صفات الرواسب في طرق تحليل الوزني

ان عملية الترسيب هي الدعامة الاساسية في طرق التحليل الوزني الكمي وكما وضح سابقا فليس جميع الرواسب تصلح للتحليل الكمي :-ولكي يكون الراسب ملائما لطرق تحليل الوزني يجب ان تكون له صفات اساسية بالرغم من وجود صفات اخرى غير اساسية

1 -التركيب الكيميائي للرواسب يجب ان يكون معروف وثابت . ويمكن تحويل الرواسب الوزنية non stoichiometric الى مواد ثابته معروفه التركيب اي تحويل الصيغة الترسبيه الى صيغة وزنية جزئية

2 -الذوبانية يجب ان تكون على اقل مايمكن . قيمة ksp على اوطا ما يمكن . ان الكمية التي تبقى ذائبا في المحلول محدود لاتزيد عن 10^{-5} الى 10^{-6} مول / لتر .

3 -النقاوة يفضل ان تكون الرواسب نقية وخالية من الشوائب وان المواد الملونة يمكن ان للتخلص منها او ازالتها اما بغليها او اثناء عمليات تجفيف الراسب او حرقه .

4 -التكوين البلوري وقابلية الترشيح ، فيجب ان تكون بلورات الراسب ذات حجوم كبيرة بحيث يمكن ترشيحها .

5 -الثبات ، يجب ان تبقى الراسب مستقرا عند درجة حرارة التجفيف .

اما الصفات المرغوبة Desirable properties

1 -يفضل ان يكون الراسب غير مجتمع .
2 -ان يكون وزنه كبيرا مقارنة بوزن النموذج الاصلي مما يقلل اخطاء الوزن
3 -يفضل استخدام العامل المرسب الخاص في حالة توفره

التكوين البلوري للراسب

من الصفات الاساسية للرواسب المستخدمة في تحليل الوزني هو تكوينها البلوري وحجم دقائقها فكلما كانت بلورات الراسب كبيرة كلما كانت عملية ترشيحه سهلة وسريعة وفقدان الوزن اثناء الترشيح الى اقل ما يمكن . كذلك الذوبانية تكون اقل في حالة الدقائق الاكبر وايضا ان الرواسب البلورية اقل عرضة للتلوث من الرواسب الفردية . وبشكل عام ان الرواسب البلورية معضلة بشكل عام .

حجم دقائق الراسب ونموها

ان هناك عدة عوامل تؤثر على حجم دقائق الراسب المتكون منها :-

1 -درجة الحرارة
2 -سرعة المزج للكواشف المستخدمة في عملية الترسيب .
3 -تركيز الكواشف
4 -ذوبانية او مقدار ذوبانية الراسب في محيط التفاعل

وقد لوحظ ان هناك فترة زمنية معينة تدعى فترة التخليق او فترة ظهور الراسب induction period وهي الفترة الزمنية الواقعة بين بداية مزج (اضافة) الكواشف (المحاليل) وحتى ظهور الراسب بشكل مرئي وهذه الفترة يمتد بين بضع ثواني الى عدة دقائق ويعتمد طول هذه الفترة على عدة عوامل

1 -طبيعة الراسب المتكون [فمثلا يظهر الراسب كلوريد الفضة في ثواني اما راسب كبرتيات الباريوم فيحتاج الى عدة دقائق تحت نفس الظروف الترسيب]
2 -ظاهرة فوق الاشباع :- تسمى حالة او درجة فوق الاشباع النسبي

$$R = Rss$$

. (Relative super saturation)

S = قابلية الذوبان [الذوبانية] .

Q = التركيز المولاري للمذاب المطلوب ترسيبه الاتي $R = \frac{Q - S}{S}$

س :-

1-/ ما هو المحلول المشبع Saturated

2-/ما هو المحلول دون المشبع

3-/ما هو المحلول فوق الاشباع Supersaturated

فمثلا ان درجة ذوبانية S لكلوريد الفضة = 10^{-5} مول/لتر

1 -يكون هذا المحلول مشبع اذا احتوى المحلول . [كان تركيز المحلول محلول Agcl في الماء المقطر 10^{-5} مول/لتر من ايونات الكلوريد والفضة

2 -يكون هذا المحلول دون المشبع اذا كان تركيز ايونات الكلوريد والفضة اقل من 10^{-5} مول/لتر من ايونات الكلوريد والفضة

3 -يكون هذا المحلول في حالة او درجة فوق الاشباع اذا كان تركيز ايونات الكلوريد والفضة اكبر من 10^{-5} مول/لتر

معادلة فون فايمرن Von weimern

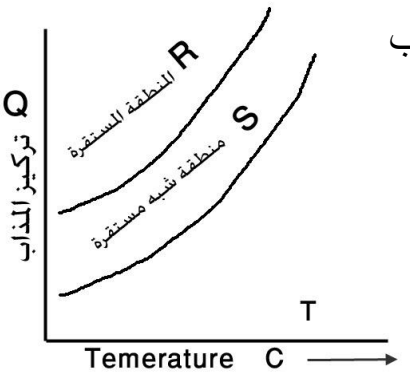
$$R = \frac{Q - S}{S}$$

س :- ماذا يحصل عند اضافة العامل المرسب الى المحلول

لاحظ الشكل التالي عند ثبوت T

1 -عند اجراء الترسيب ببطء [زيادة تدريجه]

المحلول يكون تحت الاشباع عندما Q اقل من S ولايحصل ترسيب



(هنا في حالة اضافة بلورة خارجية يمكن ان يحدث ترسيب اجباري مثلا اضافة دقيقة صغيرة)

2 - عندما يحصل تركيز Q = S لايظهر راسب ايضا

3 -اذا اصبحت Q > S ولكن اصغر Q < R

فسيكون المحلول في حالة استعداد لتكوين راسب

4 -في غيار الدقيقة الصلبة فيمكن ان تستمر في اضافة المحلول وزيادة Q . وهنا يحصل ترسيب وتستمر حتى تصل Q = S .

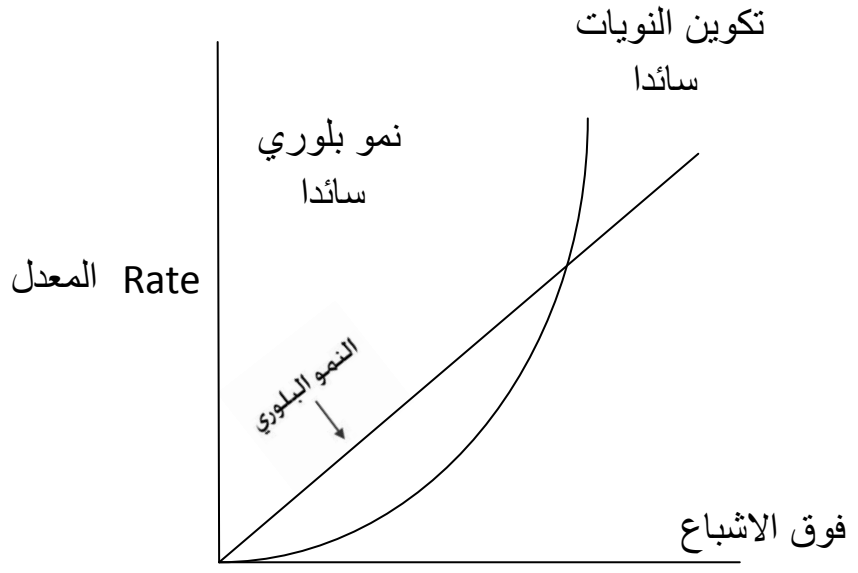
مراحل تكوين الراسب

بشكل عام ان الترسيب يحصل على مرحلتين رئيستين هما

1 -مرحلة تكوين النوى :- في هذه المرحلة تجتمع الايونات . وتحدث عملية تسمى " التنوي " وهي العملية التي تجتمع فيها الحد الادنى من الايونات والجزيئات لتكوين طور جديد (صلب) وهذه العملية اما ان تكون غير متجانسة حيث تحصل تجمعات على الدقيقة الشائبة صغيرة من مادة غريبة متواجدة في المحلول " دقيقة غبار مثلا " او تنوي متجانس تلقائي حيث تتكون النوى عن طريق المادة ترتيب عدد من الايونات او الجزيئات بطريقة هندسية مناسبة

س:/ ماهو الفرق بين التنوي المتجانس Homogeneous التنوي غير المتجانس Hetrogeneuos وحالة فوق الاشباع البني بمعنى اخر ما هي العلاقة

1 -ان معدل تكوين النوية يزداد اسيا مع حالة فوق الاشباع البني
2 -ان سرعة تكوين النوى المتجانس يعتمد على حالة فوق الاشباع البنى ويحصل في المنطقة شبه المستقرة
3 -ان سرعة تكوين النوى غير المتجانس لايعتمد كثيرا على حالة فوق الاشباع البنى ويحصل في المنطقة المستقرة .



