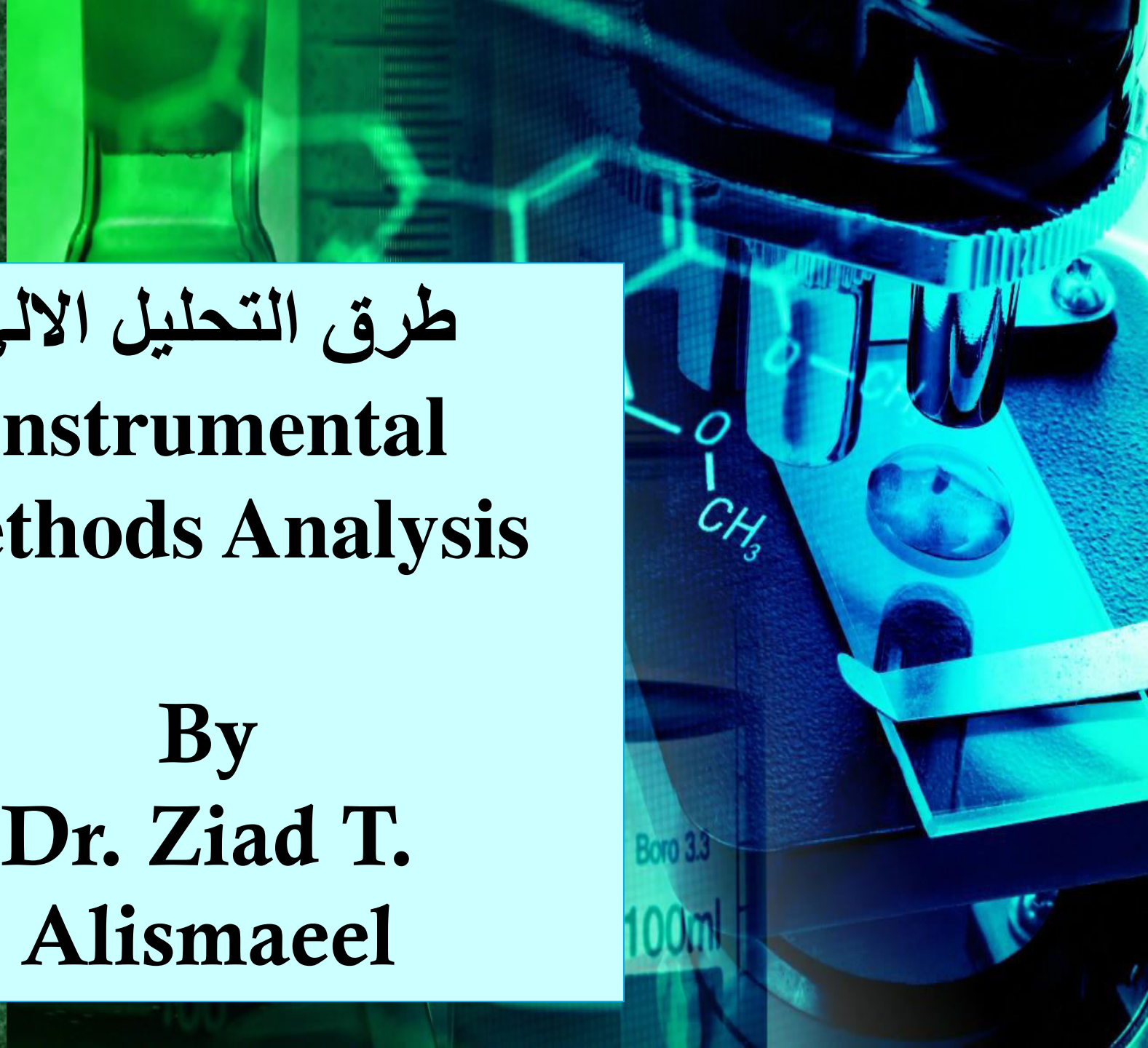
طرق التحليل الالي

Instrumental Methods Analysis

By
Dr. Ziad T. Alismaeel



المواضيع

- مفاهيم تحليلية
- تصنيف طرق التحليل
- مميزات وعيوب التحليل الالي
- العوامل التي تحدد اختيار طريقة التحليل الألي
- أنواع طرق التحليل الألي
- االتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية
- التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء
- طرق التحليل الكروماتوكرافي

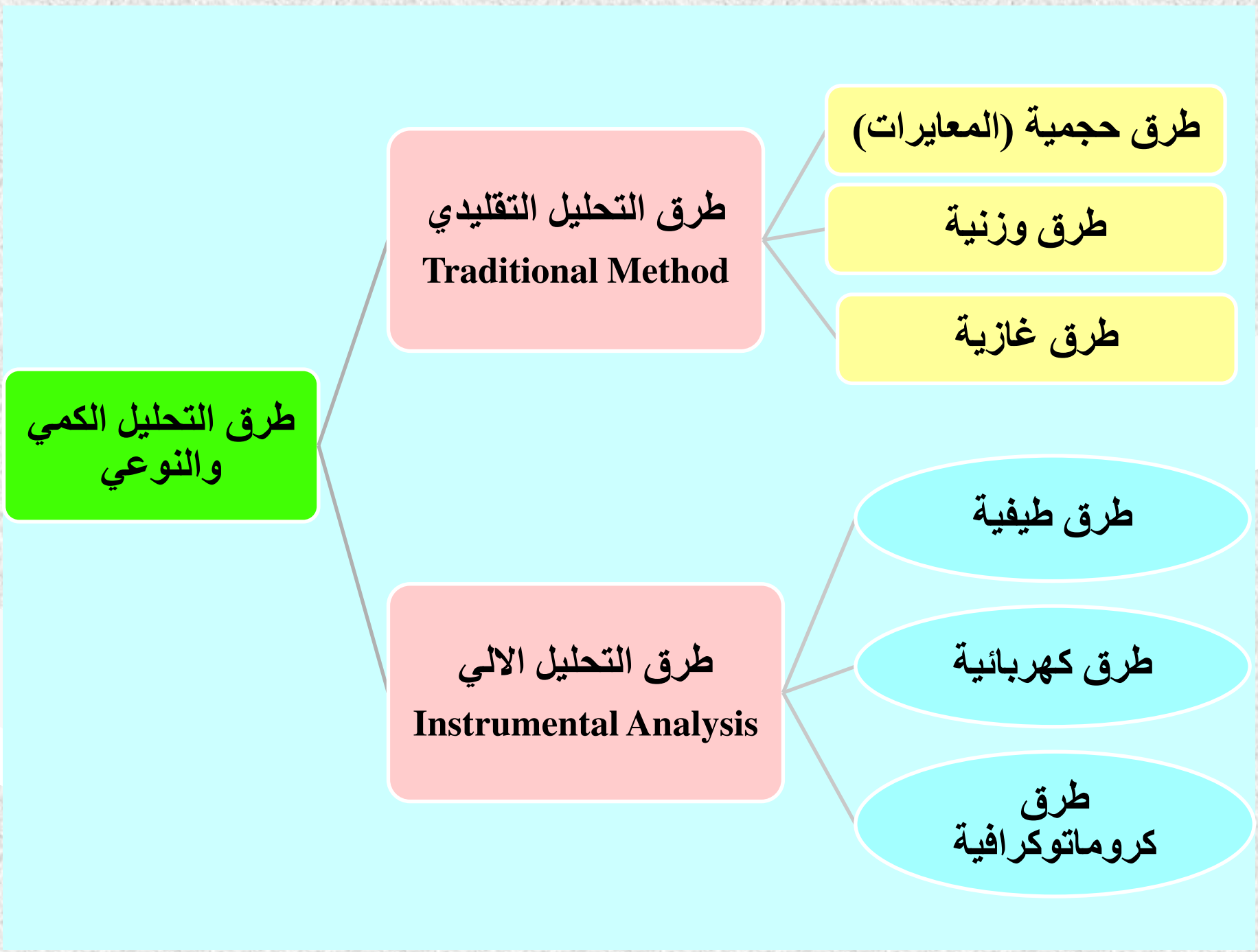
مفاهيم تحليلية

الكيمياء التحليلية :- **(Analytical Chemistry)** هي احد فروع علم الكيمياء وتعرف بانها الوسيلة الكيميائية التي بواسطتها يتم الكشف عن العناصر والمركبات والمواد وطرق فصلها ومعرفة مكوناتها في خليط بالاضافة الى تقدير هذه المكونات تقديرات كميا

