

جامعة الشام الخاصة

Al-Sham Private University



مقرر: عملي الكيمياء التحليلية 2

كلية: الصيدلة

مدرس المقرر: أ. محمد عبد الحليم

الرمز: PHAC 457

الجلسة العملية الأولى

المعايير المرئية وفوق البنفسجية

مقدمة:

يسلك الضوء المرئي سلوك الضوء فوق البنفسجي في كثير من مظاهره حيث أن كلاهما ينبع 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 نانو ميتر (ميلي ميكرون). إن المطيافية الإلكترونية هي أحد أنواع الدراسات الطيفية والتي تعتمد على إمتصاص الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية، ولقد سميت بهذا الإسم 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. ويهمنا 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 محلول (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 طرداً 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 وموضع في خلية طولها 1 سم. ويعتبر كلاً من λ_{max} و ϵ 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 للامتصاص بدلاً من التركيز عند قمة الامتصاص الضوئي للمركب. كما يمكن تقدير الكثير من المواد التي لا تمتلك الضوء مباشرة وذلك بإضافة مركبات معينة لتكون مترافقاً ماصة للضوء أو تكون مجموعة إمتصاص (Chromophore) .

إن معامل الامتصاص (الانطفاء) المولي ϵ ثابت لكل مادة وهو عديم الوحدة 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 mol/l , وسماكه المحفد cm

ف تكون واحده معامل الانطفاء النوعي $1. \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

$$A = k \cdot c \cdot l$$

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

ف تكون واحده معامل الانطفاء النوعي $1. \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

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

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

ف تكون واحده معامل الانطفاء النوعي $1. \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

$$A (1\%, 1\text{cm})$$

و تحدد الاطوال الموجية في منطقة الاشعة فوق البنفسجية (UV) بـ (180-380) نانوميترا اما الاطوال الموجية لمنطقة المرئية (Vis) بـ (380-780) نانوميترا و بعض المصادر تشير الى (400-400) نانوميترا على التوالي .

* وتقسم منطقة الاشعة 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 (nm 200-400) وتحتاج الى طاقة عالية والى أجواء مفرغة.

اما الأشعة المرئية Visible فهي تقيس كمية الضوء المار في محلول ملون عند طول موجي محدد درجة 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- الكشاف 5- الشاشة: (Monitor)

المصادر الضوئية: وهنا يوجد نوعين من المصادر الضوئية الأولى عبارة عن لمبة تجسّن (lamp)

(Tungsten) بالنسبة لقياس الأشعة المرئية (Visible) في المدى (350 - 800)

وال المصدر الضوئي هو عبارة عن لمبة ديوتيريوم (D2) وهي لمبة لا يفضل مشاهدتها بالعين المجردة

لأنها يمكن أن تسبب العمى المؤقت نظراً لقوّة إشعاعها . هذا بالنسبة لقياس الأشعة فوق البنفسجية في

المدى (200- 350)

خلية العينة Sample Cell (المحفظ) 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 الكشاف الذي يبيّن 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

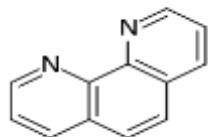
معاييرة الحديد لونياً

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.

الكاشف اللازم:

- ❖ محلول الهيدروكسيلامين الموقى حيث أن $(\text{NH}_2\text{OH}) \text{ PH}=4.2$
- ❖ محلول 1-10 فينانترولين.



❖ محلول أم من الحديد العياري بتركيز $200\mu\text{g}/\text{ml}$ ، يحضر منه محلول حديد بنت بتركيز $40\mu\text{g}/\text{ml}$ وذلك بتمديد 10ml من المحلول الأم إلى 50ml .

طرق تحضير الكواشف:

1. محلول الهيدروكسيلامين الموقى: 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 ليتر وي Mizج جيداً فتحصل على المحلول الموقى.

ملاحظة: تجري التجربة بوسط حمضي $\text{PH}=4.2$ 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 80°C ثم يمدد إلى 1 ليتر.

3. محلول حديد عياري: يوزن وبدقة 0.9955g من كبريتات الحديد المائية $(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ وتنتقل إلى بالون معايرة سعة 1 ليتر وتحمض بعدة ميليلترات من حمض الكبريت ويحرك البالون ثم يكمل بالماء المقطر إلى 1000 مل ويجانس جيداً.

