الجمهورية العربية السورية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة حماة
كلية الصيدلة

Syrian Arab Republic
Ministry of Higher Education
and Scientific Research
Hama University
Faculty of Pharmacy

د.فاديا الحاج حسين
د.شهامة عدي

المعايرات الطيفية

تعرف عملية المعايرة بأنها إضافة حجم محدد من مادة معلومة التركيز تتفاعل تفاعلاً تاماً مع حجم محدد من مادة مجهولة التركيز يطلب تحديده.

ونعرف نقطة التكافؤ بأنها النقطة التي يكون فيها عدد المكافئات الغرامية للمادة المعايرة يساوي عدد المكافئات الغرامية للمادة المعاير بها.

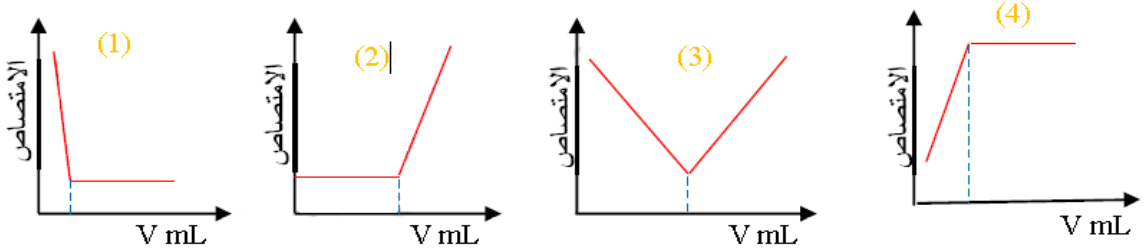
كيف نستدل على نقطة نهاية المعايرة؟

نقطة نهاية المعايرة هي نقطة انقلاب لون المشعر أو نقطة تشكل راسب أو تشكل معقد معروف وهي كلها طرائق كلاسيكية ومن الطرائق الآلية: نستدل على نقطة نهاية المعايرة بحصول قفزة كمونية أو انهيار حاد في الامتصاصية أو الناقلية الكهربائية وذلك تبعاً للإشارة التحليلية المعتمدة.

مبدأ المعايرات الطيفية:

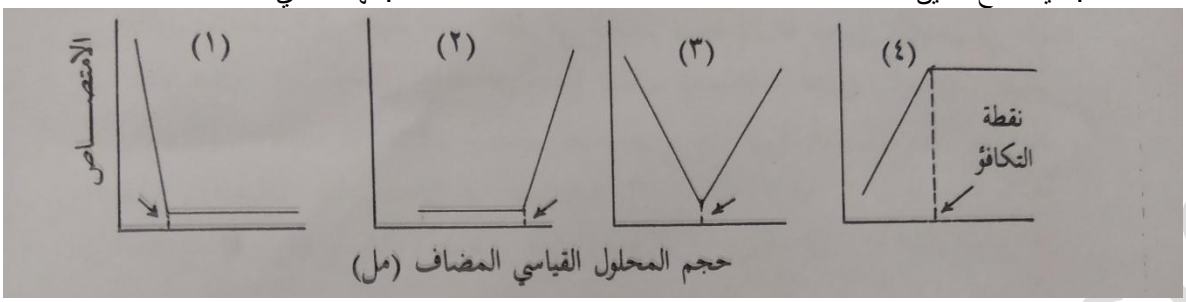
المعايرة الطيفية هي دراسة تغيرات امتصاصية محلول العينة لدى إضافة المحلول المعاير به وذلك للكشف عن نقطة نهاية المعايرة وذلك لإحدى المواد المتفاعلة أو إحدى المواد الناتجة عن التفاعل والتي لها المقدرة على الامتصاص في المجال المرئي أو فوق البنفسجي.

إن رسم العلاقة ما بين الامتصاص المقاس أثناء المعايرة وحجم المحلول المعاير به المضاف A= f (VT) يعطي خطان مستقيمان لهما ميلان مختلفان يتقابلان عند نقطة النهاية كما في الأشكال الآتية كما تتغير هذه الأشكال لنفس المحلول المعاير تبعاً لطول الموجة المستخدم أثناء القياس.



