

المرحلة الرابعة

٩

التحليل الآلي

قياسات الاستطاره و الضبابية



(6) التحليل بقياس الاستطارة^(٥) وقياس التعكر

1.6 مقدمة :

تستخدم قياسات الاستطارة (Nephelometry) وقياسات التعكر (Turbidimetry) على نحو خاص بدراسة وتحليل انظمة العوالق. وتستند طريقتنا لاستطارة والتعكير على خاصية واحدة هي استطارة او بعثرة (Scattering) الاشعاع بواسطة دنائق (او جسيمات) العالق والتي لها معامل انكسار مختلف عن معامل انكسار الوسط المنتشر فيه.

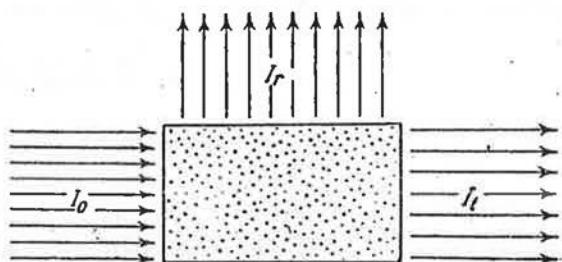
تتضمن تقنية الاستطارة قياس شدة الاشعاع المستطرار عادة (وليس من الضروري دائمًا) عند زاوية قائمة بالنسبة للاشعاع الساقط، في حين يتضمن التعكير قياس شدة الاشعاع النافذ خلال النظام العالق. ان الكثير مما يختص باجهزة القياس اللوني والطيفي له علاقة بتقنيتي الاستطارة والتعكر، كما سيتضمن الفقرات القادمة.

2.6 الاسس النظرية :

من المهم ان نشير في البداية الى ان استطارة الضوء (باعتباره فوتونات) المرافق لقياسات الاستطارة والتعكير، تعني الى حد كبير التغير العشوائي في اتجاهات انتشاره بدون ان يكون هناك اختلاف بين تردد الاشعاع المستطرار وتردد الاشعاع الساقط، وهو ما يدعى استطارة رايلي (The Rayleigh Scattering). فقد بين اللورد رايلي عام ١٨٧١ ان الاشعاع الساقط على جسم ذي حجم صغير بالمقارنة مع طول الموجة الساقطة يحدث عزما ازدواجيا كهربائيا

(٥) يدهى احيانا بقياس الضبابية، لأن الكلمة مشتقة من اليونانية *Nephelē* وتعني الغيم او الضباب.

يجب أن يتذبذب بتردد مساوٍ لتردد الاشعاع الساقط، وعليه فان هذا العزم المتذبذب يعمل وكأنه مصدر ضوئي يشع بنفس التردد في جميع الاتجاهات. إن شدة الاشعاع المستطرار تتضمن ميكانيكية معقدة تعتمد على الطول الموجي للأشعاع الساقط (يدعى أحياناً بالأشعاع الأولي) وعلى شكل وحجم الدقائق أو الجزيئات وأحياناً ترتيبها الهندسي الفراغي، وكذلك على معاملات الانكسار للدقائق والوسط الذي يحتويها.



الشكل (1.6) : مرور اشعاع خلال محلول يحتوي على دقائق قادرة على بعثرة ونفاذ الاشعاع

ولقد طورت نظرية استطارة الضوء لاحقاً لتشمل أنواع أخرى من الاستطارة تكون فيها الدقائق أكبر من طول الوجه الساقطة، ولتعمد المعالجات النظرية الخاصة بجميع أنواع الاستطارة سيقتصر الشرح هنا على وصف موجز للأنظمة ذات الفائدة الأكبر من وجهة نظر الكيمياء التحليلية والمتمثلة بالحاليل شبه الغروية للجسيمات الصلبة (العواقل Suspensoid) والحاليل شبه الغروية السائلة (المستحلبية Emulsoid). تجري قياسات تراكيز الدقائق في مثل هذه الحاليل بامرار ضوء مرئي في محلول النوذج كـا هو موضع تفصيله في الشكل (1.6):