العلاقة بين سرعة التنوي وعملية النمو البلوري كذلك
العلاقة بين عملية التنوي وحالة فوق الاسباع النبي

س :- احسب قيمة Rss حسب معادلة (فايمرن) بشكل تقريبي بين ايهما اكبر حجما بالنسبة لبورات الراسب على اعتبار بقية العوامل ثابتة

الرواسب	Q	ksp
1-$pbso_4$	1×10^{-2}	2×10^{-8}
2- $pbso_4$	1×10^{-3}	2×10^{-8}
3- $pbso_4$	1×10^{-5}	2×10^{-8}

كتب من قبل kss S :-

$$Rss = \frac{Q - S}{S}$$

$$1 - Ksp = [\overset{2+}{pb}][\overset{=}{So_4}] \Longrightarrow 2\times10^{-8} = S^2 \Longrightarrow S = 1.4\times10^{-4}$$

$$Rss = \frac{1\times10^{-2} - 1.4\times10^{-4}}{1.4\times10^{-4}} = 70.4$$

$$2 - Rss = \frac{1\times10^{-3} - 1.4\times10^{-4}}{1\times4\times10^{-4}} = 61.4$$

$$3 - Rss = \frac{1\times10^{-5} - 1.4\times10^{-4}}{1\times4\times10^{-4}} = -0.928$$

Method of improving partical size and filterability

1- Minimizing Q 2- Maximizing S 3- or both

For Minimizing Q 1-using dilute solution
2- Adding the praipilent nagent slowly
3- Gread Mixing

For increasing S 1- precipitating from hot solution.
2-by adjusting the PH g precipitation medium.

- Digestion of crystalione precipitates [without strring]
  For some time yields a pure more falerable product.

The improvement in filterability result fron the
1- Dissolution and recystallization

Q – S / S = small crystalline precipitate

Q – S / S = Large colloidal precipitate

Mechanism of precipitate frematin

1-nucleation 2-particle growth

In nucleation a few ions , atons , or Molecules come together to form stable solid . often these nuclei from on the surface of suspended solid contaminants suans dust particles .

Further precipitation then envolves a competition between nucleation and growth on existing nuclei .

عنددما يكون تكوين القوى سائدا سوف يتكون عدد كبير من الجسيمات الصغيرة وعندما يكون النمو سائدا فيتكون عدد قليل من جسيمات الكبيرة

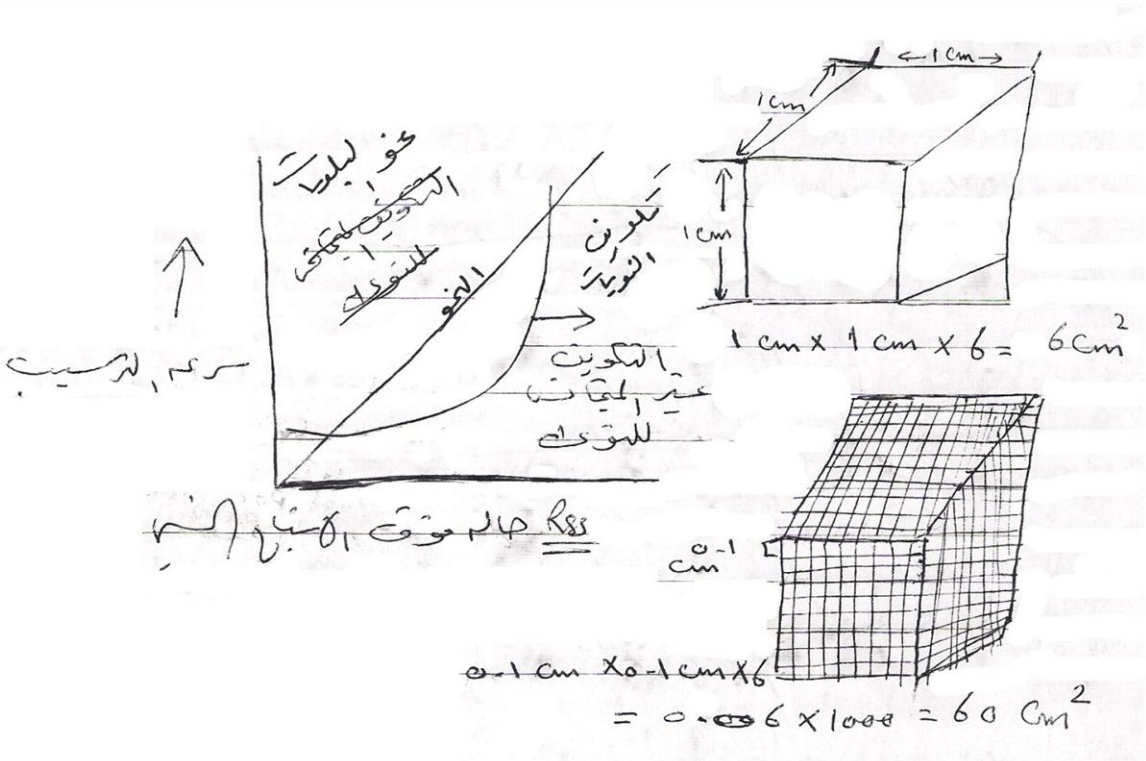
سرعة تكوين النوى يزداد بزيادة Rss

Adsorption :- is a process in which a substance (gas , liquid or solid) is held the surface of a solid . in contrast . absorption involves retention of a substance within the pores of a solid .

الامتزاز :- هي العملية التي تهتم فيها استبقاء او [احتجاز] مادة ما غازية او سائلة او صلبة على سطح مادة صلبة .

Specific surface area :- is defined as the surface area per unit gnass of solid . is ordinary eexpress in term of square centimeters per grams .

المساحة السطحية النوعية :- تعرف بانها المساحة السطحية لكل وحدة كتلة من الصلب وبعيد عنها بوحدة سم2/غرام .



2-عملية نمو الدقائق او البلورات

ان العملية الثانية التي تحصل عند الترسيب هو النمو فوق النواة المتكونة لغرض تكوين دقائق اكبر في هذه الحالة فان شبكة من الايونات الموجبة والسالبة سوف يتجمع على النواة . ان سرعة النمو هذه تعتمد على المساحة السطحية لتجمع هذه الايونات (الموجبة والسالبة) على درجة فوق الاشباع النسبي

$$\text{Rate of growth} = k_1\left(\frac{Q-S}{S}\right)$$

س :- متى يكون المرسوب ذو دقائق كبيرة وبلورية ومتى يكون الراسب ذو دقائق صغيرة وكيف يمكن الحصول على راسب بلوري ذي دقائق كبيرة وما علاقة ذلك بدرجة فوق الاشباع النسبي

1- عندما تكون قيمة S قليلة R عالية تؤدي الى تكون عدد كبير من النوى وتتجمع بسرعة بسرعة لتكوين راسب ناعم (ذو دقائق)

2 -اذا بقيت قيمة R منخفضة فالنمو على النوى الموجود سيكون اسرع وبما ان عدد النوى في هذه الحالة قليلا فسيكون راسب ذو دقائق كبيرة

لغرض الحفاظ على $\frac{Q-S}{S}$ على اصغر ما يمكن فيجب جعل Q صغيرة عند طريق استخدام محاليل منخفضة ، كذلك يمكن جعل R على اقل مايمكن عند زيادة الذوبانية S . ويمكن زيادة الذوبانية عن طريق التسخين اة تغير حامضية المحلول مع التحريك المستمر

س :-احسب قيمة $\frac{Q-S}{S}$ عند ترسيب كلوريد الفضة

أ - من تفاعل 0.05 ml مل من محلول 0.1 M نترات الفضة مع 100 ml من محلول 0.1 M NaCl ؟

ب -0.05 مل من محلول 0.1 M كلوريد الباريوم مع 100 ml من 0.1 M Na2So4 علما ان اذابة كلوريد الفضة تساوي حاصل اذابة كبرتات الباريوم 10^{-10}

1 -الحل أ- بحسب التركيز الملاري Q الاتي لكل من ايونات Ag^+ عند بدء الترسيب

$$0.05\times0.1 = Q\times100$$

$$Q=\frac{0.05\times0.1}{100}=5\times10^{-5}M$$

$$Ksp_{Agcl}=\left[Ag^+\right]\left[cL^-\right]$$

$$1\times10^{-10}=\left[Ag^+\right]\left[0.1\right] \qquad Nacl=0.1\ M$$

$$Ag^+=S=\frac{1\times10^{-10}}{0.1}=1\times10^{-9}M$$

هذه ذوبانية الدقائق الكبيرة والصغيرة لكلوريد الفضة

$$\frac{Q-S}{S}=\frac{5\times10^{-10}-10^{-9}}{0.1}=50000$$

ب-

$$\frac{0.05\times 0.1}{100}=5\times 10^{-5}\ \mathrm{M}$$

$$\mathrm{Ksp}_{\mathrm{BaSo_4}}=\left[\mathrm{Ba}^{++}\right]\left[\mathrm{So}^{4}\right]=1\times 10^{-16}$$

$$\left[\mathrm{Ba}^{++}\right]=\frac{1\times 10^{-10}}{0.1}=1\times 10^{-9}=\mathrm{S}$$