خطوات العمل المخبرى:

1. تحضير السلسلة العيارية:

نجهز سلسلة عيارية بالتراكيز التالية: $1,2,4,6 \mu\text{g/ml}$ انطلاقاً من المحلول البنت بالإضافة إلى الشاهد وذلك مع

مراجعة التحرير الجيد بعد كل إضافة وفق الجدول التالي:

المجهول	4	3	2	1	شاهد	رقم الأنابيب
						المادة
-	1.5	1	0.5	0.25	-	حديد بنت ml تركيزه $40\mu\text{g/ml}$
0.5	-	-	-	-	-	حديد بنت ml المجهول التركيز
6	6	6	6	6	6	هيدروكسيلامين ml
2	2	2	2	2	2	فينانترولين ml 10-1
1.5	0.5	1	1.5	1.75	2	ماء قطر ml
10	10	10	10	10	10	الحجم النهائي ml
?	6	4	2	1	-	التركيز الجديد $\mu\text{g/ml}$

تحسب تراكيز الأنابيب الخاصة بالسلسلة العيارية وفق قانون التمديد:

$$(بعد التمديد) V = N \cdot V . (قبل التمديد)$$

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

مثال: حساب تركيز الأنابيب الأول

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

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

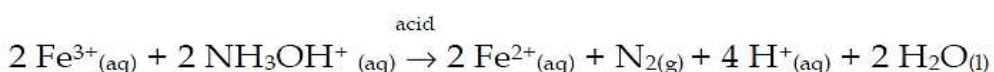
تقرأ السلسلة عند طول الموجة 510 nm

ملاحظات هامة جداً:

► يستعمل محلول الهيدروكسيلامين من أجل إرجاع الحديد الثلاثي إلى ثالثي وذلك من أجل الحصول على

المعقد المطلوب (أي الهيدروكسيلامين يقوم بالمحافظة على شوارد الحديد الثالثية فهي ممكن أن تتآكسد

إلى شوارد الحديد الثلاثي)



► نضع الهيدروكسيلامين أولاً قبل الفينانترولين وذلك خوفاً من وجود شوارد الحديد الثلاثية التي ممكن أن

تفاعل 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 تصغير الجهاز في كل مرة على محفد الشاهد.

2. رسم الخط البياني واستنتاج تركيز المجهول:

- ثبت على مقاييس الطيف الضوئي طول موجة الامتصاص الأعظمي 510 nm وتقرأ قيمة الامتصاص لأنابيب السلسلة والمجهول.
- يرسم الخط البياني بجعل التراكيز على محور السينات (x) ويعبر عن الامتصاص (الرقم من الجهاز) على محور العينات (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

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

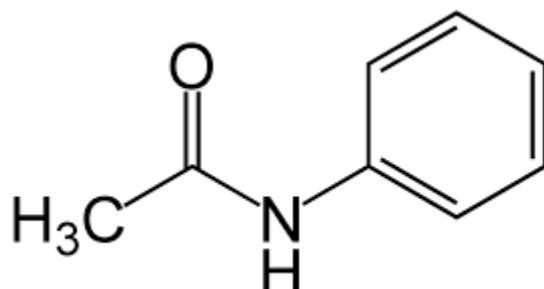
الجلسة العملية الثالثة

معاييره 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 . تتحل هذه المادة في الكحول بشكل جيد وكذلك في الماء المغلي إلا أنها ضعيفة الانحلال بالماء البارد وله خواص حمضية ضعيفة مثل الفينول. لتحضير محليل مائة من الباراسيتامول نستعين بالقليل من الكحول نحله 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 لأنها 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 الأشعة فوق البنفسجية القريبة (UV) وبعدها نقيس امتصاص المجهول ونستنتج تركيزه اعتماداً على السلسلة العيارية

المواد المستخدمة:

محلول عياري أم من الباراسيتامول تركيزه 1000 ppm ، 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 الأنابيب المادة
-	2	1	0.5	0.25	-	باراسيتامول بنت ml تركيزه $100\mu\text{g}/\text{ml}$
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 $\mu\text{g}/\text{ml}$

تحسب تركيز الأنابيب الخاصة بالسلسلة العيارية وفق قانون التمديد:

$$(قبل التمديد) V = N \cdot V . (بعد التمديد)$$

مثال: حساب تركيز الأنابيب الأول

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

► تمزج الأنابيب بشكل جيد ثم تفاصيل المحاليل العيارية المحضرة بجهاز السبيكتروفوتومتر عند

طول الموجة 245 nm .

