﴿ وَلَا يُحِيطُونَ بِشَيْءٍ مِّنْ عِلْمِهِۦٓ إِلَّا بِمَا شَآءَ ﴾

صدق الله العظيم

الكيمياء التحليلية

التحليل الحجمي

تأليف

الدكتور محمد علي خليفة الصالح

أستاذ مشارك

قسم الكيمياء، كلية التربية

جامعة الملك سعود، فرع أبها

إصدار: النشر و المطابع ـ جامعة الملك سعود

ص.ب. : ٢٤٥٤ ـ الرياض ١١٤٥١ ـ المملكة العربية السعودية

© ١٤٠٧هـ (١٩٨٧م) - ١٤١٧هـ (١٩٩٦م) جامعة الملك سعود

الطبعة الأولى ١٤٠٧هـ (١٩٨٧م)
الطبعة الثانية ١٤١٧هـ (١٩٩٧م) (مزيدة ومنقحة).

فهرسة مكتبة الملك فهد الوطنية
الصالح، محمد علي خليفة
الكيمياء التحليلية: التحليل الحجمي. - ط٢
٤٠٠ ص؛ ٢٤×١٧ سم
ردمك ٥ - ١٠٠ - ٠٥ - ٩٩٦٠ (جلد)
٨ - ٠٩٩ - ٠٥ - ٩٩٦٠ (غلاف)
١ - الكيمياء التحليلية ٢ - التحليلية الكيمياء الكمية
(أ) العنوان
ديوي ٥٤١,٢٨

رقم الإيداع ١٤/٢٠٨٥

حكمت هذا الكتاب لجنة متخصصة شكلها المجلس العلمي بالجامعة، وقد وافق المجلس على نشره - بعد اطلاعه على تقارير المحكمين في اجتماعه الثالث عشر للعام الدراسي ١٤١٤/١٤١٥هـ المنعقد بتاريخ ١٥/١٠/١٤١٤هـ الموافق ٢٧/٣/١٩٩٤م.

مطابع جامعة الملك سعود ١٤١٧هـ

إهـداء

* إلى بناة العقول.
* إلى الجيل الصاعد الذي يحمل على كاهله مصير أمتنا في التحرير والبناء والبحث والتطور.
* إلى مكتبتنا العربية.
* إلى هؤلاء جميعًا.

أقدم بكل تواضع هذا الكتاب.

مقدمة الطبعة الثانية

لقد رغبت عند وضع هذا الكتاب في أن يكون مدخلاً مناسبًا إلى الكيمياء التحليلية (التحليل الحجمي)، بحيث يتضمن بعض التطورات التي اتسعت، فجعلت هذا الفرع من الكيمياء حجر الزاوية في الصناعة.

وفي سبيل تحقيق هدف هذا الكتاب الذي يشتمل على دراسة مفصلة لكيمياء التحليل الحجمي، كان لابد من تبسيط المفاهيم العميقة لجميع الموضوعات. وإزاء هذا الهدف لجأت إلى معالجة الموضوعات متخليًا عن بعض التفاصيل غير الضرورية، فلقد حاولت شرح طرق التحليل الحجمي موضحًا بالمنحنيات والمعادلات والتمارين المستقاة من الواقع العملي.

يحتوي هذا الكتاب على ثلاثة أبواب، يشتمل الباب الأول على تفاعلات التعادل، أما الباب الثاني فيشتمل على تفاعلات الأكسدة والاختزال، أما الباب الثالث فيشتمل على تفاعلات الترسيب وتشكيل المعقدات (المتراكبات) وقد ركزت على كيفية رسم بعض منحنيات التعادل والتكافؤ نظرًا لأهميتها القصوى في مجال التحليل الحجمي، كما أني أضفت لهذه الطبعة عدة موضوعات جديدة، لضرورتها للمختصين في مجال التحليل، كما استبدلت بعض المصطلحات العلمية بما يتناسب ودلالتها الدقيقة أو شيوعها، كما قمت بتصحيح الكتاب ومراجعته وتنقيحه ليكون مرجعًا مميزًا في هذا الموضوع.

وإني إذ أتقدم بهذا العمل لأضعه بين يدي طلابنا المهتمين بالكيمياء عامة، لأرجو أن يلقى لديهم الاستحسان والرضا.