اتت الذوبانية دقائق BaSo4 اكبر الف مرة

$$1\times 10^{-6}=1000\times 10^{-9}\times 1$$

$$\therefore \frac{\mathrm{Q}-\mathrm{S}}{\mathrm{S}}=\frac{5\times 10^{-5}\times 1\times 10^{-6}}{1\times 10^{-6}}=49$$

لذلك فان تمت نفس الظروف ان تكون دقائق AgcL اكثر مما نتوقع من تكون دقائق $BaSo_4$. اي ان AgcL ستكون بشكل منتر وغروي بينما $BaSo_4$ ستكون بلورية

السيطرة على حجم البلورة **Control of crystal size**

كما ذكرنا سابقا فيمكن السيطرة الجزئية على حجم بورة الراسب باتباع الطرق التالية :-

1 -الترسيب في محاليل ساخنة تكون قابلية ذوبان معظم الاملاح في المحاليل الساخنة اكثر من قابلية ذوبانها في المحاليل الباردة مما يجعل الراسب اكثر ذوبانية ، ان هذه الطريقة تساعد على نمو البلورات الى اكبر حجم وعند التبريد يمثل الى نمو عن طريق تكثيف الايونات على سطوحها وعن طريق اندماج البلورات الصغيرة معا

2 -ضبط الدالة الحامضية (PH) المحلول

تبدا عملية الترسيب عادة باقل PH ممكن بحيث جعل معظم الرواسب كثيرة الذوبان في PH واطئة يمكن رفع قيمة PH المحلول تدريجيا والسماح لجسيمات الراسب بالنمو ببطء مما يسمح بالوصول الى حجم اكبر

3 -اضافة العامل المرسب ببطء

اضافة العامل المرسب ببطء مع التحريك يعمل على تقليل عدد جسيمات الراسبالاولية الى اقل ما يمكن بحيث ان عدد البلورات الاولية كلما كان قليلا كلما ازداد ميل هذه البلورات للنمو الى اكبر حجم ممكن .

الحالة الغروية **Colloidal suspension**

في كثير من الرواسب وخصوصا عند عدم اتباع الطرق الصحيحة في الترسيب او لطبيعة الراسب نفسه ، تبقى دقائق الراسب معلقة في المحلول ، ولاتتكل بفعل الجاذبية الارضية بحيث ان دقائق الراسب لاتظهر للعين المجردة ولكن عند امرار حزمة ضوئية الى داخل المحلول والنظر اليه بصورة عمودية على اتجاه سير الاشعة فمن الممكن مشاهدة تبعثر خطوط الاشعة الضوئية بسبب انعكاسها على سطح الدقائق المعلقة في المحلول .

ظاهرة تيندال Tyndall effect :- عملية تبعثر خطوط الاشعة الضوئية المارة خلال محلول يحتوي على دقائق مترسبة لا ترى بالعين المجردة . وهي خاصية بالمحاليل الغروية دون المحاليل الحقيقية حيث ان دقائق المحلول الحقيقي صغيرة لاتسمح بحصول هذه الظاهرة . ان اكبر الدقيقة الغروية يتراوح بين $10^{-4} - 10^{-7}$ سم اما دقائق المحلول الحقيقي [10^{-8} cm] . لذلك فان الدقائق الغروية تنفذ من خلال ورقة الترشيح ويسلك سلوكا مشابها للمحاليل الحقيقية وتختلف عن المحاليل الحقيقية

1 – تتصف بتاثير تيندال

2 – حجم دقائقها $10^{-4} - 10^{-7}$

3 – تنفذ من بعض انواع اوراق الترشيح [ان ورقة الترشيح تعيق الدقائق بحدود 10^{-3} cm الى 10^{-2} ملم .

4 – لها مساحة سطحية كبيرة مقارنة مع كتلتها
5 – تتصف بالحركة البروانية بسبب الاصدامات السريعة والمستمرة بين هذه الدقائق ودقائق المذيب
6 – تكون دقائق العالق الغروي مشحونة بشحنة كهربائية ثابتة او متغيرة .

ان الكثير من الصفات الخاصة بالمحاليل الغروية او شبه الغروية سببه المساحة السطحية الكبيرة التي تزداد بنقصان حجم او قطر الدقيقة وان ابرز خاصية للسطوح الكبيرة هو قابليتها العالية على الاقتران والتي تسبب التصاق او ارتباط الايونات او الجزيئات على سطح المادة الصلبة

التبعثر Peptization
هي عملية معاكسة لعملية التخثر الراسب وهي العملية التي تتكسر فيها الجسيمات الكبيرة سهلة الترشيح الى جسيمات صغيرة غروية صعبة الترشيح وتحدث هذه العملية عند استخدام ظروف معاكسة لعملية تخثر الراسب او عند غسل الراسب بماء او محلول الكتروليتي غير مناسب فعند وجود بلورة كلوريد الفضة مثلا في محلول يحتوي زيادة من ايونات الفضة فيحصل :-
1 -اقتران لهذه الايونات على سطح الطور الصلب (AgcL) يؤدي الى ظهور شحنة موجبة على هذه الدقائق .
2 -اما اذا تواجدت [الراسب] في محلول يحتوي على ايونات الكلوريد زيادة فسيحصل اقتران لهذه الايونات على سطح الطور الصلب (AgcL) يؤدي الى ظهور شحنة سالبة على هذه الدقائق .
3 -على الرغم من ان دقائق كلوريد الفضة يمثل الى اقتران ايوناتها الخاصة (ايونات الفضة او الكلوريد) اذا كان المحلول يحتوي زيادة منها . الا انها تميز ايونات اخرى . ولكن بشكل محدد – مثل ايونات الهيدروجين والنترات الصوديوم .
4 -والحصيلة هي تكوين دقائق غروية مشحونة [بشحنة موجبة او سالبة] .
5 -بما ان الترسيب يتم باضافة زيادة من العامل المرسب فمنها يمكن التنبؤ بنوع الشحنة التي يحملها سطح الراسب الغروي

ملاحظة مهمة :-

ان هناك قاعدة هي (قاعدة بنيث – هان – قايان) بموجبها :-

1 -ان دقائق الراسب يمثل الى اقتران ايوناتها الخاصة فقط
2 -انها يمثل في نفس الوقت الى اقتران الايونات في الشحنة
3 -انها تفضل الايونات التي تكون معها مركبات شحيحة الذوبان
4 -انها تفضل الايونات الموجودة بتركيز عال في المحلول

ان وجود شحنة على السطح يؤدي الى حصول حالة من عدم التجانس في المحلول وتكون طبقة مضادة بالشحنة لشحنة دقائق الراسب . ان هذه الطبقة المضادة تشكل طبقة مزدوجة كهربائية Electrical double layer محيط بدقائق الراسب وهذه الطبقة المضادة تبقى محتفظة بغلافها المائي Water envelop الذي يجعلها جزءا مستترا في المحلول . ان هذه الطبقة هي السبب الرئيسي في سلوك الدقائق الغروية .

تكتل الراسب الغروي Coagulation

مما سبق يتبن لنا ان الطبقة المزدوجة عي السبب تبعثر الراسب ولغرض تكتل الدقائق ينبغي تحطيم هذه الطبقة وهذا يتم بطريقتين هما

1 -زيادة او تسخين المحلول (رفع درجة حرارة المحلول) تحقق هذا الغرض في اغلب الاحيان . زيادة الطاقة الحركية وزيادة التصادمات بين الدقائق
2 -استخدام الكتروليت مناسب (معاكس بالشحنة من جهة وذو تكافؤ اعلى) يقوم هذا الالكتروليت بتحطيم الطبقة المزدوجة (الطبقة المضادة) .

ويمكن تعريف التكتل او التخثر Coagulation :- هي العملية التي بواسطتها يتم نمو الجسيمات (دقائق الراسب الغروي) الى حجم اكبر عن طريق ازالة او تحطيم الطبقة المزدوجة وتتم بواسطة التسخين او استخدام محلول الكتروليتي مناسب .

