الفصل الثالث التحليل الكمي الوزني

التحليل الكمي الوزني Gravmetric Analysis

1. تعريف التحليل الكمي الوزني :

يعتبر التحليل الكمي الوزني أحد وسائل التقدير الكمي لكمية العناصر أو المجموعة الذرية للمركبات الموجودة في عينة ما، ويعتمد التحليل الكمي الوزني على فصل أو عزل العناصر أو المجموعة الذرية (الشقوق الحمضية) المراد تقديرها أو أحد مركباته معلومة التركيب من عينة موزونة بدقة ، ويتم ذلك طبيعياً أو كيميائياً وتفضل الطريقة الكيميائية للفصل لأن عادة ما تحتوي العينة على عدة مواد وهذه المواد تعتبر شوائب فبالطرق الكيميائية يمكن التخلص منها وتعتبر طريقة الترسيب من أفضل الطرق المتبعة لفصل أوعزل مكونات العينة حيث يعامل محلول العينة الذي يحوي وزنة معلومة من العينة بكمية زائدة من المحلول المرسب المناسب حتى تمام عملية الترسيب من ثم يرشح الراسب ويغسل ويجفف وعن طريق حساب % في العينة ، يمكن حساب كمية العنصرأوالمجموعة الذرية أوالمركب في العينة.

2. عيوب التحليل الكمي الوزني.

- **تلوث الراسب:**

يتم تلوث الراسب أثناء عملية التحليل الوزني بسبب ترسيب مواد غريبة مع الراسب المطلوب تحليله ويحدث ذلك عندما يتساوى تقريباً ثابت حاصل ذوبانية رواسب المواد الغريبة مع ثابت حاصل ذوبانية الراسب المطلوب تحليله؛ يحدث التلوث بسبب وجود الشوائب في الرواسب نتيجة للترسيب المشترك والترسيب المشترك يعد مشكلة من المشاكل المعقدة في التحليل الكمي الوزني.

- **التبعثر:**

ان عملية التبعثر هي عكس عملية التهضم وهي العملية التي تتكسر فيها الجسيمات الكبيرة للراسب التي تكون سهلة الترشيح إلى جسيمات صغيرة صعبة الترشيح وتحدث هذه العملية في الرواسب الغروية عند غسل الراسب بالماء العادي أو بمحلول الكتروليتي غير مناسب.

- **الأمتزاز:**

إن ظاهرة الامتزاز هي إحدى المشاكل التي تسبب حدوث تلوث على سطح بلورات الراسب ويحدث ذلك في الغالب عند إضافة وفرة من أيونات مشتركة في المحلول خلال وبعد الترسيب لتحسين ذوبانية الراسب المطلوب تحليله، حيث تتجمع هذه الأيونات على سطح جسيمات أو بلورات الراسب وتتكون عندئذ طبقة من الأيونات الممتزة على الراسب وهذه الأيونات لها نفس الشحنة يطلق عليها الطبقة الممتزة الأولية أما الأيونات التي تحمل شحنة مخالفة فتنجذب نحو الأيونات الموجودة في الطبقة الممتزة الأولية وتشكل طبقة أخرى تسمى الطبقة الممتزة الثانوية، وبذلك تسبب هاتين الطبقتين حدوث تلوث في الراسب.

3. ميكانيكة الترسيب :

ان الراسب المستعمل في التحليل الوزني يتكون بعمليتين ، حيث تتكون جسيمات أودقائق صغيرة جداً في العملية الأولى تسمى النوى وتنمو هذه النوى بالعملية الثانية لتكوين جسيمات أكبر ولا يمكن ملاحظة هذه النوى إلا بعد فترة زمنية تسمى فترة ظهور الراسب وهي الفترة الواقعة بين إضافة المرسب وظهور الراسب وتختلف هذه الفترة باختلاف الرواسب وتتراوح هذه الفترة الى أجزاء من الثانية ككلوريد الفضة وإ لى عدة دقائق ككبريتات الباريوم ، و يعتمد نمو النوى التي تكوين الراسب على ذوبانية الراسب وعلى ظروف الترسيب ، فعندما تكون الذوبانية مناسبة يتكون عدد قليل من النوى، ويستهلك بعد ذلك معظم العامل المرسب في نمو هذه النوى بذلك يتشكل الراسب في صورة بلورات نقية وملائمة للترشيح ، أما عندما تكون ذوبانية الراسب قليلة جدا ، يتكون عدد كبير من النوى مما يؤدي إلى تكون الراسب بتراكم هذه النوى ، وبذلك يعد الراسب المتكون راسباً بلورياً ناعماً أو راسب غير بلوري.

