الفصـــل الســـادس

– التطويرات الحديثة فى الطرق الالية لتجهيز العينات الخاصة بتحليل المبيدات

- مقدمـــة
- الاستخلاص بالمذيبات
- التطاير الوميضى فى التحاليل المستمرة الانسياب
- استخدام الكروماتوجرافى .
- الاستنتاجات .

التطويرات الحديثة فى الطرق الالية لتجهيز العينات الخاصة بتحليل المبيدات

Recent developments in automatic sample preparation techniques

مقدمـــة Introduction :

الالية فى الكيمياء التحليلية اتجاها يعانى من نقص التعريفات المقبولة . ويقوم صناع الاجهزة بوصف منتجاتهم على انها كاملة الالية اذا كان الجهاز يقوم بعمل واحد فقط بصورة اتوماتيكية ، وعلى سبيل المثال وسائل او اجهزة تداول البيانات . ولقد فكر علماء الاتحاد الدولى للكيمياء البحتة والتطبيقية من خلال اللجنة الخاصة بالتسميات والمصطلحات المتداولة فى التحليل تقديم تعريفات صارمة ووضع مسميات دولية شائعة . ولقد قامت اللجنة بالتفرقة والتمييز بين الميكنة والآلية الذاتية Mechanization and automation حيث إتفق على ان الاصطلاح الاخير يخص الموضوعات الموجود لها اشرطة ترجيع المعلومات . ويستخدم الاصطلاح Automation ليشمل التطويرات فى طرق الكيمياء التطبيقية .

عندما يراد الانتقال من الطريقة اليدوية الى الآلية يصبح من الأهمية تعريف المواصفات المطلوبة لاحتياجات التحليل . والطريق البسيط هو ميكنة الخطوات اليدوية مباشرة . وليس هذا افضل الاساليب لأن التكنولوجيات الجديدة واستخدام النظم الآلية يسمح بوجود البدائل ، ومن السهل تعديل الطرق الآلية . ولو ان تعريف مواصفات التحليل ليس سهلا نظرا لضرورة اعتبار متطلبات القائم بالتحليل وطلبات طالب التحليل وحاجة المستهلك لنتائج التحليل .

وسنتناول فى هذا الجزء الخبرات والتحويرات التى ادخلت على طرق التحليل الذاتية . وقد استتبع ذلك تكثيف استخدام طرق الانسياب المستمرة Continuous flow techniques وهى تتطلب خبرات كبيرة ومعرفة فى الكيمياء الخاصة بطرق التحليل واخذ العينات وكذلك درست حدود هذه التكنولوجيات كما سيرد ذكره فى الآتى :

الاستخلاص بالمذيبات Liquid /liquid solvent extraction :

من اكثر طرق الاستخلاص شيوعا فى المراجع العلمية ما يعتمد على استخدام المذيبات بينما لا يوجد او يوجد القليل من المراجع عن النظم الآلية الذاتية . ولكى يحصل القائم بالتحليل على نتائج موثوق بها من استخدام النظام الآلى يجب ان تتوفر لديه معلومات كافية عن الذوبان النسبى للمركبات مجال الدراسة فى الأوساط المختلفة . وفى الطرق اليدوية يتحصل على هذه المعلومات من جراء الاستخلاص المتعدد واعادة الغسيل التى يقوم بها المختص ، بينما فى الطرق الآلية تدخل هذه المعايير فى مواصفات الجهاز نفسه (مدخلات) .

