

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة حمه لخضر بالوادي



كلية العلوم التكنولوجية

قسم هندسة الطرائق و البيتروكيمياء

مطبوعة دروس وتمارين لمقياس الطرق الفيزيو-كيميائية لتحليل
MÉTHODES PHYSICO-CHIMIQUES D'ANALYSE

السنة أولى

ماستر

هندسة كيميائية

من إعداد الدكتور

مصباحي محمد عادل



السنة الجامعية 2024-2025

مقدمة :

يسرنا أن نقدم مطبوعة دروس في الطرق الفيزيو-كيميائية لتحليل ، وأن نضعها بين أيديكم بغية المشاركة في تسهيل العلوم باللغة العربية ، وتوفير المراجع اللازمة لتحقيق هذا الهدف النبيل . هذه المطبوعة الدروس تعطي للطالب مجموعة واسعة من التقنيات المستخدمة لتحديد التركيب الكيميائي للمواد، وتحليل خواصها الفيزيائية والكيميائية، وتقدير تركيز العناصر أو المركبات الموجودة في عينة. حيث تستهدف طلبة الهندسة الكيميائية وخاصة السنة الاولى ماستر . هذه المطبوعة الدروس تقسم الى ثلاث فصول حيث ينقسم كل فصل الى ثلاثة محاور.

الفصل أول يعطي للطالب فكرة شاملة عن تقنيات التحليل لطرق المعتمدة على الفصل ، وهي تحتوي على المعلومات عامة و الخاصة على طرق الكروماتوغرافيا بكل انماطها، وأدواتها الكلاسيكية واجهزتها الحديثة وخاصة الكروماتوغرافيا الممقترنة بالمطياف الكتلة مثل (LC/SM) و (GC/SM) ، ومجالات تطبيقاتها و استخداماتها.

أما الفصل ثاني يعطي تفصيل وشروحات لتقنيات طرق التحليل لطيف الذري و التي تضم مطيافية الامتصاص الذري باللهب AAS ثم مطيافية الانبعاث الذري باللهب AES و في الاخير مطيافية التفلور الذري للأشعة (X) XRF، ومجالات تطبيقاتها و استخداماتها.

ثالثا تطرقنا لدراسة تقنيات طرق التحليل الحراري التي تنقسم الى فئتين، الفئة الاولى وهي طريقة المعايير الترمومترية TT اما الفئة الثانية و التي تحتوي على طريقة التحليل الوزني الحراري(ATG) و طريقة التحليل الحراري التفاضلي (ADT) و طريقة المسح المسعري التفاضلي (DSC).

في الختام أقول إن الوصول إلى الكمال أمر مستحيل، ومن طبيعة الإنسان أن يشوب عمله النقص ما، لكن ارجو أن أكون قد وفيت الموضوع حقه، وأمل في كبير في ألا يبخل علينا أحد في إبداء أية ملاحظة أو تصويب .

المؤلف

الصفحة	العنوان
	مقدمة
	فهرس المحتويات
الفصل الأول: تقنيات التحليل لطرق الفصل	
المحور الأول: الكروماتوغرافيا	
7	عموميات حول الكروماتوغرافيا
8	تصنيف الطرق الكروماتوغرافية
9	كروماتوغرافيا العمود
11	كروماتوغرافيا المستوية
13	كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (CCM)
المحور الثاني: انماط الكروماتوغرافيا	
16	كروماتوغرافيا الغاز (GC)
24	طريقة المعايرة الداخلية
25	كروماتوغرافيا السائلة (LC)
المحور الثالث: طرق الكروماتوغرافيا المقترنة	
33	كروماتوغرافيا الغاز المقترنة بمطيافية الكتلة (GC/SM)
41	كروماتوغرافيا السائلة المقترنة بمطيافية الكتلة (LC/SM)
44	تمارين حول الفصل الاول
الفصل الثاني: تقنيات طرق التحليل لطيف الذري	
المحور الرابع: مطيافية الامتصاص الذري (ASS)	
50	عموميات حول مطيافية الامتصاص الذري
51	الجهاز
55	تطبيقاتها
56	طريقة الاضافة القياسية
المحور الخامس: مطيافية الانبعاث الذري (AES)	
58	عموميات حول مطيافية الانبعاث الذري
59	الجهاز
61	تطبيقاتها

المحور السادس: مطيافية التفلور لأشعة (X) (XRF)	
64	عموميات حول مطيافية التفلور لأشعة (X)
68	تطبيقاتها
69	محاسنها
71	تمارين حول الفصل الثاني
الفصل الثالث: تقنيات طرق التحليل الحراري	
75	المحور السابع: عموميات تقنيات طرق التحليل الحراري
المحور الثامن: الفئة الأولى من طرق التحليل الحراري	
79	طريقة المعايير الترمومترية TT
المحور التاسع: الفئة الثانية من طرق التحليل الحراري	
82	طريقة التحليل الوزني الحراري(ATG)
86	طريقة المسح المسعري التفاضلي (DSC)
93	طريقة التحليل الحراري التفاضلي(ADT)
96	تمارين حول الفصل الثالث
98	المراجع

الفصل الأول:

تقنيات التحليل لطرق

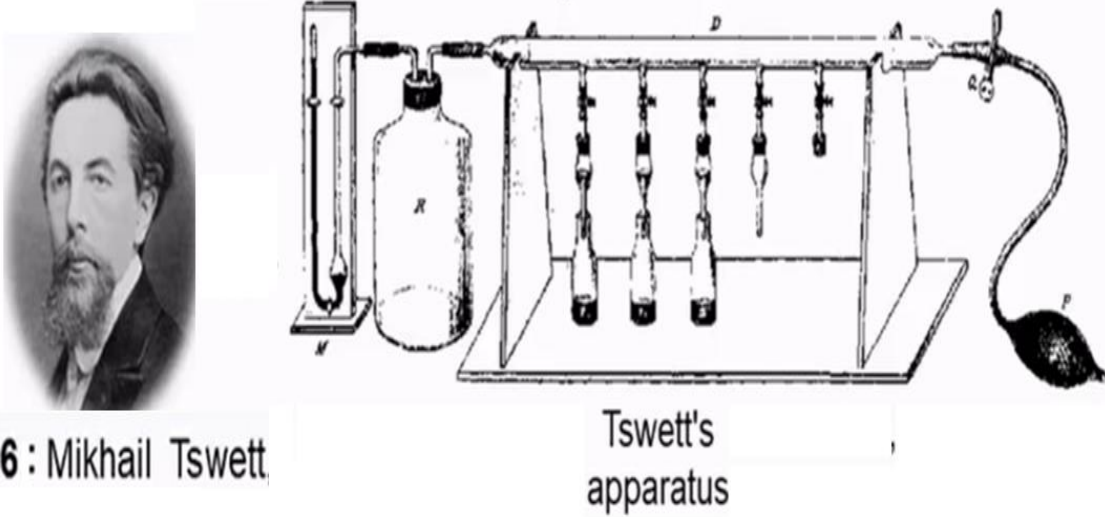
الفصل

المحور الأول

الكروماتوغرافيا

1- عموميات حول الكروماتوغرافيا :

في سنة 1906 تمكن العالم تسوت الروسي من اكتشاف طرق الكروماتوغرافيا عندما قام بفصل عصارة الورق النباتية على عمود معبأ بمادة كربونات الكالسيوم CaCO_3 حيث يمرر على هذا العمود محلول من ايثر البترول ،لاحظ ان المواد انفصلت على شكل طبقات لونية مختلفة ، وحينها أطلق عليها اسم الكروماتوغرافيا ، وهي كلمة يونانية تنقسم الى قسمين :
الكرومات : تعني اللون ، غراف : تعني الصورة



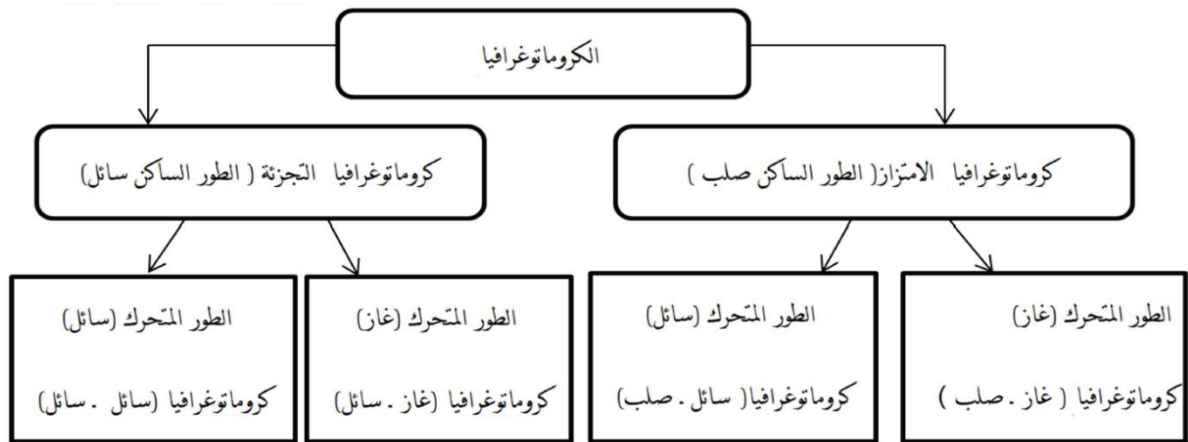
وفي سنة 1940 تمكن العالم مارتن من وضع أسس نظرية للكروماتوغرافيا السائلة و كروماتوغرافيا الغاز وحصل على جائزة نوبل للكيمياء عام 1942.
الكروماتوغرافيا يمكن تشبيهها بالتقطير بالتجزئة و الذي يعتمد على التحرك النسبي للطورين ولكن في الكروماتوغرافيا نجد أحد الطورين يكون ساكن (ph.S/ phase. stationnaire) وهذا إما أن يكون سائل أو صلب ، وفي حالة سائل يكون كثبت على حبيبات صلبة مثل : الزجاج
أما الطور الثاني يكون متحرك (ph.m/phase. Mobile) وهذا يكون سائل أو غاز و قد استمرت تسمية كروماتوغرافيا إلى يومنا هذا بالرغم أن أغلب استخداماتها ليست للمواد الصلبة .
عموما يمكن القول أن الطرق الكروماتوغرافيا تتضمن توزيع المادة المراد فصلها بين الطورين أحدهما ثابت و الآخر متحرك .

2- ازمنت تواجد للانواع الكروماتوغرافيا تجاريا :

1930: Classical columns	1970: HPLC
1940: Paper chromatography	1980: SFC
1950: GC	1990: CE
1960: TLC	2000: CEC

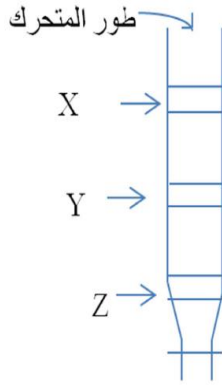
3- تصنيف طرق الكروماتوغرافيا :

يمكن تصنيف طرق الكروماتوغرافيا مبدئيا حسب طبيعة الطور الساكن ثم على حسب الطور المتحرك .

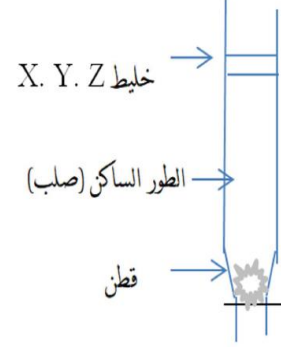


- ✓ كروماتوغرافيا غاز . سائل : GLC (كروماتوغرافيا الغاز . سائل)
- ✓ كروماتوغرافيا سائل . سائل : كروماتوغرافيا التجزئة الكلاسيكية في الاعمدة
- ✓ كروماتوغرافيا السائلة ذو الكفاءة العالية : HPLC
- ✓ كروماتوغرافيا الورقة : CP
- ✓ كروماتوغرافيا غاز . صلب : GSC (كروماتوغرافيا غاز . صلب)
- ✓ كروماتوغرافيا سائل . صلب : كروماتوغرافيا الامتزاز الكلاسيكية في الاعمدة
- ✓ كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة : CCM
- ✓ كروماتوغرافيا التبادل الايوني

4- كروماتوغرافيا الامتزاز (الادمصاص) : بين الطور الساكن و الصلب لفصل مكونات خليط معين



بعد مدة زمنية معينة من تمرير الطور المتحرك



قبل عملية الفصل

يعبأ العمود بالطور الساكن (الصلب) أكسيد الألمنيوم Al_2O_3 وعند وضع الخليط في قمة العمود

يسمح للطور المتحرك بالسريان خلاله وتتحرك معه مكونات الخليط

معدل تحرك إحدى مكونات الخليط يعتمد على مدى الإعاقة بواسطة الامتزاز (قوة التماسك) للطور

الساكن (الصلب). بحيث أن المادة التي تتميز بقوة مثل : المادة X يستلزم وجود تأخر بينما ذات الامتزاز

أقل تخرج في وقت مبكر مثل المادة Z وهكذا يتم فصل المواد عن بعضها

إذا العامل الرئيسي لإكمال عملية الفصل في الكروماتوغرافيا الامتزاز هو : الفرق بين الامتزاز للمواد .

هذه القوى قد تكون قوى WALLS VANDER (روابط هيدروجينية) كما في حالة استعمال Al_2O_3

كطور ساكن ، أو قوى كهروستاتيكية كما في حالة كروماتوغرافيا التبادل الأيوني .

5 - كروماتوغرافيا التجزئة :

الفرق الوحيد بين هذه الكروماتوغرافيا وكروماتوغرافيا الادمصاص هو طبيعة الطور الساكن ، وهنا

يستعمل الطور الساكن (سائل مطلي أو مرتبط كيميائياً على مادة مسندة صلبة) مثل : حبيبات الزجاج

تعتمد معدل تحرك المواد المراد فصلها على ذوبانية المادة المراد فصلها في الطور الساكن (سائل)

بمعنى : المادة التي تذوب بشكل أكبر في الطور الساكن تتأخر بينما المادة التي لها ذوبانية أقل تخرج في

وقت مبكر .

إذا الفصل يتم على اساس الاختلاف في معامل التجزئة للمادة المراد فصلها بين الطور السائل و المتحرك

6- مميزات طرق الكروماتوغرافيا العامة عن طرق الفصل الأخرى :

يمكن إنجاز الفصل بطرق الكروماتوغرافيا بكفاءة عالية عندما تفشل الطرق الأخرى لفصل المخاليط والسبب في ذلك في أن أي فرق في قوى التجزئة أو الامتزاز يتضاعف كثيرا عند مرور العينة داخل نظام كروماتوغرافي ، كلما كانت مضاعفة عالية كانت قوى الفصل عالية .

لا تسبب طرق الكروماتوغرافيا في تفكيك المادة المراد فصلها ، أي أن المادة بعد فصلها يمكن الحصول عليها في حالتها الطبيعية أو الأصلية .

يمكن استخدام كميات قليلة جدا لإنجاز الفصل (عدة ميكروليترات) ، تكلفة منخفضة وخاصة في حالة الكروماتوغرافيا الورقية CP و حالة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة CCM .

7- اختيار الطريقة المناسبة لفصل خليط ما :

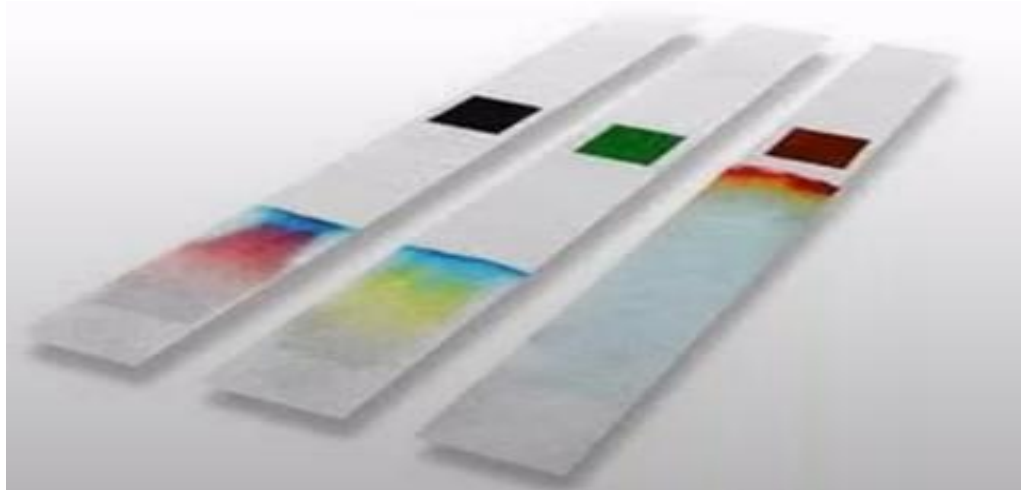
طبيعة المواد المراد فصلها	الطريقة المناسبة
. مواد متشابهة في الخواص الكيميائية	- نستعمل كروماتوغرافيا التجزئة
. مواد مختلفة في الخواص الكيميائية	. نستعمل كروماتوغرافيا الادمصاص
. المواد المتطايرة	. نستعمل كروماتوغرافيا الغاز
. المواد غير المتطايرة	. كروماتوغرافيا السائل HPLC
. المواد المتأينة وغير العضوية	. كروماتوغرافيا التبادل الايوني أو كروماتوغرافيا المستوية

1. كروماتوغرافيا المستوية :

يتحرك الطور المتحرك في هذا النوع من الكروماتوغرافيا على السطح مستو بدلا من العمود ، هذه الطريقة تستخدم غالبا في التحليل النوعي وهناك عدة انواع وهما :

كروماتوغرافيا الورق CP: الطور الساكن يكون عادة من الماء محيط بالسيليلوز

كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة CCM: الطور الساكن يكون عبارة عن طبقة رقيقة مطلية او مثبتة على قطعة زجاج أو من الالمنيوم أو شريحة من البلاستيك .



معدل تحرك مكونات الخليط يعتمد على التجزئة في حالة كروماتوغرافيا الورق أو الادمصاص او الامتزاز (في حالة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة).

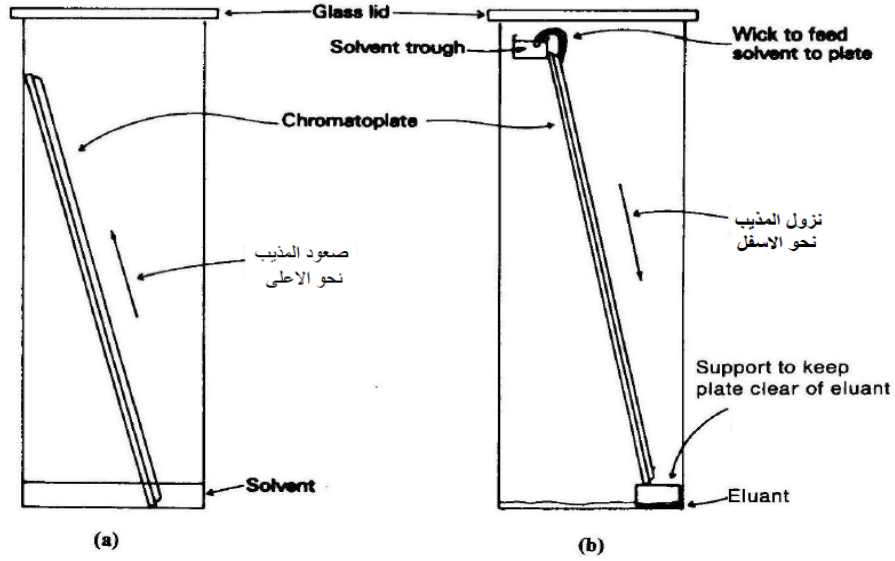
يغطي حوض التحليل للتأكد من ثبوت درجة الحرارة للطور المتحرك و بالتالي فصل الى حالة إتزان ، ويتم فصل العينة بعدة تقنيات نذكر منها :

✓ التقنية الصاعدة : (يمكن تطبيقها في كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة و الورقة) و بهذه التقنية

بوضع الطور المتحرك في قاع حوض التحليل ، حيث يتحرك إلا الأعلى و ذلك بالخاصية الشعرية .

✓ التقنية النازلة : (كروماتوغرافيا الورقة) حيث يوضع الطور المتحرك في حوض خاص (في قمة

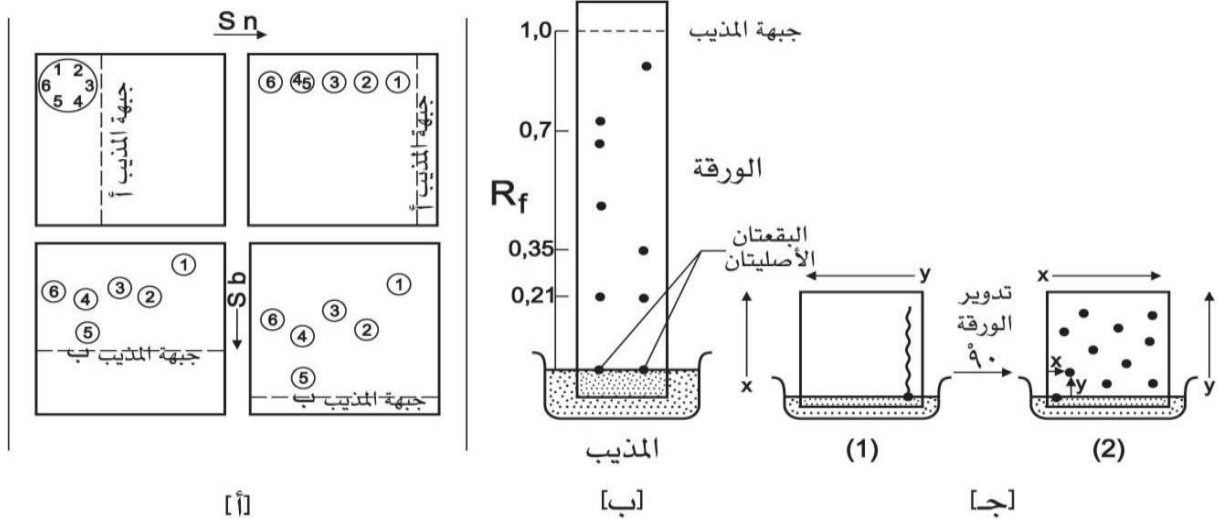
الحوض) ويتحرك الطور المتحرك الى الاسفل.



شكل (a) التقنية الصاعدة (b) التقنية النازلة

(a). كروماتوغرافيا الورقة باتجاهين: (كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة)

تستخدم هذه الطريقة عندما يكون الفصل جزئي وذلك باستخدام التقنيات السابقة (الصاعدة أو النازلة) وخاصة عندما يكون الخليط المراد فصله معقد. بوضع هذا الخليط عند إحدى الزوايا للورقة ووضع المذيب. تجفف الورقة ونديرها بزاوية 90° . ويوضع طرفها القريب من مكونات الخليط في المذيب (الطور المتحرك B).



في هذه الطرق تتوقع عملية الاظهار قبل وصول المواد مراد فصلها والطور المتحرك للحافة العلوية لسطح المستوي المستخدم. يستخدم مصطلح R_f (معامل الاعاقة) كوسيلة مهمة للتحليل النوعي.

$$R_f = \frac{B}{A} = \frac{\text{المسافة التي تحرك بها المادة المراد فصلها}}{\text{المسافة التي يتحرك بها المذيب}}$$

1-1- كروماتوغرافيا الورق CP:

في هذا النوع يعمل الورق على اسناد (دعامة) للطور الساكن والذي هو سائل (ماء) موجود في مادة السيليلوز، بينما أن الطور الساكن هو السائل، إذا ستكون كروماتوغرافيا الورق إحدى كروماتوغرافيا التجزئة.

عند وضع بقعة العينة المراد فصلها على حافة هذه الورقة على بعد (2Cm=20mm)، وبعد تجفيف العينة ومسح للطور المتحرك وذلك بانتقال من خلال الورق بخاصية (الجاذبية الشعرية)، مروراً بالعينة أو البقعة فإن العينة تتوزع بين الطورين اعتماداً على معامل التجزئة وعلى هذا المبدأ يتم الفصل.

1-2- كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة CCM:

هذه الطريقة تشبه كروماتوغرافيا الورقة حيث أن الطور الساكن يكون صلب وهي عبارة عن طبقة رقيقة من مادة ناعمة مطلية و مثبتة على صفيحة من الزجاج أو الألمنيوم حيث تمتاز CCM عن CP، بسرعة الفصل والأفضل بالتفريق وذات حساسية عالية، وهناك العديد من المواد يمكن استخدامها كطبقة رقيقة مثل: الألومين، أو السيليكا ($Al_2O_3; SiO_2$)، ويمكن تحضير الطبقة الرقيقة في المخبر وذلك بطلاء عجينة إحدى المواد المذكورة أعلاه بطريقة يدوية أو بواسطة آلة خاصة.

بعد الطلاء يتم تنشيط المادة المازة بتجفيفها عند $110^{\circ}C$ في فرن التجفيف لعدة ساعات.

يمكن تشخيص العينة غير الملونة وذلك باستعمال عدة طرق:

رش الطبقة بعد تجفيفها بكواشف لتعيين البقع،

هذه التقنية تستخدم بكثرة لتحديد النقاوة والتحليل النوعي لمكونات الخليط.

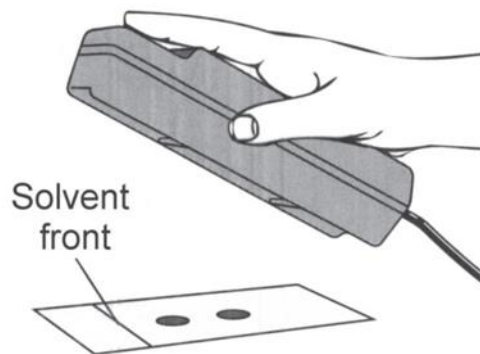
طريقة الكشف عن المواد المفصولة: إذا كانت المادة المراد فصلها ملونة (حبر تجاري) فإنه يمكن ملاحظتها أثناء الفصل وبعده.

أما إذا كانت المادة غير ملونة كما في حالة (الاحماض الامنية) فإنه يمكن رش طبقة من مادة اينهريد مثلاً: تستخدم في حالة

CCM و CP، كما يمكن استخدام حمض الكبريت (كاشف للمواد العضوية) بحيث يمكن استغلاله في CCM فقط لا يستعمل في

CP (يجرقها كليا)، يمكن أيضاً استعمال الأشعة فوق البنفسجية UV وذلك في CCM و CP وكما يمكن استخدام انجزة اليود

في CCM فقط.



شكل يوضح عملية استخدام لمبة UV لتظهير البقع

جدول التالي يوضح عدة كواشف المناسبة لظهور بعض المواد :

Reagent detected	Colour of spots	Component
Iodine vapour	Brown	General organic Unsaturated compounds
2,7-Fluorescein	Yellow-green	Most organic compounds
Ninhydrin	Pink-purple	Amino acids and amines
2,4 DNP	Orange-red	Ketones and aldehydes
Antimony chlorides	Various	Steroids, alicyclic Vitamins and carotenoids
Bromophenol blue or bromocresol green	Yellow	Carboxylic spots
Diphenylcarbazide	Various	Metals
	Characteristic	

المحور الثاني:
أنماط
الكروماتوغرافيا

1-2- كروماتوغرافيا الغاز GPC او GC:

نشأت بواسطة العالمان مارتن وجيمس في عام 1952 ومع بداية 1955 تم تصنيع الجهاز تجاريا بحيث يستخدم غاز حامل مثل Ar / He / N2 كطور متحرك أما الطور الساكن يكون إما مادة مازة وصلبة وتسمى في هذه الحالة كروماتوغرافيا غاز-صلب وإما ان تكون المادة السائلة وغير متطايرة ومطلية على سند صلب وتسمى كروماتوغرافيا غاز - سائل .

ولمحدودية كروماتوغرافيا " غاز-صلب "، اذا سنركز على كروماتوغرافيا "غاز-سائل"

كروماتوغرافيا " غاز - سائل " تتمتع بتطبيقات واسعة جدا والتي يستخدم فيها الغاز كطور متحرك تفصل المواد بخاصية الاختلاف في معامل التوزيع بين الطور الساكن والمتحرك .

زمن مكوث المادة يعتمد على مدى قابليتها للتطاير ومدى تفاعلها مع الطور الساكن . ويمكن زيادة قابلية التطاير و التقليل من مكوثها (الطور الساكن) بواسطة تسخين العمود الى درجات حرارة بحيث تكون متفاوتة من (350-50 °) .

**2-2- المواد التي يمكن فصلها بسهولة في GC:**

عندما يكون لها :

-ضغط بخاري ملحوظ -ثبات المادة في درجة حرارة الفصل

- ان يكون لها وزن جزئي اقل من 1000 غ\مول عموما تستخدم CG في فصل .