4. شروط الترسيب الكمي :

في الحقيقة ليست هناك ظروف مثالية تناسب جميع عمليات الترسيب ولكن عموماً ينبغي مراعاة بعض الشروط الآتية :

- ينبغي أن يتم الترسيب من المحاليل المخففة، فهذا يبطئ تكون الراسب كما يعرقل من الترسيب المشترك لأيونات أخرى في المحلول مما يؤدي للحصول على راسب أكثرنقاوة.
- يتم الترسيب من المحاليل الساخنة لأن التسخين يقلل من عملية تشكل الراسب إذ يقلل من درجة فوق التشبع للمحلول مما يؤدي للحصول على بلورات من الراسب أكبر حجماً ويقلل من الميول للغروية.
- يجب مزج المحلول عن طريق الرج الثابت مما يساعد على نمو بلورات الراسب لتصبح مناسبة للترشيح.
- يجب أن يضاف المحلول المرسب ببطئ (قطرة قطرة) مع التقليب المستمر وهذه بدوره يؤدي إلى نمو بلورات الراسب ويقلل من رجة فوق التشبع ويقلل من عملية ادمصاص الراسب المتكون لأيونات الراسب.
- يبغي إتاحة فرصة كافية للرواسب لكي تتهضم، و تهضم الراسب يعني ترك الراسب في محلوله لفترة من 14 الى 24 ساعة تقريباً في درجة حرارة الغرفة أوعلى الأقل 6 ساعات (في حمام مائي)، وعملية التهضيم تؤدي إلى تحول البلورات الدقيقة إلى بلورات أكبر مما يساعد في عملية الترشيح ، وكذلك التقليل إلى حد كبيرمن التلوث بالترسيب المشترك ، والتهضم بمعنى آخر هو ابقاء الراسب بتماس مباشر مع المحلول الأصلي فترة من الزمن يتم غسل الرواسب بواسطة محاليل الكتروليتية مخففة مناسبة ، والماء النقي في بعض الحالات يكون غير مرغوب فيه وسيأتي ذكر ذلك في عملية الغسيل.
- للتأكد من أكتمال الترسيب نضيفبضع قطرات من المرسب إلى محلول العينة الذي يحتوي الراسب وعدم حدوث أي تغير في محلول العينة أي (لا يتعكرمحلول العينة) يدل على اكتمال عملية الترسيب.
- يراعى أحياناً أن يتم الترسيب عند مدى مناسب من الرقم الهيدورجينيpH

5. خواص الراسب المناسب :

- يجب أن تكون قابلية ذوبان الراسب قليلة بدرجة كبيرة بحيث تكون كمية المادة التي تذوب منه لا تؤثر على نتائج التحليل.
- يجب أن تكون بلورات أو جسيمات الراسب ذات حجم كبير ومناسب حتى نتمكن من ترشيحه.

- يجب أن لا يتأثر الراسب بعملية الغسيل وعليه يفضل أن يكون الراسب على هيئة بلورات أو جسيمات مكتملة النمو حتى يسهل غسلها ومساحة سطحها أقل ما يمكن حتى يقل ادمصاصها للشوائب.
- يجب أن تكون نسبة الشوائب في الراسب قليلة أو تكون شوائب قابلة للمعالجة البسيطة لتخلص منها.
- يجب أن يكون الراسب ذا تركيب كيميائي معروف أو إمكانية تحويله بسهولة إلى مركب معروف تركيبه الكيميائي لأن الراسب هو الأساس في حساب النسبة المئوية للمكونات المواد المراد تقديرها في العينة.
- يجب أن يبقى الراسب مستقراً وثابتا عند درجة حرارة التجفيف.
- حبدأ أن تكون الصورة النهائية للراسب سهلة الوزن ولا تتأثر بالهواء الجوي (لا تمتص بخار الماء و لا تتفاعل مع مكونات الهواء الجوي).

