أجهزة التحليل الكيميائي

د . عدلي فضل العطار

ركز العاملون في الكيمياء التحليلية في الماضي على الخواص الفيزيائية للتعرف على المركبات الكيميائية وخاصة العضوية منها ، ومن هذه الخواص اللون والرائحة والشكل البلوري والكثافة ودرجتي الإنصهار والغليان ، يلي ذلك التعرف على العناصر المكونة للمركب بالاضافة للكربون والهيدروجين وذلك عن طريق الكشف الكيفي للعناصر مثل النيتروجين والهالوجين والكبريت ، ويتم ذلك بحرق المركب لمعرفة وجود أو عدم وجود العناصر آنفة الذكر . وقد يلجأ العاملون كذلك إلى إجراء سلسلة من التفاعلات الكيميائية لتعيين المجموعة الوظيفية (Functional Group) التي قد تتواجد في المركب الأمر الذي قد يأخذ وقتاً طويلاً .

وقد تطورت صناعة أجهزة التحليل الكيميائي في الوقت الحاضر ، وخاصة الأجهزة الإلكترونية ، مما ساعد في اجراء قياسات فيزيائية على المركبات الكيميائية أمكن بوساطتها التعرف على المجموعات الوظيفية الموجودة في تلك المركبات وكذلك معرفة الصيغة الجزيئية والبنائية للمركب خلال وقت قصير وبدقة عالية .

الأجهزة

يمكن تقسيم أجهزة التحليل الكيميائي إلى ثلاث مجموعات رئيسة حسب الطرق المستخدمة ، هي :-

١ - الطرق الكروماتوجرافية

تعد الطرق الكروماتوجرافية (Chromatographic Methods) من أهم الطرق في التحليل الكيميائي وأكثرها شيوعاً لدقتها وحساسيتها العاليتين وهي تعتمد على توزع مكونات المادة المراد فصلها بين طورين (phases) أحدهما ثابت والاخر متحرك ، ومن هذه الطرق مايلي:-

* الكروماتوجرافيا الغازية السائلة (Gas Liquid Chromatography ـ GLC)
* الكروماتوجرافيا الغازية الصلبة (Gas Solid Chromatography ـ GSC)
* الكروماتوجرافيا السائلة السائلة (Liquid Liquid Chrom-ـ LLC) atography
* الكروماتوجرافيا السائلة ذات الأداء العالي (High Performance Liquid Chromatography ـ HPLC)
* الكروماتوجرافيا ذات الطبقة الرقيقة (Thin Layer Chromatography ـ TLC)

٢ - طرق التحليل الطيفي

تعد هذه الطرق اكثر شيوعاً في التحليل الكيميائي نظراً لسهولتها وسرعتها بالاضافة لدقتها وحساسيتها العاليتين ، وهي تعتمد على إنبعاث أو إمتصاص جزء من الأشعة المنبعثة أو الممتصة التي تعبّر عن تركيز المادة بينما يعطي طول موجتها فكرة عن نوع المادة المحللة ، أي أن هذه الطرق تستخدم للتحليل الكمي والكيفي معاً .

ويتطلب إجراء هذا التحليل وجود أجهزة خاصة تعرف كل منها باسم نوع الأشعة المنبعثة من مصدر داخل جهاز التحليل ، ومن أهم هذه الأجهزة مايلي: -

* مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (Visible and Ultraviolet Spectro-photometer)
* مطياف الأشعة تحت الحمراء (Infrared Spectrophotometer - IR)
* مطياف الطنين النووي المغناطيسي (Nuclear Magnetic Resonance Spectro-photometer - NMR)
* مطياف الأمتصاص الذري (Atomic Absorption Spectrophotometer - AAS)
* مطياف الأنبعاث الذري في البلازما ويسمى ازدواج البلازما الحاث (Inductively Coupled Plasma - ICP)

٣ - طرق التحليل الكهربائي

يعتمد مبدأ هذه الطرق على قياس تيار الإنتشار المار في خلية التحليل التي تحتوي على قطبين أحدهما يعمل كدليل مثل قطب البلاتين أو الكربون أو قطب الزئبق المتساقط بينما يعمل القطب الأخر كمرجع يسمى قطب مرجع ومن امثلته قطب الكالوميل (Calomel Electorode) . ويتكون هذا القطب من زئبق و كلوريد الزئبق الاحادي ومحلول كلوريد البوتاسيوم المشبع .

