

كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الرابعة



١



المادة : تحليل الي ١

المحاضرة : الاولى / عملي /

{{{ A to Z مكتبة }}}}

مكتبة Facebook Group : A to Z

2026

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960



1-1 طرق التحليل الآلي (Instrumental Methods):

أدى تقدم العلوم إلى استعمال كثير من المفاهيم العلمية في العديد من التطبيقات، وقد حظيت الكيمياء التحليلية بالكثير من هذه التطبيقات، واستفادت من العديد من المفاهيم المتعلقة بالكيمياء الفيزيائية والفيزياء والرياضيات خصوصاً علم الإحصاء، وكذلك من الهندسة الكهربائية، وهندسة النظم وغيرها، حيث تمت صناعة العديد من أجهزة التحليل التي تعتمد في عملها على المفاهيم المشعّبة في شتى حقول العلم. فعلى سبيل المثال؛ أدى قياس الخواص الفيزيائية محلول العينة مثل قياس توصيل محلول (Conductivity) أو قياس جهد القطب المغموس في محلول أو مقدرة محلول على امتصاص الضوء أو مقدراته على انبعاث الضوء أو محاولة فصل مكونات محلول عن بعضها بعضاً. ومن ثم التعرف على كل تلك المكونات أو بعضها. كل هذا أدى إلى ظهور أجهزة متكاملة تستخدم في تعين تركيز العديد من المواد في عينات مختلفة. وقد أدى تطور الحاسوب والرقمائق الإلكترونية إلى تحسين حساسية طرق التحليل الآلي وسهولة الحصول على النتائج، كما أن تطور طرق الفصل الكروماتوغرافية في جعل التعرف على مكونات العديد من المركبات الموجودة في مخلوط واحد عملاً سهلاً ميسوراً وبدقة ممتازة.

2-1 مكونات الجهاز المستخدم في التحليل:

تعتمد طرق التحليل الآلي في عملها على ظهور إشارة (Signal) لها علاقة مباشرة أو غير مباشرة بنوع وتركيز المادة المراد تحليلها. وأغلب الإشارات التي يمكن تسجيلها تنتج عن تحرك في الإلكترونات المادة المراد تحليلها، حيث إن معظم أجهزة التحليل الكيميائي تعتمد إما على استخدام الطيف الضوئي أو على مرور التيار الكهربائي. وعلى هذا الأساس هناك نوعان من الإشارات هما الإشارات الكهربائية والإشارات الطيفية. لذا فسنرى أن طرق التحليل الآلي يمكن تصنيفها إلى نوعين رئيسيين هما: 1) طرق كهروميكانيكية. 2) طرق طيفية. والجهاز المستخدم في التحليل يتكون من مصدر إما للضوء أو لخاصية كهربائية كالتيار أو الجهد، ثم من خلية توضع بها العينة المراد تحليلها، ومن مقدر للإشارة الناتجة، ثم من قارئ لهذه الإشارة.

ويبيّن الجدول 1-1 أنواع الإشارات وطرق التحليل الآلي.

جدول (1-1) الإشارات الناتجة من طرق التحليل الآلي

الإشارة	طرق التحليل الآلي
جهد القطب	طريقة فرق الجهد.
الشحنة الكهربائية	الكولوميتري.
التيار الكهربائي	البولاروغرافي، الفولتمترى.
المقاومة الكهربية	طريقة التوصيل.
انبعاث ضوئي	المطيافية الانبعاثية، الأشعة السينية (X-Ray)، الأشعة فوق البنفسجية UV، المرئية، الفلورة.
امتصاص ضوئي	طرق الامتصاص الطيفي وتشمل الأشعة فوق البنفسجية، المرئية، الأشعة السينية، الرنين الإلكتروني، الرنين النووي المغناطيسي، الأشعة تحت الحمراء.
الكتلة - الشحنة	مطياف الكتلة.

1-3 اختيار طريقة التحليل المناسبة :

نظراً لكثره طرق التحليل المتوفّرة فلا بد إذن من استخدام معايير يتم وفقها اختيار أفضل الطرق التي تتناسب مع العينة الموجودة والمادة المراد تحليلها، مع مراعاة التكاليف والدقة والمصداقية. ولكي يتم تحديد هذه المعايير التي تؤدي إلى اختيار أفضل طريقة فلا بد قبل تحديد الطريقة من الإجابة عن الأسئلة التالية:

1. ما مدى الدقة والمصداقية المطلوبتين؟
2. ما مقدار العينة الموجودة؟
3. ما مدى تركيز المادة المراد تحليلها؟
4. ما مكونات العينة التي قد تسبب تداخلاً في أثناء عملية القياس؟
5. ما الخواص الطبيعية والكيميائية للوسط الذي فيه المادة المراد تحليلها؟
6. كم عدد العينات المطلوب تحليلها؟