والله الموفق

المؤلف

مقدمة الطبعة الأولى

لقد تطورت الكيمياء التحليلية في السنوات الأخيرة تطورًا سريعًا حتى أصبحت علمًا قائمًا بذاته. ولإغناء مكتبتنا العربية بمراجع علمية تدرس طرق التحليل الكيميائي، فقد وضعت هذا الكتاب في التحليل الحجمي للإيفاء - إلى حد ما - بهذه الغاية، ولتسهيل فهم المبادىء الأولية التي تقوم عليها طرق التحليل وإمكانية استخدامها في الحياة العملية.

لقد حاولت في هذا الكتاب أن أبسط المفاهيم الأساسية قدر الإمكان وأشرح طرق التحليل الحجمي موضحًا ذلك بالمنحنيات والمعادلات والمسائل المختلفة المستقاة من الواقع العملي.

وأخيرًا آمل أن أكون قد وفقت في تأدية واجبي تجاه طلابنا الأعزاء، وأرجو ألا يضن علي أي زميل أو قارىء بملاحظاته حول هذا الكتاب والله الموفق.

المؤلف

المحتويـات

صفحـة

إهـــداء ..... هـ
مقدمة الطبعة الثانية ..... ز
مقدمة الطبعة الأولى ..... ط
تمهيد ..... س

الباب الأول: تفاعلات التعادل

الفصل الأول: مبدأ التحليل الحجمي

تركيز المحاليل ووحداتها ٥
شروط تفاعلات التحليل الحجمي ١٤
التوصيل الكهربائي ـ جهد أكسدة المحلول ١٥

الفصل الثاني: طرق التحليل الحجمي

عيارية المحاليل ٢١
تحضير المحاليل العيارية ٢٧
قانون المعايرة الحجمية وحساباتها وأنواعها ٣٠
الفعالية والتركيز ٣٨
استقطاب الجزئيات وتأثير المحاليل ودرجة الأكسدة ٤٥
حساب الأخطاء ٥٠
تمارين للحل ٥٥

الفصل الثالث: التفاعلات وقانون فعل الكتلة

حركية التفاعل ٥٩
التفاعلات الآنية المباشرة ٦٠
التفاعلات العكسية ٦١
التفاعلات المتجانسة وغير المتجانسة ٦٢
قانون فعل الكتلة ٦٢
الفعالية وقانون فعل الكتلة ٦٦
درجة التأين والكهروليتات الضعيفة والقوية ٦٧
قانون أوستوالد أو قانون التخفيف ٧٤
حاصل الإذابة ٨٠

الفصل الرابع: الكهروليتات

الحموض ١٠٨
القواعد ١١٥
الأملاح ١١٩
تمارين للحل ١٤١

الفصل الخامس: تفاعلات التعادل ـ المشعرات

تفاعلات التعادل ١٤٥
منحنيات المعايرة ١٤٧
تصنيف منحنيات المعايرة ١٤٨
إنشاء منحنيات المعايرة ١٥١
المشعرات ١٧٦
نظرية الأدلة أو المشعرات ١٧٧
نظرية الكروموفور وعلاقتها بنظرية الأدلة (النظرية
الأيونية ١٨٠
أخطاء الأدلة أو المشعرات ١٨٤

شروط استخدام المشعرات ١٩٣
التجربة الشاهدة ١٩٤
مشعرات مختلطة ١٩٥
القسم العملي الأول ١٩٧
إرشادات عامة ١٩٧
المحاليل العيارية وكيفية تحضيرها ٢٢١
تجارب عملية في تفاعلات التعادل ٢٢٩

الباب الثاني: تفاعلات الأكسدة والاختزال

تمهيد ٢٤٧
الفصل الأول: إصلاح المعادلات بطريقة عدد التأكسد ٢٥١
الفصل الثاني: التفاعلات الكيميائية والخلية الكهربائية ٢٥٥
الفصل الثالث: مفهوم الـ rH وعلاقته بدرجة حموضة المحلول pH ٢٥٩
الفصل الرابع: تفاعلات الأكسدة والاختزال ومعايرتها
أولًا: تفاعلات الأكسدة والاختزال ٢٦١
ثانيًا: معايرات الأكسدة والاختزال ٢٦٤
ثالثًا: التفاعلات الثانوية الحاصلة أثناء المعايرة بطريقة الأكسدة والاختزال ٢٧٣
رابعًا: أهم المؤكسدات والمختزلات المستخدمة في التحليل ٢٧٤
خامسًا: مشعرات الأكسدة والاختزال ٢٨٣
القسم العملي الثاني ٢٩١
معايرات في الأكسدة والاختزال ٢٩١
برمنجنات البوتاسيوم ٢٩١
ثاني كرومات البوتاسيوم ٣٠١
اليـــود ٣٠٧
الكلـــور ٣١٨

