

تقدير تركيز الفوسفات بالطرق الطيفية

ان امتصاص (Absorption) وابنبعث (Emission) الطاقة الشعاعية هو الأساس التي يعتمد عليه كثيراً من الطرق الكيمياء التحليلية إذ بتفسير هذه المعلومات يمكن الحصول على معلومات كمية ونوعية.

فمن الناحية النوعية تستخدم موقع خطوط أو حزم الامتصاصية والابناعائية 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 وابنبعث المجهول والمحلول القياسي. ويمكن إعطاء المعلومات التي نحصل عليها من القياسات الطيفية على شكل رسم بياني بين الطاقة الإشعاعية الممتصة أو المنبعثة بدلالة الموضع على الطيف الكهرومغناطيسي ويدعى بالطيف. ويقاس موقع الامتصاص أو الابناعاث بوحدات الطاقة أو وحدات طول الموجة (Wave length).

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

$$A = E b c$$

حيث أن:

A = الامتصاص

E = معامل الامتصاص المولاري (لتر/مول.سم)

b = طول مسأء الضوء (سم)

c = تركيز محلول (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 بدلالتين:

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 ذاتي أو بشكل بقايا عالقة فيها كما يمكن ان توجد في الرواسب القاعدية **Sediment** أيضاً.

ان التركيب الكيميائي للفسفات 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 بشكليها الذائب والعلق في الماء إلى:

1. أورثوفوسفيت 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 الصوديوم في محطات التصفية 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 تترجف إلى المياه السطحية مع ماء المطر.

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

(C) البولي فوسفيت Poly phosphate فتتخرج من طرح فضلات مصانع مساحيق الغسيل أو مياه الفضلات المنزلية التي تحتوي على مساحيق الغسيل إذ يدخل مركب ثلاثي متعدد فوسفات الصوديوم في تركيبها الكيميائي والذي يتحلل ببطء في الماء لتكوين Sodium tripoly phosphate أورثوفوسفيت والأخير 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 والأسنات 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) مايكرومتر، والفوسفات غير الذائبة هي التي لا تمر من خلاله ولكن عملياً التحميض والغليان يمكن ان تحوّلها إلى أورثو فوسفيت ذائبة. كما يمكن ان تتأكسد الفوسفات العضوية والبولي فوسفات بالحامض القوي وتحلل إلى أورثوفوسفيت أيضاً والأخيرة يمكن قياسها بالطرق الطيفية مباشرة بعد تحويلها إلى أحدى 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 أردت تقدير الفوسفات الذائبة فيجب ترشيح العينة. أما إذا أردت تقدير الفوسفات الكلية فلا داعي للترشح.

الهضم:

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

وتعتمد عمليات الهضم والأكسدة على تركيب وتركيبز 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 النتریک *Sulfuric acid-Nitric acid digestion* و تستعمل عملية الهضم هذه لمعظم أنواع نماذج المياه.

قياس التركيز:

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

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

Vanadomolybdo Phosphoric acid Colorimetric method -1

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

2. طريقة كلوريد القصديرور Stannus Chloride method

تستعمل هذه الطريقة الطيفية لقياس الفوسفات التي على شكل اورثوفوسفيت الذائبة لحدود تركيز (0.01-6) ملغم/لتر فسفور في الفوسفات الموجودة في النموذج وإنها أكثر حساسية من الطريقة الأولى وأقل تأثير منها بالتدخل الأيوني. ويكون بهذه الطريقة Molybdophosphoric acid الذي يختزل إلى محلول معقد ذو لون أزرق تعتمد شدته لونه على تركيز الفسفور فيه.

المواد الكيميائية المستعملة:

1. محلول صبغة الفينولفاتلين ph.ph

2. محلول الحامض القوي

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

3. محلول مولبيدات الأمونيوم

يذاب (25) غرام من مولبيدات الأمونيوم 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 المولبيدات ويخفف إلى اللتر بالماء المقطر.

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

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

طريقة قياس العينات:

1. يضاف قطرة واحدة من صبغة الفينولفاتلين إلى (100) مل من النموذج العديم اللون والكدرة. فإذا تلون النموذج باللون الرمادي الفاتح يضاف إليه محلول الحامض القوي قطرة قطرة إلى أن 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 مولبيدات الأمونيوم وعشرة قطرات من محلول كلوريد القصديروروز وبهذا يتكون **Molybdophosphoric acid** في محلول ذو اللون الأزرق الذي تعتمد شدة لونه على تركيز الفسفور فيه وعلى درجة حرارة محلول ولذلك يجب أن تكون درجة حرارة النموذج بين (20-30) مئوي.

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

4. تحضير المنحني البياني القياسي

يحضر المنحني البياني القياسي كما يلي:

1. تحضير محلول الفوسفات القياسي:

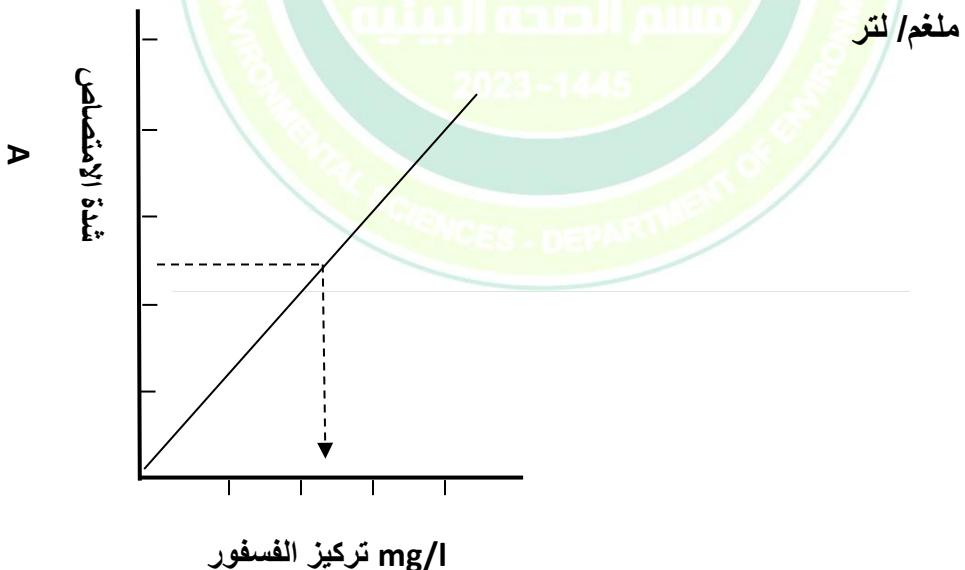
يذاب (0.2195) غ من KH_2PO_4 في كمية قليلة من الماء المقطر [[كل مل واحد من هذا محلول يحتوي على (50) μg فسفور وما يعادل (154) μg فوسفات]] ثم يكمل الحجم إلى اللتر بالماء المقطر.

2. تؤخذ مجموعة من حجوم مناسبة من محلول الفوسفات القياسي (1, 2, 3, 4, 5) مل ويخفف كل منها إلى (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 تفاص شدة لونها على طول موجة مقدراها (690 nm) واستعمال الماء المقطر كبلانك لتصغير الجهاز.

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

$$\text{ تركيز الفسفور في محلول القياسي المأخوذ = } \frac{\text{ملغم فسفور في الحجم المأخوذ} \times 1000}{\text{الحجم بالملتر بعد التخفيف}}$$



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