



كلية: الصيدلة

مقرر: عملي الكيمياء التحليلية 2

الرمز: PHAC 457

مدرس المقرر: أ. محمد عبد الحليم

الجلسة العملية الأولى

المعايير المرئية وفوق البنفسجية

مقدمة:

يسلك الضوء المرئي سلوك الضوء فوق البنفسجي في كثير من مظاهره حيث أن كلاهما ينتج عن امتصاصه إثارة إلكترونية في الجزيئات. كما أن أغلب الأجهزة التي تستخدم في طرق التحليل الطيفي في مجال الأشعة المرئية هي نفسها التي تستخدم في طرق التحليل الطيفي في مجال الأشعة فوق البنفسجية. لذا فقد جرت العادة على دراستهما معاً. ويغطي هذان الطيفان المجال من 200 إلى 800 نانومتر (ميلي ميكرون). إن المطيافية الإلكترونية هي أحد أنواع الدراسات الطيفية والتي تعتمد على إمتصاص الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية، ولقد سميت بهذا الاسم لأن إمتصاص الأشعة في هاتين المنطقتين يؤدي إلى إثارة الإلكترونات في الجزيء الذي يمتص تلك الأشعة.

إن الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية يمكن أن يمتصها مركب والطيف الإلكتروني لهذا المركب عبارة عن منحنى يوضح تغير شدة الامتصاص (الامتصاصية) مع تغير طول موجة الأشعة المارة في محلول المركب الذي تحت الدراسة. ويهمننا من هذا المنحنى معرفة طول الموجة التي تكون عندها شدة الامتصاص أكبر ما يمكن ويرمز لها بالرمز λ_{max} وكذلك معامل الامتصاص (الانطفاء) المولي ϵ عند هذه الموجة. وترتبط شدة الامتصاص (A) بتركيز المحلول (C) وطول الخلية (L) بالمعادلة التالية

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l$$

وتعرف هذه المعادلة أحياناً باسم قانون لامبرت-بير ومنها يتضح أن شدة الامتصاص للمركب (أو امتصاصية المركب) تتناسب طردياً مع كل من التركيز المولي (C) وطول الخلية (L)، وأن معامل الامتصاص المولي لمركب ما يساوي شدة الامتصاص لمحلول المركب الذي تركيزه 1 مول / لتر وموضوع في خلية طولها 1 سم. ويعتبر كلاً من ϵ و λ_{max} من الثوابت الفيزيائية التي تميز المركبات عن بعضها. ولا تصلح هذه العلاقة في حالة التراكيز المرتفعة جداً. لذا ينصح في التطبيق العملي استعمال المنحنى العياري (Calibration curve) للامتصاص بدلالة التركيز عند قمة الامتصاص الضوئي للمركب. كما يمكن تقدير الكثير من المواد التي لا تمتص الضوء مباشرة وذلك بإضافة مركبات معينة لتكون متراكبات ماصة للضوء أو تكون مجموعة إمتصاص (Chromophore).

إن معامل الامتصاص (الانطفاء) المولي ϵ ثابت لكل مادة وهو عديم الواحدة تختلف واحدتها تبعاً لواحدة التركيز وواحدة سماكة المحفد عند طول موجة معين، فلدينا ثلاثة أنواع لمعامل الانطفاء هي:

1-معامل الانطفاء النوعي: عندما يكون التركيز g/l, وسماكة المحفد cm

فتكون واحدة معامل الانطفاء النوعي $l. g^{-1}.cm^{-1}$

فيصبح قانون لامبرت- بير $A = k. c.l$

2- معامل الانطفاء المولي (الجزئي): عندما يكون التركيز mol/l, وسماكة المحفد cm

فتكون واحدة معامل الانطفاء النوعي $l. mol^{-1}.cm^{-1}$

فيصبح قانون لامبرت- بير $A = \epsilon. c.l$

3- معامل الانطفاء المئوي: عندما يكون التركيز g/100ml, وسماكة المحفد cm

فتكون واحدة معامل الانطفاء النوعي $l. g^{-1}.cm^{-1}$

عندها يشار إلى الثابتية: $A (1\%, 1cm)$

و تحدد الأطوال الموجية في منطقة الأشعة فوق البنفسجية (UV) بـ (180-380) نانومتر اما الأطوال الموجية للمنطقة المرئية (Vis) بـ (380-780) نانومتر و بعض المصادر تشير الى (200-400) , (400-800) نانومتر على التوالي .

* وتقسم منطقة الأشعة فوق البنفسجية (UV) الى ثلاثة مناطق هي:

1. القريبة UV- Near (القريبة من الطيف المرئي)

2. المتوسطة UV- Extreme (بين القريبة والبعيدة)

3. البعيدة UV- Far (وهي الأقرب الى اشعة اكس)

وتحدد البعيدة UV-Far بالأطوال الموجية (0-200nm) وتحتاج الى طاقة عالية والى أجواء مفرغة.

أما الأشعة المرئية Visible فهي تقيس كمية الضوء المار في محلول ملون عند طول موجي محدد مدرجة من اللون البنفسجي إلى اللون الأحمر كما موضح أدناه:

Violet: 400 - 420 nm

Indigo: 420 - 440 nm

Blue: 440 - 490 nm

Green: 490 - 570 nm

Yellow: 570 - 585 nm

Orange: 585 - 620 nm

Red: 620 - 780 nm

مكونات جهاز UV- Visible الأساسية:

- 1- المصدر الضوئي 2- خلية العينة 3- موحد طول الموجة 4- الكشف 5- الشاشة (Monitor)
- المصادر الضوئية :وهنا يوجد نوعين من المصادر الضوئية الأول عبارة عن لمبة تتجستن (lamp Tungsten) بالنسبة لقياس الأشعة المرئية (Visible) في المدى (350 – 800)
والمصدر الضوئي هو عبارة عن لمبة ديوتيريوم (lamp D2)وهي لمبة لا يفضل مشاهدتها بالعين المجردة لأنها يمكن أن تسبب العمى المؤقت نظراً لقوة إشعاعها . هذا بالنسبة لقياس الأشعة فوق البنفسجية في المدى (200- 350)

خلية العينة Sample Cell (المحقد) :وهي إما أن تكون مصنوعة من الزجاج أو تكون مصنوعة من الكوارتز والكوارتز أفضل لأن الخلية المصنوعة من الزجاج من ضمن مكونات صنعها الصوديوم الذي يمتص في مجال UV لذلك يفضل استخدام خلايا مصنوعة من الكوارتز وهذه الخلايا لا يكون من ضمن مكونات صنعها الصوديوم.

موحد طول الموجة (Monochromatic) : يكون موشور أو شبكة معدنية ودوره يحجب كل أطوال الأمواج الأخرى ويسمح فقط لطول موجة الامتصاص الأعظمي بالمرور .

الكشاف (Detector) وهو الكشف الذي يبين كمية الضوء الخارج من خلية العينة ويقوم بتوضيح ما إذا كانت كمية الضوء الخارج من خلية العينة مساوي لكمية الضوء الداخل للعينة فإذا حدث ذلك وكانت كمية الضوء الداخل للعينة مساوي لكمية الضوء الخارج من العينة أنه لم يحدث إمتصاص وبالتالي لا نحصل إلا على خط مستقيم ليس به أي إمتصاص. أما إذا حدث العكس وكان الضوء الخارج من خلية العينة أقل من الضوء الداخل للعينة نستدل من ذلك حدوث إمتصاص.

الجلسة العملية الثانية

معايرة الحديد لونياً

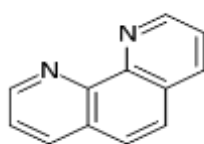
المبدأ:

يعطي الحديد Fe^{2+} مع كاشف 1-10 فينانترولين معقد أحمر كرزي (معقد عضوي-معدني) تتناسب شدة اللون الناتج مع تركيز الحديد في المحلول المجهول.

الكواشف اللازمة:

❖ محلول الهيدروكسيلامين الموقفي حيث أن $PH=4.2$ (NH_2OH)

❖ محلول 1-10 فينانترولين.



❖ محلول أم من الحديد العياري بتركيز $200\mu g/ml$, يحضر منه محلول حديد بنت بتركيز $40\mu g/ml$

وذلك بتمديد 10ml من المحلول الأم إلى 50ml.

