

الكيمياء التحليلية هي فرع من فروع علم الكيمياء الذي يختص بالتعرف على العناصر المكونة للمادة الكيميائية وأمكانية تقديرها كميًا أو نوعيًا .

تنقسم الكيمياء التحليلية إلى فرعين :

Qualitative Analysis

١- الكيمياء التحليلية الوصفية أو النوعية

وهي تختص بمعرفة نوع العناصر المكونة للمركب أو المادة الكيميائية وتبحث أيضاً في كيفية فصل العناصر أو المواد والتعرف عليها وهو يهتم بالمظهر الخارجي للمركب مثل اللون والرائحة .

٢- الكيمياء التحليلية الكمية

وهي تختص بالتقدير الكمي للعناصر أو المركبات الموجودة في عينة ما وهي بدورها تُصنّف إلى ثلاث أقسام :

٣- تحليل الالي :

وهو يدرس كيفية تحليل المواد الكيميائية بشكل النوعي او الكمي باستخدام وسائل او اجهزة التحليل الحديثة.

٢- التحليل الكمي الوزني :

وهي تعتمد على تقدير المادة وزنياً عن طريق ترسيبها أو بأي طريقة أخرى وتُقدر المادة على هيئة وزن بالغرام أو أجزاءه أو نسبة مئوية في نموذج معين وتتم بعدة طرق وهي :

١- التحليل الكمي الحجمي:

وهي أحد الطرق التي يتم فيها تقدير كمية العناصر أو المركبات الموجودة في محلول عينة ما حجمياً.

precipitation method

١ - طرق الترسيب

Evolution volatilization

٢ - طرق التطاير

Particular gravimetric

٣ - الطرق الوزنية الدقائنية

Electro gravimetric methods

٤ - طرق الترسيب الكهربائي

و بسبب بطئ التحليل الوزني تفضل طرق التحليل الحجمي أكثر من طرق التحليل الوزني علماً أن الأخيرة أكثر دقة من سابقتها .

التحليل الكمي الوزني الترسيبي

تعتبر طريقة الترسيب هي أفضل الطرق المستخدمة في التحليل الوزني حيث يتم تحويل العينة للمادة المراد تحليلها إلى محلول بطريقة ملائمة ثم يتم ترسيب العنصر المراد تقديره كمركب غير ذائب وبعدها يتم ترشيح الراسب وغسله جيداً ثم يُحرق ويُجفف.

صفات الرواسب في طرق التحليل الوزني:-

- ١- أن تكون صيغة كيميائية معروفة
- ٢- قابلية ذوبان الراسب قليلة جداً
- ٣- أن تكون بلورات الراسب ذات حجم مناسب (كبيرة) بحيث يمكن ترسيبها ولكن يجب ان يكون نمو البلورات بشكل بطيء لنحصل على بلورات منتظمة خالية من الملوثات
- ٤ - أن يكون الراسب خالياً من المواد الملوثة التي لايمكن غسلها أو أزلتها خلال عمليات تجفيف الراسب
- ٥- أن يبقى الراسب مستقراً عند درجة حرارة التجفيف أي ثابت حرارياً .
- ٦ - الوزن الجزيئي للراسب كبير مقارنة مع المادة المراد تقديرها تفادياً للخطأ التجريبي .

العامل المرسب :

هو المادة الكيميائية التي تسبب ترسيب المادة الذائبة المراد تقديرها مكونة راسب أو أملاح شحيحة الذوبان في الماء .

أنواع العوامل المرسبة :

١ . كاشف الانتقائية **Selectivity**

حيث يعمل على ترسيب مجموعة من الأيونات ومن خلال التحكم بظروف التجربة نجعله يعمل ككاشف نوعي

٢ . كاشف التخصصية او النوعي **Specificity**

يعمل على ترسيب المادة المراد تقديرها فقط اي يعمل على ترسيب أيون واحد فقط دون غيره من العناصر الموجودة في المادة وهي حالة نادرة

خطوات التحليل الكمي الوزني الترسيبي :

- ١- تهيئة المحاليل والأذابة Preparation of sample and dissolution
- ٢- الترسيب Precipitation of analyte
- ٣- الهضم والتعمير Digestion or aging of solution
- ٤- ترشيح الراسب Filtration of precipitation

Washing of precipitation

٥- غسل الراسب

Drying and ignition

٦- تجفيف وحرق الراسب

Weighing and calculation

٧- الوزن والحسابات

١- تهيئة المحاليل:

ويتم ذلك عن طريق اختيار وزن مناسب من العينة المراد تقديرها ومن ثم إذابة العينة واختيار المذيب المناسب لها .

