جامعة المثنى/ كلية العلوم/ قسم الكيمياء

الكيمياء التحليلية III

للمرحلة الثانية

2018-2017

اعداد م.م. حيدر شنشول محمد

طرق التحليل الوزني

التحليل الكيميائي الكمي ألوزني : Gravimetric analysis

يمكن تعريف التحليل ألوزني بانه : تقنيه او اسلوب تحليلي يتم فيه تحويل المادة المراد تقديرها عن مكونات النموذج الذي يحتويه بصورم نقية على شكل عنصر او مركب معلوم للمادة المراد تقديرها .

ويشمل جميع التقنيات التي تقيس الكتلة او التغير في الكتلة ، في اغلب الاحيان تتطلب هذه الطريقة اجراء العديد من التفاعلات الكيميائية والعمليات التقنية لغرض تحويل المكون المراد تقديره الى مركب كيميائي نقي وثابت نسبيا يمكن وزنه بشكل دقيق ، من معرفه التركيب الكيميائي للشكل الموزون وبالاستعانه بمعادلات التفاعل ومعرفة الاوزان الذرية يمكن وبطريقة حسابية بسيطة معرفة مقدار او النسبة المكون المجهول في النموذج ، يمكن تقسيم طرق التحليل الوزني الى اربعة طرق هي :

الطرق المستخدمة في التحليل الوزني :

1- طرق الترسيب precipitation methods
2- طرق التطاير evolution or volatilization
3- طرق الوزنية الدقائقية particulate gravimetric
4- طرق الترسيب الكهربائي elector gravimetric methods

فعند ما يكون تقدير ايون الكلوريد -Cl عن طريق ترسيبه بشكل مركب Agcl باستخدام ايونات الفضه +Ag (محلول نترات الفضه) هذه تسمى بالطرق الترسيبية .

وعند استخدام Thermal or chemical enering الطاقة الحرارية او الكيمائية لازالة مكون او مكونات القابلة للتطاير ، مثلا عند تعين الرطوبة Moisture في المواد الغذائية يتبخر الماء الموجود في العينة وتسمى مثل هذة الاساليب بالطرق التطايريه .

اما الطرق الوزنية الدقائقية فهي الطري التي تضمن تعيين دقائق المادة المحلله analyte بعد فصلها عن المنشأ (النموذج) بأستخدام طرق الترشيح او الاستخلاص ، وعندما يتم ترسيب ال analyte كمادة صلبة على السطح قطب الكاثود في الخلية الكهروكيميائية فهذه تدعى طرق التحليل الوزني الترسيبي الكهربائي .

مميزات طرق التحليل الوزني :

1- تعتبر طرق سهله لا تحتاج الى اجهزة معقدة وقليلة الكلفه .
2- يكون الراسب ذو وزن جزيئي عالي وبلورات كبيرة سهلة الغسل والترشيح والتجفيف.
3- تمتاز بدقة عالية وخصوصا اذا كان الترسيب من محلول متجانس .

مساوئ طرق التحليل الوزني :

1- تعتبر طريقة بطيئة احيانا تحتاج فترة زمنية طويلة مقارنة بالطرق الالية .
2- حصول تلوث احيانا اثناء عملية الترسيب بسبب وجود مواد متشابهة بالخواص التركيبية تترسب مع المادة المراد تعينها .
3- التلوث الحاصل من عدم التطاير بعض النواد او عدم خروجها اثناء الغسل والتجفيف فهذا يقلل من دقة الطريقة .

طرق الترسيب الكيميائي الوزني :
وهي اكثر الطرق شيوعا في التحليل الكيميائي الكمي الوزني ، تعتمد بالاساس على الذوبانية وحاصل الاذابة وامكنية تكوين رواسب او املاح شحيحة الذوبان نتيجة تفاعلات كيميائية معينة وان اغلب الرواسب المعروفة في التحليل الكيميائي النوعي Qualitative الوزني .