- الغازات - السوائل الغير متآينة - المواد العضوية الصلبة - كثير من المواد عضوي معدني (مبيدات الحشرية)

ولا تستخدم في فصل -المواد التي لها جزيئات كبيرة - الاملاح و المواد العضوية أو غير العضوية

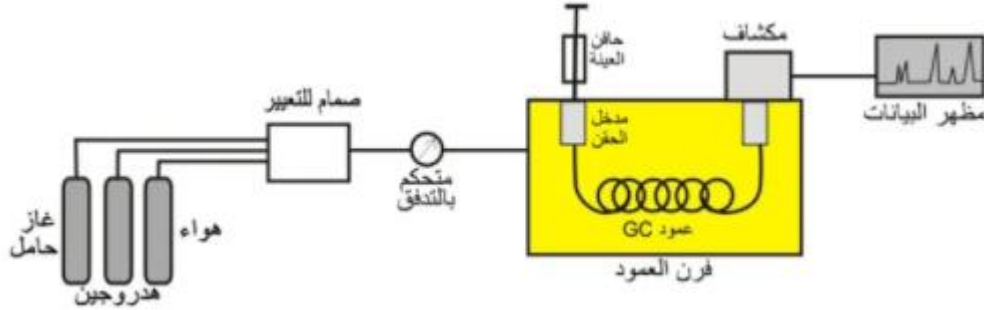
كروماتوغرافيا الغاز تتميز بـ : -الكفاءة العالية. - السرعة - الانتقائية . كما لا يتم فيها التفكك (عدم فقدان طبيعة المادة) و تتطلب كميات قليلة جدا للتحليل (عدة ميكروليترات) .

2-3- مبدأ كروماتوغرافيا الغاز :

عند مرور الطور المتحرك من الاسطوانة المضغوطة خلال محطة الحقن و التي تحتضن فيه كميات قليلة من العينة خلال قطعة مطاطية بواسطة ابرة اذا كانت سائلة أو صمام خاص اذا كانت العينة غازية .

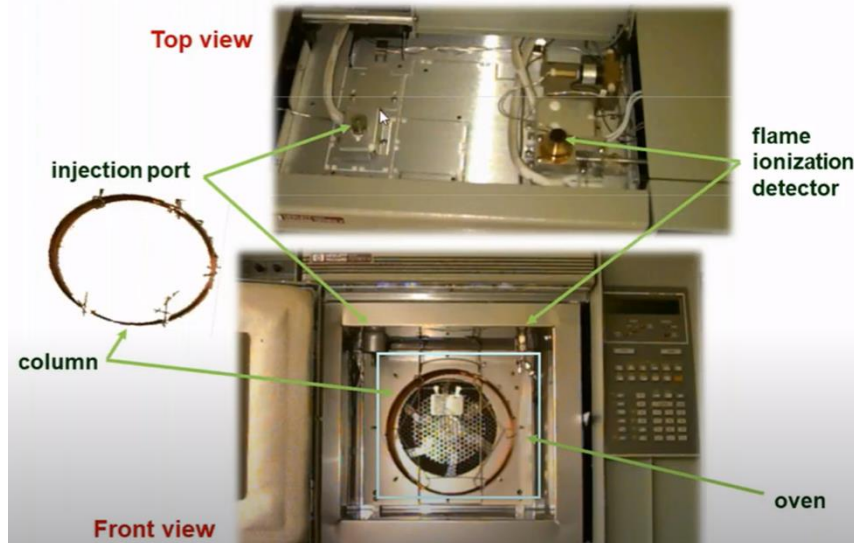
تتحرك مكونات المادة عبر العمود حيث يتم فصل بناء على اختلاف معامل توزيع بين الطور المتحرك و الطور الساكن علما بأن الطور الساكن ليس له دور ملحوظ في عملية الفصل . عند خروج العينة من العمود (حوالي 100 م) تمر خلال كاشف الذي يستجيب بدوره

لكل مكون على هيئة سائل



رسم تخطيطي لجهاز كروماتوغرافيا الغاز

2-4- المكونات الأساسية لنظام كروماتوغرافيا الغاز : يتكون جهاز GC مما يلي .



✓ غاز حامل (طور المتحرك) مع منظم السريان :

لغرض من الغاز الحامل هو نشر المواد خلال العمود دون ان يكون له تأثير مباشر على عملية الفصل و يجب ان يكون الغاز الحامل له شروط :

-عالي نقاوة -خالي من الاوكسجين -غير سام -غير نشط كيميائيا -غير قابل للاشتعال
 أكثر الغازات استخداما هي غاز الآزوت N_2 والهليوم He والهيدروجين H_2 ، ويعتمد اختيار الغاز الحامل على طبيعة المادة المراد فصلها و على طبيعة الكاشف المستخدم فمثلا : يستخدم He و H_2 مع كاشف توصيل الحرارة TCD وذلك بسبب توصيله الحراري العالي .

وحيث يتم السيطرة على سريان الغاز الناقل بواسطة صمام خاص وتقاس سرعة السريان بواسطة مقياس السريان ولحاولة تفادي التسرب تقوم باختبار فقاعات الصابون .



✓ محطة الحقن :

الغرض الاساسي من حقن العينة هو ادخال العينة في مسار الطور المتحرك (غاز) قد تكون العينة سائلة او صلبة او غاز عموما العينات الصلبة والسائلة (ان لم تكن متطايرة) يتم تحويلها الى محلول وذلك باستخدام مذيب متطاير ثم حقنه بواسطة محقن ميكروليترية حيث تتميز بإبرة مدببة (حادة) على سدادة مطاطية رقيقة تلتصق تلقائيا عند سحب الابرة (ويجب تغيير هذه القطعة المطاطية عند حقن 100 مرة)



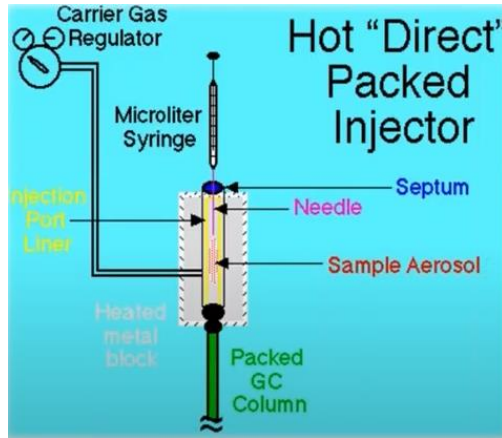
أما العينات الغازية تحقن بواسطة صمام خاص للغازات بدلا من الحقنة .



*الحقن خلال الاعمدة المعبأة:

في الاعمدة المعبأة تحقن العينة بكميات تتراوح ما بين (0.1-10 ميكروليتر) للعينة المخففة خلال سدادة مطاطية بطريقتين :

- يتم الحقن في منطقة مفرغة فوق رأس العمود الساخن حراريا لضمان تحول المادة الى الحالة الغازية .
- يتم حقن العينة داخل سطح الطور الساكن وتكون درجة حرارة هذه المنطقة مساوية لدرجة حرارة العمود (اقل درجة من الحالة الاولى) وبهذا نضمن عدم تحلل المادة باستخدام درجات حرارة عالية وتعتبر الحالة الثانية أفضل من الحالة الأولى .



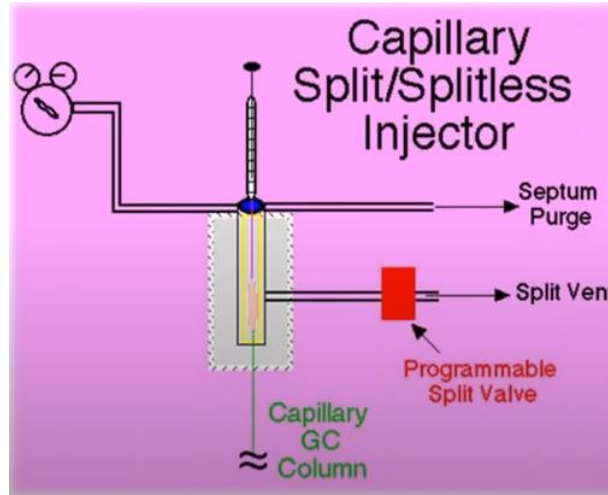
*الحقن خلال الاعمدة الشعيرية :

الاعمدة الشعيرية طويلة جدا إلا ان مساحة طورها الساكن فيها أقل لذا يجب حقن كميات قليلة جدا من العينة والتي تتراوح ما بين (0.1-2 ميكروليتر) حتى لا يتشبع العمود ، وهناك اربعة تقنيات مختلفة للحقن :

- الحقن الجزأ split
- الحقن الغير مجزأ (split lit)
- الحقن التبخيري الحراري المبرمج
- الحقن على العمود مباشرة

فمثلا في الحقن المجزأ يتم حقن العينة ما بين (0.1 - 2) ميكروليتر خلال سدادة مطاوية الى منطقة التبخير وهنا الجزء يكون مبطن بالزجاج أو الكوارتز لحماية العينة من التفاعل مع سطح المعدن الساخن به قطعة من الصوف الزجاجي .

لضمان تحول المادة كليا الى حالة تطاير . بمجرد تحول العينة الى الحالة متطايرة يتم اختلاطها مع الطور المتحرك ، معظم العينة تخرج من خلال فتحة التجزئة للخارج بينما الجزء المتبقي (0.1-10%) من العينة تدخل العمود الشعري مع الطور المتحرك .



✓ عمود الفصل :

يصنع عمود الفصل من حديد عديم الصدأ (inox) أو من الزجاج يتم حفظ العمود في فرن ترموستاتي لان الفصل يتم في درجات حرارة عالية و بوجود نوعان من الاعمدة :

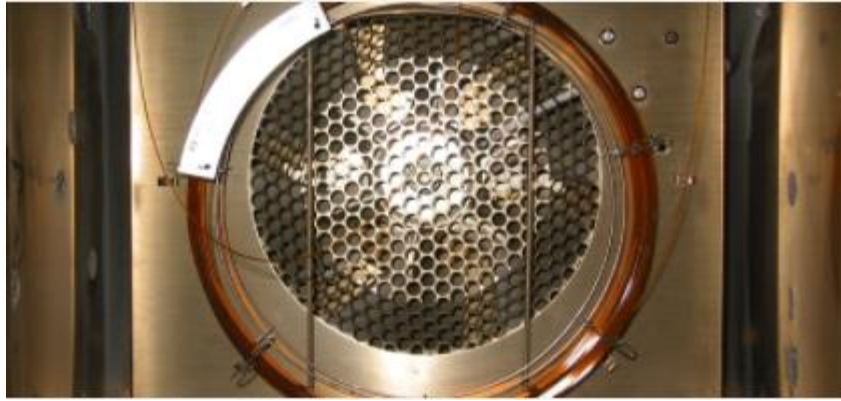
أ-الاعمدة المعبأة : طولها يتراوح بين (1-5m) و القطر الداخلي ما بين (2-3m)، يتم تعبأتها بالطور الساكن الصلب أو بالطور الساكن السائل المطلي على حبيبات من الزجاج .

ب - الأعمدة الشعرية : في هذا النوع يتم طلاء الجدار الداخلي بواسطة الطور الساكن سائل ولا يمكن تعبأتها لان القطر الداخلي يكون حد (0.1-0.6 mm) و بطول (15-60m) علما بأن سمك الطبقة المطلية على الجدران الداخلية للعمود في حدود (0.25-5 μm)



* التحكم في درجات حرارة الجهاز :

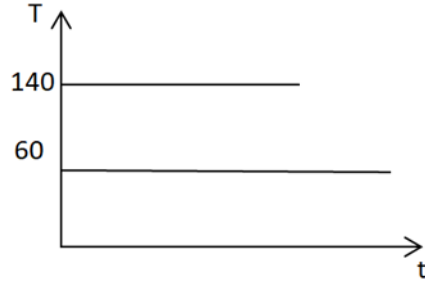
يتم التحكم في درجات حرارة الجهاز محطة الحقن للكاشف بدرجة حرارة العمود فمثلا درجة حرارة محطة الحقن تكون في حدود غليان المادة (أكثر من 50 م° تقريبا) ويتم ضبط درجة حرارة الكاشف في حدود 250 م° وذلك لمنع تكثف المواد المفصولة من العمود عند الكاشف . أما درجات حرارة العمود يمكن ان تتقارب من (100 - 350 م°) وعادة ما يتم ضبط درجة حرارة العمود في درجات حرارة ثابتة لفصل مواد الخليط متقارب في درجة تطايرها .



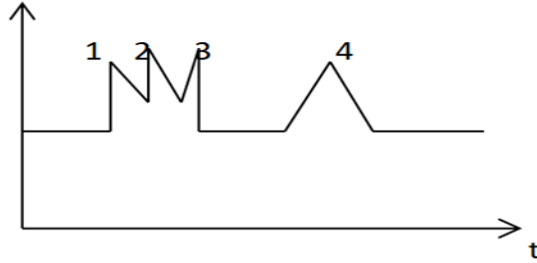
ملاحظة :

درجة حرارة الفصل ثابتة لما تكون العينة في حالة فصل مواد بسيطة وتستخدم هذه الطريقة أيضا عندما نريد تحديد زمن الاحتباس بدقة التحليل نوعي والتعرف على وجود مركبات معينة من عدمها .
- وفي حالة تفاوت في درجات التطاير بين مكونات العينة المعقدة (يحدث تداخل في قمم (pic) وتفاوت كبير في زمن المكوث المكونات المختلفة)
ولتوضيح أهمية درجة الحرارة المبرجة .

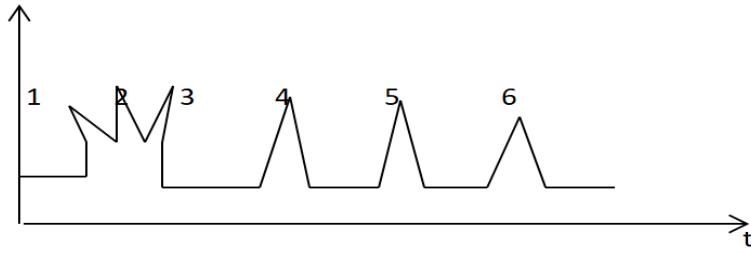
مثال : خليط يحتوي على 6 مكونات مختلفة في درجة حرارة تطايرها



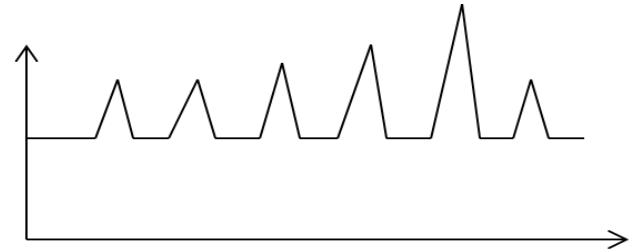
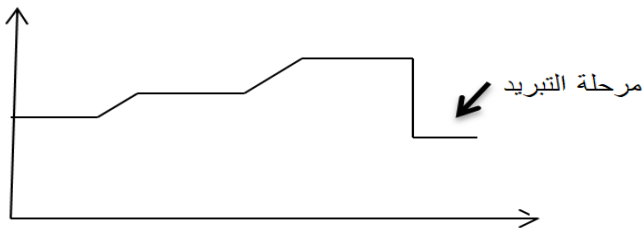
- عند درجة حرارة 60°م



- عند درجة حرارة 140°C



عند درجة حرارة مبرجحة :



✓ الكاشف :

الغرض من الكاشف هو اعطاء استجابة تتناسب طرذا مع تركيب المادة المفصولة الخارجة من العمود والتي تمر من خلالها هذه

الاستجابة والتي تكون بصورة اشارة كهربائية تسجل مقابل (بدلالة) الزمن في شكل كروماتوغرام

الشروط التي يجب توفرها في الكاشف :

الانتقالية العالية ، الاستجابة والثبوتية العالية ، غير حساس للتغيرات (ظروف تجرّبة)

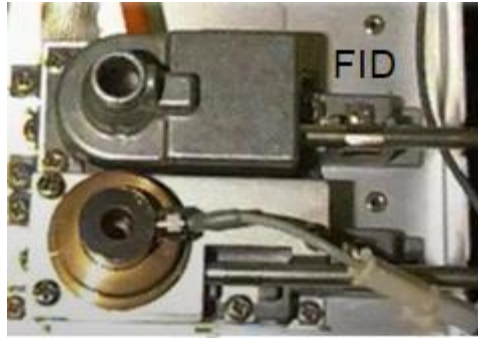
- هناك عديد من الكواشف والتي تختلف عن بعضها البعض في طريقة العمل :

2_ كاشف التآين باللهب FID

1_ كاشف التوصيل الحراري TCD

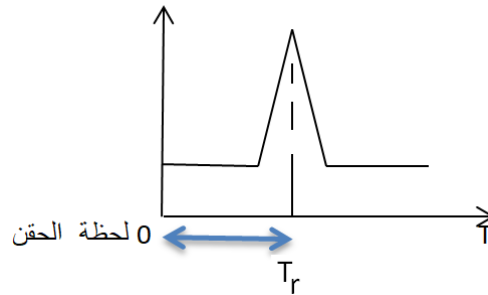
4_ كاشف مطيافية الكتلة SM

3_ كاشف الأسر الالكتروني ECD



التحليل النوعي : بعد فصل مكونات الخليط يمكن التعرف عليها بمقارنة زمن التأخر (الاستبقاء) t_R لكل مكون مع المواد القياسية

كما في الشكل التالي حيث تم مقارنة تحت نفس الشروط التجربية :

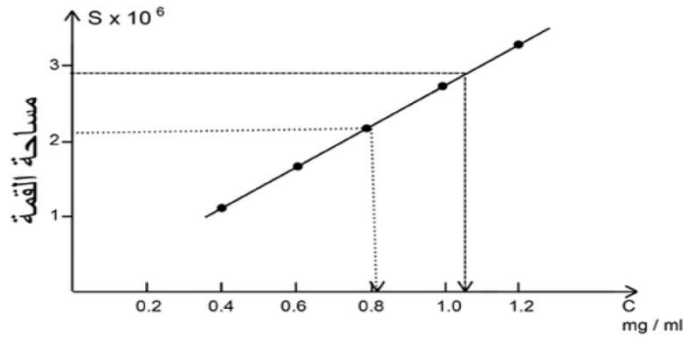


التحليل الكمي : في هذه الحالة يقوم جهاز الكمبيوتر بحساب مساحة القمم لحظة رسم الكروماتوغرام ، وبعد إيجاد المساحة

يمكن تعيين التركيز المجهول بإحدى الطرق التالية :

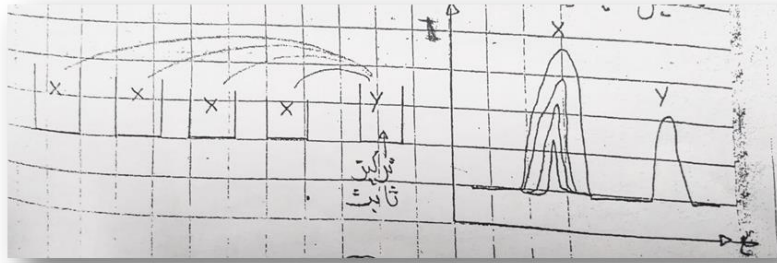
طريقة المنحنى القياسي : في هذه الطريقة بعد إيجاد مساحات المحاليل القياسية يمكننا تحديد تركيز المادة المجهولة وذلك بمعرفة

مساحة المادة المجهولة

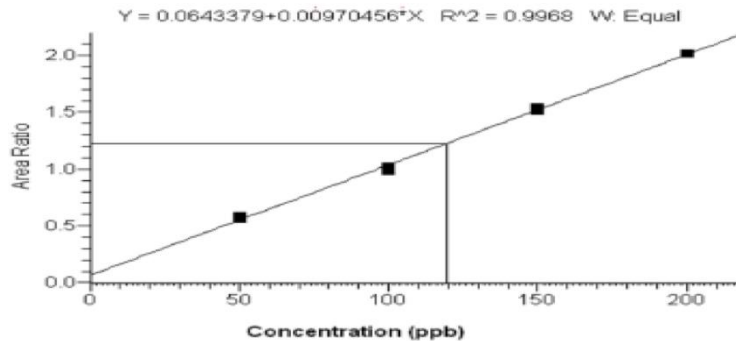


طريقة المعايرة الداخلية :

يتم تحضير عدداً من المحاليل العيارية بتركيز مختلفة ومعلومة بدقة , ثم يضاف لكل محلول من هذه المحاليل وكذلك لمحلول العينة كمية محددة من مركب جديد Y له زمن احتفاظ مجاور لزمن احتفاظ الحلالة يسمى بالعيار الداخلي (أي أن الكمية Y المضافة متساوية في جميع المحاليل العيارية والعينة.)

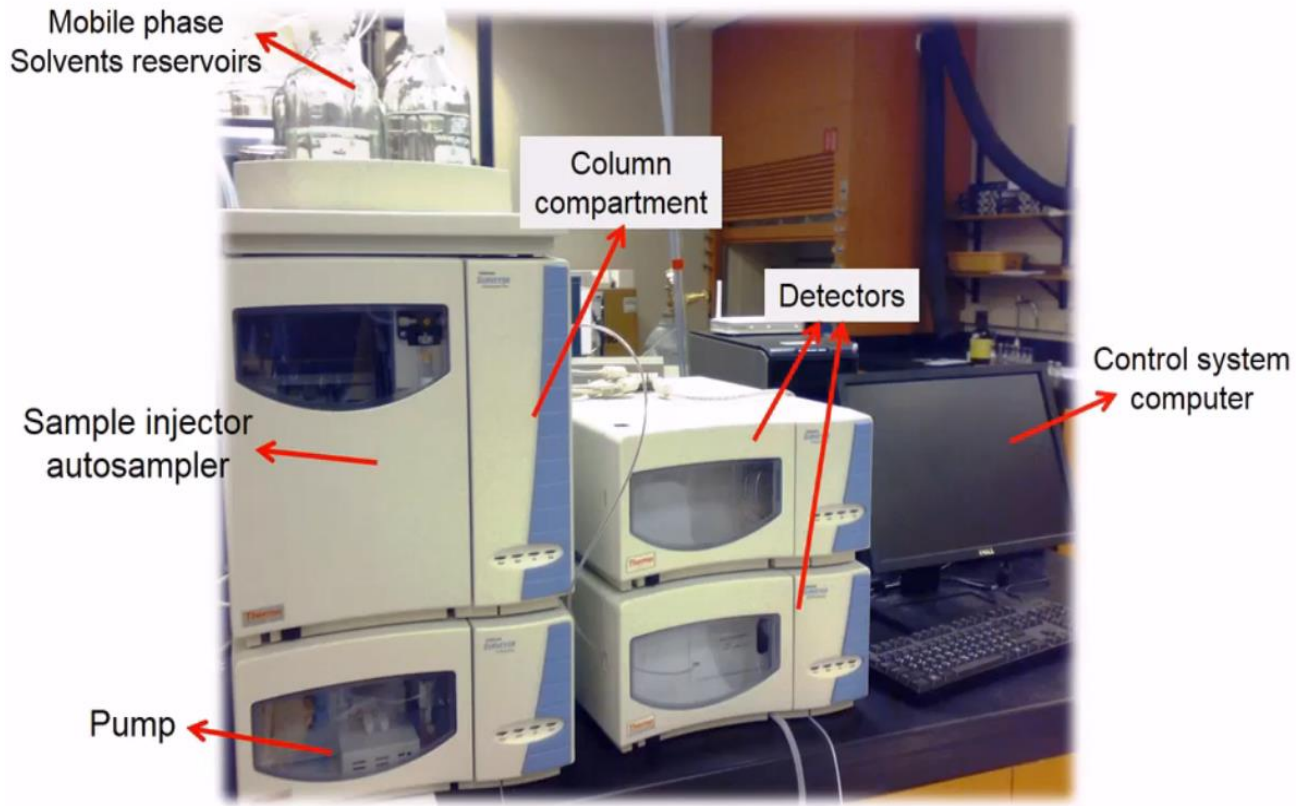


نرسم المنحني العياري بين تراكيز المحاليل العيارية والارتفاع النسبي للمحاليل العيارية على الارتفاع الموافق للعيار الداخلي h_y أو السطح النسبي الموافق لقسمه السطوح الموافقة للمحاليل العيارية S_i على السطح الموافق للعيار الداخلي S_y ، ثم نستنتج قيمة تركيز العينة المجهولة من معرفة النسبة h_x/h_y أو النسبة S_x/S_y والتي توافق قسمه الارتفاع أو السطح الموافق للعيار الداخلي , كما في الشكل :



3-1- كروماتوغرافيا السائلة ذات الكفاءة العالية :

كان تطور الكروماتوغرافيا السائلة الى ما يعرف الآن يكون السائلة ذو الكفاءة العالية (HPLC) من اهم وأحدث تقنيات الكروماتوغرافيا وذلك في سنة 1966 بعد CG حيث كان تستغرق عملية الفصل والكشف والتحليل بواسطة كروماتوغرافيا السائلة التقليدية عدة ساعات ، ولذا فكر الباحثون في إلى ان توصلوا الى طريقة التي تسمى بالكروماتوغرافيا السائلة ذات الضغوط العالية حيث تم التطوير بإدخال نظام جديد للحقن (حقن بواسطة صمام) وإدخال كواشف حديثة للكشف عن المواد لحظة خروجها من العمود و عليه يتم الفصل والكشف في دقائق معدودة .



وفي هذا النوع يستخدم عمود من الحديد عديم الصدأ أو من الزجاج المقاوم و الذي يعبأ بحبيبات صغيرة يتراوح قطرها من 5-50 um (حبيبات من السيليكا أو الألومينا) أو تكون هذه الحبيبات مغطاة أو مرتبطة كيميائيا بطبقة رقيقة من السائل و هذه الطريقة تسمى بالتجزئة .

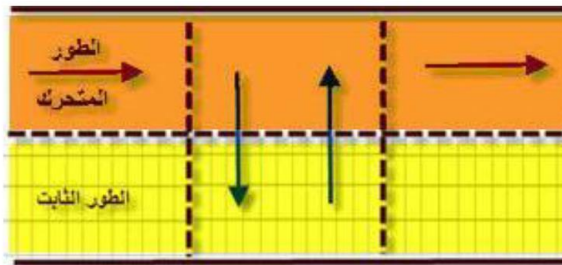


مبدأ التقنية :

تحتن مكونات العينة ثم يتم فصلها عن بعضها البعض بناء على اختلاف اوزان التوزع لكل مكون بين الطور الساكن (السائل) و الطور المتحرك (سائل). التركيز النسبي للمادة في الطور الساكن يرمز له بالرمز CS إلى الطور المتحرك Cm ويعبر عنها بمعامل التجزئة K و الذي يعبر عنه كالتالي :

$$K = \frac{CS}{Cm} = \frac{\text{تركيز المادة في الطور الساكن}}{\text{تركيز المادة في الطور المتحرك}}$$

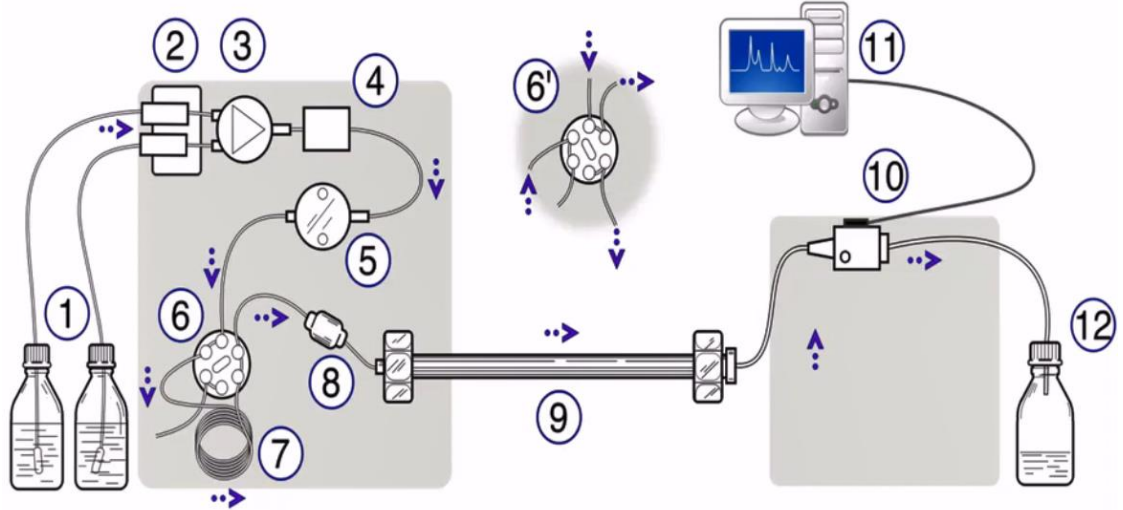
توضح المعادلة أعلاه أن حركة المكون تتناسب عكسيا مع معامل التجزئة ، حيث أن مكون ذو معامل التجزئة الأعلى يتحرك ببطء و العكس صحيح . و لا يمكن للفصل ان يتم الا بوجود في الاختلاف الملحوظ في معامل التجزئة ويمكن الوصول الى هذا بتغيير ظروف التجربة مثلا : تغيير في تركيبة الطور المتحرك و تغيير الطور الساكن .