ان الراسب المتكون بهذه الطريقة يكون على نوعين

1 -المستحلبات :- وهي رواسب تحتوي على كمية من الماء ضمن الفجوات التي تكونت اثناء عملية التخثر .
أ - طبيعة هذا الراسب جيلاتينية (هلام) (Gel) .
ب -انه راسب محب للماء Hydrophilic لا يفقده الا بدرجات حرارة عالية
ت -له قابلية على التميؤ .
ث -من الامثلة على ذلك 1- هيدروكسيد الحديديك وهيدروكسيد الالمنيوم
2 -الصل Sol :- وهي رواسب تحتوي على كمية قليلة من الماء . وتتصف
أ - راسب كاره للماء Flydrophobic
ب -غير متميئة
ت -يمكن ان تفقد الماء بدرجة حرارة التجفيف Ho c^{o}

الترسيب من المحاليل المجانسة Precipitation from Homogeneous Solution

ان عملية اضافة العامل المرسب ، تؤدي على الاغلب الى تكوين مراكز فوق اشباع موضعية عالية على الرغم من استخدام محاليل مخففة اضافة بطيئة ، وتحريك مستمر ، ان تكون مثل هذه المراكز يؤدي حتما الى زيادة عدد النوى الاولية ، وهذا يقود بدوره الى نمو بلوري ردئ ، والحصيلة هي بلورات صغيرة مع احتمالية كبيرة لحصول فجوات داخلية ونسبة عالية من التلوث . والتلوث يكون بشكل اخطر عند ترسيب الهيدروكسيدات . ولغرض تجنب هذه المخاطر الترسبية يمكن الاستعانة بالترسيب من محلول متجانس حيث يتم توليد العامل المرسب توليدا بطيئا في داخل المحلول عن طريق تفاعل كيميائي مناسب . ومن الامثلة عليها هذه الطرق (1- الى 5) يتم تحضير المادة المرسبة عن طريق تحللها داخل المحلول

1 -ترسيب البريتيدات

تستخدم هذه الطريقة التحلل المائي الثايواستميدات thio acetamide لتوليد ايون الكبرتيد S^{-} كبديل عن استخدام لـ H_2 السام .

$$CH_3-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-NH_2 \xrightarrow{H_2O} CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^{-} + H_2S + NH_4^{+}$$

$$H2S \rightleftharpoons 2H^{+} + \overset{-}{\underset{-}{S}}$$

2- ترسيب الهيدروكسيدات

تستخدم هذه الطريقة لترسيب الالمنيوم والحديد على هيئة هيدروكسيد الالمنيوم والحديد حيث يتم توليد العامل المرسب – الامونيا عن طريق التحلل المائي لليوريا عند 100^{o} م

$$3H_2O + Co\left(NH_2\right)_2 \xrightarrow{\Delta} co\,2(g)\uparrow + 2NH_4OH$$

$$NH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2$$

وايضا بفعل ايون الامونيوم المنظم يمكن السيطرة على حدود PH المحلول بحدود PH=7.5

3- ترسيب كبريتات القلويات الترابية

وخاصة كبريتات الفلزات الكثيرة الذوبان في الماء مثل كبريتات الكاليسوم والرصاص حيث يفضل ان يجري التفاعل في محيط كحولي .

$$(CH_3)_2So_4 + 2H_2O \rightarrow CH\,3OH + So_4^{2}$$

Dimethyl sulfate

ومنها يمكن ترسيب العناصر التي تكون

كبريتات مسخنة المنصبات في الماء مثل ..... Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2}

4- ترسيب الفوسفات

يمكن تحضير ايون الفوسفات او حامض الفوسفوريك بنفس الطريقة

$$3H_2o + (C_2H_5)_3 Po_4 \rightarrow 3C_2H_5oH + H_3Po_4$$

ومنها يمكن ترسيب العناصر

التي تكون فوسفات نتيجة الذوبان في الماء مثل ..... Ca^{+2} , Mg , Ba^{+2} ,

5 -الاوكزالات

ترسيب اوكزالات المغنيسيوم والكاليسيوم والخارصين والثوريوم , يمكن ان يتم عن طريق توليد العامل المرسب - الاوكزالات – من تحلل اوكزالات الاثيل Diethgl oxalate

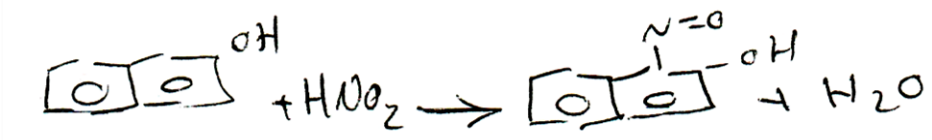
$$(C_2H_5)_2 C_2O_4 + 2H_2O \rightarrow 2C_2H_2oH + 2H^+ + C_2O^{-2}{}_4$$

6- ويمكن تحضير ايضا المادة المرسبة داخل المحلول نتيجة تفاعل كيميائي مثلا

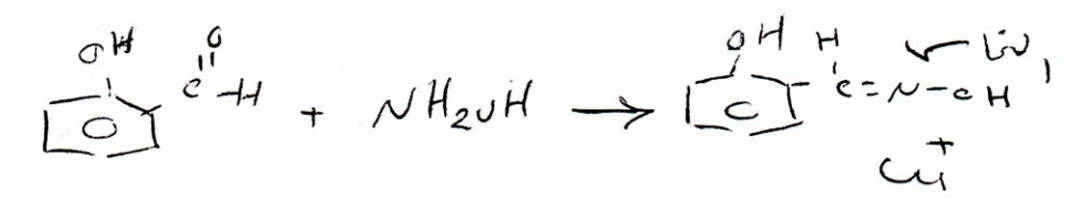
A – استخدام تفاعل هيدروكسيد امني مع الباي استيل لتوليد داي مثل كلايكواثيلين لترسيب ايون النيكل والابلاديوم

$$\begin{matrix} CH_3-C=0 \\ | \\ CH_3-C=0 \end{matrix} + 2NH_2oH \rightarrow \begin{matrix} CH_3-C=N-oH \\ | \\ CH_3-C=N-oH \end{matrix} + 2H_2o$$

B – ترسيب الكوبلت باستخدام تفاعل حامض النتروز مع 2 – نفنول ليعطي 1 – نتروزو 2 – نفثوليت 1- nitroso 2- naphtholate



ج – ترسيب ايون النحاس على هيئة دزكزيمات سلسيل النحاس Copper Salicly aldo Ximate اذ يتفاعل هيدروكسيد الامني مع Salicy ladehyye لتكوين مركب الدوكزيم والذي بدوره يقوم بترسيب النحاس



7- تغيير تكافؤ العنصر

يمكن الاستفادة من تفاعلات الاكسدة والاختزال للترسيب في محاليل متجانسة . مثلا تفاعل السيروم الثلاثي مع الايودات لايعطي راسب ولكن عند اكسدة $Ce^{3+} \leftarrow Ce^{4+}$ يمكن ان يتكون راسب كما في المعادلة

$$Ce^{3+} \xrightarrow[\text{عامل مؤكسد البرومات}]{Bro_3^-} Ce^{4+} + Io_3^- \rightarrow Ce(Io_3)_4 \Downarrow$$

راسب

8- الترسيبات من مذيبات مختلفة

نمزج محاليل مختلفة تحتوي على المواد المتفاعلة مع كمية كافية من مذيب عضوي قابل للامتزاج مع الماء Misible يسمح للمواد المتفاعلة بالامتزاج والتفاعل بعدها يبخر المذيب العضوي ويبقى الراسب [ناتج التفاعل] بشكل متجانس

مزايا الترسيب المتجانس Advantages of H.PH

1 -تنمو البلورات ببطء فتترسب بشكل بلورات كبيرة الحجم ومنتظمة
2 -البلورات الناتجة سهلة الغسل والترشيح
3 -خلو الرواسب المتكونة من الملوثات
4 -يحتاج الى درجات حرارية اقل لعملية التجفيف والوزن

معوقات الترسيب المتجانس disadvantage

1 -يبدا الترسيب بصورة عامة على جدران اناء الترسيب او على قضيب التحريك وهذا يسبب صعوبة ازالة الراسب

2 -يتطلب وقتا اطول من الطرق الاعتيادية للترسيب
3 -طريقة التكون مكلفة للحاجة الى مذيبات ومواد مخبرية اكثر مقارنة بالطرق الاخرى .

تلوث الراسب Contamination of precipitate

ان عمليات الترسيب تؤدي الى الاغلب الى الحصول على رواسب ملوثة بدرجة ما ويمكن اجمال هذه الطرق بما يلي .

1 -التلوث عن طريق الترسيب الاني Simultaneous precipitation
يحدث هذا النوع من التلوث عند وجود ايونات تمتلك نفس خواص [نفس الزمرة مثلا] للايون المراد ترسيبه ومثال ذلك يحدث عند ترسيب الكلوريد ففي حال وجود ايون البروميد او اليودي داو احدهما ممكن ان يحصل تلوث نتيجة ترسبها مع ايون الكلوريد . هذا النوع من التلوث لايمكن معالجته الا بالفصل المسبق للايونات الملوثة قبل اجراء عملية الترسيب
2 -التلوث عن طريق الترسيب المشارك Coprecipitation
يتضمن الترسيب المشارك اربعة انواع من طرق تلوث الراسب وهي 1- الامتزاز السطحي
3 -الاكتناء والتكوين البلورات المختلطة 3- الاحتباس 4- الاحتباس الميكانيكي , ان الامتزاز السطحي والاكتناء الداخلي هما من عمليات التوازن اما الاحتباس والاحتباس او الخ الميكانيكي فبنشا من حركية تكوين [او النمو البلوري] .