الباب الثالث: تفاعلات الترسيب وتشكيل المعقدات

الفصل الأول: تفاعلات الترسيب

تمهيد ٣٢٧
منحنيات معايرات الترسيب ٣٢٨
تحديد نقطة التكافؤ ٣٣٥

الفصل الثاني: تفاعلات تشكيل المعقدات

تمهيد ٣٤٣
المعقدات وعلاقتها بالمعايرة الحجمية ٣٤٤
الكومبلكسونات ٣٤٦
المعايرة السيانومترية ٣٥١
المعايرة الزئبقية ٣٥٢
القسم العملي الثالث ٣٥٥
معايرات في تفاعلات الترسيب ٣٥٥
معايرات في تفاعلات تشكيل المعقدات ٣٦٥
أهم الكواشف وطرق تحضيرها ٣٧٢
ملحق الجداول العامة ٣٨١
المراجـــع ٣٩٣
ثبت المصطلحات العلمية ٣٩٥
أولاً: عربي - إنجليزي ٣٩٥
ثانيًا: إنجليزي - عربي ٤٠٤

تمهيد

التركيب والتحليل

إن تحديد التركيب (التكوين) الكيميائي لمادة ما يستلزم معرفة العناصر أو الجزيئات أو الأيونات أو مجموعة الذرات التي تتكون منها هذه المادة، ، مثال ذلك فإن التركيب الكيميائي لأكسيد الزئبق (HgO) يمكن تحديده عن طريق التسخين، حيث يتفكك إلى زئبق معدني وأكسجين غازي.

$$2\,HgO \xrightarrow{\Delta} 2Hg + O_2$$

وهكذا يمكن القول إن التركيب الكيميائي لأكسيد الزئبق عبارة عن ذرة زئبق وذرة أكسجين. والزئبق المتكون بهذه العملية يمكن جمعه على صفيحة زجاجية أو في أنبوب اختبار كما أن الأكسجين يمكن جمعه بإزاحة الماء (تحت الماء). ويدل ذلك على العناصر المكونة دون أن يكشف لنا عن كمية المادة، وتعد هذه العملية صورة من صور التحليل الكيفي.

إن فصل الزئبق المتكون نتيجة التفكك (التحلل) الكامل لأكسيد الزئبق ووزنه بدقة، وكذلك قياس حجم الأكسجين الناتج يبين لنا كمية كل عنصر داخل في تركيب أكسيد الزئبق، وتعد هذه العملية شكلاً من أشكال التحليل الكمي. ومن ثم فإن الطريقة المعتمدة على تفكيك مادة ما إلى أجزاء أبسط تسمى التحليل. إلا أن تعيين مكونات مادة ما يمكن أن يتم بطريقة أخرى غير طريقة التفكك، كأن يدرس طيف بخار سبيكة ما. إن هذا الطيف في أكثر الأحيان يعطي فكرة واضحة عن العناصر المكونة لهذه السبيكة، كما يمكن تعيين مكونات مادة ما بإحدى الطرق التالية: طريقة الكثافة، طريقة التوصيل الكهربائي، أو طريقة قياس شدة لون المحلول.

وبالمقابل فإن تكوين مواد جديدة من عناصر بسيطة يسمى بالتركيب، ومثال ذلك تكوّن النشادر NH_3 من نيتروجين وهيدروجين أو تكوّن ثاني أكسيد الكبريت SO_2 من كبريت وأكسجين.

إن التحليل والتركيب هما جوهر الظواهر الطبيعية، فقد أمكن تركيب الماء مثلاً من هيدروجين وأكسجين من البرهان على أن الماء يتكون من عنصري الهيدروجين والأكسجين. ولكي يكون البرهان أكثر دقة نحلل الماء، فنحصل على العنصرين سابقي الذكر، مما يدل قطعًا على أن الماء الذي اعتبر لفترة طويلة من الزمن مادة بسيطة، مادة مركبة من الهيدروجين والأكسجين.

الكيمياء التحليلية

تُعرف الكيمياء التحليلية بأنها علم طرق التحليل الكيميائي للمواد، وهي تحل المشاكل العامة لنظرية التحليل الكيميائي، وتعمل على تطوير هذه الطرق وإحداث الجديد منها.