6. بعض العوامل التي تؤثر في عملية الترسيب :

1.6. درجة الحرارة

أن قيمة حاصل الإذابة تختلف باختلاف درجات الحرارة وعليه فإن ذوبانية الرواسب تتأثر باختلاف درجات الحرارة تبعاً لطبيعة الراسب فبعض الرواسب تذوب عند رفع درجة الحرارة الى 100^{o} C مثل كلوريد الرصاص. كما يزداد ذوبان راسب كلوريد الفضة وكبريتات الباريوم عند درجة الحرارة 100^{o}C مقارنة مع ذوبان هذه الرواسب عند درجة حرارة أقل من ذلك.

2.6 . قيم ال pH

يعتبر pH من أهم العوامل التي تؤثر في عملية الترسب،حيث يلعب دور كبير في قيم حاصل الاذابة للرواسب فرواسب هيدروكسيدات الفلزات تحتاج الى وسط ترسيب لها قيم pH عالية حتي يكتمل ترسيب هذه الرواسب

3.6. الأيون المشترك

حيث يعرف الأيون المشترك بأنه أحد الأيونات التي تدخل في تركيب الراسب ولقد وجد أن قابلية ذوبان الرواسب تقل بزيادة تركيز الأيون المشترك فمثلاً يتناسب ذوبان راسب يودات الباريوم تناسباً عكسياً مع زيادة تركيز يودات البوتاسيوم(الأيون المشترك هو أيون اليودات)

4.6. المواد الالكتروليتية

يؤدي وجود المواد الالكتروليتية بتراكيز عالية في وسط الترسيب إلى زيادة ذوبان الرواسب المتكونة فمثلاً، يزداد ذوبان راسب كبريتات الباريوم في وجود نترات البوتاسيوم بتركيز 0.02 مولاري.

7. خطوات التحليل الكمي الوزني :

- الوزن الدقيق للعينة المطلوب تحليلها مع مراعاة تجفيف العينة بالتسخين في فرن التجفيف عند درجة حرارة 120^{o} C وإذا كانت العينة تتأثر،عند هذه الدرجة يتم التجفيف في درجة حرارة الغرفة.
- إذابة العينة بعد وزنها بالمذيب المناسب لذوبانها.
- التخلص من المواد التي يمكن أن تؤدي إلى تداخل في التحليل بطريقة فصل مناسبة.
- ضبط ال pH لمحلول العينة حسب طريقة الترسيب.
- إضافة المرسب على العينة.
- الترشيح (فصل الراسب عن المحلول).

- غسل الراسب.
- تجفيف أوحرق الراسب حسب طريقة الترسيب الملائمة من تم وزن الراسب.

غسل الرواسب:

نظراً لأنه لا يمكن تجنب ادمصاص الشوائب على سطح الراسب تماماً ، ولأن معظم هذه الشوائب تكون عادة غير متطايرة في درجات الحرارة التي تسخن عندها الرواسب فيما بعد إذاً فإنه من الضروري غسل الرواسب، لإزالة مثل هذه الشوائب ما أمكن كما يعمل سائل الغسيل على التقليل من ذوبانية الرواسب أو يعمل على منع الرواسب من التحول إلى الحالة الغروية غير المرغوب فيها.

الشروط الواجب توافرها في سائل الغسيل

- ألا يتفاعل مع الراسب أو يذيبه أو يساهم جزئياً في تحوله إلى راسب غروي أو تؤثر بقاياه على الراسب عند تسخينه.
- أن يكون له القدرة على إذابة معظم الشوائب الأخرى في المحلول بسهولة.
- أن يكون سهل التطاير عند درجة الحرارة التي يجفف عندها الراسب.
- إذا كان الراسب قابلاً للتميؤ فإنه ينبغي لسائل الغسيل أن يقلل من درجة التميؤ.

وبشكل عام لا ينبغي استعمال الماء النقي كسائل غسل ما لم تكن على ثقة بأنه يذيب جزءً من الراسب أو يسبب في تحول بعض الرواسب إلى الحالة الغروية.