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

► تسجل امتصاصات أنابيب السلسلة العيارية ونرسم خطأ بيانيًّا يعبر عن العلاقة بين تركيز الباراسيتامول (محور السينات) والامتصاص (محور العينات)

► العلاقة تشكل خط مستقيم مار من المركز (المبدأ) حسب علاقة لامبير-سيير

► 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

$$(بعد التمديد) V = N \cdot V . (قبل التمديد)$$

► حساب معامل الانطفاء الجزيئي للباراسيتامول:

من علاقة لامبير-سيير $A = c \cdot \epsilon$ يمكن حسابه من تركيز وامتصاص أي أنابيب من السلسلة

بعد تحويل واحدة التركيز إلى مول/لتر علماً أن الوزن الجزيئي للباراسيتامول هو g 151.

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 بشكلٍ غير نقى، 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 كلّ 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. التقيل (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 احلالها وحلها في محليل عضوية يصعب أن تمتزج.
6. هناك الكثير من الطرق الأخرى: كالطرد المركزي والدوامي، والبلورة، والترويق، والتجفيف، والرحلان الكهربائي، والتباير، والطفو، والترسيب، والتخليل، والتسامي، مbadلات الشوارد، الفصل بتشكيل المعقدات.

الاستخلاص (Extraction)

الاستخلاص هو طريقة كيميائية من طائق الفصل الكيميائي وتهدف إلى عزل وفصل مادة معينة مرغوبة عن مواد أخرى سبق وتم مزجها جميعاً معاً (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 مثل 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 ونسبة التوزع، كما سندرس العوامل المؤثرة على كفاءة الاستخلاص بأي من التفاعلات الثانوية المتضمنة للمذاب مثل توازنات حمض- أساس وتشكل المعقّدات ويحكم توزع المادة بين المحلولين 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. متوفّر
4. رخيص الثمن
5. لا يتفاعل مع المادة المراد تقطيّتها 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 PH الوسط
- اختيار الزمن المثالي للاستخلاص
- زيادة حجم محل المستخدم
- عملية التحريك ضمن حبابة الإبانة بطريقة دورانية لتأمين التماس بين الطورين وانتقال المادة بينهما.

استخلاص اليود

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

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

حيث $I_{2\text{org}}$: الطور العضوي $I_{2\text{eq}}$: الطور المائي

يحسب معامل التوزع من العلاقة:

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

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

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

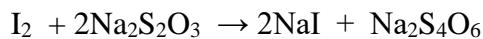
V_{org} : حجم الطور العضوي

V_{eq} : حجم الطور المائي

طريقة العمل:

المرحلة الأولى:

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



المرحلة الثانية:

1. يؤخذ 10ml من محلول اليود المائي في حبابة إبانة.
 2. يضاف له 10ml من الكلوروفورم.
 3. تقوم 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 تحت كبريتيت الصوديوم (N) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (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 الميلي مولات لليود في الطور المائي QA_0 قبل الاستخلاص
- حساب عدد الميلي مولات لليود في الطور العضوي QB_1 بعد الاستخلاص
- حساب عدد الميلي 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:

$$P = \frac{QB_1}{QA_0} \times 100$$

وتكون كمية اليود الغير مستخلصة (المتبقية بالطور المائي):

$$QA_1 = QA_0 - QB_1$$

الجلسة العلمية 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 (RSO_3H) ويسمى مبادل كاتيوني.

التجربة العملية: الفصل باستخدام مبادلات شاردية موجبة (كاتيونية)

- تحديد تركيز شوارد الكالسيوم Ca^{2+}

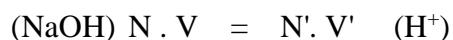
يحضر العمود بتعبئته بالمادة الصلبة بحرص شديد (حببات صغيرة) وتجري هذه العملية عادة بإضافة المادة ممزوجة مع الماء المقطر إلى العمود وتركها تستقر إلى ارتفاع 10 سم في العمود ويمكن رج العمود بصورة آلية لتجنب تشكيل فقاعات الهواء يغلق صنبور الساحة بعد الاستقرار للمبادل (المادة الصلبة) ويترك المبادل مغموراً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

يؤخذ 10 مل من محلول نترات الكالسيوم $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ وتسكب من أعلى العمود ، يجمع محلول 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 فتالين بواسطة هيدروكسيد الصوديوم المقيسة N 0.1 حتى ظهور لون وردي خفيف.