٤- تحديد المطلوب تحليله :

والإجابة عن السؤال رقم (١) لها أهمية عالية، حيث تحدد هذه الإجابة كم من الوقت تحتاج إليه عملية التحليل، ومدى الحرص المطلوب لتحليل هذه العينة. والإجابة عن السؤالين (٢، ٣) تحدد حساسية الطريقة، ومدى التركيز المطلوب الذي تقع ضمنه نتيجة العينة المحددة. والإجابة عن سؤال رقم (٤) تحدد مدى انتقائية الطريقة للعينة، والإجابة عن السؤالين (٥، ٦) تحدد نوع الجهاز المطلوب استخدامه والجدوى الاقتصادية من شراء هذا الجهاز.

وهناك بعض العوامل الواجب أخذها في الحسبان عند اختيار طريقة التحليل مثل السرعة المطلوبة، وسهولة إجراء عملية التحليل، والمهارة المطلوب توافرها عند الشخص الذي يقوم بالتحليل، هذا بالإضافة إلى وجود الجهاز والتكاليف المرتبطة على تشغيله.

ولأهمية اختيار طريقة التحليل سنناقش بالتفصيل كل الأمور المتعلقة بالطريقة، والجهاز المستخدم في هذه الطريقة، وذلك للوصول إلى القرار الصائب لاختيار الطريقة التي تعطي أفضل نتيجة، وفي الوقت نفسه نأخذ في الحسبان توافر كل الأشياء الأخرى المطلوبة من دقة ومصداقية وحساسية وما إلى ذلك.

المعايير الكمونية

التجربة الأولى

تمهيد نظري:

استحدث العالم سورنسون مايعرف بالرقم الهيدروجيني PH والذي يساوي:

$$\text{pH} = -\log[H^+]$$

هذا المصطلح يستخدم للاستدلال على الأوساط الحمضية والقاعدية للمحاليل المائية
إذا أخذنا في الاعتبار ثابت تأين الماء K_w :

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$

بأخذ لوغاريم الطرفين:

$$\log K_w = \log[H^+] + \log[OH^-] = 14$$

نضرب بإشارة سالب فنحصل على:

$$-\log K_w = (-\log[H^+]) + (-\log[OH^-]) = 14$$

وبما أن $(-\log)$ تعني (P) نعرض فنجد:

$$pK_w = pH + pOH = 14$$

وبالنسبة للماء منزوع الشوارد يكون:

$$pH = pOH = 7$$

إن قياس الرقم الهيدروجيني PH أهمية كبيرة في مجالات عدة فماء الشرب يجب أن يكون PH ضمن الحدود $6.5 - 8.5$ ، نقل الأوكسجين بواسطة الدم يتم عند $\text{PH} = 7.4$ فإذا تغير PH فإن الدم لا يستطيع حمل الأوكسجين لأجزاء الجسم.

يستخدم قطب زجاج خاص لقياس الرقم الهيدروجيني يسمى بالقطب الدليل (العامل) يمثل جزء من خلية كهروكيميائية ويوصل بقطب آخر يسمى القطب المرجع لتكميل الدارة الكهربائية ويستخدم حالياً قطب متراكب .Combined Electrode

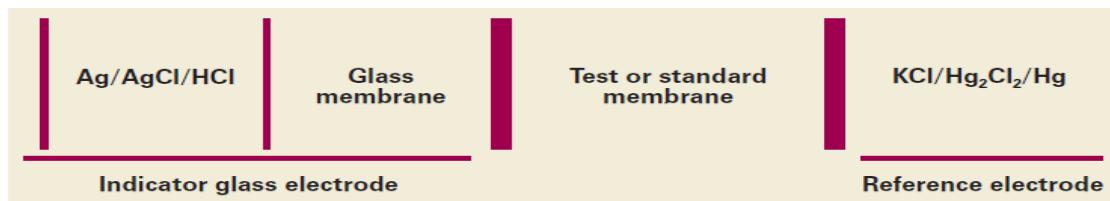
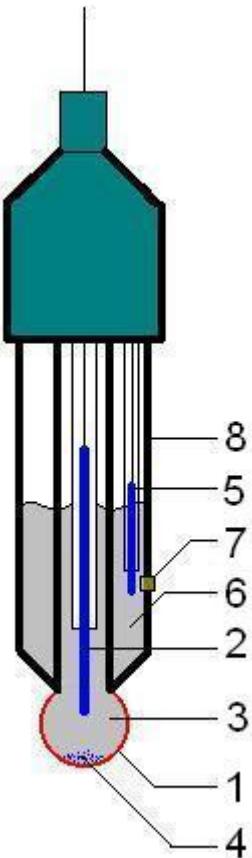


Fig 1. The composition of the two half-cells that permits the difference in potential to be detected between them.