طرق تحضير الكواشف:

1. محلول الهيدروكسيلامين الموقفي: يحل 50g من خلات الأمونيوم في 500ml من الماء المقطر ثم

يحل 4g من كلوريدات الهيدروكسيلامين و 35ml من حمض كلور الماء المركز ويمدد إلى لتر

ويمزج جيداً فنحصل على المحلول الموقفي.

ملاحظة: تجري التجربة بوسط حمضي $PH=4.2$ وليس بوسط قلوي لأن شوارد الحديد تتفاعل مع شوارد

الهيدروكسيل في الوسط القلوي لتعطي هيدروكسيد الحديد $Fe(OH)_3$ وهو راسب أبيض فلا نستطيع معايرتها

2. محلول 1-10 فينانترولين: يحل 1.5g من 1-10 فينانترولين في 150ml من الماء المقطر عند درجة

الحرارة $80C^{\circ}$ ثم يمدد إلى 1 لتر.

3. محلول حديد عياري: يوزن وبدقة 0.9955g من كبريتات الحديدي المائية ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) وتنقل إلى

بالون معايرة سعة 1 لتر وتحمض بعدة ميليلترات من حمض الكبريت ويحرك البالون ثم يكمل بالماء

المقطر إلى 1000 مل ويجانس جيداً.

خطوات العمل المخبري:

1. تحضير السلسلة العيارية:

نجهز سلسلة عيارية بالتراكيز التالية: 1,2,4,6 µg/ml انطلاقاً من المحلول البنت بالإضافة إلى الشاهد وذلك مع مراعاة التحريك الجيد بعد كل إضافة وفق الجدول التالي:

المادة	رقم الأنبوب	شاهد	1	2	3	4	المجهول
حديد بنت 40µg/ml تركيزه	-	-	0.25	0.5	1	1.5	-
حديد بنت ml المجهول التركيز	-	-	-	-	-	-	0.5
هيدروكسيلاмин ml	6	6	6	6	6	6	6
10-1 فينانترولين ml	2	2	2	2	2	2	2
ماء مقطر ml	2	1.75	1.5	1	0.5	1.5	1.5
الحجم النهائي ml	10	10	10	10	10	10	10
التركيز الجديد µg/ml	-	1	2	4	6	?	?

ت حسب تراكيز الأنابيب الخاصة بالسلسلة العيارية وفق قانون التمديد:

$$(N \cdot V = N \cdot V) \text{ (بعد التمديد) (قبل التمديد)}$$

$$40 \times 0.25 = N \times 10$$

مثال: حساب تركيز الأنبوب الأول

$$N = 1 \mu\text{g/ml}$$

ثم ننتظر دقيقة قبل قراءة السلسلة أو المجهول وهو المدى الأمثل تجريبياً لتشكيل المعقد.

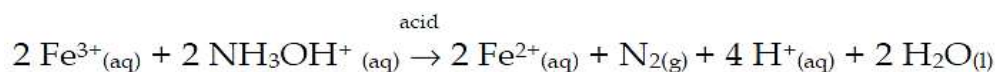
تقرأ السلسلة عند طول الموجة 510 nm .

ملاحظات هامة جداً:

➤ يستعمل محلول الهيدروكسيلاмин من أجل إرجاع الحديد الثلاثي إلى ثنائي وذلك من أجل الحصول على

المعقد المطلوب (أي الهيدروكسيلاмин يقوم بالمحافظة على شوارد الحديد الثنائية فهي ممكن أن تتأكسد

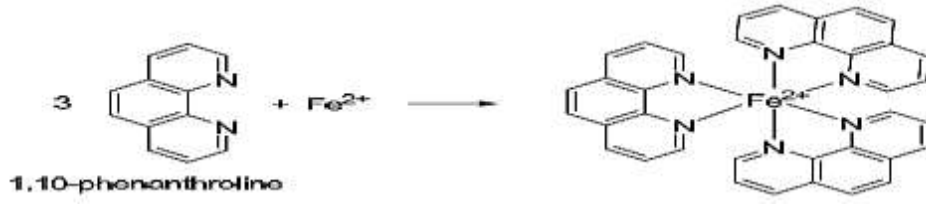
إلى شوارد الحديد الثلاثية)



➤ نضع الهيدروكسيلاмин أولاً قبل الفينانترولين وذلك خوفاً من وجود شوارد الحديد الثلاثية التي ممكن أن

تتفاعل مع الفينانترولين وبالتالي عدم الحصول على المعقد.

➤ يستعمل محلول 10-1 فينانترولين من أجل تشكيل المعقد مع الحديد الثنائي.



- يجب إجراء المزج الجيد بعد كل إضافة وعدم ترك فواصل زمنية بين قراءة الأنابيب.
- تكمن أهمية الشاهد بأنه يحوي على كل المواد ما عدا المادة المراد معايرتها فهو يفيد في إلغاء امتصاص أي مادة أخرى أو الشوائب التي ممكن أن تعطي نتيجة خاطئة وذلك عند تصفير الجهاز في كل مرة على محفد الشاهد.

2. رسم الخط البياني واستنتاج تركيز المجهول:

- نثبت على مقياس الطيف الضوئي طول موجة الامتصاص الأعظمي 510 nm ونقرأ قيم الامتصاص لأنابيب السلسلة والمجهول.
 - يرسم الخط البياني بجعل التراكيز على محور السينات (x) ويعبر عن الامتصاص (الرقم من الجهاز) على محور العيّنات (y) ولا ننسى أن الخط البياني يجب أن يمر بالمركز لأن التركيز 0 يقابل الامتصاص 0 وذلك تعبيراً لقانون لامبير-بير.
 - استنتاج تركيز المجهول: بعد رسم الخط البياني وقياس امتصاص المجهول نسقط امتصاص المجهول على محور السينات فنحصل على التركيز بعد التمديد للمجهول (الاستقراء الرياضي).
- ثم يطبق قانون التمديد للحصول على تركيز المجهول الأصلي
- (بعد التمديد) $N \cdot V = N \cdot V$ (قبل التمديد)

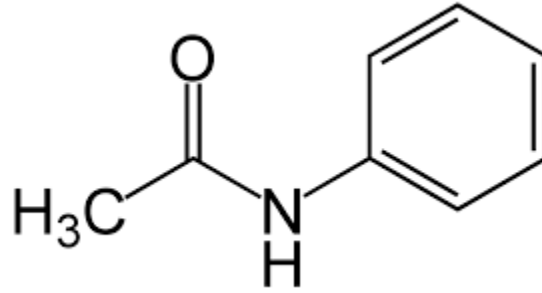
الجلسة العملية الثالثة

معايرة الباراسيتامول

الباراسيتامول (Paracetamol) أو الأسيت أمينوفين، وهو مسكن وخافض حرارة مستخلص من القطران، وهو المستقلب النشط للفيناستين، يستخدم عموماً لعلاج الحمى والصداع والألم والأوجاع الخفيفة ولا يصنف مع مضادات الالتهاب الغير الستيرويدية ولكن يكون مفيد جداً بالاشتراك معها.

الباراسيتامول مادة بلورية بيضاء تنصهر عند 170°C . تتحلل هذه المادة في الكحول بشكل جيد وكذلك في الماء المغلي إلا أنها ضعيفة الانحلال بالماء البارد وله خواص حمضية ضعيفة مثل الفينول. لتحضير محاليل مائية من الباراسيتامول نستعين بالقليل من الكحول نحلّه ثم نكمل الحجم بالماء المقطر حتى الحجم المطلوب.

محلول الباراسيتامول عديم اللون لكن يمكننا معايرته بجهاز السبيكتروفوتومتر من خلال قياس امتصاصه بالأشعة فوق البنفسجية UV لأنه يمتص الأشعة فوق البنفسجية وذلك لوجود حلقة عطرية ورابطة مضاعفة في صيغته.



المبدأ:

تعتمد هذه الطريقة على تحضير سلسلة عيارية بتركيزات مختلفة من الباراسيتامول ومن ثم قياسها ضمن مجال الـ UV (الأشعة فوق البنفسجية القريبة) وبعدها نقيس امتصاص المجهول ونستنتج تركيزه اعتماداً على السلسلة العيارية

المواد المستخدمة:

محلول عياري أم من الباراسيتامول تركيزه 1000ppm , يحضر منه محلول بنت تركيزه 100 ppm ماء مقطر.