يتم في هذه الطريقة زيادة الجهد في الخلية حتى تصل إلى جهد تفكك الأيون المراد تحليله ، وينشأ بذلك تيار كهربائي نتيجة لتأكسد أو إختزال هذا الأيون ، وبرسم العلاقة بين الجهد المستخدم والتيار يمكن الحصول على منحنى يعطي معلومة كمية وكيفية عن المادة المؤكسدة أو المختزلة حيث يتناسب تيار الانتشار طردياً مع تركيز المادة .

ومن أهم هذه الطرق وأكثرها أستعمالاً في معظم مجالات التحليل مايلي :-

١- طرق البولاروجرافيا (Polarography)

٢- طرق الفولتاميتري (Voltammetry)

عزيزي القارىء

هذه لمحة سريعة عن أسماء أهم أجهزة التحليل الكيميائي . أما الجديد في هذا العلم فقد أمكن ربط جهازين مختلفين معاً للا ستفادة من مميزاتهما مثل:-

١ــ جهاز الكروماتـوجرافيا الغازية المقترن مع جهاز مطياف الكتلة
(Gas Chromatograph / Mass Spectrometer - GC / MS)

٢ ـ جهـاز الكروماتـوجرافيا الغازيـة مع جهـاز مطياف الأشعـة تحت الحـمراء.
(Gas Chromatograph / Infrared Spectrometer - GC/IR)

٣ ـ جهـاز ازدواج البلازمـا الحـاث مـع مطياف الكتلـة .
(Inductively Coupled Plasma / Mass Spectrometer - ICP / MS)

يمكن تناول الأجهزة المذكورة تباعاً إن شاء الله ، وسيتناول هذا العدد جهاز الكروماتـوجرافيا الغازية وذلك كما يلي:ـ

جهاز الكروماتوجرافيا الغازية

تـم إكتشـاف هـذا الجهـاز عـام ١٩٥٢ بوساطة **جيمس ومارتن** (James and Martin) ، ويعـد الجهـاز الأكثـر إنتشـاراً في التحـاليل الكيميـائيـة والدراسـات البيئيـة مقارنة بطرق الكروماتوجـرافية الأخـرى ، حيث يستخدم في التحليل الكيفي والكمي لخليـط من الغـازات أو السوائل أو المواد الصلبة المتطـايرة . يتم في هذه الطريقـة إذابة المواد الصلبـة في مذيب منـاسب ومن ثم تحقن في الجهـاز، . وعلى سبيل المثـال يمكن فصل البنـزين (درجة الغليـان ٨٠,١ مْ) من الهكسان الحلقي (درجـة الغليان ٨٠,٨ مْ) بإستخـدام(GLC) بينما يصعب ذلك أو يكـاد يكـون مستحيـلاً بـوساطـة إستخـدام طـرق التقطير التقليـديـة . ويمكـن استخـدام هـذا الجهـازلفصل أكثـر من مـائة مـركب من الهيدروكربونات الموجودة في الجازولين .

تطبيقـات الجهـــاز

يستخـدم جهاز الكروماتوجرافيا الغازية في العديد من التحاليل الكيميائية من أهمها مايلى :ـ

١ــ التعـرف على المركبـات الهيدروكـربونيـة الغازيـة والسائلة المتـواجدة في البترول وتقـدير كمياتها .

٢ـ تحليـل وتقديـر مكونـات الأدوية بما فيهـا المخدرات .

٣ـ تقديـر الأحمـاض الدهنيـة ذات الـوزن الجزيئي المرتفع بعـد تحويلهـا إلى مـركبـات متطايرة (على هيئة إستيرات الميثيل) .

