تجنب التلوث وطرائق معالجته:

ان معالجة التلوث تختلف بحسب نوعية التلوث الحاصل لذلك يمكن تقسيمها الى:

١- تلوث لايمكن تجنبه الا بالفصل المسبق للايونات الملوثة كما في حالة التلوث بسبب الترسب التلقائي فمثلا: اذا وجدت ايونات من اليود مع الكلور فان اليود يتداخل عند ترسيب الكلوريد على هيئة AgCl.

٢- تلوث يمكن السيطرة عليه وتجنبه وبالتالي يمكن تقليل الأخطاء الناجمة عنه. مثلا التلوث بسبب الارتفاع الموضعي للاس الهيدروجيني نتيجة لاضافة العامل المرسب. كما في حالة اضافة هيدروكسيد الامونيوم وذلك باضافة محلول منظم.

كذلك يمكن تقليل تلوث راسب كبريتات الباريوم بالامتزاز الداخلي لايونات الكلوريد وذلك باضافة كلوريد الباريوم الى حامض الكبريتيك وليس العكس. ولكن هذه تجعل الراسب معرض لامتزاز الكاتيونات وهو تلوث اكثر خطرا من التلوث بالانيونات.

❖ ومن العمليات المهمة التي يمكن ان يتبعها المحلل الكيميائي لغرض معالجة التلوث:

١- الترسيب من المحاليل المخففة:

يزداد التلوث عادة بزيادة تركيز المواد الملوثة ولهذا يفضل الترسيب في محاليل مخففه. وحسب **قاعدة فون فايمرن** فانه تكون قيمة Q صغيرة في وحدة الحجم في المحلول اذا حصل الترسيب من محاليل مخففة بينما تكون S ثابتة عندئذ تكون حالة فوق الاشباع النسبية $\frac{Q-S}{S}$ صغيرة وعندئذ يتكون الراسب ببطء بنمو النوى البلورية باعداد قليلة وبحجوم كبيرة نسبيا. الا ان للتخفيف حدودا. فزيادة حجم المحاليل يؤدي الى زيادة فقدان الراسب بالذوبانية وان عمليات الترسيب والترشيح ستكون بطيئة ومملة. لذا يجب التوافق بين حجوم المحاليل المستعملة والظروف المناسبة للترسيب والهضم والترشيح والغسل.

حيث (Q) هو تركيز المادة المضافة قبل الترسيب الابتدائي والتي تمثل درجة فوق الاشباع، وان (S) ذوبانية الراسب. وتمثل (Q - S)حالة فوق الاشباع في لحظة تكوين نوى الراسب. وهذ العلاقة مفيدة وقابلة للتطبيق عندما تكون (Q) اكبر من (S) لانها تمثل حالة فوق الاشباع التي تؤدي الى الترسيب. ولهذا فان عملية الترسيب تمر بمرحلتين: الأولى هي عملية لتكوين النوى (نوى الراسب) وذلك بتجمع حد ادنى من الايونات او الجزيئات لتكوين الراسب. المرحلة

الثانية وتتضمن نمو الدقائق او البلورات وزيادة حجمها. وتعتمد سرعة النمو هذه على المساحة السطحية لتجمع الكاتايونات ولأنيونات وعلى حالة فوق الاشباع النسبية لفرضية فون فايمر:

عدد النويات = $K \times \frac{Q - S}{S}$ = سرعة الترسيب الابتدائي

على ان تكون النسبة ($\frac{Q - S}{S}$)على اقل ما يمكن وذلك للحصول على بلورات قليلة لكنها كبيرة الحجم.

٢- اضافة العامل المرسب ببطء مع التحريك:

تؤدي اضافة العامل المرسب ببطء مع التحريك المستمر سواء كان بالقضيب الزجاجي او التحريك الميكانيكي، يؤدي الى ابقاء Q صغيرة وتؤدي الى نمو بلورات كبيرة منتظمة. ويجب الاحتراس من الاضافة وعدم التركيز على موضع معين لان ذلك يؤدي الى حصول حالة فوق اشباع عالية نسبيا تؤدي الى تكوين نوى بلورية كثيرة لكنها صغيرة الحجم سهلة التلوث. وغالبا مايضاف العامل المرسب بزيادة طفيفة للتأكد من تمام الترسيب ولتقليل الذوبانية للراسب بتاثير الايون المشترك.