إن بإمكاننا أن نميز بين الكيمياء التحليلية والتحليل الكيميائي، وذلك لأن التحليل الكيميائي عبارة عن الطرق المتبعة في التحليل الكيفي والكمي للمواد المختلفة، وتحديد العناصر البسيطة المشكلة لهذا، أو تحديد نوع هذه المواد وخواصها الكيميائية، أما الكيمياء التحليلية فهي الأساس النظري والعملي لهذه الطرق، . أي طرق التحليل الكيميائي.

تعد الكيمياء التحليلية من أهم العلوم الأساسية التي يعتمد عليها التطور الصناعي والتكنولوجي، والتحليل الكيميائي الذي يستمد أسسه من الكيمياء التحليلية هو عامل أساسي لا تقوم بدونه أية صناعة متكاملة بداية من التنقيب ثم الاستخلاص للمواد الأولية وانتهاء بالتصنيع. ففي صناعة السيارات مثلاً، نجد أن الحديد اللازم لهذه الصناعة يستلزم اكتشاف مناجم صالحة لإنتاج الحديد، ثم إن هذا لا يتم إلا بعد إجراء تحليل لطبقات الأرض التي نريد أن نستخرج منها الحديد، كذلك فإن تراكيب المزج المختلفة أو السبائك (الخلائط) اللازمة يحتاج إلى تحديد يؤكد ذلك التركيب وتماثله في كل أجزاء السبيكة أو المزيج، وخلاصة القول إن كل خطوة من خطوات صناعة السيارات تحتاج للكيمياء التحليلية.

طرق التحليل

إن مهمة الكيمياء التحليلية ـ كما أسلفنا ـ هي تطوير وتزويد الأسس النظرية لطرق التحليل المستعملة في تحديد التركيب الكيميائي للمواد أو المزج في العمليات التحليلية. أولاً تحديد التركيب الكيفي للمادة، أي إيجاد العناصر أو الأيونات الموجودة فيها، ثم بعد ذلك إيجاد التركيب الكمي، أي تحديد نسبة كمية لهذه العناصر أو الأيونات الموجودة في المادة، وبمعنى أوضح يمكن تقسيم التحليل الكيميائي إلى:

١ ـ التحليل الكيفي.

٢ ـ التحليل الكمي.

أولاً: التحليل الكيفي

يسمى التحليل الذي يهدف إلى تحديد نوع المادة المراد معرفتها التحليل الكيفي (Qualitative analysis)، وهو تحليل يمكّن من معرفة العناصر الكيميائية المكونة للمادة قيد الاختبار، أو يمكّن من معرفة الأيونات أو الزُّمر الذرية التي تدخل في تركيبها الأصلي.

إن التحليل الكيفي يعتمد ـ في حالات عديدة ـ على انتقال المادة المختبرة من تركيبها (تكوينها) الأصلي إلى تركيب آخر له صفات خاصة واضحة مثل: اللون والرائحة والبناء البلوري، كما أن تفاعل انتقال المادة المختبرة من شكلها الأصلي إلى شكل آخر مميز يسمى بالتحليل الكيفي، أما المادة التي تحدث التفاعل بإضافتها تدعى بالكاشف (Reagent) والمادة التي تغير لونها عند إضافتها إلى مادة ما دون غيرها كحمض أو قاعدة أو مؤكسد أو مختزل تسمى بالمشعر (Indicator) وإن التحليل الكيفي يستخدم أيضا الخواص الفيزيائية للمواد مثل: الكثافة ودرجة التجمد وإمكانية الاحتراق والرائحة واللون والطعم... إلخ. وذلك من أجل تمييز مادة ما عن مادة أخرى، إلا أن هناك طرقًا أكثر دقة وحساسية وسهولة في تحديد نوع المادة اعتمادًا على طيف امتصاصها أو على مقدار نصف الموجة E 1/2 أو التوصيل الكهربائي أو الجهد الطبيعي Eo أو قابلية الامتزاز (الادمصاص)... إلخ.

فمحلول المنجنيز الثنائي (Mn^{2+}) ليس له لون، ومن ثم فإن أكسدته إلى (Mn^{7+}) تلون المحلول بلون بنفسجي قوي. يسمى تفاعل أكسدة المنجنيز ثنائي التكافؤ إلى منجنيز سباعي التكافؤ بالتفاعل الكيفي، وتسمى المادة المضافة من أجل هذه الأكسدة بالكاشف.