رسم يوضح حركة العينة ضمن عمود الفصل الكروماتوغرافي

مكونات جهاز HPLC :

مستودع الطور المتحرك ، المضخة ، محطة الحقن ، العمود ، الكاشف ، وسيلة تسجيل الكروماتوغرام



هناك متطلبات رئيسية لابد أن تتوفر في المضخات :

-توليد الضغط

-خالية من الذبذبات

-يكون السريان ثابت

-معدل السريان ما بين (0.1-10 ملل دقيقة)

- أن تكون مقاومة لتآكل المذيبات المختلفة

* النظام الحديث المستخدم في الاجهزة الحديثة ذات التكلفة العالية هو استخدام مضخة ذات رأس ترددي (مكبس للأمام و مكبس للخلف) لتقادي التذبذبات في الضغط بحيث إن احدى المكابس يلغي ذبذبة الآخر و بالتالي يكون سريان المكبس خالي من التذبذب

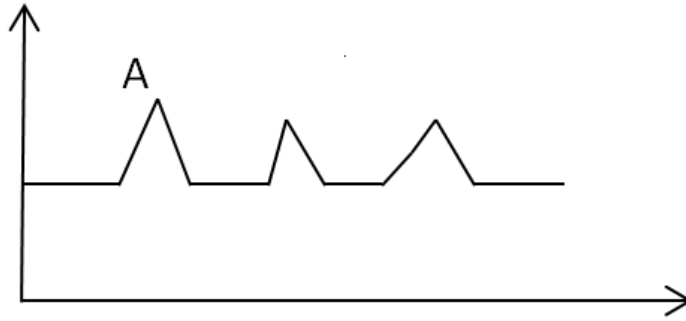
و يجب غسل المضخة دائما قبل وبعد التجربة بالميثانول لمنع حدوث ظاهرة التآكل .

نظام الطور المتحرك :

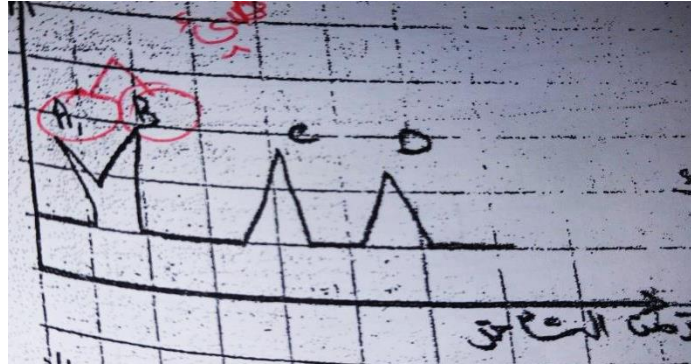
في معظم التحاليل طور الواحد يكفي لإزاحة كل مكونات الخليط ويسمى النظام في هذه الحالة فصل بطور واحد متحرك بنظام ايزوكراتيكي (isocratique) (أحادي الطور) ولكن عندما يكون هناك اختلاف كبير في زمن الاستبقاء : يفضل استخدام طوران متحركان يغير أحد قطبية الآخر اثناء العمل الكروماتوغرافي ويسمى هذا النظام في هذه الحالة بالنظام التتابع التدريجي (gradient). في هذا النظام تكون نسب الطورين المتحركين متغيرة باستمرار خلال عمل الكروماتوغرافيا أو جزء منه وفي بعض الأجهزة يتم استخدام برمجة مسبقة بواسطة جهاز الحاسوب .

لنفرض ان خليط ما يحتوي على المكونات التالية A.B.C.D حيث ان D قطبي و A غير قطبي B .C وسطاء القطبية

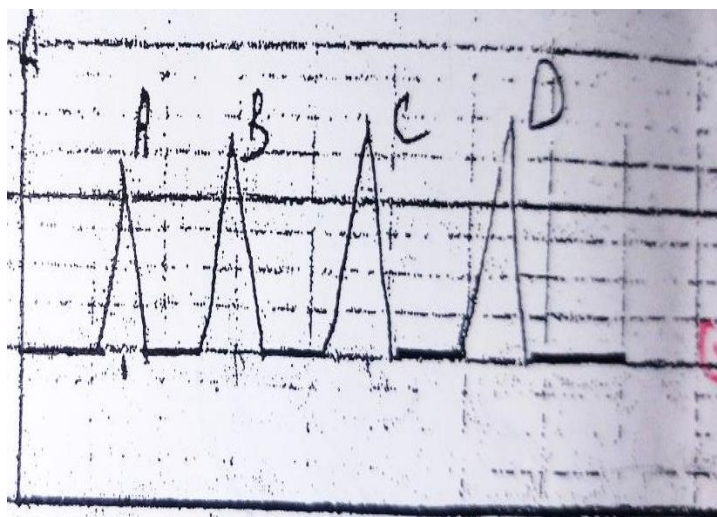
عند استخدام الطور المتحرك غير قطبي مثل الهكسان نلاحظ ان D لم يتم فصله أو يتأخر كثيرا نتيجة استخدام الطور المتحرك غير قطبي .



-وعند استخدام طور المتحرك قطبي (ثنائي كلور ميثان)



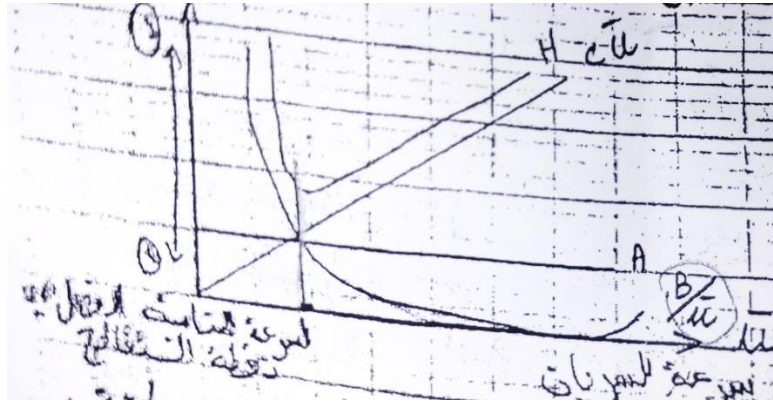
نلاحظ ان المكونات A. B ينفصلان بسرعة بحيث لا يكون هناك فصل و التفريق الكامل و لحل مما ذكر نلجأ الى نظام التتابع التدريجي وذلك بان يتم الفصل بالهكسان (غير قطبي) أولاً ثم تزداد القطبية تدريجياً بواسطة ثنائي كلور الميثان (CH_2Cl_2) اذا كان الطور الساكن قطبي و طور المتحرك غير قطبي ومذيبات القطبية (ماء) مع انه قليل التكلفة نجد الكروماتوغرام بهذا الشكل



Solvent	Refractive Index ^a	Viscosity, cP ^b	Boiling Point, °C	Polarity Index, P ^c	Eluent Strength, ε ^d
Fluoroalkanes ^d	1.27-1.29	0.4-2.6	50-174	<-2	-0.25
Cyclohexane	1.423	0.90	81	0.04	-0.2
<i>n</i> -Hexane	1.372	0.30	69	0.1	0.01
<i>l</i> -Chlorobutane	1.400	0.42	78	1.0	0.26
Carbon tetrachloride	1.457	0.90	77	1.6	0.18
<i>i</i> -Propyl ether	1.365	0.38	68	2.4	0.28
Toluene	1.494	0.55	110	2.4	0.29
Diethyl ether	1.350	0.24	35	2.8	0.38
Tetrahydrofuran	1.405	0.46	66	4.0	0.57
Chloroform	1.443	0.53	61	4.1	0.40
Ethanol	1.359	1.08	78	4.3	0.88
Ethyl acetate	1.370	0.43	77	4.4	0.58
Dioxane	1.420	1.2	101	4.8	0.56
Methanol	1.326	0.54	65	5.1	0.95
Acetonitrile	1.341	0.34	82	5.8	0.65
Nitromethane	1.380	0.61	101	6.0	0.64
Ethylene glycol	1.431	16.5	182	6.9	1.11
Water	1.333	0.89	100	10.2	Large

3- نظام الحقن :

له دور كبير في كفاءة عمل الكروماتوغرافيا السائلة النظام الحديث هو نظام الحقن بواسطة صمام ، وفي هذا النوع تتم فوق حلقة موجودة فوق العمود مباشرة بواسطة حقنة غير مدببة يكون الصمام في وضع حامل ثم يحول الصمام لوضع الحقن و بالتالي تسحب العينة المراد فصلها الى داخل العمود بواسطة الطور المتحرك كلما كان عرض السن اصغر يكون الفصل احسن



يستلزم سرعة مناسبة لفصل المكونات ليست سريعة و ليست بطيئة كلما زاد عدد التدريجيات نقص عرض الطبقة (H) وكان الفصل أحسن .

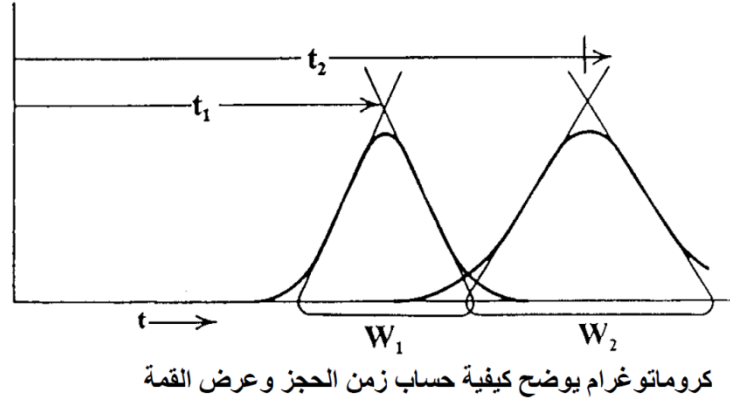
كفاءة العمود :

ان اختيار العمود يعتمد على نوع المادة المراد فصلها أو تحليلها وعلى خبرة وكفاءة الكيميائي وعموما هناك قاعدة هي الاعمدة القطبية تستخدم لفصل المواد القطبية و الاعمدة الغير قطبية تستخدم لفصل المواد الغير قطبية .

اما كفاءة التحليل تعتمد بدرجة كبيرة على مقدرة عمود الفصل الكفاءة الكلية يعبر عنها بعدد الطبقات النظرية وهي N والذي يعبر عن المراحل اتران داخل العمود و يمكن قياس كفاءة العمود بمعرفة زمن المكوث :

$$\text{زمن الاستبقاء} = \frac{\text{حجم ml للطور الثابت}}{\text{تدفق الطور متحرك معدل السريان} \left(\frac{\text{ml}}{\text{s}}\right)}$$

ولكن عمليا يتم ايجاد زمن الاستبقاء من الكروماتوغرام الناتج و المسجل من الحاسوب مباشرة



و بمعلومة " t_r " و عرض السن " W " نجد أن عدد الطبقات النظرية " N " يحسب بالمعادلة التالية :

$$N = 16 \left(\frac{t_r}{W} \right)^2$$

ويمكن استنتاج من المعادلة أعلاه

كلما يصغر عرض السن (W) زادت كفاءة العمود (H) و بما ان طول العمود يؤثر على عدد الطبقات النظرية الكلية ولغرض المقارنة لكفاءة الأعمدة بعضها يستخدم مصطلح بما يعرف الارتفاع المكافئ للطبقة النظرية (N)

$$H = \frac{L}{N}$$

وهناك معيار آخر أو مقياس الكفاءة وهو درجة الفصل (R) بين الاسنان والذي يعرف بالتفريق ويمكن ايجاده من المعادلة التالية

$$R = \frac{2\Delta T}{W_1 + W_2}$$

حيث تكون جيدة عندما تكون $R \geq 1.25$ في HPLC

المحور الثالث

كروماتوغرافيا

المقترنة

كروماتوغرافيا المقترنة بمطيافية الكتلة : GC-MS و LC-MS

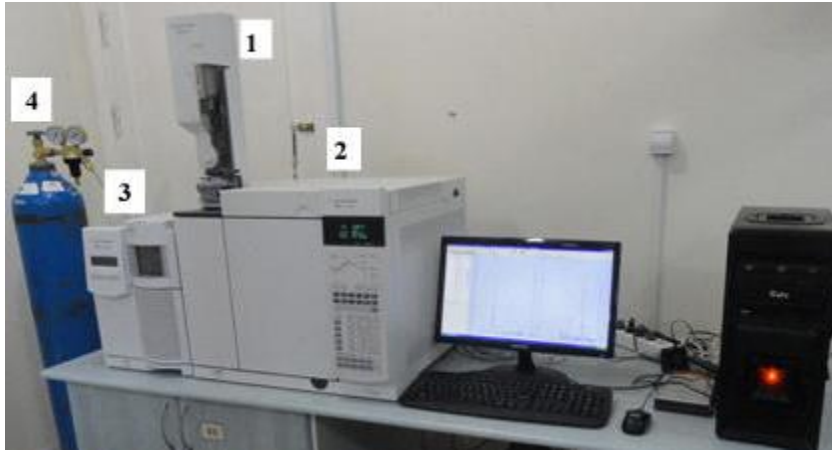
إن دمج تقنيات الفصل الكروماتوغرافي مع مطيافية الكتلة أمر شائع في التحليل الكيميائي لأن ذلك يعزز القدرات الفردية لكل تقنية ، حيث تستغل مميزات هذا الدمج بين التقنيات في تحليل المركبات الكيميائية الحيوية والعضوية وغير العضوية الموجودة عادة في العينات المعقدة من الأصل البيئي والبيولوجي . حيث توجد أنواع عدة من الاجهزة كروماتوغرافيا المقترنة بمطيافية الكتلة منها : GC-MS و GC-MS-MS و LC-MS و LC-MS-MS



1. كروماتوغرافيا الغاز المقترنة بمطيافية الكتلة GC-MS :

مقدمة :

حققت الكيمياء التحليلية بواسطة جهاز كروماتوغرافيا الغاز المقترنة بمطيافية الكتلة (GC-MS) قفز هائلة في عالم التحاليل ويعد هذا الجهاز من أحدث الأجهزة الكيميائية وأفضلها لدقته العالية جدا وسرعته الفائقة ، ولذا فإنه يحتل مكانة مرموقة في جميع مجالات التحليل ، حيث لا تخلو منه معظم مراكز البحوث في الجامعات العالمية والمستشفيات وإضافة الى العديد من المخابر المختصة .
يجمع هذا الجهاز (GC-MS) بين مزايا جهازي كروماتوغرافيا الغاز (GC) و طيف الكتلة (MS) ورغم ان هاذين الجهازين يعملان تحت ضغطين مختلفين فقد أمكن التغلب على مشاكل هذا الاختلاف بإضافة وصلة مشتركة (interface) وتسمى احيانا بالخط الناقل (transfert line) تصل بين جهازين .



1 وحدة الحقن GC 2 Mass spectrometry 3 وحدة التغذية بالغاز الحامل 4

مبدأ :

تم دمج جهاز تحليل كروماتوغرافيا الغاز مع مطيافية الكتلة في جهاز واحد وذلك عن طريق توصيل نهاية العمود في جهاز تحليل كروماتوغرافيا مع غرفة التأين في جهاز مطيافية الكتلة من خلال وصلة مشتركة بينهما والعمل على تفريغ بالضغط حيث يسمح للعينة عن طريق فتحة تسرب ضئيلة جدا من العمود GC بداخل غرفة التأين في MS ويمكن التخلص من الغاز الخامل في العينة عن طريق تمرير العينة و الغاز خلال انبوبة زجاجية رقيقة الجدار (اذا كان الغاز الحامل هو الهليوم) أو خلال انبوبة بلاديوم (اذا كان الغاز الحامل هو الهيدروجين) .

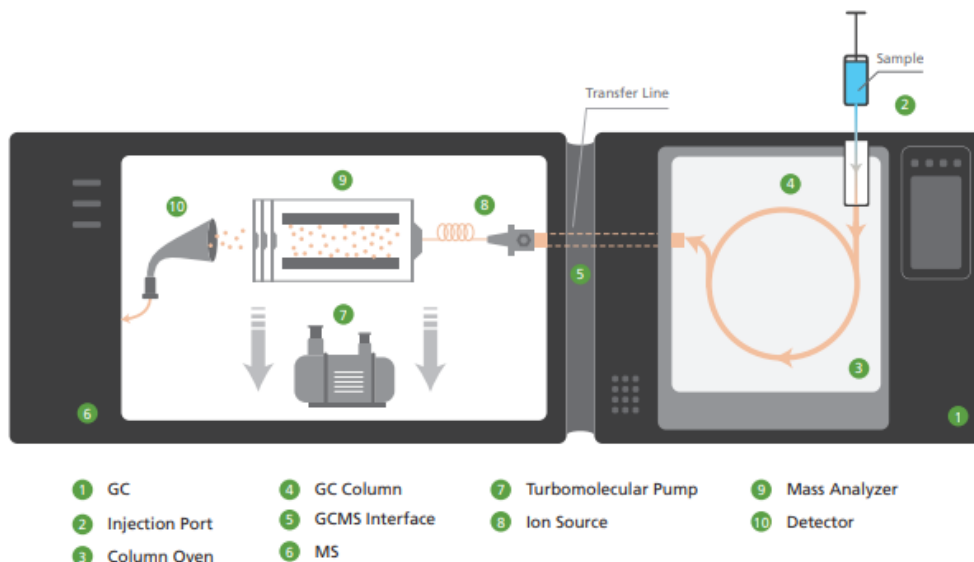
تعتمد كفاءة تشغيل هذا الجهاز على معدل السريان في الغاز و عملية التفريغ حتى الوصول الى الضغط المطلوب 10^{-5} ملم زئبقي حيث ان الجهاز GC يعمل تحت ضغط جوي عالي وعلى مدى واسع من معدل سريان الغاز ويكون كبير جدا في الاعمدة المعبأة 40 ملل\دقيقة وضئيل جدا في الاعمدة الشعرية 2 ملل\دقيقة يعمل على مدى واسع من درجات الحرارة و التركيز .

و من ناحية أخرى نجد ان مطيافية الكتلة تعمل على مدى واسع من نظام التفريغ و مصدر التأين و تصميمات مختلفة لنظم فصل الايونات حيث نجد ان الوصلات بين الجهازين عبارة عن صمامات وانايب و فتحات ضيقة جدا وكل واحدة من هذه الوصلات يؤثر على تدفق الغاز ومن المعروف ان مطيافية الكتلة يتم فيها تفريغ الضغط داخل الى غرفة التأين حتى 4-10 ملم زئبقي وذلك لتجنب التفاعلات أو التصادمات بين أيونات الجزيئات و بعضها والتي قد تؤدي بدورها إلى تكوين شظايا كما يجب أن يكون متوسط المسافة

بين الايونات الجزيئات أكبر من 200 سم حتى تتحرك بحرية بدون حدوث تصادمات وهذه المسافة يطلق عليها اسم المسار الحر و الضغط المقابل لهذه المسافة حوالي 5-10 ملم زئبقي لتجنب تبعثر حزمة الايونات الناتجة عن عملية تكوين الشظايا .

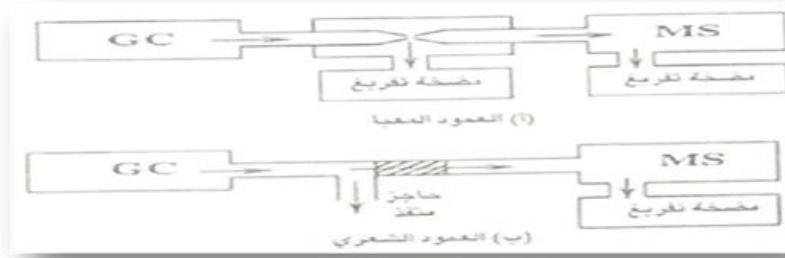
أجزاء الجهاز:

يتكون الجهاز من الوحدات التالية :



1- جهاز تحليل الكروماتوغرافيا: يستخدم هذا الجهاز عمود شعري أو معبأ إلا انه يفضل العمود الشعري لميزاته الحسنة التي من أهمها ان كمية المادة المستخدمة فيه قليلة جدا كذلك لا يشترط في هذا الجهاز كاشف لأن جهاز (MS) يعد هو الكاشف للجهاز الجديد .

2- وصلة بين الجهازين : يعد هذا الجزء هو الجديد و المهم لربط الجهازين معا و تصل الوصلة و التي طولها (10-15) سم ما بين GC و MS هي تبدأ عند نهاية العمود الموجود في GC وتتصل بغرفة التأين في جهاز MS. تعمل هذه الوصلة بدرجة حرارة تصل الى 350 م° يتم التحكم فيها عن طريق الحاسب الآلي لتكون ثابتة و تسمح بانتقال المادة المراد تحليلها من العمود الى غرفة التأين و تغلف هذه الوصلة من الخارج بعازل كي لا تنتقل الحرارة الى مستخدم الجهاز . يعتمد نوع الوصلة على العمود المستخدم ففي جهاز GC مستخدم فيه العمود المعبأ فان الوصلة يجب ان يرتبط بمضخة اضافية لخفض الضغط بينما لا يشترط وجود مضخة في حالة استخدام العمود الشعري بل وجود حاجز منفذ للعينات .



حيث يوجد عدة أنواع أو طرق لعمل هذه الوصلات :

(a) **وصلة الاندماج المباشر :** تستخدم عندما تكون الأعمدة الشعرية حتى يكون معدل السريان الغازي الخامل مناسباً ما بين 1-3 ملل للدقيقة ، حيث تدخل كل من العينة و الغاز الحامل معاً الى غرفة التأين حيث يتم دفع الغاز الحامل خارج المطياف بمعدل أسرع من دخول العينة حيث تتميز هذه الوصلة بضم كل مكونات العينة الخارجة من جهاز GC وتدخلها الى مطيافية الكتلة دون ضياع أو نقصان .

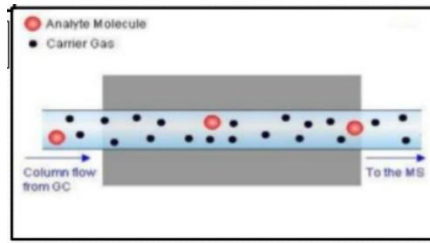
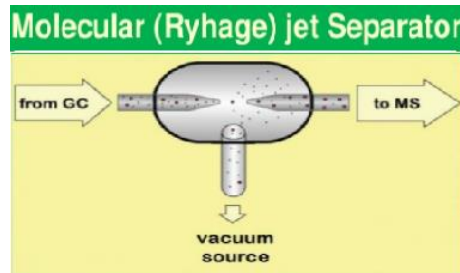
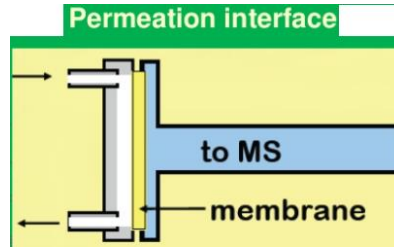


Fig : Direct capillary infusion

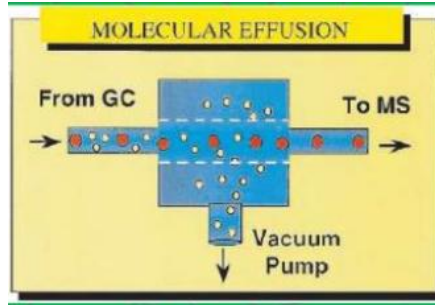
(b) **وصلة الانبثاق البخار من فتحة ضيقة :** يعتمد استخدام هذا النوع من الوصلات على أساس مرور بخار العينة و الغاز الحامل من العمود جهاز GC الى غرفة التأين MS من خلال فتحة صغيرة جداً و ضيقة ، ومن خلال مرور هذه العينة من هذه الفتحة تزيد سرعة الجزيئات في العينة لتمر من خلال منطقة مفرغة ثم تدخل الى الفتحة الضيقة الأخرى ، حيث تصل الى غرفة التأين و هنا نجد الغازات الحاملة خفيفة الوزن (He, H_2, N_2) تطرح خارج منطقة مفرغة و لكن جزيئات العينة أكبر في الوزن تواصل سيرها الى ان تصل الى الفتحة الثانية دون انحراف وهذا النوع من الوصلات تعتبر وحيدة الاستخدام في حالة الأعمدة المعبأة .



(c) **وصلة الغشاء الشبه نفوذ** : بين GC و MS ويتميز هذا النوع من الوصلات بأنه اسهل في استخدام و غير مكلف كما ان مشاكلها بسيطة حيث لا يحصل فيها الانسداد ، ويتميز هذا الغشاء المطاطي المصنوع من السيلكون وينفذ من خلاله المواد العضوية و بذلك نجد أن اساس هذه الوصلة تعتمد على نفاذ المواد العضوية من خلال سطح الغشاء و بهذا تفضل هذه الوصلة عن سائر الوصلات الاخرى عند تحليل المركبات العضوية ، باستخدام الاعمدة الشعرية .



(d) **وصلة تدفق بخار العينة** : هنا يتم الفصل الغاز الخامل و العينة على اساس الفرق في كتلة كل منهما حيث يدخل ناتج عمود التحليل ككل GC الى انبوبة زجاجية مسامية تحت التفريغ ، وعند دخول كل من العينة و الغاز الى هذه الانبوبة فان الغاز الحامل الخفيف الوزن مثل الهليوم سوف يمر خلال الانبوبة الزجاجية الى المنطقة المفرغة و يضح الى الخارج .



3- وحدة نظام التفريغ :

و هنا يتم استخدام مجموعة متدرجة من المضخات (vacuum pumps) لعمل التفريغ اللازم فمثلا المضخة الاولى تعمل تفريغ من 760 ملم زئبقي الى 10^{-1} ملم زئبقي ثم مضخة اخرى لزيادة التفريغ حتى 10^{-3} ، ثم مضخة اخرى لزيادة التفريغ حتى 10^{-4} وهكذا .

4- وحدة مصدر التأين :

يتم تأين الجزيئات دخل غرفة التأين حيث يجب اختيار مصدر تأين المناسب لكل عينة حيث توجد عدة طرق لتأين الجزيئات تتوقف أساسا على نوعية العينة (ثابتة أو عديمة الثبات) اي تكسير الايونات الجزيئية الى ايونات أصغر. و الغرض من التحليل ، و يتم تأين العينة أما بالتصادم الالكتروني او التأين الكيميائي وذلك بالغاز الميثان أو بواسطة مجال كهربائي .

والهدف من مصدر التأين له وظيفتان وهما تأين الجزيئات دون تفرقة بين كتل الايونات المختلفة ثم اسراع أو تعجيل هذه الايونات الى وحدة الفصل و تحليل الايونات.

5- وحدة الفصل و التحليل :

و هنا يتم فصل مخلوط الايونات الناتجة من عملية التأين على أساس أختلاف في نسبة (m/e) حتى يمكن من رصد و تسجيل هذه الايونات كل على حدة و يجب ان تكون عملية الفصل الايونات على درجة عالية من الدقة و التمييز و خاصة في حالة الكتل المتقاربة جدا. وتوجد عدة انظمة مختلفة في فصل و تحليل الايونات مثل فصل الايونات باستخدام التركيز البؤري المزدوج أو فصل الايونات بالتركيز البؤري الدائري أو انحراف الايونات في مجال مغناطيسي أو الفصل الايونات باستخدام المجال الناتج عن أربعة أقطاب كهربائية ، وهذا الاخير هو الاكثر شيوعا .