٣- اتباع الظروف المثلى للتجربة والسيطرة عليها:

يمكن تقليل الاخطاء الناجمة عن التلوث باتباع الظروف الملائمة والسيطرة عليها، فتلوث $BaSO_4$ بالامتزاز الداخلي لأيون الكلوريد يمكن تقليله باضافة محلول كلوريد الباريوم الى محلول حامض الكبريتيك وليس العكس.

كما ان ترسيب ايونات الفضة على شكل AgCl باضافة زيادة طفيفة من ايونات الكلوريد كعامل مرسب فان ايونات الكلوريد الأولية تمتز على سطح دقائق الراسب (الراسب يمتز ايوناته) اما الطبقة الخارجية المعادلة فستكون على شكل كاتأيونات ملوثة للراسب. لكن لو اجري الترسيب في وسط من حامض النتريك فايونات الهيدروجين الموجبة ستكون غالبة على الأيونات الأخرى الموجبة وتحل محلها. لذلك فان حامض HCl سيترسب ترسبا مشاركا مع AgCl ، وحامض الهيدروكلوريك مادة متاطايرة تزال في درجة حرارة تجفيف راسب AgCl.

كما يفضل ترسيب هيدروكسيد الحديديك من وسط يحوي ملح اليكتروليتي مثل نترات الأمونيوم. فالطبقة الممتزه الأولية هي ايونات الهيدروكسيل السالبة، اما الطبقة المعادلة فستكون

ايونات الأمونيوم الموجبة، لذا فان المركب الذي سيشارك ترسب هيدروكسيد الحديديك هو احد مركبات الأمونيوم المتطايرة، ويزال اما بالتجفيف او الحرق.

٤- الترسيب من محاليل ساخنة:

الترسيب من المحاليل الساخنة يجعل النواة الصغيرة المتكونة للراسب اسرع اندماجا مع بعضها لتكوين البلورات الكبيرة منتظمة الشكل والحجم قليلة التلوث. وذلك لان في المحلول الساخن تكون S في علاقة فون فايمرن اكبر منه في درجات الحرارة المنخفضة، وعندئذ تكون قيمة Q-S منخفضة، وبالتالي يكون فوق الاشباع النسبي منخفضا ويكون الترسيب بطيئا قليل التلوث. (لذا تسخن المحاليل عادتا قرب درجة الغليان او لاي درجة حرارة ملائمة).

٥- اختيار الدالة الحامضية المناسبة للترسيب:

تعتمد شحنة الأيونات المعادلة على اشارة شحنة الآيون الممتز اولا على سطح الراسب. وتتاثر هذه الشحنة بالدالة الحامضية للمحلول. فيترسب هيدروكسيد الحديديك في أي pH فوق 3. فاذا تكون راسب $Fe(OH)_3$ في وسط حامضي فانها تجذب ايونات الهيدروجين الموجبة التي تعادلها الايونات السالبة. وهذا لايشكل خطرا وخاصتا اذا كان الحامض متطايرا حيث نتخلص منه بالتسخين. اما اذا رسب في وسط قاعدي فان الراسب يمتز على سطح ايونات الهيدروكسيل السالبة التي تعادل بايونات موجبة وهذه تشكل تلوث واضح لايمكن تجاوزه لانها تكون مركبات غير متطايرة (اكاسيد معدنية) عندما يسخن او يحرة الراسب. ولكن اذا كانت الآيونات المعادلة ايونات الامونيوم فانها تتطاير عند حرق الراسب ويصبح الراسب غير ملوث.

وبصورة عامة يمكن تجنب التلوث بسبب تكون مراكزpHموضعية باستخدام محاليل منظمة. مثل $NH_4Cl + NH_4OH$ ومحلول $CH_3COOCl + CH_3COOH$ او الترسيب من المحاليل المتجانسة.

٦- هضم الراسب:

تزداد نقاوة بعض الرواسب عند اجراء عملية الهضم عليها. ويعرف هضم الراسب بترك اراسب مع المحلول الأم (بعد تسخينه وتحريكه) لفترة معينة من الزمن في درجة حرارة اقل من الغليان (90-95) درجة مئوية. يطلق على عملية الهضم تعتيق او تعمير الراسب Aging of the Precipitate والتي تحصل خلالها بعض التغيرات. حيث تندمج النوى الصغيرة ببعضها بتأثير درجة الحرارة لتكون بلورات اكبر تترسب في قعر المحلول، فعملية الاندماج هذه وتكوين البلورات الكبيرة تخلص الراسب من نسبة عالية من الآيونات الملوثة الذائبة في المحلول.