محلول مجهول التركيز من الباراسيتامول

خطوات العمل:

➤ تجهيز سلسلة عيارية وفق الجدول التالي:

المجهول	4	3	2	1	شاهد	رقم الأنبوب المادة
-	2	1	0.5	0.25	-	باراسيتامول بنت 100µg/ml تركيزه
1	-	-	-	-	-	باراسيتامول بنت ml المجهول التركيز
9	8	9	9.5	9.75	10	ماء مقطر ml
10	10	10	10	10	10	الحجم النهائي ml
?	20	10	5	2.5	-	التركيز الجديد µg/ml

تحتسب تراكيز الأنابيب الخاصة بالسلسلة العيارية وفق قانون التمديد:

$$N \cdot V = N \cdot V \text{ (قبل التمديد)}$$

$$100 \times 0.25 = N \times 10 \quad \text{مثال: حساب تركيز الأنبوب الأول}$$

$$N = 2.5 \mu\text{g/ml}$$

➤ تمزج الأنابيب بشكل جيد ثم تقاس امتصاصات المحاليل العيارية المحضرة بجهاز السبيكتروفوتومتر عند طول الموجة 245 nm .

➤ تستخدم محافد من الكوارتز في القياس لأن الزجاج والبلاستيك يمتص الـ الأشعة فوق البنفسجية UV

➤ تسجل امتصاصات أنابيب السلسلة العيارية ونرسم خطأً بيانياً يعبر عن العلاقة بين تركيز الباراسيتامول (محور السينات) والامتصاص (محور العيّنات)

➤ العلاقة تشكل خط مستقيم مار من المركز (المبدأ) حسب علاقة لامبير - بير

➤ استنتاج تركيز المجهول: بعد رسم الخط البياني وقياس امتصاص المجهول نسقط امتصاص المجهول على محور السينات فنحصل على التركيز بعد التمديد للمجهول (الاستقراء الرياضي).

ثم يطبق قانون التمديد للحصول على تركيز المجهول الأصلي

$$N \cdot V = N \cdot V \text{ (بعد التمديد)}$$

➤ حساب معامل الانطفاء الجزيئي للباراسيتامول:

من علاقة لامبير - بير $A = \epsilon \cdot c \cdot l$ يمكن حسابه من تركيز وامتصاص أي أنبوب من أنابيب السلسلة بعد تحويل واحدة التركيز إلى مول/لتر علماً أن الوزن الجزيئي للباراسيتامول هو 151 g .

الجلسة العملية الرابعة

الاستخلاص سائل/سائل (استخلاص اليود)

مقدمة:

تعرف عملية الفصل الكيميائي بأنها عملية تحويل مزيج من المواد الخام إلى مواد أكثر نفعاً وفائدة، إذ يتكون هذا الخليط من مواد تختلف في خواصها الكيميائية والفيزيائية والتشكيل البلوري لها، وتوجد بشكل غير نقي، ثم تتحول إلى مواد خام أولية يسهل استخدامها في الصناعة. هناك العديد من طرق الفصل الكيميائية المتنوعة من أهمها:

1. التقطير (Distillation): وهي عملية كيميائية تعتمد على فصل السوائل والتي تختلف كل منها في درجات غليانها،
2. الترشيح (Filtration): وهي عملية كيميائية مهمة أيضاً تعتمد على مبدأ فصل المواد والتي تختلف في جزيئاتها وأحجامها، سواء أكانت حبيبات صغيرة، أو مواد صلبة، وغيرها.
3. التثقيب (Centrifugation): وهي عملية كيميائية تعتمد على مبدأ "القوة النابذة" والتي تنشأ نتيجة الدوران المتسارع، وذلك بهدف فصل مزيج مواد إما سائلة، وإما غازية، والتي تختلف في كثافتها،
4. الكروماتوغرافيا (Chromatography) أو ما يسمى أيضاً بالتفريق اللوني، وهو يعتمد في طريقة فصله على فصل سوائل تختلف في خصائصها الفيزيائية القطبية مثلاً.
5. الاستخلاص (Extraction): وهذه العملية تعتمد أساساً على فصل مواد مختلفة في طريقة انحلالها وحلها في محاليل عضوية يصعب أن تمتزج.
6. هناك الكثير من الطرق الأخرى: كالطرد المركزي والدوامي، والبلورة، والترويق، والتجفيف، والرحلان الكهربائي، والتبخير، والطفو، والترسيب، والتخيل، والتسامي، مبادلات الشوارد، الفصل بتشكيل المعقدات.

الاستخلاص (Extraction)

الاستخلاص هو طريقة كيميائية من طرائق الفصل الكيميائي وتهدف إلى عزل وفصل مادة معينة مرغوبة عن مواد أخرى سبق وتم مزجها جميعاً معا (على الأغلب بطريقة طبيعية) في خليط مواد واحد. ويتم استخدام مواد خاصة لاستخلاص المواد المرغوبة وعزل كافة المواد الأخرى حيث التركيز هنا يكون على المادة التي نريد الحصول عليها فقط.

أنواع الاستخلاص:

- **استخلاص سائل-صلب:** وفيه يكون عامل الاستخلاص عبارة عن مادة سائلة من أجل استخلاص مواد من مزيج صلب.
- **استخلاص صلب-سائل (Solid-Liquid):** وفيه يكون عامل الاستخلاص عبارة عن مادة صلبة من أجل استخلاص مواد من مزيج سائل مثال HPLC, TLC
- **استخلاص سائل-سائل (Liquid-Liquid):** وفيه يكون عامل الاستخلاص عبارة عن مادة سائلة من أجل استخلاص مواد من مزيج سائل.
- **استخلاص سائل-غاز (GLC (Gas/Liquid Chromatography):** وفيه يكون عامل الاستخلاص عبارة عن مادة سائلة من أجل استخلاص مواد من مزيج غازي.
- **استخلاص غاز-سائل (Gas-Liquid):** وفيه يكون عامل الاستخلاص عبارة عن مادة غازية من أجل استخلاص مواد من مزيج سائل.
- **استخلاص صلب-غاز (GSC (Gas/Solid Chromatography):** وفيه يكون عامل الاستخلاص عبارة عن مادة صلبة من أجل استخلاص مواد من مزيج غازي.

الاستخلاص سائل/سائل:

سندرس تقنية الفصل بالاستخلاص سائل- سائل، نظراً لأهميته في المختبرات البيئية، السريرية، والصناعية. يتجزأ المذاب في الاستخلاص سائل- سائل بين طورين غير قابلين للمزج وبعد الاستخلاص فإنه يتواجد بالطورين، وتتحدد كفاءة الاستخلاص سائل- سائل بثابت توازن المذاب المتجزئ بين الطورين. لذا سنتعرف على معاملات التجزئة ونسب التوزع، كما سندرس العوامل تؤثر على كفاءة الاستخلاص بأي من التفاعلات الثانوية المتضمنة للمذاب مثل توازنات حمض- أساس وتشكل المعقدات ويحكم توزع المادة بين المحلين معامل التوزع أو ثابت التوزع (Distribution Constant)

$$\lambda = \frac{\text{تركيز المادة في الطور الذي انتقلت إليه}}{\text{تركيز المادة في الطور الأساسي}}$$

شروط المحل المستخدم في الاستخلاص:

1. غير سام
2. غير قابل للاشتعال
3. متوفر
4. رخيص الثمن
5. لا يتفاعل مع المادة المراد تنقيتها مما قد يحولها إلى مركبات أخرى
6. درجة غليانه منخفضة
7. يسمح بتكون بلورات بعد انتهاء عملية التبريد

8. له القدرة على اذابة أحد المكونات بدرجة أكبر من المذيب الآخر
9. المذيب يجب أن تكون كثافته مختلفة عن كثافة المذيب الآخر لتكوين طبقتين يمكن التمييز بينهما

كيف يمكن زيادة مردود الاستخلاص:

- زيادة عدد مرات الاستخلاص: تكرار عملية الاستخلاص حتى الحصول على مردود أعلى من 99%
- التحكم بدرجة الحرارة: زيادة درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة الانحلالية ويقلل من اللزوجة ويخفف التوتر السطحي يؤدي إلى زيادة مردود الاستخلاص
- التحكم بدرجة الـ PH الوسط
- اختيار الزمن المثالي للاستخلاص
- زيادة حجم المحل المستخدم
- عملية التحريك ضمن حبابة الإبانة بطريقة دورانية لتأمين التماس بين الطورين وانتقال المادة بينهما.

