



دانشگاه پیام نور

شیمی تجزیه (۱)

(رشته شیمی)

دکتر عزیزاله نژادعلی

بسم الله الرحمن الرحيم

پیشگفتار ناشر

کتاب‌های دانشگاه پیام نور حسب مورد و با توجه به شرایط مختلف یک درس در یک یا چند رشته دانشگاهی، به صورت کتاب درسی، متن آزمایشگاهی، فرادرسی، و کمک‌درسی چاپ می‌شوند.

کتاب درسی ثمرهٔ کوشش‌های علمی صاحب اثر است که براساس نیازهای درسی دانشجویان و سرفصل‌های مصوب تهیه و پس از داوری علمی، طراحی آموزشی، و ویرایش علمی در گروه‌های علمی و آموزشی، به چاپ می‌رسد. پس از چاپ ویرایش اول اثر، با نظرخواهی‌ها و داوری علمی مجدد و با دریافت نظرهای اصلاحی و متناسب با پیشرفت علوم و فناوری، صاحب اثر در کتاب تجدیدنظر می‌کند و ویرایش جدید کتاب با اعمال ویرایش زبانی و صوری جدید چاپ می‌شود.

متن آزمایشگاهی (م) راهنمایی است که دانشجویان با استفاده از آن و کمک استاد، کارهای عملی و آزمایشگاهی را انجام می‌دهند.

کتاب‌های فرادرسی (ف) و **کمک‌درسی** (ک) به منظور غنی‌تر کردن منابع درسی دانشگاهی تهیه و بر روی لوح فشرده تکثیر می‌شوند و یا در وبگاه دانشگاه قرار می‌گیرند.

مدیریت تولید مواد و تجهیزات آموزشی

فهرست

پیشگفتار

فصل ۱. مقدمه‌ای بر شیمی تجزیه

- ۱-۱ نقش و اهمیت شیمی تجزیه در علوم مختلف ۱
۲-۱ طبقه‌بندی در شیمی تجزیه ۵
۳-۱ فرایندها و مدیریت تجزیه شیمیایی ۸
۱-۳-۱ نمونه برداری و تهیه نمونه نمایانگر ۹
۲-۳-۱ پیش عمل آوری آزمایشگاهی نمونه ۱۰
۳-۳-۱ انتخاب روش و رفع مزاحمت ۱۳
۴-۳-۱ تجزیه شیمیایی ۱۳
۵-۳-۱ ارزیابی داده‌ها ۱۳
۶-۳-۱ گزارش نهایی ۱۴

فصل دوم. محاسبات غلظت در محلول‌های آبی

- ۱-۲ غلظت محلول و برخی از تعاریف آن ۱۵
۱-۱-۲ مولاریته تعادلی، C_M ۱۵
۲-۱-۲ فرمالیته یا مولاریته تجزیه ای، F ۱۷
۳-۱-۲ نرمالیه، N ۲۲
۴-۱-۲ مولالیه، m ۲۶
۵-۱-۲ غلظت درصدی ۲۸
۶-۱-۲ قسمت در میلیون، ppm ۳۰
۷-۱-۲ تابع P ۳۲
۲-۲ معادله‌های شیمیایی و استوکیومتری واکنش ۳۵
پرسش‌ها و مسائل ۳۹

فصل سوم. ارزیابی داده‌های تجزیه‌ای

- ۱-۳ انواع خطاها ۴۵
۱-۱-۳ ارزیابی خطاهای سیستماتیک ۴۶
۲-۳ تعریف برخی از اصطلاحات ۴۸
۱-۲-۳ صحت ۴۹
۲-۲-۳ دقت ۵۰
۳-۲-۳ تعصب ۵۰
۴-۲-۳ میانگین، میانه و مد ۵۱
۵-۲-۳ انحراف استاندارد ۵۳
۶-۲-۳ مفهوم اصطلاح نمونه و جامعه ۵۶

۵۷	۳-۳ توزیع خطاها
۶۰	۳-۴ فواصل اطمینان
۶۱	۳-۴-۱ تعیین فاصله اطمینان
۶۵	۳-۵ آزمون های معنی دار
۶۵	۳-۵-۱ آزمون Q
۶۷	۳-۵-۲ آزمون T_n
۶۸	۳-۵-۳ آزمون انحراف متوسط
۶۹	۳-۵-۴ مقایسه یک میانگین تجربی با یک مقدار معلوم
۷۰	۳-۵-۵ آزمون مقایسه دو میانگین تجربی
۷۲	۳-۵-۶ آزمون مقایسه دقت اندازه گیری ها (آزمون F)
۷۴	۳-۶ ارقام با معنی
۷۴	۳-۶-۱ برخی از قواعد ارقام با معنی
۷۵	۲-۶-۲ ارقام با معنی در محاسبات
۷۵	۳-۶-۳ ارقام با معنی در جمع و تفریق
۷۶	۳-۶-۴ تعداد ارقام با معنی در ضرب و تقسیم
۷۶	۳-۶-۵ تعداد ارقام با معنی در محاسبات لگاریتم و آنتی لگاریتم
۷۷	۳-۷ انحراف استاندارد در محاسبات و نتایج حاصل
۷۹	۳-۸ روش حداقل مربعات
۸۲	پرسش ها و مسائل

۸۷	فصل چهارم. تجزیه وزنی
۸۷	۴-۱ مقدمه
۸۸	۴-۲ انواع روش های تجزیه وزنی
۸۹	۴-۲-۱ وزن سنجی رسوبی
۹۱	۴-۳ مکانیسم رسوب گیری
۹۳	۴-۳-۱ رسوب های کلئیدی
۹۵	۴-۴ آلودگی رسوب ها
۹۷	۴-۴-۱ خطای کمی ناشی از آلودگی رسوب ها
۹۹	۴-۵ خشک کردن و سوزاندن رسوب
۱۰۰	۴-۶ کاربردهای کمی تجزیه وزنی
۱۰۰	۴-۶-۱ تجزیه گونه های معدنی
۱۰۲	۴-۶-۲ تجزیه وزنی به کمک واکنشگرهای آلی
۱۰۳	۴-۷ محاسبات کمی تجزیه وزنی
۱۰۵	پرسش ها و مسائل

۱۰۹	فصل پنجم. تعادلات شیمیایی در آب
۱۰۹	۵-۱ ثابت تعادل و رابطه آن در محلول های آبی
۱۱۰	۵-۲ انواع تعادلات در محلول آبی
۱۱۰	۵-۳ ثابت تفکیک خودبه خودی آب
۱۱۵	۵-۴ ثابت تعادل اسید ضعیف
۱۱۸	۵-۵ ثابت تعادل باز ضعیف
۱۲۰	۵-۶ ثابت های تفکیک اسید - باز مزدوج
۱۲۳	۵-۷ ثابت تعادل انحلال پذیری
۱۲۵	۵-۷-۱ اثر یون مشترک