حدد الحجم اللازم للتعديل ثم احسب كمية الكالسيوم المحتاجة في العمود القوانين الازمة هي:



عدد مكافئات شوارد الكالسيوم = عدد مكافئات شوارد الهيدروجين



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

W: وزن الكالسيوم (غرام)

E_w: المكافئ الغرامي للكالسيوم (غرام)

وبعدها يمكن حساب النسبة المئوية لنيترات الكالسيوم في العينة.

الجلسة العلمية السادسة

الفصل بواسطة أعمدة التبادل الشاردي

مبدأ التجربة:

التبادل الأيوني (الشاردي) عملية يتم فيها تبادل الشوارد (متماطلة 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.

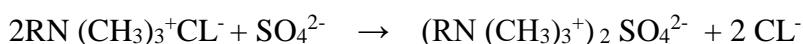
إن المبادلات الشاردية الصناعية مواد بوليميرية ذات وزن جزيئي مرتفع تحوي عدداً ضخماً من الزمر الوظيفية الشاردية في كل جزء في مجال تبادل الشوارد السالبة تستعمل مبادلات تحوي زمراً وظيفية أساسية وهي من نوع الأمينات بصورة عامة. فالمبادلات السالبة القوية تحوي زمراً أمينية رباعية مثل $(RN(CH_3)_3^+Cl^-)$.

التجربة العلمية: الفصل باستخدام مبادلات شاردية سالبة (أيونية)

- تحديد تركيز شوارد الكبريتات SO_4^{2-}

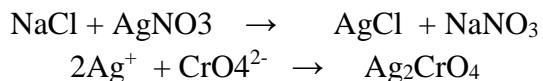
يحضر العمود بتعبيته بالمادة الصلبة بحرص شديد (حببات صغيرة) وتجري هذه العملية عادة بإضافة المادة الممزوجة مع الماء المقطر إلى العمود وتركها تسقى إلى ارتفاع 10 سم في العمود ويمكن رج العمود بصورة آلية لتجنب تشكيل فقاعات الهواء يغلق صنبور الساحة بعد الاستقرار للمبادل (المادة الصلبة) ويترك المبادل مغمورةً بالمياه ريثما تحضر محليل التجربة.

يؤخذ 10 مل من محلول كبريتات الصوديوم Na_2SO_4 وتسكب من أعلى العمود ، يجمع محلول 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 كروات البوتاسيوم بواسطة نترات الفضة المقيسة N 0.03 حتى ظهور لون برتقالي محمر بسبب ترسب كرومات الفضة.

معادلات تفاعلات التعديل:



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

القوانين اللازمة هي:

عدد مكافئات شوارد الكبريتات = عدد مكافئات شوارد الكلور

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

W: وزن الكبريتات (غرام)

E_w: المكافئ الغرامي للكبريتات (غرام)

وبعدها يمكن حساب النسبة المئوية لكبريتات الصوديوم في العينة.

الجلسة العلمية 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 مزاج معقدة يصعب كثيراً تحليلها بطرق أخرى، إذا لم نقل مستحيل. بدأ استعمال هذه الطرق منذ مطلع القرن العشرين تقريباً.

تعتمد نظرية الفصل على توزيع الخليط المراد فصلة بين سطحين مختلفين أحدهما يسمى السطح الثابت (Stationary Phase). والآخر يسمى السطح المتحرك (Mobile Phase). في علم الكروماتوغرافيا تمر المركبات المختلفة بال الخليط 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 وبالتالي 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 وتعدت طرقها بسرعة كبيرة معتمدة على اختلاف القدرة الإمتزازية للمركبات الكيميائية، فأمكن بسرعة وبدقة معرفة تركيب كثير من المركبات المشابهة في خواصها الكيماوية والفيزيائية. سنقتصر هنا على دراسة الكروماتوغرافيا الورقية.