تؤدي عملية هضم الراسب الى تقليل تكوين الفجوات والجيوب بين دقائق الراسب لان عملية الهضم تبطيء من عملية الترسيب وتزيد في نمو حجم البلورات المتكونة فتقلل الترسيب المشارك.

الا ان عملية الهضم غير مجدية مع الرواسب الجيلاتينية مثل راسب هيدروكسيد الحديديك او هيدروكسيد الالمنيوم التي لها القابلية عل جذب الايونات من المحلول او الالتصاق بالراسب كما ان عملية الهضم لمثل هذه الرواسب تحفز الترسيب اللاحق وتلوث الراسب الاصلي براسب جديد.

٧- عملية غسل الراسب:

تعتبر عملية غسل الراسب عملية ضرورية للتخلص من الملوثات الكائنة مع المحلول الأم او المرافقة للعامل المرسب. وان غسل الراسب يقلل من كمية الأيونات الممتزة على سطح الراسب لان اضافة دفعات من محلول الغسيل تؤدي الى نشؤ توازنات جديدة على حساب توازنات الايونات الملوثة مع الراسب اعتمادا على التوازن الحاصل مابين الايونات الملوثة مع الراسب والايونات الموجودة في المحلول. وبتعبير آخر فان جزء من هذه الايونات سوف تنتقل الى المحلول بموجب معادلة هنري- فان :

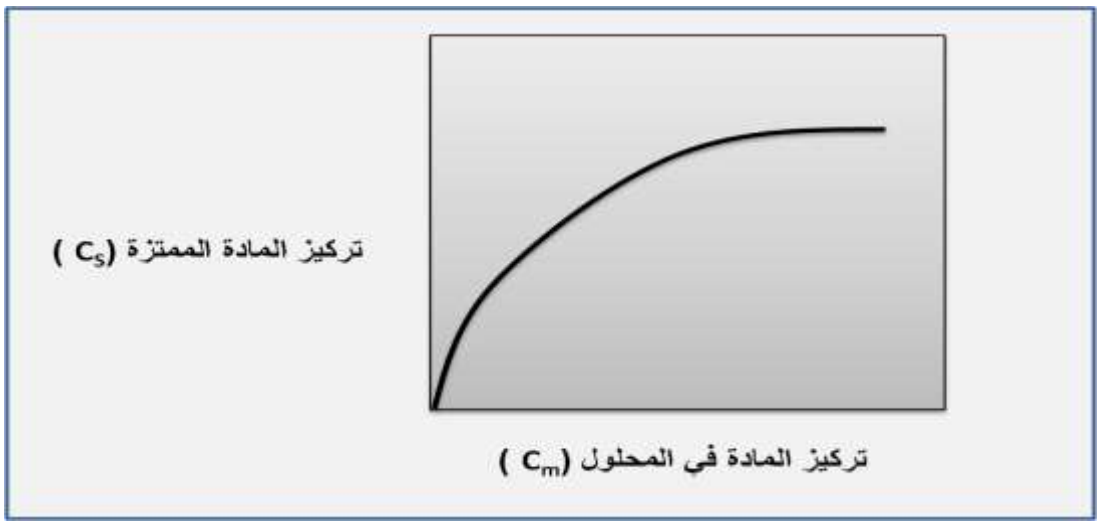
$$\text{معادلة هنري- فان} = \frac{\text{تركيز الايونات على السطح الماز}}{\text{تركيز الايونات في المحلول}} = \text{كمية ثابتة}$$

$$K = \frac{C_s}{C_m}$$

اما اذا كانت كمية التلوث بسبب الأمتزاز السطحي كبيرة فانها تخضع لمعدلة فرويندلش:

$$K = \frac{C_s}{(C_m)^{1/n}}$$

حيث (n) كمية اكبر من الواحد تعتمد قيمتها على طبيعة الراسب والمواد الممتزة ومن الشكل التالي يمكن توضيح الحقائق التالية:



١- تزداد كمية الامتزاز بشكل خطي عند زيادة تركيز الايونات في المحلول (أي علاقة هنري) ثم تصبح الزيادة غير خطية (أي علاقة فرويندلش).

٢- عند ترشيح الراسب واضافة دفعة من محلول الغسيل فان جزءا من الايونات الممتزة ستنتقل من سطح الراسب الى محلول الغسيل حتى تنشا حالة توازن جديدة.