أضافة إلى تهيئة ظروف مناسبة للتجربة مثل تثبيت حامضية المحلول (PH) ودرجة حرارة المحلول .

٢- الترسيب :

وهي عملية ترسيب المكونات المراد تقديرها عن بقية المكونات الموجودة في المحلول عن طريق أضافة العامل المرسب المناسب .

الأولى: تتكون جسيمات صغيرة قطرها (١-١٠٠) nm تسمى النوى (nuclei)

الثانية: تنمو النوى إلى جسيمات كبيرة ولا تظهر النوى مباشرة بعد أضافة العامل المرسب الى محلول النموذج بل يلاحظ في معظم الأحيان فترة زمنية تسمى فترة ظهور الراسب (Induction Period) وتختلف مدة ظهور الراسب بأختلاف الرواسب وتتراوح من أجزاء الثانية لكلوريد الفضة إلى بضع دقائق في حالة كبريتات الباريوم .

يتكون الراسب نتيجة عمليتين

٣- هضم الراسب او التعمير (Digestion or Aging):

وهي عملية تسخين الراسب والمحلول الأم (عادة ٩٠ أو ٩٥ م°) وتركه فترة زمنية .

حيث إن عملية التسخين تعمل على :

- ١- تعجيل ذوبانية الدقائق الصغيرة.
- ٢- ترك الراسب مع المحلول الأم لفترة زمنية تتيح الفرصة لهذه الدقائق كي تترسب على الدقائق الكبيرة .

والفائدة من عملية هضم الراسب (التعمير) هي :

- ١- تساعد على نمو البلورات .
- ٢- تساعد على تكتل الرواسب الغروية .

انواع الرواسب:-

- ١- راسب بلوري
- ٢- راسب جيلاتيني
- ٣- راسب غروي

٤- ترشيح الراسب :

الغرض من عملية الترشيح هو فصل الراسب عن المحلول الأم وعملية الترشيح تكون أسهل وأسرع إذا كانت بلورات الراسب كبيرة وتزداد العملية صعوبة كلما كانت البلورات صغيرة .
يكون الترشيح في الرواسب الغروية اصعب من الرواسب البلوية **ويستخدم لهذا الغرض :**

- ١- استخدام أوراق ترشيح قليلة الرماد Ashless filters وذلك الان كمية الرماد المتبقية بعد عملية التجفيف او الحرق يمكن اهمالها حيث تكون اقل من ١,٠ ملي غرام بحيث لا تؤثر على وزن الراسب
- ٢- قاعدة من الأسبست مفروشة على القعر الداخلي للجفنة .
- ٣- بودقة ترشيح مسامية .

وتعتبر عملية الترشيح السريعة افضل حين تكون بلورات كبيرة لتجنب حدوث الترسيب اللاحق والذي يعتبر احد انواع الملوثات للراسب فيما اذا تم الترسيب ببطئ

٥- غسل الراسب :

تجري عمليات الترسيب عادة من محاليل تحتوي على أيونات غريبة عدا الأيونات المطلوب ترسيبها ولهذا فإن الرواسب المتكونة على الأغلب ملوثة وعملية غسل الراسب تصبح ضرورية لإزالة بقايا هذه الملوثات من على سطح الراسب .

٦- التجفيف والحرق :

تجري عمليات التجفيف غالباً بدرجات حرارة أقل من ٢٥٠م° على الأغلب بين (١١٠ - ١٥٠) م° بأستخدام فرن التجفيف oven .
أما عملية الحرق فتجري بدرجة حرارة أعلى من ٢٥٠م° وحتى ١٢٠٠ م° وهنا يتم أستعمال مصباح غازي ومن ثم فرن حرق الكهربائي furnace تصل حرارته إلى ١٢٠٠ م° .

٧- الوزن والحسابات:

بعد الانتهاء من عملية حرق الراسب أو تجفيفه ينقل الراسب إلى مجفف التبريد Disicator وتترك في داخل المجفف حتى تبرد الى درجة حرارة المختبر ثم يوزن الراسب وتجري عليه الحسابات .

- ❖ لتبريد الراسب بعد التجفيف او الحرق نستخدم مجفف التبريد وليس على هواء ولذلك منع امتصاص الراسب الرطوبة من الجو وبذلك يتاثر الوزن.