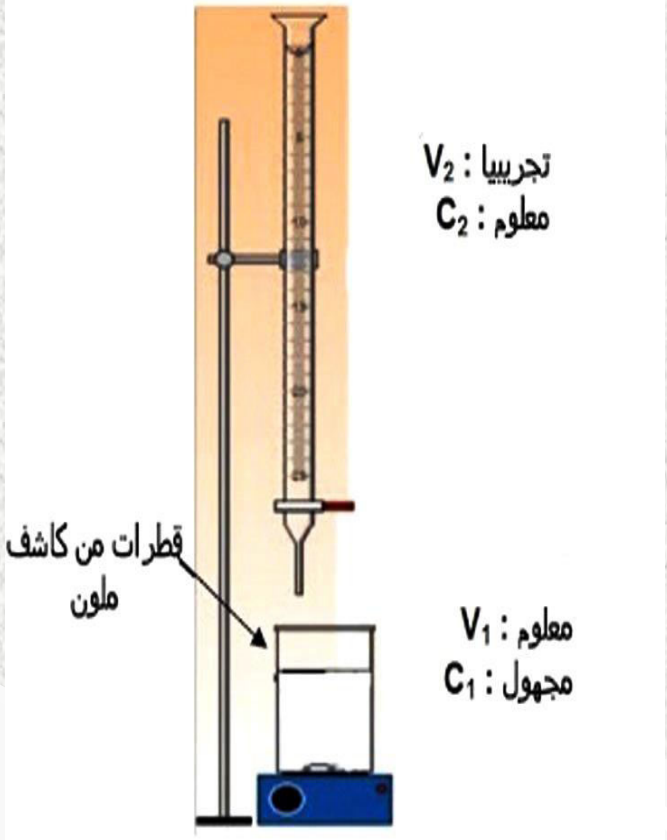
طرق التحليل تقسم الى :

التحليل النوعي :-
(Qualitative analysis)
والذي يبحث في تحديد أنواع العناصر او الايونات الداخلة في تركيب المادة المحللة (العينة)

التحليل الكمي :-
(Quantitative analysis)
والذي يبحث في تحديد كمية كل عنصر او ايون او مركب داخل المادة المحللة (العينة)


طرق التحليل الكمي والنوعي
طرق التحليل التقليدي
Traditional Method
طرق حجمية (المعايرات)
طرق وزنية
طرق غازية
طرق التحليل الالي
Instrumental Analysis
طرق طيفية
طرق كهربائية
طرق كروماتوكرافية

طرق التحليل التقليدي (Traditional Method)



التحليل الحجمي بالمعايرة هي تقنية تحليلية تسمح بتحديد كمي لمادة معينة (مادة التحليل) مذابة في عينة ما. وتعتمد على تفاعل كيميائي كامل بين مادة التحليل وكاشف (محلول معايرة) بتركيز معروف يُضاف إلى العينة

التحليل الوزني يعرف بانه تلك العمليات التي تتضمن فصل العنصر او المركيب المطلوب تقديره عن طريق ترسيبه في أنقى صورة ممكنة (غير قابلة للذوبان) ثم غسله وتجفيفه ووزنه فيحسب وزن المادة المراد تقديرها من معرفتنا لوزن الراسب وتركيبه بدقة

التحليل الغازي هو عملية قياس كمية الغازات المستهلكة وفيه تقدر المادة بتقدير حجم الغاز الذي قد يكون هو المادة المراد تقديرها أو ناتجًا عن تفاعل تلك المادة مع مواد أخرى بحيث تعطي غازًا يمكن تقديره

ما هو التحليل الالي
Instrumental analysis

التحليل الالي هو أحد مجالات الكيمياء التحليلية التي تبحث في تحليل وتحديد نوع وكمية المواد بدقة عالية باستخدام الالات والاجهزة العلمية الحديثة بالاعتماد على الصفات الفيزيائية والكيميائية للمادة والتي تشمل (الكثافة , اللون , معامل الانكسار , التوصيلية الكهربائية , انبعاث الضوء امتصاص الضوء , ...)

ما الحاجة لاستخدام التحليل الالي

وبسبب النمو الصناعي السريع والحاجة الملحة للسيطرة على المنتوجات المصنعة. ولقلة الكيميائيين الماهرين الذين يجدون استخدام الطرائق التقليدية التي تتطلب درجة عالية من المهارة في مختلف النواحي الكيميائية

إضافة الى حاجة الطرائق التقليدية الى عدد اكبر من الأشخاص والوقت الأكثر. كل هذه وغيرها من الأسباب التي جعلت الكيميائيين من يعنيهم الامر ان يفكروا بطرائق أخرى للتحليل تستند على الخواص الفيزيائية للمواد

مميزات التحليل الآلي (Advantage)

- اكثر حساسية من الطرائق التقليدية وقياساتها ذات موثوقية عالية فبواسطتها يمكن تعين تراكيز بحساسية تصل الى جزء في البليون (ppb)
- غالبا ما يمكن الحصول على عدد اكبر من النتائج من الطرائق التقليدية بوقت اقصر وبجهد بشري اقل
- اكثر سرعة وانتقائية من الطرق التقليدية.
- غالبيتها طرائق غير تحطيمية فتستخدم في الحالات التي تتطلب عدم اتلاف او تشويه النماذج مثل تمييزالاعمال الفنية الحقيقية عن المزورة وكذلك عند فحص الاثار والتحف القديمة.

عيوب أو مساوئ التحليل الآلي (Disadvantages)

- تحتاج الأجهزة الى معايرة (Calibration) بين فترة وأخرى
- تكاليف وادامة الأجهزة غالية الثمن
- تتطلب تدريب خاص للكوادر للعمل على الأجهزة
- تعتمد الحساسية والدقة على مرجع الآلة (الجهاز)
- قسم من الأجهزة يحتاج الى مواصفات ومكان خاص في المختبر

العوامل التي تحدد اختيار طريقة التحليل الألي

- طبيعة مكونات العينة قيد التحليل (عضوي , لا عضوي , سائل , ...)
- حدود دقة النتائج (ppb , ppm)
- التركيز المتوقع للمادة ان كان التركيز هو الهدف
- وفرة عينة التحليل وندرة مصدرها
- عدد العينات والوقت المتاح للتحليل

تصنيف طرق التحليل الالي

1 - طرق تحليل الطيف الكهرومغناطيس :-والتي تعتمد على مبدأ تفاعل المادة مع الاشعاع الساقط عليها ومن ثم قياس كمية الطاقة الاشعاعية التي تمتصها او تبعثها المادة المراد تحليلها عند طول موجي معين ويمكن استخدام الطرق التاية لهذا الغرض :

1 - الطرق الطيفية المرئية (اللونية) (Colorimetric methods)
2 - الطرق الطيفية في المنطقة فوق البنفسجية (Ultra-Violet spectroscopic methods)
3 - الطرق الطيفية في المنطقة تحت الحمراء (Infrared spectroscopic methods)
4 - طرق الاشعة السينية (X-ray methods)

تصنيف طرق التحليل الالي

2 - طرق التحليل الكهربائية : حيث تعتبر هذه الطرق من فروع الكيمياء التحليلية التي تدرس تحليل العناصر الكيميائية عن طريق قياس قدرة العناصر الكيميائية على التوصيلة الكهربائية من خلال وضعها على أقطاب تسمى الأقطاب الكهربائية داخل وعاء يسمى الخلية الكهروكيميائية في محلول الكتروليتي وتوصيلها بالأجهزة الكهربائية لقياس التيار الكهربائي والجهد الكهربائي الناشئ من هذه العملية

تصنيف طرق التحليل الالي

3 ـ طرق التحليل الكروماتكرافي ويعتمد هذا النوع من التحاليل على اختلاف المواد عن بعضها البعض في ميلها للامتزاز (Adsorption) او التجزئة (Fragmentation) او التبادل الايوني (Ion Exchange) خلال سطح ممتز او مغلف بمذيب مناسب او مادة كيميائية وبالتالي تنفصل المواد بقدرات مختلفة مما يسهل تقديرها وتعيينها ومنها :

كروماتوكرافيا الامتزاز (Adsorption chromatography)
كروماتوكرافيا التبادل الايوني (Ion Exchange chromatography)
كروماتوكرافيا التجزئة (Fragmentation chromatography)
كروماتوكرافيا الطبقة الرقيقة (Thin layer chromatography)
كروماتوكرافيا الغاز (Gas chromatography)

طرق التحليل الطيفي
Spectrophotometric methods of analysis

تعتبر طرق التحليل الطيفي من اهم الطرق المستخدمة في التحليل الكيميائي وأكثرها شيوعا نظرا لسهولتها وسرعتها ودقتها بالاضافة الى انتقائيتها العالية

