

## تقدير تركيز الفوسفات بالطرق الطيفية

ان امتصاص (Absorption) وانبعاث (Emission) الطاقة الشعاعية هو الأساس التي يعتمد عليه كثيراً من الطرق الكيميائية التحليلية إذ بتفسير هذه المعلومات يمكن الحصول على معلومات كمية ونوعية. فمن الناحية النوعية تستخدم مواقع خطوط أو حزم الامتصاصية والانبعاثية التي تحدث على الطيف الكهرومغناطيسي (Electromagnetic spectrum) دليلاً على وجود مادة خاصة إما من الناحية الكمية فيمكن تقدير تركيز المجهول من قياس شدة (Intensity) خطوط امتصاص وانبعاث المجهول والمحلول القياسي. ويمكن إعطاء المعلومات التي نحصل عليها من القياسات الطيفية على شكل رسم بياني بين الطاقة الإشعاعية الممتصة أو المنبعثة بدلالة الموقع على الطيف الكهرومغناطيسي ويدعى بالطيف. ويقاس موقع الامتصاص أو الانبعاث بوحدات الطاقة أو وحدات طول الموجة (Wave length).

حسب قانون بير-لامبرت، فإنه عند مرور ضوء أحادي الموجه خلال محلول في خلية ذات طول مسار ضوئي ثابت فإن الامتصاص يتناسب طردياً مع تركيز المحلول.

$$A = E b c$$

حيث أن:

$A$  = الامتصاص

$E$  = معامل الامتصاص المولاري (لتر/مول.سم) 2023-14

$b$  = طول مساء الضوء (سم)

$c$  = تركيز المحلول (مول/لتر)

$$E = a \times M.W$$

أي أن:

معامل الامتصاص المولاري = ثابت الامتصاص  $\times$  الوزن الجزيئي أو الوزن الذري

ويمكن التعبير عن حساسية الطريقتين بدالتين:

1. معامل الامتصاص المولاري: ويمكن حسابه بتطبيق قانون بير أو من المنحني القياسي بواسطة

الانحدار (Slope)

2. دلالة ساندل أو دلالة الحساسية

$$S = \frac{Mw}{E} = \frac{1}{a}$$

## المقدمة :

توجد مركبات الفسفور في المياه الطبيعية وفي مياه الفضلات المنزلية والصناعية بشكل ذائب أو بشكل بقايا عالقة فيها كما يمكن ان توجد في الرواسب القاعدية Sediment أيضاً. ان التركيب الكيميائي للفوسفات الموجودة في الماء يعتمد على نوعية الفضلات المطروحة في الماء، كما يلعب الرقم الهيدروجيني للماء دوراً مهماً في تحديد طبيعة هذا التركيب وبصورة عامة يمكن تصنيف مركبات الفسفور بشكلها الذائب والعالق في الماء إلى:

1. أورثو فوسفيت Ortho Phosphate

2. الفوسفات العضوية Organic Phosphate

3. بولي فوسفيت Poly phosphate .

### المصدر الرئيسي لمركبات الفسفور

إن المصدر الرئيسي لمركبات الفسفور في الماء هو وصول الأسمدة أو مساحيق الغسيل إلى المياه. كما قد تضاف كميات قليلة من الفوسفات كفوسفات الصوديوم في محطات التنقية لمعالجة تأثير العسرة للمياه المستعملة في الصناعة خاصة تلك التي تستعمل للغلايات.

(A) الأورثوفوسفيت Ortho phosphate تنتج بالدرجة الأولى من طرح فضلات مصانع الأسمدة أو من مياه الري التي تنجرف إلى المياه السطحية مع ماء المطر.

(B) الفوسفات العضوية Organic phosphate تنتج بالدرجة الأولى من الفعاليات الحيوية للنباتات المائية حيث تحول العوالق الأورثو فوسفيت إلى المركبات الفوسفاتية العضوية.