الកروماتوغرافيا الورقية: بدأ تطبيق هذه الطريقة في عام 1944، وهي تتصف بالبساطة والحجم الصغير، وستعمل كثيراً في مجال الكيمياء الحيوية والعضوية. وتعتبر من أحد أنواع كرماتوغرافيا 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 السفلية لشريط طولي من ورق الترشيح السميك يحقق الشروط التالية:

1. نقىًّا (تتراوح نسبة السيلولوز فيه بين 96 - 99 %)
2. متجانس التركيب.
3. ليفي البنية.
4. وألا يحتوي على مركبات عضوية ولا عضوية

تعلق الورقة بعد ذلك شاقوليا بحيث يغمض الطرف السفلي منها الحاوي على العينة في سائل معين. فبسبب القوى الشعرية يرتفع السائل عبر الورقة نحو الأعلى، حاملا معه كلا من مركبات العينة بسرعة معينة. ويمكن لتسهيل عملية تحديد هوية هذه المركبات المختلفة، تجفف الورقة وتترش بكافش 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.

تنقل 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 محلول (أي المسافة بين خط البدء وجبهة محلول).

R_f : معامل تتعلق قيمته بطريقة الفصل المستعملة، وبنية المركب، وبنوع الورق، وبنوع محلول 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 محلول العضوي وهو عبارة عن مزيج من:

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

في قاع المقياس المدرج (البisher)، 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:

$$V_{ethanol} = (20/20+60+60) * 100 = 14ml \quad V_{ammonia, butanol} = (0/20+60+60) * 100 = 43ml$$

- تحضير ورقة الكروماتوغرافية: ارسم على ورقة الكروماتوغرافية بعد أن تقص بقياس يناسب البشر المستعمل بقلم الرصاص العادي خطأً يبعد 2 سم عن الطرف السفلي للورقة.

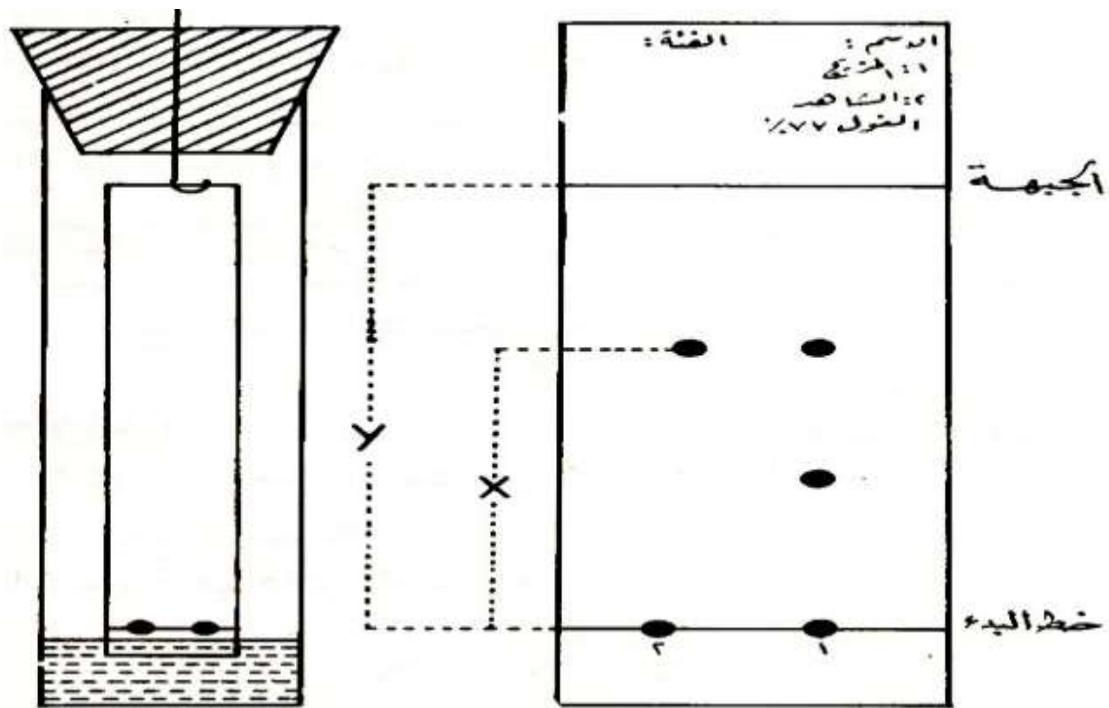
- قسم خط البداية إلى مسافات متساوية، وضع أربع نقاط بالقلم الرصاص.