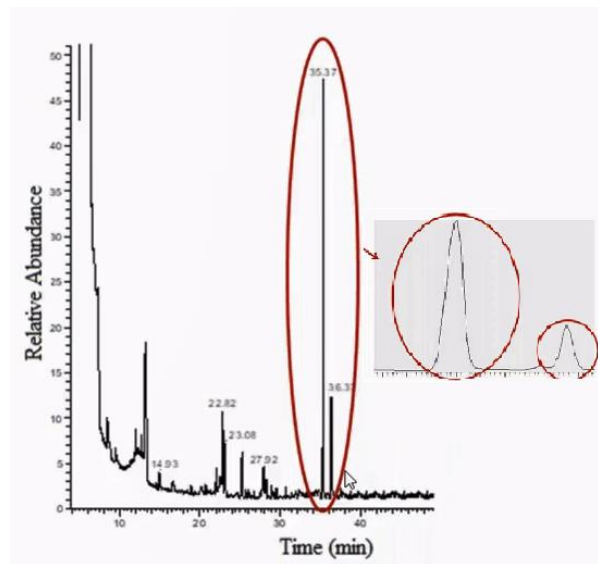
شكل النتائج المتحصل عليها بالجهاز (GC-MS) :

في النهاية نحصل على طيف للكتلة و يتم تفسيره باستخدام الكمبيوتر (قاعدة بيانات) و ذلك عن طريق وجود دليل لقيم زمن الاحتباس لكل مركب عند ظروف تحليل معينة حيث يتم عمل بحث عن المركب بين البيانات الموجودة في المكتبة (قاعدة بيانات NIST و WILEY) ومقارنتها بكل المركبات التي لها نفس الوزن الجزيئي و الموجودة لها رسم طيف كتلي موجود مخزن على الجهاز لكي نصل في النهاية الى التعرف على المركبات الموجودة في العينة و كذلك تقديرها كيميا.

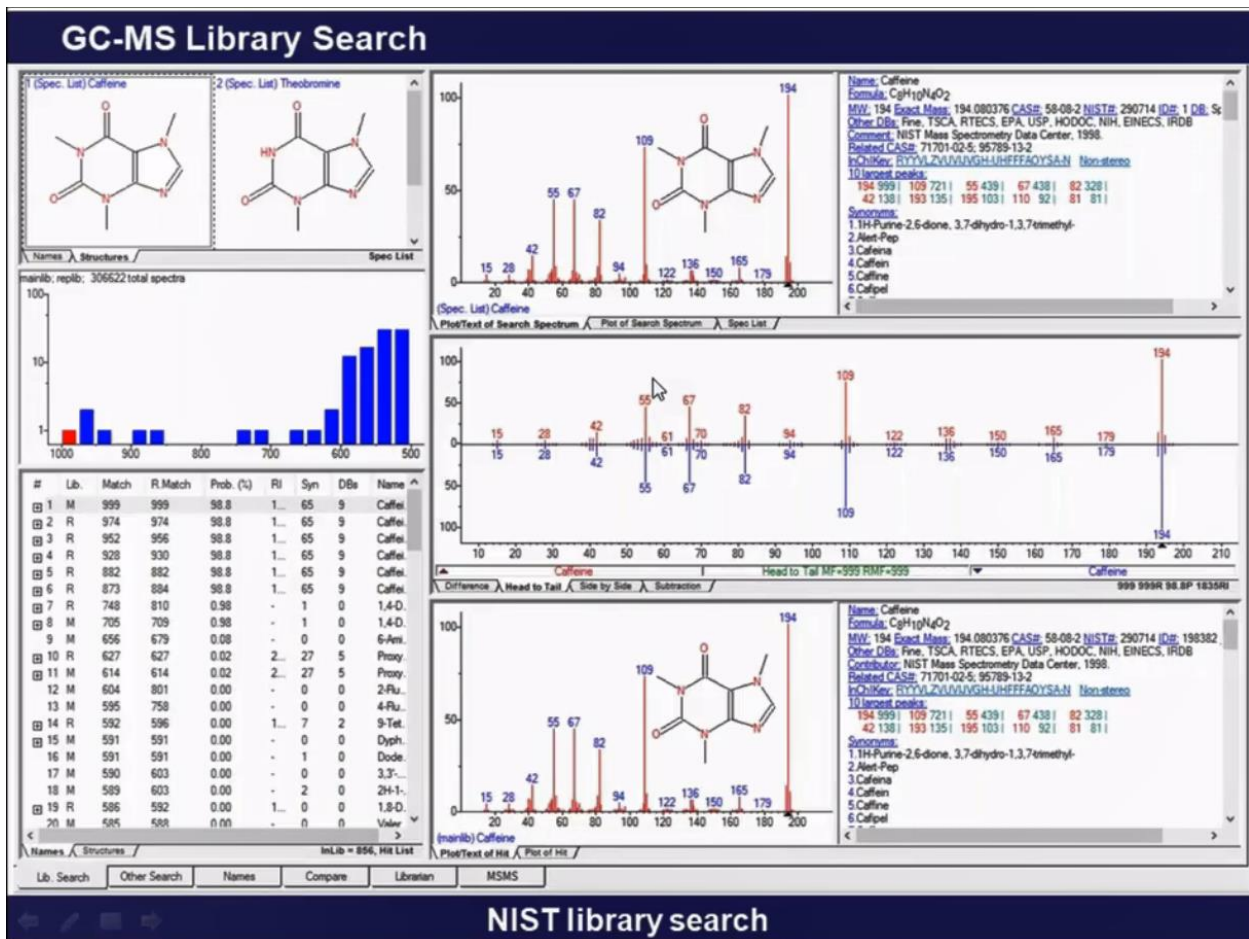
مثال : لمعرفة المركبات و كمياتها لمخلوط استعملنا جهاز (GC-MS) حيث كانت الشروط او الظروف التحليل كالاتي :

GC-MS Conditions	
Column	DB-5MS (Agilent) 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm
Carrier gas	Helium
Column flow	1.0 mL/min
Injection mode	Splitless mode (1 μL)
Oven temp.	70 °C (2 min) 20 °C/min, 230 °C
Injector temp.	280 °C
Interface temp.	280 °C
Ion source temp.	230 °C
Ionization energy	70 eV (EI)

تحصلنا على الكروماتوغرام التالي :



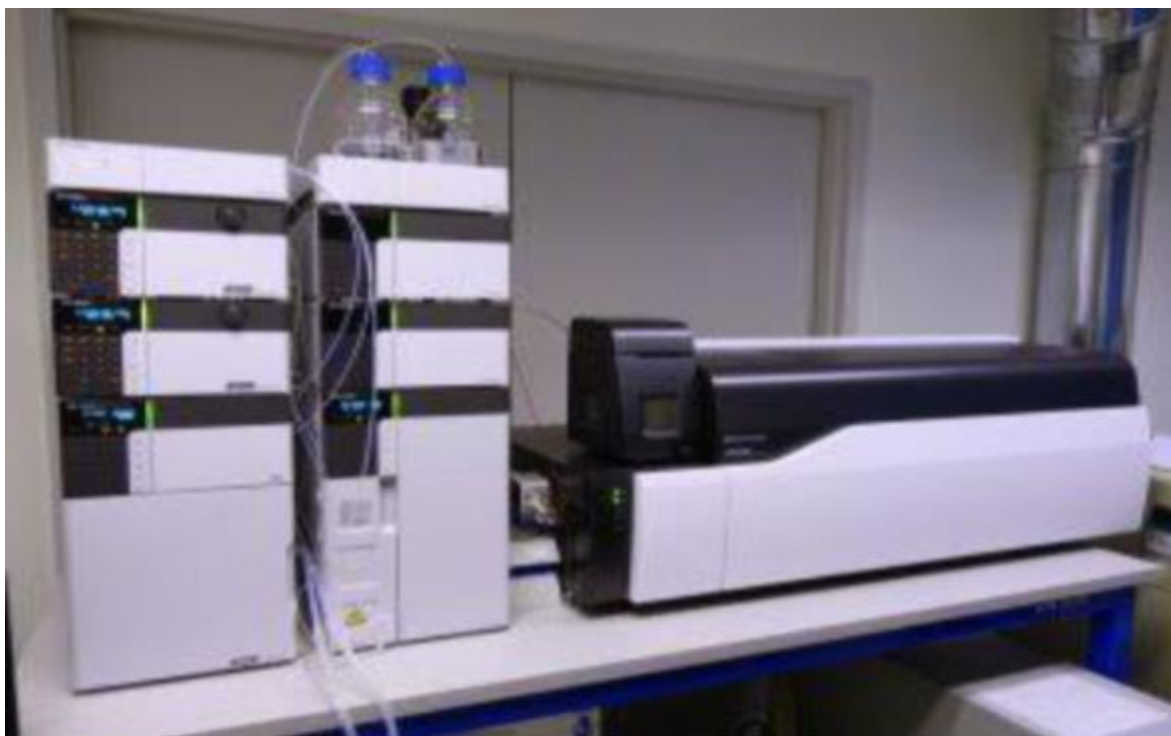
ولمعرفة اسم المركب المشار اليه باللون الاحمر قمنا بتعيين القمة المطلوبة حيث استخرجنا طيف الكتلة لهذه القمة ثم مقارنته مع طيف المكتبة (قاعدة بيانات NIST و WILEY).



تطبيقات الجهاز (GC-MS): (كمية - نوعية)

يعاد هذا الجهاز من أهم الأجهزة الحديثة المستخدمة في التعرف وتقدير المركبات العضوية وعضو معدنية (مبيدات) المتطايرة، القطبية و الغير قطبية التي يتراوح وزنها الجزيئي من 4 الى 1000 وحدة وزنية (g/mol) وبحساسية ودقة عالية جدا تصل في حدود نانو غرام الى بيكو غرام ، حيث يستخدم هذا الجهاز في جميع انواع التحاليل الكمية و النوعية للمواد العضوية و الغير العضوية و كيمياء الصيدلانية و في ابحاث الجنائية و تحاليل المياه في معايير و مواصفات وجودة النوعية لمعرفة الغش في البضائع و بحوث التطوير الصناعي .

.. كروماتوغرافيا السائلة المقترنة بمطيافية الكتلة LC-MS :



الشكل رقم : صورة لجهاز LC-MS

بعض المركبات لا يمكن تحليلها بواسطة جهاز (GC-MS) لأنها غير قابلة للتطاير أو أن أوزانها الجزيئية كبيرة جدا مثل بوليمرات أو بروتين أو أنها غير ثابتة حراريا و تتحطم على درجة حرارة مرتفعة مثل السكريات و لكن يمكن تحليلها بواسطة جهاز تحليل (HPLC-MS) وعلى ذلك تم دمج HPLC مع مطيافية الكتلة في جهاز واحد و يسمى (HPLC-MS) وذلك عن طريق توصيل نهاية العمود في جهاز تحليل الكروماتوغرافيا مع غرفة التأين في جهاز مطيافية الكتلة من خلال وصلة مشتركة .

وهنا مشكلة في حالة دمج جهاز HPLC مع مطيافية الكتلة تكون أكبر لان العينة الناتجة من جهاز HPLC مذابة في مذيبات القطبية أو الغير قطبية أو مخلوط من المذيبات و هنا يجب التخلص من تلك المذيبات قبل ادخال العينة الى غرفة التأين من جهاز مطيافية الكتلة MS .

توجد عدة طرق للتخلص من تلك المذيبات و ادخال العينة في صورة بخارية الى غرفة التأين MS تشترك معظمها في امرار العينات على الساخن أو على السير الساخن أو المبخر متوهج أو دورق مسخن أو أنابيب

مسخنة (لتبخير المذيبات) ويتم ادخال العينة خالية من المذيبات في صورة بخار الى غرفة التأين وكذلك عمل تفريغ الضغط.

وهنا أيضا يمكن استخدام جهاز HPLC بالكامل ويتم عمل تقسيم لمسار العينة الخارجة من العمود الى جزئين جزء منها يكمل المشوار الى بقية أجزاء HPLC لتقدير الكمي و الجزء الآخر يمر على وسيلة التبخير المناسبة للتخلص من المذيبات و ادخالها الى غرفة التأين في جهاز مطيافية الكتلة من خلال وصلة لرسم طيف الكتلة . أو يسمح للعينة كلها بالدخول من خلال فتحة التسرب ضئيلة جدا الى غرفة تأين الكتلة MS وذلك بعد التخلص من المذيب و تحويلها الى بخار .

- مكونات الجهاز (HPLC-MS):

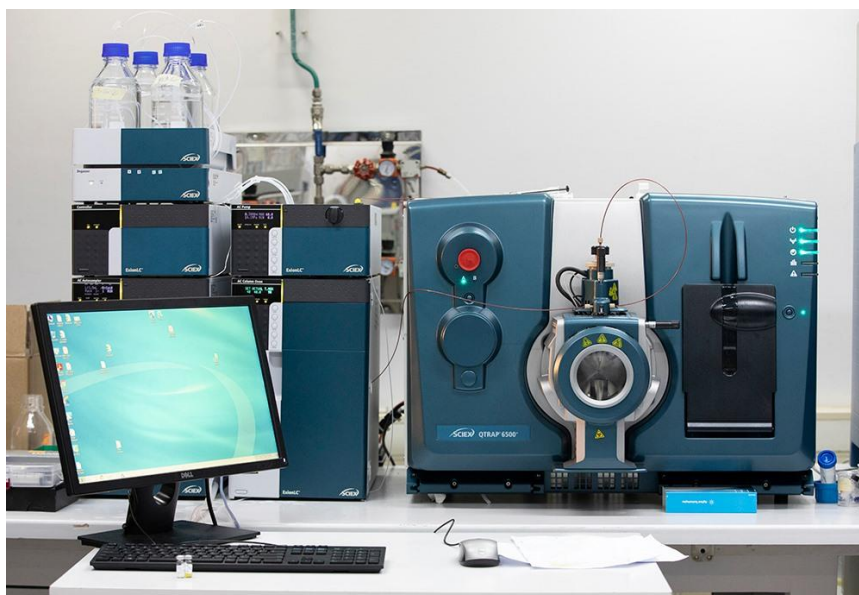
1 - جهاز التحليل كروماتوغرافيا : يتم هنا العمل تقسيم مسار الخارج للعينة من العمود بحيث تدخل جزءا منها و يكمل المشوار للكواشف المستخدمة في HPLC أما الجزء الآخر يدخل الى غرفة التأين الخاصة بجهاز مطيافية الكتلة .

2 - الوصلة بين الجهازين : هي عبارة عن مبخر متوهج (Flash vaporizer)

3- غرفة التأين MS وبقية جهاز مطيافية الكتلة :

يمكن كذلك استخدام جهاز (LC-MS) في التقدير الكمي للمركبات العضوية و الحيوية و التي يصعب تحليلها بواسطة (GC-MS) وكذلك يمكن استخدامه كطريقة لتأكد من التحليل بواسطة HPLC و حاليا اصبح يمكن دمج عديد من الاجهزة معا مثل جهاز في شكل

(GLC/HPLC/MS/MS)



الشكل رقم : صورة لجهاز LC-MS - MS

تطبيقات الجهاز (HPLC -MS):

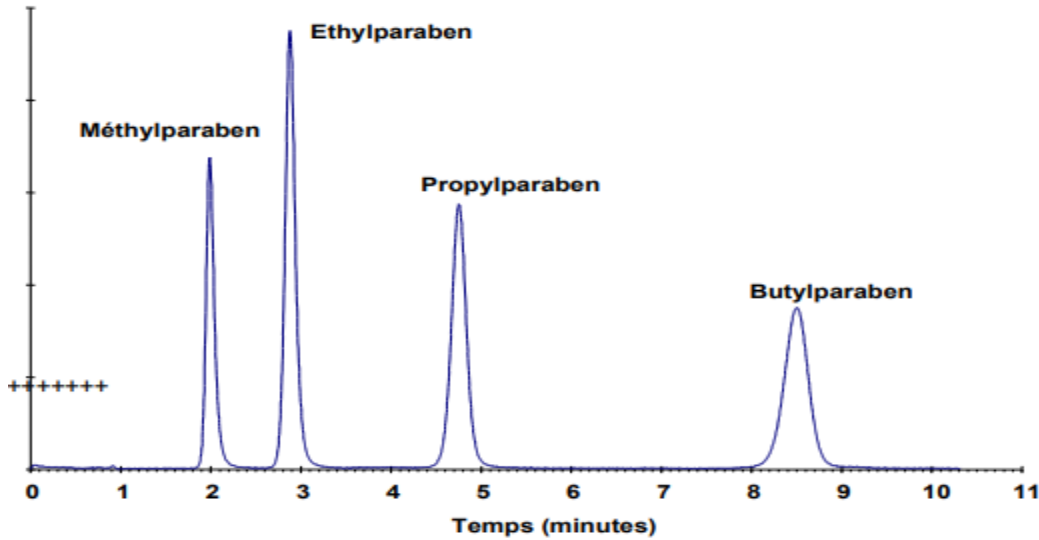
تستعمل تقنية في عدة مجالات من بينها:

- التطبيقات الصيدلانية: كالكشف عن benzodiazepines
- تطبيقات البيوكيميائية: التعرف على البروتين
- تطبيقات الغذائية: التعرف على السموم الفطرية في الغذاء ، تحديد الفيتامين
- تطبيقات البيئية: كشف عن المستويات المنخفضة من carbaryl في الغذاء
- تطبيقات الطب الشرعي : كالكشف عن المواد غير المشروعة ، المواد سامة .
- التطبيقات السريرية : كشف عن حساسية العالية من thioridazine و trimipramine .

تمارين

التمرين الأول:

لديك الكروماتوغرام التالي. إذا علمت بأن يتم اجراء التحليل باستخدام عمود له الأبعاد التالية : 250 * 4.6 مم ، قطر الحبيبات 5 ميكرون.



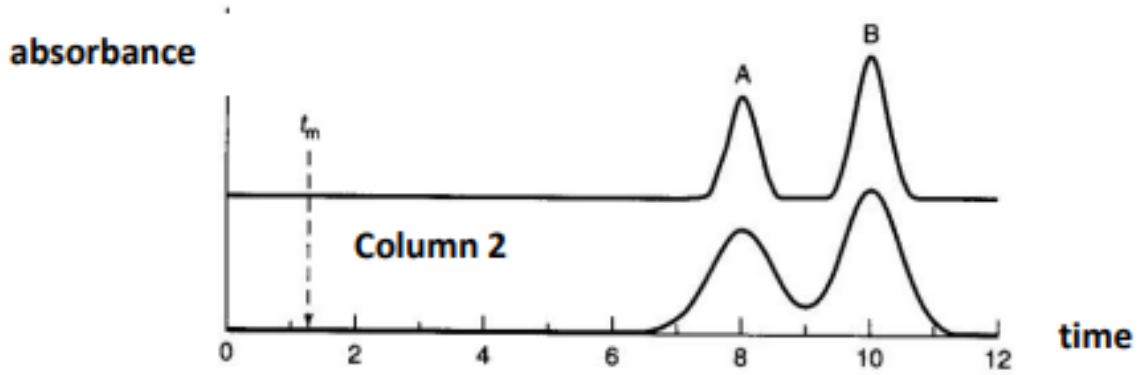
عرض القمة في ارتفاع %10 W %10 sec	عرض القمة في القاعدة W sec	عرض القمة في منتصف الارتفاع W _{0.5} sec	
42	50	30	المركب 4
21	25	15	المركب 3
17	20	10	المركب 2
8	10	3	المركب 1

المطلوب : اذا علمت ان الزمن الميت هو 1.3 دقيقة

1. حساب معامل الاحتباس لكل مركب
2. حساب معامل الفصل للمركبين: 2-1 ، 3-2 ، 4-3
3. في السؤال السابق : اي ازواج المركبات مفصولة بشكل جيد
4. حساب معامل الانتقائية للمركبات : 2-1 ، 3-2 ، 4-3
5. في السؤال السابق : اي ازواج المركبات مفصولة بشكل جيد
6. حساب عدد الطبقات النظرية لكل مركب.

التمرين الثاني :

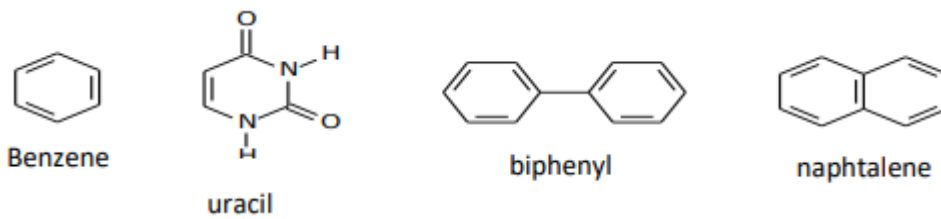
لديك الشكل التالي: يمثل مخطط فصل مادتين A, B باستخدام عمودين 1، 2،

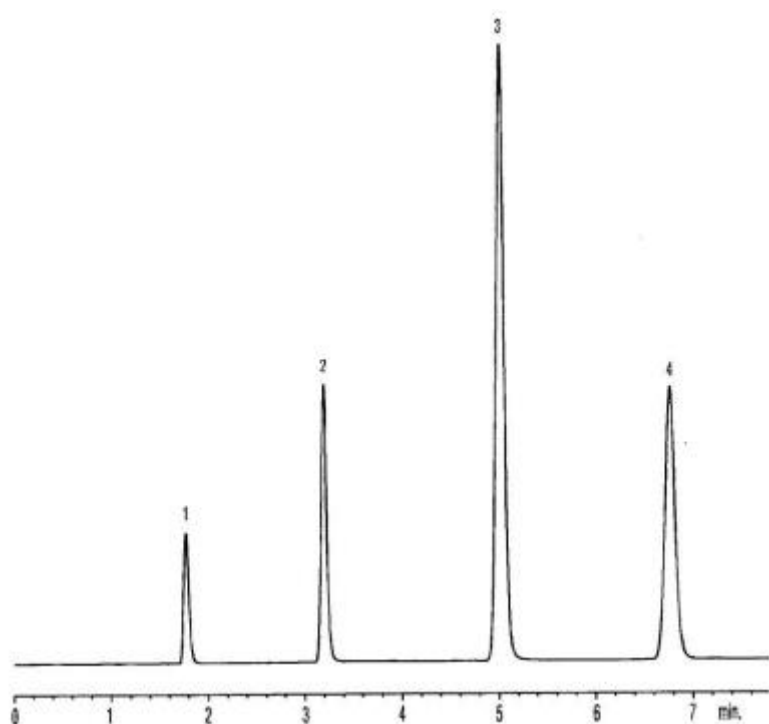


المطلوب :

1. ما العمود الذي يعطي عامل الاحتباس الأكبر factor retention ؟
2. ما العمود الذي يعطي عامل الانتقائية selectivity الأكبر ؟
3. ما العمود الذي يملك عدد الطبقات النظرية الأكبر؟
4. ما العمود الذي يعطي الفصل الجيد ؟

التمرين الثالث: اليك خليط يتكون من المكونات التالية :



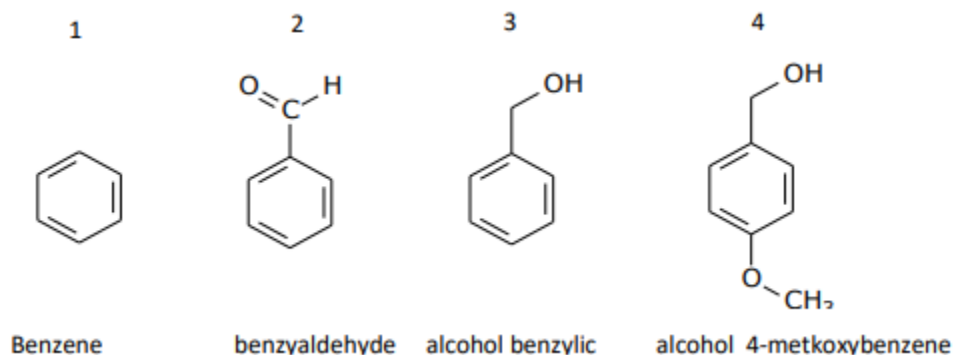


Sample:
 Inj.: 5µL
 Solvent: methanol:water (75:25, v/v)
Column: Pinnacle II C18
 Cat. #: 9214365
 Dimensions: 150 x 4.6mm
 Particle size: 3µm
 Pore size: 110Å
Conditions:
 Mobile phase: water:methanol (20:80)
 Flow: 1.0mL/min.
 Temp.: ambient
 Det.: UV @ 254nm

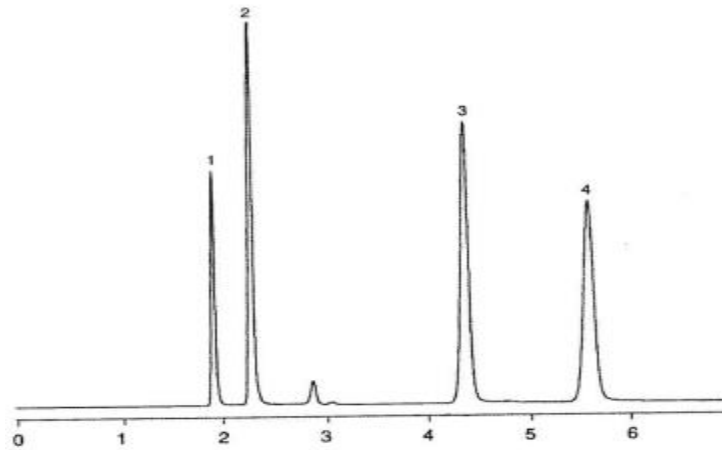
المطلوب :

1. ما هو نمط الكروماتوغرافيا
2. ماهو العمود المستخدم .
3. ماهو الطور المتحرك المستخدم .
4. ماهو نمط المكشاف المستخدم.
5. اقترح ترتيبا لخروج المواد من العمود ولماذا؟ ماذا تمثل القمم (1، 2، 3، 4)
6. ماذا سيحدث في الكروماتوغرام اذا تم زيادة نسبة الماء ضمن الطور المتحرك .
7. ماذا سيحدث في الكروماتوغرام اذا تم زيادة نسبة الميثانول ضمن الطور المتحرك .
8. هل سيؤثر ال pH على فصل هذه المركبات ولماذا؟

التمرين الرابع:



Sample:		Peak List:
Inj.:	5µl	1. benzene
Solvent:	hexane	2. benzaldehyde
Column:		3. benzyl alcohol
Dimensions:	150 x 4.6mm	4. 4-methoxybenzylalcohol
Particle size:	5µm	
Pore size:	110Å	
Conditions:		
Mobile phase:	hexane:isopropanol (96:4, v/v)	
Flow:	1.0mL/min.	
Temp.:	ambient	
Det.:	UV @ 254nm	



المطلوب :

1. ما هو نمط الكروماتوغرافيا
2. ماهو العمود المستخدم .
3. ماهو الطور المتحرك المستخدم .
4. ماهو نمط المكشاف المستخدم.
5. علل لخروج المواد من العمود بهذا الترتيب؟
6. ماذا سيحدث في الكروماتوغرام اذا تم زيادة نسبة الايزوبروبانول ضمن الطور المتحرك.

الفصل الثاني:

تقنيات طرق التحليل

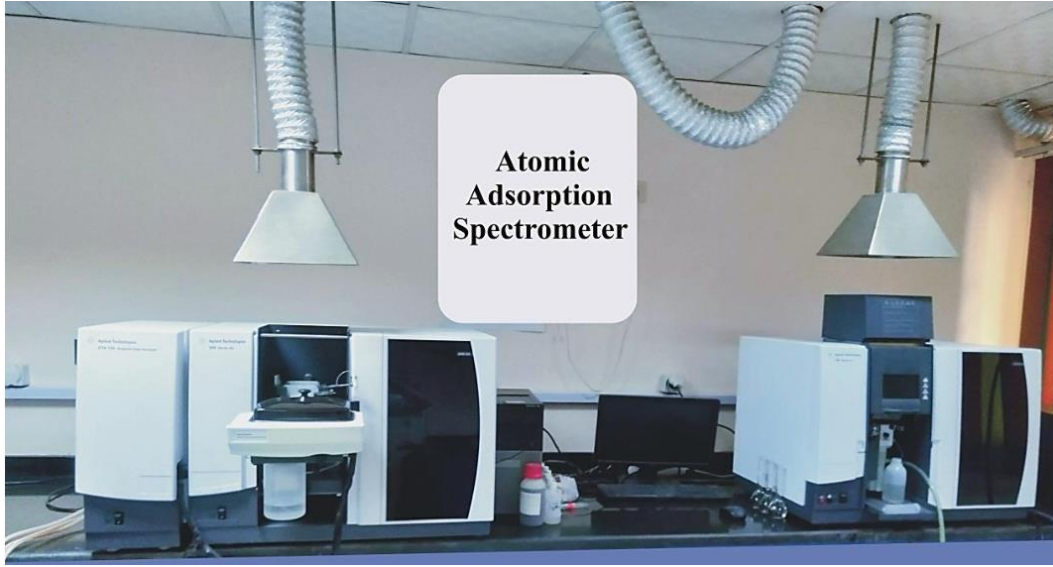
لطيف الذري

المحور الرابع:

مطيافية الامتصاص

الذري

مطيافية الامتصاص الذري (AAS)



مقدمة :

الامتصاص الذري *Atomie Absorption* و الذي يعرف اختصارا بـ "AA" من الطرق التحليلية المعتمدة على امتصاص أشعة فوق بنفسجية أو مرئية بواسطة ذرات المادة في الحالة الغازية. ويتم تحويل العينة الى ذرات بواسطة طريقة بخ محلول العينة الى لهب ، او استعمال الفرن الغرفيت او طريقة البخار الذري . هذه الذرات المتكونة تمتص أشعة آتية من مصدر مصباح كالود المجوف ، ويعتبر جهاز الامتصاص الذري من أكثر الاجهزة استخداما في المختبرات في مجال التحليل الطيفي الذري وذلك بسبب البساطة والحساسية العالية التي تصل الى جزء من المليون *ppb* .