٣- ان عملية الغسل تصبح اقل كفاءة كلما قلت كمية الايونات الممتزة على سطح الراسب أي انه لاجدوى من الاستمرار بعملية الغسل الى المالانهاية.

ان كمية محلول الغسيل يجب ان تكون محددة وزيادتها قد تؤدي الى فقدان كمية من الراسب بسبب الذوبانية بدل من ازالة الايونات الملوثة.

ان عملية الغسيل تكون مؤثرة في ازالة وتقليل التلوث بالامتزاز السطحي، ولاتأثير له على بقية انواع الملوثات الأخرى.

ويفضل ان لاتملأ ورقة الترشيح بمحلول الغسيل بل يصل الى منتصف ورقة الترشيح كي يتركز الراسب في قاع الورقة.

والغسل عدة مرات بنفس الكمية من محلول الغسل تعتمد على عوامل كثيرة منها ذوبانية الراسب وخواصه الكيميائية واحتمال عودة الحالة الغروية وطبيعة الملوثات المطلوب ازالتها.

ولايستخدم الماء بصورة عامة لغسل الرواسب لانه يساعد على تبدد الراسب وحصول الحالة الغروية، كما انه يزيد من ذوبانية الراسب، اذا لم يكن هناك ايون مشترك يقلل من ذوبانية الراسب.

هناك عدة انواع من محاليل الغسيل لتنظيف الراسب من الملوثات حسب الدور الذي تقوم فيه:

أ- محاليل تمنع عودة الحالة الغروية للراسب:

تظهر الحالة الغروية غالبا في الرواسب الجيلاتينية وقلما تظهر في الرواسب البلورية وان تبدد الراسب وتحوله الى الحالة الغروية يؤدي الى مروره من ورق الترشيح. اضافة الى ان الرواسب الغروية صعبة الترشيح وتستغرق وقتا طويلا. لهذا يجب ان يحتوي محلول الغسيل الكتروليتا مناسبا لايتفاعل مع الراسب ولايزيد من ذوبانيته كما يجب ان يكون سهل التطاير. مثال ذلك استخدام محلول مخفف من نترات الامونيوم لغسل راسب هيدروكسيد الحديديك او استخدام محلول 1% حامض النتريك لغسل راسب كلوريد الفضة. حيث تحل ايونات الهيدروجين محل ايونات الصوديوم في الطبقة المضادة والحصيلة ترسب حامض الهيدروكلوريك مع الراسب وهو سهل التطاير بخلاف كلوريد الصوديوم.

ب- محاليل تقلل ذوبانية الراسب:

يفضل احتواء محلول الغسيل على ايون مشترك مع الراسب بتركيز معتدل لغرض تقليل ذوبانية الراسب. ويجب اختيار الايون المشترك بعناية ودراسة عملية، لان زيادة الآيون المشترك قد تؤدي الى تكوين معقدات ذائبة مع الراسب وفي حالة اخرى يزيد من الامتزاز السطحي على سطح الراسب، فاستخدام الماء المقطر في غسل راسب اوكزالات الكالسيوم يؤدي الى ذوبان 0.7 ملغم من الراسب في 100 مل من ماء الغسل. بينما تنخفض هذه النسبة بشكل كبير جدا عند استخدام نفس الحجم من اوكزالات الالمنيوم كمحلول غسل بدلا من الماء.

كما ان اضافة مذيبات عضوية يقلل من ذوبانية بعض الرواسب مثل كبريتات الرصاص. فذوبانية كبريتات الرصاص في الماء تساوي 4.2 ملغم لكل 100 مل بينما ذوبانيته في نفس الحجم من الايثانول هي كمية يمكن اهمالها (50% ايثانول + 50% ماء). ويمكن استعمال محلول حامض الكبريتيك المخفف كمحلول غسل مفيد لراسب الكبريتات.

ج- محاليل تمنع التحلل المائي لاملاح الحوامض والقواعد الضعيفة:

اذا كان الراسب ملحا لحامض ضعيف فيوجد خطر من التحلل المائي عن غسل الراسب بالماء المقطر فيكون احد نواتج التحلل المائي هذا قاعد ولهذا يفضل في مثل هذه الحالات ان يكون محلول الغسيل قاعديا .