وهناك مثال آخر، وهو أكسدة اليوديد I^- إلى يود I_2. إن محلول اليوديد عديم اللون في حين أن محلول اليود له لون أحمر مصفر، ومن الممكن تحديد المادة المبحوثة سواء كانت حمضًا أم قاعدة عن طريق إضافة مشعر درجة حموضة (pH) مثل دوار الشمس أو الهليانتين (المثيل البرتقالي) أو غيره، وذلك لاكتساب المشعر لونًا مميزًا للحموض والقواعد، وكذلك الأمر عند إضافة مشعر أكسدة واختزال إلى محلول مؤكسد أو مختزل.

ثانيًا: التحليل الكمي

١ ـ التحليل الكمي الكيميائي

يسمى التحليل الكمي الكيميائي للمادة التي يجري فحصها بالتحليل الكمي Quantitative analysis. وبوساطة التحليل الكمي يمكننا تحديد عنصر ما أو عدة عناصر في حالة وجودها معًا، فمثلاً يمكننا تحديد كل من العناصر المكونة للبرونز أو اللاتون (نحاس ـ قصدير ـ رصاص ـ توتياء)، كما يمكننا تعيين مزيج من الحموض مثل: حمض الهيدروكلوريك وحمض الخل، ومن الممكن أيضًا تحديد نوع واحد من العناصر في درجات أكسدة مختلفة، كتعيين القصدير الثنائي والقصدير الرباعي والأنتمون الثلاثي والأنتمون الخماسي، وينقسم التحليل الكمي إلى قسمين:

(أ) التحليل الكمي الوزني (Gravimetric analysis) وهو يعتمد على حدوث تفاعل بين أوزان محدودة من المواد، ثم تقدير وزن المركب الناتج بعد فصله. فلو أردنا معرفة كمية نترات الفضة ($Ag\ NO_3$) الموجودة في محلول ما، فما علينا إلا ترسيب الفضة على شكل كلوريد فضة ($Ag\ Cl$) بإضافة محلول كلوريد الصوديوم ($Na\ Cl$) ومن وزن الراسب يمكننا حساب تركيز نترات الفضة.

$$Ag\ NO_3 + Na\ Cl \rightarrow Ag\ Cl + Na\ NO_3$$

(ب) التحليل الكمي الحجمي (Volumetric analysis) ويعتمـد على حدوث تفاعل بين المواد المختلفة في محاليلها بنسب أوزانها المتكافئة، ولا يشترط حينئذ فصل المركب الناتج، لكن يستدل على نهاية التفاعل أو نقطة التعادل بطرق خاصة كاستعمال المشعـرات أو الأدلـة (Indicator) أو غيرهـا. كمعـايرة محلول حمض هيدروكلوريك بوساطة محلول هيدروكسيد الصوديوم ذي تركيز معلوم، وهناك جملة من الطرق الثانوية التي تستخدم في التحليل الكمي والحجمي مثل:

ـ **التحليل اللوني**: إن لبعض العناصر قدرة على تشكيل معقدات (متراكبات) ملونة عند تعقدها مع بعض الجذور (الشقوق) فالحديد الثلاثي مثلاً يشكل معقدًا ملونًا مع ثيوسيانات الأمونيوم $(NH_4)_3[Fe(SCN)_6]$ ويزداد اللون وينقص وفق زيادة أو نقصان تركيز ذلك الأيون المعقد ولذلك يمكن أخذ الكثير من المحاليل التي تحوي هذا الأيون بتراكيز مختلفة وجعلها كمحاليل عيارية لونية

$$Fe\,Cl_3 + 6NH_4SCN \rightarrow (NH_4)_3\,[Fe\,(SCN)_6] + 3NH_4Cl$$

فإذا أردنا معرفة تركيز أيون الحديد الثلاثي في محلول مجهول عمدنا إلى تعقيد هذا الأيون مع جذر (شق) الثيوسيانات، فنحصل بذلك على لون معين وبمقارنة هذا اللون مع سلسلة المحاليل العيارية المعروفة التراكيز يمكننا معرفة تركيز أيون الحديد الثلاثي في المحلول المجهول بسهولة بوساطة العين المجردة.

ـ **مقياس العكارة**: نجد في تفاعلات الترسيب أن المواد المتفاعلة تعطي عكرًا عندما تكون تراكيزها قليلة، ويزداد هذا العكر وينقصُ وفق ازدياد أو نقصان تراكيز تلك المواد المتفاعلة، ولقد أمكن استخدام تلك الخاصة في معرفة تراكيز تلك المواد، وذلك بأخذ سلسلة من هذه المواد ذات التراكيز المختلفة ومقارنتها بعكر محلول المادة المجهولة ولا تستخدم هذه الطريقة إلا لتحديد كميات ضئيلة من المادة.