۱۲۸	۸-۵ تعادل تشکیل کمپلکس
۱۳۰	۹-۵ تعادل واکنش‌های اکسایش و کاهش
۱۳۳	۱۰-۵ ثابت تعادل توزیع
۱۳۴	۱۱-۵ قدرت یونی، فعالیت و ضریب فعالیت
۱۳۸	۱-۱۱-۵ قانون حد دبای هوکل
۱۳۹	۲-۱۱-۵ معادله توسعه یافته دبای - هوکل
۱۴۵	پرسش‌ها و مسایل

۱۴۹	فصل ششم. حلالیت در سیستم‌های پیچیده
۱۴۹	۱-۶ مراحل حل سیستماتیک مسئله
۱۴۹	۱-۱-۶ تعادلات مرتبط با مسئله و تعریف ثابت‌های تعادل
۱۵۰	۲-۱-۶ معادله موازنه جرم (m.b)
۱۵۱	۳-۱-۶ معادله موازنه بار (c.b)
۱۵۵	۴-۱-۶ مقایسه تعداد غلظت گونه‌های مجهول و تعداد معادله‌های مستقل
۱۵۶	۵-۱-۶ استفاده از تقریب، حل مسئله و امتحان تقریب
۱۶۰	۲-۶ تعادلات حلالیت و اثر Ph
۱۶۱	۱-۲-۶ حلالیت نمک‌های کم محلول در pH ثابت
۱۶۲	۲-۲-۶ حلالیت نمک‌های کم محلول در pH متغیر
۱۶۷	۳-۶ اثر دما بر حلالیت
۱۶۸	۴-۶ اثر عامل رسوب دهنده بر حلالیت
۱۷۱	پرسش‌ها و مسائل

۱۷۳	فصل هفتم. مقدمه‌ای بر روش‌های حجمی
۱۷۳	۱-۷ اصول سنجش‌های حجمی
۱۷۵	۱-۱-۷ شرایط سنجش حجمی
۱۷۶	۲-۷ طبقه‌بندی روش‌های حجمی
۱۷۷	۳-۷ استاندارد اولیه
۱۷۹	۴-۷ محلول‌های استاندارد
۱۸۰	۵-۷ محاسبات در روش‌های حجمی
۱۸۶	پرسش‌ها و مسائل

۱۸۷	فصل هشتم. سنجش‌های رسوبی
۱۸۷	۱-۸ مقدمه
۱۸۹	۲-۸ اثر غلظت بر ارتفاع منحنی در نقطه پایانی
۱۹۰	۳-۸ اثر کامل بودن واکنش بر ارتفاع منحنی در نقطه پایان
۱۹۰	۴-۸ شناساگرها برای سنجش‌های رسوبی
۱۹۱	۱-۴-۸ روش موهر و تشکیل رسوب رنگی
۱۹۳	۲-۴-۸ روش والهارد: تشکیل کمپلکس رنگی
۱۹۴	۳-۴-۸ روش فاجانز: شناساگرهای جذب سطحی
۱۹۷	۵-۸ محاسبه غلظت واکنشگرها در حجم‌سنجی
۲۰۱	۶-۸ سنجش رسوبی مخلوط یون‌ها
۲۰۴	۷-۸ جدا سازی یون‌ها با کنترل غلظت عامل رسوب‌دهنده
۲۰۶	پرسش‌ها و مسائل

۲۱۱	فصل نهم. اسیدها و بازها
۲۱۱	۱-۹ تعریف اسید و باز
۲۱۲	۱-۱-۹ نظریه آرنیوس
۲۱۳	۲-۱-۹ نظریه برونستد-لوری
۲۱۵	۳-۱-۹ نظریه لوئیس
۲۱۷	۲-۹ شناساگرهای اسید - باز
۲۱۷	۱-۲-۹ تعیین دامنه تغییر رنگ یک شناساگر
۲۱۹	۲-۲-۹ خطای استفاده از شناساگر رنگی
۲۲۰	۳-۹ بررسی انجام پذیری یک سنجش اسید - باز
۲۲۳	۴-۹ محلول های بافر
۲۲۶	۱-۴-۹ تهیه محلول های بافر
۲۲۷	۲-۴-۹ ظرفیت بافری (β)
۲۲۹	۵-۹ سنجش های حجمی اسید - باز
۲۳۰	۱-۵-۹ حجم سنجی اسید - باز قوی
۲۳۴	۲-۵-۹ حجم سنجی اسید - باز ضعیف
۲۳۸	۶-۹ اسیدها و بازهای چند عاملی
۲۳۹	۱-۶-۹ توزیع گونه های اسید - باز به عنوان تابعی از pH
۲۴۶	۲-۶-۹ اسید - بازهای با بیش از یک گروه عاملی
۲۴۶	۷-۹ سنجش اسید - باز در محیط غیر آبی
۲۶۶	پرسش ها و مسائل

۲۷۱	فصل دهم. سنجش های تشکیل کمپلکس
۲۷۱	۱-۱۰ کمپلکس های کی لیت ساز
۲۷۳	۲-۱۰ کی لیت ساز EDTA
۲۷۹	۳-۱۰ ثابت تشکیل مشروط EDTA
۲۸۴	۴-۱۰ منحنی سنجش EDTA
۲۹۰	۱-۴-۱۰ سنجش های EDTA در حضور عوامل کمپلکس کننده دیگر
۲۹۷	۲-۴-۱۰ تعیین نقطه ختم عمل در سنجش های EDTA
۳۰۱	۵-۱۰ انواع روش های سنجش با EDTA
۳۰۱	۱-۵-۱۰ سنجش مستقیم با EDTA
۳۰۴	۲-۵-۱۰ سنجش معکوس با EDTA
۳۰۵	۳-۵-۱۰ سنجش جانشینی با EDTA
۳۰۶	۴-۵-۱۰ سنجش غیر مستقیم با EDTA
۳۰۶	پرسش ها و مسائل
۳۱۱	پاسخ برخی مسائل
۳۱۹	پیوست ها
۳۳۳	کتابنامه

پیشگفتار مؤلف

کتاب حاضر بر اساس سرفصل‌های درس شیمی تجزیه ۱ مصوب شورای عالی برنامه‌ریزی تألیف شده است. مطالب آن در ادامه مباحث مرتبط درس شیمی عمومی ۲ تدوین شده است.

مباحث کتاب شیمی تجزیه ۱ در چارچوب اهداف آموزشی دانشگاه پیام‌نور نوشته شده است. برای رسیدن به این هدف تلاش شده است که در هر بخش مثال‌های متنوع و مرتبط با متن آورده شود. علاوه بر آن در انتهای هر فصل تعدادی مسئله نیز طرح شده است تا به آن جامعیت بخشد.