A – الامتزاز السطحي (الامدصاص) Surface adsorption

يحصل هذا التلوث بعد اكتمال الترسيب ، يحدث هذا التلوث بسبب الامتزاز الايونات الذائبة في المحلول الام على سطح الراسب . والامتزاز هو ظاهرة سطحية تزداد كلما زادت المساحة السطحية للراسب الاصلي . ان هذا النوع من التلوث يحدث بشكل اكبر في حالة الرواسب الغروية لكبر مساحتها السطحية ومن العوامل المؤثرة على الامتزاز هي 1- المساحة السطحية للراسب 2- تركيز الايونات الممتزة فكلما زاد التركيز للايون الماز كلما زادت نسب التلوث
3- شحنة الايون الماز ، فكلما زادت شحنة او تكافؤ الايون الماز كلما زاد ميله للامتزاز سواء في الطبقة الاولية او في الطبقة المزدوجة الثنائية 4- كلما قلت درجة ذوبان الملح المتكون باضافة ايونات الممدصة الثانوية الى ايونات الطبقة الممتزة الاولية زاد الميل نحو الامتزاز .

طرق التقليل من التلوث بالامتزاز
1 -الترسيب في حاليل ساخنة . بارتفاع درجة حرارة تزداد حركة الايونات ويزاد تصادمها وتقلل من الامتزاز
2 -الترسيب في محاليل مخففة

3 -هضم الراسب يسبب اعادة ترتيب الايونات ويجعل التركيب البلوري للراسب اكثر تكاملا
4 -غسل الراسب بمحلول مناسب

الاكتناء (الاحتواء) وتكوين البلورات المختلطة Mclusion and Mixed crystal formation

تسمى عملية تكوين البلورات المختلطة ايضا بالترسيب المشارك المتجانس Isomorphic coprecipition . تحدث عندما تحل الايونات محل بعضها الاخر كليا او جزئيا في الشبكة البلورية بدون تخريب او تدمير للشبكة او تاثير على ثبات الشبكة واستقرارها . ولكي يحدث هذا فمن الضروري ان يكون للايونات الملوثة 1-نفس الشحنة 2- ونفس الحجم بملا يختلف عن 5% من حجم الايون الاصلي [او لها نفس عدد التناسب ونفس نصف القطر] . كذلك يجب ان يكونا من نفس الصنف البلوري Crystal class . ان هذا التلوث محكوم بقانةن فعل الكتلة Law of Mass action حيث يزداد التلوث بزيادة تركيز المادة الملوثة ومن الامثلة عليها لو خلطت بلورات من شب البوتكس عديم اللون $KAl(So_4)_2.I_2H_2o$ مع بلورات من شب الكروم $Kcr(So_4)_2.I_2H_2o$ واذيبت وتركت لتتبلور فان بلورات المتكونة ستظهر بلون قرمزي ويحصل هذا النوع من التلوث سواءا في الرواسب الغروية او الرواسب البلورية وهذا النوع من التلوثات صعب الازالة ويزال فقط في عمليات اعادة الترسيب reprecipitation

C – الاحتباس occlusion

يختلف الاحتباس [او الاحتواء] عن الامتزاز السطحي كون هذه المواد الملوثة تدخل ضمن الراسب او ضمن الشبكة البلورية وليس على سطحه .

يحصل الاحتباس عندما تنمو البلورات بسرعة اثناء عملية تكوين الراسب فالايونات الغريبة الممتزة في الطبقة المضادة قد تحتجز [عملية امتزاز داخلي] ضمن بلورة النامية ولان حالة فوق الاشباع والنمو البلوري تقل يتقدم عملية الترسيب فان المادة المحتسبة تكبر في ذلك الجزء من البلورة المتكونة .

D – الحتباس الميكانيكي Mechanical Entrapment

ان نمو البلورات تحت الظروف الاعتيادية فلما يكون مثاليا هذا النوع من التلوث يحدث بسبب الفجوات الصغيرة التي يحتويها الشبكة البلورية ففي كثير من الاحيان عندما يكون الترسيب سريعا كان نمو البلورات [تنمو بلورات صغيرة] وتتكتل البلورات الصغيرة يؤدي الى تكون فجوات داخلية مليئة بالمحلول الام الذي يحوي على ايونات ملوثة مختلفة ويسمى هذا المحلول المحتبس بالمحلول الصلب Solid Solution

3- التلوث عن طريق الترسيب اللاحق Post precipitation

تكون الملوثات هنا عبارة عن مواد ومركبات ضئيلة الذوبان تترسب بعد الترسيب التحليلي للمادة الرئيسية المراد تقديرها وان هذا التلوث يحصل عند محاولة فصل بين ايونين اثنين على اساس سرعة ترسيب كل منها بحيث يستعمل هذا الاساس لفصل كثير من ايونات الخليط مثال ذلك عند ترسيب الكالسيوم على هيئة اوكزالات بوجود ايون المغنيسيوم فتترسب اوكزالات الكالسيوم اولا فاذا تم الترشيح مباشرة بعد تكون الكالسيوم امكن فصل ايون الكالسيوم عن المغنيسيوم بحيث تترسب اوكزالات المغنيسيوم في الراشح بعد فترة .

الفرق بين الترسيب واللاحق عن المشارك

1 -يحدث التلوث بالترسيب اللاحق بعد تكوين الراسب من معظم المادة المرغوبة
2 -يزداد التلوث كما في الترسيب اللاحق مع الزمن
3 -تزداد سرعة الترسيب اللاحق مع درجات الحرارة العالية والتحريك
4 -كمية او نسبة التلوث في الترسيب اللاحق هي اكبر قد تصل 50% من وزن الراسب
5 -يزداد التلوث بالترسيب اللاحق في (عملية الهضم) بينما يقلل التلوث في الترسيب المشارك

طرق تقليل التلوث بالترسيب اللاحق

1 -ترشيح او فصل فرز الراسب بعد الترسيب مباشرة
2 -فصل الملوثات المحتملة قبل انجاز عملية الترسيب
3 -حجب الملوثات باستخدام مواد كيميائية مناسبة

العمليات التي تعالج التلوث بشكل عام

1 -عمليات هضم الراسب
2 -غسل الراسب بمحلول مناسب يتناسب وصبغة الراسب
3 -اعادة الترسيب

تطبيقات طرق التحليل الوزني [Application of gravimetric Methods]

تم تطوير طرق كمية وزنية عديدة للاصناف اللاعضوية سواءا الايونات او الكايتونات او الجسيمات المتعادلة مثل الماء وثاني اوكسيد الكاربون واليود ويمكن ايضا تقدير المواد العضوية مثل سكر اللاكتوز في منتجات الحليب وحامض السلسليك في الادوية . في الحقيقة ان طرق التحليل الوزني هي اكثر الطرق تطبيقا في المجال التحليلي .

1 -عوامل الترسيب اللاعضوية Inorganic precipitation agents

بعض الكواشف الترسبية اللاعضوية شائعة الاستعمال حيث ينتج عنها تكوين املاح شحيحة الذوبان او اكاسيد مائية Mydrousdxide بحيث تكون المادة قابلة للذوبان . من مساوئ المرسبات اللاعضوية هو قلة انتقائيتها وخصوصيتها . ويبين الجدول الملحق بعض العوامل الترسبية اللاعضوية .