٤ــ تقديـر الكحـولات (الأغوال) في الـدم أو المواد الغذائية .

٥ـ تقديـر الغـازات والمواد البترولية المتواجدة في الهواء .

٦ـ تقـديـر الهيـدروكربونـات الهالوجينيـة المتواجدة في المياه .

٧ـ تقديـر مركبـات الفوسفـور العضويـة والمركبات العضوية المتطايـرة المتواجدة في مياه الشرب .

٨ ـ فصـل خليـط مـن الغـازات أو السوائـل وتقديرهـا .

٩ـ تقدير المبيـدات الحشرية في المياه و التربة و النبات .

١٠ـ تقديـر بعض الفلزات السـامة مثـل الزئبق والسيلنيـوم والـزرنيخ والكـروم والـرصـاص والقصديـر والبريليوم وذلك عـن طريق اجـراء تفاعل هذه الفلـزات مع عامل تعقيد (Ligand) وعمل معقدات متطايرة .

مكونـــات الجهـــاز

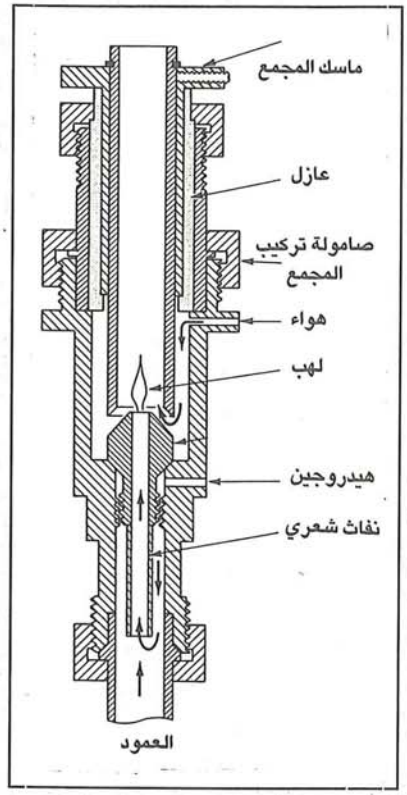
يتكـون جهاز الكـروماتـوجرافيـا الغازيـة السائلة (GLC) كما في الشكل (١) من الأجزاء الرئيسة التالية :ـ

١ ـ عمود الغاز الحامل

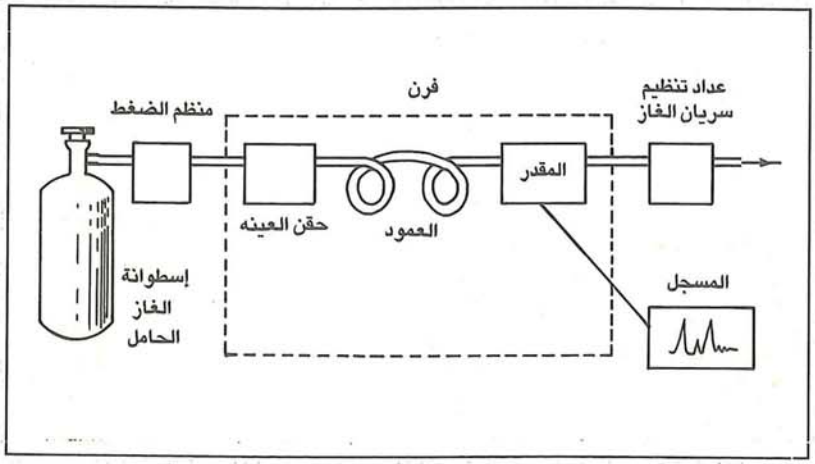
يجب ان يكـون الغـاز الحامل من الغـازات الخاملة كيميائياً في الظروف العادية من الضغط ودرجة الحرارة وهو يعرف بـالغاز الحامل لأنه يحمل معـه أبخـرة المواد المراد فصلهـا ، ويستخـدم في هـذه الحالـة غـاز الهيليـوم أو النيتروجين أو الأرجون .

