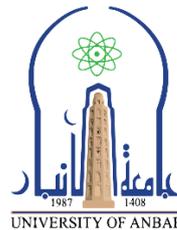




## جامعة الأنبار - مركز دراسات الصحراء



|  |                                  |
|--|----------------------------------|
| كلية الزراعة   | الكلية                           |
| التربة والموارد المائية  | القسم                            |
| Soil, water and plant analysis   | المادة باللغة الانجليزية         |
| تحليل تربة وماء ونبات  | المادة باللغة العربية            |
| الثانية  | المرحلة الدراسية                 |
| د. حارث صدام مضعن خلف  | اسم التدريسي                     |
| Principles of volumetric analysis  | عنوان المحاضرة باللغة الانجليزية |
| مبادئ التحليل الحجمي   | عنوان المحاضرة باللغة العربية    |
| 6  | رقم المحاضرة                     |
| محمد مجدي وعبد المنعم جبر (2002). أسس الكيمياء التحليلية. دار المريخ للنشر.  | المصادر والمراجع                 |
| Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2014). Fundamentals of Analytical Chemistry. Cengage Learning |                                  |
| Harris, D. C. (2010). Quantitative Chemical Analysis. W. H. Freeman  |                                  |

### محتوى المحاضرة

### محاضرة ( 6 )

#### مبادئ التحليل الحجمي : Principles of volumetric analysis

تتميز الطرق الحجمية بكونها من الطرق السريعة وذات دقة عالية . في عملية التسحيح المحلول المراد اختباره يتفاعل مع كاشف يضاف بشكل محلول معروف التركيز . وهذا يشار اليه بالمحلول القياسي تركيز المحلول القياسي معروف وكذلك التفاعل الجاري بين المحلول القياسي والمادة المحللة ، فيمكن اذا تقدير كمية المادة المحللة . متطلبات التسحيح هي ما يلي :

1 – يجب ان ينتج عن التفاعل مركبات نقية Stoichiometric Compound معروفة التركيب .

2 – يجب ان يكون التفاعل سريع

3 – يجب ان لا تكون هنالك تفاعلات جانبية Side Reactions فيجب ان يكون التفاعل متخصص . وفي حالة وجود أي تداخلات يجب التخلص منها .

4 – يجب ان يكون هنالك تغير ملحوظ في صفات المحلول عند انتهاء التفاعل هذا التغير قد يكون في لون المحلول ، او بعض الصفات الكهربائية ((مثلا ال  $E_h$  او  $PH$  او  $Ec$  )) او في بعض الصفات الفيزيائية للمحلول .

5 – نقطة التكافؤ Equivalence Point تمثل ايضا نقطة نهاية التفاعل هي التي عندها يمكن ملاحظة التغير في احد صفات المحلول .

6 – يجب ان يكون التفاعل كمي quantitative حيث يتجه التوازن للمركبات المتفاعلة الى اقصى اليمين ، مما يمكن الحصول على الدقة المطلوبة من خلال ملاحظة التغير الواضح في صفات المحلول عند نهاية التفاعل . اما اذا كان التوازن لا يتجه الى اقصى اليمين ، فهذا قد يعني بان هنالك تغير مرحلي في المواد المتفاعلة والنااتجة مما يجعل من الصعوبة الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل .

#### المحاليل القياسية Standard Solutions

يحضر المحلول القياسي بإذابة وزن معلوم ودقيق من مادة نقية يطلق عليها المادة القياسية الاولية Primary Standard وتخفف الى حجم معلوم ودقيق باستعمال دوارق حجمية .  
البديل عن استعمال مادة غير كافية النقاوة ، فان المحلول الناتج يقارن Standardized مع مادة قياسية اولية .

المادة القياسية الاولية يجب ان تتوفر فيها الشروط التالية :

- 1- يجب ان تكون نقية 100% كما ان وجود الشوائب بنسبة 0.01 - 0.02% مقبول اذا كانت الدقة معروفة
- 2 – يجب ان تكون ثابتة عند التجفيف . المادة القياسية الاولية دائما تجفف قبل الوزن ( يستثنى من ذلك عندما تكون المادة متميعه )
- 3 – يجب ان تكون المادة متوفرة .
- 4 – مع انها غير ضرورية فانه يجب ان يكون وزنها الجزيئي عالي لان الخطأ يكون اقل في الوزن الكبير مما هو عليه عندما يكون الوزن صغير جدا .
- 5 – المادة المراد استعمالها في التسحيح يجب ان تتوفر فيها شرط تحقيق تفاعل مكتمل ( اي اقصى اليمين ) لتحقيق نقطة نهاية تفاعل واضحة .