مطالب شامل ده فصل است. فصل اول شیمی تجزیه، ارتباط آن با سایر علوم و قالب یک تجزیه شیمیایی را معرفی می‌کند. فصل دوم مروری بر تعاریف مختلف غلظت دارد تا دانشجویان قبل از مراجعه به مفاهیم دیگر با این اصطلاحات بیشتر آشنا شوند. در فصل سوم مطالب و مفاهیم آماری مرتبط با شیمی تجزیه آورده شده است تا نقش و جایگاه آمار در شیمی تجزیه معرفی شود. فصل چهارم یکی از روش‌های تجزیه کلاسیک یعنی تجزیه وزنی را مطرح می‌کند. در فصل پنجم تعادلات عمده‌ای که تجزیه کمی با آن سروکار دارد آورده شده است. فصل ششم مباحث مربوط به تعادلات حلالیت و نحوه حل یک مسئله پیچیده را به کمک معادلات موازنه بار و جرم آورده است. در فصل هفتم روش تجزیه حجمی به‌طور کلی و عمومی مطرح شده است تا خواننده قبل از مراجعه به فصول مختلف سنجش‌های حجمی با اصول آن در این فصل آشنا شود. فصول هشتم، نهم و دهم عمده روش‌های حجم‌سنجی یعنی روش‌های حجم‌سنجی رسوبی، اسید-باز و تشکیل کمپلکس را با جزئیات کامل آورده است.

هر اثر علمی بدون همکاری و هم فکری افراد دیگر کامل نمی‌شود. قبل از هر چیز از زحمات فراوان همکاران محترم آقایان دکتر محمود پایه‌قدر و دکتر حسین توللی اعضای محترم هیئت علمی دانشگاه پیام‌نور جهت ویراستاری علمی نهایت قدردانی می‌شود بدون شک همکاری توأم با دقت این همکاران باعث شد تا بسیاری از اشکالات پنهان، مشخص شده و رفع گردد. از همکار محترم خانم مینا اکبرپور همکار محترم شیمی تجزیه دانشگاه پیام‌نور مرکز بجنورد به خاطر حوصله فراوان در نمونه خوانی کتاب تشکر می‌گردد. از آقای علیرضا کریم‌زاده فارغ‌التحصیل رشته شیمی دانشگاه پیام‌نور مشهد که در اصلاحات گرافیکی و نگارشی با نهایت دقت تلاش زیادی داشتند قدردانی می‌شود.

با تمام تلاشی که برای کیفیت مطالب شده است بی تردید نکات مبهم احتمالی وجود دارد که امید است مدرسین محترم و دانشجویان عزیز ما را از نظرات و پیشنهادات خود بهره‌مند سازند.

عزیزاله نژادعلی
دانشیار شیمی تجزیه دانشگاه پیام‌نور مشهد

فصل اول

مقدمه‌ای بر شیمی تجزیه

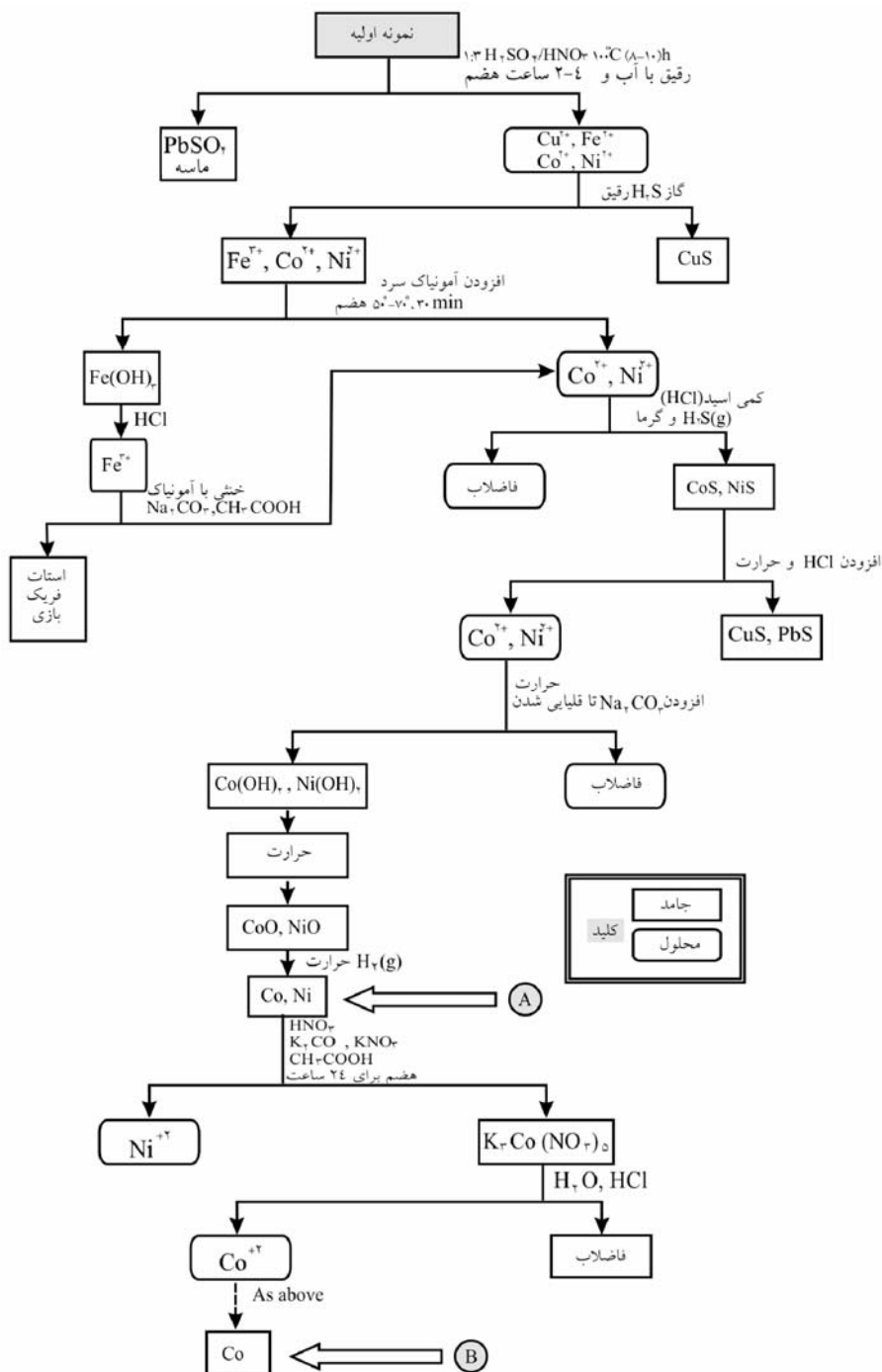
شیمی در واقع به مطالعه ماده، شامل ترکیب، ساختمان، خواص فیزیکی و واکنش‌پذیری آن گفته می‌شود. به منظور تخصصی کردن شیمی، آن را به شاخه‌های متعددی تقسیم‌بندی کرده‌اند. به طور معمول از چهار شاخه اصلی نام برده می‌شود که عبارتند از: شیمی آلی، شیمی فیزیک، شیمی معدنی و شیمی تجزیه.