2 -عوامل [كواشف] الاختزال Reducing agents

ويمكن استعمال كواشف الاختزال الى تحويل المادة المحملة الى شكلها العنصر ((elemental form)) لغرض الوزن . ويمكن استخدام الطرق في تحليل الوزني

المادة المحللة	الكاشف	المادة المحللة	كاشف الاختزال
Hg Co , Ni , Cu , Zn Ag , In , Sn , Sb , cd Re , Bi	$Sncl_2$ اختزال الكتروليتي	Se , Au Te Se Au Re , Ir Pt Au Rh	So_2 So_2+H_2NoH H_2NoH $H_2C_2o_4$ H_2 HcooH $NaNo_2$ $Ticl_2$

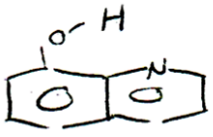
عوامل الترسيب العضوية Organic precipitation agents

ان المركبات العضوية لها انتقائية اعلى في ترسيب الايونات اللاعضوية من المرسبات اللاعضوية ان كثير من هذه الكواشف تكون مع الايونات اللاعضوية مركبات غير ايونية ذائبة في المذيبات العضوية يمكن استخدامها لفصل الايونات عن بعضها باستخدام طرق الاستخلاص بالمذيب او طرق التحلل الطيفي

عوامل تكوين المعقدات Complex formation agents

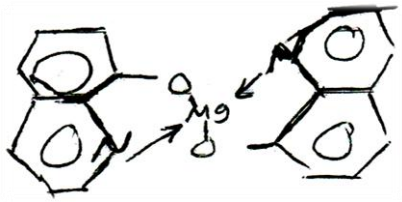
تعد عوامل تكوين المعقدات مواد لها القدرة على تكوين مركبات تناسقية غير ذائبة مع الايونات وبخاصة الايونات الفلزية . وتمتلك هذه الكواشف مجموعتين عاماتين two functional groups على الاقل . تتكون مجموعة حامضية عند احد النقاط في الجزيئة ومجموعة قاعدة عند نقطة اخرى في الجزيئة ومجموعة كافية من الذرات بين اتين النقطتين لتكوين حلقة مؤلفة من خمسة او ستة ذرات بضمنها ذرة الفلز في هذه الحلقة . أي ان الجزيئات العضوية تكون نوعين من الاواصر مع ايون الفلز اصرة ايونية Ionic bond واخرى تسهمية تناسقية ويسمى المركب الناتج مركبا فحلبيا اوكيلييتا (Chelote compand) وهناك بعض المرسبات العضوية التي تستخدم بكثرة . ومنها :-

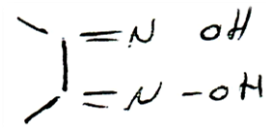
1 -8 – هيدروكسي كوينولين 8-hydroxy quinoline



يكون هذا الكاشف مركبات تناسقية شحيحة الذوبان مع 24 عنصرا لذلك فهو ذو انتقائية قليلة ويمكن استخدام PH المحلول للتحكم بترسيب بعض العناصر دون الاخرى .

2 -داي مثل كلايكوكزيم Dimethyl glyoxim





ان هذا المركب ذو انتقائية عالية جدا لعنصر الشكل اذ يكون مع مركب تناسقي في الوسط القاعدي وفي الوسط الحامضي يكون معقدا تناسقيا مع البلاديوم Pd

3 -نيتروز – B – نفثول nitroso – 2 – naphthol

هذا الكاشف انتقائيا يتفاعل مع الكوبلت Co وهناك عناصر اخرى تكون معقدات مع هذا الراسب ولكن في ظروف PH مختلفة . يتم اكسدة $Co^{2+}{}_2$ الى Co^{3+} ويرسب

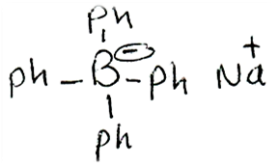
4- حامض الانثرايزيك Anthronilie acid

هذا الكاشف انتقائيا لعنصر النحاس عند PH = 2.7 ولايبدا ترسيب اي عنصر اخرى الا بعد PH = 3.3 . ويمكن ان يستخدم لترسيب عناصر اخرى مثل Co , Ni ,cd .

B – عوامل تكوين الاملاح Salt formation agents

هناك بعض المرسبات العضوية التي تنتج رواسب بلورية ايونية شحيحة الذوبان في الماء حيث تكون الاصرة بين المرسب والمجموعة المترسبة اصرة ايونية . ومنها

1 -بورون رباعي فينيل صوديوم Sodium tetrapheny boron

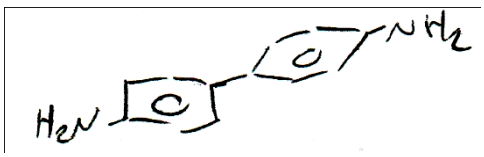


يعتبر هذا الكاشف مرسبا $(C_6H_5)_4B^-Na^+$

خاصا لايونات البوتاسيوم والامونيوم في محاليل الحوامض

المعدنية وتتداخل عناصر Cs , Rb , Hg(II) فقط لذلك يجب ازالتها قبل ترسيب ايونات K^+ او NH_4^+

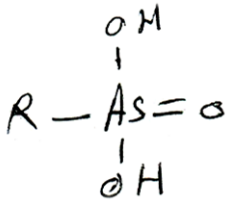
2 -البنزين Benzidine



هذا المركب مناسبا جدا لتقدير الكبريتات حيث يكون راسب $C_{12}H_{12}N_2 . H_2So_4$ ويجب ضبط درجة الحرارة و PH المحلول لان هذا الراسب تزداد ذوبانية مع درجة الحرارة .

3 -الحوامض الارسونية المعوضة substituted Arsonic acids

يتكون رواسب شبيه بالاملاح عند تفاعل ايونات الفلزات الرباعية مثل القصدير , الزركونيوم , البنزايثوم , والثوريوم Sn , Zr , Ti , Th



محاسن طرق الترسيب باستخدام الكواشف العضوية

1 -تكون المرسبات العضوية انتقائية نوعا ما او يمكن جعلها انتقائية باستخدام PH المحلول وعوامل الحجب Masking agent

2 -تكون الرواسب غير ايونية ولاتمتص الشوائب نتيجة الامتصاص . قلة التلوث

3 -تكون بعضها مركبات ملونة متميزة

4 -يمكن تجفيف هذه الرواسب بسهولة عند درجة الحرارة 100^oم او اقل .

5 -تعطي الكميات القليلة من الايون المترسب كميات كبيرة من الراسب فتقل الاخطاء التي تحدث اثناء عملية التحلل الوزني .
6 -هذه الرواسب عضوية تذوب في مذيبات عضوية وبهذا يسهل فصلها من المحاليل المائية بطريقة الاستخلاص بالمذيب

مساوئ طرق الترسيب باستخدام الكواشف العضوية

1 -تكون الرواسب لزجة خصوصا على الاوعية الزجاجية لذلك ينصح باستخدام اوعية بولي اثيلين
2 -الكواشف العضوية غير نقية جدا ممكن ان تسبب تفاعلات جانبية غير متوقعة
3 -قليلة او عديمة الذوبان في الماء بشكل عام . فعند اضافة كمية زائدة من الكاشف المرسب يمكن ان يسبب تلوثا في الراسب

طرق التطاير او التحرر **Evolution or Voltilization methods**

تعتمد طرق التطاير على التحلل decomposition [الكيميائية او الحرارية] للمادة الصلبة . ان المادة المتطايرة [النواتج المتطايرة] يمكن ان تمتص بواسطة مادة مناسبة موزونة مسبقا وحساب فرق الوزن للمكون المراد تقديره او حساب وزن المادة المتبقية بعد عملية التحلل .

وهناك طريقة اخرى في طرق التطاير الوزني وهي طريقة التحليل الحراري الوزني thermegravim حيث يتم مراقبة النقصان في الوزن لمادة موضوعة في الجهاز التحلل الحراري مقابل الزيادة في درجات الحرارة .

1 -طرق التحلل الكيمائي او الحرارية

2 -هناك اسلوبان للتحلل بهذه الطرق اما القياس [التحلل] المباشر او التحلل غير المباشر . ان طرق التطاير تعتمد بشكل اساسي على ازاحة المكونات المتطايرة وهذه الازاحة يمكن ان تتحقق بعدة اشكال

A – طرق العينة في الهواء او في المحيط الغازي مناسب

B – معاملة العينة بكاشف كيميائي يحول المكون المطلوب الى شكل غير متطاير (ثابت) . وعزله عن المكونات الاخرى التي يفترض ان تتحول الى شكل متطاير