### تصنيف طرق التحليل الحجمية Classification of volumetric Analysis

طرق التحليل الحجمية يمكن ان تقسم الى اربعة مجاميع رئيسية هي :

- 1 – حامض – قاعدة Acid-Base : وهي من الطرق المعروفة والتي يمكن تتبع نقطة انتهاء التفاعل عن طريق الكواشف ( كاشف المثيل البرتقالي methyl orange وكاشف الفينول فتالين Phenol Phthalin ..... الخ ) . او عن طريق قياس درجة تفاعل ( PH ) المحلول .

- 2 – الترسيب : في هذه الطريقة المادة المسححة بتفاعلها مع المادة المراد قياسها تكون راسب . مثال على هذه الطريقة هو تقدير الكلورايد عن طريق اضافة نترات الفضة . ايضا يمكن استعمال الكواشف للاستدلال على انتهاء التفاعل . كما يمكن التحقق من انتهاء التفاعل عن طريق قياس الجهد الكهربائي للمحلول .

3 – التسحيح باستعمال المعقدات : تتميز المواد المستخدمة هنا بتكوينها معقدات مع الايونات الذائبة في المحلول للمادة المعدة للتحليل . هذه المواد غالبا ما تكون من نوع المخليبات Chelating agent . ومن الامثلة على هذه المواد هي مادة EDTA الذي له القابلية على التفاعل مع عدد كبير من العناصر . وان التفاعل يمكن السيطرة عليه عن طريق تنظيم درجة تفاعل المحلول . كما يمكن استعمال الكواشف التي تعطي الوان مميزة بتكوينها معقدات مع الايونات المعدنية .

4 – الاكسدة والاختزال : التسحيح باعتماد قيم ال Eh يتم بتسحيح احد العوامل المؤكسدة مع اخرى مختزلة والعكس بالعكس . المادة المختزلة تفقد الالكترونات والمادة المؤكسدة تكتسب الالكترونات عند التفاعل فيما بينهما . وحتى يمكن الحصول على نقطة انتهاء التفاعل بشكل واضح ، يجب ان يكون هنالك تباين كبير في القوة الاختزالية والاكسدة للمواد المتفاعلة ، أي ان احدهما له الميل العالي للاكسدة والآخر بالعكس .

#### التسحيحات الرجعية Back-Titrations

بعض التفاعلات تقسم بكونها بطيئة وتتطلب بعض الوقت كي تكتمل وتعطي نقطة نهاية واضحة ( مثال ذلك عند تقدير نسبة معادن الكربونات عن طريق معاملة التربة بحجم معلوم من الحامض ثم اجراء تسحيح رجعي مع قاعدة معلومة التركيز ) . في هذه الطريقة تضاف زيادة من المحلول اكثر مما تحتاجه العينة . وبعد اعطاء فرصة لاكتمال التفاعل على تسحح العينة مع محلول قياسي معلوم التركيز ، ومنه يمكن معرفة الكمية المستهلكة .

1\* يطلق عليها بالطرق الكهربائية ( Ec ، PH ، Eh ) .

الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل Detection of the end point

في طرق التحليل الحجمية يمكن الكشف عن نقطة انتهاء التفاعل عن طريق :

1 – التغيير في لون المحلول عن طريق استعمال الكواشف . الكواشف المستخدمة هنا على انواع عديدة منها :

أ – كواشف يتغير لونها بتغير درجة التفاعل وهذه عادة ما تستعمل في تسحيحات القواعد – الحوامض وهي عديدة جدا ، كل منها حساس عند درجة تفاعل معينة مثل كاشف الفينول فتالين ، المثيل البرتقالي ..... الخ من الانواع الاخرى .