واختيار سائل الغسيل يعتمد على خواص الراسب ويمكن أن نقسم محاليل الغسيل الى ثلاثة أنواع:

- ✓ محلول يمنع حدوث تكوين راسب غروي ينفذ خلال مسامات ورقة الترشيح كمحلول نترات الأمونيوم حيث يستعمل لغسل راسب هيدروكسيد الحديديك.
- ✓ محلول يخفض من ذوبانية الراسب مثل الكحولات
- ✓ محلول يمنع حدوث التحلل المائي لأملاح الحوامض والقواعد الضعيفة.

بعد عملية ترشيح الراسب وغسله ينبغي أن يسخن ويبرد ويوزن، ويتم التسخين لعدة أغراض منها:

- إزالة الماء من الراسب
- إتاحة الفرصة لتطايرمحلول الغسيل و أي شوائب أخرى قابلة للتطاير

في بعض الحالات فإن التسخين يؤدي إلى تحويل الراسب إلى مركب آخر أكثر ثباتاً وملائمة لعملية الوزن

8. الحسابات في التحليل الكمي الوزني :

توجد بعض الرواسب التي يمكن وزنها بالدقة المطلوبة مثلاً كلوريد الفضة واستكمال الحسابات غير AgCl أن هذا ليس بالضروري فكثير ما تكون الصيغة الوزنية مخالفة لصيغة الترسيب ، فمثلاً الماغنسيوم يتم ترسيبه على هيئة فوسفات الأمونيوم والماغنسيوم($Mg(NH_4)PO_4.6H_2O$) غير أن الصيغة الوزنية بعد التحميص تكون هي بيروفوسفات الماغنسيوم. $Mg_2P_2O_7$

ويلزمنا لتبسيط الحسابات إيجاد وزن العنصر (أوالأيون أوالشق) المطلوب تقديره في الصيغة الوزنية النهائية.

وهذا الوزن يساوي النسبة بين الوزن الذري للعنصرأوالوزن الجزئي للشق أو الأيون والوزن الجزئي الصيغة الوزنية النهائية (الصيغة الوزنية للراسب) مع مراعاة عدد ذرات العنصر أو الشق أو الأيون المراد تقديره في البسط والمقام وتعرف

هذه النسبة بالعامل الوزني أو العامل الكيميائي و الجدول الموالي يوضح حساب العامل الوزني لبعض العناصروالمركبات الكيميائية.

1 - العامل الوزني: يرمز له بالرمز **GF (facteur gravimétrique)**

$$GF = \frac{M\text{المادة المراد تقديرها}}{M\text{المادة المترسبة}} . \frac{a}{b}$$

a و b عدد المولات للمادة المراد تقديرها والمادة المترسبة على التوالي

2- تقدير كمية المادة المراد تقديرها:

$$m(g) = GF * m(\text{الراسب})$$

3- حساب النسبة المئوية للمادة المراد تقديرها:

$$W\% = \frac{GF * m(\text{الراسب})}{m(\text{العينة})} * 100 = \frac{m(g)}{m(\text{العينة})} * 100$$

الجدول (1) يوضح كيفية حساب العامل الوزني لبعض المواد الكيميائية

العامل الوزني	الصيغة الوزنية النهائية(الصيغة الوزنية للراسب)	المادة المراد تقديرها (العنصر اوالأيون اوالشق)	العامل الوزني	الصيغة الوزنية النهائية(الصيغة الوزنية للراسب)	المادة المراد تقديرها (العنصر أو الشق أو الأيون)
$\underline{K}$ KCl_4	KCl_4	البوتاسيوم K	$\underline{Cl^-}$ AgCl	AgCl	كلوريد Cl^-
$\underline{2K_3PO_4}$ $3K_2PtCl_6$	K_2PtCl_6	فوسفات البوتاسيوم K_3PO_4	$\underline{SO_4^{2-}}$ $BaSO_4$	$BaSO_4$	الكبريتات SO_4^{2-}
$\underline{2I}$ $Hg_5(IO_6)_2$	$Hg_5(IO_6)_2$	اليود I	$\underline{2Fe}$ Fe_2O_3	Fe_2O_3	الحديد Fe
$\underline{2Fe_3O_4}$ $3Fe_2O_3$	Fe_2O_3	أكسيد الحديد المغناطيسي Fe_3O_4	$\underline{2P^{3+}}$ $Mg_2P_2O_7$	$Mg_2P_2O_7$	الفوسفور P^{3+}