۱-۱ نقش و اهمیت شیمی تجزیه در علوم مختلف

در این بخش سعی می‌شود تا ارتباط شیمی تجزیه با سایر علوم بیان شود. شیمی تجزیه مشابه سایر شاخه‌های شیمی نقش وسیعی در بررسی ترکیبات شیمیایی دارد. شیمی تجزیه شاخه‌ای از علم شیمی است که به سؤالات کیفی و کمی در مورد ترکیبات پاسخ می‌دهد. در بحث کیفیت حضور یا عدم حضور یک یا چند جزء در ترکیب مورد مطالعه مد نظر است و در بحث کمیت مقدار ماده موجود در آن ترکیب مورد بررسی قرار می‌گیرد. تمام شیمیدانان به طور معمول اندازه‌گیری کیفی یا کمی را انجام می‌دهند. در برخی از موارد عنوان می‌شود که شیمی تجزیه شاخه جداگانه‌ای از شیمی نبوده بلکه نقش آن کاربرد علم شیمی است. در واقع باید عنوان شود اساس شیمی تجزیه انجام آزمایش‌های معمول با دستور کار مشخص نیست، بلکه نقش آن بهبود و توسعه روش‌های موجود برای انواع نمونه‌های جدید و گسترش روش‌های اندازه‌گیری پدیده‌های موجود و جدید شیمی است. به عنوان مثال در تجزیه یک نمونه خاک کشاورزی روش‌های مختلف تجزیه کیفی و کمی وجود دارد اما به دلیل توسعه علوم مختلف و استفاده‌های متنوع از خاک در کشاورزی (مثلاً استفاده از حشره‌کش‌های

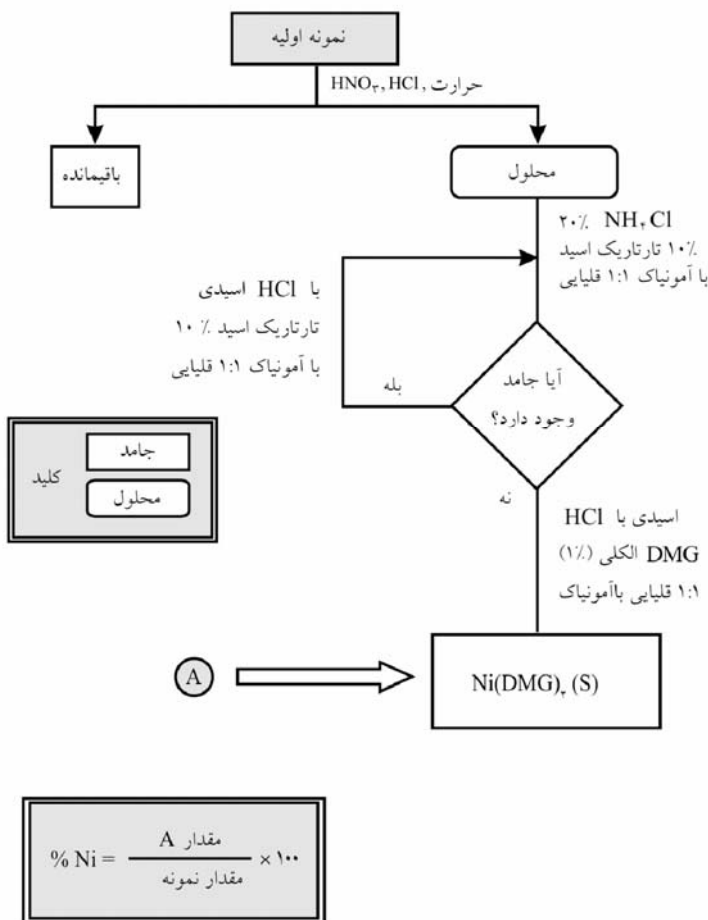
متعدد) ممکن است نیاز به توسعه تجزیه خاک به شیوه‌های جدیدتر باشد که شیمیدان تجزیه باید به دنبال راه‌های جدید برای بهبود روش‌های قبلی باشد. شکل ۱-۱ طرح‌واره‌ی جداسازی و اندازه‌گیری نیکل از یک نمونه سنگ را نشان می‌دهد. همان‌طور که شکل نشان می‌دهد در هر مرحله از جداسازی نیاز به دقت نظر شیمیدان تجزیه است و بسته به پیچیدگی بافت نمونه ممکن است راه‌های جدیدتر نیز توسعه پیدا کند.

توجه به مفهوم و کاربرد شیمی تجزیه نشان می‌دهد که نقش فراوانی در علوم مختلف دارد. اساساً به دلیل سروکار داشتن سایر علوم با مواد و ترکیبات، و از طرفی ماهیت شیمی تجزیه در بررسی اجزاء ترکیبات، الزاماً نیاز سایر علوم به این شاخه از شیمی را دوچندان می‌کند. همه ما حداقل یک بار به پزشک مراجعه کرده و برای ما آزمایش‌های مختلف نمونه‌های بیولوژیکی نظیر خون، سرم، ادرار و ... درخواست شده است. بدون شک پزشک در تصمیم‌گیری‌های حیاتی و مهم خود نمی‌تواند بدون پاسخ تجزیه کیفی و کمی نمونه‌های خواسته شده، نسخه خوبی را تجویز کند. در داروسازی و داروشناسی شیمی تجزیه نقش اصلی را در تجزیه داروها چه برای سنتز و تهیه دارو و چه برای شناسایی آن‌ها در نمونه‌های فیزیولوژیکی دارد. شیمی محیط زیست که شاید بتوان گفت زیر شاخه‌ای از شیمی تجزیه است کمک بسیار خوبی در بررسی آلودگی‌های زیست محیطی و شهرک‌های صنعتی دارد. با کمک تجزیه گازها و عناصر موجود در مناطق شهری (به‌خصوص مناطق صنعتی) می‌توان آلودگی این مناطق را کنترل کرد. در صنایع مختلف (پتروشیمی، مواد غذایی، خودروسازی، رنگ، چرم، لاستیک، پلیمر، متالورژی، کاغذ، چوب، شیشه‌سازی، کاشی و لعاب و ...) آزمایشگاه کنترل کیفیت نیاز به بررسی دائم کیفیت و کمیت مواد اولیه و محصول دارد. آب شرب لوله‌کشی منازل که از تصفیه خانه‌ها به منازل می‌رسد، همیشه توسط شیمیدان تجزیه در آزمایشگاه تصفیه خانه تجزیه شده و سپس قابل شرب می‌شود. در اکتشاف و استخراج معادن آزمایشگاه شیمی تجزیه نقش اصلی در امور مربوطه دارد به‌طوری‌که کوچک‌ترین سهل انگاری، بزرگ‌ترین خسارت‌ها را به مجموعه وارد می‌کند.