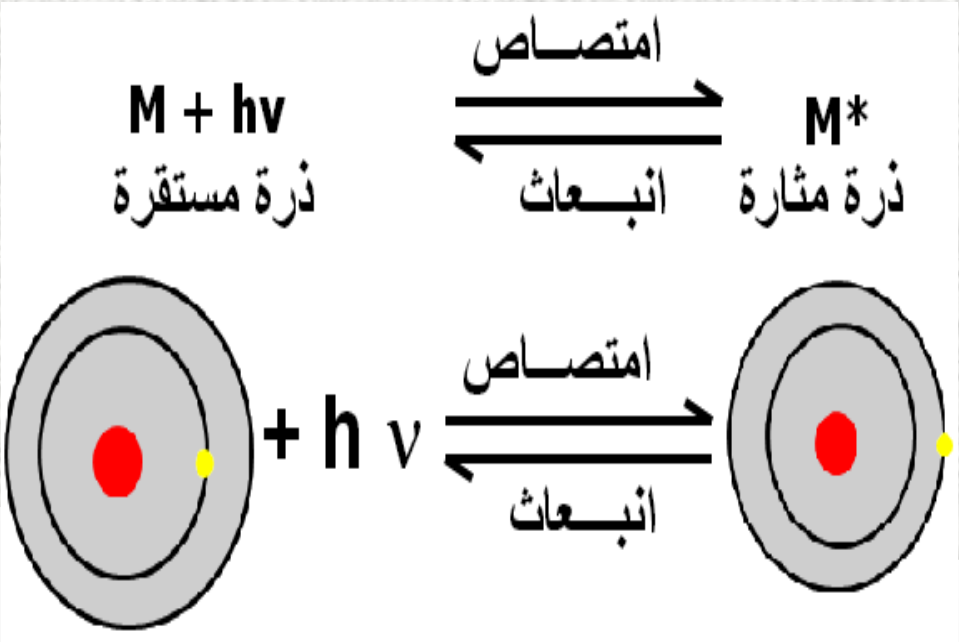
وتعتمد على مفهوم انبعاث او امتصاص جزء من الاشعة الكهرومغناطيسية من قبل المادة المراد تحليلها

- ان شدة الاشعة المنبعثة او الممتصة تعبر عن تركيز المادة (تحليل كمي)
- وان طول موجة الاشعة يعطي فكرة عن نوع المادة المحللة (تحليل نوعي)

لكل ذرة طيف مختلف (بصمة اصبع) عن الذرات الأخرى عند نفس الظروف ويمكن التعرف على المادة أو إحدى خواصها بدراسة طيفها

تفاعل المادة مع الأشعة

- عند تسليط حزمة من الأشعة على مادة ما فإن هذه الأشعة تتفاعل مع المادة بعدة طرق
- ويعتمد مقدار هذا التفاعل على عدد ذرات/جزيئات المادة المتفاعلة أي على التركيز



وتصنف الأجهزة بناء على طريقة تفاعل الأشعة مع المواد كالتالي :

إمتصاص الاشعة Beam Absorption

إنبعاث الاشعة Beam Emission

تشتت الاشعة Beam Scattering

إنعكاس الاشعة Beam Reflection

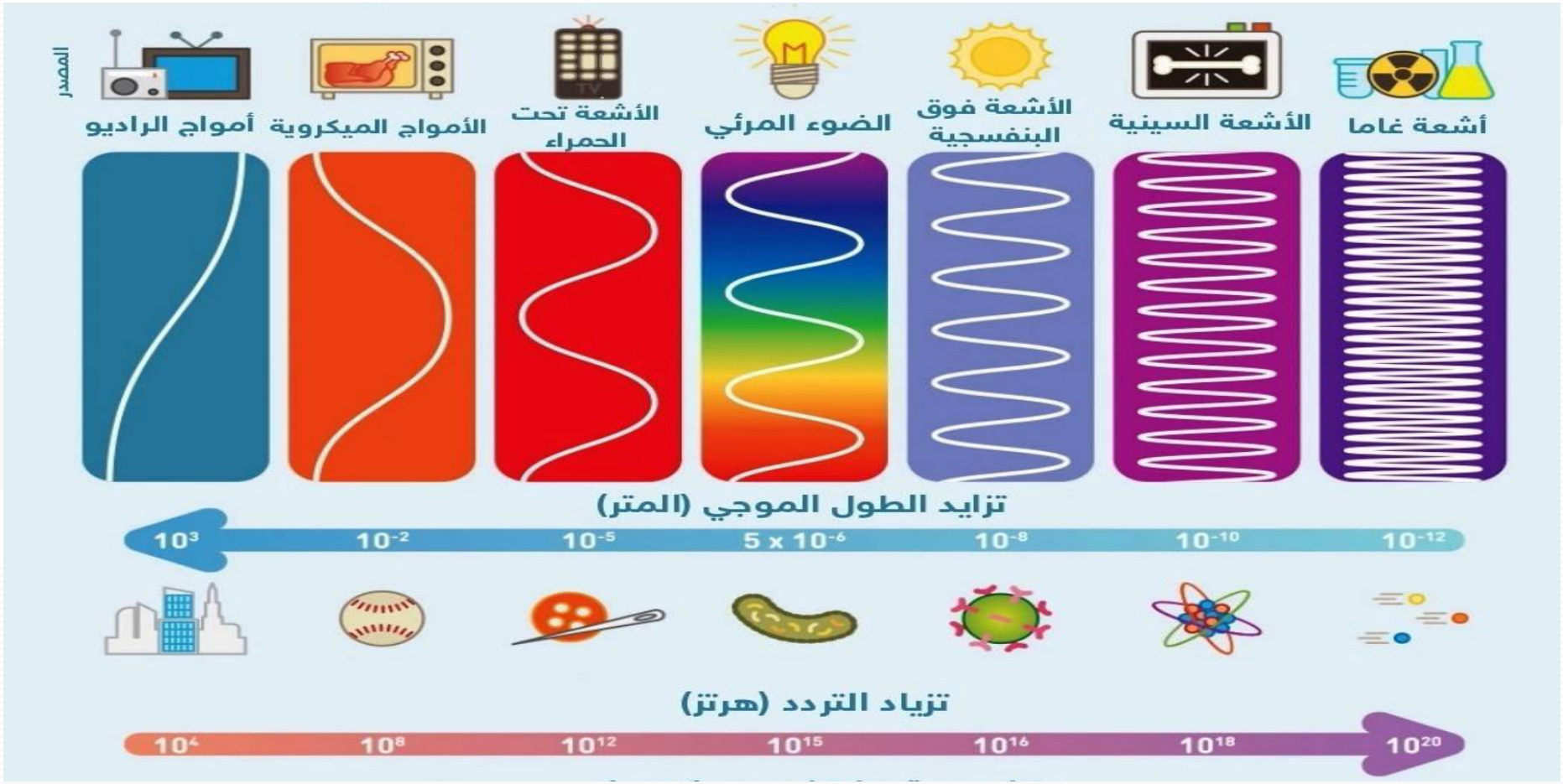
حيود الاشعة Beam Deviation

إنكسار الاشعة Beam Refraction

أكثر الطرق الشائعة هي الإمتصاص والإنبعاث من قبل الذرات او الجزيئات والمبدأ عموماً واحد في فهم جميع الطرق الطيفية

الطيف الكهرومغناطيسي
Electromagnetic spectra

اطياف الاشعة الكهرومغناطيسية تمتد من الامواج القصيرة (اشعة كاما) ذات الطاقة العالية وانتهاءا بالامواج الراديوية الطويلة ذات الطاقة الواطئة وان الحدود الفاصلة هي حدود تقريبية وتتداخل أحيانا