والاستخلاص بالمذيبات يمكن ان يكون آليا ضمن طريقة التحليل بالانسياب المستمر . ويجدر التنويه الى ان طرق إستخدام اجهزة التحليل الذاتية التقليدية وكذلك طرق الانسياب والحقن Flow injection تشتمل فى احد خطواتها على الإستخلاص بالمذيب . وفى جميع هذه الطرق توجد مضخة تدفع السائل فى ملف الخلط الذى غالبا ما يكون مملوء بكريات زجاجية وتكون الاوساط مفصولة فى جهاز فصل بسيط يسمح بحدوث طبقات بين الاوساط المائية والعضوية . ويمكن اعادة ضخ احد أو كلا وسطى المذيبين فى وصلات الجهاز للتفاعلات الاضافية أو للقياس . ولو أن النسبة بين العينة ومادة الاستخلاص Sample / extraction ratio تختلف فى حدود الطرق المستخدمة الا ان التركيـــز الاقصى اللازم للعمليات الجيدة يكون ٣ : ١ مذيب / عينة) .

ومن الاهمية بمكان التصميم الصحيح لنظام فصل الأوساط وضبط معدل ازالة الأوساط من هذا الجهـاز (النظام) . وفى حـالة التـقـديرات المائية ، اذا دخلت بعض الفقـاعـات فى المذيب العضـوى فى مجرى سريان المركب خلال الخلية تعطى قراءات مضللة . وتحدد طبيعة انابيب المضخة كفاءة العملية ، وحاليا حدثت تطويرات كبيرة فى صناعة البلاستيك واستخدام طرق الازاحة امكن من خلالها التغلب على بعض المشاكل . ويمكن عن طريق التبخير التقنى حتى الجفاف زيادة كفاءة عامل التركيز للمستويات المقبولة . وفى هذا المجال تستخلص العينات فى مذيب متطاير يوضع فى حاجز خامل متحرك يمر فوقه تيار هواء او تفريغ . وبعد ان يتبخر المذيب تعاد اذابة العينة فى مذيب اخر عندما يتحول الحاجز فى قسم جديد من الوصلات فى الجهاز . وهذه الطريقة تكون مناسبة فى حالة ضرورة تغيير المذيب لضمان التوافق الخلطى مع مرحلة القياس كما فى الكروماتوجرافى السائل . ولقد تم وصف الإستخلاص بالمذيب فى طريقة الانسياب والحقن بواسطة البحاث Karlberg and Thelander عام ١٩٧٨ .

توجد طرق مختلفة للتحكم فى مرحلة فصل الأوساط فى نظم التحليل المتميزة والمنفصلة ، ولقد تم وصف النظم الساكنة static والحركية dynamic . وقام valis عام ١٩٦٧ بتطوير النظام الحركى باستخدام قوة الطرد المركزى ، حيث استخدم وعاء له شكل الفنجان محمول على ملف ذو حافة مثقبة متصلة تشبه الفنجان . وعند الاستخدام يوضع الجهاز داخل وعاء الجمع واذا كانت الشفة مصنوعة من مادة محبة للماء مثل sintered glass فان الماء سوف يمر فى وعاء الجمع عند سرعات دوران واطية تاركا المذيب العضوى فى الكأس . وزيادة سرعة الدوران بعد ذلك تطرد الوسط العضوى . ووجود السطح البينى الكاره للماء مثل الـ Sintered PTFE يعمل على طرد الوسط العضوى . والمشكلة الاساسية الموجودة فى هذه النظم تتمثل فى ان السطح البينى يكون غير ثابت وهذا يتطلب احلال مستمر او اعادة التجديد ، وهذا القصور تسلب العديد من مميزات التقدير الآلى . ولقد لاقى استخدام الطرد المركزى لمساعدة عملية الفصل اهتماما ومجالا كبيرا للتطبيق من قبل وكالة العلوم الطبية والطاقة الذرية Medical science/ Automic energy فى النظام الآلى الذى وضعه Anderson عام ١٩٧٠ ، وكذلك استخدم حديثا بواسطة Arndt وآخرون عام ١٩٧٨ فى تصميم نظام الاستخلاص الصلب / السائل Solid - Liqid .