- ضع نقطة من الحبر بواسطة الأنابيب 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 تغطى بغطاء مناسب. ثم اتركه مدة زمنية مناسبة حتى يصل محلول 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



الجلسة العملية الثامنة

الكروماتوغرافيا السائلة على عمود

هو نوع من أنواع الاستشراب يعتمد على مبدأ التوزع 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 الميثيلين (أزرق الميثيلين 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 يلغى امتصاصية السيلكاجيل فيكون الماء المحمل على السيلكاجيل هو الطور الثابت وبالتالي طريقة الفصل هي التوزع.

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) لترج معه أولاً والمادة الأكثر قطبية (أزرق الميثيلين) تبقى مع الطور الثابت الأكثر قطبية (الماء)

مبدأ العمل:

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

العمل المخبري:

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

2. نقوم بمهمة الحقن 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 السيليكا بمرور الطور المتحرك وتخرج من العمود لذلك نضغط عليها بالورقة

- يتوزع الضغط على السيليكا عند إضافة الطور المتحرك

4. نضيف الطور المتحرك 1 ml (إيثانول)

5. نستقبل السائل الخارج من العمود على أنابيب (كل 3 دقائق نستبدل الأنابيب _ نعتمد على الزمن)

6. نقوم بتعويض الطور المتحرك حتى يبقى مستوى ثابت في السيرنج

7. بعد خروج الهيليانتين وبعد خروج الإيثانول نوقف العملية ونقوم بإضافة 5ml ماء مقطر و0.5 ml

حمض الكبريت N 0.1 (نضيف حمض الكبريت لتوضيح لون الهيليانتين حيث يصبح لونه في

الوسط الحمضي أحمر كرزي وهو أوضح بكثير

8. وبعد ذلك نقوم بقياس امتصاصية الأنابيب على جهاز السبيكترو عند طول موجة $\lambda=510\text{nm}$

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

- الأنابيب غير الملونة والتي لا تحوي هيليانتين 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: 5ml ماء مقطر و0.5 ml 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 داخليان يشكلان مثلث نحسب

مساحته من العلاقة:

مساحة المثلث = نصف القاعدة \times الارتفاع

القاعدة: البعد بين نقطتي التقائه 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

ويمكنا 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 cm^2 يكون التركيز 2 mg/ml

تعريف هامة:

مخطط الاستشراط: 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) $Rs > 1$ ← يكون لدينا قمتين متداخلتين (الفصل سيء)

(2) $Rs < 1$ ← يكون الفصل مقبول ولكن تكون القمتين قريبتين من بعضهما.

(3) $Rs = 1$ ← يكون الفصل كامل(جيد) يوجد مسافة بين القمتين

نتيجة: في الفصل على عمود يمكننا
الكشف كيفياً: من خلال حساب زمن الاحتباس
الكشف كمياً: من خلال حساب المساحة تحت المنحني

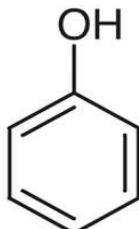
الجلسة العملية التاسعة

معاييره الوظيفية الفينولية

الفينول هو مركب صلب بلوري عديم اللون ذو رائحة قاربة لطيفة، وغالباً ما يشار إليها برأحة المشافي

الوظيفة الفينولية: هي حلقة عطرية تحوي زمرة OH.

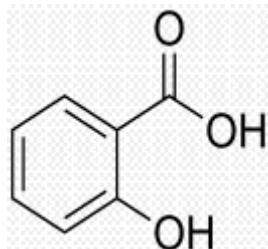
الصيغة الكيميائية للفينول: C_6H_5OH



يستعمل الفينول كمطهر سطوح (مطهر خارجي)

تعتبر مشتقات الفينول ذات صفة حمضية ضعيفة

معاييره الوظيفية الفينولية: نستخدم صفصفات الصوديوم في عملية المعايرة، لأنها تتحل بالماء بسهولة



التي لها الصيغة الكيميائية: HOC_6H_4COONa

لم نستخدم صفصفات المتيل ولا حمض الصفصف لأنهما لا ينحلان بالماء، ويجب حلهما بالغول.

الهدف من المعايرة: حساب تركيز صفصفات الصوديوم.