استخلاص اليود

يعتبر استخلاص اليود بواسطة مذيب عضوي مثال لنظام استخلاص الجزئيات المتعادلة التساهمية والتي لا تحتاج إلى وسط لاستخلاص اليود لأنه متعادل وينتقل بسهولة إلى الوسط العضوي عند إضافة مذيب عضوي مثل (الكلوروفورم أو رابع كلوريد الكربون أو البنزين) من محلول اليود المائي وبعد الرج يترك المحلول ليستقر حيث نجد أن معظم اليود انتقل إلى الوسط العضوي، حتى حصول حالة التوازن الذي يمكن تمثيله بالمعادلة التالية:

$$I_{2eq} = I_{2org}$$

حيث org: الطور العضوي eq: الطور المائي

يحسب معامل التوزع من العلاقة:

$$\lambda = K = \frac{[I_2]_{org}}{[I_2]_{eq}}$$

كلما كان هذا الثابت أكبر يكون ميلها للانتقال إلى الطور العضوي أكبر

$[I_2]$ التركيز المولي لليود mol/l أو التركيز الغرامي g/l

يحسب مردود الاستخلاص النظري لليود وهو يختلف عن المردود العملي من العلاقة

$$P = \frac{a}{1 + a} \times 100$$

a معامل التوزع للمصحح

P: المردود النظري

$$a = \lambda \frac{V_{org}}{V_{eq}}$$

Vorg: حجم الطور العضوي

Veq: حجم الطور المائي

طريقة العمل:

المرحلة الأولى:

1. نضع في فيول المعايرة 10 ml من محلول اليود المائي المجهول التركيز.
 2. يعاير اليود بتحت كبريتيت الصوديوم $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.1N) حتى زوال اللون البني المصفر لليود.
 3. يسجل حجم تحت كبريتيت الصوديوم اللازم للمعايرة وتحسب كمية اليود في 10ml من الطور المائي.
- $$\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$$

المرحلة الثانية:

1. يؤخذ 10ml من محلول اليود المائي في حبابة إبانة.
 2. يضاف له 10ml من الكلوروفورم.
 3. نقوم بعملية الاستخلاص برج حبابة الإبانة بمحتوياتها بشكل دوراني لمدة 10min
 4. يفرغ الهواء من حبابة الإبانة بين الوقت والآخر وذلك للتخفيف من الضغط من وقت لآخر.
- نلاحظ أن الطور العضوي وهو الكلوروفورم CH_3Cl بعد الاستخلاص يكون بلون بنفسجي موجود بالطبقة السفلية في حبابة الإبانة والطبقة المائية بنية اللون تحوي بقايا اليود الذي لم يتم استخلاصه في الأعلى.
5. ينقل الطور العضوي إلى فيول بفتح صنبور حبابة الإبانة.
 6. يعاير الطور العضوي بتحت كبريتيت الصوديوم $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.1N) حتى زوال اللون البنفسجي.
 7. يسجل حجم تحت كبريتيت الصوديوم اللازم للمعايرة وتحسب كمية اليود في الطور العضوي.

الحسابات المطلوبة للمراحل السابقة:

- حساب عدد ميلي مولات لليود في الطور المائي QA_0 قبل الاستخلاص
- حساب عدد ميلي مولات لليود في الطور العضوي QB_1 بعد الاستخلاص
- حساب عدد ميلي مولات لليود المستخلصة وغير المستخلصة
- حساب مردود الاستخلاص
- عدد مرات الاستخلاص الواجب القيام بها للحصول على مردود أفضل من 98%

حساب المردود العملي المئوي لعملية الاستخلاص:

$$P = \frac{\text{QB}_1}{\text{QA}_0} \times 100$$

وتكون كمية اليود الغير مستخلصة (المتبقية بالطور المائي):

$$\text{QA}_1 = \text{QA}_0 - \text{QB}_1$$

الجلسة العملية الخامسة

الفصل بواسطة أعمدة التبادل الشاردي

مبدأ التجربة:

التبادل الأيوني (الشاردي) عملية يتم فيها تبادل الشوارد (متماثلة الإشارة) بين محلول وجسم صلب موجود بالتماس معه. وهناك عدة مواد طبيعية واصطناعية، يمكن أن تلعب دور مبادل شاردي، فمن المواد الطبيعية الزيوليت بأنواعه المختلفة وكذلك الغضار. أما المبادلات الشاردية الصناعية حضرت منذ عام 1935 ووجدت تطبيقات واسعة في المخبر والصناعة في مجال تحلية المياه وإزالة الشوارد منها نهائياً وكذلك تنقية المحاليل، وفصل الشوارد عن بعضها.

إن المبادلات الشاردية الصناعية مواد بوليميرية ذات وزن جزيئي مرتفع تحوي عدداً ضخماً من الزمر الوظيفية الشاردية في كل جزيء، ففي تبادل الشوارد الموجبة يمكن استعمال مبادلاً من النوع الحمضي القوي الحاوي على الزمر الوظيفية (RSO₃H) ويسمى مبادل كاتيوني.

التجربة العملية: الفصل باستخدام مبادلات شاردية موجبة (كاتيونية)

- تحديد تركيز شوارد الكالسيوم Ca²⁺

يحضر العمود بتعبئته بالمادة الصلبة بحرص شديد (حببيات صغيرة) وتجري هذه العملية عادة بإضافة المادة ممزوجة مع الماء المقطر إلى العمود وتركها تستقر إلى ارتفاع 10 سم في العمود ويمكن رج العمود بصورة آلية لتجنب تشكل فقاعات الهواء يغلق صنبور السحاحة بعد الاستقرار للمبادل (المادة الصلبة) ويترك المبادل مغموراً بالمياه ريثما تحضر محاليل التجربة.

يؤخذ 10 مل من محلول نترات الكالسيوم Ca(NO₃)₂ وتسكب من أعلى العمود، يجمع المحلول في أرلينة نظيفة ثم يسكب 10 مل من الماء المقطر أيضاً من أعلى العمود وتجمع في الأرلينة نفسها يأخذ المبادل الشاردي شوارد الكالسيوم ويحرر شوارد الهيدروجين وفق التفاعل التالي:



يجب المحافظة على سرعة التدفق من 1-2 قطرة في الثانية. يعاير هذا المحلول بعد إضافة نقطتين من مشعر الفينول فتالئين بواسطة هيدروكسيد الصوديوم المقيسة 0.1 N حتى ظهور لون وردي خفيف.

حدد الحجم اللازم للتعديل ثم احسب كمية الكالسيوم المحتجزة في العمود القوانين اللازمة هي:

$$(NaOH) N \cdot V = N' \cdot V' (H^+)$$

عدد مكافئات شوارد الكالسيوم = عدد مكافئات شوارد الهيدروجين

$$(H^+) \quad (Ca^{2+})$$

$$\frac{N \cdot V}{1000} = \frac{W}{E_w}$$

W: وزن الكالسيوم (غرام)

E_w: المكافئ الغرامي للكالسيوم (غرام)

وبعدها يمكن حساب النسبة المئوية لنترات الكالسيوم في العينة.

الجلسة العملية السادسة

الفصل بواسطة أعمدة التبادل الشاردي

مبدأ التجربة:

التبادل الأيوني (الشاردي) عملية يتم فيها تبادل الشوارد (متماثلة الإشارة) بين محلول وجسم صلب موجود بالتماس معه. وهناك عدة مواد طبيعية واصطناعية، يمكن أن تلعب دور مبادل شاردي، فمن المواد الطبيعية الزيوليت بأنواعه المختلفة وكذلك الغضار. أما المبادلات الشاردية الصناعية حضرت منذ عام 1935 ووجدت تطبيقات واسعة في المخبر والصناعة في مجال تحلية المياه وإزالة الشوارد منها نهائياً وكذلك تنقية المحاليل، وفصل الشوارد عن بعضها.

إن المبادلات الشاردية الصناعية مواد بوليميرية ذات وزن جزيئي مرتفع تحوي عدداً ضخماً من الزمر الوظيفية الشاردية في كل جزيء

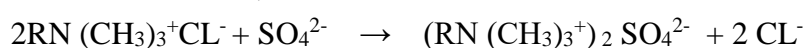
ففي مجال تبادل الشوارد السالبة تستعمل مبادلات تحوي زمراً وظيفية أساسية وهي من نوع الأمينات بصورة عامة. فالمبادلات السالبة القوية تحوي زمراً أمينية رباعية مثل $(RN(CH_3)_3^+Cl^-)$.