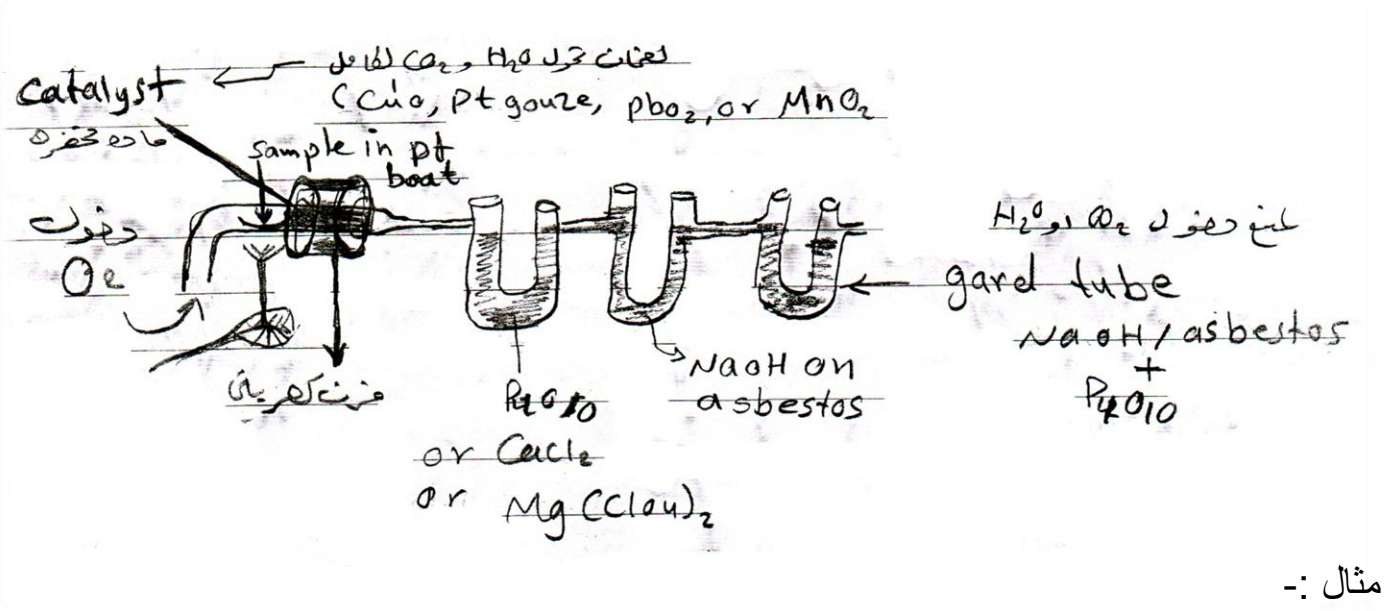
ان المادة المتطايرة المتكونة يمكن امتصاصها بكمية موزونة مسبقا من مادة مناسبة . فاذا كانت المادة المتطايرة هي المكون المطلوب تغيره تسمى هذه بالطريقة المباشرة .

اما اذا كانت المادة المتبقية من النموذج هي التي توزن ثم يقدر كمية المادة المتطايرة من فرق الوزن فهذه تسمى بالطريقة غير المباشرة .

تستخدم طريقة التطاير لحساب كمية الرطوبة في عينة ما او لحساب كمية الماء المتبلور في المركبات المتميئة . فعندما نحسب كمية ماء التبلور في كلوريد الباريوم $Bacl_2 . 2H_2O$ عن طريق تسخين النموذج الى درجة حرارة 110^o م وحساب فرق الوزن قبل وبعد التجفيف فهي طريقة غير مباشرة او يمكن تقدير كمية الماء بامتصاصه بمادة مجففة مناسبة مثل كلوريد الكالسيوم اللامائي او بركورات المغنيسيوم ، هذه المواد يتم وضعها في انبوب بشكل حرف U ويتم الحصول على نسبة الرطوبة من خلال وزن الانبوبة قبل او بعد العملية

تستخدم طرق التطاير لحساب كمية ثاني اوكسيد الكاربون في المواد الحاوية على الكاربونات حيث تتم معاملة العينة بزيادة من حامض Hcl فيتطاير غاز Co2 ويتم امتصاصه بواسطة (NaoH trap) موزونة مسبقا وهي عبارة عن قطع من الاسبستوس مشبعة بهيدروكسيد الصوديوم

تستخدم طرق التطاير ، لتقدير كمية الهيدروجين والكاربون في بعض المركبات العضوية ، حيث يحرق النموذج ، تسمى هذه بطريقة [Combustion analysis] يحرق النموذج العضوي بتيار من الاوكسجين ، ويمتص الماء الناتج اولا بانبوبة جافة مليئة بيركلورات المغنيسيوم او كلوريد الكالسيوم اللامائي ثم تدخل الغازات الخارجة من هذه الانبوبة الى انبوبة ثابتة مليئة بقطع من الاسسيت المشبع بهيدروكسيد الصوديوم ، حيث يتم امتصاص Co2 . كما في الشكل



مثال :-

نموذج يزن 5.714 mg انتج 14.414 mg من Co2 و 2.529 mg من H_2O اثناء حرقه في جهاز التحليل . جد نسبة الكاربون والنترجين في النموذج ؟

الحل :-

$$c\% = 68.84 \, , \, H\% = 4.952$$

كمية C

$$C = \frac{12}{44} \times 4.414 = \frac{3.9}{5.714} \times 100 = 68$$

Co_2

$$\%H = \frac{\frac{2}{18} \times 2.52}{5.714} \times 100$$

ويستخدم في قياس C , H , N وS نفس الوقت جهاز الي يسمى جهاز الـ C , H.N لتحليل هذه العناصر في مركبات العضوية .

طريقة عمل الجهاز :-

توزن المادة المراد تحليل العناصر فيها بحدود 2 mg ويتم وضعها في كبسولة من الفضة او القصدير وتشد باحكام . يتم ضخ غاز الهيليوم خلال المحلل الـ analyzer للتخلص من اثار غاز , Co2 , H2 O2 في داخل النظام [المحتويات الداخلية للجهاز] .

في بداية تشغيل الجهاز للقياس والتعامل مع النموذج تضاف زيادة معلومة من غاز O2 الى تيار الهيليوم وبعدها يتم اسقاط الكبسولة الحاوية على نموذج في جفنة من السيراميك المسخنة حيث تنصهر الكبسولة ويتاكسد النموذج

$$C,H,N,S \xrightarrow[O_2]{1050^{\circ}C} Co_2(g)+H_2O(g)+N_2(g)+So_2(g)$$

وتمرر الغازات الناتجة خلال عامل مساعد (Wo_3) لاكمال عملية تكوين Co_2 وفي نقطة اخرى داخل الجهاز تمرر هذه الغازات على عامل مساعد Cu المسخن الى درجة 850^{o} مئوية لتحويل جميع So_3 الى So_2 ؟ لماذا ويزيل الزيادة من الاوكسجين

$$Cu + So_3 \xrightarrow{850^{\circ}c} So_2 + Cuo(s)$$

$$Cu + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow Cuo(s)$$

ان خليط الغازات So_2 , N_2 , H_2O , Co_2 يتم فصلها باستخدام كروموتو غراقيا الغاز ؟ ماهي

وجميع النواتج يتم الكشف عنها باستخدام مكشاف التوصيل الحرارية .

2- التحليل الحرارية الوزني (TG) Thermogravimetry

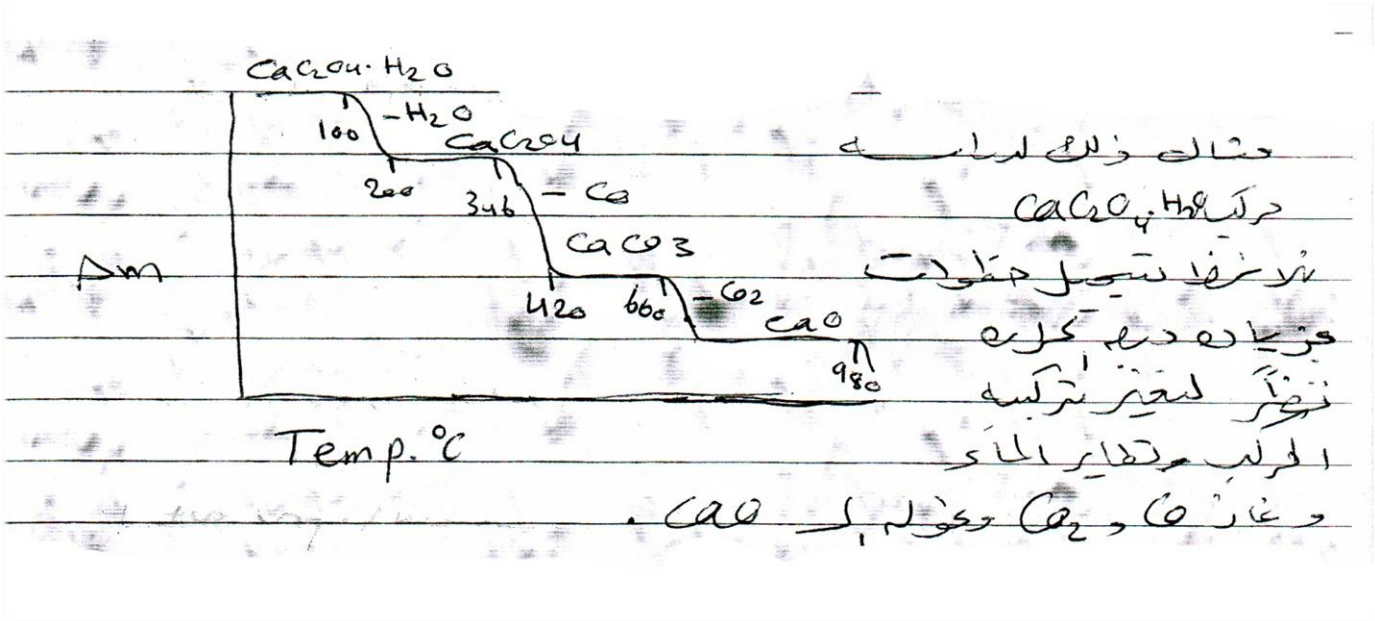
هناك عدة اسباب تستخدم طرق التحاليل الحرارية Thermal analysis وطردية (TG) واحدة منها ويمكن اجمال هذه الطرق