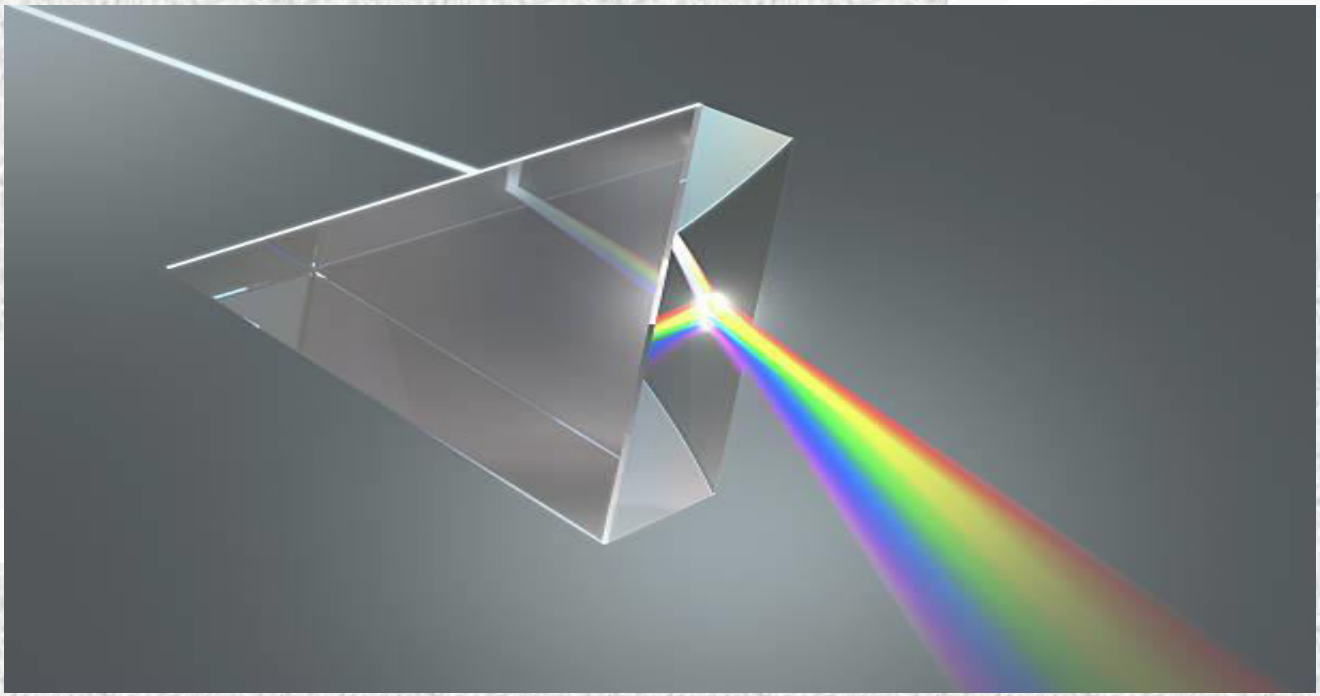
الأشعة الكهرومغناطيسية وخصائصها

من المعلوم للجميع أن الأشعة الكهرومغناطيسية تتفاوت في طاقتها بشكل كبير

نوع الاشعة	خصائصها
أشعة كاما	تستخدم في العلاج الاشعاعي وكذلك في التعقيم لأنها قادرة على قتل الكائنات الموجودة في الأطعمة والمعدات
أشعة اكس	تستخدم في الماسحات الضوئية الامنية في المطارات وفي المستشفيات والعيادات ولكن يجب الحذر الشديد في التعامل معها سواء من المرضى أو العاملين في قسم الأشعة ، كونها قادرة على إلحاق الضرر الشديد بالأنسجة المختلفة
الاشعة فوق البنفسجية	تستخدم لتعقيم المعدات الطبية ولها العديد من الأضرار ، وعلى رأسها سرطانات الجلد ، وتهتك أنسجة العين لمن ينظر إليها بشكل مباشر
اشعة الضوء المرئي	يستخدم في التصوير الفوتوغرافي والالياف البصرية ويعتبر الضوء المرئي معتدل الطاقة بحيث لا يؤثر سلباً على الإنسان عند التعرض له، بل يعتبر ضرورياً للحياة
الأشعة تحت الحمراء	تستخدم في اجهزة التحكم عن بعد كأجهزة التلفاز وللتدفئة ولنقل اشارات الهاتف المحمول بين ابراج البث ولها طاقة قليلة
موجات المايكرويف	تستخدم في البث التلفازي عبر الاقمار الصناعية وذات طاقة واطئة جدا
مواجات الراديو	وتستخدم لبث اشارات الراديو والتلفاز وتتميز بطاقتها القليلة للغاية

طرق التحليل الضوئي
Optical methods of analysis

عندما تمر حزمة من الضوء (ضوء الشمس) خلال موشور فانها تتحلل الى طيف متعدد الألوان يدل هذا على ان هذا الضوء يتكون من حزم ضوئية متعددة يمكن فصلها عن بعضها البعض بإمرارها خلال وسط معين وان هذا الفصل للحزم الضوئية متعددة الألوان يدعى بالطيف (Spectroscopy)



مطيافية الاشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis)

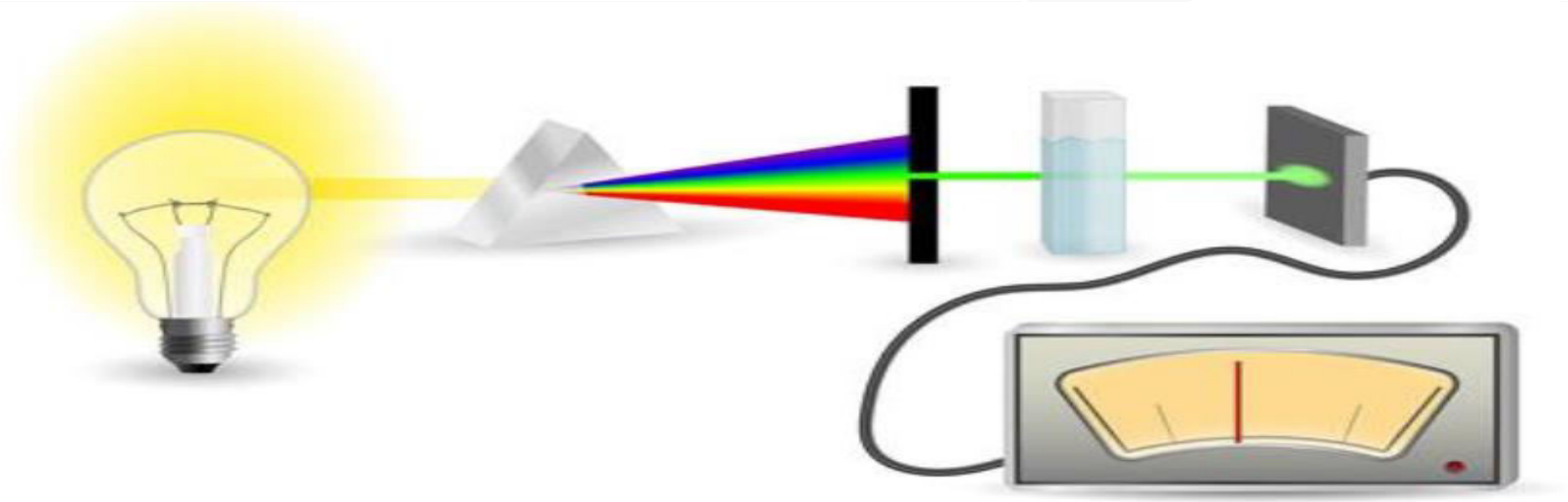
مطيافية الاشعة فوق البنفسجية والمرئية تتضمن قياس شدة الضوء الساقط والضوء النافذ عند طول موجي معين باستخدام كاشف متخصص , حيث تمتص الذرات والايونات والجزيئات الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) الساقطة عليها وبذلك يمكن الكشف والتحليل الكمي والنوعي باستخدام هذه الاشعة الممتصة.
وتحدد الاطوال الموجية في منطقة الاشعة فوق البنفسجية (UV) بين (180-380) نانوميتر اما بالنسبة للاطوال الموجية للمنطقة المرئية (Vis) بين(380-780)نانوميتر

س / لماذا اغلب اجهزة التحليل الطيفي ضمن المجال المرئي والاشعة فوق البنفسجية UV- Vis

يسلك الضوء المرئي سلوك الضوء فوق البنفسجي في كثير من مظاهره حيث أن كلاهما ينتج عن إمتصاصة إثارة إلكترونية في الجزيئات . لذلك أغلب الأجهزة التي تستخدم في طرق التحليل الطيفي في مجال الأشعة المرئية هي نفسها التي تستخدم في طرق التحليل الطيفي في مجال الأشعة فوق البنفسجية . وقد جرت العادة على دراستهما معاً . ويغطي هذان الطيفان المجال من 200 إلى 800 نانو ميتر

مكونات أجهزة الـ(UV-Vis)

- المصدر الضوئي
- خلية العينة
- موحد طول الموجة
- الكشاف
- الشاشة

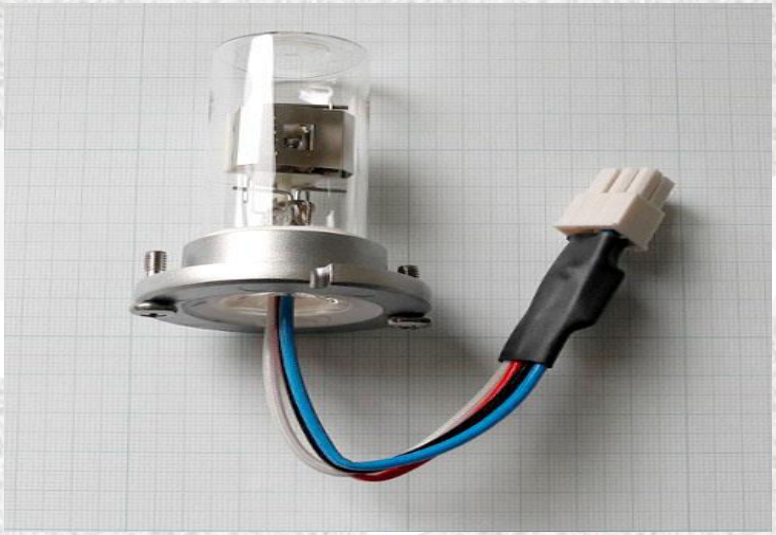


مكونات أجهزة الـ(UV-Vis)

المصادر الضوئيه

بالنسبة لقياس الاشعة المرئية (Visible) تستخدم لمبة تنجستن (Tungsten lamp)
وتكون الاشعة ضمن المدى 350 – 800.

بالنسبة لقياس الأشعة فوق البنفسجية تستخدم لمبة ديوتيريوم (Deuterium lamp)
وهي لمبة لا ينصح مشاهدتها بالعين المجردة لأنها يمكن أن تسبب العمى المؤقت نظراً لقوة إشعاعها . والاشعة المتولدة تكون ضمن المدى 200- 350 .