التجربة العملية: الفصل باستخدام مبادلات شاردية سالبة (أيونية)

- تحديد تركيز شوارد الكبريتات SO_4^{2-}

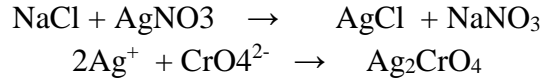
يحضر العمود بتعبئته بالمادة الصلبة بحرص شديد (حببيات صغيرة) وتجري هذه العملية عادة بإضافة المادة الممزوجة مع الماء المقطر إلى العمود وتركها تستقر إلى ارتفاع 10 سم في العمود ويمكن رج العمود بصورة آلية لتجنب تشكل فقاعات الهواء يغلق صنبور السحاحة بعد الاستقرار للمبادل (المادة الصلبة) ويترك المبادل مغموراً بالمياه ريثما تحضر محاليل التجربة.

يؤخذ 10 مل من محلول كبريتات الصوديوم Na_2SO_4 وتسكب من أعلى العمود ، يجمع المحلول في أرلينة نظيفة ثم يسكب 10 مل من الماء المقطر أيضاً من أعلى العمود وتجمع في الأرلينة نفسها يأخذ المبادل الشاردي شوارد الكبريتات ويحرر شوارد الكلور وفق التفاعل التالي:



يجب المحافظة على سرعة التدفق من 1-2 قطرة في الثانية. يعاير هذا المحلول بعد إضافة نقطتين من مشعر كرومات البوتاسيوم بواسطة نترات الفضة المقيسة 0.03 N حتى ظهور لون برتقالي محمر بسبب ترسب كرومات الفضة.

معادلات تفاعلات التعديل:



حدد الحجم اللازم لانتهاؤ المعايرة ثم احسب كمية الكبريتات المحتجزة في العمود ومن ثم التركيز الوزني لكبريتات الصوديوم.

القوانين اللازمة هي: $(\text{AgNO}_3) N \cdot V = N' \cdot V' (\text{CL}^-)$

عدد مكافئات شوارد الكبريتات = عدد مكافئات شوارد الكلور

$$\frac{N \cdot V}{1000} = \frac{W}{E_w} \quad (\text{CL}^-) \quad (\text{SO}_4^{2-})$$

W : وزن الكبريتات (غرام)

E_w : المكافئ الغرامي للكبريتات (غرام)

وبعدها يمكن حساب النسبة المئوية لكبريتات الصوديوم في العينة.

الجلسة العملية السابعة

طرق الفصل الكروماتوغرافي - الكروماتوغرافيا الورقية

تتضمن هذه الطرق مجموعة من عمليات الفصل المتباينة ذات الأهمية البالغة بالنسبة للمحلل الكيميائي، ذلك أنها تمكنه من فصل وعزل وتحديد هوية مكونات مزائج معقدة يصعب كثيرا تحليلها بطرق أخرى، إذا لم نقل مستحيل. بدأ استعمال هذه الطرق منذ مطلع القرن العشرين تقريبا.

تعتمد نظرية الفصل على توزيع الخليط المراد فصله بين سطحين مختلفين أحدهما يسمى السطح الثابت (Stationary Phase). والآخر يسمى السطح المتحرك (Mobile Phase). في علم الكروماتوغرافيا تمر المركبات المختلفة بالخليط مع السطح المتحرك على السطح الثابت وحيث أن لكل مركب قدرة على الاحتكاك مع السطح الثابت تختلف عن المركب الآخر، لذا يتم فصل المركبات على السطح الثابت وبالتدرج تتحرك مع السطح المتحرك بعد أن يتم فصلها وهذه الظاهرة تسمى الامتصاص (adsorption) ويعتمد الفصل على قابلية ورغبة المركب في التفاعل مع السطح الثابت، فكلما كانت هذه الرغبة أقوى كلما تعطل المركب عن الحركة وكلما كانت الرغبة أقل تسرع المركبات في الحركة وبذلك يتم الفصل.

انتشرت تقنية التحليل الكروماتوغرافي وتعددت طرقها بسرعة كبيرة معتمدة على اختلاف القدرة الإمتزازية للمركبات الكيميائية، فأمكن بسرعة وبدقة معرفة تركيب كثير من المركبات المتشابهة في خواصها الكيماوية والفيزيائية. سنقتصر هنا على دراسة الكروماتوغرافيا الورقية.

الكروماتوغرافيا الورقية: بدأ تطبيق هذه الطريقة في عام 1944، وهي تتصف بالبساطة والحجم الصغير، وتستهمل كثيرا في مجالي الكيمياء الحيوية والعضوية. وتعتبر من أحد أنواع كروماتوغرافيا التجزؤ (طورساكن-سائل) حيث يمثل الماء في الورق الطور الساكن بينما يمثل الطور المتحرك خليط من مذيبات عضوية والورق عبارة عن دعامة صلبة للطور الساكن الماء. وفق هذه الطريقة يوضع محلول من العينة بالقرب من النهاية السفلى لشريط طولاني من ورق الترشيح السميك يحقق الشروط التالية:

1. نقياً (تتراوح نسبة السيللوز فيه بين 96 - 99 %)

2. متجانس التركيب.

3. ليفي البنية.

4. وألا يحتوي على مركبات عضوية ولا عضوية

تعلق الورقة بعد ذلك شاقولياً بحيث يغمس الطرف السفلي منها الحاوي على العينة في سائل معين. فبسبب القوى الشعرية يرتفع السائل عبر الورقة نحو الأعلى، حاملاً معه كلا من مركبات العينة بسرعة معينة. ويمكن لتسهيل عملية تحديد هوية هذه المركبات المختلفة، تجفف الورقة وترش بكاشف معين يشكل مركبات ملونة مع هذه المركبات. كما يمكن قص الشريط الورقي إلى قطع تستخلص من كل منها إحدى المركبات. ويمكن أيضاً إكمال التحليل بقياس حجم البقع الملونة.

تنتقل المركبات على الورق الكروماتوغرافي بسرعة تختلف باختلافها، وذلك حسب العلاقة:

$$R_f = \frac{x}{y}$$

حيث:

X : المسافة التي قطعتها المادة العضوية (أي المسافة بين خط البدء ومركز البقعة).

Y : المسافة التي قطعها المحلول (أي المسافة بين خط البدء وجبهة المحلول).

R_f : معامل تتعلق قيمته بطريقة الفصل المستعملة، وبنية المركب، وبنوع الورق، وبنوع المحلول المستعمل، ودرجة

الحرارة. إن للمعامل R_f قيمة ثابتة تختلف باختلاف المركب (ضمن شروط عمل ثابتة).

تستخدم الكروماتوغرافيا الورقية في التحليل الكمي لمركبات المزيج، ولكن هذه الطريقة لا تخلو من صعوبة، وهي قليلة المردود.

طريقة العمل:

- تحضير وعاء الفصل: صب المحلول العضوي وهو عبارة عن مزيج من:

20% ethanol - 60% ammonia - 60% n-butanol

في قاع المقياس المدرج (البيشر)، بحيث لا يزيد ارتفاعه عن 2 سم، ثم اغلق الوعاء بزجاجة ساعة.

لتحضير 100ml من المزيج نحسب حجم كل مادة لوحدها وفق علاقة الكسر المولي:

$$V_{\text{ethanol}} = (20/20+60+60) * 100 = 14\text{ml} - V_{\text{ammonia, butanol}} = (60/20+60+60) * 100 = 43\text{ml}$$

- تحضير ورقة الكروماتوغرافيا: ارسم على ورقة الكروماتوغرافيا بعد أن تقص بقياس يناسب البشر

المستعمل بقلم الرصاص العادي خطاً يبعد 2 سم عن الطرف السفلي للورقة.

- قسم خط البداية إلى مسافات متساوية، وضع أربع نقاط بالقلم الرصاص.

- ضع نقطة من الحبر بواسطة الأنبوب الشعري على النقاط ثلاث منها لها اللون الأحمر والأزرق

والأسود والرابعة مزيج من هذه الألوان.