ـ **التحليل الغازي**: عندما تتعرض بعض المواد للحرارة فإنها تتفكك مطلقة غازات، فمثلاً عند حرق عينة من كربونات الكالسيوم $Ca\,CO_3$ نحصل على غاز ثاني أكسيد الكربون وفق ما يلي:

$$Ca\,CO_3 \overset{\Delta}{\rightarrow} CaO + CO_2$$

فلو استطعنا تقدير حجم الغاز الناتج في الشروط النظامية أو وزنه لأمكننا معرفة تركيز كربونات الكالسيوم أو نسبتها المئوية وذلك بإمرار غاز ثاني أكسيد الكربون خلال وزن معلوم من محلول البوتاس الكاوي (KOH) ، ثم وزن المحلول بعد مرور غاز CO_2 الدال على كربونات الكالسيوم .

٢ ـ التحليل الكمي الكيميائي الفيزيائي

ويشتمل على عدة طرق :

١ ـ **التحليل الكهربائي (الكهروليتي)** : يمكن بوساطة عمليات الأكسدة والاختزال الحاصلة على قطب خامل (مسرى) بوعاء تحليل كهربائي لمركبات فلزية ترسيب الفلز على المهبط (القطب السالب)، فزيادة وزن المهبط تشير إلى كمية العنصر المتوضع ، ومثال النحاس خير دليل على ذلك $Cu\ SO_4 \rightarrow Cu^{\circ} + SO_4^{2-}$

٢ ـ **التوصيل الكهربائي** : وتعتمد على تغيير التوصيل تبعًا لتغير تركيز الأيونات في المحلول خلال المعايرة، وذلك لأن التوصيل يتناسب طردًا مع حركة الأيونات في المحلول .

٣ ـ **قياس فرق الجهد** : تعتمد هذه الطريقة على خاصة الأكسدة والاختزال لبعض المركبات عند مرور التيار الكهربائي خلال محاليلها باستخدام إلكترودات خاصة . وتعد هالوجينات الفضة من الأمثلة المهمة على هذه الطريقة :

$$X^- + Ag^+ \rightarrow AgX$$

٤ ـ **قياس فرق الجهد الاستقطابي** : وضعت أسس التحليل الاستقطابي من قبل العالم هيروفسلي، وتعتمد هذه الطريقة على دراسة العمليات الإلكترودية عن طريق قياس شدة التيار تبعًا لجهد الاستقطاب، أي باستخدام منحنيات (تيار ـ جهد) . ويستخدم في هذا التحليل عادة قطب زئبقي خاص يدعى قطب زئبقي قطّار، فعند مرور التيار عبر وعاء التحليل يصبح القطب الزئبقي القطّار مستقطبًا ويلاحظ الهبوط الأومي للجهد في هذه الحالة مساوٍ لـ ir حيث مقاومة المحلول بين القطبين، وبذلك فإن فرق الجهد المحصل يعطى بالعلاقة :

$$\triangle E = E_A - E_K + ir$$

٥ ـ قياس شدة التيار (الطريقة الأمبيرومترية): وتعتمد هذه الطريقة على تغير شدة التيار المار عبر وعاء التحليل الذي يحتوي على محلول المادة المراد تحديدها في جهد ثابت معين.

٦ ـ الطريقة الكروماتوغرافية: يعتمد التحليل الكروماتوغرافي بصورة عامة على فصل المواد على حامل مناسب اعتمادًا على فروق قليلة في خواصها، فيمكن مثلاً فصل مركبات عينة ما داخل كولون يحتوي على حامل من أكسيد الألومنيوم Al_2O_3 أو السيليسيوم أو فوسفات الكالسيوم، وذلك بسبب اختلاف سرعتها نتيجة لاختلاف قوة ادمصاصها (امتزازها) على هذا الحامل. وقد صنفت الكروماتوغرافيا إلى ثلاثة أصناف حسب آلية عملها، ثم قسمت إلى خمس طرق، ومجموع هذه الطرق ينضوي تحت التصنيف الثلاثي، وهذه الطرق هي:

(ا) الطريقة الكروماتوغرافية التوزيعية

وتشتمل على:

١ ـ استخدام الورق: وتقوم هذه الطريقة على فصل المواد الكيميائية بحركة المذيب على صفائح أو قطع من ورق الترشيح.