(C) البولي فوسفيت Poly phosphate تنتج من طرح فضلات مصانع مساحيق الغسيل أو مياه الفضلات المنزلية التي تحتوي على مساحيق الغسيل إذ يدخل مركب ثلاثي متعدد فوسفات الصوديوم Sodium tripoly phosphate في تركيبها الكيميائي والذي يتحلل ببطء في الماء لتكوين أورثوفوسفيت والآخر يتحلل بدوره بسهولة إلى مكونات بسيطة ليس لها أي تأثير سمي على البيئة ولكن تأتي مشكلة التلوث من الفسفور نفسه فهو من العناصر المغذية المهمة للنباتات المائية والذي يلعب دوراً أساسياً في عملية التركيب الضوئي مما يجعل الطحالب والأشنيات تنمو بصورة غير اعتيادية في الماء وتؤثر على تركيز الأوكسجين المذاب في الماء وعلى الناحية الجمالية للمورد المائي

## تقدير مركبات الفسفور:

قبل الدخول بعمليات تقدير مركبات الفسفور يمكن توضيح بعض الأمور المهمة المتعلقة بعمليات التقدير هذه فمثلاً:

الفوسفات الذائبة: هي تلك الفوسفات التي تمر من خلال ورق الترشيح ذو مسامية مقدارها (0.45) مايكروميتر، والفوسفات غير الذائبة هي التي لا تمر من خلاله ولكن عملياً التحميض والغليان يمكن ان تحولانها إلى أورثو فوسفيت ذائبة. كما يمكن ان تتأكسد الفوسفات العضوية والبولي فوسفات بالحامض القوي وتحلل إلى أورثو فوسفيت أيضاً والأخيرة يمكن قياسها بالطرق الطيفية مباشرة بعد تحويلها إلى إحدى مركباتها الملونة الذائبة.

وبهذا يمكن ان تتمثل عمليات تقدير مركبات الفسفور في الماء بعمليات الترشيح وعمليات الأكسدة والهضم ثم عمليات قياس التراكيز بالطرق الطيفية.

**ملاحظة:** إذا أريد تقدير الفوسفات الذائبة فيجب ترشيح العينة. أما إذا أريد تقدير الفوسفات الكلية فلا داعي للترشيح.

## الهضم:

بسبب وجود الفوسفات في النماذج على شكل مركبات مختلفة فعند الحاجة الى تقديرها كلياً فان عمليات الهضم قادرة على إذابة الفوسفات العالقة وقادرة على أكسدة المواد العضوية وكسر الأصرة C-P أو C-O-P وإعطاء فسفور كلي ذائب وعلى شكل أورثو فوسفيت.

وتعتمد عمليات الهضم والأكسدة على تركيب وتركيز الفوسفات الموجودة في النموذج. وهناك عدة طرق لهضم الفوسفات أهمها:

(1) الهضم بحامض البيركلوريك وهذه من أسرع وأفضل طرق الهضم وخاصة النماذج الصعبة التحلل مثل الرواسب Sediment.

(2) الهضم بحامض الكبريتيك – حامض النتريك Sulfuric acid-Nitric acid digestion وتستعمل عملية الهضم هذه لمعظم أنواع نماذج المياه.

## قياس التركيز:

إذا أريد تقدير مركبات الفسفور التي على شكل أورثوفوسفيت الذائبة فقط فيمكن قياسها بإتباع الطريقة اللونية Colorimetric method وبدون إجراء أي عملية هضم على العينة.