٢ ـ غرفة حقن العينة

يتم حقن العينـة المراد فصلهـا بـوسـاطـة الحاقن (Syringe) في غـرفـة داخل الفـرن تحتـوي على سـدادة معينـة (Septum) تنفتح عند الأستخدام وتنغلق عند سحب إبرة الحاقن،



● شكل (٢) قطاع في مقدِّر التأين اللهبي .



● شكل (١) رسم تخطيطي لمكونات جهاز GLC .

وتتم عملية الحقن بسرعة كي تتبخر العينة فوراً عند حقنها ، علماً بأن كميتها لاتتجاوز عدة أجزاء من الميكرولتر (10^{-6} ليتر) للعينة السائلة وعدة ملليترات (10^{-3} ليتر) للعينة الغازية .

٣ــ العمود الكروماتوجرافي

يوجد نوعان من الأعمدة المستخدمة في جهاز GLC هما : ـ العمود المعبأ (Packed Column) ، ويملأ ـ عادة ـ بحبيبات المادة الصلبة التي تسمى الدعامة والمطلية بطبقة من الطور السائل (Liquid Phase) ، ويصنع العمود في الغالب من الزجاج أومن الفولاذ (Stainless Steel) بطول يتراوح مابين متر الى ٦ أمتار وقطر لايتجاوز بضع مليمترات .

أما العمود الثاني فيسمى العمود الشعري (Capillary Column) ، وهو عبارة عن أنبوب زجاجي طويل جداً يتراوح طوله من ١٥ إلى ٥٠ متراً وقطره حوالي ١ مليمتر ، وهو غير معبأ ولكن سطحه الداخلي مطلي بطبقة رقيقة جداً من الطور السائل .

ويشترط في الطور السائل المستخدم في العمود أن يكون غير متطاير وثابت حرارياً عند درجات الحرارة المستخدمة ولا يتفاعل مع المواد المراد تحليلها (فصلها) .

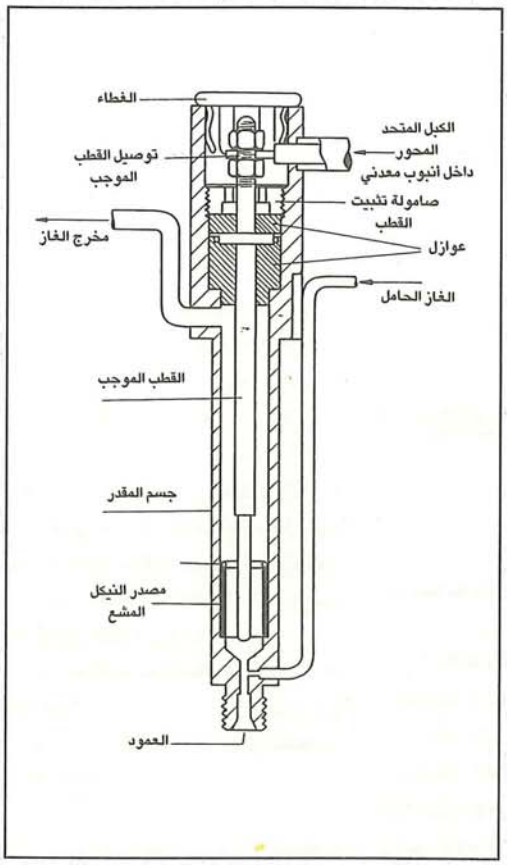
وتعتمد عملية الفصل بدرجة كبيرة على إختيار الطور السائل الملائم . أما نسبة وزن الطور السائل إلى وزن الدعامة فتتراوح من١٪ إلى ١٠٪ من الوزن الكلي .

٤ــ المُقَدِّر

يجب أن يكون المُقَدِّر (Detector) حساس للمادة المراد فصلها ويعطى استجابة معينة تتناسب مع تركيز تلك المادة في الغاز الحامل ، وتستخدم في حالة الكروماتوجرافيا الغازية عدة أنواع من المُقَدِّرات الغازية مثل : ـ

مُقَدِّر التأين اللهبي ، مُقَدِّر الأسر الألكتروني ، المُقَدِّر ذو التوصيل الحراري ، مُقَدِّر النيتروجين والفوسفور ، مُقَدِّر التوصيل الاليكروليتي (Electrolyte) , مُقَدِّرالتأين بتأثير الضوء (Photoionization) ، مُقَدِّر قياس الضوء اللهبي (Flame photometric) .