حديثا تم تصميم جهاز فصل باستخدام اسلوب حديث بواسطة البحاث Stockwell & Williams عام ١٩٨٠ . ومن الاساسيات ان الفصل يتم عن طريق امتصاص الوسطين فى قرص من سبيكة مثقبة مصنوعة من النيكل كروم محمولة على ذراع متحركة آليا . ويؤدى تنظيم السرعة الزاوية وقوة الطرد المركزى على القطرات خلال القرص المثقب الى فصل احد الوسطين عن الآخر . وعن طريق ضبط سرعة دوران القرص المثقب مع الحركة الالكترونية الرأسية يمكن للقطرات المفصولة ان تترك القرص وتصطاد بضرب جدر الاوعية الزجاجية . وتزود الاجزاء القاعدية من النظام بصمامات تمكن من سحب وازالة القطرات المفصولة وادخالها فى عمليات اخرى تبعا للتصميم . وباستخدام جهد بين القرص الدائر والالكترود الموجود على بعد ٥ ملليمتر من حافة موتور الدوران يحدث تيار بمجرد زيادة سرعة الدوران بقدر كافى يوقف دوران القطرات السائلة . وهذه الاشارة تعتبر علامة للموتور للاستمرار فى الدوران على سرعة ثابتة .

والجهاز الموضح فى الشكل (١) يفى بالغرض حيث يصنع جسم وعاء الاستخلاص من زجاج البيركس . ويحدث الانفصال بامتصاص الوسطين فى قرص قطره ٢ سم من سبيكة النيكل كروم (A) والسطح العلوى على شكل قبو . والقرص محمول على نهاية قضيب من الصلب الغير قابل للصدأ (B) يلف بواسطة موتور كهربى . والقرص والقضيب والموتور يمكن ان تتحرك على طول محور الدوران لأى من محطات الحركة الثلاثة . والماكينة تظهر عند محطة القاعدة مع القرص المثقب خلال الوعاء الداخلى (C) وحولها يوجد طوق (D) مكونا الجيب الحلقى الاولى (E) . الطوق نفسه يكون الجدار الداخلى للجيب الثانى (F) والجدار الخارجى يمتد لأعلى لتدعيم الغطاء (G) . ويتم تثبيت الوعاء الداخلى والجيبان بصمامات الصرف ، ويمرر قطعة من سلك البلاتين خلال الغطاء الى الاجزاء الزجاجية على مستوى الجيب الأول .

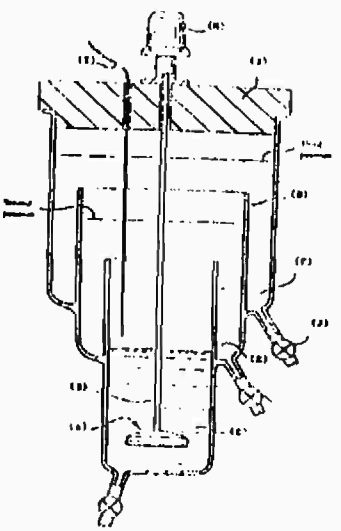

Figure 1. Schematic layout of centrifugal seraration system (11).

شكل (١) : شكل يوضح نظام الفصل بالطرد المركزى

عند التشغيل يضخ مخلوط السوائل المراد فصلها فى الوعاء بما يغطى القرص عند محطة القاع . ويضبط القرص فى وضع يسمح له بالدوران السريع ثم تخلط السوائل جيدا وبتجانس ، ثم يوقف دوران القرص ويرفع بطريقة ميكانيكية كهربائية لوضع اعلى من قمة الطوق . وفى نفس الوقت يبدأ الموتور فى تدوير القرص وتزداد السرعة تدريجيا حتى يتوقف خروج قطرات الوسط الاول وهنا يلاحظ سريان تيار محسوس بين القرص الدائر وسلك البلاتين . ويظل الموتور فى الدوران على سرعة ثابتة لمدة ١٥ ثانية ولمدة كافية لاكتمال خروج السائل الاول من القرص . يرفع القرص للمحطة العلوية وتزاد سرعته حتى يتم ايقاف الوسط المائى . ويظل القرص الدائر فى هذا الوضع لمدة ١٥ ثانية اخرى وبعدها يعاد الى وضعه السفلى . وتكرر العملية بعد ذلك . ويتحصل على المشغل الكهروميكانيكى المستقيم والموتور المستخدم فى دوران القرص من شركة Portescap بانجلترا . ويمكن الحصول على احد الوسطين بصورة عالية النقاوة (١٠٠ ٪) عن طريق ضبط حساسية كاشف القطرات . وفى العادة تكون نقاوة الوسط الثانى ٧٠ – ٧٥ ٪ وقد استخدم الجهاز مع العديد من مخاليط المذيبات مثل الكلوروفورم والماء .