اما اذا أريد تقدير مركبات الفسفور الكلية الذائبة والعالقة فيجب إجراء إحدى عمليتي الهضم السابقتي الذكر لتحويلها إلى مركبات الاورثوفوسفيت ثم قياس تركيزها، حيث تتبع الطريقة اللونية في قياس تركيز الفوسفات التي على شكل أورثو فوسفيت وذلك بعد تحويلها إلى إحدى مركباتها الملونة الذائبة. وهناك طريقتين لتحويل الاورثو فوسفيت إلى مركباتها الملونة. وإختيار أحد هاتين الطريقتين يعتمد على تركيز الاورثوفوسفيت ومنها:

### 1- Vanadomolybdo Phosphoric acid Colorimetric method

تستعمل هذه الطريقة للعينات التي تحتوي على تراكيز مقدارها (1-20) ملغم/لتر فسفور في الفوسفات. حيث يتفاعل الاورثوفوسفيت مع موليبيدات الامونيوم في المحيط الحامضي، وبوجود الفناديوم يتحول إلى مركب Vanadomolybdo Phosphoric acid الذائب ذلون أصفر تعتمد شدته على تركيز الفسفور فيه. وعند وجود تركيز للحديدوز في العينة أكثر في (100) ملغم/لتر سيؤدي إلى تداخل أيوني عند القياس بهذه الطريقة ويعطي لون أزرق للمحلول بدلاً من اللون الأصفر.

### 2. طريقة كلوريد القصديروز Stannus Choride method

تستعمل هذه الطريقة الطيفية لقياس الفوسفات التي على شكل اورثو وتكون مناسبة لحدود تركيز (0.01-6) ملغم/لتر فسفور في الفوسفات الموجودة في النموذج وإنها أكثر حساسية من الطريقة الأولى وأقل تأثير منها بالتداخل الأيوني. ويتكون بهذه الطريقة Molybdophosphoric الذي يختزل إلى محول معقد ذو لون أزرق تعتمد شدة لونه على تركيز الفسفور فيه.

### المواد الكيميائية المستعملة:

1. محلول صبغة الفينولفثالين ph.ph

2. محلول الحامض القوي

ويحضر من إضافة (300) مل من حامض الكبريتيك المركز بهدوء إلى حوالي (600) مل من الماء المقطر. وبعد ان يبرد المحلول يضاف إليه (4) مللتر من حامض النتريك المركز ثم يكمل الحجم إلى اللتر بالماء المقطر.

### 3. محلول موليبيدات الأمونيوم

يذاب (25) غرام من موليبيدات الامونيوم ثنائية الماء  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  في (175) مل من الماء المقطر. ويضاف بهدوء (280) مل من حامض الكبريتيك المركز إلى (400) مل من الماء المقطر وبعد أن يبرد يضاف إليه محلول الموليبيدات ويخفف إلى اللتر بالماء المقطر.

### 4. محلول كلوريد القصديروز $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

يذاب (2.5) غم من كلوريد القصديروز إحدادي الماء  $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  في (100) مل من الكليسرول، يسخن على حمام مائي ويرج جيداً إلى ان تتم الإذابة.

### طريقة قياس العينات:

1. يضاف قطرة واحدة من صبغة الفينولفثالين إلى (100) مل من النموذج العديم اللون والكثرة. فإذا تلون النموذج باللون الرمادي الفاتح يضاف إليه محلول الحامض القوي قطرة قطرة إلى ان يختفي اللون فإذا احتاج إلى أكثر من خمس قطرات من محلول الحامض القوي يفضل أخذ كمية من النموذج أقل من (100) مل ثم تخفف إلى (100) مل بالماء المقطر.

2. يضاف بهدوء مع الرج (4) مل من محلول موليبيدات الامونيوم وعشرة قطرات من محلول كلوريد القصديروز وبهذا يتكون Molybdophosphoric acid في المحلول ذو اللون الأزرق الذي تعتمد شدة لونه على تركيز الفسفور فيه وعلى درجة حرارة المحلول ولذلك يجب ان تكون درجة حرارة النموذج بين (20-30) مؤوي.

3. بعد (10) دقائق وليس أكثر من (12) دقيقة يقاس الامتصاص باستعمال جهاز الطيف Spectrophotometer على طول موجة مقدارها (690 nm) وإستعمال الماء المقطر كبلانك لتصغير الجهاز. ولإجل تحديد تركيز الفوسفات في النموذج تقارن شدة لون محول النموذج مع قيم منحنى بياني قياسي يرسم لمجموعة من محاليل الفوسفات القياسية المعلومة التراكيز مع مقدار شدة لون محاليلها.