يتتألف مسرى الا PH الحديث من مسرى مدمج، حيث يوجد قطب مرجعى وقطب زجاجي ضمن هيكل واحد، ويتألف المسرى المدمج من الأجزاء الآتية:

1. طبلة زجاجية من نوع خاص وهي الجزء الحساس في المسرى.
2. مسرى داخلي عادة يكون من مسرى كالوميل أو كلوريد الفضة.
3. محلول داخلي وهو عبارة عن محلول وقاء (buffered solution) 0.1 مول/لتر من KCl.
4. عند استخدام مسرى كلوريد الفضة يوضع كمية صغيرة من راسب كلوريد الفضة ضمن الطبلة الزجاجية.
5. مسرى مرجعى وهو مشابه للمسرى الداخلي 2.
6. محلول داخلي مرجعى وهو 0.1 مول/لتر من KCl.
7. وصلة مع محلول المدروس وتكون عادة من السيراميك أو ألياف من الكوارتز.
8. جسم المسرى مصنوع من مادة غير ناقلة للتيار الكهربائي (زجاج أو بلاستيك).

بما أن جهد قطب المرجع الخارجي والداخلي ثابت فان جهد الخلية (E_{cell}) يعبر عن جهد الغشاء الخارجي المغموس في محلول العينة.

وبما أن درجة الحرارة لها أهمية كبيرة في قياس الـ PH تستخدم حالياً أقطاب زجاج تتضمن مسرى خاص لقياس الحرارة وإجراء التعويض الحراري اللازم للحصول على قيمة الـ PH عند درجة حرارة مرجعية 20 أو 25 درجة مئوية.

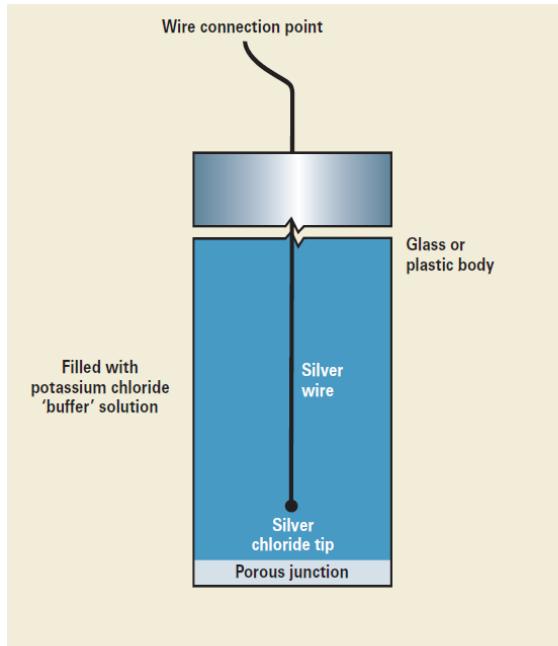


Fig 2. The reference electrode.

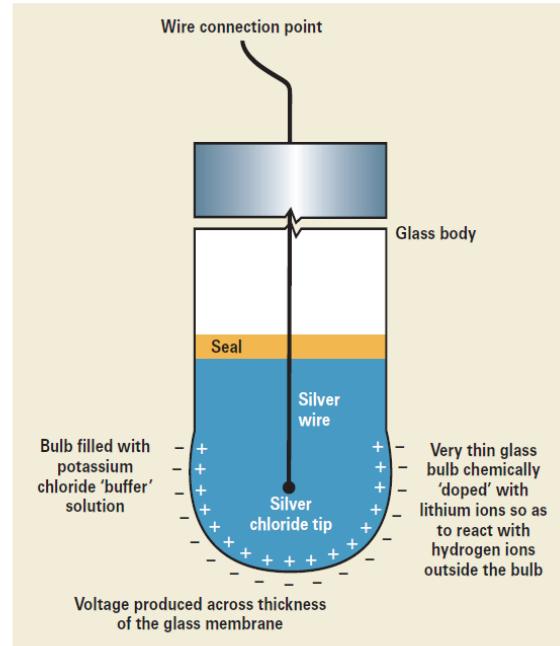
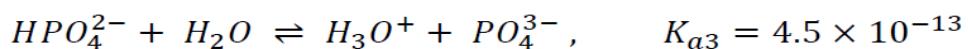
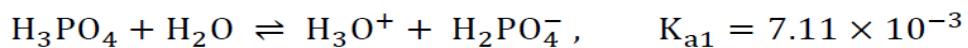


Fig 3. The indicator (glass) electrode.