وسبيكة النيكل كروم متوفرة لدى شركة مجموعة Dunlop Aviation تحت الاسم التجارى Retimel وهو مناسب لأن قابليته للوسط العضوى اكبر منه للوسط المائى وهذه تعتبر من احد المميزات . ولتحقيق قابلية متساوية لكل وسط تطلى الاقراص بالذهب لمدة ١٠ دقائق باستخدام تيار قوته ٣٠٠ مللى امبير . ومن الافضل ان تشكل السبيكة بحيث تكون الثقوب على السطح بعد الميكنة . ويزود الجهاز بمسزيل للشرارات الكهربية من شركة Pantograph precision ltd, slough .

فى نظم الاستخلاص بالمذيبات بالطرق الغير حركية تستخدم وحدات حساسة للتحكم فى انسياب السوائل من خلال مجموعة من الصمامات . وفى البداية استخدم نظام مكون من زوج من الالكترودات وصمام معين . ولا ينصح باستخدام هذا النظام فى حالة المذيبات القابلة للاشتعال مثل الاثير . وفى هذه الحالات يخفض من خطورة الانفجار اذا حدثت شرارة كهربية بين الإلكترودات . ويمكن استخدام البدائل وهى كاشفات لربط الاوساط الموصلة مع وحدات استشعار للتوصيل الكهربى . ويفضل ان يكون الكاشف خارج الأوساط العضوية / المائية . ومن الناحية العملية تلعب سرعة التقليب دورا هاما حيث ان السرعة العالية جدا تؤدى الى تكوين مستحلب غير مستقر . ولا يوجد نظام واحد لوسط الاستشعار المرتبط Phase boundary sensor على مستوى العالم .

التطاير الوميضى فى التحاليل المستمرة الانسياب

Flash vaporization in continuous flow analysis

فى التكنولوجيا المعروفة technican API وجد ان اختبار التقطير الوميضى له استخدامات متعددة ، وهو انه اسلوب بسيط للتنقية تمكن من ازالة جميع المركبات المتداخلة من الجواهر الكشافة المتدفقة . ومنذ تقديم التكنولوجيا (AA2) بدأ نسيان الاسلوب الاول وهذا قد يرجع إلى نقص الوحدات المجهزة تجاريا . وآخر وحدة صممها How & Duncombe عام ١٩٦٧

استخدمت لتقدير الالدهيدات والكيتونات فى المزارع التجريبية للكائنات الدقيقة . ولقد استخدمت الوحدة التى صممها Sawyer & Dixon عام ١٩٦٨ فى تقدير الكحولات والاحماض فى البيرة ثم تم تطوير الطريقة وتحسين معايير القياس مما ادى الى التغلب على تذبذب النتائج فى النظام الأولى الذى فيه مصادر مختلفة للعمليات خارج نطاق التحكم نظرا لاختلاف الظروف فى الملف . وبالاضافة الى ذلك فان فصل المواد الغير متطايرة الناتجة كعوادم عن الوسط المتطاير يحدث خارج اناء وحدة التقطير . وتعتبر فقاعات الهواء الموجودة فى المواد السارية مسئولة عن بعض العمليات .