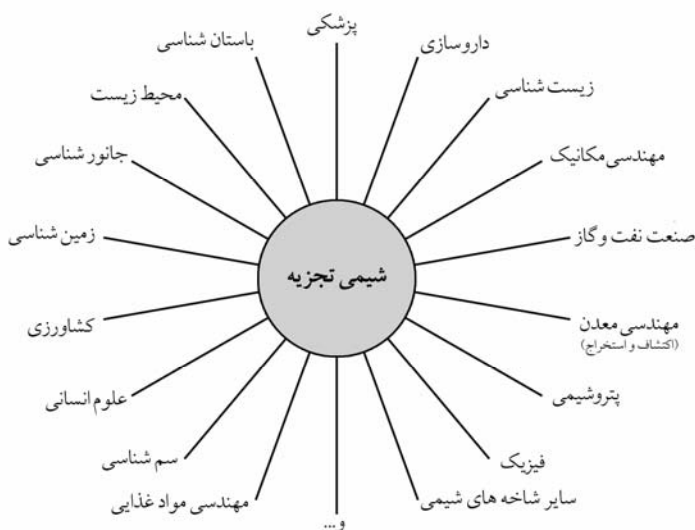


شکل ۱-۱. تجزیه وزنی نیکل در یک سنگ معدن.

ادامه تجزیه نیکل در سنگ معدن شکل (۱-۱):



نتایج دقیق آزمایشگاه شیمی تجزیه به یک قاضی در رشته حقوق کمک بسیار خوبی برای تصمیم‌گیری در مورد یک پرونده جنایی می‌کند. چنانچه خاک و آب مزارع کشاورزی با کمک شیمیدان تجزیه مورد مطالعه دقیق قرار گیرد، نتیجه حاصل باعث می‌شود تا تصمیمات کارشناس کشاورزی و تجویز نسخه او برای کشاورز مفید باشد. ملاحظه می‌شود شیمی تجزیه نقش محوری در بسیاری از علوم دارد و ارتباط تنگاتنگی بین علوم مختلف و شیمی تجزیه وجود دارد. شکل ۱-۲ طرح واره ارتباط شیمی تجزیه با علوم مختلف را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۲. طرح‌واره‌ی ارتباط شیمی تجزیه با علوم مختلف.

۲-۱ طبقه‌بندی در شیمی تجزیه

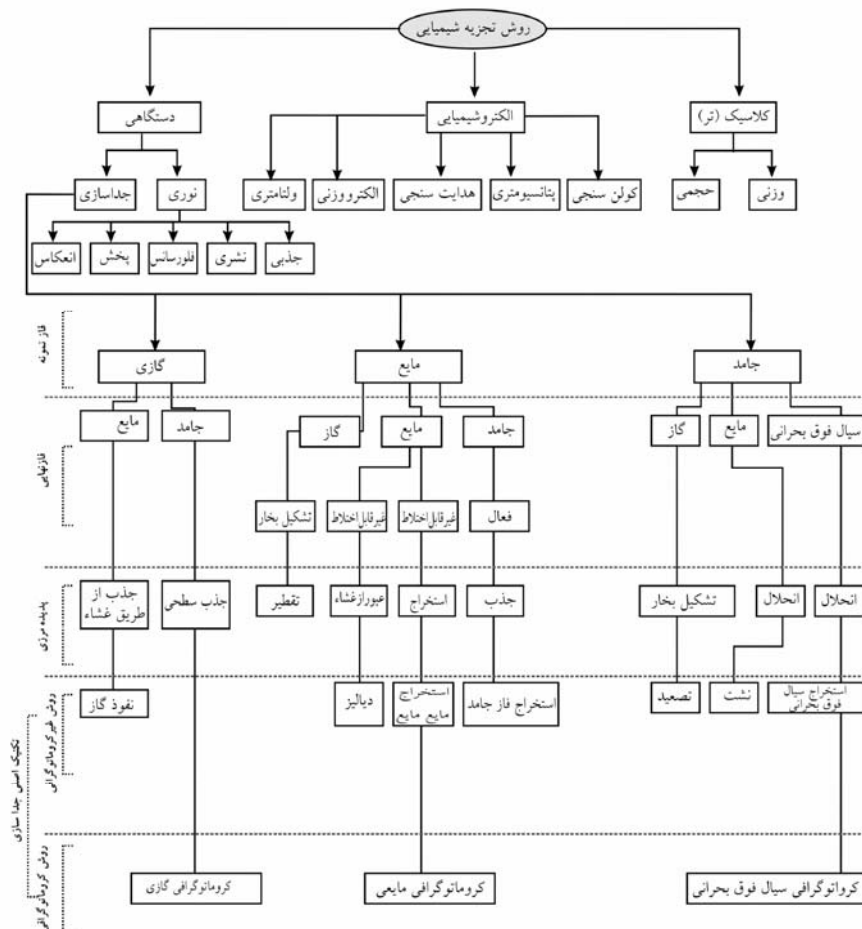
لازمه استفاده از اطلاعات زیاد شیمی در شیمی تجزیه، طبقه‌بندی روش‌های تجزیه‌ای است. شاید سریع‌ترین روش تقسیم‌بندی، بر مبنای تجزیه کمی، تجزیه کیفی یا ساختمانی باشد. نوع دیگر طبقه‌بندی می‌تواند بر اساس روش استفاده شده در تجزیه باشد که در این صورت شیمی تجزیه به دو دسته کلاسیک و دستگاهی تقسیم می‌شود. نگاه کوتاه تاریخی در زندگی بشر نشان می‌دهد که انسان بر مبنای حس کنجکاوی، تجزیه کیفی ترکیبات را داشته، و از ترازو یا ظروف حجم‌سنجی برای وزن‌سنجی و حجم‌سنجی (اطلاعات کمی) استفاده و برخی واکنش‌های شیمیایی را پی‌گیری کرده است (شیمی تر^۱). بسته به ماده، روش‌های تجزیه دستگاهی به روش‌های نوری (اسپکتروفتومتری نشر و جذب نوری که شامل اسپکترومتری ملکولی و اتمی است)، روش‌های الکتروشیمیایی (پتانسیل سنجی، هدایت سنجی و الکترولیز) و روش‌های رادیوشیمیایی (رقیق‌سازی ایزوتوپی و فعال‌سازی نوترونی) تقسیم می‌شود (شکل ۱-۳).

روش‌های شیمیایی و فیزیکی جداسازی ترکیبات، در طبقه روش‌های شیمی تجزیه دستگاهی قرار می‌گیرد. روش‌های جداسازی شامل عبور ماده بین دو فاز است که عبارتند از: ۱) دو فاز گاز و مایع (مثل نفوذ گاز، تقطیر و کروماتوگرافی گازی)، ۲) دو فاز مایع (نظیر استخراج مایع - مایع، دیالیز و کروماتوگرافی مایعی)، ۳) دو فاز مایع و جامد (نظیر رسوب‌گیری، تعویض یون، استخراج فاز جامد و کروماتوگرافی مایع - جامد) و ۴) فاز جامد و سیال فوق بحرانی (نظیر استخراج مایع فوق بحرانی و کروماتوگرافی).