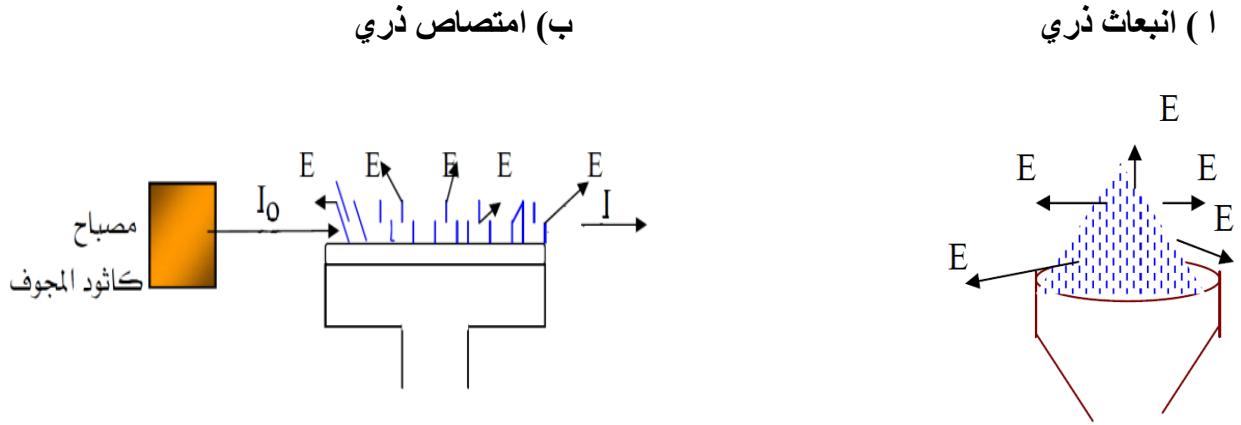


المبدأ :

عند سحب محلول العينة الى داخل اللهب بواسطة المرشة *atomiser* يتبخر أو يحترق المذيب تاركا العينة و التي بدورها تتفكك بواسطة الطاقة الحرارية الى ذرات .الجزء الاكبر من هذه الذرات يكون في حالة الاستقرار، وجزء يسير منها يثار يبعث أشعة (في شكل خطوط)مميزة للعنصر (طريقة الانبعاث الذري) .

اما الذرات المستقرة،: فتمتص أشعة خاصة بها أتية من مصباح كالود المجوف (الكاثود مصنوع من المادة المراد تحليلها) . الامتصاص الناتج يتناسب طرديا مع عدد الذرات والذي بدوره يتناسب طرديا مع التركيز، اذا تحليل كمي .

ويمكن تمثيل الطريقتين كما يلي :

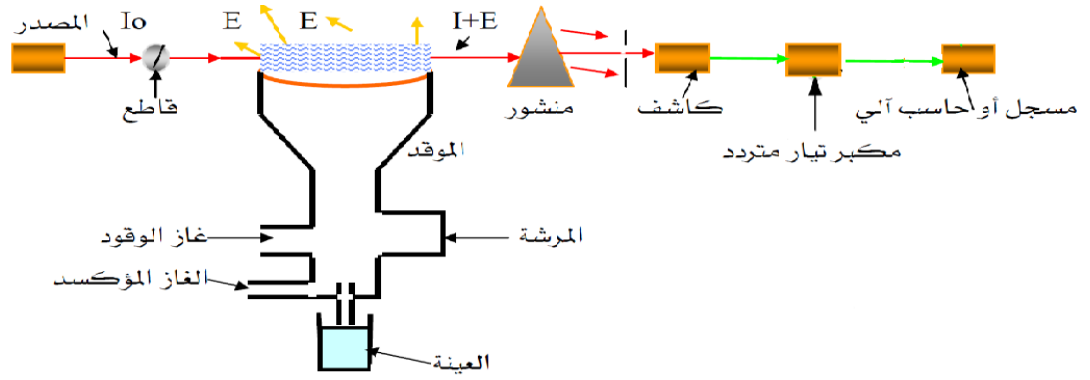


نلاحظ ان الانبعاث يحدث في طريقة الامتصاص الذري ايضا ولتفادي هذه الظاهرة و التأكد من الامتصاص فقط هو الذي يقاس يتم اخضاع الجهاز الى عملية تعديل *modulation* كما سيأتي شرحه لاحقا

- مكونات جهاز الامتصاص :

يتكون الجهاز من الاجزاء الرئيسية التالية كما في الشكل التالي.

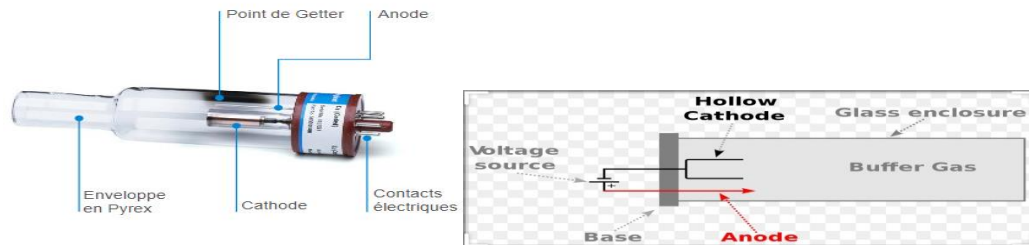
- ✓ مصدر خطي لإصدار الأشعة .
- ✓ وسيلة الى تحويل المادة الى ذرات حرة .
- ✓ الجهاز البصري .
- ✓ الكاشف (المقدر) .



الشكل يوضح مكونات جهاز الامتصاص الذري

المصدر :

المصدر المستخدم هو مصباح كالود المجوف *hollow cathode lamp* شكل التالي أنه صدر يعطي خطأ حادا ويشع أطوال موجبة معينة خاصة .



الشكل يوضح مصباح الكاثود المجوف

التكوين :

- ✓ كاثود (مهبط) على شكل اسطوانة مصنوع من نفس المعدن المراد تحليله .
- ✓ أنود (مصعد) مصنوع من التنجستون .
- ✓ يوضع الانود والكاثود داخل أنبوبة زجاجية مجهزة بنافاذة من الكوارتز وبداخل هذه الانبوبة كمية من غاز خامل (أرجون أو نيون) تحت ضغط منخفض.

طريقة العمل :

عند تطبيق فرق جهد في حدود 300 فولت وتيار يتراوح ما بين 4-50 مايكرو امبير ، فان ذرات الغاز الخامل (الارجون مثلا) تأين عند المصعد وتتجه نحو المهبط بينما الالكترونات تتجه نحو المصعد .

كاثيونات الارجون الناتجة من التأين تنجذب بسرعة عالية نحو المهبط مصطدمة به فتتأثر بعض ذرات المهبط ويتكون نتيجة ذلك سحابة من الذرات في جو المصباح ، بعضا من الذرات تصبح في حالة مثارة وتبث

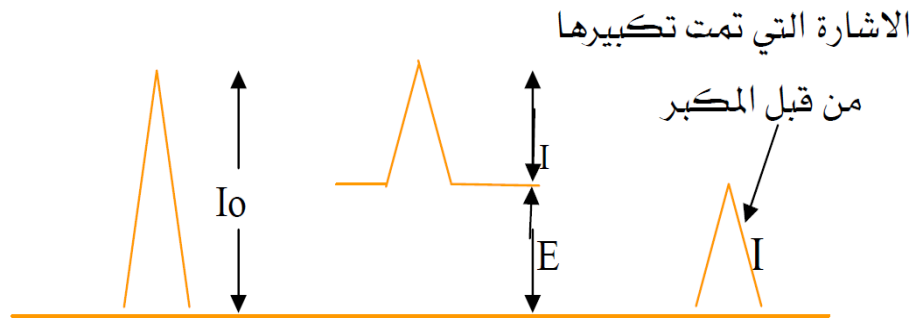
طيفا خطيا *line spectra* اخصا بالفلز الذي صنع منه المهبط وذلك حال رجوعه الى حالة الاستقرار في فترة زمنية قصيرة ، هذا الطيف الخطي الناتج ويوجه الى اللهب فيت امتصه من قبل ذرات المادة فمثلا مصباح كالود المجوف و الخاص بالماغنسيوم يبث طيفا خاصا تمتصه ذرات الماغنسيوم الموجودة في اللهب .

تعديل المصدر modulation :

بعض ذرات المادة المراد تحليلها تثار بواسطة الطاقة الحرارية للهب و من ثم تبعث أشعة E ما في الشكل (1) وبما أن طول الموجة المنبعثة تساوي طول الموجة الممتصة فان طول موجة الانبعاث سوف تضاف الى طول موجة الأشعة النافذة أي أن الامتصاص يساوي ، $A = I_0 - (I + E)$ بدلا من $A = I_0 - I$

هذه الظاهرة تقلل من قيمة الامتصاص وبالتالي تقلل من حساسية الجهاز ولتفادي الأشعة المنبعثة ولكي لا يتداخل مع قياسات الامتصاص يتم تعديل تردد المصدر *modulation* إما بطريقة ميكانيكية أو بتمديد المصباح بتيار متردد وبتردد معين

تستقبل هذه الاشعة المعدلة والاشعة المنبعثة E (علما بان الاشعة E اشعة غير مستمرة والغير معدلة) من قبل الكاشف و يقوم بتحويلهما الى تيار كهربائي حسب نوعيهما ، ثم يقوم جهاز الكتروني بسيط بطرح الاشارة الكهربائية E الغير معدلة ويمرر الاشارة الكهربائية المعدلة الى مكبر تيار متردد (يعمل بنفس تردد الاشعة المعدلة) ، حيث تكبر هذه الإشارة الكهربائية المعدلة ومن ثم يغذي الى المسجل أو الكمبيوتر ، ويمكن تمثيل تكبير كما في الشكل رقم (3)



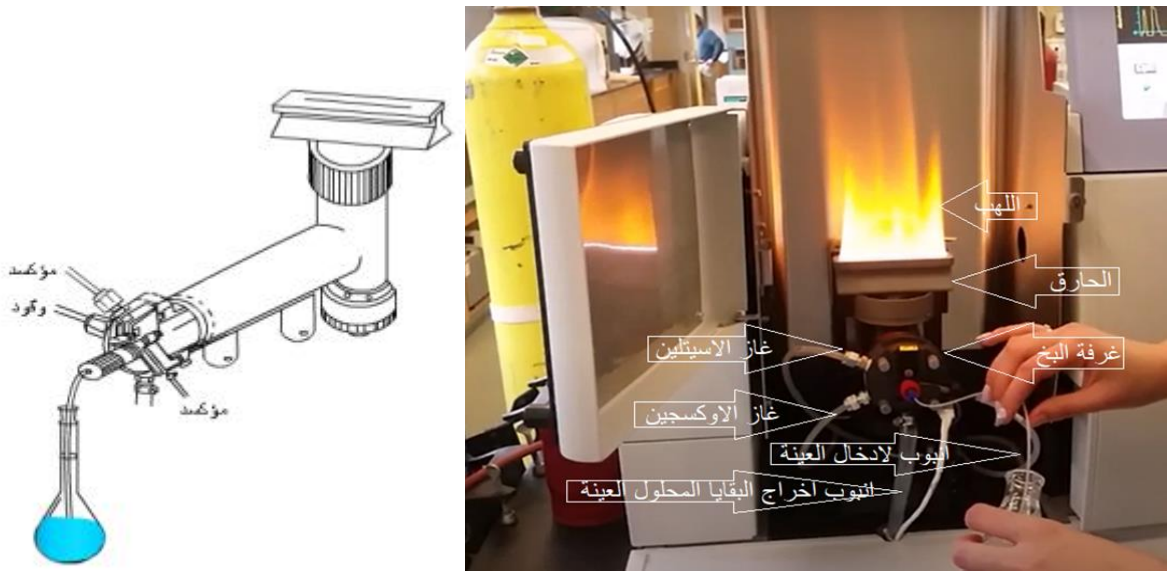
شكل رقم 3: يوضح كيفية تفادي الاشعة E

طرق تحويل المادة الى ذرات :

استخدام اللهب كمنذر :

دور اللهب في الامتصاص الذري فقط تحول المادة الى ذرات حرة مستقرة وحمل هذه الذرات أمام الاشعة الاتية من المصدر (قارن بدور اللهب في طريقة الانبعاث الذري) اللهب هنا يماثل وعاء التحليل الزجاجي في جهاز الاشعة المرئية والفوق بنفسجية لذا لا بد من ثباتية اللهب حتى لا يتغير عرض اللهب ويؤثر على عدد الذرات وبالتالي على دقة الجهاز.

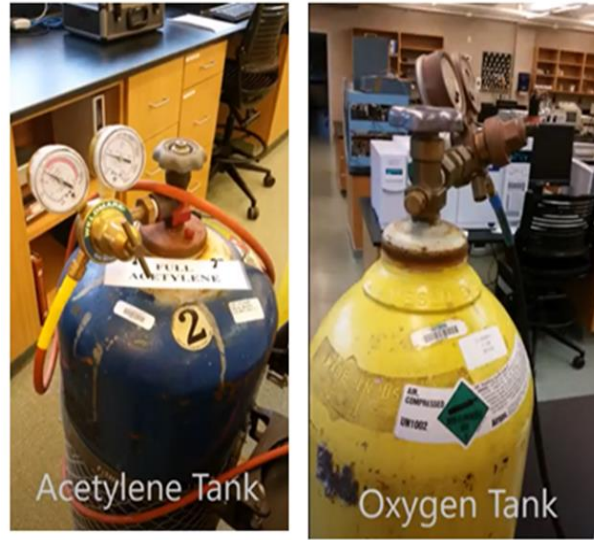
الموقد المستخدم في طريقة الامتصاص الذري هو الموقد ذوي الاختلاط المبكر شكل رقم (4)



شكل رقم 4: يوضح موقد ذو الاختلاط المبكر

لاحظ ان الموقد بشكل طولي ويمكن تدويره كما في الشكل (رقم 4) بحيث نحصل على عرض مختلف للهب وبالتالي يمكن التحكم في مسار الاشعة من خلال اللهب وهذا يساعد على التحكم في الامتصاص للمحاليل المركزة بدلا من تخفيفه

درجة الحرارة للهب تعتمد على نوع الوقود المستخدم ويبين الجدول التالي أعلى درجات الحرارة التي يمكن الوصول اليها لبعض مخاليط الغازات



غاز الوقود	درجة الحرارة مع	
	الهواء C°	الأكسجين C°
هيدروجين	2100-2000	2500-2700
استيلين	2400-2200	3200-3100
بربان	2000-1025	2900-2800
بيونان	1900-1300	2900-2800

ويجب ملاحظة الاتي :

- الوقود المستخدم يجب أن يتناسب مع العنصر المراد تحليله.
- الاستيلين يزيح بعضا من المتداخلات ولكنه قد يتسبب في تدخلات التآين .
- يجب ترشيح الهواء بإمراره خلال فلتر للتخلص من الشوائب .
- يستخدم حاليا خليط من أكسيد النيتروز استيلين (3230 C°) للمواد الصعبة التفكك .
- مثل أكسيد الالمنيوم والسليكون والتنجستون .

التطبيقات :

- ✓ يمكن تقدير أكثر من 80 عنصرا بواسطة الامتصاص الذري شريطة توفر مصدر لكل عنصر .
- ✓ يصلح جهاز الامتصاص الذري لتحليل العناصر العادية والثقيلة في التحاليل الطبية ومستخلصات التربة و النباتات و المواد الغذائية وفي تحليل المياه....الخ.

في حالة اللافلزات يلجا الى الطرق غير المباشرة لات اللافلزات تمتص في مجال اكسجين الهواء فمثلا يستخدم كمية زائدة من الباريوم في حالة تقدير الكبريتات وبعد الترشيح يتم قياس امتصاص الباريوم بعد اذابته .

✓ الاجهزة الحديثة مزودة بنظام التوليد البخاري مهمتها معالجة عناصر مثل الانتموني واليزموث كيميائيا لتحويلها الى هيدريداتها المتطايرة عن طريق مفاعلاتها بهيدريد البورون في وسط حمضي.

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn	
Fr	Ra	Ac																	

الشكل: العناصر الممكن تحليلها بواسطة الامتصاص الذري

طريقة الاضافة القياسية :

هذه الطريقة تستخدم في تحليل المواد الخام و التي يتعذر فيها معرفة تركيب العينة المراد تحليلها وعدم معرفة تأثير المتداخلات اثناء التحليل حيث يصعب في هذه الحالة التحليل بطريقة منحنى التدرج القياسي ، وذلك لصعوبة تحضير محاليل قياسية مشابهة للمحلول المجهول لذا نلجأ لطريقة الاضافة القياسية : فمثلا عند تحليل النحاس في محلول ما ، يتم قياس الامتصاص و ليكن A ، ثم يضاف لمحلول كمية معلومة من النحاس و لتكن C' ثم يقاس امتصاص المحلول مرة أخرى و ليكن A' ومن العلاقة التالية يمكن ايجاد تركيز النحاس (C).

$$\frac{A}{A'} = \frac{C}{C' + C}$$

المحور الخامس:

مطيافية الانبعاث

الذري الالهي

مطيافية الانبعاث الذري اللهبى :



مقدمة :

تقنية الانبعاث الذري اللهبى يمثل امتدادا لاختبار اللهب (تحليل نوعي لعناصر الصوديوم و البوتاسيوم) و لكن تحت ظروف محكمة ليستفاد منه في تحليل الكمي ، و يعرف الجهاز بصورة عامة بمطياف الانبعاث باللهب .

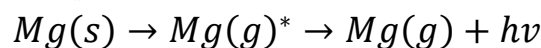
هذه التقنية شائعة الاستعمال لدى الكيميائيين الذين يعملون في مجال التحاليل الطبية و المياه و مستخلصات الأغذية و التربة .

وتمتاز اجهزة الانبعاث بسهولة تشغيلها و تستخدم بكثرة في تقدير عناصر الصوديوم و البوتاسيوم و الليثيوم و الكالسيوم و الماغنسيوم و ذلك لسهولة اثاره هذه العناصر بواسطة طاقة اللهب .

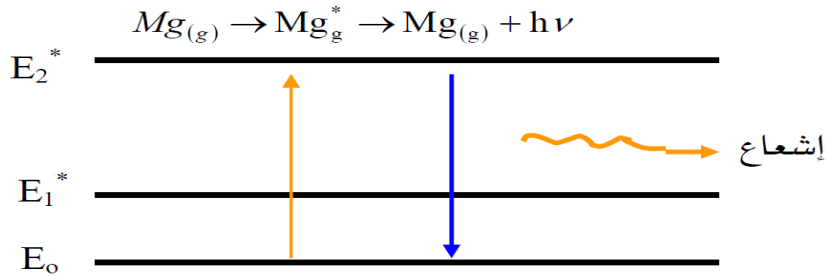
المبدأ :

عند تمرير العينة في شكل رذاذ بواسطة المرشحة الى داخل اللهب تحدث الخطوات التالية بتتابع سريع :

- تبخر المذيب أو احتراقه مخلفا جسيمات صلبة من المركبات المذابة في المحلول .
- تتبخر أو تنصهر الجسيمات الصلبة و تتحول جزئيا الى ذرات مستقرة في الحالة الغازية كما يلي :



- يثار جزء قليل جدا من هذه الذرات الحرة المستقرة بواسطة الطاقة الحرارية لأنها غير مستقرة فإنها تعود بسرعة الى حالة الاستقرار بفقد طاقتها المكتسبة على هيئة انبعاث اشعة مرئية او فوق بنفسجية مميزة لكل عنصر كما في الشكل (1)

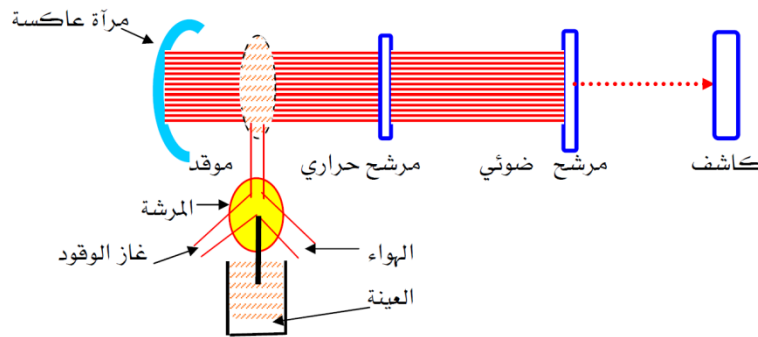


شكل يوضح كيفية الاثارة و الانبعاث

شدة الاشعة المنبعثة تتناسب طرديا مع عدد الذرات و بالتالي من التركيز (التحليل كمي)
يتكون الجهاز من الوحدات الرئيسية التالية :

- منظم لضغط الغاز
- المرشحة
- اللهب و الموامد
- الجهاز البصري
- المقدر (الكاشف)

الاجهزة المستخدمة و مكوناته :



الشكل يوضح مكونات جهاز الانبعاث الذري

1- منظم ضغط الغاز :

للحصول على خصائص اللهب المناسبة للتحليل يجب خلط الغازات و تغذيتها للموقد بنسب صحيحة و بمعدل سريان ثابت ويتم الحصول على هذا بمساعدة صمامات و منظمات الضغط و بمقياس السريان

2- المرشحة :

الغرض منها ادخال العينة الى اللهب بمعدل ثابت و متطابق و يجب ان تكون ذات مقاومة للصدأ و سهولة التنظيف .

3- اللهب و المواقد :

أ - اللهب :

يستخدم اللهب في هذه الحالة :

- تحويل العينة من الصورة السائلة الى الصور الغازية
- تفكيك المادة و تحويلها الى ذرات حرة مستقرة
- تحويل الذرات المستقرة الى ذرات مثارة

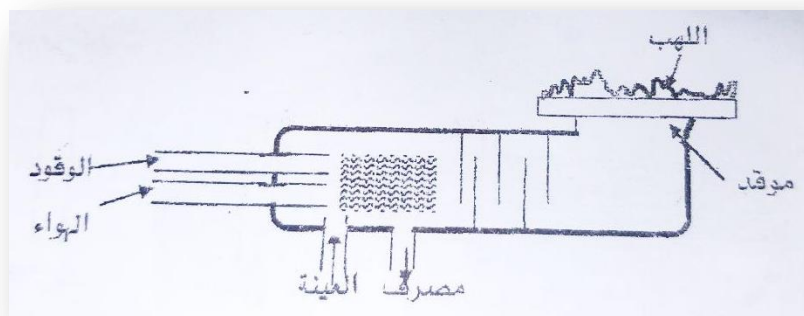
من السمات المطلوبة للهب الثابتة أي اعطاء نتائج متطابقة للتركيز المعين ، يعتمد نوع اللهب على نوع الغازات . و يتكون اللهب من خليط غازين أحدهما غاز الوقود مثل الهيدروجين أو الاستيلين و الثاني يدعى الغاز المؤكسد مثل الهواء أو الاكسجين أو اكسيد النتروز . اما درجة حرارة اللهب تعتمد على نوع ونسبة الغاز المؤكسد و غاز الوقود المستخدم .

ب - المواقد :

يجب ان تكون ذات لهب ثابت و متطابق و يجب ان يكون هناك حاجز واقى للمواقد لحماية اللهب من التيار الهوائي وهناك نوعان من المواقد وهما :

• الموقد ذو الاختلاط المبكر :

يفضل استخدام هذا نوع من المواقد شكل (3) مع الامتصاص الذري و ذلك لإمكانية التحكم في طول اللهب و بالتالي طول مسار الاشعة الاتية من مصباح الكاتود المجوف كما سيأتي تفصيل ذلك لاحقا ، ويتميز هذا نوع من اللهب الهادئ و بقلة الاشعة المنبعثة من خلفية اللهب في هذا النوع من المواقد يتم اختلاط العينة مع غاز الوقود و المؤكسد قبل الوصول الى قاعدة اللهب .

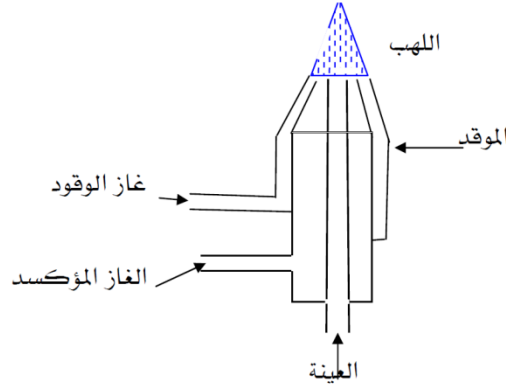


شكل رقم 3: يوضح موقد ذو الاختلاط المبكر

العيب الرئيسي في هذا الموقد هو احتمال ان يدخل اللهب الى داخل انبوب الموقد مما يسبب انفجار الموقد . لتفادي ذلك يجب ان يكون هنالك كمية من الماء دائما الى أسفل الموقد مباشرة . كما يجب الغاز المؤكسد أولا عند اشعال اللهب و قفل غاز الوقود أولا عند الاطفاء .

✓ الموقد ذو الاختلاط المتأخر :

في هذا النوع شكل رقم 4 يمر كل من العينة و غاز الوقود و الغاز المؤكسد من ممرات مختلفة و يتم الاختلاط فقط عند قاعدة اللهب و يكون شكل اللهب في شكل دائري و يصلح هذا النوع لجهاز الانبعاث الذري



شكل يوضح الموقد ذو الاختلاط المتأخر .

وحدة فصل الأطوال الموجية (الجهاز البصري):

الغرض من هذا فصل الاشعة الانبعاث للمادة المراد تحليلها من اشعة مختلف الذرات المثارة الموجودة في اللهب و توجيهها الى الكاشف ، وهناك نوعان من الجهاز البصري هما :

✓ مرشح ضوئي (فلتر) : filter

هذا النوع استخدامه محدود للعناصر التي تعطي طيف بسيط مثل عناصر الصوديوم و البوتاسيوم و يسمى الجهاز في هذه الحالة photomètre de flamme

✓ منشور أو محززة الحيود:

هذا النوع له قوة تفريقية عالية و يسمى الجهاز في هذه الحالة spectrophotomètre de flamme

وحدة قياس الاشعة (كاشف) :

يقوم الكاشف بتحويل الطاقة الضوئية الى طاقة كهربائية و يستفاد من هذه الطاقة الكهربائية في تسجيل شدة الانبعاث الناتج

التطبيقات :

تستخدم هذه التقنية بصفة عامة لتحليل العناصر السهلة الاثارة مثل الصوديوم و البوتاسيوم و الليثيوم في المياه و مستخلصات التربة و الاغذية و في التحاليل الطبية كما يمكن تحاليل عناصر الفلزات الارضية النادرة في مخاليطها دون حاجة الى فصلها .

يتم تعيين التركيز بعدة طرق منها :

✓ استخدام محلول قياسي واحد :

يتم قياس الامتصاص المجهول . محلول قياسي واحد في نفس ظروف التجربة ثم يتم ايجاد تركيز المجهول من العلاقة التالية :

C_1 : تركيز المحلول القياسي

$$\frac{C_1}{C_X} = \frac{A_1}{A_X}$$

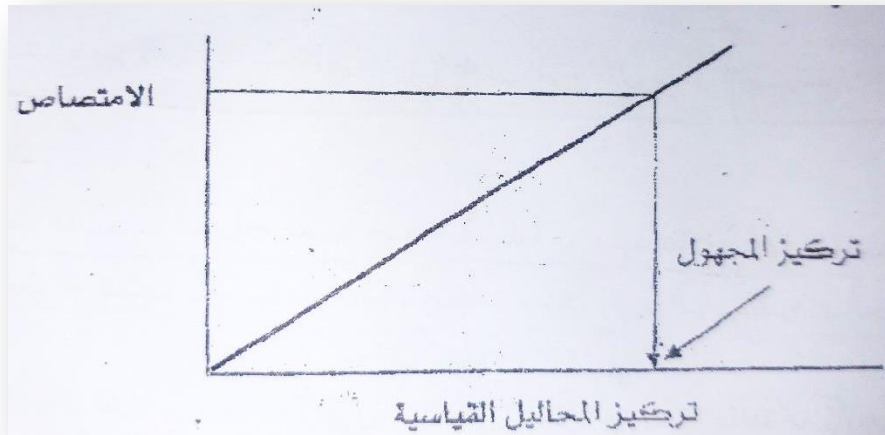
C_X : تركيز المحلول المجهول

A_1 : امتصاص المحلول القياسي

A_X : امتصاص المحلول المجهول

✓ استخدام عدة محاليل قياسية (منحنى التعبير القياسي):

يتم قياس الامتصاص لعدة محاليل قياسية (حوالي 5) وكذلك يتم امتصاص المجهول . ثم يتم تحديد تركيز المجهول كما يلي : شكل رقم 5



شكل يوضح كيفية ايجاد تركيز المجهول من منحنى التدرج القياسي

الفصل السادس:

مطيافية الأشعة

السينية المنقورة

X-RAY FLUORESCENCE : مطيافية الأشعة السينية المتفلورة

مطيافية الأشعة السينية المتفلورة هي (SFX أو FX ، أو باللغة الإنجليزية XRF لفلورة الأشعة السينية) هو تقنية تحليل كيميائي باستخدام خاصية فيزيائية للمادة ، وهي ومضان الأشعة السينية أو انبعاث ثانوي للأشعة السينية.