ان استخدام هذه الوسيلة فى التحليل الروتينى للعينات على مستوى العالم تؤكد اهمية الالمام باصول الكيمياء فى هذه العمليات ، حيث تستخدم فى تحليل البيرة والخمور لتقدير نسبة حامض الكحول ومحتوى السكر . بالرغم من ان الطريقة اثبتت كفاءة فى محاليل الكحول والماء . اظهرت التحاليل ان النتائج الخاصة بعينات البيرة كانت منخفضة وهذا يرجع الى احتواء العينة على بعض المواد البروتينية التى تؤثر على معدلات تقطير الكحول مما أعطى نتائج مختلفة . ومن ثم تؤدى اضافة المواد الناشرة (٠,١ ٪ نونكس) تيار الماء المتدفق للتغلب على التذبذب . وتحتوى الخمور على ٣٠ ٪ (وزن / حجم) سكر مما يعطى اختلافات مؤثرة على معدل التقطير . لذلك فان اضافة محلول ٢ ٪ سكر ومحلول ٢ ٪ امونيا الى ماء الغسيل تحسن من كفاءة التقطير لأنها تعادل الحامض وتلغى اثر السكر .

وحيث ان وحدة التقطير الوميضى كما وصفت اعلاه لها العديد من الاستخدامات فى الطريقة (AA1) الا انها يمكن ان تدمج مع تكنولوجيا الطريقة (AA2) . ولتقدير ثانى اكسيد الكبريت فى الخمور والمشروبات يكون لهذا التكتيك مميزات عديدة تفوق الطرق التجارية اعتمادا على الغلاف الغازى .

استخدام الكروماتوجرافى Chromatographic applications :

تم جعل العديد من الاستخدامات الكروماتوجرافية تعمل بصورة آلية خاصة حقن العينات وكذلك تجهيز النتائج وعمل التقرير . ويمكن ان تستغل قوة فصل العمود فى عمليات ما قبل المعاملة . وقد طور جهاز آلى لتحليل Furfur aldehyde فى الزيت للفصل الأولى فى عمود الكروماتوجرافى الغازى المرتبط بالجوهر الكشاف اللونى المتخصص فى تيار السائل المستمر فى التدفق . ويزود الجهاز بوحدة ترجيع مما يزيد من طول فترة حياة العمود ويزيل الايدروكربونات الثقيلة من تيار الغاز . وتعطى الطريقة قمة فردية واحدة على الكروماتوجرام للعينات المحتوية على الفورفورالدهيد الذى أمكن تعريفه باشارة أو ومضة (a) وكذلك فترة الارتباط Retention time d(b) . ومن اهم مواصفات الجهاز هو التصميم الخاص بالسطح بين فتحة خروج الجهاز GC وتيار سريان السائل . ويستخدم التصميم جهاز الكروماتوجرافى الغازى التقليدى المزود بمحقن آلى وبكشاف تقليدى يمكن استبداله بجهاز قياس الالوان . ويمكن ان يزود الجهاز بكاشفات اخرى تعطى مزيدا من التقديرات مثل الالدهيدات فى دخان السجائر .

وغالبية النظم التجارية المرتبطة بالكروماتوجرافى الغازى والـ HPLC تعطى قليل من الاهتمام

لمشكلة تجهيز العينات . ومن الناحية العملية هناك امثلة قليلة تشير الى عدم اهمية المعاملة المسبقة قبل الحقن فى العمود . ولقد وضع نظام متكامل الالية لتحليل الايثانول فى بعض المركزات العطرية . وهناك بعض الاجهزة ادمجت فيها المعاملة المسبقة بناء على النظام الذاتى للتحليل لجهاز Auto analyzer المرتبط مع جهاز GC المزود بنظام تجهيز النتائج . ويستخدم اسلوب خاص فى الحقن لنقل العينات من الوصلات الى عمود الكروماتوجرافى الغازى . وتوجه العينات التى سبق معالجتها للاناء البين سطحى باستخدام صمام ثنائى الاتجاهات . ويتم حقن محلول واحد ميكروليتر فى عمود الكروماتوجرافى الغازى خلال الانبوبة الشعرية باستخدام نظام زائد الضغط . وحديثا تم عمل نفس النظام مع جهاز الكرماتوجرافى السائل على الضغط HPLC ويقوم الصمام الخاص بالعينة بسطح الحقن .