يتم تسخين المُقَدِّر عند درجة حرارة ملائمة وذلك كي لاتتكثف المادة المراد تحليلها ، وتعتمد جميع المُقَدِّرات المستخدمة على قياس خاصية فيزيائية مثل التوصيل الحراري أو التأين اللهبي الخ . وعليه فإن المُقَدِّر يقيس المواد بناء على مدى تأثيرها على الخواص الفيزيائية للغاز الحامل ، ومن أهم هذه المُقَدِّرات وأكثرها شيوعاً مايلي: ـ



● شكل (٤) قطاع في مُقَدِّر الأسر الإلكتروني .

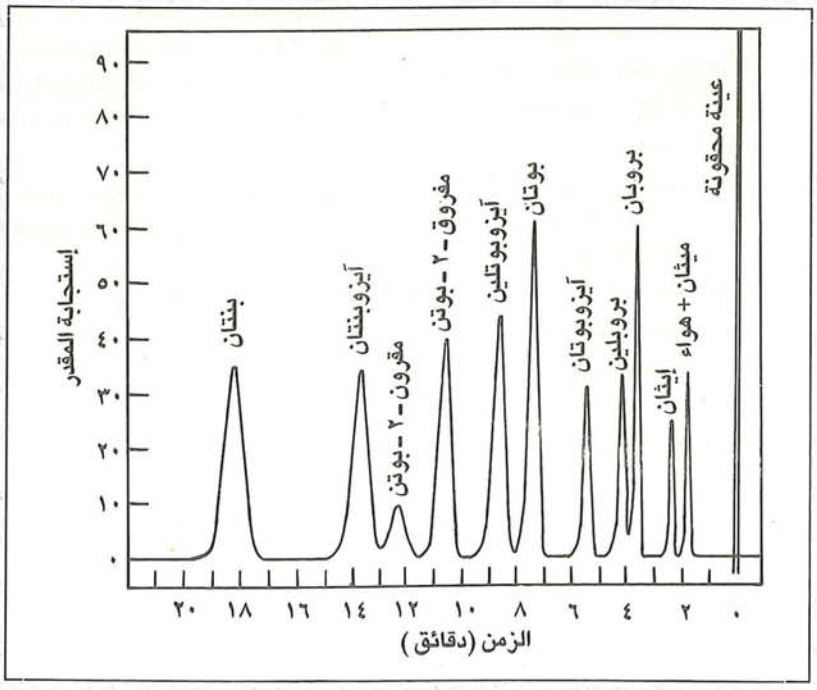
(أ) مُقَدِّر التأين اللهبي

يتكون مُقَدِّر التأين اللهبي (Flame Ionization Detector-FID) كما في الشكل (٢) من موقد صغير يُغذَّى بالهيدروجين والهواء كي يستمر في إنتاج اللهب ، ويحتوي على قطبين مختلفين في الشحنة وفرق الجهد ، وعندما يمر الغاز الحامل ومعه المركبات العضوية خلال اللهب تتأين تلك المركبات مما يؤدي لانتاج تيار كهربائي بين القطبين تتناسب شدته مع كمية المادة المتأينة .

مما يجدر ذكره ان حساسية هذا المُقَدِّر عالية جداً في حدود النانوجرام . ويستخدم لفصل المركبات الهيدروكربونية وجميع المركبات التي تتأين في اللهب ، شكل (٣) ، ولكن يعد هذا المُقَدِّر غير حساس للمبيدات الحشرية .

(ب) مُقَدِّر الأسر الإلكتروني

يتكون مُقَدِّر الأسر الألكتروني (Electron Capture Detector- ECD) ، شكل (٤) ، من قطبين مصعد (Anode) ومهبط



● شكل (٣)فصل مخلوط مكون من غازات هيدروكربونية بوساطة مُقَدِّر التأين اللهبي .