در تقسیم‌بندی دیگر بر مبنای طبیعت ماده و محلول مورد سنجش انواع روش تجزیه‌ای مطرح می‌شود. در اینجا براساس طبیعت آلی، معدنی و یا بیوشیمیایی ماده مورد نظر، روش تجزیه‌ای به کار برده می‌شود. به عنوان مثال اندازه‌گیری مقدار نقره (گونه معدنی) در سنگ معدن (نمونه معدنی)، تعیین حشره کش (گونه آلی) در نفت (نمونه آلی)، تعیین یون سدیم (گونه معدنی) در نمونه ادرار (نمونه بیوشیمیایی)، تعیین ترکیبات گوگرد دار (گونه آلی) در خاک (نمونه معدنی) از جمله مثال‌هایی هستند که نوع گونه و نمونه براساس طبیعت آن‌ها تعیین کننده روش تجزیه‌ای هستند. در مواردی نظیر حضور یک کاتیون در یک کمپلکس در طبقه ترکیبات آلی - فلزی تقسیم بندی می‌شود که در حالت‌های ذکر شده بالا قرار نمی‌گیرد.

اندازه اولیه نمونه پیچیدگی ویژه‌ای را در روش تجزیه‌ای ایجاد می‌کند. مثلاً آب دریا به راحتی در دسترس بوده و در مورد مقدار آن مشکل خاصی وجود ندارد، ولی یک لکه خون در یک صحنه جنایی، یا یک شیء کوچک باستانی در انتخاب روش و میزان نمونه محدودیت زیادی را ایجاد می‌کند. بر طبق اندازه نمونه مورد استفاده، روش‌های تجزیه‌ای به فرامیکرو^۱ ($>1\text{mg}$)، میکرو^۲ (10^{-2} - 10^{-3}g)، نیمه میکرو^۳ (10^{-1} - 10^{-2}g) و ماکرو^۴ ($< 10^{-1}\text{g}$) تقسیم‌بندی می‌شوند (جدول ۱-۱).

1. Ultramicro analysis
2. Micro analysis
3. Semi-micro analysis
4. Macror analysis



شکل ۳-۱ طرح واره‌ی کلی طبقه‌بندی روش‌های تجزیه‌ای بر اساس روش مورد استفاده.

جدول ۱-۱. طبقه‌بندی روش‌های تجزیه‌ای بر پایه اندازه نمونه.

روش	وزن نمونه (mg)	حجم نمونه (μl)
مزو	> ۱۰۰	> ۱۰۰
نیمه میکرو	۱۰-۱۰۰	۵۰-۱۰۰
میکرو	۱-۱۰	< ۵۰
فرامیکرو	< ۱	

روش‌های مختلف تجزیه‌ای گذشته از تقسیم‌بندی آن‌ها به لحاظ حساسیت، دقت، گزینش‌پذیری، سرعت و کاربرد با هم قابل مقایسه هستند (جدول ۱-۲).

همان‌طور که جدول نشان می‌دهد روش‌های دستگاهی به خصوص نوری روش‌هایی هستند که حد اندازه‌گیری کمی داشته به عبارت دیگر مقادیر بسیار کم نیز قابل اندازه‌گیری است. در مقابل روش‌های وزن‌سنجی و حجم‌سنجی دقت تقریباً خوبی در اندازه‌گیری دارند و علت آن نیاز به مقدار زیاد از نمونه است.

جدول ۱-۲. مقایسه روش‌های تجزیه‌ای بر اساس کاربرد، سرعت، گزینش‌پذیری و دقت و حساسیت.

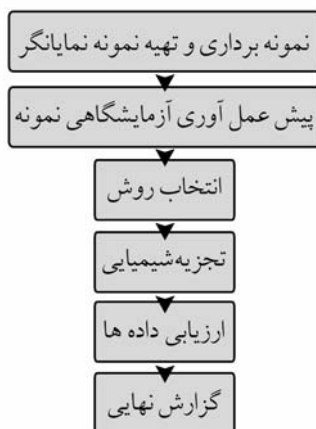
کاربردهای اصلی	سرعت	انتخاب‌گری	دقت تقریبی حد اندازه‌گیری (%) (mol/L)	روش اندازه‌گیری
معدنی	کند	ضعیف تا متوسط	۰/۱	وزن‌سنجی
معدنی و آلی	متوسط	ضعیف تا متوسط	۰/۱-۱	حجم‌سنجی
معدنی	سریع	خوب	۲	پتانسیل‌سنجی
معدنی و آلی	کند تا متوسط	متوسط	۰/۰۱-۲	الکترووزنی
معدنی و آلی	متوسط	خوب	۲-۵	ولتامتری
معدنی و آلی	سریع تا متوسط	خوب و متوسط	۲	طیف‌سنجی
آلی	متوسط	متوسط	۲-۵	فلورومتري
معدنی (چند عنصری)	سریع	خوب	۲-۱۰	طیف‌سنجی اتمی
آلی (مخلوط‌های چند جزئی)	سریع تا متوسط	خوب تا متوسط	۲-۵	کروماتوگرافی
معدنی و آلی، آنزیم‌ها	سریع تا متوسط	خوب تا متوسط	۲-۱۰	روش‌های سیتیکی

۳-۱ فرایندها و مدیریت تجزیه شیمیایی

یک شیمیدان تجزیه قبل از آن که روش کاری را طراحی کند نیاز به اطلاعات، و وسایل کافی با توجه به نمونه دارد. او باید بداند چه نمونه‌ای باید تجزیه شود. چه مقدار هزینه و وقت لازم دارد. چقدر از نمونه نیاز دارد و نتیجه آن با چه دقتی مورد توجه است. بافت آن پیچیده است یا ساده، گونه‌های مزاحم قابل ملاحظه‌ای وجود دارد یا خیر.

چنانچه گونه‌های مزاحمی که از ابتدا وجود دارند یا در فرایند تجزیه وارد محلول می‌شوند حذف نشود مسلماً نتیجه صحیح تجزیه‌ای گرفته نمی‌شود. تمام این موارد در انتخاب روش تجزیه‌ای، دستگاه و ابزار مورد نیاز، زمان تجزیه، مواد شیمیایی مورد استفاده مؤثرند. شاید در کتب مختلف شیمی تجزیه تعداد روش‌های محدودی

برای اندازه‌گیری گونه‌ها باشد ولی همان طور که در بخش ۱-۱ گفته شد نقش تجزیه‌گر و توسعه‌ای که برای روش‌ها دارد در نتیجه آزمایشات تأثیر بسزایی دارد. چنانچه هیچ‌گونه روش تجزیه‌ای مشخصی برای گونه معین نباشد، تجزیه‌گر باید در مورد ماده مورد تجزیه اطلاعاتی جمع‌آوری کرده و بر مبنای آشنایی با روش‌های مختلف تجزیه و تجاری که دارد یک روش انتخاب کند. مراحل یک فرایند تجزیه شیمیایی به صورت شکل ۴-۱ است.