مكونات أجهزة الـ(UV-Vis)

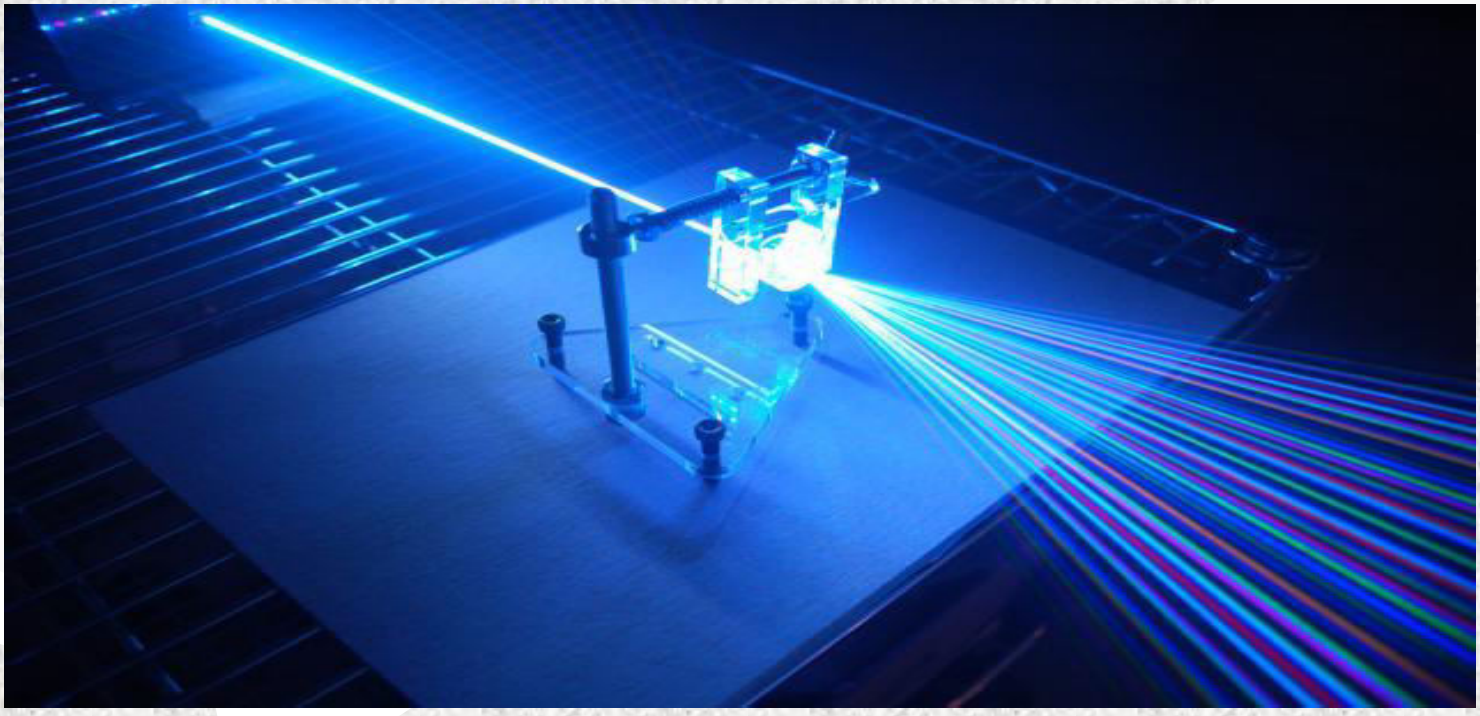
وعاء العينة أو الخلية (Sample Cell or Cuvette)

تصنع هذه الخلايا من الزجاج اوالبلاستيك او الكوارتز وتستخدم الخلايا المصنوعة من الزجاج او البلاستيك عند القياس في المنطقة المرئية (Visible) اما الخلايا المصنوعة من الكوارتز عند القياس في المنطقة فوق البنفسجية (UV) ويعود السبب الى ان خلايا الزجاج والبلاستيك تمتص جزء من الشعاع الساقط ضمن منطقة الـ (UV) اما خلايا الكوارتز لا تمتص هذا فتكون الدقة أعلى

مكونات أجهزة الـ(UV-Vis)

موحد طول الموجة : (Monochromator)

وهو عبارة عن الموشور زجاجي كان يستخدم في الأجهزة القديمة أما حالياً في الأجهزة الحديثة للتحليل الطيفي أصبح هنالك ما يسمى بالمحزوز ووظيفتة أنه يقوم بفحص العينة لتحديد الطول الموجي الذي حدث عنده أعلى إمتصاصة



مكونات أجهزة الـ(UV-Vis)

الكشاف : (Detector)

وهو الكشاف الذي يبين كمية الضوء الخارج من خلية العينة ويقوم بتوضيح ماإذا كانت كمية الضوء الخارج من خلية العينة مساوي لكمية الضوء الداخل للعينة فإذا حدث ذلك وكانت كمية الضوء الداخل للعينة مساوي لكمية الضوء الخارج من العينة أنه لم يحدث إمتصاص وبالتالي لانحصل إلا على خط مستقيم ليس به أي إمتصاص . |أما أذا حدث العكس وكان الضوء الخارج من خلية العينة أقل من الضوء الداخل للعينة نستدل من ذلك حدوث إمتصاص.

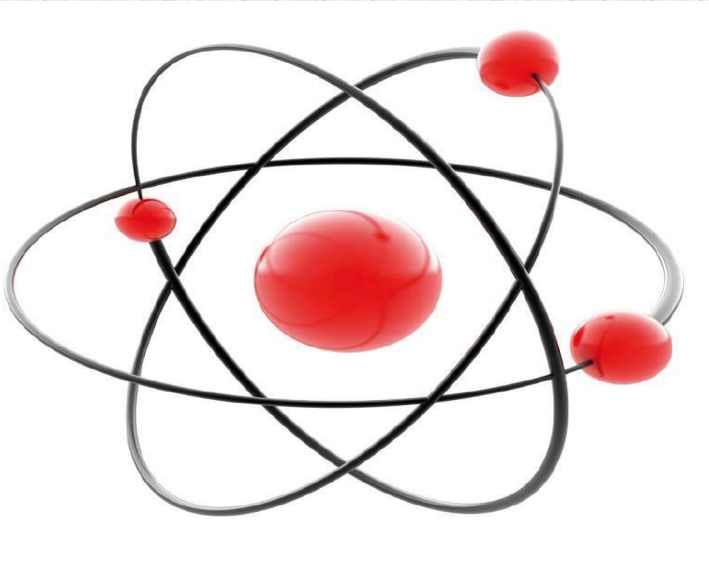
التحليل الطيفي بأستخدام الاشعة تحت الحمراء
Infra-Red Spectroscopy (IR)

الأشعة تحت الحمراء infrared rays هي المنطقة التي تقع بين الأشعة الحمراء في الأشعة المرئية ، وطيف الموجات القصيرة (المايكروويف) في الطيف الكهرومغناطيسي، وبذلك تكون طاقة الأشعة تحت الحمراء أقل من طاقة الأشعة الحمراء كما يكون ترددها أقل من الأشعة الحمراء ، ولكن طاقتها وترددها أعلى من أشعة المايكروويف.

والأشعة تحت الحمراء هي أشعة حرارية ، وتنبعث من المصباح الحراري ، أو من تسخين أي جسم . وكذلك تنبعث من الكرة الأرضية ، ومن الشمس ، والأجرام السماوية بالاضافة الى انبعاثها من جسم الانسان والحيوان والنبات.

امتصاص الأشعة تحت الحمراء
(IR) Spectroscopy Infra-Red

عندما تمتص جزيئات المادة الأشعة تحت الحمراء ، فيحدث اثارة لذرات المادة نتيجة لهذه الطاقة الممتصة ، وهذه الاثارة تكون في صورة اهتزاز vibration لذرات هذه المادة أي يحدث انتقال اهتزازي vibrational transition للذرات بالنسبة لبعضها البعض في الجزيء ، مما يؤدي الى تغير دوري في طول الروابط الكيميائية ، أو تغير في الزوايا بين الروابط الكيماوية في الجزيئة ،



وقد تنتج كل حركة اهتزازية من حركة ذرتين أو قد تشمل مجموعة من الذرات وبذلك يمكن القول أن طاقة الأشعة الممتصة والمسببة لأي من الانتقالات الاهتزازية في الجزيئة ، تعتمد على نوع الذرات ، وطبيعة الروابط الكيميائية المشتملة في الحركات الاهتزازية وعادة تقاس هذه المنطقة من الطيف بوحدات الرقم الموجي wave numbers وهو مقلوب الطول الموجي

فوائد المطياف
IR spectrometer

يفيد مطياف الأشعة تحت الحمراء في التعرف على المجاميع الفعالة function groups في المركبات الكيميائية ، كما يمكن بواسطته التعرف على المركبات المختلفة ، نظرا لأن كل مركب له بصمة خاصة به finger print ، كذلك يمكنه التمييز بين المركبات العطرية وغير العطرية ومجاميع الألكيل المختلفة بالاشتراك مع جهاز الرنين النووي المغناطيسي.