القواعد العامة للحصول على راسب جيد ذو بلورات كبيرة او (شروط الاسب الجيد):

- 1- الترسيب من محاليل مخفف جهد الأمكان
- 2- جعل الدالة الحامضية للمحلول دالة مناسبة لعملية الترسيب لأن بعض المواد تفضل أن تترسب في وسط حامضي في حين تفضل مواد أخرى الترسيب في وسط قاعدي .
- 3- الأضافة البطيئة مع التحريك مع التحريك المستمر لغرض تجنب حصول حالة فوق أشباع موضعية .
- 4- عند ترسيب الهيدروكسيدات يفضل استخدام محاليل منظمة (بفرات) لغرض تجنب نشوء مراكز PH موضعية عالية ويمكن تلافي ذلك بالترسيب من محاليل متجانسة .
- 5- يفضل هضم (تعمير) الاسب المتكون إذا لم يكن هنالك خطر من ترسيب لاحق .
- 6- غسل الاسب بمحلول مناسب لايتفاعل مع الاسب ولايزيد من ذوبانيته ويُفضل غسل الاسب على عدة دفعات صغيرة .

الترسيب من المحاليل المتجانس :

هو عبارة عن إحدى طرق الترسيب التي يتولد فيها العامل المرسب ببطء وبانتظام وبشكل متجانس ضمن المحلول عن طريق تفاعل كيميائي معين يحدث في داخل المحلول مثلا عن طريق تحلل مائي لمادة أو من تفاعل مادتين مع بعضهما مثل:

- أ- تولد الأوكزالات من التحلل المائي للداي مثيل أو الداى أثيل أوكزالات والتي تستخدم كعامل مرسب للكالسيوم.



- ب- الكبريتات حيث يمكن توليد أيون الكبريتات من التحلل المائي لحامض السلفاميك .



مزايا الترسيب من محلول متجانس :

- 1- أن ترسيب البلورات ببطء بذلك تكون كبيرة الحجم ومنتظمة بحيث يسمح بترسيبها بسهولة.
- 2- الاسب المتكون يكون ثابت حراريا لذلك يسهل تجفيفه او حرقه.
- 3- الاسب يكون خالي من الشوائب.

مساوئ او عيوب الترسيب من محلول متجانس :

- 1- يتطلب الترسيب من محلول متجانس وقت طويل مقارنة بالطرق الترسيب الاعتيادية.
- 2- طريقة عالية التكلفة لانه يتم استخدام فيها مرسبات ومذيبات.

➤ **تلوث الراسب :** وهو ترسيب راسب اخر مع الراسب المراد تقديره له حاصل ذوبان نفسه او قريب منه او بمعنى اخر ينتج عند وجود مواد غريبة بالمحلول لها ثابت حاصل ذوبان مساوية أو مقاربة للمادة المراد ترسيبها أذ تترسب هذه المواد الغريبة مع المادة المراد تقديرها مما يؤدي الى تلوث الراسب.

ويحصل في حالتين :

١- الترسيب المشترك

يشمل جميع التلوثات التي تحصل خلال تكوين الراسب المطلوب تحليله (اثناء عملية الترسيب) ويشمل:

- أ- الترسيب الحقيقي True precipitation
- ب- الأحتباس Occlusion
- ج- الأمدصاص Adsorption يحدث بعد اكتمال عملية ترسيب بسبب امتزاز الايونات الذائبة في محلول الام على سطح الراسب ويعالج بواسطة الهضم او الغسل

٢- الترسيب اللاحق

وهو تلوث الراسب بعد تكوينه (بعد عملية الترسيب) أذ يتكون الراسب بشكل بلورات نقية وصلبة أثناء الترسيب و ثم يتلوث بعدئذ بترسب مادة أخرى. ويمكن التخلص من هذا النوع بالترشيح مباشرة بعد اكتمال الترسيب.

الحسابات:

تعتمد الحسابات للتحليل الوزني على شيئين:

- ١- النموذج الأصلي
- ٢- المادة المراد تقديرها

و ثم يتم الربط بين الأثنين لأيجاد النسبة المئوية وتركيز المادة المطلوب .

$$\frac{\text{وزن المادة (X)}}{\text{وزن النموذج}} \times 100 = \text{النسبة المئوية للمادة \% (x)}$$

$$\text{وزن المادة (x)} = \text{العامل الوزني (G.F)} \times \text{وزن الراسب}$$

العامل الوزني (GF) Gravimetric Factor

هو وزن الصيغة أو الوزن الذري للمادة المطلوب تحليلها الى وزن الصيغة للراسب ذو الوزن المعلوم ولا تعتمد قيمته على وزن النموذج الأصلي وهو كمية ثابتة.