الاستنتاجات Conclusions :

حديثا تم تطوير مجالين ذات اهمية تجارية الأول يتمثل فى ادخال طرق الإنعكاس بالاشعة تحت الحمراء مما ادى الى تفادى العديد من المعاملات المسبقة اللازمة للتحليل التقليدى والثانى استخدام الانسان الالى لميكنة جميع العمليات اليدوية . وقد تم ادخال هذا التكنيك فى البداية لتقدير الرطوبة ونسبة الزيت والدهن فى منتجات الحبوب . وتم تطوير العديد من الأجهزة فى شركات مختلفة وتم احلال مجموعة من الطرق والخطوات الكيميائية بمقاييس كهربية فى كل من المناطق الستة للاشعة تحت الحمراء بالمعايرة مع نظام الكمبيوتر المناسب ولقد ساهم هذا النظام فى حل الكثير من المشاكل .

REFERENCES قائمة المراجع

1 . R. Sawyer and E. J. Dixon, The Analyst 93 669 (1968)

2 . R. Sawyer and E. J. Dixon, The Analyst 93 680 (1968)

3 . R. Sawyer, E. J. Dixon and E. Johnson, The Analyst 24 1010 (1969)

4 . R. Sawyer, E. J. Dixon, R. G. Lidzey and P. B. Stockwell, The Analyst 95 957 (1970)

5 . J. M. Carter and G. Nickless, The Analyst 95 148 (1970)

6 . Bo karlberg and S. Thelander, Anal. Chim. Acta 98 1 (1978)

7 . G.G. Vallis, UK Patent application 14964/67 (1967)

8 . N.G. Anderson, Am. J. Clin. Pathol 53 778 d(1970)

9 . R. W. Arndt, W. Schurmann, H. Bartels and H.D. Werder, J. Automatic Chemistry 1 28 (1978)

10. J.G. williams and P. B. Stockwell, UK Patent application 8023547 (1980)

11. J. G. Williams, P. B. Stockwell, M. Holmes and D. G. Porter, J. Automatic Chemistry 3 82 (1981)

12. Trowell, Lab. Pract. 18 144 (k1969)

13. P. B. Stockwell, Proc. Anal. Div. Chem. Soc. 12 273 (1975)

14. R. H. Mandi, L. H. Weinstein, dJ. S. Jacobson, D. C. McCune and A. E. Hitchcode, Automation in Analytical Chemistry, Proc. Technicon Symposium. Tecnicon Inc./ Mediad Inc., New York pp. 270-273 (1966)

15. J. Keay and P.M.A. Menage, The Analyst 95 379 (1970)

16. R. E. Duncombe and W. H. C.K Shaw, Automation in Analytical Chemistry 1966 (Proc. Techniscon Symposium), Vol. 2, Mkediad Inc., New York pp. 15-18 (1967)

17. R. G. Lidzey, R. Sawyer and P. B. Stockwell, Lab. Pract. 20 213-216 and 219 (1971)

18. N. Jennings, N. G. bunton, N.T. Crosby and T. G. Alliston, J. Assoc. Public Analysts 16 59 d(1978)

19. R. G. Lidzey and P. B. Stockwell, The Analyst 99 749 (1974)

20. P. B. Stockwell, Lab. Pract. 27 715 (1978)

21. P. B. Stockwell and R. Sawyer, Anal. Chem., 42 1136 (1970)

22. K. H. Norris and J. R. Hart, Proc. Internat. Symp. (1963) on Humidity and Aloistrine, Reinhold, New York, pp. 14 and 19-25 (1965)