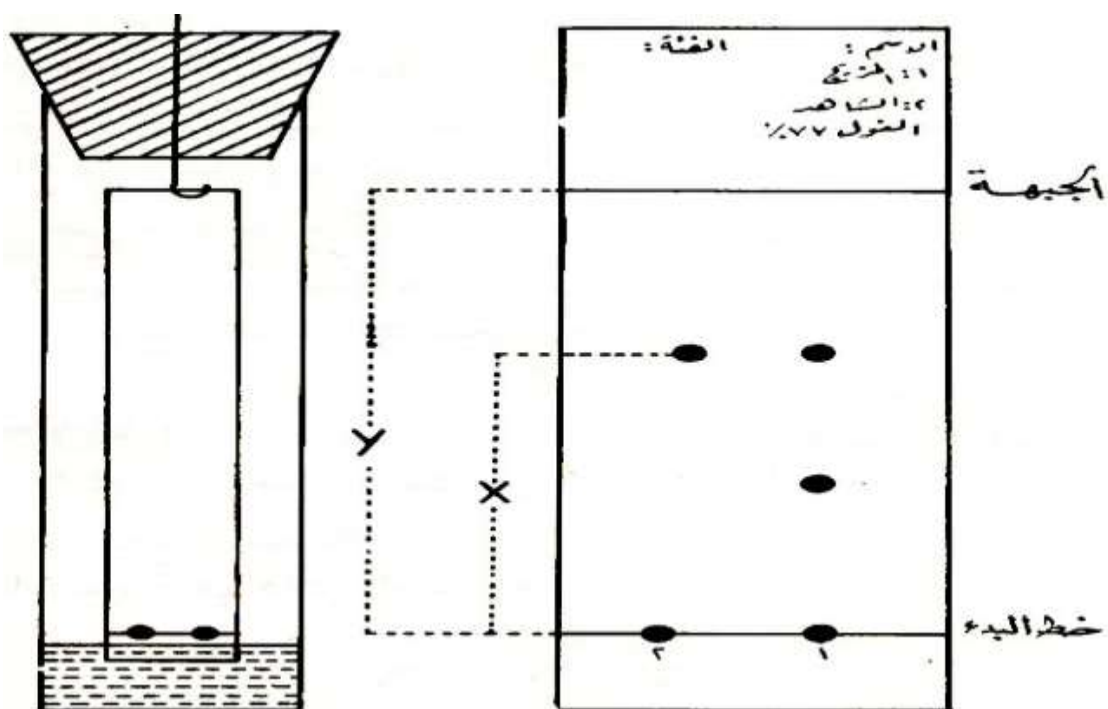
- ضع الورقة رأسياً في وعاء التحليل ولاحظ عدم وصول المزيج إلى خط البداية ثم تغطي بغطاء

مناسب. ثم اتركه مدة زمنية مناسبة حتى يصل المحلول إلى خط نهاية تكون أنت قد رسمته بقلم رصاص

من أعلى الورقة.

- جفف الشريط تحت ساحة الهواء في درجة الحرارة العادية.

- قس بالمسطرة المسافة X ثم المسافة Y ثم احسب $R_f = \frac{x}{y}$



الجلسة العملية الثامنة

الكروماتوغرافيا السائلة على عمود

هو نوع من أنواع الاستشراب يعتمد على مبدأ التوزيع بين طورين سائلين غير مزوجين (صلب/ سائل) فيكون فيها الطور الثابت صلب أو (سائل/سائل) يكون الطور الثابت سائل محمل على مادة خاملة.

وتكون عناصره :

1. الطور الثابت: سائل قطبي غالباً الماء

2. الطور المتحرك: سائل عضوي أو قطبيته ضعيفة

3. مزيج من المواد المراد فصلها

في تجربتنا هذه لدينا مزيج من الهيليانتين وأزرق الميتيلن (أزرق الميتيلن أكثر قطبية من الهيليانتين)

الطور الثابت: هو الماء المحمل على السيلكاجيل وليس السيلكا فقط

سؤال: في الاستشراب على عمود: الطور الثابت يكون محمول على دعائم من مواد صلبة إما السيلكاجيل أو السيلولوز أو النشاء لماذا نقول السيلكاجيل فقط؟ لأن الماء يلغي امتصاصية السيلكاجيل فيكون الماء المحمل على السيلكاجيل هو الطور الثابت وبالتالي طريقة الفصل هي التوزيع.

الطور المتحرك: هو الإيثانول

سؤال لماذا تخرج المادة الأقل قطبية أولاً؟ لأن الطور المتحرك (الإيثانول) أقل قطبية من الطور الثابت (الماء) فيحمل معه المادة الأقل قطبية (الهيليانتين) لتخرج معه أولاً والمادة الأكثر قطبية (أزرق الميتيلين) تبقى مع الطور الثابت الأكثر قطبية (الماء)

مبدأ العمل:

التوزيع بين طورين (سائل/سائل) أحدهما هو الطور الثابت (الماء المحمول على السيلكاجيل) والآخر هو الطور المتحرك (الإيثانول)

العمل المخبري:

1. نأخذ عمود (سيرنغ) جاهز ونضع فيه قطعة قطن صغيرة في الأسفل ثم يوضع فوقها الماء المحمل بالسليكا ونقوم بدّقه ليخرج منه الماء .

2. نقوم بمهمة الحاقن حيث نأخذ 0.5 ml من المزيج ونضعها في السيرنج
3. نقوم بقص ورقة الترشيح بشكل دائري ونضعها فوق المزيج لعدة أسباب:
 - كي نفصل بين الطور المتحرك والمزيج
 - قد يحتوي الطور المتحرك على شوائب تعيق عملية الفصل والامتصاص .
 - قد تنتج السليكا بمرور الطور المتحرك وتخرج من العمود لذلك نضغط عليها بالورقة
 - يتوزع الضغط على السليكا عند إضافة الطور المتحرك
4. نضيف الطور المتحرك 1 ml (إيثانول)
5. نستقبل السائل الخارج من العمود على أنابيب (كل 3 دقائق نستبدل الأنبوب_ نعتد على الزمن)
6. نقوم بتعويض الطور المتحرك حتى يبقى مستواه ثابت في السيرنج
7. بعد خروج الهيلاننتين وبعد خروج الإيثانول نوقف العملية ونقوم بإضافة 5مل ماء مقطر و 0.5 مل حمض الكبريت 0.1 N (نضيف حمض الكبريت لتوضيح لون الهيلاننتين حيث يصبح لونه في الوسط الحمضي أحمر كرزي وهو أوضح بكثير
8. وبعد ذلك نقوم بقياس امتصاصية الأنبوب على جهاز السبيكترو عند طول موجة $\lambda=510\text{nm}$

رقم الأنبوب	1	2	3	4	5	6
الزمن دقيقة	3	6	9	12	15	18
الامتصاص	0.219	0.340	1.701	0.523	0.373	0.298

- الأنبوب غير الملونة والتي لا تحوي هيلاننتين سيكون امتصاصها قليل جدا.
- إذا لم نقم بإضافة حمض الكبريت يمكن قياس الامتصاص ولكن عند طول موجة 400nm لأن اللون البرتقالي يكون في بدايات المجال المرئي.
- الشاهد هنا: 5مل ماء مقطر و 0.5 مل حمض الكبريت
- 9. بعد قياس الامتصاصات نقوم برسم ال chromatogram الذي يمثل العلاقة بين الامتصاص والزمن، يتشكل لدينا قمة بإسقاطها على المحور XX نحصل على زمن الاحتباس ثم نتابع بالتحليل الكمي (في أي تحليل كمي سنحتاج لعياري)
- بعدها نقوم بحساب المساحة تحت المخطط وذلك برسم مماسين داخليين يشكلان مثلث نحسب مساحته من العلاقة:

مساحة المثلث = نصف القاعدة × الارتفاع

القاعدة: البعد بين نقطتي التقاء المماسين مع محور ال XX

الارتفاع: البعد بين نقطة تقاطع المماسين مع المحور XX

ثم نقوم بعملية نسبة كالتالي:

$$C_x/C_s = AUC_x/AUC_s$$

حيث:

C_x: تركيز المجهول.

C_s: تركيز العياري .

AUC_x: المساحة تحت المنحني للمجهول .

AUC_s: المساحة تحت المنحني للعياري

ويمكننا أن نأخذ الارتفاع فقط بدلاً من المساحة تحت المنحني:

$$C_x/C_s = H_x/H_s$$

نقوم بحساب التركيز اعتماداً على علاقة العياري وهي عندما تكون مساحة المثلث 144 cm²

يكون التركيز 2mg/ml.