ان طيف الأشعة السينية المنبعث من المادة هو سمة من سمات تكوين العينة ، من خلال تحليل هذا الطيف ، يمكننا استنتاج التركيب الأولي ، أي تركيزات الكتلة للعناصر.

هناك طريقتان للكشف عن هذا الإشعاع :

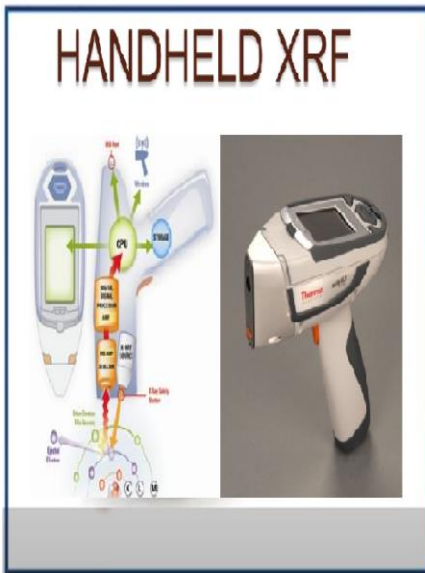
- كاشف تشتت الطول الموجي (WD-XRF) ، حيث نعمل مطيافية الأشعة السينية المتفلورة

المشتت للطول الموجي WD XRF

- كاشف تشتت الطاقة (ED-XRF) ، حيث نعمل مطيافية الأشعة السينية المتفلورة المشتت للطاقة

EDXRF.مطياف الأشعة السينية المشتت للطاقة

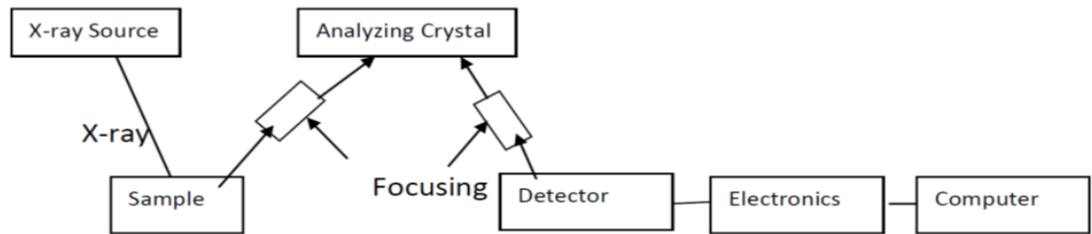
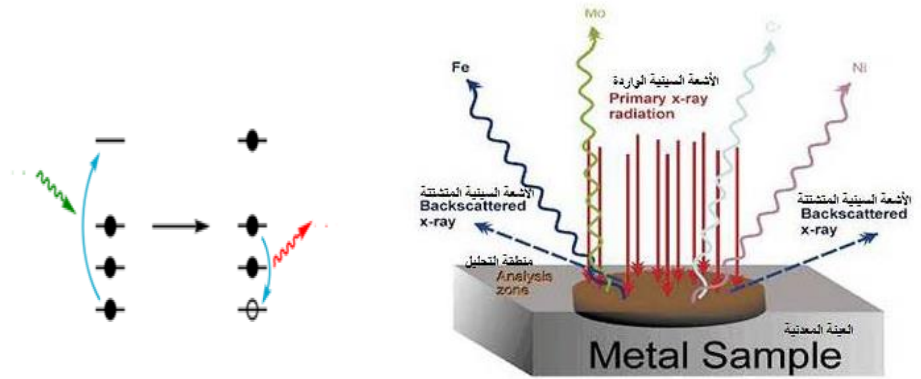
تتوافر أجهزة XRF للاستخدام في المختبرات، وتتوافر أيضاً في إصدارات محمولة وتحمل باليد بحيث يمكن استخدامها في الميدان. تتمتع أنظمة EDXRF المختبرية بمستوى طاقة أعلى، ووضوح أكبر، ومستويات رصد أقل مقارنة بالنسخ المتنقلة المحمولة باليد.



1- مبدأ:

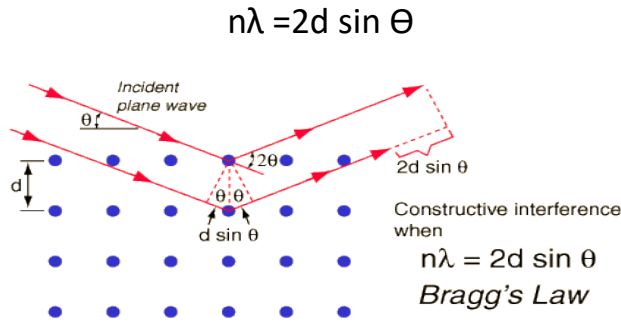
تثار ذرات العينة المراد فحصها ، بفوتون او الإلكترون يحمل طاقة كافية لتحرير الإلكترونات من مستوياتها الداخلية و العملية الرئيسية اثاره الذرات من المستوى K او L . و هذه العملية تجعل مكونات العينة غير مستقرة و نتيجة لذلك تهبط بعض الإلكترونات من مستويات طاقة اعلى لسد فجوة الطاقة باعثة فرق الطاقة بين المستويين في شكل أشعة ثانوية (الأشعة السينية المتفلورة) . ومن خلال هذه الأشعة الثانوية يمكن التعرف على العنصر الذي صدرت عنه هذه الأشعة الثانوية . و العمليات الرئيسية الاكثر حدوثا تحدث من انتقال الإلكترونات من المستوى الاعلى L الى المستوى الادنى K و يسمى الخط الطيفي في هذه الحالة $K\alpha$ او من المستوى M الى K و يسمى الخط الطيفي $K\beta$ ، او من المستوى M الى L و يسمى الخط الطيفي $L\alpha$ او من المستوى N الى L و يسمى الخط الطيفي $L\beta$ الخ . اي انتقال من هذه الانتقالات ينتج عنه اشعة ثانوية (اشعة متفلورة) مميزة بطاقات تساوي الفرق بين طاقة المستويين ، ويمكن حساب الطول الموجي للأشعة السينية المتفلورة استخدام قانون بلانك :

$$\lambda = h c / E$$



2 الكشف عن الاشعة السينية المتفلورة :

في مجال الطاقة المتقطعة أو الطول الموجي المنقطع من الاشعة السينية المتفلورة تستخدم العدادات النسبية أو انواع مختلفة من اجهزة الكشف عن الحالة الصلبه مثل (Sili) او (Geli) و تعمل كل هذه الكواشف بنفس المبدأ. وهو عند توليد الاشعة السينية تسلط على العينة المراد الكشف عنها حيث تقوم العينه بانبعث الاشعة السينية المتفلورة ، ثم توجه الاشعة الثانوية الى بلورة لتشتتها ومن ثم توجه الى الكاشف بزاوية معينة حسب قانون براج التالي:



تحدث الاشعة المتفلورة (الاشعة الثانوية) تأين في ذرات الكاشف محررة الكترونات ، ومن ثم توجه الكترونات التأين الى جهاز حاسوب لمعالجة البيانات كما هو موضح في الشكل :

3-كثافة الاشعة السينية المتفلورة:

تعتمد كثافة الاشعة السينية المتفلورة على شدة الاشعة المتفلورة . ان عملية الفلورة غير كافية و الشعاع الثانوي اضعف بكثير من الشعاع الرئيسي . و علاوة علي ذلك الشعاع الثانوي المنبعث من العناصر الخفيفة (ذات العدد الذري الصغير اقل من 11) تصدر شعاع ذو طول موجي طويل (طاقة منخفضة) اي طاقة اختراق الشعاع ضعيفة جدا مما يؤدي لخفض شدة حزمة الاشعة التي تمر عبر الهواء لأي مسافة. لهذا السبب و للتحليل عالي الدقة توجه حزمة الاشعة السينية المتفلورة الى العينة عبر انبوب ذو تفريغ عالي يصل الى (حوالي 10 بار) ، يتم اختيار الخطوط الطيفية المستخدمة في التحليل الكيميائي على اساس كثافة وصول الاشعة و عدم وجود خطوط تداخل.

وكما يحدث في الطرق الكيميائية الاخرى للتحليل ، فان العديد من العوامل يمكن ان تتسبب في تحوير القياسات المطلقة للنتائج التي يتم تسجيلها . ومن اهم عوامل التحوير مايلي:

امتصاص الاشعة السينية بواسطة العناصر التي توجد بالعينة الى اقصى او ادنى حد حسب نوع

المكونات الداخلة في تركيب العينة، وهذا يقلل بالطبع من قدرة الأشعة على اختراق العينة مما يحد من عدد الذرات التي يمكن اثارها . امتصاص الأشعة قبل ان تغادر العينة من بعض العناصر التي تتميز بمعامل امتصاص مرتفع ، وذلك لطول الموجة لبعض الموجات الصادرة على وجه الخصوص . الاثارة المشتركة تحدث احيانا الأشعة الثانوية المنبعثة من عناصر اخرى داخل العينة قد تم امتصاصها بواسطة العنصر الذي تم تقديره ، مما يتسبب في اثاره العنصر و بالتالي زيادة شدة الأشعة المنبعثة منه ، التفاوت في مستوى الأشعة المتشتتة حيث يقوم جهاز توليد الأشعة السينية الأولية باطلاق كلا من الأشعة السينية المميزة والأشعة السينية المستمرة ، والتي يتم تشتتها بواسطة العينة كخلفية مستمرة ، ويتغير مستوى هذه الخلفية حسب طبيعة المواد المكونة للعينة . التذبذب في عمل جهاز قياس الأشعة السينية المتفلورة لأنه مصمم للعمل عند جهود وتيارات يمكن ضبطها بدقة عند المستوى المطلوب ، وبالتالي فان اي تغير في الجهد او التيار سيؤدي الى تذبذب في شدة الاشعاع الثانوي.

4 مدى تطبيق الأشعة السينية المتفلورة:

يمكن استخدام جهاز قياس طيف الأشعة السينية المتفلورة في الكشف عن جميع العناصر التي يكون رقمها الذري يساوي او يزيد عن الرقم الذري للمغنيسيوم ، شرطا تواجدها بكميات يمكن كشفها . ان حدود الكشف على العناصر متغير بدرجة عالية حسب الرقم الذري و عوامل مختلفة اخرى ترتبط بالأجهزة المستخدمة في التحليل . ويزيد مقدار الطاقة اللازمة لإنتاج الطيف بسبب اثاره الالكترونيات في المدار K او L لعنصر معين بزيادة رقمة الذري . و عند تشغيل جهاز توليد الأشعة السينية بجهد كهربائي مقدارة 50 ميكروامبير يمكن اثاره الالكترونيات في كلا من المدارين K و L بحيث يتولد . عن ذلك طيف وذلك لكل العناصر حتى عنصر السيزيوم (55) وتحت نفس الظروف يمكن اثاره الالكترونيات في المدار L فقط للعناصر التي يزيد رقمها عن ذلك . وتكون شدة الطيف لوحدة العناصر الصادرة عن اثاره الالكترونيات في المدار L اقل من المدار K . كما ان قدرة الجهاز على الكشف تتاثر بدرجة عالية بطول موجة الأشعة . وذلك كما يتضح من قانون موزلي التالي:

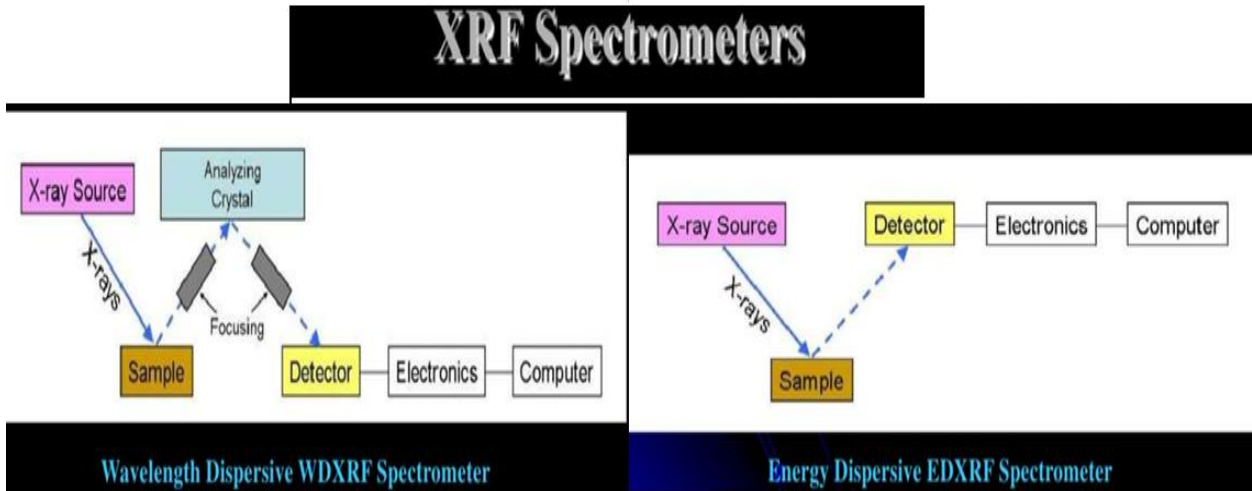
$$1\nu\nu=c(z-\sigma)$$

وبذلك فان الجذر التربيعي لتردد ν اشعاع صادر يعتمد كليا على الرقم الذري Z للعنصر ، مع ملاحظة ان c و σ ثوابت . و عند الموجات الطويلة يتم امتصاص الاشعاع بدرجة كبيرة بواسطة ذرات الهواء اثناء مروره بين العينة الكاشف مما يتسبب في خفض شدة الاشعاع لوحدة العنصر . و عند اجراء تحاليل لعناصر رقمها الذري

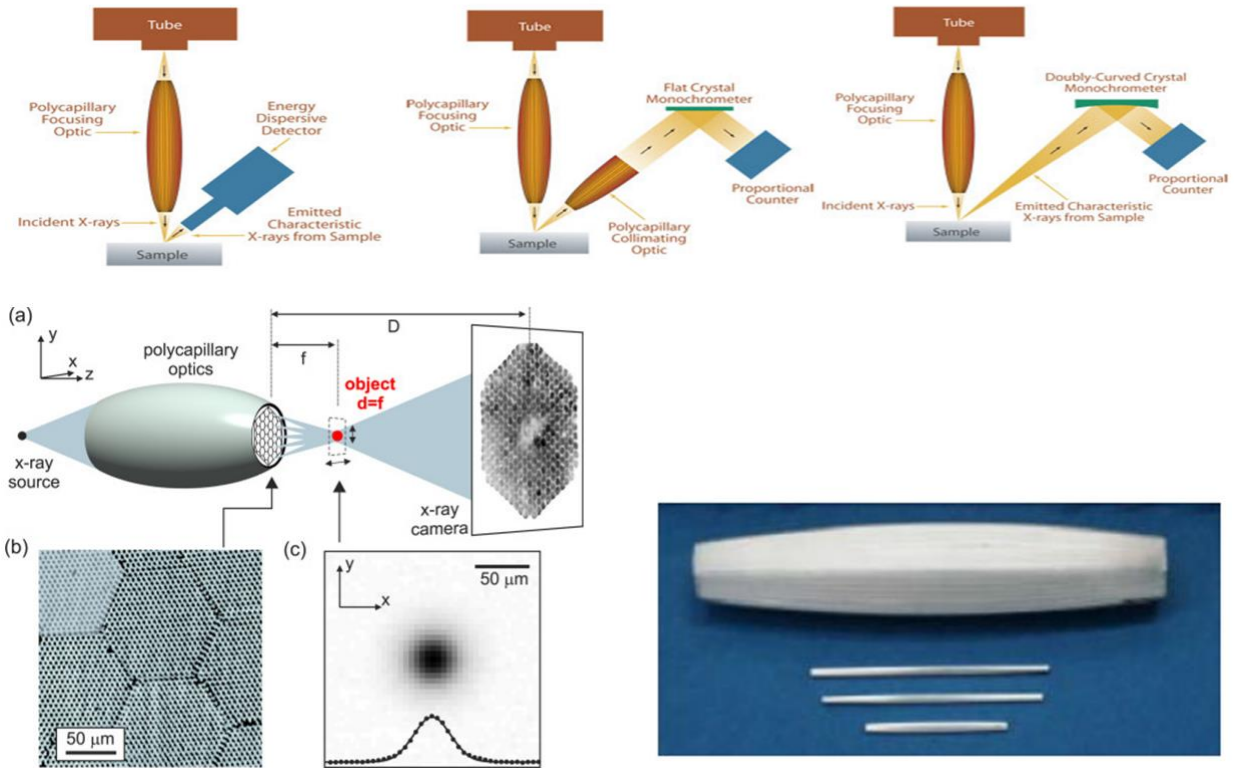
اقل من عنصر الحديد (26) ، فانه يلزم ملي الفراغ بغاز الهيليوم الذي يتميز بانخفاض معامل الامتصاص لموجات الاشعة السينية . و باستخدام غاز الهيليوم يمكن الكشف عن عنصري الالمونيوم و السيلكون اذا كان تركيزهما في العينة اكبر عن % 1.0 تقريبا.

5 تطبيقات الاشعة السينية المتفلورة:

يمكن استخدام XRF التقليدية لمجموعة متنوعة هائلة من تطبيقات تحليل العناصر ، ويمكن استخدامه لقياس تقريبا كل العناصر من Na الى Pu في الجدول الدوري في تراكيزات تتراوح بين المليونيات الى ما يقرب 100% ويمكن استخدامه لرصد العناصر الرئيسية في المنتج لان XRF شائع في مجال الجيولوجيا والبيولوجي غالبا ما يستخدم جنباً الى جنب مع ED XRF و WD XRF و μ XRF لقياس المكونات الرئيسية و الثانوية في عينة جيولوجية او بيولوجية.



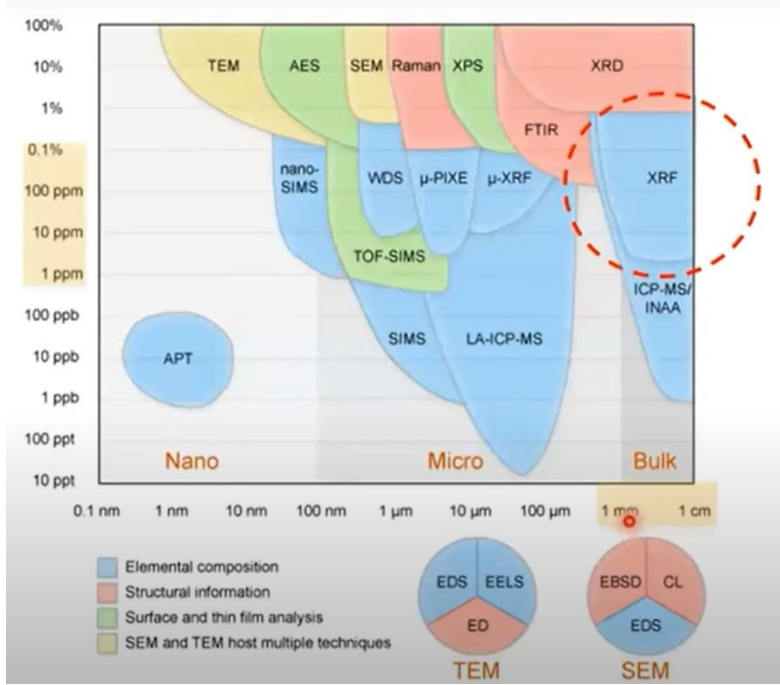
- (μ XRF) ، والتي تم استخدامها على نطاق واسع لتحليل الأغشية الرقيقة والطلاء ، وتقييم المعادن الثمينة ، وقياس السبائك ، ومراقبة طلاء لوحات الدوائر الكهربائية. حيث يعتمد مبدأها مثل XRF التقليدية و الاختلاف في الاجزاء البصرية(تجمع البصريات البورية متعددة الشعيرات) لتكثيف الاشعة و تقليل القطر البقعة التحليل لكي تكون اكثر دقة

μ -XRF

محاسن مطياف الاشعة السينية المتفلورة: XRF

جهاز مطياف الاشعة السينية المتفلورة XRF هو جهاز يستخدم في تحليل المكونات الكيميائية و تحديد نوعية و تراكيز عناصر المادة كالصخور ، المعادن ، الرواسب والسوائل . الابعاد العينة التي يمكن تحليلها بجهاز XRF يجب ان تكون اكبر من 1 مم اما جهاز μ XRF يمكن ان تكون الابعاد اكبر او تساوي 5 ميكرون .

السهولة النسبية وانخفاض تكلفة إعداد العينة ، والاستقرار وسهولة الاستخدام لقياس الطيف بالأشعة السينية جعل هذه واحدة من أكثر الوسائل المستخدمة على نطاق واسع لتحليل وتعقب العناصر الرئيسية في الصخور والمعادن والرواسب . ويمكن بواسطته قياس تراكيز العناصر من الباريوم الى اليورانيوم.



7 آلية فحص العينات باستخدام: XRF

ويمكن أن تكون عينات المواد المراد فحصها بواسطة جهاز الأشعة السينية المتفلورة عبارة عن مادة صلبة مثل الزجاج , السيراميك , المعادن , الفحم , الصخور أو البلاستيك. كما يمكن أن تكون من السوائل مثل البنزين, الزيوت , الطلاء والدم كما يمكن بواسطته تحليل كل العناصر ذات التركيز الصغير جداً , وأيضا العناصر ذات التراكيز العالية جداً تصل إلى % 100 مباشرة من دون أي عملية تحفيز.

وتوصف العينة المعدة المثالية بالآتي:

- أن تكون متجانسة .
- سميكة بما يكفي لتلبية متطلبات عينة سميكة بلا حدود.
- بدون مخالقات سطحية.
- تتكون من جزيئات صغيرة بما يكفي لقياس الطول الموجي.

اسئلة و تمارين مطيافية الامتصاص الذري AAS

1. ما هو مبدأ مطيافية الامتصاص الذري AAS ؟ وما هي المكونات التي تقوم بامتصاص الضوء في هذه الطريقة ؟
2. من المعروف أن مبدأ الامتصاص الذري اكتشف كظاهرة طبيعية ، وضح ذلك ، ثم اذكر الأفكار الرئيسية التي توصل اليها العلماء بنتيجة دراسة هذه الظاهرة
3. ارسم مخططا مبسطا يبين المكونات الأساسية لمطياف الامتصاص الذري
4. ما هي المكونات الموجودة في الذرات الحرة التي تتبادل الطاقة (تمتص الطاقة) مع الشعاع الضوئي الوارد على العينة المدروسة وفي أي مجال من الطيف الكهرومغناطيسي يحدث ذلك ؟
5. ما هي الخواص التي يجب أن تمتلكها الخطوط الطيفية الصادرة عن المنابع الضوئية المستخدمة في مطيافية الامتصاص الذري AAS ؟ ثم اذكر أنواع هذه المنابع ؟
6. مما يتكون اللهب المستخدم في مطيافية الامتصاص الذري باللهب ، وما هي الخواص التي يجب أن يتمتع بها هذا اللهب ؟
7. ما هي الخواص التي يجب النظر اليها عند تقييم طريقة تحليل ما ؟
8. اذكر أهم الميزات التي تتمتع بها مطيافية الامتصاص الذري AAS
9. من المعروف أن مطيافية الامتصاص الذري AAS تستخدم لأجراء تحليل كمي لعينة مجهولة باستخدام طريقة المنحني العياري أو طريقة الإضافات القياسية ، وضح ذلك.

التمرين 01

نموذج وزنه 2.9674 غرام ، يحتوي على الزنك . أذيفي حمض مخفف. ثم خفف المحلول الى 100 ملل . وتم تحليل بواسطة مطيافية الامتصاص الذري ، وم خلال المعلومات المعطاة أدناه ،

حدد تركيز الزنك بوحدات ppm في النموذج الاصلي؟

التركيز Zn (ug/ml)	A
1.0	0.11
3.0	0.30
5.0	0.54
6.0	0.67
7.0	0.79
20.0	1.13
مجهول	0.37

استئلة و تمارين مطيافية الانبعاث الذري AES

1. ارسم مخططا يبين المراحل التي تمر بها العينة المدروسة في طريقة مطيافية اللهب
2. مما يتكون اللهب المستخدم في طريقة مطيافية اللهب ؟ وما هي الخواص التي يجب أن يمتلكها هذا اللهب ؟
3. اذكر ثالث تطبيقات لطريقة مطيافية اللهب .

4. علل ما يلي :

- ✓ تستخدم طريقة مطيافية اللهب لتحديد العناصر القلوية وبعضها من القلوية الترابية.
- ✓ إن درجة الحرارة العالية جدا للهب تؤدي الى خفض حساسية التحليل بطريقة مطيافية اللهب .
- ✓ إن استخدام المذيبات العضوية بطريقة مطيافية اللهب يؤدي إلى حساسية تحليل عالية.

التمرين 01

يعين الليثيوم في مصل دم مريض مصاب باكتئاب جنوني بعد معالجته بكاربونات الليثيوم بمطيافية الانبعاث باللهب بطريقة الإضافات القياسية . إن 1 مل من المصل يعطي إشارة إصدار قدرها 6.7 Cm على صفحة المسجل . ويعطي محلول آخر مماثل مضافا إليهم حلول LiNO_3 تركيزه 0.01 M إشارة قدرها 14.6 Cm ،

المطلوب : احسب تركيز الليثيوم في المصل مقدرا ب: g/l

علما أن الوزن الذري لليثيوم = 7

التمرين 02

مركب عضوي يحتوي على الكالسيوم تم تحليله بواسطة مطيافية الانبعاث الذري لتحديد كمية الكالسيوم. أذيب 0.7350 غرام من النموذج وخفف بالضبط الى حجم 100 ملل، وكانت قراءات شدة الانبعاث كما مدون أدناه.

المطلوب : احسب النسبة المئوية للكالسيوم في النموذج.

شدة الانبعاث	التركيز الكالسيوم (ملغم/ملل)
23	0.5
35	0.75
45	1.00
58	1.25
70	1.50
62	مجهول

الفصل الثالث:
تقنيات طرق
التحليل الحراري

المحور السابع:
عموميات تقنيات
طرق التحليل
الحراري

عموميات تقنيات طرق التحليل الحراري



مقدمة

طرق التحليل الحراري تتميز عن باقي الطرق التحليلية التي درست من سبق على انها تقبل التطبيق على العينات الصلبة مباشرة دون الحاجة الى اذابتها .

تعود الجذور التاريخية لهذه الطرق الى سنين طويلة مضت . فلا غرابة ان تجد استعمالا واسعا في مجالات عدة وتطبيقات شتى فهي تطبق في الصناعات الدوائية وكذلك في علوم الفضاء و يمكن لنا ان نحلل بواسطة هذه الطرق مختلف العينات العضوية او الغير عضوية معقدة كالبلاستيك و الفلزات و السيراميك و الزجاج أو بسيطة ككربونات الكالسيوم النقية .