شکل ۴-۱. فرایند کلی یک تجزیه شیمیایی.

۱-۳-۱ نمونه برداری و تهیه نمونه نمایانگر

تجزیه شیمیایی معمولاً روی بخش کوچکی از ماده مورد تجزیه انجام می‌شود. بسته به نوع نمونه ممکن است مقدار آن بسیار کم (مثل یک شی عتیقه یا یک قطره خون) و یا بسیار زیاد (مثل آب رودخانه و دریا، سنگ معدن، خاک یک منطقه کشاورزی و مشابه آن) باشد. نمونه‌گیری ممکن است در هر سه فاز مایع، جامد و یا گاز انجام شود. نمونه ممکن است یکنواخت (مثل آب دریا) یا غیر یکنواخت (مثل سنگ معدن) باشد. نکته مهم در همه موارد این است که نمونه نمایانگر باید خواصی داشته باشد که معدل خواص کل منطقه یا نمونه مورد مطالعه باشد. بدیهی است که هر چه مورد مطالعه بزرگ‌تر باشد اندازه نمونه نمایانگر نیز بزرگ‌تر می‌شود. مثلاً برای مطالعه خاک یک مزرعه صد هکتاری نیاز به انتخاب نمونه از حداقل پنجاه نقطه از آن منطقه است.

یا برای مطالعه آب دریا در یک منطقه هزار هکتاری نیاز به تهیه نمونه از نقاط مختلف منطقه و تبدیل به یک نمونه سر جمع به عنوان نمایانگر است. در تجزیه‌های بیولوژیکی مثل تهیه نمونه ادرار نیاز به گرفتن ادرار در مراحل مختلف (بسته به تجویز پزشک) نظیر قبل از غذا، بلافاصله بعد از غذا، چند ساعت بعد از غذا است.

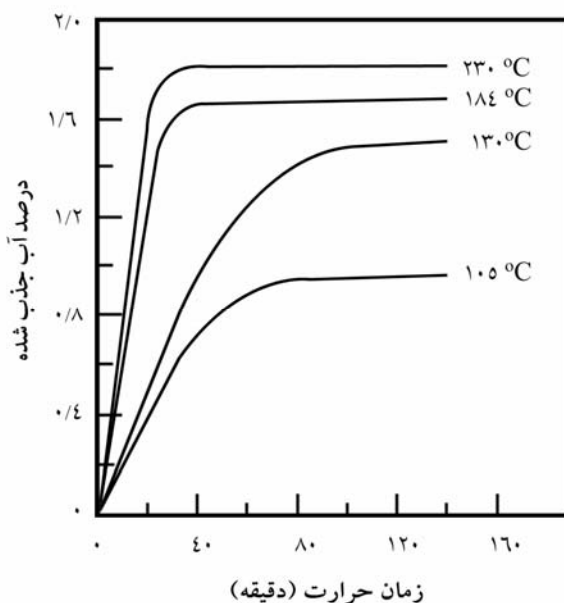
علاوه بر مرحله انتخاب نمونه نمایانگر در مرحله انتقال به آزمایشگاه نیز مراقبت‌های ویژه‌ای نیاز است. نوع ظرف نمونه، در مجاورت هوا و نور یا دور از این موارد از جمله عوامل موثر در نمونه است که نتیجه تجزیه را تحت تأثیر قرار می‌دهد. به عنوان مثال اگر pH یا CO_2 موجود در یک نمونه خون مورد تجزیه باشد چون CO_2 هوا بر روی pH یا درصد CO_2 خون تأثیر می‌گذارد نباید نمونه در تماس با هوا باشد. یک نمونه ادرار ممکن است رسوب داده و برخی از عناصر مورد بررسی از طریق رسوب از بین برود که لازم است از این مشکل جلوگیری شود. نمونه‌های گازی که معمولاً توسط فیلترهای مخصوص جذب شده و به وسیله دستگاه اندازه‌گیری می‌شوند پس از نمونه‌گیری در منطقه آلوده یا مورد مطالعه باید با دقت ویژه‌ای به آزمایشگاه منتقل شوند تا گازهای موجود در هوا پس از نمونه‌گیری و قبل از تجزیه روی نمونه تأثیر نگذارند. در بعضی از موارد ظرف نمونه بسیار حائز اهمیت می‌باشد. معمولاً ظروف شیشه‌ای می‌توانند مقداری از کاتیون‌ها را جذب نمایند و اگر غلظت این گونه کاتیون‌ها کم باشد از ظروف پلی اتیلنی جهت انتقال به آزمایشگاه استفاده می‌شود.

۱-۳-۲ پیش عمل آوری آزمایشگاهی نمونه

نمونه نمایانگر پس از آن که به آزمایشگاه منتقل شد طی فرایندی برای تجزیه آماده می‌شود. بسته به نوع فاز نمونه نمایانگر و مقدار آن، نوع عملیات بر روی آن در آزمایشگاه متفاوت است. چنانچه مقدار نمونه نمایانگر خیلی کم باشد (مثل یک لکه خون) تمام آن آزمایش می‌شود. اگر نمونه یک مایع همگن باشد، مثلاً ده نمونه آب شرب وجود داشته باشد آن‌ها با هم مخلوط، سپس هر مقدار که لازم باشد از آن برای آزمایش به صورت تصادفی انتخاب می‌شود. اگر نمونه جامد باشد پس از اختلاط نمونه‌های مجزای نمایانگر به نمونه نمایانگر سرجمع تهیه، و با آسیاب‌های مخصوص کاملاً پودر می‌شود. حال نصف آن انتخاب (معمولاً به چهار بخش تقسیم و بخش‌های

روبرو انتخاب می‌شود) دوباره مخلوط، و چندین بار این عمل ادامه داده می‌شود تا در نهایت در حد نمونه آزمایشگاهی تهیه شود (معمولاً در حد چند گرم). در نمونه‌های گازی که به روی فیلترهای ویژه جذب شده‌اند عموماً اندازه‌گیری مستقیم توسط دستگاه صورت می‌گیرد و سپس معدل آن گزارش می‌شود (پس از ارزیابی داده‌ها). علاوه بر تهیه نمونه آزمایشگاهی از نمونه نمایانگر نیاز به خشک کردن آن در یک اون، و نگهداری در دیسکاتور است. اغلب نمونه‌های جامد مقداری آب جذب کرده‌اند. میزان این آب معمولاً بستگی به رطوبت نسبی هوا دارد که در تعادل با نمونه جامد است. در برخی موارد می‌توان با تعیین رطوبت نمونه آزمایشگاهی قبل از انجام آزمایش مشکل ذکر شده را حل کرد. حذف آب جذب شده به نمونه جامد تابع زمان نگه داشتن آن در اون و دمای آن است. شکل ۱-۵ تأثیر دما و زمان را در کاهش آب نمونه جامد نشان می‌دهد.