مثال ذلك راسب $Mg(NH_4)PO_4$ يميل الى التحلل المائي مكونا فوسفات حامضية $HPO_4^{=}$ وايونات الهيدروكسيل. ولمنع حصول مثل هذا التحلل المائي يغسل هذا الراسب عادتا بمحلول امونيا مخففة.

وفيما يلي خلاصة للشروط الواجب توفرها في محاليل الغسيل:

١- لايعيد الراسب الى الحالة الغروية او شبه الغروية ولايشتت دقائق الراسب او يقلل حجم الدقائق بل على العكس يساعد على انتظام هذه الدقائق وتبادل الايونات الغريبة التي يصعب ازالتها من الرواسب اثناء الحرق.
٢- لا تاثير لها على الذوبانية الراسب وتساعد على ذوبانية المواد الغريبة.
٣- لايكون مركبات متطايرة مع الراسب او سهلة الانحلال او مركبات ذائبة.
٤- يجب ان لايكون لتفاعله مع الشوائب نواتج تؤدي الى تلوث الراسب مرة اخرى.
٥- ينبغي ان يكون سهل التطاير في درجات حرارة التجفيف.

٨- الترسيب من المحاليل المتجانسة Precipitation from Homogeneous Solution:

ويقصد به ان العامل المرسب يتولد تولدا بطيئا في داخل المحلول المراد ترسيب الأيون منه وذلك عن طريق تفاعل كيميائي مناسب وحال تكون العامل المرسب وتماسه بالايون المراد ترسيبه يقع الترسيب. ويلجأ الى هذا النوع من الترسيب في حالة تكون مراكز فوق اشباع موضعية عالية على الرغم من استخدام محاليل مخففه و اضافة بطيئة وتحريك مستمر. وفيما يلي امثلة على الترسيب المتجانس:

أ- ترسيب المجموعة الثانية في التحليل النوعي على شكل كبريتيدات:

تترسب هذه المجموعة على شكل كبريتيدات باستخدام H_2S المتحرر من التحلل المائيللمركب العضوي ثايو استمايد:

$$CH_3\overset{S}{\overset{||}{C}}-NH_2 \xrightarrow{H_2O} CH_3\overset{O}{\overset{||}{C}}-NH_2 + H_2S + NH_4^+$$

ب- ترسيب هيدروكسيد الالمنيوم وهيدروكسيد الحديديك:

يتولد العامل المرسب هنا والذي هو الامونيا عن طريق التحلل المائي لليوريا في 100 درجة مئوية:

$$H_2N\overset{O}{\overset{||}{C}}-NH_2 + 3H_2O \longrightarrow CO_2 + 2NH_4OH$$

وبفعل ايون الامونيوم المنظم فيمكن السيطرة على pH المحلول بحدود 7.5 وهو ال pH الملائم لترسيب الحديديك او الالمنيوم لكنه يمنع ترسب ايونات المغنيسيوم على شكل هيدروكسيد.

ج- ترسيب كبريتات القلويات الترابية:

يستفاد من تكوين الكبريتات في المحلول المتجانس في ترسيب كبريتات الفلزات ذات الذوبانية العالية مثل كبريتات الكالسيوم. ويتم الحصول عليه من التحلل المائي لمركبات الكبريتات العضوية مثل كبريتات ثنائي المثيل او كبريتات الاثيل:

$$(CH_3)_2SO_4 + 2H_2O \longrightarrow 2CH_3OH + SO_4 + 2H^+$$

فتحرر الميثانول او الايثانول الى المحلول يقلل ذوبان الراسب المتكون.

- **مزيا الترسيب المتجانس:**

١- تترسب البلورات ببطء لذا تكون كبيرة الحجم.

٢- كبر حجمها يجعلها سهلة الترشيح.

٣- الراسب المتكون يكون خالي من الشوائب الداخلية والسطحية (الترسيب المشارك واللاحق).

٤- بسبب نقاوة الراسب وكبر حجم بلوراته جعل بالامكان حرقه بدرجات حرارية اقل مقارنتا بالراسب المتكون بالطريقة الاعتيادية.

❖ **عيوب الترسيب المتجانس:**

١- يبدأ الترسيب عادتا على جدران الأناء او على قضيب التحريك وهنا يسبب صعوبة ازالة الراسب.

٢- الترسيب في محاليل متجانسة يحتاج الى وقت اطول من الطرق الاعتيادية.

٣- ان استعمال المذيبات العضوية يجعل من الطريقة عالية الكلفة مقارنة بالطرق الاعتيادية.