خطوات التحليل الكمي الوزني الترسيبي :

1- تهيئة النموذج والاذابة Preparation of Sample and dissolution
2- الترسيب Precipitation of analyte
3- الهضم والتغمير Digestion ore Aging of Solution
4- ترشيح الراسب Filtration of precipitation
5- غشل الراسب Washing of precipitation
6- تجفيف وحرق الراسب Drying and ignition
7- الوزن والحسابات Weighing and Calculation

اولا : تهيئة النموذج والاذابة :
A – اختيار وزن وناسب من العينة المراد تقديرها (تقدير مكون ما فيها) .
B – تجفيف العينة لمدة لا تقل عن ساعتين بدرجة حرارة 100 الى 120 درجة مئوية ، لازالة الرطوبة (الحصول على وزن مضبوط) .
C – حساب التغيرات في الوزن مثل فقدان الماء او المواد التطايرة او كليهما .
D – اذابة العينة واختيار المذيب المناسب ، وتتوقف عملية الاذابة على نوع الارتباطات لمكونات النموذج (العينة).
1- فلمكونات ذات الارتباطات الايونية يكون الماء مذيب مناسبا لها .
2- المكونلت ذات الارتباطات الذرية يكون حامض Hcl مذيبا مناسبا لها .
3 - الارتباطات الجزيئية اللاقطبية تكون المذيبات الهيدروكاربونية مثل البنزين مناسبا لها .
4- الارتباطات الجزيئية القطبية يعتمد اختيار المذيب على قطبية النموذج وان المذيبات

E – استخدام ظروف مناسبة اخرى للتجربة وهي :
1- تثبية حامضية المحلول PH المحلول .
2- درجة حرارة المحلول .
3- ازالة المواد المتداخلة قبل بدء عملية الترسيب Separation of temperature .
4- ملاحضة ان كان هناك تطاير قد يحصل interfering .

ثانيا : الترسيب Precipitation of analgte :
الترسيب : هي عملية المكونات المراد تقديرها الanalyte عن بقية المكونات الموجودة في المحلول عن طريق اضافة العامل المرسب ((precipitant)) المناسب . هي عملية خلق طور جديد – عاده صلب نتيجته تفاعل كيميائي .

تتم عملية الترسيب بأضافة زيادة من العامل المرسب الذي يتفاعل مع المكون المراد ترسيبه بشرط ان يكون لدينا مركب شحيح الذوبان يحتوي المادة المراد تقديرها .

العامل المرسب precipitant : يمكن تعريف العامل المرسب هو المادة الكيميائية التي تسبب ترسيب المادة الذائبة المراد تقديرها مكونة رواسب او املاح شحيحة الذوبان في الماء والعوامل المرسبة قدتكون ايونات لا عضوية او كواشف عضوية ويجب ان يتصف العامل المرسب :

1- الانتقائية Selectivity : يفضل ان يكون الكاشف المرسب ذو الانتقائية العالية الامكان ويكون معقد اوملح (راسبا) قليل الذوبان المحلول ومميز اما بالون او بحجم البلورات .

2- التخصصية Specificity : بصورة عامة لايوجد مرسب خاص جدا لايون واحد فقط دون غيره من المواد ،وان الطريقة الوزنية خصوصية من بعض الطرق الاخرى ، الواقع ان المرسبات المستخدمة هي انتقائية اكثر من كونها تخصصية حيث يمكن ان ترسب مجموعة من الايونات وليس ايون واحد . والامثلة عليها ترسيب المواد على شكل هاليدات او كبريتيدات او هيدروكسيدات او كرومات وغيرها .

3- هضم الراسب Digestion :- عملية ايقاف الراسب المتكون في حالة تماس مع المحلول (السائل الاصلي) في درجات حرارة عالية لفترات تتراوح بين بضع دقائق الى عشرة ساعات . لكن في هذه العملية حصول تغيرات عديدة .

أ- ترتيب الايونات داخل الهيكل البلوري لبلورات الراسب .

ب- اعادة ترسيب من جديد مما يجعل البلورة ملساء وشكلها المنتظم ويمنع الملوثات (الامتزاز) على السطح او بين الطبقات في حالة الترسيب الغير منتظم بعبارة اخرى يقلل التلوث .

ت- نمو البلورات بشكل اكبر من السابق .

4- ترشيح الراسب وغسله Filtration of washing : ان عملية الترشيح تكون سهله عند اتباع الطرق والاساليب الصحيحة في عملية الترسيب ، تستخدم ورقة الترشيح او المواد الاخرى ويكون الترشيح جيدا كلما كان حجم البلورات المترسبة كبير ، ويفضل الترشيح السريع لمنع الترسيب اللاحق .