ماهي طرق التحليل الحراري :

طرق التحليل الحراري Thermal Analysis ويرمز لها بـ TA عبارة عن مجموعة من الطرق التي تدرس تغير خواص المواد بتغير درجة حرارتها ومنها الطرق التالية :

- ✓ التحليل الوزني الحراري TGA
- ✓ التحليل الحراري التفاضلي DTA
- ✓ المسح المسعري التفاضلي DSC
- ✓ التحليل الوزني الحراري المضغوط PTGA
- ✓ التحليل الحراري الميكانيكي TMA
- ✓ التحليل المعتمد على التمدد الحراري DIL

✓ التحليل المعتمد على الغازات المتصاعدة EGA

✓ المعايير الترمومترية TT

وتصدر الإشارة الى امكانية تعريض العينة لتحليلين معا على نفس الجهاز و في نفس الوقت مثل TGA-

EGA و TGA-DTA

" هي مجموعة من الطرق التي يتم بواسطتها قياس خاصية فيزيائية و بشكل مستمر كدالة لدرجة الحرارة اثناء تعريض العينة لتغيير محكوم في درجة الحرارة "

فمثلا ايجاد درجة حرارة الانصهار للمركب العضوي الصلب توصل الى التعرف عليه او تؤكد نقاؤه .

اثر الحرارة على الاجسام :

منذ 1500م ظهرت ادلة تاريخية تبين تزايد فهم الانسان لآثار تعرض الاجسام للحرارة ، و بتطور الترمومتر في القرن الثامن عشر ازدادت الدراسات في هذا المجال بشكل كبير فقد قام صانع الخزف المشهور **Josiah wedgewood** بقياسات على الصلصال تعد الاولى التي يمكن تصنيفها كطرق تحليل ميكانيكية حرارية TMA وكذلك قام بأول قياسات يمكن تصنيفها كطرق تحليلية وزنية TGA .

بقيت كل الدراسات ضمن صناعة السيراميك و على مدى 200 عام تقريبا حتى القرن التاسع عشر الذي شهد المزيد من التطورات في مجال وسائل قياس درجة الحرارة كما قام **ليه شاتوليه** في عام 1887 برسم منحنيات " منحنيات التسخين " لعدد من انواع الصلصال كما ميز بين التغيرات الطارئة للحرارة "Exothermic" و الماصة لها " Endothermic " درجة الحرارة "Température" في ظرف خاص بالمادة يحدد قدرتها على نقل الحرارة او اكتسابها من المواد الاخرى .

اما المصطلح **Thermometry** فيعني علم قياس درجة الحرارة .

ان تأثير الحرارة على العينة واسع المدى و يتسبب في تغيير عدد من صفاتها انظر الجدول (1)

الجدول 1 : يبين العلاقات المقاسة في طرق التحليل الحراري المختلفة

الطريقة	الصفة المقاسة
التحليل الوزني الحراري (TGA) و التحليل الوزني الحراري التفاضلي (DTGA)	الكتلة
التحليل الحراري التفاضلي و TT المعايير الترمومترية	فروق درجة الحرارة ΔT
DSC المسح التفاضلي المسعري	ΔH
PTGA التحليل الوزني الحراري المضغوط	تغير الكتلة كدالة للضغط
TMA التحليل الحراري الميكانيكي	التشوه - تغير الأبعاد
Dilatometry التحليل المعتمد على التمدد الحراري	تغيير الحجم
EGA التحليل المعتمد على الغازات المتصاعدة	قياس نواتج التفكك الغازي

التغيرات الماصة للحرارة و الطاردة لها التي تحدث لعينة تتعرض لتغير مبرمج في درجة حرارتها :

عند تعريض عينة ما لتغيير مستمر في درجة حرارتها فإننا نلاحظ ان العينة عند درجة حرارة محددة تبدأ بالانصهار . عملية الانصهار هذه عملية ماصة للحرارة Endothermic حيث تحتاج العينة الى الطاقة (الحرارة) للتغلب على قوى الجذب التي تجعل العينة في صورة صلبة . بتوالي زيادة درجة الحرارة نلاحظ ان العينة التي تحولت الى سائل تبدأ بالغليان و التبخر و العمليتان تتسببان في تحول العينة السائلة الى بخار و هما عمليتان ماصتان للحرارة . في الاتجاه المعاكس فان تحول البخار الى سائل (تكاثف) ثم السائل الى صلب (تجمد) هما عمليتان طاردتان للحرارة .

الجدول 2: يوضح عددا من التغيرات الفيزيائية و الكيميائية المصحوبة بتغيرات في الطاقة

الظاهرة الفيزيائية	طاردة للحرارة	ماصة للحرارة
الامتزاز	X	-
ازالة المادة الممتزة	-	X
التحول البلوري	X	X
التبلور	X	-
التجمد	x	-
الانصهار	-	X
التبخّر	-	X
التسامي	-	X
الكيميائية		
التكسير بالتأكسد	X	-
الاكسدة في الحالة الغازية	X	-
الاختزال في الحالة الغازية	-	X
التفكيك	X	X
ازالة الماء	-	X
ازالة المذيب	-	X
امتزاز كيميائي	X	-
اكسدة و اختزال	X	X
تفاعلات صلبة	X	X

المحور الثامن:

الفئة الاولى من

طرق التحليل

الحراري

مقدمة

اجمالا يمكن ان نصف طرق التحليل الحراري من حيث التطبيق تحليليا الى فئتين :

الفئة الاولى :

نقيس التغير في الدرجة الحرارة و نستخدمه كدالة للتركيز و مثاله المعايريات الترمومترية التي يقتصر التحليل الحراري فيها على ان يقوم الدليل في المعايريات المعتادة مثله مثل الطرق الجهدية في المعايريات الجهدية او التوصيلية في المعايريات التوصيلية .

الفئة الثانية :

استخدام الحرارة في احداث بعض التغيرات التي تستخدم بشكل غير مباشر كدوال تحليلية و مثاله TG و DSC و DTA

وسناقش هذه الطرق باختصار

مراجعة لبعض العلاقات الترموديناميكية :

حيث ان طرق التحليل الحراري عادت ما تتم تحت ضغط ثابت فانه يمكننا معادلة Gibbs-Helmholtz

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

G=Free energy / H=enthalpy / S=entropy / T=absolute temp in K

لو اخذنا التفاعل عام : $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$

فان التفاعل يصبح تلقائيا اذا كانت قيمة ΔG سالبة و عند بلوغ الاتزان فان قيمتها تساوي الصفر . في حالة كانت ΔG للتفاعل موجبة فان ذلك يدل على عدم تلقائية التفاعل . التحليل الحراري من الفئة الاولى يعتمد على تتبع مسار التفاعلات التلقائية . في الطرق التي تعتمد على درجة الحرارة في احداث التغير مثل TGA و DTA و DSC (الفئة الثانية) فاننا نعتد على الحد $T\Delta S$ من المعادلة .

عند مفاضلة المعادلة نسبتا الى T

$$\frac{d(\Delta G)}{dT} = -\Delta S$$

هذه المعادلة تبين كيف نتحول من وضع مستقر $\Delta G = +$ الى وضع يسمح بحدوث التفاعل ، فاذا كانت ΔS موجبة فان زيادة درجة الحرارة ستؤدي الى ان تصبح ΔG سالبة . اما اذا كانت ΔS سالبة فان انقاص درجة الحرارة سيؤدي الى ان تصبح ΔG سالبة و من ثم بدأ التفاعل . بمجرد حدوث ذلك يمكننا استخدام احدي الطرق TGA أو DTA أو DSC .

في الفئة الاولى التي نستخدم فيها قياس درجة الحرارة فالتفاعل يكون تلقائيا بمجرد مزج المتفاعلات ثم نتتبع التغير في درجة الحرارة اثناء التفاعل كما نفعل في المعايريات الترمومترية TT

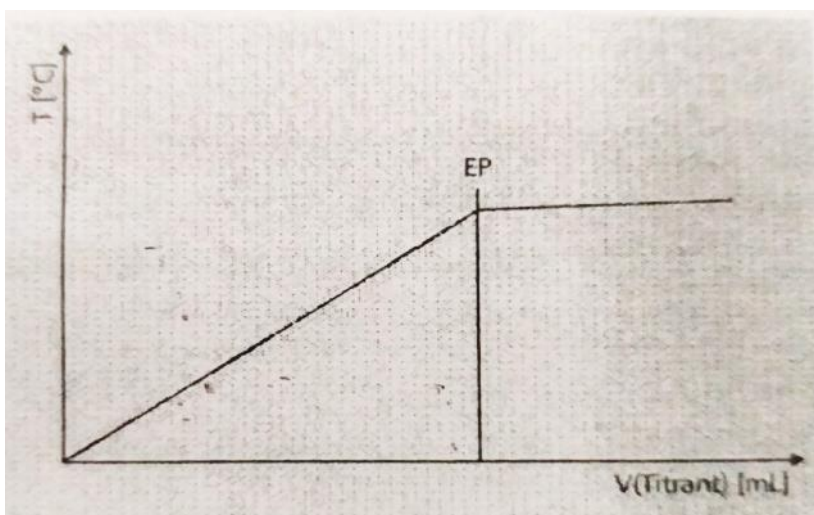
$$\Delta T = \frac{(-\Delta H n_p)}{C_{p'}}$$

n_p : عدد المولات المتكونة من نواتج التفاعل

$C_{p'}$: السعة الحرارية (cal/deg) للنظام ككل

ويحدث ثابت الاتزان k للتفاعل مقدار n_p في المعايير الترمومترية .

1- المعايير الترمومترية TT



كانت المعايير الترمومترية القديمة تستغرق وقتا و جهدا كبيرين اما حديثا فأصبحت الطرق الآلية سهلة الاستخدام و هي الطريقة المسعرية بمعنى انها تعتمد على كمية الحرارة الممتصة او المطرودة لتبيان سريان التفاعل حيث نرسم العلاقة بين حجم الكاشف المضاف و درجة الحرارة لمزيج المعايرة.

المحور التاسع:

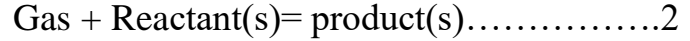
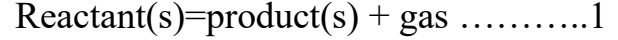
الفئة الثانية من

طرق التحليل

الحراري

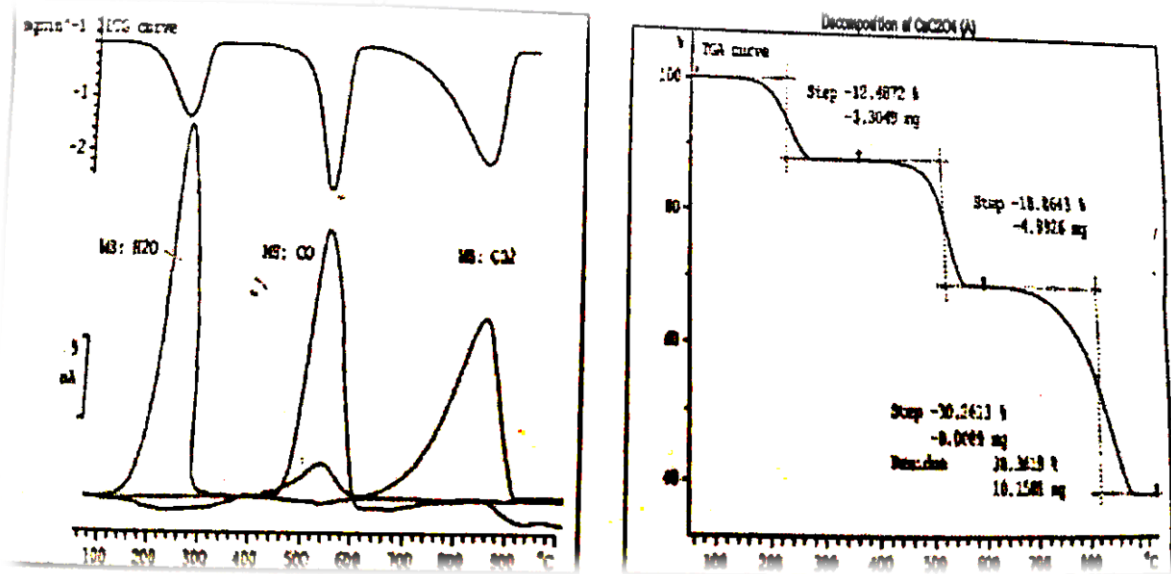
1- التحليل الوزني الحراري (TGA)

المعلومات الأساسية التي يتم قياسها من TGA هي الكتلة ودرجة الحرارة والوقت بمعنى اخر تقوم الطريقة على القياس المستمر لكتلة العينة التي يجري تحليلها اثناء تعرضها لتغيير منتظم في درجة حرارتها ويسجل ذلك على اوراق تسجيل (x-y) تعطي منحنيات لتغيير الكتلة مع درجة الحرارة وتسمى بالمنحنيات الوزنية الحرارية (curves TGA) و الطريقة تصلح للنوعين التاليين من التفاعلات :



في التفاعل 1 تفقد التفاعلات الوزن اما التفاعل 2 فيزداد وزنها و لا يمكن ان تستخدم الطريقة الا مع هذين النوعين من التفاعلات فقط .

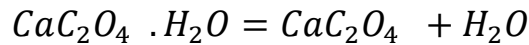
انظر الشكل 1 الذي يمثل المنحنى الوزني الحراري لتفكك أوكسالات الكالسيوم احادية الماء $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$



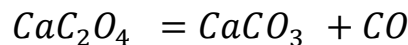
الشكل 1: تتبع تفكك اوكسالات الكالسيوم احادية ماء $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

لاحظ ان التفاعل تحدث اثنائه 3 مراحل لفقد الوزن :

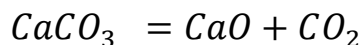
المرحلة الاولى يفقد مركب جزيء الماء



المرحلة الثانية يتكسر فيها الملح الى كربونات الكالسيوم و يعطي غاز اول اوكسيد الكربون



المرحلة الثالثة يعاني المركب من المزيد من التكسر بفقد غاز ثاني اكسيد الكربون



وهذه المعلومات التي تم الوصول اليها تدل على الفوائد الكبرى التي يمكن للطريقة توفيرها في المجال التطبيقي لعلم الكيمياء .

فشكل المنحنى ودرجات الحرارة التي تحدث عندها تغيرات الوزن يستدل منها نوعية المركب (تحليل وصفي أو نوعي) على ان المؤسف هو تأثير الشكل بالظروف المخبرية مما يلقي ظللا على هذه الفائدة التطبيقية تحديدا

الجانب التطبيقي الأخر لمنحنيات التحليل الحراري الوزني هو مقدار النقص في الوزن الذي يحدث للعينة اثناء التحليل و الذي لا يتأثر ابا بالظروف المخبرية . هذا الفقد يمكن ربطه بالعلاقات الاتحادية .
relationships stoichiometric مما يعين على الوصول الى نوع التفاعل كما انه يمثل التطبيق الكمي

Quantitative Analysis

ملاحظة اخيرة في هذا شأن نستكشفها من الشكل 1 وهي ان المنحنى يكون على شكل سلمي و بمفاضلة المنحنى يكون تحويل الشكل السلمي الى قمم Peaks

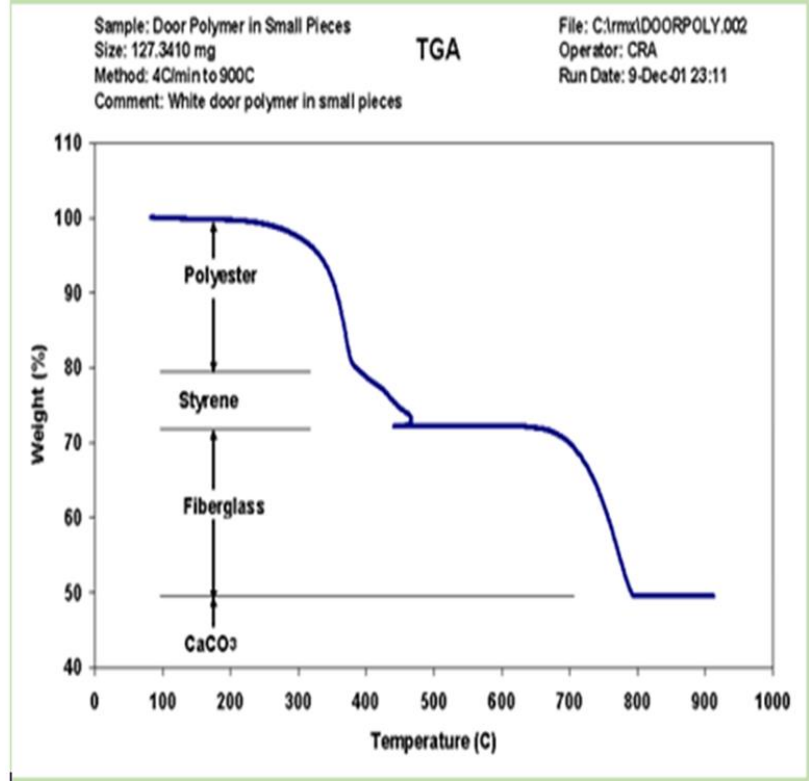
مكونات اجهزة TGA

تتكون مما يلي :

أ - ميزان حساس ب - وحدة للتسخين ج - وحدة لقياس درجة الحرارة بدقة و التحكم بها .

✓ وسيلة للتحكم بالجو المحيط بالعينة اثناء التسخين

✓ وسيلة آلية لتسجيل منحنى TGA



اساسيات نظرية للطريقة :

الشكل السابق يمثل شكلا مثاليا لمنحنيات التحليل الحراري الوزني ففي كل المنحنيات يتم قياس كتلة العينة اثناء زيادة درجة الحرارة . و كما بينا سابقا فالنتقال يبدأ عندما تصبح ΔG سالبة حيث يتغير الوزن عن ما كانت تسجله العينة قبل بلوغ درجة الحرارة تلك و بعد انتهاء التفاعل تتوقف تغيرات الكتلة عند الكتلة الجديدة و تبقى على شكل مستوي حتى ترتفع درجة الحرارة الى الحد الذي يسمح بحدوث تفاعل جديد و هكذا .

تعرف درجة الحرارة التي يبدي عندها تغير الكتلة (بدأ التفاعل) بـ T_i و الدرجة التي يتوقف عندها تغير الكتلة (انتهاء التفاعل) بـ T_f اضافة الى ما سبق فان منحنى TGA يعتمد على عدد من العوامل الاخرى :

1- معدل التسخين :

عند تسخين اي مادة لا بد و ان يكون هنالك اختلاف في درجة الحرارة بين وحدة التسخين و العينة يتناسب مقدار الفرق هذا طرديا مع معدل التسخين (عدد درجات الحرارة لوحدة الزمن) فاذا كانت درجة حرارة بدأ التفاعل الفعلي T_i° فان T_i المشاهدة (التي يدل عليها الجهاز) تكون دائما اكبر من T_i° و ذلك بسبب الفرق الذي ذكرناه و بنفس الطريقة تتأثر T_f و قد يزداد الفرق $(T_f - T_i)$ بزيادة معدل التسخين .

2- حرارة التفاعل :

و هي من مميزات التفاعل و لا يمكن تغييرها و تتسبب في كبر مقدار $(T_f - T_i)$ في التفاعلات الماصة للحرارة و صغره في التفاعلات الطاردة للحرارة و هذا العامل يؤثر على T_f دون T_i

3- الجو المحيط بالعينة :

يمكن التحكم به مما يغير التفاعلات التي يمكن للعينة ان تخضع لها و يقود ذلك الى تغيير جذري في منحنيات التحليل الحراري الوزني تطبيقا لمبدأ ليه شاتوليه

4- تركيب بوتقة العينة :

تعتبر البوتقة جزءا مهما للأسباب التالية :

- ✓ قد يكون لمادتها اثر حفزي على التفاعلات الجارية
- ✓ قد يعيق جدار البوتقة احد الغازات الناتجة عن العينة الخاضعة للتحليل بالتفاعل معه
- ✓ الحالة الفيزيائية للعينة مثل وزن العينة حجم دقائقها وطريقة تعبئة البوتقة

هذه العوامل مجتمعة او احدها قادر على تغيير شكل TGA وهذا بيناه سابقا من ضالة الفائدة من TGA

كوسيلة تحليل وصفية *Qualitative Analysis*

ملاحظة :

- من أجل أخذ قياسات دقيقة ، تزداد درجة الحرارة أو تنخفض تدريجياً وتُقاس الكتلة باستمرار.
- يمكن إجراء التحليل في ظروف جوية مختلفة مثل الظروف الجوية العادية وفي الفراغ.

تطبيقات TGA :

يمكن استخدام تقنية TGA في :

- تحليل المواد الصلبة غير العضوية والمعادن والبوليمرات والبلاستيك والسيراميك والزجاج والمواد المركبة. حيث يشيع استخدام هذه الطريقة في تحليل نقاء العينة ، ومحتوى الكربونات والمواد العضوية في العينة ، إلخ.
- يمكن استخدامها لتحديد الثابتية الحرارية لبعض المواد الصناعية الهامة حيث يتم تقييم الاستقرار الحراري للمواد. في بعض الأحيان يكون من المفيد للغاية لتحديد التغيرات الجماعية التي تحدث في تفاعلات الاحتراق. بالنسبة للمركبات شديدة الثقلب .
- يمكن أن يكون TGA تقنية جيدة لتحديد معدل التبخر.

2- المسح المسعري التفاضلي DSC

(Differential scanning calorimetry)

هي تقنية تستخدم لقياس الاختلاف في كمية الطاقة الحرارية بين العينة sample والمادة القياسية بزيادة درجة الحرارة كدالة لدرجة الحرارة او الزمن (قياس الخواص الحرارية للمواد).

درجة الحرارة في جهاز DSC مبرمجة بشكل يجعلها تزداد بمعدل ثابت كدالة للزمن أي ان الحرارة تزداد بمعدل يتم تحديده من قبل الكيميائي خلال فترة ثابتة (C⁰/min).

العينة القياسية يجب ان تكون السعة الحرارية لها معروفة خلال درجات حرارة الفحص.

التطبيق الرئيسي للـ DSC هو لدراسة تحول الطور مثل الانصهار والتحول الزجاجي او التصلب الناشئ للحرارة هذه التحولات تتضمن تغيرات بالطاقة او تغيرات بالسعة الحرارية والتي يمكن تحسسها بواسطة DSC بحساسية كبيرة.

مبدأ العمل :

المبدأ الرئيسي لهذه التقنية هو ان العينة تحتاج الى طاقة حرارية اقل او أكثر لتبدأ بها التحولات الفيزيائية مثل تحول الطور phase transition بالمقارنة مع العينة القياسية للحفاظ على نفس درجة الحرارة للعينة والعينة القياسية.

بينما كمية الطاقة الحرارية التي تجري للعينة هل هي أكثر او اقل تعتمد على طبيعة العملية هل هي ناشرة للحرارة exothermic ماصة للحرارة endothermic.

مثلا عينة صلبة تنصهر وتتحول الى سائل تتطلب جريان طاقة حرارية أكثر للعينة لزيادة حرارتها بنفس معدل تسخين العينة القياسية هذا نتيجة لامتصاص الحرارة بواسطة العينة نتيجة حدوث تفاعل ماص للحرارة لحدوث التحول الطوري من صلب الى سائل.

كذلك عندما العينة يحدث بها تفاعل ناشر للحرارة (مثل التبلور) سوف تحتاج الى طاقة اقل للوصول الى درجة حرارة العينة.

بمعرفة اختلاف جريان الحرارة بين العينة والعينة القياسية فان DSC له القدرة على قياس كمية الطاقة الممتصة ام المتحررة خلال عملية التحول.

DSC يمكن استخدامه لمعرفة التغيرات الفيزيائية الدقيقة مثل درجة حرارة التحول الزجاجي Tg. يستخدم بشكل واسع في الصناعة كأداة لتحديد جودة النوعية وذلك لتطبيقاته في معرفة نقاوة المواد وكذلك لدراسة تقسية البوليمرات.

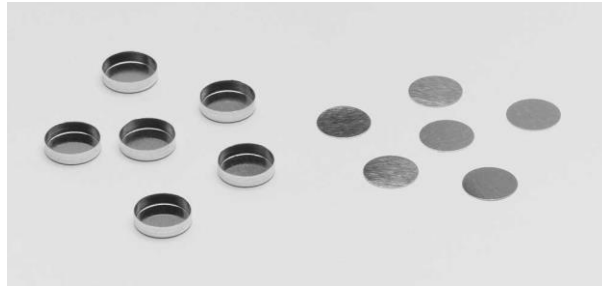
مكونات جهاز DSC

- ✓ وحدة لحمل العينة والمادة القياسية.
- ✓ وحدة تحكم في الفرن.
- ✓ حجرة تفاعل تتيح إجراء التحليل في أجواء غازية مختلفة.
- ✓ مزدوجات حرارية للقياس الدقيق للفرن في درجتي حرارة العينة والمادة القياسية.
- ✓ مضخم للإشارة الناتجة من الفرق في درجة الحرارة (ΔT).
- ✓ وحدة تسجيل المنحنيات المطلوبة.

تحضير العينات sample preparation

يتكون قرص العينات pan من جزئين الأول وعاء توضع به المادة والجزء الثاني الغطاء يكون ذو نصف قطر 3 ملم حيث توضع المادة التي تكون على شكل مسحوق او الياف او مادة مركبة في الوعاء بمقدار من 10-20 ملي غرام بعد ذلك تغطى بالغطاء الخاص بها ثم توضع بمكبس خاص لغرض كبسها للحصول على pan مغلق.

أنواع pans المستخدمة للفحوصات تختلف حسب المادة المراد فحصها Al ,Au , Pt ,Cu



شكل يوضح قرص العينات pan+lid

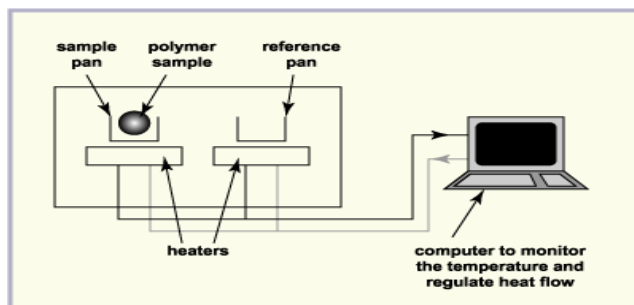


مكبس تحضير العينات

طريقة العمل

بعد تحضير بواق العينات وتجهيزها توضع العينة داخل حجرة الجهاز التي تحتوي على مكانين أحدهما للعينة المطلوب فحصها (تحتوي على مادة) والمكان الاخر للعينة القياسية (فارغة) ويتم ضخ غاز حامل داخل حجرة الفحص (Ar,He).

بعدها يتم تسليط حرارة على حجرة الفحص بمعدل ثابت فيظهر منحنى على شاشة الحاسوب يوضح التغيرات التي تحدث بالمادة يتم تحليل هذا المنحنى بواسطة برنامج خاص بكل جهاز للحصول على المعلومات التي يريدها الباحث او المصنع مثل درجة التحول الزجاجي او البلورية او السعة الحرارية.



شكل يوضح مكان وضع العينتين القياسية والعينة المطلوب تحليلها



تتم عملية معايرة الجهاز باستخدام عنصر الأنديموم الذي تكون درجة انصهاره $T_m=156.59C^{\circ}$

منحنى DSC

الناتج من فحص DSC هو منحنى بين heat flux ودرجة الحرارة Temp. او الزمن Time. التفاعلات الناشئة للحرارة للعينة تظهر القمة للمنحنى اما موجبة او سالبة بالاعتماد على نوع التقنية المستخدمة بالتجربة. المنحنى يستخدم لحساب انتالبية التحولات هذا يتم بتكامل القمة بالنسبة للتحول المقابل.

$$\Delta H = K \times A$$

انتالبية التحول يمكن معرفتها من المعادلة

حيث ان ΔH : انتالبية التحول.

K ثابت المسعر ويكون متغير من جهاز لأخر. يمكن حسابه بتحليل عينة معروفة الخواص وانتالبية

التحول.

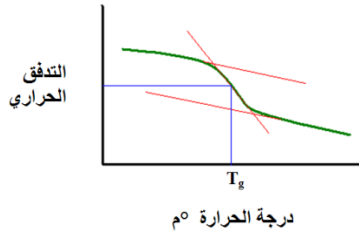
A المساحة تحت المنحنى.