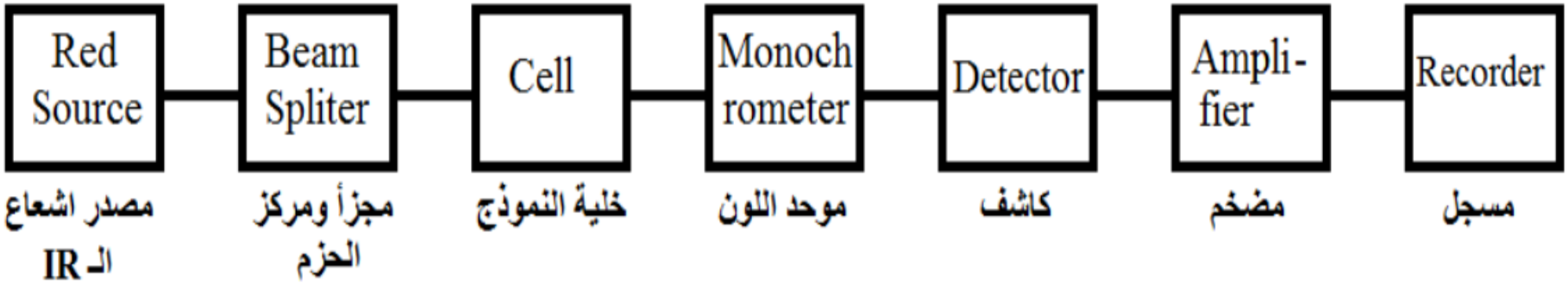
ويتكون مطياف الأشعة تحت الحمراء من نفس الوحدات الأساسية التي يتكون منها مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ، ولكن هناك بعض الاختلافات في تركيب بعض الوحدات بحيث تتلاءم مع طاقة الأشعة تحت الحمراء الضعيفة نسبيا.

أجهزة مطيافية الاشعة تحت الحمراء :

وهو على نوعين :

الأجهزة الكلاسيكية : Classical Apparatus

تعتمد هذه الأجهزة على امتصاص العينة للاشعاع الـ (IR) وتحدد القمم تبعا لذلك وتتميز ببطء رسم الطيف وحساسيتها المنخفضة وتعمل في الغالب بمدى 667-4000 cm^{-1} ويتألف الجهاز من الأجزاء التالية

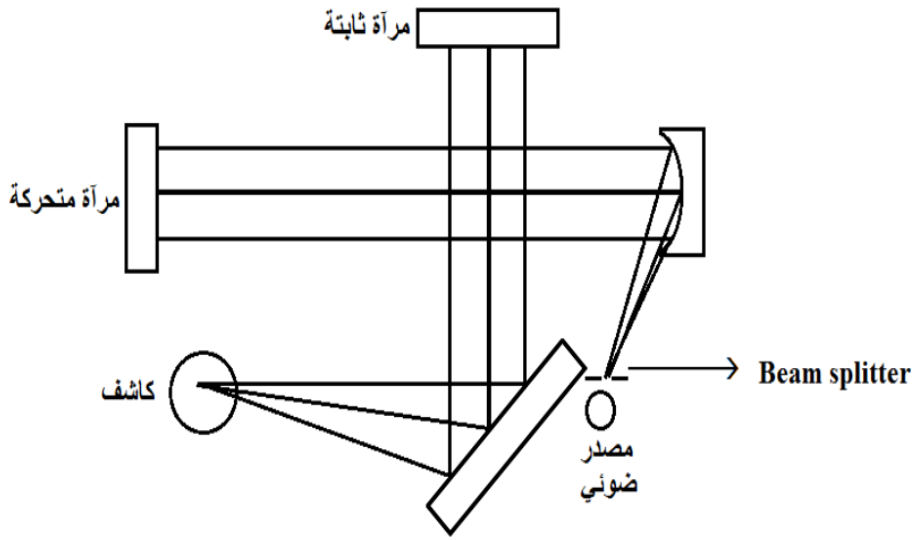


مخطط مبسط لأجهزة الـ IR الكلاسيكية

أجهزة مطيافية الاشعة تحت الحمراء :

الأجهزة تحت الحمراء التضاعفية Fourier Transform infra-red Apparatus (FT-IR)

يتألف الجهاز من مجزأ الحزمة الضوئية (Beam splitter) ومرآتين متعامدتين مع بعضهما الأولى ثابتة والثانية متحركة باتجاه الامام والخلف وبذلك ينعكس حوالي نصف الاشعاع الوارد من المصدر باتجاه المرآة الثابتة ولينعكس مرتد باتجاه Beam splitter فينفذ حوالي نصفها باتجاه الكاشف , وعندما تكون المرآتان على البعد نفسه من الـ Beam splitter فإن جميع الأمواج تتداخل بشكل بناء ونحصل على قمم مركزية شديدة تسجل بوضوح عالي



مخطط مبسط لجهاز الـ FT-IR
((الجزء البصري))

وبذلك فإنه في جهاز IR الكلاسيكي توجد حزمة محددة بينما في الـ FT-IRتوجد عواكس تضاعف الاشعاع ويحصل تداخل بين الموجات وبذلك يعطي صورة أوضح وأدق وأسرع

مميزات أجهزة الـ FTIR

①حجم النموذج قليل وقدرة تحليل عالية وزمن قليل للتحليل يصل الى ثواني واحيانا الى أجزاء الثانية

②الإشارة تصل بكامل طاقتها عدم وجود محززات او مواشير في طريقها وتسجل جميع الترددات في آن واحد وبذلك تزداد حساسية الجهاز

③دقة عالية في تحديد العدد الموجي ودقة عالية في تطابق الاطياف مع الاطياف القياسية

④مستوى تشتت الضوء اقل , مما يعني ان مقادير الامتصاص تبقى خطية مما يؤدي الى دقة اعلى وقياسات كمية افضل

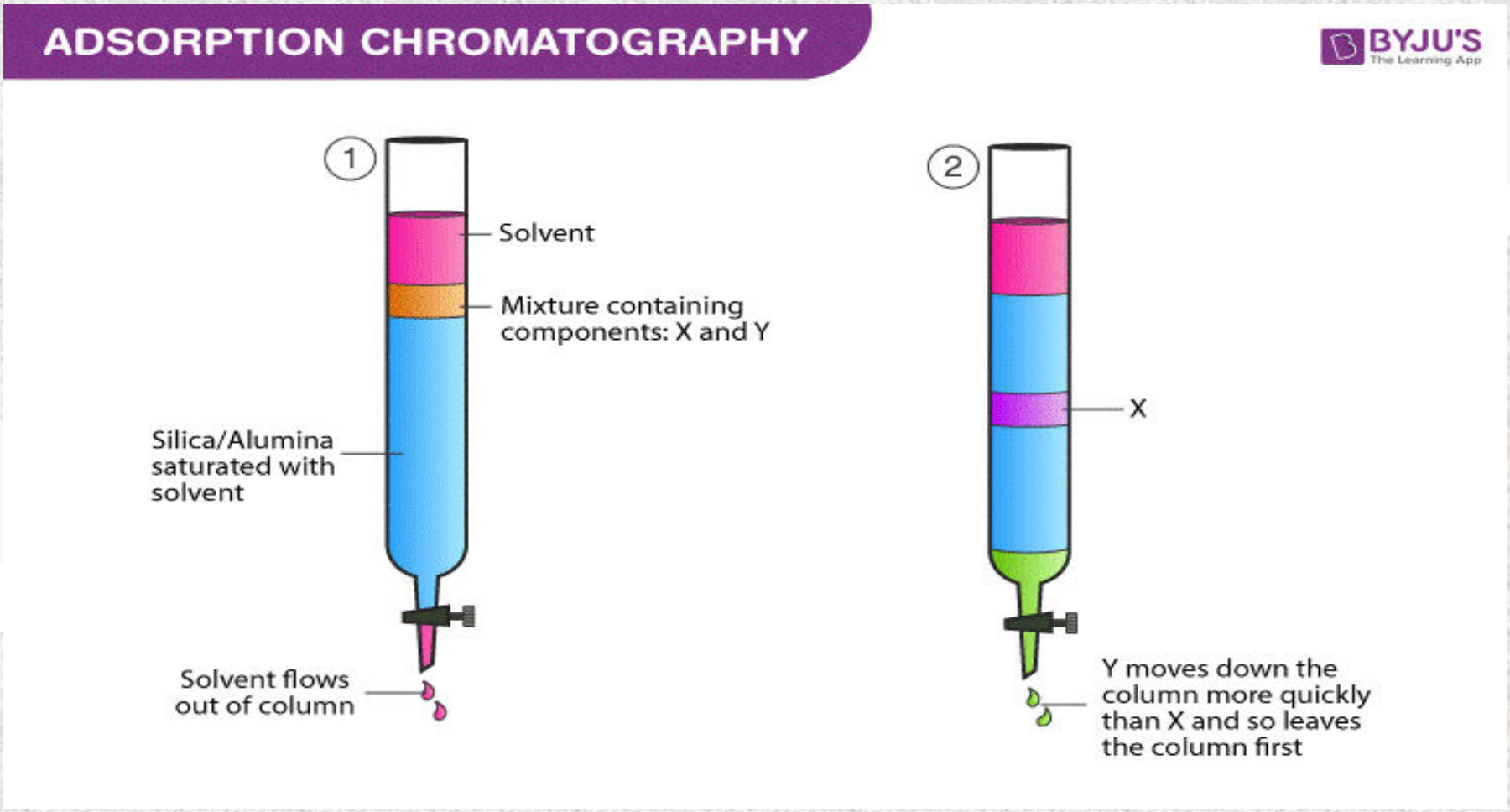
⑤نتيجة سرعة التحليل فإن الأجهزة ممكن ان تربط مع أجهزة أخرى مثل الكروماتوغرافيا الغازية Gc... وبذلك نحصل على تقنيات عالية الكفاءة في التشخيص العضوي