الكواشف المستخدمة:

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

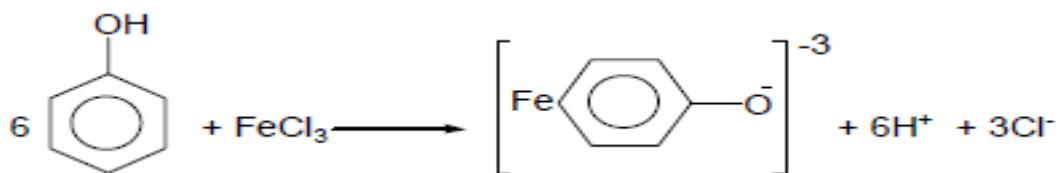
يوزن مقدار غ من فوق كلور الحديد وتذاب بحوالي مل من الماء ثم يكمل بالماء المقطر حتى خط العياري (في حال لم يكن محلول رائقاً نخضه بقليل من حمض كلور الماء وينظر حتى ترشيحه).

- محلول عياري لصفصفات الصوديوم 10%

يوزن مقدار 10gr من صفصفات الصوديوم وتنقل لباليون سعة لتر تذاب بأقل كمية من الماء المقطر ثم يكمل حجم البالون حتى خط العيار بالماء المقطر ويجلس جيداً.

مبدأ المعايرة:

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



حيث تتناسب شدة اللون طرداً مع تركيز الصفصفات.

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 فتحول الوظيفة الفينولية إلى وظيفة كيتونية والكيتون لا يشكل معقد مع فوق كلور الحديد.

► لماذا لا نضيف مادة قلوية؟

بسبب تشكيل راسب هيدروكسيد الحديد $\text{Fe}(\text{OH})_3$ من تفاعل زمرة 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 صفصفات 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 الصفصفات/l 1g/l
1	-	-	-	-	-	صفصفات 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 مطر ml

- يتم المزج جيداً، ونمزج كل أنبوب أثناء التحضير بعد كل إضافة حتى يتم التفاعل.
- ترك الأنابيب 10 دقائق: لأن الامتصاص يزداد مع الزمن وحتى نصل إلى مرحلة الامتصاص الأعظمي والتي يثبت بعدها التركيز لفترة معينة وذلك نتيجة اكتمال تشكيل المعقد.

➤ نقيس الامتصاص عند طول الموجة ال أعظمي $\lambda_{max}=525 \text{ nm}$

حساب التراكيز:

- أخذنا محلول صفصفات أم تركيزه $10\text{g/l}=10000 \text{ ppm}$

- لتحضير محلول بنت أخذنا 5ml ومددنا حتى 50ml

- فيكون تركيز محلول البنت:

$$\begin{aligned} C \times V &= C \times V' \\ 10000 \times 5 &= C' \times 50 \\ C' &= 1000 \text{ ppm} = 1\text{g/l} \end{aligned}$$

حساب تراكيز الأنابيب في السلسلة:

□ الأنبوب الأول:

$$\begin{aligned} C \times V &= C \times V' \\ 1000 \times 0.2 &= C \times 10 \\ C' &= 20 \text{ ppm} \end{aligned}$$

□ الأنبوب الثاني:

$$\begin{aligned} C \times V &= C \times V' \\ 1000 \times 0.4 &= C \times 10 \\ C' &= 40 \text{ ppm} \end{aligned}$$

□ الأنوب الثالث:

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

$$1000 \times 0.6 = C \times 10$$

$$C = 60 \text{ ppm}$$

الأنوب الرابع:

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

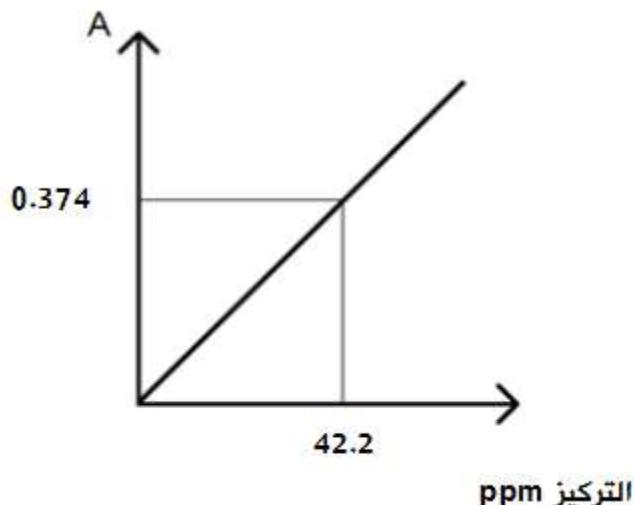
$$1000 \times 0.8 = C \times 10$$

$$C = 80 \text{ ppm}$$

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:

$$c \times v = c' \times v'$$

$$c \times 1 = 42.4 \times 10$$

$$c' = 424 \text{ ppm}$$

نحو إلى 1 g/l التقسيم على 1000 فيكون 0.424 g/l

الجلسة العلمية العاشرة استخلاص الكلورامفينيكول

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

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

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

الاستخدام الموضعي للكلورامفينيكول:

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.