فرایند تهیه نمونه آزمایشگاهی بسته به نوع روش انتخاب شده و نوع نمونه ممکن است شامل انحلال نمونه جامد نیز باشد.



شکل ۱-۵. حذف آب جذب شده از یک ترکیب آلی در دماهای متفاوت.

۱-۲-۳-۱ انحلال نمونه

یکی از مراحل بسیار مهم فرایند تجزیه شیمیایی مرحله انحلال نمونه‌های جامد است پس از آب حلال‌هایی که برای انحلال نمونه جامد مورد استفاده قرار می‌گیرد اسیدهای رقیق یا غلیظ معدنی است. چنانچه در اینجا نیاز به دما باشد معمولاً دمایی تا حدود نقطه جوش این اسیدها به محلول داده می‌شود. اگر نمونه در این اسیدها حل نشد می‌توان از مخلوط اسیدها یا مخلوط یک اسید و یک عامل اکسنده استفاده کرد. به عنوان مثال افزودن برم یا پراکسید هیدروژن به اسیدهای معدنی قدرت انحلال این اسیدها را بیشتر می‌کند. گرچه هیدروفلوئوریک اسید بسیار سمی و خطرناک است و کارکردن با آن باید در زیر هود آزمایشگاه انجام شود، مخلوط آن با اسیدهای معدنی برای نمونه‌هایی که اندازه گیری SiO_2 آن مورد نظر نباشد کمک خوبی در انحلال دارد.

مواردی که تاکنون مطرح شد بطور عمده مشکلات انحلال را برطرف می‌کند. علاوه بر این‌ها می‌توان به طریق ذوب قلیایی بسیاری از نمونه‌های آلی و یا معدنی را حل کرد. مقداری از نمونه پودر با مقداری از یک ترکیب قلیا مثل، کربنات سدیم، پراکسید سدیم، مخلوط کربنات سدیم و پراکسید سدیم و ... (به جدول ۱-۳ مراجعه شود) مخلوط (در داخل یک کروزه نیکلی، پلاتینی یا طلا)، و حدود ۲۰ دقیقه بر روی شعله حرارت داده می‌شود پس از آن ماده مذاب سرد، و با آب مقطر یا اسید رقیق معدنی به محلول تبدیل می‌شود. اگر انحلال صحیح انجام نشود، ممکن است خطاهای زیر اتفاق بیافتد:

الف) عدم انحلال کامل نمونه، در بسیاری از موارد نمونه به ظاهر حل شده است ولی به دلیل کامل نبودن انحلال بخشی از نمونه ممکن است به صورت جامد از بین برود.

ب) از دست دادن بخشی از نمونه به صورت بخار، در مرحله انحلال در برخی موارد قسمتی از نمونه یا گونه‌ای موجود در آن با حلال یا اجزاء آن ترکیب پایدار ولی فرار ایجاد کرده و از محلول خارج می‌شود. شناخت کافی از اجزاء نمونه یا حلال مورد استفاده کمک خوبی در جلوگیری از این خطا دارد.

ج) آلوده کردن نمونه توسط اجزا موجود در حلال یا معرف‌های شیمیایی، چنانچه مقدار گونه مورد تجزیه (آنالیت) در نمونه بسیار کم باشد وارد شدن برخی آلودگی‌ها از طریق حلال به داخل نمونه خطاهای نسبتاً بزرگی را در نتیجه تجزیه ایجاد می‌کند.

د) آلوده کردن نمونه توسط واکنش حلال با دیواره ظرف، در برخی موارد حلال با دیواره ظرف نمونه واکنش داده و مقداری از جزء دیواره وارد محلول شده و تأثیر در نتیجه نهایی تجزیه دارد.

جدول ۱-۳. برخی از موارد استفاده از ذوب قلیایی.

نوع نمونه‌ای که باید ذوب شود	نوع کروزه	نقطه ذوب (°C)	ماده مورد استفاده برای ذوب
سیلیکاتی، آلومینا که ممکن است محتوی سولفات و فسفات باشند	Pt	۸۵۱	Na_2CO_3
سیلیکات، کاربیدسیلیسیم و عمده مواد معدنی	Au, Ni, Ag	۳۱۸-۳۸۰	KOH یا NaOH
سولفیدها، آلیاژهای غیر قابل حل در اسید و مواد معدنی	Fe, Ni	-	Na_2O_2
سیلیکات و اکسید فلزات قلیایی	Pt	۱۵۷۷	B_2O_3

۱-۳-۳ انتخاب روش و رفع مزاحمت

معمولاً کمتر روشی در شیمی تجزیه کمی وجود دارد که تنها به یک گونه پاسخ بدهد. بسیاری از اجسام وجود دارند که در اندازه‌گیری آنالیت ایجاد مزاحمت کرده و به همراه گونه مورد نظر در واکنش اصلی شرکت می‌کنند. بنابراین نیاز به جدا کردن این گونه اجسام از نمونه مورد تجزیه است. این مرحله نیز بخش مهمی از فرایند تجزیه است. جداسازی این گونه اجسام به روش‌های مختلف انجام می‌شود (به شکل ۱-۳ مراجعه شود). با بررسی و آشنایی با روش‌های مختلف جداسازی عموماً گونه مزاحم حذف می‌شود. چنانچه تحت هیچ شرایطی نتوان گونه مزاحم را حذف کرد نیاز به برگشت به انتخاب روش تجزیه‌ای و تعویض آن است.

۱-۳-۴ تجزیه شیمیایی

با توجه به روش انتخاب شده، گونه مورد نظر اندازه‌گیری می‌شود. این مرحله ممکن است از چندین مرحله فرعی نظیر کنترل pH، رقیق کردن، افزودن معرف برای ایجاد رنگ یا اکسایش - کاهش و استفاده از دستگاه‌های مختلف تجزیه‌ای ... تشکیل شده باشد.

۱-۳-۵ ارزیابی داده‌ها

نمونه پس از تجزیه، با روش انتخاب شده و روابط شیمیایی حاکم در آن، محاسبه می‌شود. پس از محاسبات معمولی به کمک تعاریف و روابط آماری برای اطمینان بیشتر از نتیجه محاسبات ادامه می‌یابد. تجزیه‌گر با تجربه می‌داند که هر چه تعداد آزمایشات بیشتر تکرار شود، می‌تواند با اطمینان بیشتری نتیجه را گزارش کند. پس از محاسبه تجزیه‌گر باید مشخص کند که نتایج تا چه حد معتبر است. چنانچه سطح اطمینان به نتایج و میزان عدم قطعیت آن مشخص شود از اعتبار و ارزش بیشتری