طرق التحاليل الحرارية

1 -التحليل الحراري الوزني TG Thermogravimetry
2 -التحليل الحراري التفاضلي DTA Differential Thermal DTA
3 -التحليل الحراري الوزني المشتق DTG Derivative Thermogravimry
4 -التحليل بمسعرية المسح التفاضلي DSC Differential scanning calaimetry
5 -التصحيح الحراري Thermometric Fitratin

التحليل الحراري الوزني TG

يتم بواسطة هذه الطريقة دراسة المتغيرات الوزنية للمادة (Δm) بصورة كمية وكدالة لدرجة الحرارة (T) او كدالة للوقت (t) عندما يكون التسخين ثابت الحرارة ونحصل على منحني يسمى منحني التحليل الحراري الوزني TG carre



سينفاد من الطرق TG

1 -دراسة التفاعلات الكيميائية وتعيين حركية هذه التفاعلات
2 -تتبع ظاهرة الـ pyrolysis في الفحم والمواد البترولية
3 -دراسة التفكك الحراري للمواد مالمتفجرات
4 -دراسة نوعية وكمية للبوليمرات والمواد المطاطية
5 -تحديد الرطوبة وسرعة التبخر والتسامي

طرق التحلل الوزني الدقائقي particulate gravimetric method

هناك طريقتان لفصل المادة المراد تحليلها الـ analyte عن منشا النموذج ((Matrix)) . بطريقة الاكثر شيوعا هي طريقة الترشيح Filtration حيث يتم فصل الدقائق الصلبة عن الغازات او السوائل او المناشئ الصلبة . والطريقة الثانية فيستخدم طرق الاستخلاص .

1 -طرق الترشيح filtration

يرشح النموذج السائل بامراره او ضخه [باشتخدام مضخات خاصة] خلال وسط الترشيح مناسب وتتم العملية اما باستخدام الطرق المعتمدة على الجاذبية الارضية او استخدام طرق السحب باستخدام المضخات التفريغية Vaccum pump او استخدام اجهزة الفصل المسماة

aspirators. ويعتمد اختيار مادة وسط الترشيح على حجم الدقائق الصلبة ومنشا النموذج .تصنع المرشحات Filters من انواع مختلفة تشمل 1- السيليوز Cellulose fibers 2- الالياف الزجاجية glass fibers 3- نترات السيليلوز cellulose nitrate 4- بولي رباعي فلوريد الاثيلين Polyletrafluro thy lene [PTFE] .

يتم يحتجاز الدقائق [ترشيحها Retention of partical] اعتماد على حجم المسافات pores size للمرشح

1 -تكون الالياف السيليوز مناسبة وحجم المسافات لها يتراوح بين 2.3 Mm ⟵ 30 Mm ومن امثلتها ورق الترشيح الشائع الاستعمال

2 -الالياف الزجاجية والتي تصنع من الزجاج سليكات البورون الخامل يكون مدى حجم المسافات 0.1 Mm ⟵ 2.5 Mm

3 -اما المرشحات [اغشية الترشيح] المرشحات الغشائية memberane filters يكون حجم المسافات فيها 0.1 Mm ⟵ 0.5 Mm

يتم ترشيح الدقائق الصلبة المتطايرة في النماذج الغازية [وتسمى ايضا بالاريزولات (aerosol)] باستخدام مرحلة واحدة او عدة مراحل للترشيح بالاعتماد على طبيعة النموذج

حيث يمرر من خلال مرشحات يكون حجم المسافات فيها للعملية التحليلية ونوع النموذج المطلوب دائما يجب ان يكون الحجم المسامي اقا من حجم الجسيمات الغازية المراد فصلها .

ويمكن الاستعانة واستخدام المضخات التفريغية لسحب كميات كبيرة من الغازات وترشيحها عبر هذه المرشحات .

ويمكن استخدام المرشحات لفصل الدقائق في النماذج السائل حيث يمكن فصل الدقائق بمرحلة واحدة او مراحل متعددة باستخدام مرشحات مختلفة المسامية .

اما النماذج الصلبة فيمكن استخدام المناخل ((Sieves)) في عمليات الفصل وتتوفر هذه المناخل باحجام مختلفة وتسمى ((Mesh sizes)) ويتراوح 40Mm ⟵ 25 mm .

2 -الاستخلاص

3 -يمكن ان نستخدم تقنية الاستخلاص لتحليل المكونات للطور الغازي والمذابات Solutes وايضا المواد الصلبة التي يكون من الصعب ترشيحها خلال المرشحات ، ويمكن انجاز من هذا التحليل فقط اذا كانت المادة المراد تحليلها الـ Analyte له القابلية على الاذابة في مذيب مناسب . وتتم العملية كما يلي :-

1 -مذيب يتم استخلاص المكون المراد تحليله

2 -التبخير او ازالة المذيب بالتبخير والتطاير

3 -وزن المتبقي وهو المادة المراد تحليلها

وهناك طرق اخرى تدخل ضمن الطرائق الوزنية الدقائقية منها

1 -الامتزاز adsorption حيث يتم امتزاز المادة المراد تقديرها بطريقة معينة باستخدام ضروف مناسبة على سطح الفلز معين .
2 -يمكن استخدام بعض انواع البوليمرات او الاغشية المحملة (المطلية) على سطح ساند . ولكن يتم في جميع الحالات والاساليب التي ذكرت اعتماد فرق الوزن في عملية التحليل .

مثال :-

200 مل من الماء تم ترشيحها خلال ليف زجاجي موزون مسبقا . وبعد عملية الترشيح جفف هذا المرشح فكانت الزيادة على وزنه 48.2 mg ملغرام . احسب كمية العوالق الصلبة في هذا النموذج بوحدة الـ PPM ؟

$$\text{Solution} = \text{PPM} = \frac{48.2\text{mg}}{0.2000} = 241\text{mg}$$

$$\text{PPM} = \frac{\text{weight}}{\text{volume}} \times 10^6$$

* ملاحظة على الطالب تفسير هذا الحل باستخدام

TABLE 12 – 2

Some inorganic precipitating agents	
Precipitating	
Agent	Element precipitated*

NH_3(aq)	Be(BeO),Al(Al_2O_3),Se(Sc_2O_3,Cr(Cr_2O_3)t.Fe(Fe_2O_3). Ga(Ga_2O_3).Zr(ZrO_2).In(In_2O_3).Sn(SnO_2),U(U_3O_8)
H_2S	Cu(CuO)t.Zn(ZnO.or $ZnSO_4$).Ge(GeO_2).As(As_2O_3,or As_2O_5).Mo(MoO_3).Sn(SnO_2)t.Sb(Sb_2O_3).or Sb_2O_5). Bi(Bi_2S_3)
$(H_4)_2S$	Hg(HgS).Co(Co_3O_4)
$(NH_4)_2HPO_4$	Mg($Mg_2P_2O_7$).Al($Alpo_4$).Mn($Mn_2P_2O_7$).Zn($Zn_2P_2O_7$). Zr($Zr_2P_2O_7$).Cd($Cd_2P_2O_7$).Bi(Bi$BiPO_4$)
H_2SO_4	Li.Mn.Sr.Cd.Pd.Ba(all as sulfates)
H_2PtCl_6	K(K_2PtCl_6. orPt).Rb(Rb_2PtCl_6).Cs(Cs_2PtCl_6)
$H_2C_2O_4$	Ca(CaO).Sr(SrO).Th(ThO_2)
$(NH_4)_2MoO_4$	Cd($CdMoO_4$)t,Pb($PbMoO_4$)
HCl	Ag(AgCl).Hg(Hg_2Cl_2).Na(as NaCl from butyl alcohol). Si(SiO_2)
$AgNO_3$	Cl(AgCl).Br(AgBr).I(AgI)
$(NH_4)_2CO_3$	Bi(Bi_2O_3)
NH_4SCN	Cu[$Cu_2(SCN)_2$]
$NaHCO_3$	Ru.Os.Ir(precipitated as hydrous oxides; reduced with H_2 to metallic state)
HNO_3	Sn(SnO_2)
H_5IO_6	Hg[$Hg_5(IO_6)_2$]
NaCl. $Pb(NO_3)_2$	F(PbClF)
$BaCl_2$	SO^{2-}_4($BaSO_4$)
$MgCl_2.NH_4Cl$	PO^{3-}_4($Mg_2P_2O_7$)

TABLE 12 – 3

Some reducing Agents Employed in Gravimetric Method	
Reducing Agent	Analyte
So2	Se.Au
So2+H2NOH	Te
H2NOH	Se
H2C2O4	Au
H2	Re.Ir
HCOOH	Pt
NaNO2	Au
SnCl2	Hg
Electrolytic Reduction	Co.Ni.Cu.Zn Ag.In.Sn. Sb.Cd.Re.Bi