجم كبير نسبيا من المحلول الذي يحتوي على تراكيز عالية من مكونات اخرى.
2. فقدان في الراسب بسبب الذوبانية أو خلال عمليات الترشيح والغسل.

3. يفضل استخدام هذه الطرق عندما يكون تركيز المكون المطلوب ترسيبته أكثر من 1% ولا ينصح بها إذا كان التركيز أقل من 0.1%.

دقة طرائق التحليل الوزني:

لا تقل طرائق التحليل الوزني دقة عن الطرائق الأخرى عندما يكون تركيز المكون المطلوب ترسيبه أكثر من 1% في النماذج البسيطة، حيث تكون نسبة الخطأ أقل من جزء أو جزئين بالالف. وتقل دقة هذه الطرق مع زيادة تعقيد النموذج حيث تزداد نسبة الخطأ، وربما تجعل الطرائق الوزنية أقل دقة من كثير من طرائق التحليل الكمي الأخرى.

تطبيقات الطرائق الوزنية:

تم تطوير طرائق وزنية لمعظم الأنيونات والكاتيونات اللاعضوية، والفصائل المتعادلة مثل الماء، ثاني أكسيد الكربون وثاني أكسيد الكبريت وغيرها. كذلك يمكن تقدير المواد العضوية وزنياً، مثل تقدير اللاكتوز والكوليسترول والنيكوتين والفينول - فثالين والبنزالديهايد وغيرها.

خصوصية الطرائق الوزنية والمرسبات:

الطرائق الوزنية أقل خصوصية من بعض الطرائق التحليلية الأخرى بسبب عدم خصوصية الكواشف المستخدمة كمرسبات في عمليات الترسيب، وإن هذه المرسبات يمكن أن تعتبر انتقائية لمجموعة من الأيونات، أي أكثر من أيون واحد يمكن أن يترسب بنفس الكاشف مثل الهيدروكسيدات والكبريتيدات والهاليدات والكبريتات والكرومات والأكزالات والفوسفات وغيرها من العوامل المرسبة.