عندما يمر ضوء شدته I_0 خلال محلول يحتوي على دقائق قادرة على استطارة الضوء، فسيلاحظ أن قسماً من الضوء المار يستطير بانعكاسه بزوايا معينة من على سطوح الجسيمات وبشدة مقدارها I_s (Scattered)، كما سيلاحظ ضوءاً نافذاً من الوعاء بشدة أقل من شدة الضوء الساقط الأولي نتيجة الامتصاص والاستطارة

يرمز له بـ (Transmitted). ان دراسة شدة الضوء المستطرار هو ما يعني قياس الاستطرارة (Nephelometry) به، في حين يعني قياس التعمير (Turbidimetry) دراسة شدة الضوء النافذ.

ان شدة الاشعاع المستطرار من قبل الدقائق والتي يسجلها المكشاف عند وضعه بزاوية معينة (عادة 90°) بالنسبة للاشعاع الساقط تعين باستخدام معادلة رايلي التالية:

$$I_r = I_0 \left[\frac{n_1^2 - n^2}{n^2} \cdot \frac{NV^2}{\lambda^4 r^2} (1 + \cos^2 \beta) \right] \quad (1-6)$$

حيث ان n و N هما معاملان انكسار العالق والوسط على التوالي.

N العدد الكلي للجسيمات العالقة او شبه الغروية

β حجم جسم واحد من شبه الغروي او العالق

λ الطول الموجي للاشعاع الساقط (الأولي).

r المسافة بين المكشاف والخلية الزجاجية.

β الزاوية التي يشغلها الاشعاع المستطرار والاشعاع الساقط.

وفي دراسة الاستطرارة تبقى قيم n و N و β ثابتة، وعليه يمكن اعادة كتابة معادلة رايلي (1-6) بالصورة البسيطة (معادلة 2-6):

$$I_r = I_0 K \frac{NV^2}{\lambda^4} \quad (2-6)$$

حيث ان K ثابت تناسب يمثل قيم ثوابت المعادلة السابقة (1-6).

من المعادلة (2-6) يتبين ما يلي:

أـ ان شدة الاشعاع المستطرار تتتناسب طرديا مع عدد الدقائق (الجسيمات)، العالقة، وبعبارة اخرى تتتناسب طرديا مع التركيز. من ذلك يتضح امكانية

تحضير متعني معايرة لحاليل قياسية يمكن بواسطته تعين تركيز الناوج

المجهولة التركيز لحاليل اخرى من نفس النوع.

ب - تتأثر شدة الضوء المستطار بحجم الدقائق العالقة ايضا، ويثل هذا احد عوامل الضعف في استعمال هذه الطريقة في التحليل لأنه يعتمد على تعقيدها، ان هذا أحد الاسباب في العزوف عن هذه الطريقة، الا ماندر، لاغراض التحليل.

ج - يشير العامل $\frac{1}{\lambda^4}$ الى ان شدة الاشعاع المستطار تزيد بسرعة مع النقص في الطول الموجي للاشعاع الاولى، وبناء عليه يفضل الضوء الازرق في هذه العمليات.

اما في القياسات التعكيرية فان I_0 تتحسب من المعادلة (3-6) الآتية:

$$\log \frac{I_0}{I_t} = K \frac{cbd^3}{a^4 + \alpha \lambda^4} \quad \dots \quad (3-6)$$

حيث ان I_0 شدة الاشعاع الساقط و I_t شدة الاشعاع النافذ.

c تركيز الدقائق المؤثرة على الاشعاع في المحلول (العالقة) مقدرا بالغرام/لتر

b سمك طبقة المحلول العالق الماصل للأشعاع.

d الوسط الحسابي لقطر جسيمات العالق.

K ثابتان يعتمدان على طبيعة العالق وطريقة القياس.

λ الطول الموجي للأشعاع الساقط (الاولى).