طرق التحليل الكروماتكرافية

الفصل الكروماتوجرافي (بالإنجليزية: Chromatography)، هي طريقة مستخدمة في عالم الكيمياء بهدف تحليل المركبات المتجانسة والمخاليط المختلفة إلى مكوناتها الأصلية، من خلال التحكّم بمعدلات ذوبان Solubility أو امتزاز Adsorption للمكوّنات حيث تميل بعض المواد إلى الذوبان بينما يميل بعضها الآخر للامتزاز، وبمعرفة ذلك يمكن تحديد الوسط الملائم لفصل هذه المكونات والحصول على كلّ منها بشكل منفصل

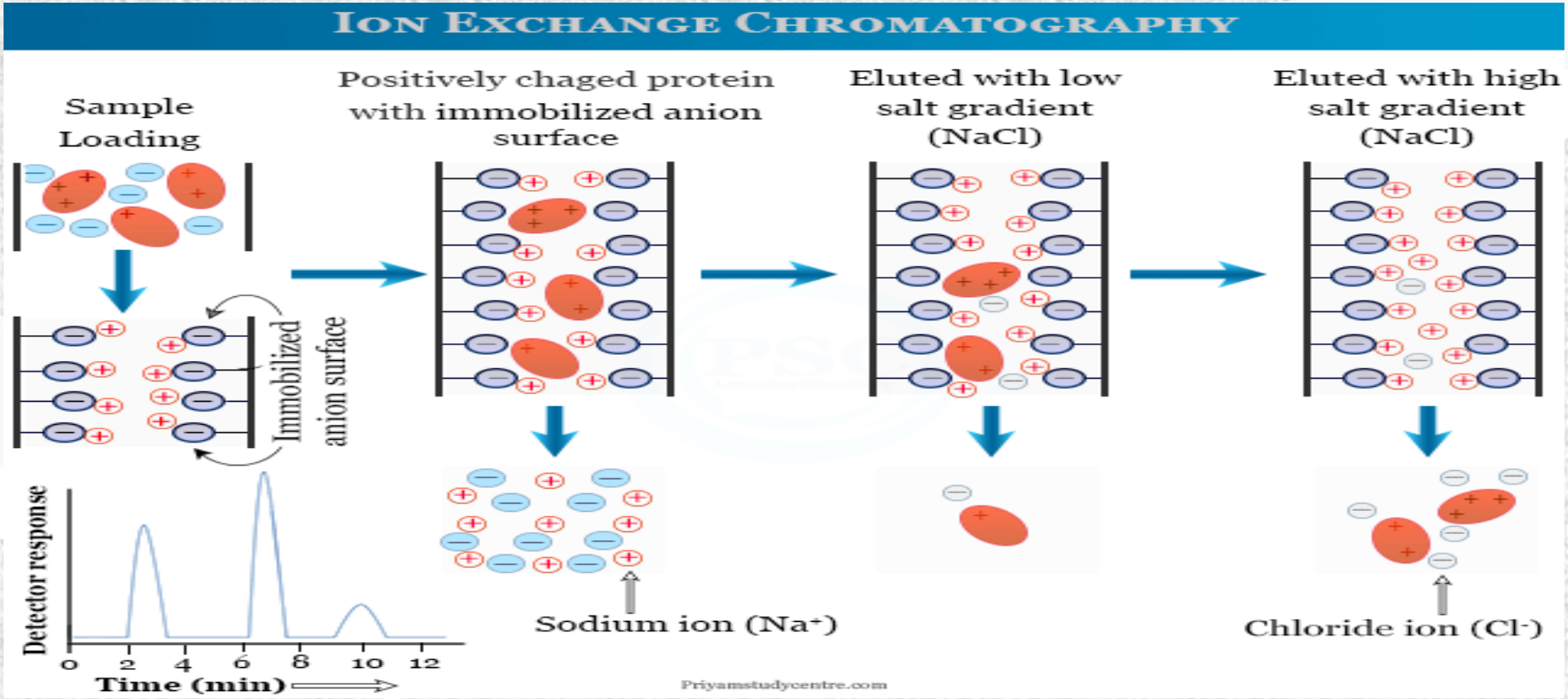
كروماتوغرافيا الامتزاز
(Adsorption chromatography)

كروماتوغرافيا الامتزاز وتعني تحليل المواد من خلال امتزازها على سطح ممتتز



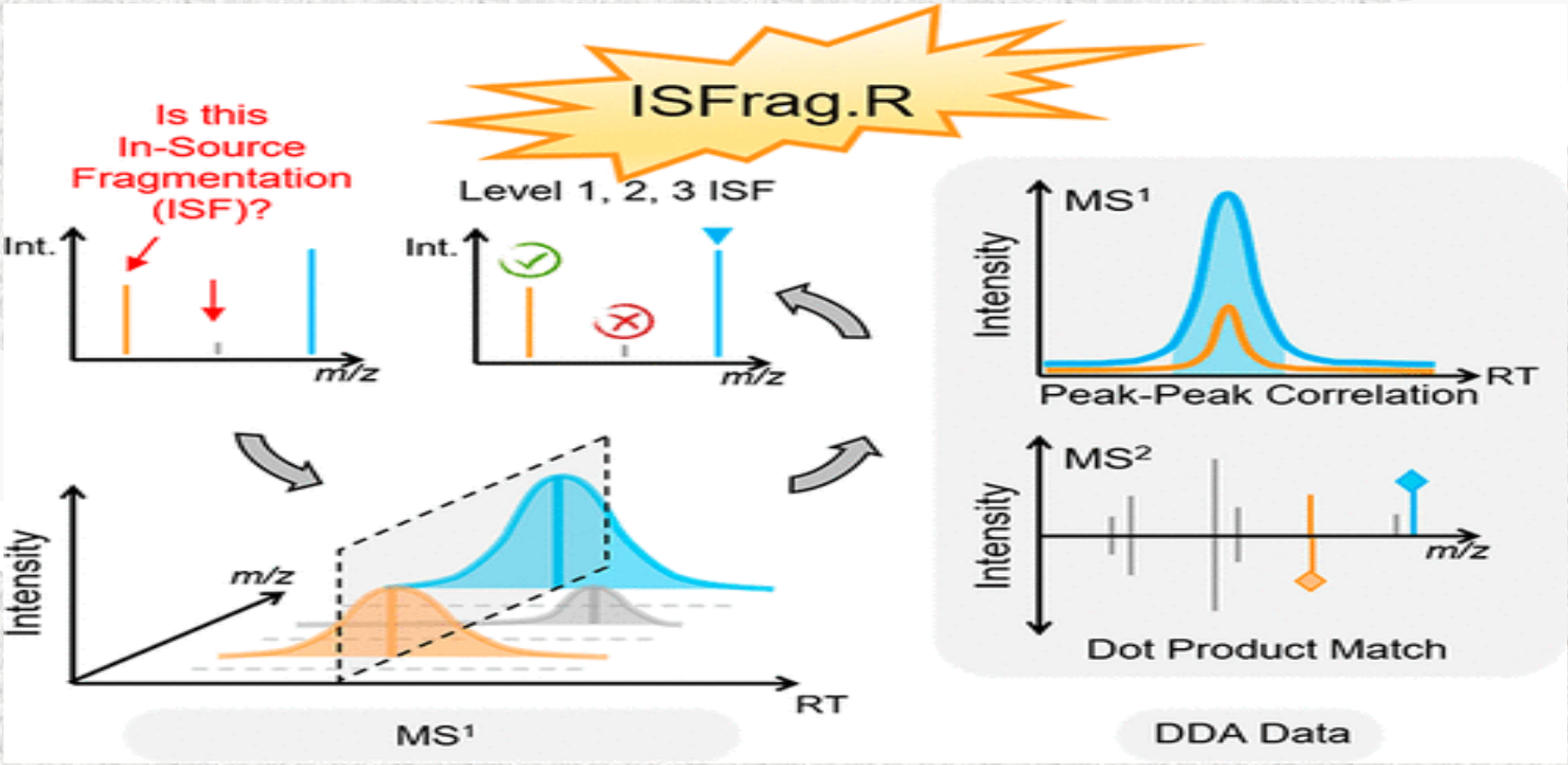
كروماتوغرافيا التبادل الايوني
(Ion Exchange chromatography)

كروماتوغرافيا التبادل الايوني ويقصد به التحليل الكروماتوكرافي عن طريق تبادل الأيونات بين مادة المراد تحليلها وبين أيونات السطح الذي يحدث علية التبادل والمتكونة من مادة كيميائية راتنجية