ان عملية غسل الراسب تجري ضمن قواعد معينة واختيار (المذيب) محلول الغسل المناسب يسمح بازالة الملوثات المتبقية على الراسب والتي لم تزول بعملية الهضم وان سائل الغسل يمتاز بما يلي :

G- يكون الغسل اكثر فائدة عندما يكون حجوم قليلة ولعدة مرات .

A- ان لا يذوب الراسب المراد ترشيحه بل يذيب المواد الغريبة .

B- مناسبا لاذابة الشوائب الموجودة على الراسب .

C- يفضل استخدام مذيبات الكتروليتيه للراسب الغروية مثل Agcl و $Fe(oH)_3$ كونه يساعد على عملية التبادل الايوني في حالة حصول تلوث بالامدصاص يفضل استخدام حامض النتريك المخفف مثلا لغسل راسب Agcl .

D- يفضل ان يكون ايون مشترك مع الراسب بكمية معتدلة لاتؤدي الى تكوين ايونات معقدة زائدة .

E- يجب ان لانختار محاليل غسل قد تعيد الحالة الغروية للراسب او يشتت دقائق الراسب المتكتلة .
F- ان يكون سهل التطاير في درجات حراره التجفيف .

6- التجفيف والحرق :- بعد اكمال من ترشيح وغسل الراسب وقبل اجراء عملية الوزن قد يتبقى جزء من الشوائب الطياره اضافة الى المذيب المستخدم في عملية الاذابة الاولية لنموذج والترسيب ، والمذيب المستخدم في عملية الغسل فيمكن التخلص منها اما بالحرق او التجفيف فعند وجود الشوائب يمكن التخلص منها بالحرق ، اما الرطوبة فيمكن التخلص منها بعملية التجفيف .

ومن الجدير بالذكر ان المكون المراد تقديره ال analyte يرسب احيانا على شكل او هيئة تركيبها غير مطابق لما يشار له بصيغتا الوضعية لذا فلراسب الناتج يحول الى شكل اخر لغرض وزنه .

- ان الصيغة الاولى تسمى بالصيغة الترسيبية والصيغة الثانية تسمى بالصيغة الوزنية .

في ما يلي امثلة توضح الصيغة الترسيبية والوزنية لتحليل بعض العناصر :

Analyte (العنصر المحلل)	اليغة الترسيبية	الصيغة الوزنية
Al	$Al(oH)_3$	Al_2o_3
Fe	$Fl(oH)_3$	Fl_2o_3
Zn	$Zn(NH_4)_3Po_4.6H_2o$	$Zn_2p_2o_7$
V	$Hg_4\ Vo_4$	V_2o_3

أي ان بعض الرواسب تحرق لتحويل صيغتها الترسيبية الى صيغة الوزنية . اضافة الى ذلك فالرواسب تحتوي كميات غير معروفة من الماء وقد تكون ملتصقة بها خارجيا او موجودة معها بشكل من الاشكال وقبل وزن الراسب يجب التخلص من هذا الماء عن طريق تسخين الراسب (التجفيف) او حرقه وتعتمد هذه الحالة على نوع وشكل تواجد الماء مع الراسب .

1- ماء مميز adsorbed water على السطح الخارجي وتعتمد كمية على رطوبة الجو .
2- ماء محتبس Occluded water وهذا الماء يحويه الراسب في فجوات الداخلية الموجودة ضمن البلورة .
3- ماء الامتزاز الداخلي : ويكون قد امتز خلال عملية النمو البلوره وتزداد كمية في الرواسب الجلاتينية .
4- ماء التبلور .

ان فوائد عملية التجفيف والحرق يمكن تلخيصها :

1- ازالة الرطوبة وجميع انواع الماء المتواجد مع الراسب مكا ذكر سابقا .
2- ازالة المواد المتطايرة الناتجة من ماء الغسيل والشوائب العضوية .
3- تحويل المادة المترسبة الى مادة اخرى مثلا تحويل الاوكزالات الى الكاربونات ، وهناك امثلة منها :

$$Cac_2o_4 \longrightarrow Ca\ Co_3 \longrightarrow Cao$$

$$Mg_2(NH_4)_3po_4.xH_2o \longrightarrow Mg_2p_2o_7$$

$$Fe(oH)_3.xH_2o \longrightarrow Fe_2o_3$$