٢ ـ استخدام المُحلات: وتتضمن طريقتين:

ـ طريقة الأقماع: وتعتمد على أن المادة المذابة توزع نفسها بين السوائل المذيبة حسب نسب قابلية ذوبانها فيها.

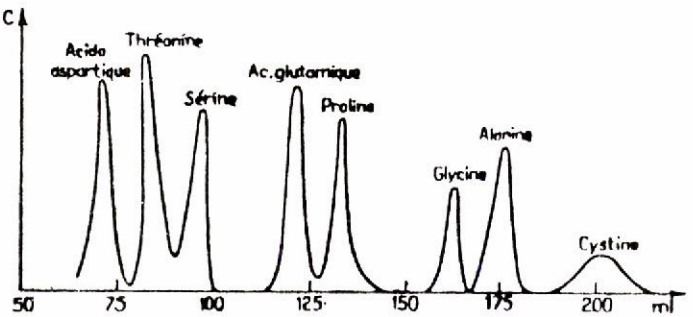
ـ **طريقة الفصل المستمر: وتستخدم في هذه الطريقة السحاحة بدلا من قمع الفصل، حيث يوضع في السحاحة المذيب الذي لا ينتقل من مكانه أثناء عملية الفصل (الماء مثلا) ويضاف إليه خليط من السيليلوز والسليكات وأكسيد الألومنيوم، ثم توضع** المادة المذابة في السحاحة على سطح المزيج السابق. نبدأ بعد ذلك في صب المذيب المتحرك الذي يساعد على عملية الفصل بشكل متوالٍ وباستمرار.

(ب) الطريقة الكروماتوغرافية الغازية

تعتمد هذه الطريقة على وجود طورين؛ أحدهما ثابت والآخر متحرك، فالطور المتحرك هنا يكون دائمًا في شكل غازي، أما الطور الثابت فإما أن يكون صلبًا وتدعى

عندئذ بالطريقة الكروماتوغرافية (الغازية ـ الصلبة) أو أن يكون سائلاً فتدعى في هذه الحالة بالطريقة الكروماتوغرافية (الغازية ـ السائلة).

وتتم هذه الطريقة بإدخال كميات صغيرة من المزيج المراد تحليله في أنبوب مسخن يخترقه تيار من غاز خامل مثل He_2 , N_2... إلخ وتسير عناصر الخليط داخل **الأنبوب بطرق فيزيائية، ويتم هذا بقياس التوصيل الحراري بوساطة مسجلات خاصة** فنحصل بذلك على قيم مختلفة تتناسب وعدد مكونات السائل المزيج المختبر. وهناك بعض الأجهزة الكروماتوغرافية تحوي عند مخرج أنبوبها مبردًا تتكاثف عليه الغازات الناتجة بعضها إثر بعض، وبذلك نحصل على مركبات صافية نقية.



(شكل رقم ١)
الطريقة الكروماتوغرافية الغازية
(ويرى على الشكل قمم ارتفاعها وعددها يتناسب مع عدد وتركيز مكونات الخليط)

(جـ) الطريقة الكروماتوغرافية بالتبادل الأيوني

تستخدم هذه الطريقة المبادلات الأيونية، وتشمل: التبادل الأيوني التوزيعي، والطريقة الاستبدالية.

(د) الطريقة الكروماتوغرافية الامتزازية (الادمصاصية)

تستخدم هذه الطريقة في فصل المركبات غير الطاردة في مذيب متحرك لاقطبي أو قليل القطبية.

(هـ) الطريقة الإلكتروكروماتوغرافية

تستخدم في الكشف وفصل الكميات الصغيرة من المواد المكونة للمزيج في وسط من محلول واقٍ مناسب على أن تكون مكونات المزيج لديها إمكانية التأين أو بعضها يتأين والآخر لا يتأين فعند إخضاع المكونات لحقل كهربائي مناسب تتوزع الأيونات حسب شحنة الأقطاب، وتدعى العملية عملية الهجرة الكهربائية (Electrophoresis).

الموازين الكهربائية ذات الكفة الواحدة

سُميت بهذا الاسم لوجود كفة واحدة يمكن وضع المادة المراد وزنها عليها وإجراء الوزن دون الحاجة إلى استخدام صنجات، أما الكفة الثانية فتقوم مقامها مجموعة من السواعد التي تحمل الصنجات داخل الجهاز، وهذه الصنجات هي التي تقوم بالوزن بطريقة معينة لا حاجة لشرحها هنا.