تعريف هامة:

مخطط الاستشراب: عبارة عن خط منحني يمثل العلاقة بين الامتصاص والزمن قمته تعبر عن التركيز.

ملاحظة: لا يسمى خط بياني إنما chromatogram لأنه خاص بالتفريق اللوني
زمن الاحتباس Time Retention: الزمن الفاصل بين لحظة حقن المادة ولحظة خروجها بأعلى تركيز .

- له دور في التحليل الكيفي أي في تحديد هوية المادة.
 - وهو ثابت للمادة بثبات الطور المتحرك والطور الثابت ودرجة الحرارة
- هنا لدينا ثالث حالات:

- (1) $R_s > 1$ ← يكون لدينا قمتين متداخلتين (الفصل سيء)
- (2) $R_s < 1$ ← يكون الفصل مقبول ولكن تكون القمتين قريبتين من بعضهما.
- (3) $R_s = 1$ ← يكون الفصل كامل (جيد) يوجد مسافة بين القمتين

كنتيجة: في الفصل على عمود يمكننا

الكشف كيفياً: من خلال حساب زمن الاحتباس

الكشف كمياً: من خلال حساب المساحة تحت المنحني

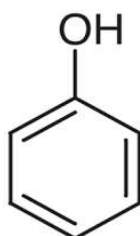
الجلسة العملية التاسعة

معايرة الوظيفة الفينولية

الفينول هو مركب صلب بلوري عديم اللون ذو رائحة قاريّة لطيفة، وغالبًا ما يشار إليها برائحة المشافي

الوظيفة الفينولية: هي حلقة عطرية تحوي زمرة OH.

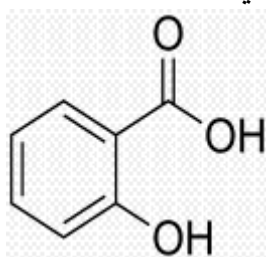
الصيغة الكيميائية للفينول: C_6H_5OH



يستعمل الفينول كمطهر سطوح (مطهر خارجي)

تعتبر مشتقات الفينول ذات صفة حمضية ضعيفة

معايرة الوظيفة الفينولية: نستخدم صفصافات الصوديوم في عملية المعايرة، "لأنها تنحل بالماء بسهولة"



التي لها الصيغة الكيميائية: HOC_6H_4COONa

لم نستخدم صفصافات المتيل ولا حمض الصفصاف لأنهما لا ينحلان بالماء، ويجب حلّهما بالغول.

الهدف من المعايرة: حساب تركيز صفصافات الصوديوم.

الكواشف المستخدمة:

- محلول فوق كلور الحديد $(10\%)FeCl_3$

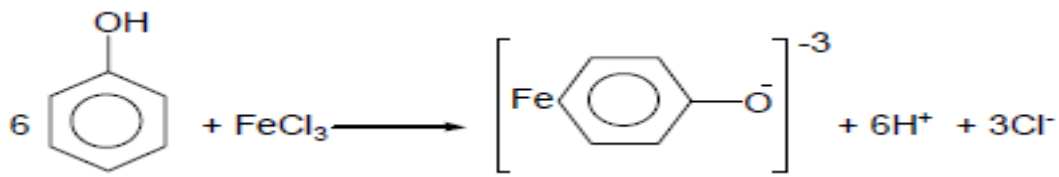
يوزن مقدار غ من فوق كلور الحديد وتذاب بحوالي مل من الماء ثم يكمل بالماء المقطر حتى خط العياري (في حال لم يكن المحلول رائقاً نخضه بقليل من حمض كلور الماء وينتظر حتى ترشّحه).

- محلول عياري لصفصافات الصوديوم 10%

يوزن مقدار 10gr من صفصافات الصوديوم وتنتقل لبالون سعة لتر تذاب بأقل كمية من الماء المقطر ثم يكمل حجم البالون حتى خط العيار بالماء المقطر ويجانس جيداً.

مبدأ المعايرة:

يعطي فوق كلور الحديد $FeCl_3$ مع الفينولات في وسط حمضي ضعيف الحموضة لون أزرق بنفسجي بسبب تشكل معقد مشحون هو: $[Fe(OAr)_6]^{3-}$ وفق التفاعل التالي:



حيث تتناسب شدة اللون طردياً مع تركيز الصفصافات.

ملاحظات هامة:

➤ الوسط يجب أن يكون حمضي ضعيف:

نحصل على الحموضة الضعيفة من حموضة الوسط الطبيعية أي من شوارد الهيدروجين الموجودة في الوسط حيث أن الفينول يحمل صفات حمضية ضعيفة.

➤ لماذا لا نضيف حمض؟

لأن الحلقة العطرية الحاوية على OH^- تتأكسد فتتحول الوظيفة الفينولية إلى وظيفة كيتونية والكيتون لا يشكل معقد مع فوق كلور الحديد.

➤ لماذا لا نضيف مادة قلوية؟

بسبب تشكل راسب هيدروكسيد الحديد $Fe(OH)_3$ من تفاعل زمرة الـ (OH^-) الآتية من الوسط القلوي مع الحديد الموجود في الكاشف $FeCl_3$ فيتشكل عكر غروي في الأنبوب لا يمكن ترشيحه أو فصله عن المحلول وهذا يؤثر سلباً على الامتصاص.

➤ مادة صفصافات الصوديوم تحوي حلقة عطرية وحيدة أي يمكن أن نجد لها امتصاص في المجال

فوق البنفسجي UV البعيد لكن عملياً في المخبر لا امتصاص لها،

ولكي نتجنب هذه المشكلة استخدمنا كاشف فوق كلور الحديد $FeCl_3$ لتشكيل معقد ملون يسمح بقياس لامتصاص في المجال المرئي.

طريقة العمل:

مجهول	4	3	2	1	شاهد Blank	تحضير السلسلة العيارية
-	0.8	0.6	0.4	0.2	-	حجم محلول الصفصافات 1g/l
1	-	-	-	-	-	صفصافات مجهول ml
0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	فوق كلور الحديد ml
8.5	8.7	8.9	9.1	9.3	9.5	ماء مقطر ml

- يتم المزج جيداً، ونمزج كل أنبوب أثناء التحضير بعد كل إضافة حتى يتم التفاعل.
- تترك الأنابيب 10 دقائق: لأن الامتصاص يزداد مع الزمن وحتى نصل إلى مرحلة الامتصاص الأعظمي والتي يثبت بعدها التركيز لفترة معينة وذلك نتيجة اكتمال تشكل المعقد.
- نقيس الامتصاص عند طول الموجة ال أعظمي $\lambda_{max}=525 \text{ nm}$

حساب التراكيز:

- أخذنا محلول صفصافات أم تركيزه $10\text{g/l}=10000 \text{ ppm}$
- لتحضير محلول بنت أخذنا 5ml ومددنا حتى 50ml.
- فيكون تركيز المحلول البنت:

$$C \times V = C' \times V'$$

$$10000 \times 5 = C' \times 50$$

$$C' = 1000 \text{ ppm} = 1\text{g/l}$$

حساب تراكيز الأنابيب في السلسلة:

□ الأنبوب الأول:

$$C \times V = C' \times V'$$

$$1000 \times 0.2 = C' \times 10$$

$$C' = 20\text{ppm}$$

□ الأنبوب الثاني:

$$C \times V = C' \times V'$$

$$1000 \times 0.4 = C' \times 10$$

$$C' = 40\text{ppm}$$

□ الأنبوب الثالث:

$$C \times V = C' \times V'$$
$$1000 \times 0.6 = C' \times 10$$
$$C' = 60 \text{ ppm}$$

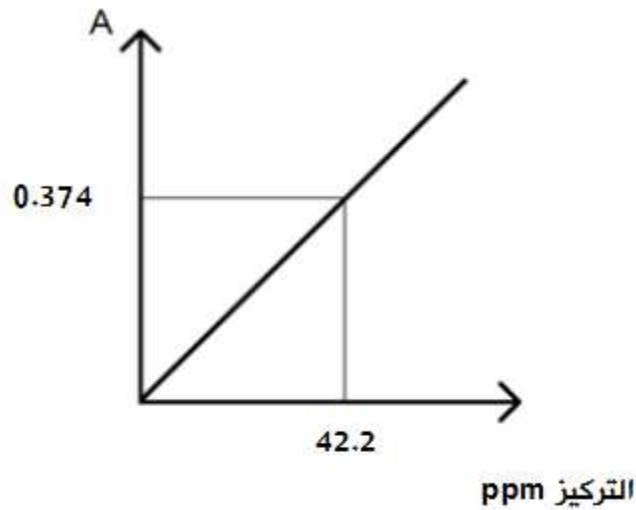
الأنبوب الرابع:

$$C \times V = C' \times V'$$
$$1000 \times 0.8 = C' \times 10$$
$$C' = 80 \text{ ppm}$$

امتصاص السلسلة العيارية:

مجهول	4	3	2	1
0.347	0.681	0.485	0.324	0.173

الرسم البياني:



حساب تركيز المجهول قبل التمديد:

$$c \times v = c' \times v'$$
$$c \times 1 = 42.4 \times 10$$
$$c = 424 \text{ ppm}$$

نحول الى g/l التقسيم على 1000 فيكون $c = 0.424 \text{ g/l}$

الجلسة العملية العاشرة استخلاص الكلورأمفينيكول

الكلورأمفينيكول: هو صاد حيوي، لكن له تأثيرات جانبية سلبية إذا تم أخذه عن طريق الجهاز الوعائي.