Dr Fadia Alhaj Hussien

د.فاديا الحاج حسين
د.شهامة عدي



1- معايرة محلول مادة ماصة بمحلول قياسي لمادة غير ماصة (نواتج التفاعل غير ماصة).

2- معايرة محلول مادة غير ماصة بمحلول قياسي لمادة ماصة (نواتج التفاعل غير ماصة).

3- معايرة محلول مادة ماصة بمحلول قياسي لمادة ماصة (نواتج التفاعل غير ماصة).

4- معايرة محلول مادة غير ماصة بمحلول قياسي لمادة غير ماصة (نواتج التفاعل ماصة).

شروط إجراء المعايرة:

1- يجب أن يتم التفاعل وفق نسبة ستيكومترية ثابتة طيلة فترة المعايرة.

2- يجب أن يكون التفاعل سريع بشكل كافي.

3 – يجب أن يتم تحديد نقطة نهاية المعايرة بشكل واضح ومناسب.

أهم مزايا المعايرات الطيفية:

1- عدم الحاجة إلى تحضير سلسلة عيارية من المادة المدروسة على التوازي مع محاليل العينات المدروسة.

2- عدم الحاجة إلى مجانسة خلفية العينة مع خلفية السلسلة العيارية وذلك لأننا نعاير محلول العينة بالكامل.

3- إن دقة المعايرات الطيفية أفضل من طرائق الامتصاص المباشر حيث تصل إلى 0.5% وذلك لأن منحني المعايرة يعطي المعدل.

4- إمكانية تحديد تركيز أكثر من مكون بمعايرة واحدة بحساسية جيدة ودقة عالية نسبياً.

Dr.Fadia Alhaj Hussien

5- لا يشترط أن يكون التفاعل تاماً كما هو الحال في المعايرات التي تعتمد التغيرات الحاصلة عند نقطة النهاية ذلك لأن القياسات تؤخذ في المناطق البعيدة عن نقطة النهاية وبتمديد الخطين المستقيمين نحصل على نقطة النهاية ولهذا السبب يمكن استخدام محاليل ممددة جداً حيث لا يكون التغير البطيء عند نقطة التكافؤ عائقاً.

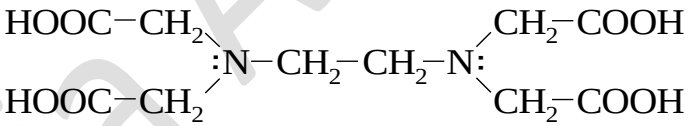
6- لا يشترط أن تمتص المادة المراد معايرتها طالما أن إحدى المواد الداخلة في التفاعل تتغير امتصاصيتها تبعاً لحجم المحلول المعاير به المضاف.

معايرات تشكل المعقدات

الغاية من التجربة:

معايرة محلول شوارد النحاس الثنائي وإيجاد تركيزه باستخدام المعايرات الطيفية.

من التفاعلات الكيميائية المعروفة هي التفاعلات التي يتم من خلالها تشكيل معقد منحل وثابت يمكن استخدامه للأغراض التحليلية. إن أحد أهم المركبات المعقدة هو الملح الصوديومي لايتلين ثنائي أمين رباعي حمض الخل (EDTA):



تأتي أهميته لأنه من المرتبطات الحاوية على ذرات الأوكسجين والآزوت والتي لديها الكترونات حرة لها القدرة على التساند مع المدارات الفارغة الموجودة في المدارات الالكترونية للذرات المعدنية المختلفة لتشكيل معقدات ثابتة ومنحلة في الماء مثل (Ni, Cu, Fe, Co...).

وأيضاً لأنه يشكل معقدات معدنية بنسبة ارتباط ثابتة (1:1) مع مختلف المعادن دون النظر إلى شحنتها.

يتم تحضير محلول EDTA في وسط قلوي، لأنه في الوسط الحمضي يؤدي إلى تحول المركب من ملح ثنائي الصوديوم Na_2H_2Y إلى الشكل الحمضي H_4Y الذي لا ينحل في الماء.