تستخدم هذه الموازين في المخابر الكيميائية المختلفة وهي دقيقة ومتنوعة، مما يجلعها تؤدي الغرض الذي وجدت من أجله، وتنوعها هذا يزيد من انتشارها، فمنها موازين تصل بدقتها إلى ٠,١ من الجرام، وهذه الموازين تستخدم لتحضير بعض المحاليل التقريبية الكافية للتحاليل الوصفية، ومنها الدقيقة التي تصل حتى ٠,٠٠٠١ من الجرام وتستخدم هذه الموازين في التحاليل الكمية الوزنية الدقيقة، ومما يجدر ذكره وجود بعض المؤشرات الزجاجية التي تعكس اللوحة المدرجة الموجودة داخل الميزان على شاشة الميزان المضاءة كهربائيًا والموجودة في إحدى زوايا الميزان الأمامية أمام مرآى العين تساعد على قراءة الوزن. ونشير هنا إلى وجوب ارتكاز الميزان على قاعدة ثابتة أفقية تمامًا، ومما يساعد على هذا وجود فقاعة سائلة موجودة على طرف الميزان، تدل على أفقية الميزان ويجعل الميزان أفقيًا بوساطة قوائمه الأربعة المتحركة القابلة للتغيير شاقوليًا، مما يؤدي إلى أفقية الميزان، كما ترتكز كفة الميزان الوحيدة على قاعدة دائرية صغيرة يمكن خفضها إلى الأسفل، مما يؤدي إلى تحرير الكفة، كما يمكن رفعها إلى الأعلى مما يؤدي إلى تقييد الكفة، ويمكن التحكم بهذه الحركة بوساطة مقبض صغير خارج الحجرة الحاوية على الكفة.

هناك عدة مقابض وزنية مدون على كل منها وزن معين، ويكون مقبض الوزنة الثقيلة عادة في أقصى يسار الجهاز، وتتدرج أوزان المقابض شيئًا فشيئًا. يسجل على الجهاز عادة الوزن الأقصى الذي يمكن أن يتحمله الميزان وبجانبه رقم يشير إلى الدقة التي يمكن للجهاز أن يبلغها أو التي صمم من أجلها، وعمومًا فإن هذه الأجهزة دقيقة للغاية لا يمكن للشخص العادي العبث بها بغية إصلاحها إن لم يكن ملمًّا بها إلمامًا تامًّا.

لذا أرى أن أدرج بعض القواعد العامة التي يجب تطبيقها أثناء استخدام مثل هذه الموازين الكهربائية، وذلك حفاظًا على سلامتها وضمانًا للدقة المرجوة منها، ويمكن أن أجمل هذه القواعد فيما يأتي:

١ ـ يجب أن تستخدم الميزان بلطف لئلا يهتز العائق وينفك عن قاعدته.

٢ ـ يجب ألا تزيح الكفة أبدًا عن قاعدتها عندما تضع جسمًا ما أو ترفعه عنها، ومن أجل ذلك يجب رفع مقبض الميزان الخارجي الذي يقيد حركة الكفة أثناء وضع الجسم أو رفعه.

٣ ـ لا تضع أبدًا المواد الكيميائية مباشرة على كفة الميزان بل استعمل زجاجة ساعة وفي حالة الأجسام التي تتأثر بالرطوبة (الهجروسكوبية) توضع في وعاء خاص وتغطى.

٤ ـ لا تزن أبدًا الأجسام وهي ساخنة، لأن تيارات الحمل داخل صندوق الميزان تعوق عملية الوزن وتجعلها مستحيلة.

٥ ـ استخدم الملقط إن أمكن في وضع الأجسام أو رفعها من على الكفة.

٦ ـ أغلق نافذة الميزان وانتظر قليلاً حتى تستقر كفة الميزان ثم اقرأ الوزن النهائي على الشاشة الكهربائية بعد جمع الأوزان المستخدمة من على المقابض.

٧ ـ يجب أن تكون عملية الوزن منتظمة، وتتم بوضع وزن أكبر من اللازم أولاً ثم تخفيفه تدريجيًا حتى يحصل التوازن ويستقر الرقم على شاشة الميزان.

٨ ـ يجب إجراء عدة عمليات وزن للحصول على رقم ثابت مستقر.

٩ ـ يجب إغلاق الميزان وتغطيته بغطاء واقٍ خاص بعد الاستعمال لوقايته من الأكسدة نظرًا لاحتوائه على قطع دقيقة قابلة للأكسدة ومن أي إهمال، مما يؤدي إلى فقد الميزان لحساسيته ومن ثم دقته.