آثاره السلبية: تكسر الصفائح - يؤثر على الدم ونقي العظم - تساقط الشعر - متلازمة الرجل الرمادي

فهو يكون آخر خيار علاجي عند عدم الاستفادة على أي مضاد حيوي ويُعطى بالمشافي تحت المراقبة.

الاستخدام الموضعي للكلورأمفينيكول:

يمكن استخدامه موضعياً بشكل أكثر أماناً فيستخدم في الكريمات العينية لمعالجة أخماج والتهابات العين.

هو مضاد حيوي فعال ضد الجراثيم سلبية الغرام وبشكل نوعي ضد جراثيم السالمونيلا التي تسبب مرض الحمى التيفية.

انحلاليتها: ينحل الكلورأمفينيكول في الكلوروفورم والإيتر، ونظراً لوجود مجموعات قطبية فهو ينحل في الماء الساخن. كما يعتبر الكلورأمفينيكول معتدل لا يتأثر بـ PH الوسط.

استخلاص الكلورأمفينيكول: سنستخلص الكلورأمفينيكول من مرهم عيني، المرهم عبارة عن وسط زيتي لذلك نختار محل عضوي قادر على حل الكلورأمفينيكول، حيث يحوي هذا المرهم مادة فعالة هي الكلورأمفينيكول وسواغات.

يعتمد استخلاص الكلورأمفينيكول على مبدأ التوزع بين طورين عضوي وآخر مائي حيث:

➤ الكلورأمفينيكول مادة معتدلة منحلة في الكلوروفورم والإيتر.

➤ سنقوم بجلها في الكلوروفورم ثم استخلاصها للطور المائي، نرشحها ثم نعايرها عند طول

موجة $\lambda=278nm$ أي في مجال الـ UV مستخدمين محافد من الكوارتز.

➤ نقيس الامتصاص باستخدام أشعة الـ UV لأنه يملك حلقة عطرية وروابط مضاعفة، كما أن

الكلورأمفينيكول غير ملون وبالتالي لا يتم امتصاصه في المجال المرئي Visible

➤ يمتلك الكلورأمفينيكول خواص قطبية تأتي من: مجموعة NO_2 و Cl_2 ومجموعتي OH

العمل المخبري: يتم العمل المخبري على ثلاث مراحل

1. الاستخلاص:

- (1) نأخذ فيول يحوي كمية من المرهم العيني الذي يحوي على كمية من الكلورأمفينيكول.
- (2) نضع فوقه 10 ml كلوروفورم كي نحل المادة الفعالة والسواغات، ونحرك بقضيب زجاجي حتى تمام الانحلال.
- (3) ننقل محتوى الفيول إلى حبابة إبانة ونضيف 20 ml ماء ساخن ونحرك لمدة 5 دقائق.
- (4) نفتح غطاء حبابة الإبانة بين كل فترة وأخرى لتخفيف الضغط، ينفصل الطوران عن بعضهما حيث يكون المائي في الأعلى والعضوي في الأسفل (الكلوروفورم)
- (5) نحتفظ بالطور العضوي في فيول ونضع الخلاصة المائية في فيول آخر.
- (6) نعيد الطور العضوي إلى حبابة الإبانة ونضيف 20 ml ماء ساخن ونكرر عملية الاستخلاص 4 مرات.

(7) نجمع الخلاصات المائية ونمدد بالماء المقطر حتى 100 ml في بالون معايرة.

(8) نقوم بالترشيح للتخلص من العكر

علل بعد الترشيح نتخلص من أول 5 ml من الرشاحة؟

لأنها لا تعبر عن التركيز الحقيقي للمادة بالإضافة إلى أنه قد تحتوي على شوائب.

ملاحظة: إذا حاولنا القياس في هذه المرحلة على جهاز السبيكتروفوتومتر ستكون النتائج كبيرة وغير صحيحة وممكن أن تكون غير محددة. عندما تكون القراءة كبيرة جداً وغير محددة نلجأ إلى التمديد.

طريقة التحريك دائرية بهدوء مع تفريغ الضغط من الحبابة وتركها للراحة مدة 4 دقائق بعد فتح الغطاء.

• يجب الانتباه إلى تفريغ الضغط لأننا نستخدم ماء ساخن يؤدي لتبخر الكلورأمفينيكول وزيادة

الضغط

2. التمديد:

(1) نأخذ 5ml من الخلاصة المائية الرشاحة ونمددها في بالون معاير حتى 50 ml .

(2) نأخذ كمية من هذا البالون نضعها في محفد من الكوارتز.

(3) نضع المحفد ونقرأ الامتصاص عند طول موجة أعظمي $\lambda=278nm$.

ملاحظة: الشاهد Blank هو الماء المقطر

حساب التراكيز:

- لا نملك سلسلة عيارية أو عياري لكن لدينا الثابتة المئوية $A(1\%, 1\text{cm})$.
- الثابتة المئوية للكلورأمفينيكول عند طول موجة $\lambda = 278\text{nm}$ هي 297.
- سيكون التركيز الناتج مقدراً بـ $\text{g}/100\text{ml}$.
- ثم نعود للتركيز في 5 ml الذي هو نفسه تركيز الـ 100 ml

قراءة الامتصاص:

$$A = 0.311 \text{ (مثلاً)}$$

$$A = A\% \cdot L \cdot C$$

$$0.311 = 297 \times 1 \times C$$

$$C = 0.001 \text{ g}/100\text{ml}$$

$$C \times V = C' \cdot V'$$

$$0.001 \times 50 = C' \times 5$$

$$C' = 0.01 \text{ g}/100\text{ml} = 100\text{ppm}$$

حساب الكميات:

كل 10 ml فيها 0.01g كلورأمفينيكول

$$X = 0.01 = 10\text{mg}$$

ويمكن حساب الكمية من القانون $M = C \times V$

إذا أردنا حساب المردود نطبق القانون:

$$P = \frac{Q_{\text{النظري}}}{Q_{\text{العملي}}} \times 100$$

- العملي في البسط: هي الكمية التي حسبناها من الطلب السابق.
- النظري في المقام: هي الكمية التي أخذناها من الكلورأمفينيكول (إذا كانت معلومة يمكننا حساب المردود).

ملاحظة: عندما نقوم باستخلاص مادة من طور مائي إلى طور عضوي وقمنا بإشباع الطبقة المائية بملح NaCl يتحسن المردود. حيث أن قطبية الماء تزداد بإضافة الملح ونزيد ارتباطه مع الـ NaCl الأكثر إلفة له بالتالي تقل إلفة المادة المراد استخلاصها بالماء وتنتقل للطور العضوي بشكل أكبر.

لماذا نستخلص الكلورأمفينيكول بالماء؟

لأن المحل يحل شبيهه وبما أن الماء سائل قطبي الكلورامفينيكول يملك خواص قطبية لذلك يتم استخلاصه بالماء.

بما أن الكلورأمفينيكول ينحل في الكلوروفورم لماذا لا نحسب امتصاصه في الكلوروفورم؟

لأن المرهم يحوي سواغات تتحل أيضاً في الكلوروفورم، وبما أن المرهم زيتي سيتشكل لدينا وسط غير رائق مما يؤدي لإنعكاس الضوء وتبعثره وهذه الأسباب تؤدي إلى خطأ بقراءة النتائج.