وعند ثبات كل من القيم b و d و K و λ و c تصبح المعادلة اعلاه على الشكل

الآتى:

$$S = \log \frac{I_0}{I_t} = Kbc \quad \dots \quad (4-6)$$

حيث ان S يمثل التعكير Turbidance و K يسمى بمعامل التعكيرية المولية Molar Turbidity Coefficient. ويلاحظ ان المعادلة (4-6) مشابهة لقانون مبرت-بيير، وعليه تستخدم هذه المعادلة في طرائق التحليل لقياس التعكير تماما بنفس الطريقة التي تستخدم فيها قانون بيير في التحليل الامتصاصي. ويتم الحصول على العلاقة بين $\frac{I_0}{I_t}$ والتركيز مع نماذج قياسية، ومن ثم يستخدم منحني المعايرة لتعيين تركيز الناوج المجهولة. ان تطبيق معادلة قياسات التعكيرية بصورة دقيقة يتطلب ان تكون الحاليل المدروسة مخففة جدا، وذلك بسبب انه عندما يزداد التركيز (C) تزداد استطارة الاشعاع فتصل كثافات كبيرة منه الى المكشاف مسببة تسجيل قيم غير دقيقة ل(S). من جهة اخرى، فان الحاليل التي يكون تخفيفها عاليا جدا تسبب هي الاخرى خطأ في قيم (S) المقدمة، سببه تقارب قيمتي 0 و 1 مما يجعل من الصعب على المكشاف التمييز بينهما بدقة.

(3-6) النواحي العملية :

عند التحليل بواسطة تقني الاستطارة والتعكير ينبغي بصورة عامة مراعاة النقاط الآتية للحصول على قياسات موثوقة:

(1) ان تكون دقائق العالق او المستحلب ذات قابلية قليلة او مهملة نسبيا كالماء، في هذه الطرائق تتضمن استعمال حاليل مخففة جدا.

(2) يجب ان يكون العالق مخففا ذا تركيز لا يتجاوز (100mg/l) ضمان لحفظ على بقاء دقائق المادة عالقة مدة من الزمن كافية لإجراء الفحص.

(3) حيث ان جزء الاشعاع المستطار عند اية زاوية يعتمد على حجم وشكل الدقائق المسئولة عن عملية الاستطارة، لذلك ينبغي ان تؤخذ بنظر الاعتبار

العوامل التالية التي تتوقف قيمته عليها:

أ - تركيز الايونات او الكواشف.

ب - سرعة وطريقة المزج.

ج - زمن بقاء المخلول قبل القراءة.

د - وجود الكترووليت خارجي.

ه - درجة الحرارة.

و - الدالة الحامضية (pH) والقوة الايونية.

ز - المواد المضافة للحفاظ على غروية المخلول.

(4) ان تكون **دقائق العالق لا بلورية** (Amorphous) وذلك لأن الدقائق البلورية

تترسب بسرعة، كما ويجب ان تكون **العواقل ثابتة** خلال فترة القياس ومستقرة

بمرور الزمن دون ترسب، ان ذلك يتطلب اضافة مواد شبه غروية واقية مثل

الجلاتين او خليط من الكحول والكليسرين، اضافة الى مزيج مشبّغ

مكون من كلوريد الصوديوم وحامض الهيدروكلوريك، ويُدعى

مزيج هذه المواد مجتمعة احيانا بال محلول المعدل (Conditioning solution).