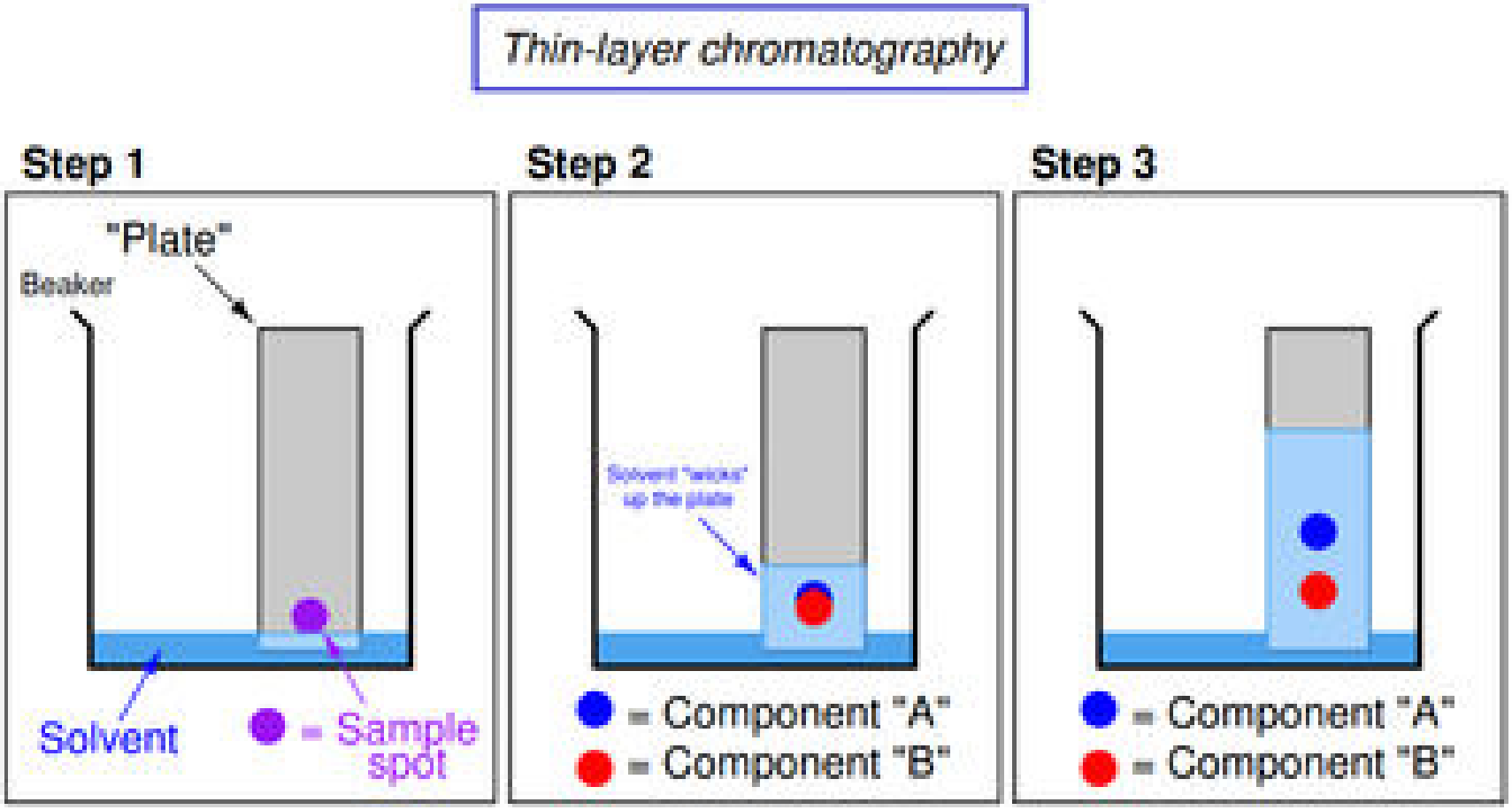
كروماتوكرافيا التجزئة
(Fragmentation chromatography)

كروماتوكرافيا التجزئة : يقصد بها التحليل الكروماتوكرافي عن طريق الفصل التجزيئي لمزيج من عدة مواد داخل عمود الكروماتوكرافي والذي يكون مملوء بمادة معينة



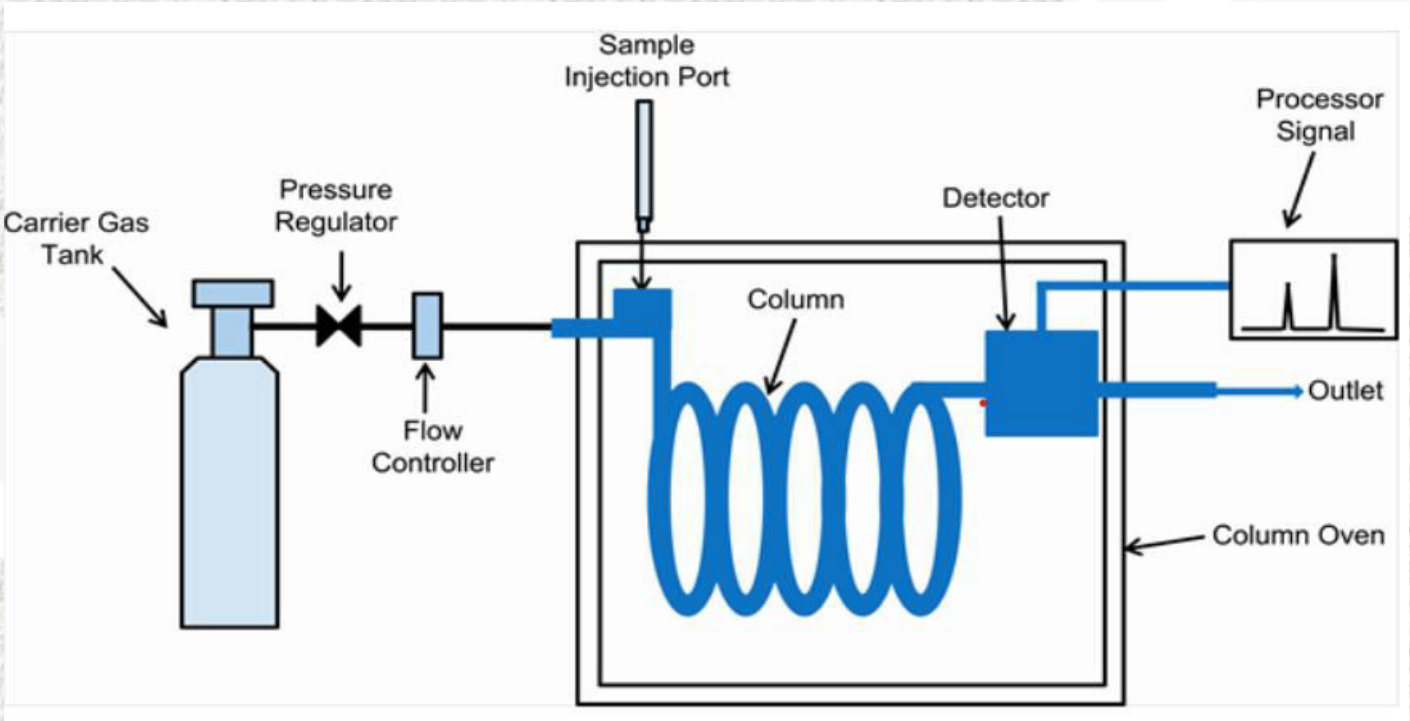
كروماتوكرافيا الطبقة الرقيقة
((Thin layer chromatography)

وفيه يتم التحليل الكروماتوكرافي بالامتزاز أو التوزيع على ألواح زجاجية تنثر عليها مادة مسامية يجري عليها الفصل والتحليل



كروماتوكرافيا الغاز
(Gas chromatography)

تضمن هذا التحليل الكروماتوكرافي باستخدام غاز ناقل يقوم بحمل أبخرة المواد المراد تحليلها فيتم فصل أبخرة هذه المواد تبعاً لدرجات غليانها أي تظهر أولاً المواد ذات درجات الغليان المنخفضة يتبعها المواد ذات درجات الغليان العالية. وبهذه الطريقة يتم فصل هذه المواد عن بعضها وتعينها وكذلك يمكن أيضاً بطريقة كروماتوكرافيا الغاز إجراء التقدير الكمي لهذه المواد المنفصلة



التوصيات

- الاهتمام بأجهزة التحليل الالي الموجودة بالقسم مثل جهاز مطيافية الاشعة المرئية والاشعة فوق البنفسجية وجهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء والامتصاص الذري واجهزة القياس المعتمدة على الكروماتوكرافي ووضع جميع الاجهزة في مختبر مخصص للتحليل الالي
- تدريب كوادر فنية وتدريسية على هذه الاجهزة وعدم السماح لغيرهم في استخدامها ووضع تعليمات خاصة لكل جهاز
- ادخال منهج التحليل الالي في كورسات الدراسات العليا وذلك لفائدتها واستخدامها في الجانب العملي لبحث الدراسات العليا
- شراء باقي الاجهزة (ان توفرت المبالغ) حتى تتكامل اجهزة التحليل الالي في القسم مما يخدم البحث العلمي للتدريسين وطلبة الدراسات العليا

شكراً لحسن
الإصغاء