(Cathode) ، وهو عبارة عن صفيحة رقيقة من معدن مشع ــ على شكل إسطوانة ـ يطلق أشعة بيتا ß (إلكترونات) مثل نظير عنصر النيكل (Ni^{63}) ، ومن مميزات هذا المُقَدِّر أنه لايحتاج إلى غازات إضافية مثل الأكسجين والهيدروجين وإنما يحتاج إلى غاز حامل فقط مثل النيتروجين أوالهيليوم ، ويستخدم في هذا المُقَدِّر فرق جهد من ٢٠ إلى ٥٠ فولتاً بين المصعد والمهبط وعند ذلك تنطلق الإلكترونات بشكل سيل محدثة تياراً كهربائياً ، وعند مرور الغاز الحامل ومعه مركب عضوي يحتوي على الهالوجينات ((F, Cl , Br)) أوالكبريت (S) أو مجموعة النيترو (NO2 -) مثلاً ، فإن هذا المركب سوف يستأثر لنفسه ببعض الإلكترونات ، أي أنه يأسر عدداً منها ويتحول إلى أيون سالب كبير ذي حركة أقل بكثير من حركة الإلكترون وعندها ينتج نقص في التيار الكهربائي المار بين القطبين .

وتصل حساسية هذا المقدار من النانوجرام إلى البيكوجرام (10^{-9} الى 10^{-12} جرام) ويعد هذا المُقَدِّر مهم جداً في فصل وتقدير المبيدات الحشرية .

٥ ـ الفرن

وهو وحدة تسخين يوضع في داخله العمود المعبأ أو الشعري أو كلاهما ، وغرفة حقن العينة ، والمُقَدِّر . ويتم التحكم في درجة حرارة الأجزاء الثلاثه من جهاز الـ (GLC) كل على حده وذلك كما يلي : ـ

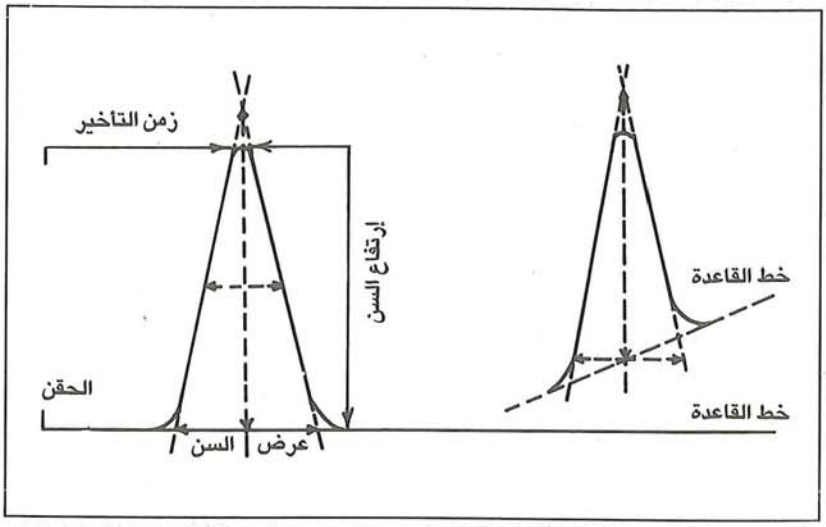
(أ) غرفة الحقن : يجب أن تكون درجة حرارة هذا الجزء أعلى من درجة حرارة الفرن المحتوي على العمود بحوالي عشرين درجة مئوية حتى يتم إدخال العينة في العمود بسرعة بحيث لا تتكثف المادة في غرفة الحقن .

(ب) المُقَدِّر : يجب أن تكون درجة حرارته أعلى من درجة حرارة الفرن بحوالي ٣٠° إلى ٥٠° درجة مئوية وذلك لمنع تكثف المواد المراد فصلها وبالتالي ضمان خروج المادة نهائيا من الجهاز لأن تكثف العينة داخل المُقَدِّر يؤدي إلى الحاجة لتنظيفة .