(5) لاستخدام اوعية غاذج (خلايا النوذج) مضلعة الاوجه (سواما المربيعة منها او

المتعددة الاوجه) بدل **الاوعية الاسطوانية**. اذ ان **المضلعة سمح باستطارة**

الضوء الساقط بزوايا ثابتة معينة مثلاً 45° 60° 90° و 135°. في حين ان

الاوعية الاسطوانية سيعمل سطحها المدبب كعدسة لتفريق الاشعاع الساقط،

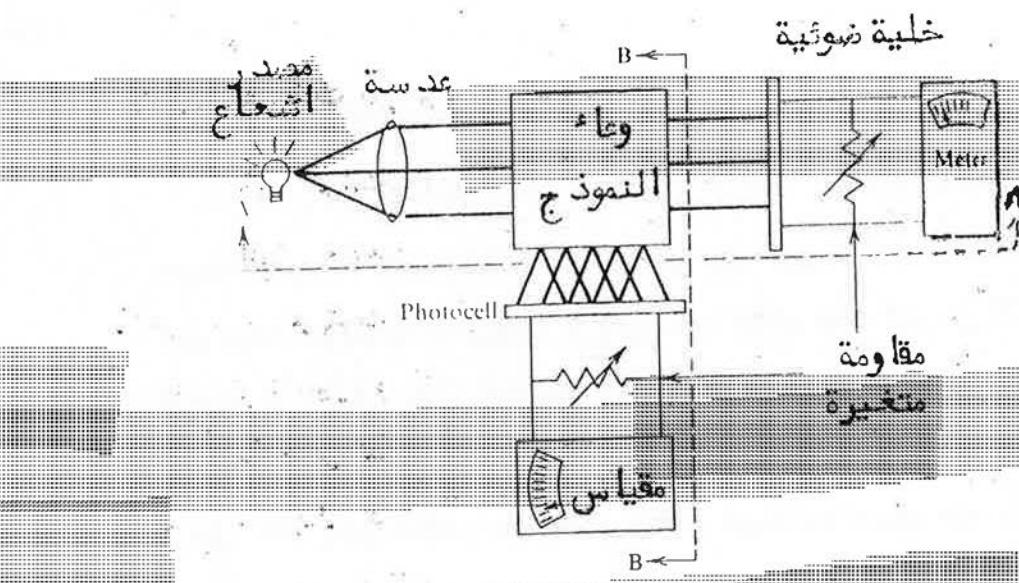
الوضع الذي يؤدي الى ان تصبح زاوية الاستطارة للأشعاع غير ثابتة ومتغيرة

على معاملات الانكسار للدقائق والوسط ما يؤدي الى خطأ في القياس

4.6) الاجهزه :

(1) مقياس التعمير Turbidimeter

يمكن استخدام اي جهاز لقياس الامتصاص كمقياس تعمير. فيمكن استخدام المطياف (Spectrophotometer) البسيط او المقياس الضوئي (Photometer)، وكذلك اجهزة المقارنة المرئية كأنابيب نسلر او مقارن ديوسبك لهذا الغرض. يوضح الشكل (A2.6) مخططاً لمقياس تعميرية بسيط لا يتضمن موحداً لللون، اذ ان وجوده غير الضروري. ويستعراض عادة مرشح ملائم: وعادة تختار المرشحات التي تموجة الزرقاء او القرقرية من ماقوف البنفسجية لغرض الحصول على اعلى حساسية ممكنة، اذا كان كل من الجنسيات العالقة والوسط عديدي اللون. اما اذا كان محلول ملوننا خيّم اختيار الموجة المناسبة بأسلوب الخطأ والصواب.



الشكل (2.6) : الترتيب اجزاء مقياس التعمير

القسم B - ترتيب اجزاء مقياس الامتصاص

Nephelometer (2) مقياس الاستطرارة

تحتختلف هذه المقياس بمحاسبيتها ودقتها تبعاً إلى الغرض من استخدامها. ومن أبسطها هو الموضع مخططه في الشكل (B2-6) ويختلف عن مقياس التعميرية في أن مكشافه عادة (وليس ضرورياً) يكون متعمداً بزاوية 90° مع الإشعاع الساقط. تكون متطلبات هذا المقياس والصعوبات المرافقه للعمل به هي نفسها المصاحبة لمقياس التعمير.