معاييره حمض متعدد الوظيفة أو مزيج حموض بالطريقة الكمونية

مقدمة : تعالج هذه التجربة معايرة حمض الفسفور المتعدد الوظيفة إذ يوجد لهذا الحمض ثلاثة ثوابت تفكك :



وهكذا نلاحظ أن الوظيفتين الأولى والثانية يمكن كشفهما بالمعايير الكمونية بسهولة ، بينما يصعب تمييز الوظيفة الثالثة إلا بالانتباه الشديد لإضافات الكاشف المعاير بعد نقطة التكافؤ الثانية نظراً لشدة ضعفها ، لذلك سوف نجد نقطتي تكافؤ واضحتين في منحني المعايرة ويمكن ملاحظة نقطة التكافؤ الثالثة عند العناية الفائقة بإضافات بعد نقطة التكافؤ الثانية .

المواد الكيميائية اللازمة :

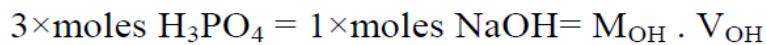
محلول حمض الفسفور المجهول التركيز ، محلول عياري من هيدروكسيد الصوديوم NaOH المعروف التركيز وهو الكافر المعاير .

مراحل العمل :

١. ركب جهاز المعايرة المتضمن الـ pH - متر والإلكترود المدمج والبيشرسعة 200mL والمحرك المغناطيسي مع قضيب تحريك مغناطيسي صغير يوضع داخل البيشر .
٢. اضبط جهاز الـ pH - متر على قياس الـ pH بعد التأكد من مشرف الجلة من تعبيره بصورة صحيحة مع محاليل واقية مناسبة .
٣. املأ الساحة بمحلول ماءات الصوديوم العياري وسجل تركيزه على كراس العمل.
٤. انقل بماصة سعة 25mL دفتين متتاليتين من محلول الأساس المراد معايرته إلى خلية المعايرة (البيشر) .
٥. ابدأ القياس بتسجيل قيمة pH للمحلول المراد معايرته مع التأكد من تشغيل التحريك بدون أية إضافة من الساحة وسجل هذه القيمة في جدول تنظمه يتضمن قيم الـ pH بدالة حجم الكافر المضاف .
٦. أضف من الساحة سلسلة من الإضافات بمعدل 1 مل للإضافة وسجل في دفترك قيمة الـ pH بعد كل إضافة.
٧. بعد تجاوز نقطة التكافؤ الثانية تابع الإضافات بمعدل 2mL لكل إضافة حتى إجراء 5 قياسات بعد نقطة التكافؤ الثانية وسجل قيم الـ pH في كل قياس مقابل الحجم المضاف
٨. مثل بيانيًّا منحني المعايرة $f(V) = pH$ وحاول بالنظر تقدير نقطة التكافؤ ويمكن الاستعانة بالإنشاء الهندسي عند نقاط الانعطاف برسم مماسات عند هذه النقاط ومتابعة الإنشاء الهندسي اللازم لتعيين نقاط التكافؤ .

معالجة النتائج والحساب :

١. مثل بيانيًّا منحني المعايرة $pH=f(V)$ واتبع الخطوات المتبعة بالتجربة (١) من أجل التعين الأولي لنقطة التكافؤ ، ثم مثل بيانيًّا المشتق الثاني لمنحني المعايرة $\Delta pH/\Delta V=f'(V)$ وحدد بدقة نقطة التكافؤ .
٢. قارن الحجم اللازم من $NaOH$ للوصول إلى نقطة التكافؤ الأولى مع الحجم اللازم للوصول إلى نقطة التكافؤ الثانية .
٣. يمكن الاعتماد على الحجم اللازم من $NaOH$ لتعديل كل وظيفة بصورة منفردة وضرب الحجم اللازم بعامل ٣ أو أخذ متوسط حجم الوظيفتين الأولى والثانية وضرب الناتج بعامل ٣ ، وفي حالة الدقة الجيدة في معرفة الحجم اللازم لبلوغ نقطة التكافؤ الثالثة يكون الحل المثالي بأخذ هذا الحجم يعتمد الحساب على تعديل الوظائف الثلاثة في حمض الفسفور أي :



والمطلوب حساب محتوى حمض الفسفور في العينة المدروسة عبراً عنها بالـ L/g من المحلول المدروس .



A to Z مكتبة