اساسيات نظرية للطريقة

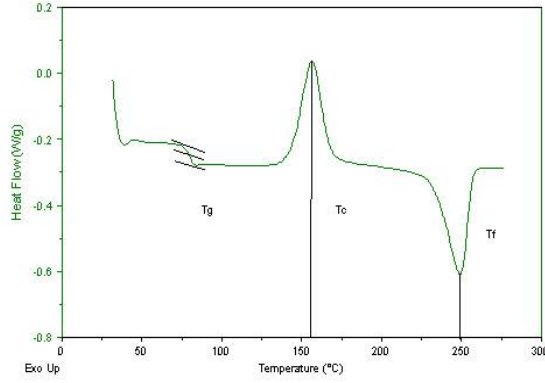
1. درجة حرارة التحول الزجاجي T_g :

عندما نسخن المادة قليلاً بعد درجة حرارة معينة نلاحظ ميل المنحني فجأة نحو الأسفل كما هو موضح في الشكل ادناه. وهذا يعني أن التدفق الحراري يزداد والسعة الحرارية للمادة تزداد. وهذا يحدث لأن المادة تمر بطور التحول الزجاجي. وتكون السعة الحرارية للمادة أكبر عندما يسخن فوق درجة حرارة التحول الزجاجي. وبفضل هذا التغير في السعة الحرارية، نستطيع استخدام مسعر المسح التبايني لقياس درجة حرارة التحول الزجاجي لمادة ما. كما نلاحظ أن هذا التحول لا يحدث مباشرة وإنما يحدث عند عتبة من درجات الحرارة وهذا يجعل تحديد درجة حرارة التحول الزجاجي T_g صعباً نوعاً ما.

تستخدم طريقة معروفة لتحديد T_g تدعى طريقة المماسات وهي موضحة في الشكل ادناه. تظهر T_g عند زيادة درجة الحرارة للمادة الصلبة العشوائية هذه التحولات تظهر كتغير ملحوظ في مخطط DSC انخفاض عن baseline للمنحني.

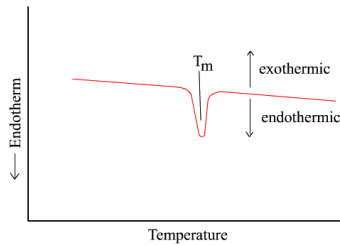
2. التبلور T_c :

بتسخين المادة فوق درجة حرارة التحول الزجاجي تكون جزيئات المادة كثيرة الحركة فهي تهتز وتدور حول نفسها ولا تبقى في مكان ما لفترة طويلة. عندما تصل البوليمرات إلى درجة حرارة محددة فإنها تكتسب طاقة كافية لأن تدخل في بنية أكثر ترتيباً تسمى البلورات. عندما تتحول البوليمرات إلى هذه البلورات المنتظمة فإنها تطلق طاقة حرارية يمكن أن تقيسها المزدوجة الحرارية في وعاء العينة. هذا التزايد في التدفق الحراري يلاحظ بشدة على منحني التدفق الحراري كتابع لدرجة الحرارة. إن درجة الحرارة في أعلى نقطة من هذا التزايد تسمى درجة حرارة تبلور البوليمر T_c . يمكننا أيضاً أن نقيس مقدار هذا التزايد بقياس مساحة هذا التزايد وهو عبارة عن الحرارة الكامنة لتبلور المادة. ولا ننسى أن هذا التزايد يخبرنا بأن البوليمر يمكن أن يتبلور. فإذا حلت بوليمر 100% غير بلوري مثل بوليستيرين لا ترتيبياً (أثاكتيك)، فإنك لن تحصل على تزايد في المنحني لأن هذه المواد لا تتبلور. ولما كانت المادة تطلق طاقة حرارية عندما تتبلور فإننا نسمي التبلور بالتفاعل الباعث للحرارة.

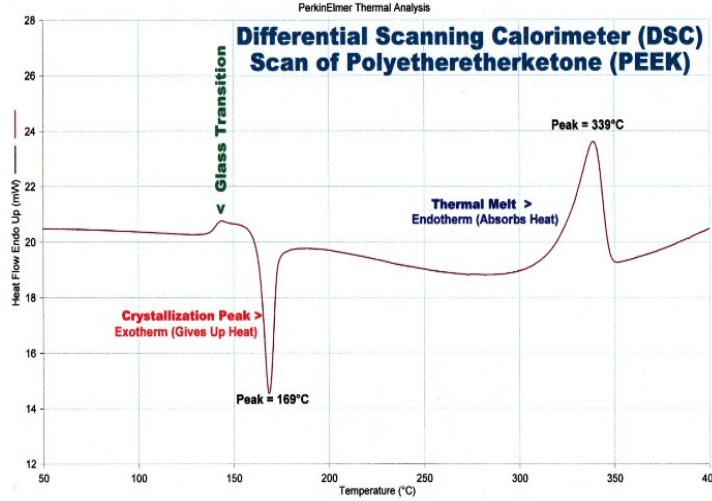


3. الانصهار T_m :

إن الحرارة تسمح للبلورات بأن تشكل المادة ولكن الحرارة الزائدة تؤدي إلى تفككه. إذا استمرينا بتسخين المادة بعد درجة حرارة التبلور T_c فقد نصل إلى تحول حراري آخر يسمى **الانصهار**. عندما نصل إلى درجة حرارة انصهار المادة T_m تبدأ بلورات المادة بالانهيار وبالواقع هي تنصهر وتخرج السلسلة الأساسية عن وضعها المرتب وتبدأ بالحركة بحرية وهذا يكون واضحا على المنحني الذي يولده مسعر المسح التبايني. عندما تصل المادة إلى درجة حرارة T_m يكون هناك وقتا كبيراً لتأخذ الحرارة التي أطلقتها عندما تبلورت، حيث يوجد حرارة كامنة للانصهار كما يوجد حرارة كامنة للتبلور. وعندما تنصهر بلورات المادة، فإنها تحتاج إلى امتصاص بعض الطاقة الحرارية. إن الانصهار هو تحول من الدرجة الأولى وهذا يعني أنه عندما نصل إلى درجة حرارة الانصهار فإن درجة حرارة المادة لن ترتفع حتى انصهار جميع بلورات المادة. وهذا الامتصاص للطاقة الحرارية أثناء الانصهار يسبب انخفاض درجة الحرارة في المزدوجة الحرارية في الوعاء الحاوي على عينة المادة ويظهر هذا واضحاً حيث يتشكل تقعر كبير في المنحني الذي يولده مسعر المسح التبايني. وهكذا يمكن قياس الحرارة الكامنة للانصهار بقياس مساحة هذا التقعر. إن درجة الحرارة الأكثر انخفاضا في هذا التقعر تسمى **درجة حرارة الانصهار للمادة T_m** . وبما أننا يجب أن نقدم للمادة طاقة لكي تنصهر، فإننا نسمي الانصهار **بتحول ماص للحرارة**.



زيادة درجة الحرارة الجزء العشوائي الصلب (بعد T_g) سوف تقل لزوجة المادة وفي درجة حرارة معينة للجزيئات سوف يصبح لها حرية بالحركة لترتب نفسها تلقائيا الى شكل متبلور هذه تدعى T_c درجة حرارة التبلور. هذا التحول هو عملية باعثة للحرارة **exothermic** وعند وصول المادة الى حالة المنصهر (T_m) تكون **endothermic**.

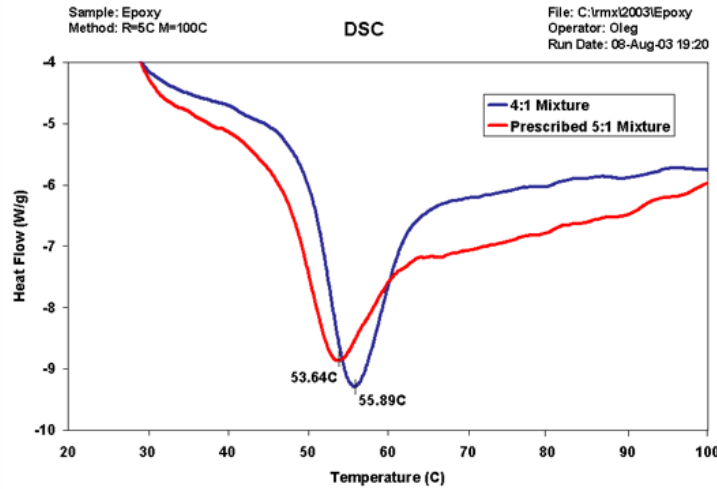


شكل يوضح T_m و T_c و T_g

تطبيقات DSC العامة

- تحديد حرارة التبخر ودرجة الانصهار للسبائك المعدنية
- حرارة التحول ودرجة حرارة التحول للتراكيب والمعادن المغناطيسية
- درجة حرارة تكون الاطوار المعدنية والطاقة المنبعثة
- درجة حرارة التأكسد وطاقة التأكسد
- الطاقة المنبعثة لتقسية البوليمرات تحديد درجة ومعدل التقسية
- تحديد سلوك الانصهار للمواد العضوية المعقدة (كلا من درجة الحرارة والانثالبية يمكن استخدامها لتحديد نقاوة المادة)
- قياس المواد اللدنة والمتزجة درجة حرارة التحول الزجاجي ودرجة التلين
- تحديد التحول من الحالة البلورية الى العشوائية في البوليمرات والبلاستيك والطاقة المصاحبة لهذا التحول
- درجة حرارة التبلور والانصهار وطاقة تحول الطور للمركبات غير العضوية
- فترة حدوث الاكسدة للزيوت والشحوم
- تستخدم كواحدة من التقنيات لتحديد المواد الغير معروفة او لتأكيد نوع المادة
- تحديد الثباتية الحرارية للمادة وتحديد حركية التفاعلات

مثال : تحليل لنوعين من الايبوكسي



الشكل أعلاه يوضح تحليل لنوعين من الايبوكسي ذو الانكماش الواطئ باختلاف نسبة المادة الى المصلب. يترك الايبوكسي لعدة أيام بدرجة حرارة الغرفة.

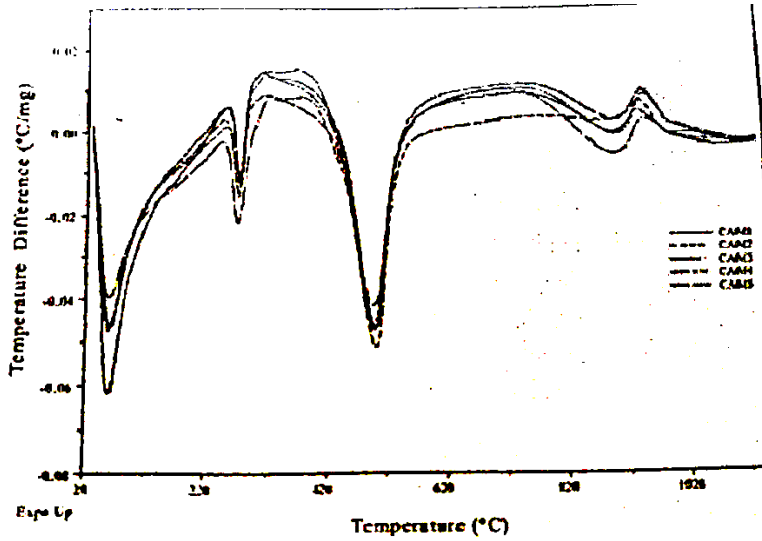
المنحنى الأحمر يظهر مزج الايبوكسي حسب توجيهات المصنع بنسبة 5:1 (5 أجزاء ايبوكسي يقابلها جزء واحد من المصلب).

بينما المنحنى الأزرق يظهر مزج الايبوكسي بنسبة 4:1 (4 ايبوكسي ، 1 مصلب). المنحنى الناتج هو ماص للحرارة حيث درجة الحرارة للايبوكسي بنسبة 5 أجزاء هو 53,64 بينما ذو نسبة 4:1 هي 55,89 وهذا يعني ان الطاقة الكلية الممتصة تختلف من هذا نعرف ان DSC تستخدم كأداة للمراقبة النوعية .

3- التحليل الحراري التفاضلي DTA

الطريقة :

يتم تغيير درجة حرارة العينة بالتزامن مع مادة خاملة مرجعية و يقاس الفرق بين درجة الحرارة العينة و المادة الخاملة المرجعية و الذي يرتبط بتغيرات الطاقة داخل العينة الفرق في درجة الحرارة بين عينة ما و مادة خاملة يجري تسخينهما معا تحت نفس الظروف يكون ملحوظا و انعكاسا للتفاعلات الحرارية التي تحدث بالعينة و لا تعانيتها المادة الخاملة المرجعية مثل التفاعل الكيميائي - تغير الطور - تغير تركيب العينة ، فعندما تكون ΔH للتغيرات موجبة (تغير ماص للحرارة) فان درجة حرارة العينة ستكون اقل من درجة حرارة المادة الخاملة اما اذا كانت ΔH سالبة (تغير طارد للحرارة) فسيقع العكس انظر الشكل 2

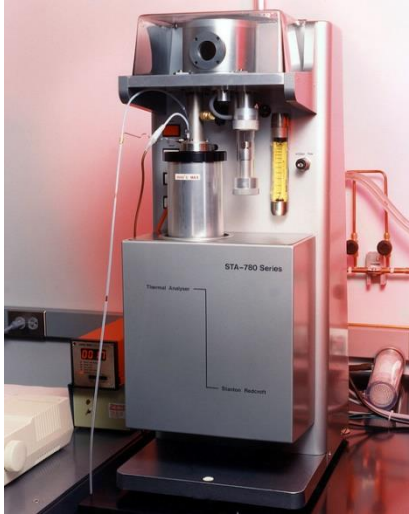


تمتاز DTA بانها اكثر تطبيقا نظرا لعدم اشتراطها تغيرا في الكتلة لكنها لا تفيد في تتبع التغيرات التي تكون ΔH فيها صفرا منحنيات DTA ذات فوائد كمية ووصفية فمواضع و اشكال المنحنيات يمكن استخدامها للتعرف على مكونات المادة كما ان المساحة المنحني تتناسب طرديا مع حرارة التفاعل و كمية المادة بالعينة مما يعطي بعدا كمي للطريقة .

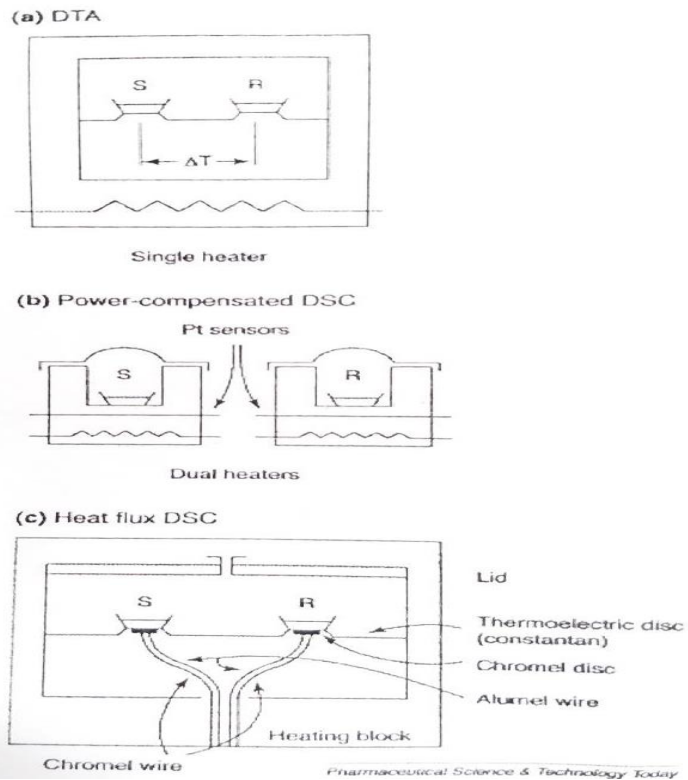
الاجهزة

يتكون الجهاز ممايلي :

- دائرة لقياس الفرق في درجة الحرارة
- جهاز التسخين و لضبط درجة الحرارة
- جهاز للتسجيل
- جهاز للتحكم في جو مكان تسخين العينة .



الشكل: جهاز تحليل حراري تفاضلي مرفق مع مطياف الكتلة.



الشكل 3 : يوضح وحدة التسخين في *DTA* و *DSC*

مزايا طريقة *DTA* : هي

- يمكن استخدام هذه الأداة في درجات حرارة عالية جدًا.
- كما أنها حساسة للغاية.

- يمكن استخدام تقنية DTA في :
- تحليل الخواص الحرارية للمعادن ،
 - لتشخيص البوليمرات ؛
 - لتشخيص في الصناعات الدوائية والغذائية ،
 - يمكن استخدامه كوسيلة لتحليل المواد البيولوجية.

الفرق بين DTA و TGA و DSC

DSC	DTA	TGA	الاسم
التحليل التفاضلي للمسح المسعري يتم قياس تدفق الحرارة مقابل تغير درجة الحرارة في وقت معين	التحليل الحراري التفاضلي يتم قياس الفرق في درجة الحرارة التي يتم تطويرها بين عينة ومركب مرجعي في المعالجات الحرارية متطابقة.	التحليل الحراري الوزني. يتم قياس تغير في كتلة العينة مع تغير درجة الحرارة.	تقنية
لتحليل البروتينات والأجسام المضادة ، إلخ.	لتحليل الخواص الحرارية للمعادن ، لتشخيص البوليمرات والمواد البيولوجية.	لتحليل المواد غير العضوية والمعادن والبوليمرات والبلاستيك والسيراميك والزجاج والمواد المركبة.	تحليل المركبات
العينة دائمًا سائلة ؛ يتم إذابة المادة التي سيتم تحليلها في المذيب المستخدم كمرجع.	يمكن استخدام العينة في الحالة الصلبة.	يمكن استخدام العينة كمادة صلبة كمسحوق أو قطع صغيرة.	طبيعة العينة

استنتاج

TGA و DTA و DSC هي تقنيات التحليل الحراري. تستخدم هذه التقنيات لتحليل سلوك مادة معينة عند تغيير درجة الحرارة. تنطبق هذه التقنيات أيضًا على بعض التفاعلات الكيميائية من أجل إيجاد العلاقة بين التفاعلات ودرجة الحرارة.

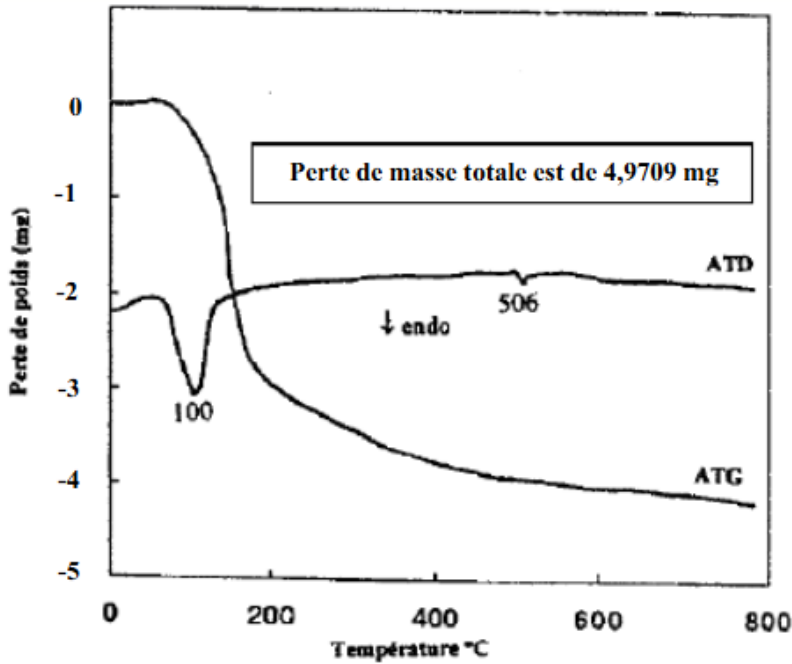
الفرق الرئيسي بين TGA و DTA و DSC هو طريقة قياس التغيرات في العينات التي تسببها الحرارة.

تمرين 1

مزيج من مادتي CaO و CaCO_3 تم تحليله بطريقة ATG . اظهر منحنى ATG لهذا المزيج تفاعلا واحد يحدث ما بين 500 و 900 م° . و ان وزن النموذج تغير من 125.3 ملغم الى 95.4 ملغم.
المطلوب : ماهي النسبة المئوية ل CaCO_3 في النموذج ؟

تمرين 2

إن خصائص مركب أحادي فلورو الفوسفات الزنك وفقاً لجهاز ATD-ATG المقترن بأن هذا المركب المميّه ($\text{ZnPO}_3\text{F}, x\text{H}_2\text{O}$) . ويقدم هذا المركب تسوية جيدة من حيث عدم السمية ويمكنه الحماية من التآكل بتركيز ضعيف للغاية.
بعد المعالجة الحرارية في درجة الحرارة تصل إلى 800 درجة مئوية، نقوم بتحليل المنتج النهائي بواسطة DRX التي تتوافق مع تكوين $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
تم تفعيل ATD -ATG بسرعة تسخين تبلغ 5 درجات مئوية/دقيقة وكتلة من $\text{ZnPO}_3\text{F}, x\text{H}_2\text{O}$ بمقدار 18,5 ملغ.



المنحنى ATD-ATG المقترن ل أحادي فلورو فوسفاتات الزنك المميّهة

التحليل الغاز المصاحب لمعالجة الحرارية بطريقة مطيافية الكتلة اعطى لحضور اثنين من الغاز H_2O و

.HF

1. أكتب التفاعل التفكك : $\text{ZnPO}_3\text{F}, x\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$

2. ماهي الضياع في الكتلة الكلية بالعبارة % ؟

3. احسب النسبة الإماهة X.

4. حدد الاعداد المولات العناصر بعد المعالجة الحرارية.

5. ماهي نسبة كتلة كل غاز المصاحب؟

6. فسر النتائج ADT لنوعية التحولات من 100م° الى 506 م°

$M(\text{Zn})=65,39 \text{ g/mol}$ $M(\text{P})=31 \text{ g/mol}$ $M(\text{O})=16 \text{ g/mol}$ $M(\text{F})=19 \text{ g/mol}$ $M(\text{H})=1 \text{ g/mol}$

1. Introduction à la Chromatographie, Université de Paris, PARIS 7 UFR de Chimie, Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG), page 20.
2. LLOYD. Snyder, Joseph J. Kirkland, Joseph L. Glajch, Practical HPLC method development , second edition, John wiley& sons. Inc. ,USA ,1997chapter3.
3. .MichelLMartin,GilbertBle,ClaudeEon,GeorgesGuiochon, The use of syringe-type pumps in liquid chromatography in order to achieve a constant flow-rate , Journal 1 of chromatography,112,Laboratoire de chimieAnalytiquephysique , École polytechnique, Route de saclay,91120Poloiseau-France,2001,pag399.
4. Miao.et.al , Applications of HPLC/MS in the analysis of Traditional Chinese medicine, school of medicine, china , volum1, Issue2, 2011,pag81-91.
5. Marvin c. McMaster , LC- MS(a practical user' s guide) , john wiley& sons Inc. publication , America , 2005 , pag14.
6. Marie-Paule Bassez, Chromatographie en phase gaz: page 16. Pr,M.N.BENNANI,Techniques D'Analyses Chromatographiques, Forme des pics en chromatographie, Université Moulay-ismail Faculté des sciences- Mecknés Département de chimie, page 12.
7. Robert E. Ardrey , Liquid chromatography-Mass spectrometry: an introduction John wily & sons. Ltd, in England ,2003, pag33-141.
8. Ronold. E Majors, HPLC colum technology the first50 years, Lab compare , 28/09/2018, <http://www.Lapcompare.com>
9. SatinderAhuja ,Michael W. Dong, Handbook of Pharmaceutical analysis by HPLC, Elsevier Academic, Unred King dom, first .e ,2005, pag95-98.

10. ShashankGorityqla , David, Michael W. Dog, Bioanalysis of small- Molecule Drugs and Metabolites in physiological Samples by LC-MS:part1 LCGC North America , 2021, volum39, Issue06 , pag263-271.
11. Spectrometry Book home: latest MS full chapter. Doc, Spectrometry Work Book page 1.
12. Techniques de l'Ingénieur, Traité Analyse chimique. Caractérisation.
13. MEISEL [A.], LEONHARDT [G.] et SZARGAN [R.]. –X-ray spectra and chemical binding, traduit et édité par E. KALLNE et R.D DESLAT- TES. 464 p. 1989 (Springer series in Chemical Physics. Vol. 37) Sringer.
14. Analyse structurale et chimique des matériaux,J.-P. Eberhart, édition. Dunod (Paris), 1997
15. Caractérisation expérimentale des matériaux – II, J.-L. Martin et A. George, vol. 3 de Traité des matériaux. éd. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (Lausanne), 1998.
16. X-ray fluorescence spectrometry 2nd ed. R. Jenkins,vol. 152 in Chemical Analysis: A series of monographs on analytical chemistry and its applications (J. D. Winefordner editor) éd. Wiley Interscience, 1999
17. L'analyse thermique tome 1: Les changement de phase. Bouaziz .R, Rollet A.P. Editions Gauthier –Villars, 1972.
18. Robredo J. L'analyse thermique différentielle en verrerie .Publ. commission internat du verre 1967.
19. A.P.Rolet et R.Bouaziz, "analyse thermique, tome I, les changement de phase", Gautier-Villars(1972).
20. J.Bernard, A.Michel, J.Philibert et J.Tablot," métallurgie générale", Masson & Cie,(1969).
21. Y.DJABALLAH,"Etablissement d'un logiciel de calcul des diagrammes d'équilibre de phases métalliques binaires", thèse de magistère, Batna (1999).

22. E.BELBACHA."Etude par analyse enthalpique et analyse thermique différentielle d'alliage a base d'aluminium, du plomb microallie au calcium, des alliages (Mg, Ga), et des alliages (Ca, Ni).", thèse de d'octorat, Nancy (1989).
23. Stéphane Gutierrez," Introduction aux méthodes d'analyse thermique"thèse de d'octorat, Professionnel en caractérisation des matériaux LCG/CCM/IMSI/UES (2004).
24. Linda.Bennour," Etablissement théorique des systèmes binaires Sb-Bi, Bi-Zn, Sb-Zn", thèse de magistère, Batna (22-11-2003).
25. Lucien Elégant, Jean Rouquerol,"Technique de l'ingénieur", R.3010."Applications des microcalorimètres aux mesures thermiques" (2001).

المخلص :

هذه المطبوعة الدروس تعطي للطالب مجموعة واسعة من التقنيات المستخدمة لتحديد التركيب الكيميائي للمواد، وتحليل خواصها الفيزيائية والكيميائية، وتقدير تركيز العناصر أو المركبات الموجودة في عينة. حيث تستهدف طلبة الهندسة الكيميائية وخاصة السنة الأولى ماستر .

هذه المطبوعة الدروس تقسم إلى ثلاث فصول حيث ينقسم كل فصل إلى ثلاثة محاور.

الفصل أول يعطي للطالب فكرة شاملة عن تقنيات التحليل لطرق المعتمدة على الفصل ، و هي تحتوي على المعلومات عامة و الخاصة على طرق الكروماتوغرافيا بكل أنماطها، وأدواتها الكلاسيكية وأجهزتها الحديثة وخاصة الكروماتوغرافيا المقترنة بالمطياف الكتلة مثل (LC/SM) و (GC/SM) ، ومجالات تطبيقاتها و استخداماتها.

أما الفصل ثاني يعطي تفصيل و شروحات لتقنيات طرق التحليل لطيف الذري و التي تضم مطيافية الامتصاص الذري باللهب AAS ثم مطيافية الانبعاث الذري باللهب AES و في الأخير مطيافية التفلور الذري للأشعة (XRF)، ومجالات تطبيقاتها و استخداماتها .

ثالثا تطرقنا لدراسة تقنيات طرق التحليل الحراري التي تنقسم إلى فئتين ، الفئة الأولى و هي طريقة المعايير الترمومترية TT إما الفئة الثانية و التي تحتوي على طريقة التحليل الوزني الحراري (ATG) و طريقة التحليل الحراري التفاضلي (ADT) و طريقة المسح المسعري التفاضلي (DSC) .

كلمات المفتاحية : تقنيات ، LC/SM ، GC/SM ، AES ، AAS ، XRF ، ATG ، ADT ، DSC .

Abstract:

This course publication provides students with a wide range of techniques used to determine the chemical composition of materials, analyze their physical and chemical properties, and estimate the concentration of elements or compounds present in a sample. It targets chemical engineering students, particularly first-year Master's students.

This course publication is divided into three chapters, each divided into three main sections.

The first chapter provides students with a comprehensive overview of separation-based analytical techniques. It contains general and specific information on chromatographic methods of all types, their classic and modern instruments, particularly chromatography coupled with mass spectrometry (LC/SM) and GC/SM), as well as their application and uses.

The second chapter provides detailed explanations of atomic spectroscopy techniques, including flame atomic absorption spectroscopy (AAS), flame atomic emission spectroscopy (AES), and finally X-ray atomic fluorescence spectroscopy (XRF), as well as their application and uses.

Third, we examined thermal analysis techniques, which are divided into two categories: the first is the thermometric titration (TT) method, and the second includes thermogravimetric analysis (ATG), differential thermal analysis (ADT), and differential scanning calorimetry (DSC).

Keywords: techniques, LC/SM, GC/SM, AES, AAS, XRF, ATG, ADT, DSC.