تستخدم في مقياس التعمير والاستطرارة اوعية نماذج تطلى جدرانها باللون الأسود تماماً (باستثناء المساحات التي تنفذ من خلاتها الأشعة)، وذلك لازالة الاشعاعات المنعكسة غير المطلوبة من الوصول إلى المكشاف، وعادة فإن النسبة ٥٪ المقاسة في أجهزة قياس التعمير تنخفض مع زيادة عدد الدقائق الضرورية أو العالقة (التركيز)، بينما تزداد النسبة ٥٪ المقاسة في أجهزة قياس الاستطرارة مع

زيادة التركيز.

5-6) تطبيقات طرائق الاستطرارة :

قد يكون أهم استخدامات طرائق الاستطرارة (قياسات التعمير والاستطرارة) هي معروفة تقاؤة الماء بتعيين كمية الكلوريد (على هيئة كلوريد الفضة) والكبريتات (على هيئة كبريتات الباريوم). كما يمكن تعيين تراكيز عدد كبير من الأيونات الأخرى في الحاليل، وذلك باستخدام الكاشف المرسب المناسب و اختيار الظروف العملية التي تحمل الطور الصلب غالقاً غروياً مستقراً كما أشرنا إلى ذلك في مكان سابق، فثلاً يمكن الكشف عن الفسفور (بشكل فوسفات) بحدود جزء واحد من 300 مليون جزء من الماء بترسيبه مع موليبيدات الستركندين، والكشف عن جزء من الأمونيا في 760 مليون جزء من الماء بواسطة كلوريد الزئنيك (محلول نسل)، بعض المجدول (1.6) بعض النصائح التي تم تعيينها بواسطة طرائق قياس الاستطرارة (مشار إليها بالحرف N) وطرائق قياس التعمير (مشار إليها بالحرف T).

الجدول (1.6) : بعض الفصائل المحللة بقياسات الاستطارة (N) التعكير (T)

العنصر	الطريقة	العالق	الكافش	المدخلات
Ag	T, N	AgCl	NaCl	
As	T	As	KH ₂ PO ₄	Se, Te
Au	T	Au	SnCl ₂	Ag, Hg, Pd, Pt, Ru, Se, Te
Ca	T	CaC ₂ O ₄	H ₂ C ₂ O ₄	Mg, Na, SO ₄ ²⁻ (in high concentration)
Cl	T, N	AgCl	AgNO ₃	Br, I
K	T	K ₂ N ₆ Co(NO ₂) ₆	Na ₃ Co(NO ₂) ₆	SO ₄ ²⁻
Na	T, N	NaZn(UO ₂) ₃ (OAc) ₉	Zn(OAc) ₂ and UO ₂ (OAc) ₂	Li
SO ₄ ²⁻	T, N	BaSO ₄	BaCl ₂	Pb
Se	T	Se	SnCl ₂	Te
Te	T	Te	NaH ₂ PO ₄	Se

كذلك استخدمت قياسات التعكيرية لفرض تعين نقطة النهاية في بعض تسخيحات الترسيب بطريقة مشابهة للتسخيخ الضوئي، وفيها ترسم التعكيرية (S) مقابل حجم الساحون المضاف. ويزداد قيم (S) بازدياد تكون الراسب، حيث يمكن إثبات حجم الساحون الكافى للوصول الى نقطة التكافؤ من التغير المحسوس في شكل المنحنى. لقد أصبحت طرائق الاستطارة بشكل عام وسائل مهمة لقياس تقاوه الماء وتقدير معدل الاوزان الجزيئية للبوليمرات وتقدير قطر دقائق العوالق خاصة باستخدام مقياس الاستطارة.

ما تقدم يتضح ان لهذا النوع من التحليل فائدة كبيرة لانه يوفر امكانية معرفة كمية العالق دون الحاجة لفصله من وسطه حيثما وجدت صعوبة ل القيام بعملية الترشيح او الفصل او عندما يراد تجنب طرائق التحليل التي تستغرق وقتا طويلا.

٦-٦) اسئلة وتمارين :

(١) بين ما يأتي :

أ - اهمية طرائق الاستطارة والتعكير في التحاليل الكيميائي؟

ب - عن ماذا تعبر معادلة رايلي؟ هل ان حجم الدقائق يؤثر على قيمة شدة الاشعاع المستطار؟

ج - العوامل التي تتوقف عليها شدة الاشعاع المستطار في محلول مستحلب او عالق.