ب – الكواشف التي تتفاعل مع المادة المسححة . هنالك امثلة عديدة على هذا النوع من الكواشف وطريقة مور لتقدير الكلورايد يمكن اعتبارها كمثال لهذا النوع من الكواشف . يسحح الكلورايد مع محلول قياسي من نترات الفضة . تضاف املاح ذائبة للكرومات ككاشف ، هذه تنتج لون اصفر للمحلول . عند اكتمال ترسيب الكلورايد ، الزيادة من  $Ag^+$  تتفاعل مع الكاشف لترسيب كرومات الفضة . طريقة موهر مناسبة لتعنين الكلورايد في المحاليل المتعادلة والتي لا تتم بصفات تنظيمية مثل مياه الشرب

ج – كواشف الامتزاز Adsorption judicator : في كواشف الامتزاز فان التفاعل للكاشف يحدث على سطح الراسب المتكون في طرق التحليل الوزنية . الكاشف عبارة عن صبغة تتواجد في المحلول بحاله ايونية عادة بشكل ايون سالب ( $In^-$ ) ولتوضيح ميكانيكية عمل الكاشف يجب ان نستذكر ميكانيكية تكون الراسب . مثلا عند تسحيح  $Cl^-$  مع  $Ag^+$  ، قبل نقطة التكافؤ فانه توجد زيادة من  $Cl^-$  والامتزاز للطبقة الاولى هي  $Cl^-$  هذه تضاد مع الايون السالب للكاشف والاقل قوة تمسك في الطبقة الثانية للأيونات الممتزة ، وهذه تكون من الايونات الموجبة المتواجدة في المحلول . مثلا عند تجاوز نقطة التكافؤ تكون هنالك زيادة من  $Ag^+$  ويصبح سطح الراسب مشحون بشحنة موجبة ، حيث تكون الطبقة الاولى  $Ag^+$  . هنا سوف يحفز الكاشف السالب ويشكل بدوره طبقة Counter Layer . ولما كان لون الكاشف المحفز يختلف عما هو عليه عندما يكون حر في المحلول ، فان هذه الصفة

تستخدم كدليل لانتهاؤ التفاعل . ومن الامثلة على هذا الكاشف هو كاشف Fluorescein  
وال methyl violet

## 2 – التغير في الصفات الكهربائية للمحلول

هذه تشمل طرق عديدة منها :

أ – عن طريق قياس التوصيل الكهربائي للمحلول باستخدام جهاز قنطرة وتسئن ( جهاز  
ال EC)

مثال ذلك التفاعل بين محلول KCN و  $AgNO_3$

ب – قياس الجهد الكهربائي للمحلول من خلال استخدام اقطاب خاصة مثل قطب الهيدروجين  
الزجاجي وقطب الصوديوم وقطب الكلورايد .. الخ.

ج – قياس جهد الاكسدة والاختزال للمحلول ، حيث يستخدم لهذا الغرض جهاز قياس الجهد  
Potentiometer المرتبط بقطبين من البلاتين ومن خلال رسم العلاقة بين قيمة الجهد Eh  
وحجم المحلول المضاف يمكن معرفة نقطة انتهاء التفاعل .

تسحيح المعقدات Complex metric titration

المعقدات المستخدمة لهذا الغرض عبارة عن مواد عضوية لها اثنين او اكثر من المجاميع  
القادرة على تكوين معقدات مع الايونات المعدنية و التي يطلق عليها بال المواد المخليبية  
Chelating agent التسحيح مع المادة المخليبية يطلق عليه بال Chelometric

titration و هو نوع من انواع Complex metric titration صيغة ال EDTA و

معقدها مع الكيتون المعدني تلاحظه في الصيغة التركيبية التالية :

في ال EDTA يوجد زوج من الالكترونات الحرة قادرة على تكوين معقدات مع الايونات المعدنية محمولة على كل من ذرتي النيتروجين وكل من مجاميع الكربوكسيل الاربعة و يمثل معقد ال EDTA بالرمز H4Y .

الكواشف المستعملة في تسحيح المعقدات المخلبية هي نفسها مواد مخلبية وهي عادة اصباغ من نوع مثال على هذه المركبات هو كاشف Eriochrome Black T ( EBT ) ، وهو كاشف نموذجي يحتوي على ثلاث بروتونات قابلة للتأين وعليه سوف نمثله بالرمز  $H_3In$  يمكن استخدام هذا الكاشف في تسحيح Mg مع ال EDTA . تضاف كمية قليلة من الكاشف للمحلول وهذه تكون لون احمر معقد مع جزء من  $Mg^{2+}$  اما لون الكاشف المتواجد بشكل غير معقد هو ازرق . عندما يتم تسحيح جميع  $Mg^{2+}$  الحر ، فإن ال EDTA تزيح Mg من الكاشف مسببة تغيير في لون المحلول من الاحمر الى الازرق .

هنا يشترط ان يكون معقد المعدن مع الكاشف اقل ثباتا من معقد ال EDTA مع المعدن والا فان ال EDTA سوف لا تتمكن من ازاحة المعدن من الكاشف .