$$GF = \frac{M. wt \text{ or } A. wt \text{ of } X}{M. wt \text{ of ppt}} \times \frac{a}{b}$$

❖ $\left(\frac{a}{b}\right)$:

يجب ان تتساوى عدد الذرات (المادة المراد تقديرها او تحليلها X) الموجودة في البسط مع المقام للراسب Ppt المادة المترسبة العكس فاذا كان هناك عدد مختلف من الذرة المشتركة في المقام مع البسط نقوم بضربها برقم يمثل الفرق بلزيادة بعدد الذرات، (عدا الاوكسجين لا ياخذ بنظر الاعتبار) . امثله في حساب العامل الوزني

العامل الوزني G.F	المادة المترسبة	المادة المراد تحليلها
$\frac{1}{1} \times \frac{A. wt \text{ I}}{F. wt \text{ AgI}}$	AgI	I
$\frac{2}{1} \times \frac{A. wt \text{ Fe}}{F. wt \text{ Fe}_2\text{O}_3}$	Fe ₂ O ₃	Fe
$\frac{2}{1} \times \frac{A. wt \text{ Cl}}{F. wt \text{ FeCl}_2}$	FeCl ₂	Cl
$\frac{3}{1} \times \frac{A. wt \text{ Cl}}{F. wt \text{ FeCl}_3}$	FeCl ₃	Cl
$\frac{2}{1} \times \frac{M. wt \text{ BiCl}_3}{F. wt \text{ Bi}_2\text{O}_3}$	Bi ₂ O ₃	BiCl ₃

امثلة متنوعة في التحليل الكمي الوزني

١- احسب عدد غرامات الكلوريد Cl⁻ الموجودة في 0.204غم من راسب كلوريد الفضة
AgCl؟

٢- عينة من الفحم وزنها (2 غم) تمت معالجتها كيميائياً بعوامل الترسيب المناسبة فتكون راسب من كبريتات الباريوم $BaSO_4$ وزنه 0.084 غم احسب النسبة المئوية للكبريت S في العينة؟

٣- احسب النسبة المئوية للحديد Fe في احد خاماته الطبيعية التي تحوي على (Fe_3O_4) اذا علمت ان وزن العينة من هذا الخام تزن 0.2824 غم وعند معالجتها بطريقة الترسيب تعطي راسب على هيئة Fe_2O_3 وزنه 0.0917 غم وكذلك احسب النسبة المئوية لـ Fe_3O_4 في عينة الخام؟

٤- سبيكة من الالمنيوم وزنها 0.3288 غم تمت معالجتها كيميائياً بالعوامل الترسيب اللازمة وحصلنا منها على راسب من اوكسيد الالمنيوم Al_2O_3 وزنه 0.1124 غم احسب النسبة المئوية الالمنيوم في هذه السبيكة؟

٥- عينة غير نقية من الفوسفات (PO_4^{3-}) وزنها 0.2711 gm ورسبت الفوسفات على هيئة $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ فكان وزن الراسب 1.1682 غم احسب النسبة المئوية للفسفور P وخامس اوكسيد الفسفور P_2O_5 في العينة؟

٦- احسب النسبة المئوية للفلور F في عينة من فلوريد ذائب وزنه 1.205 غم اذا اعطى راسباً من فلوريد الكالسيوم CaF_2 وزنه 0.4953 غم؟

٧- اذيت عينه من الحديد تزن 0.2010 غم وبعد تاكسد الحديد الثنائي في النموذج الى الحديد الثلاثي رسب Fe^{+3} في العينة على هيئة هيدروكسيد الحديد $Fe(OH)_3$ ورشح الراسب واحرق في درجة حرارة 1000 مئوي فتحول الى Fe_2O_3 وكان وزنه 0.1106 غم احسب النسبة المئوية للحديد في العينه؟

٨- تمت اذابة عينة من خامات الخارصين تزن 1 غم ورسب خارصين على هيئه فوسفات $(Zn_2P_2O_7)$ وكان وزنها 0.6611 غم احسب النسبة المئوية للخارصين في العينة؟

٩- اذا كان العامل الوزني لتحليل معين يساوي 0.3427 غم فما هو وزن العينه في الحالتين التاليتين

a- كل 0.01 غم من الراسب = 1% من المادة المطلوب تحليلها

b- النسبة المئوية تساوي ضعف وزن الراسب

الاوزان الذرية

Cl= 35.5, Ag = 108, S=32, O=16, Fe=56, Al=27, P=31, Zn= 65,

Mo=96, Ca= 40, F=19, N =14, Ba=137,