Dr.Fadia Alhaj Hussien

الجمهورية العربية السورية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة حماة
كلية الصيدلة

Syrian Arab Republic
Ministry of Higher Education
and Scientific Research
Hama University
Faculty of Pharmacy

د.فاديا الحاج حسين
د.شهامة عدي

المحاليل المطلوبة:

1- محلول **EDTA** تركيزه **0.02M** (المحلول المعاير به)

2- محلول واقي خلاتي **pH=5** والمكون من حمض الخل وخلات الأمونيوم

3- محلول مجهول التركيز للنحاس.

الإجراءات العملية:

-معايرة محلول النحاس المجهول التركيز بمحلول عياري من **EDTA** تركيزه **0.02M**: يشكل النحاس معقداً أزرق اللون مع **EDTA** له عصابة طيفية عريضة.

نحضر سلسلة محاليل تحوي الإضافات الآتية:

البلانك	V_{EDTA}, ml	حجم المحلول الموقي، ml	$V_{Cu,}$ ml	رقم المحلول
1.5 مل موقي ونكمل ل 50 مل بالماء المقطر	0	1.5	5	1
1.5 مل موقي مع 1 مل **EDTA** ونكمل ل 50 مل بالماء المقطر	1	1.5	5	2
1.5 مل موقي مع 2 مل **EDTA** ونكمل ل 50 مل بالماء المقطر	2	1.5	5	3
1.5 مل موقي مع 3 مل **EDTA** ونكمل ل 50 مل بالماء المقطر	3	1.5	5	4
1.5 مل موقي مع 4 مل **EDTA** ونكمل ل 50 مل بالماء المقطر	4	1.5	5	5
1.5 مل موقي مع **4.5** مل **EDTA** ونكمل ل 50 مل بالماء المقطر	4.5	1.5	5	6
1.5 مل موقي مع 5 مل **EDTA** ونكمل ل 50 مل بالماء المقطر	5	1.5	5	7

Dr.Fadia Alhaj Hussien

د.فاديا الحاج حسين
د.شهامة عدي

1.5 مل موقي مع 5.5 مل EDTA ونكمل ل 50 مل بالماء المقطر	**5.5**	**1.5**	**5**	**8**
1.5 مل موقي مع 6 مل EDTA ونكمل ل 50 مل بالماء المقطر	**6**	**1.5**	**5**	**9**
1.5 مل موقي مع 6.5 مل EDTA ونكمل ل 50 مل بالماء المقطر	**6.5**	**1.5**	**5**	**10**

ويتم تحضير كل محلول من محاليل السلسلة السابقة كما يلي:

1- نضع الكميات المحددة منكل محلول (النحاس، المحلول الموقي، **EDTA**) في دورق حجمي سعة **50ml**.

2- نتمم الحجم بالماء المقطر حتى العلام ثم نجانس المحلول.

3- نقيس امتصاصية كل محلول من محاليل السلسلة عند طول موجة الامتصاص الأعظمية للمعقد الناتج **(Cu-EDTA)** λ_{max} = **720 nm**.

4- نرسم العلاقة البيانية بين الحجم المضاف من محلول **EDTA** وبين امتصاصية كل محلول **$A= f(V_{EDTA})$**.

5- نستنتج الحجم اللازم من محلول **EDTA** للوصول إلى نقطة نهاية المعايرة (توافق نقطة الانعطاف) من المنحني الناتج.

5- نحسب تركيز محلول النحاس من قانون مور:

$$(M \times V)_{Cu} = (M \times V_{eq})_{EDTA}$$

$$M_{Cu} = \frac{(M \times Veq)_{EDTA}}{V_{Cu}}$$

$$M_{Cu} = \frac{0.02 \times V_{eq}}{5}$$

$$M_{Cu} = 0.004\ V_{eq}$$

Dr.Fadia Alhaj Hussien

الجمهورية العربية السورية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة حماة
كلية الصيدلة

Syrian Arab Republic
Ministry of Higher Education
and Scientific Research
Hama University
Faculty of Pharmacy

د.فاديا الحاج حسين

د.شهامة عدي

Dr.Fadia Alhaj Hussien