(جـ) الأعمدة : وتوضع في الحيز المتبقي من الفرن ، يمكن تسخين هذا الجزء اما عند درجة حرارة ثابته (Isothermal) ، أو درجة حرارة متدرجة . تتم برمجة درجة الحرارة بحيث تزداد بشكل منتظم مع الزمن وبالمعدل المطلوب حسب ظروف التحليل ، مما يجعل المكونات ذات درجات الغليان المنخفضة تنفصل عن بعضها بشكل جيد عند درجات الحرارة المنخفضة ، بينما تنفصل المكونات ذات درجات الغليان العالية عند درجات الحرارة العالية للعمود وفي وقت معقول .

٦ ـ المُسجِّل

وهو الجزء النهائي من الجهاز الذي تستخرج فيه النتائج عن طريق تبيانها في طابعة أو راسمة (Printer or Plotter) .



● شكل (٥) طريقة قياس كل من ارتفاع السن أو مساحة السن .

طريقة عمل الجهاز

١ ـ يجب اختيار العمود والمقدر المناسبين لتحليل وفصل المواد المراد تقديرها ؛ ويعتمد ذلك على طبيعة المادة وعلى درجة الحساسية المطلوبة .

٢ ـ يمرر الغاز الحامل (نيتروجين أو هيليوم) من أسطوانة مضغوطة خلال منظم الضغط الذي يتحكم في معدل سريان الغاز .

٣ ـ يتم تشغيل الجهاز بالطريقة المعتادة وتثبت درجات الحرارة لكل من المُقَدِّر والفرن وغرف حقن العينة كماسبق ذكره ؛ مع الأخذ بعين الإعتبار إستخدام غازي الهيدروجين والأكسجين في حالة استخدام مُقَدِّر التأين اللهبي .

٤ ـ يتم حقن (Injection) المذيب المستخدم مثل الهسكان أو التولوين لوحده عدة مرات وفي كل مرة نلاحظ المسجل حيث لايظهر سن (Peak) إضافي عدا سن المذيب .

٥ ـ يتم تحضير محاليل معلومة التركيز من المادة المراد قياسها مثلاً : (٠,٢ ، ٠,٤ ، ٠,٦ ، ٠,٨ جرام / ليتر من المذيب).

٦ ـ يحقن كل محلول من المحاليل السابقة على حدة ويسجل في كل مرة زمن التأخير (الأستبقاء) للسن (Retention Time) ـ الزمن بالدقائق من لحظة الحقن حتى ظهور السن ـ وارتفاعها (Peak Height) أو مساحتها (Peak Area) ، شكل (٥) .

٧ ـ يحقن المحلول المجهول ويسجل زمن التأخير وارتفاع السن .

٨ ـ ترسم العلاقة بين التركيز وارتفاع السن وإيجاد المنحنى القياسي .

٩ ـ إيجاد تركيز المجهول بمعلومية ارتفاع السن من المنحنى القياسي وكذلك التأكد من زمن التأخير ، فإذا كان مساو تماماً لزمن تأخير المحلول القياسي يدل ذلك على أن المادة المجهولة هي نفس المادة القياسية .

١٠ـ في حالة المخاليط يمكن اتباع مايلي : ـ

(أ) حقن كل مادة من مكونات المخلوط على حده لمعرفة زمن التأخير لكل مركب ثم حقنها وهي مجتمعة في المخلوط بحيث يمثل كل سن من الأسنان الناتجه مركب واحد فقط ، وبوساطه عمل مخاليط قياسية مختلفة التراكيز كما سبق ذكره يمكن تسجيل إرتفاع السن .

(ب) حقن المخلوط المجهول ، ومن الأسنان الناتجة للمخاليط القياسية المذكورة يمكن معرفة عدد مكونات المخلوط بعد مقارنتها بزمن التأخير في المخلوط القياسي ، وكذلك إيجاد تركيزها بمعرفة ارتفاع الأسنان .