انحلالية: ينحل الكلورامفينيكول في الكلوروفورم والإيتير، ونظراً لوجود مجموعات قطبية فهو ينحل في الماء الساخن. كما يعتبر الكلورامفينيكول معتملاً لا يتأثر بـ P^H الوسط.

استخلاص الكلورامفينيكول: سنستخلص الكلورامفينيكول من مرهم عيني، المرهم عبارة عن وسط زيتى لذلك نختار محل عضوى قادر على حل الكلورامفينيكول، حيث يحوى هذا المرهم مادة فعالة هي الكلورامفينيكول وسواقات.

يعتمد استخلاص الكلورامفينيكول على مبدأ التوزع بين طورين عضوى وآخر مائى حيث:

► الكلورامفينيكول مادة معتملة منحلة في الكلوروفورم والإيتير.

► سنقوم بحلها في الكلوروفورم ثم استخلاصها للطور المائى، نرشحها ثم نعايرها عند طول موجة $\lambda=278nm$ أي في مجال ال UV مستخدمين محاذف من الكوارتز.

► نقيس الامتصاص باستخدام أشعة ال UV لأنه يملك حلقة عطرية وروابط مضاعفة، كما أن الكلورامفينيكول غير ملون وبالتالي لا يتم امتصاصه في المجال المرئي Visible

► يمتلك الكلورامفينيكول خواص قطبية تأتي من: مجموعة NO_2 و Cl_2 ومجموعتي OH

العمل المخبري: يتم العمل المخبري على ثلاثة مراحل

1. الاستخلاص:

1) نأخذ فيول يحوي كمية من المرهم العيني الذي يحوي على كمية من الكلورامفينيكول.

2) نضع فوقه 10 ml كلوروформ كي نحل المادة الفعالة والسواغات، ونحرك بقضيب زجاجي حتى تمام الانحلال.

3) ننقل محتوى الفيول إلى حبة إبانة ونضيف 20 ml ماء ساخن ونحرك لمدة 5 دقائق.

4) نفتح غطاء حبة الإبانة بين كل فترة وأخرى لتخفيض الضغط، ينفصل الطوران عن بعضهما حيث يكون المائي في الأعلى والعضووي في الأسفل (الكلوروформ)

5) نحتفظ بالطور العضوي في فيول ونضع الخلاصة المائية في فيول آخر.

6) نعيد الطور العضوي إلى حبة 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 السيكتروفوتومتر ستكون النتائج كبيرة وغير

صحيبة وممكن أن تكون غير محددة. عندما تكون القراءة كبيرة جداً وغير محددة نلجأ إلى التمديد.

طريقة التحرير دائيرية بهدوء مع تفريغ الضغط من الحبة وتركها للراحة مدة 4 دقائق بعد فتح الغطاء.

• يجب الانتباه إلى تفريغ الضغط لأننا نستخدم ماء ساخن يؤدي لتبخّر الكلورامفينيكول وزيادة

الضغط

2. التمديد:

1) نأخذ 5ml من الخلاصة المائية الرشاحة ونمدها 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 $\lambda=278\text{nm}$.

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 للكلورامفينيكول عند طول موجة $\lambda=278\text{nm}$ هي 297.
- سيكون التركيز الناتج مقداراً بـ $\text{g}/100\text{ml}$.
- ثم نعود للتركيز في 5 ml الذي هو نفسه تركيز ال 100 ml

قراءة الامتصاص:

$$(مثلاً) A=0.311$$

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

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

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

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

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

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

حساب الكميات:

كل 10 ml فيها 0.01g كلورامفينيكول

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

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

إذا أردنا حساب المردود نطبق القانون:

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

- العملي في البسط: هي الكمية التي حسبناها من الطلب السابق.
- النظري في المقام: هي الكمية التي أخذناها من الكلورامفينيكول (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 إلغاً له وبالتالي تقل إلغاً المادة المراد استخلاصها بالماء وتنتقل للطور العضوي بشكل أكبر.

لماذا نستخلص الكلورامفينيكول بالماء؟

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

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

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