د - الفرق بين اساس قياس الاستطارة وقياس التعكير.

هـ - تأثير عامل الزمن على المحاليل المقاسة في طرائق الاستطارة؟

و - لماذا يفضل الضوء الازرق كصدر اشعاع في اجهزة قياس الاستطارة؟

ز - علاقة عدد دقائق العالق مع نسبة $\frac{1}{\lambda}$ و $\frac{1}{\mu}$ المقاستين.

ح - اهم الشروط العملية الخاصة بتطبيق معادلة قياسات التعكير.

ط - اهمية محلول المعدل.

ي - الاسس التي يتوقف عليها اختيار طريقة قياس الاستطارة او طريقة قياس التعكير؟

(٢) يمكن تقدير الكبريت في السلفونات والسلفوناميدات بالطريقة التعكيرية

بهضه كيميائيا والتخلص من المواد العضوية وتحويله الى كبريتات ذاتية ثم

ترسيبها بشكل كبريتات الباريوم. فلقد تم هضم غذوج وزنه 25.0 ملغم

يحتوي على المستحضر $C_7H_7SO_3H_2O$ (وزن الصيغة = 190.2). بعدئذ

خفف 0.1 مللتر من محلول الناتج الى 10.00 مللتر مع محلول معدل وعوامل

الناتج مع 5.00 مللتر من 1.34 فورمال $BaCl_2$ مع الرج المستمر. وبعد مرور

25 دقيقة سجلت التعكيرية للمحلول بجهاز مطياف Spectronic-20

ووجدت انها تساوي 0.295 عند الطول الموجي 355nm. وبنفس الاسلوب

عمل محلول قياسي في كبريتات الامونيوم يكافئ 200 مايكروغرام من

الكبريت فاعطى تعكيرية تساوي 0.332 كا اظهر علاقة خطية بعد تخفيفه.
المطلوب حساب النسبة المئوية لقيقة المستحضر في النوذج.

(3) نوذج ملحي واحد الكلوريدات يزن (50.00 غم) أذيب في 250 مللتر من الماء
المقطر، ثم عول 5 مللتر منه حسب الشروط المطلوبة في القياس الاستطاري
لترسيب الكلوريد. وبعد ذلك خفف الى حجم نهائى قدره (50 مللتر). ومن
ناحية اخرى تم تحضير محلول قياسي باذابة (0.25 غم) من كلوريد البوتاسيوم
في لتر من الماء المقطر، ثم اخذ منه (5.05 مللتر) وخفف الى حجم نهائى قدره
(50 مللتر). وعند مقارنة محلول الملح المجهول مع محلول القياس في مقارن
ديوبسك امكن الحصول على النتائج الآتية:

$$\text{المجهول } b = 7.028, 7.030, 7.032, 7.030 \text{ سم}$$

$$\text{القياسي } b = 10.0 \text{ سم}$$

حيث تشير b الى سمك المحلول. ما النسبة المئوية للكلوريد في النوذج
الملحي؟

الجواب : (%) 1.23

(4) ارسم المنحني الخاص بعلاقة شدة الاشعاع المستطار (I) بواسطة دقائق العالق
ضد حجم الدقائق، وكذلك ضد الطول الموجي للأشعاع الاولى طبقا الى
معادلة رايلي.

(5) ماهي وحدات معامل التعكيرية المولي - اشتقتها؟

(6) في حالة كون المحلول الغروي ملونا ويرغب بتحليله باستخدام طريق
الاستطارة. هل يفضل ان يكون الطول الموجي للأشعاع الاولى متتصا بقوة
من قبل المحلول؟ اشرح اجابتك.

المصادر

1- التحليل الكيميائي الآلي \ الدكتور عبد الحسن عبد الحميد الحيدري

2- Analytical Chemistry / Skoog and Douglas