### 4. تحضير المنحنى البياني القياسي



يحضر المنحني البياني القياسي كما يلي:

1. تحضير محلول الفوسفات القياسي:

يذاب (0.2195) غم من  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  في كمية قليلة من الماء المقطر [[كل مل واحد من هذا المحلول يحتوي على (50  $\mu\text{g}$ ) فسفور وما يعادل (154  $\mu\text{g}$ ) فوسفات]] ثم يكمل الحجم الى اللتر بالماء المقطر.

2. تؤخذ مجموعة من حجوم مناسبة من محلول الفوسفات القياسي (1, 2, 3, 4, 5) مل ويخفف كل منها الى (100) مل بالماء المقطر فإذا كان هناك عمليات هضم قد تم إجراؤها على نموذج العينة فيجب أن تجري نفس العمليات على المحاليل القياسية لأن المواد المضافة أثناء عمليات الهضم تساعد على زيادة شدة اللون، أما إذا كان نموذج العينة بدون هضم فتكون المحاليل القياسية بدون هضم أيضاً.

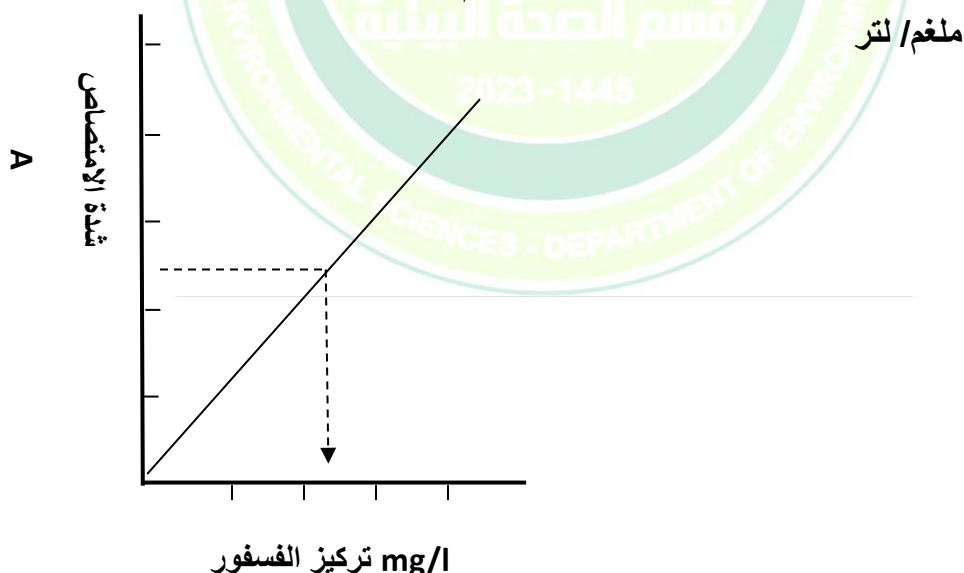
3. تجرى على هذه الحجوم نفس خطوات العمل المجرات على النموذج ثم تقاس شدة لونها على طول موجة مقدرها (690 nm) واستعمال الماء المقطر كبلانك لتصفير الجهاز.

4. يرسم المنحني البياني القياسي بين تركيز المحاليل القياسية التي يمكن حسابها من المعادلة ادناه وبين شدة لون هذه المحاليل (الامتصاصية).

ملغم فسفور في الحجم المأخوذ  $\times 1000$

تركيز الفسفور في المحلول القياسي المأخوذ =

الحجم بالمللتر بعد التخفيف



$H.W$  / أرسم المنحني البياني بين تركيز المحاليل القياسية والامتصاصية بدلالة تركيز الفوسفات في المحلول القياسي لنفس الحجوم المأخوذة في الفقرة (2).