

الباب الخامس
تحليل العناصر المعدنية

أ.د/ إبراهيم محمد حسن
أستاذ علوم وتكنولوجيا الأغذية
كلية الزراعة جامعة عين شمس

الباب الخامس 5. تحليل العناصر المعدنية Elemental Analysis

تعتبر المواد الغذائية ، بوجه عام ، المصدر الرئيسي لمعظم العناصر المعدنية فاللين ، على سبيل المثال ، يعتبر مصدرا جيدا للكالسيوم حيث يحتوى كوب اللين (حوالى 250 جم) على ما يقرب من 300 مجم من الكالسيوم . وقد يضاف الملح (كلوريد الصوديوم) للأغذية أثناء التصنيع إما لإكساب المنتج طعما مقبولا أو كعامل حفظ لخفض درجة النشاط المائى " a_w " وبالتالي يزيد محتوى هذه الأغذية من عنصر الصوديوم (مثل أنواع الجبن المختلفة ، الأسماك المملحة ، واللحوم المصنعة) . هذا ، وقد يضاف عنصر الحديد للدقيق الأبيض ، كوسيلة لتدعيمه غذائيا ، بنسبة تعيده إلى مستواه الأصيلى فى القمح قبل إزالة الردة . وعند تدعيم الأغذية *Fortification* يسمح بإضافة المعادن (اللزامة لتحقيق ذلك) بمستويات أعلى من مستوياتها الطبيعية الموجودة بها فى الأغذية . فمنتجات حبوب الإفطار يتم تدعيمها غالبا ببعض العناصر المعدنية مثل الكالسيوم ، الحديد ، والزنك والتي يعتقد عادة أن مستوياتها فى المواد الغذائية محدودة وتقل عن متطلبات الإنسان الغذائية . ومما تجدر الإشارة إليه ، أن عملية تدعيم ملح الطعام بعنصر اليود ، قد أدت إلى تقليص حالات الإصابة بمرض الجويتر *goiter* فى الدول التى أصدرت سلطاتها الصحية قرارها بذلك . ويؤدى تصنيع بعض الأغذية لصورها المختلفة لخفض محتواها من العناصر المعدنية ، فعلى سبيل المثال ، توجد النسبة العظمى من عناصر الفوسفور ، والزنك ، والمنجنيز ، والكروم فى الحبوب فى طبقة الغلاف (الردة) التى تزال أثناء التصنيع عند إنتاج الدقيق خاصة فى الإستخلاصات المنخفضة (مثل الدقيق إستخلاص 72 %) . وعند إنتاج جبن الكوتاج بالتحميض المباشر يقل محتواه بشدة من عنصر الكالسيوم وذلك لأن الحامض يحرر الكالسيوم من إرتباطه بالكازين فيفقد هذا العنصر فى الشرش . ويوجد فى الهيكل العظمى للإنسان نسبة تقترب من حوالى 98 % من عنصر الكالسيوم ، 85 % من عنصر الفوسفور من نسب تواجد هذين العنصرين فى جسم الإنسان . ولعناصر الصوديوم ، والبوتاسيوم والكالسيوم ، والمغنيسيوم دورها الأساسى والفعال فى الاتصالات العصبية ، وإنقباض العضلات بجسم الإنسان . ويؤثر حامض

الهيدروكلوريك بتركيزه فى المعدة على نوبان وإمتصاص عناصر معدنية عديدة بغذاء الإنسان .

وتقسم العناصر المعدنية ذات الأهمية بغذاء الإنسان إلى عناصر معدنية كبرى كالصوديوم ، والبوتاسيوم ، والكالسيوم ، والمغنيسيوم ، والفوسفور ، والكبريت . ويعتبر الكلور أيضا من العناصر ذات الأهمية الغذائية ويساهم فى تكوين حامض الهيدروكلوريك بالمعدة (ويصل لمعدة الإنسان من إستهلاك ملح الطعام) . وتصل الإحتياجات الغذائية من هذه العناصر ما يربو على 100 مجم فى اليوم للبالغين . ولكل عنصر من العناصر السابقة وظيفته المحددة فى جسم الإنسان ولذلك فإن نقصانها فى الوجبة الغذائية وعدم تناولها بانتظام قد يؤدى لأعراض مرضية .

وهناك عشرة عناصر أخرى يحتاج إليها الإنسان فى غذائه ، ولكن بتركيزات ضئيلة تقدر بمليجرامات معدودة ولذلك يطلق عليها العناصر النادرة (*trace (minor) elements*) وتشمل تلك العناصر الحديد ، والنحاس ، والزنك ، والكروم ، والمنجنيز ، والمولبيديم ، والسيلينيوم والسليكا بالإضافة للفلوريد واليود . ولكل عنصر من العناصر السابقة وظائفه البيوكيميائية اللازمة لإستمرار عمل الجسم . فالحديد على سبيل المثال ، يعتبر جزءا من مكونات جزيئات الهيموجلوبين والميوجلوبين والذان يساهمان فى نقل الأكسجين للخلايا ، وتخزينه لعمليات التمثيل الغذائى ، على التوالى .

كما توجد مجموعة من العناصر المعدنية يطلق عليها العناصر المعدنية فاتقة الندرة (*ultratrace minerals*) والتي يحتمل أداءها لوظائف بيولوجية . وتلك العناصر هى الفاناديوم ، والقصدير ، والنيكل ، والزرنيخ ، والبورون .

هذا وقد ناقشت العديد من الأبحاث سمية بعض المعادن لجسم الإنسان ولذا صدرت التوصيات المختلفة بضرورة تجنب وجودها فى الوجبة الغذائية . وتشمل تلك العناصر الرصاص ، والزنك ، والكاديوم ، والألومينيوم ، والبيريليوم ، والتانتالم *tantalum* . وهناك بعض العناصر الأساسية كالفلوريد والسيلينيوم تكون ضارة إذا ما إستهلكت بكميات أكبر من تلك اللازمة لأداء وظائفها البيولوجية .

ويوضح جدول (1.5) العناصر المعدنية ذات الأهمية من الناحية الغذائية مقسمة طبقاً للإحتياجات الأساسية التغذوية ، خطورة سميتها ، وما تحتويه أيضاً قاعدة البيانات التي أصدرها قسم الزراعة فى الولايات المتحدة الأمريكية " USDA " كمرجعية قياسية لبعض العناصر المعدنية .

جدول (1.5) : العناصر المعدنية فى الأغذية ، الأساسية من الناحية الإغذائية ، وذات المخاطر السمية ، والتي تحتويها قاعدة بيانات قسم الزراعة بالولايات المتحدة الأمريكية.

العناصر المعدنية المتاحة فى قاعدة البيانات	العناصر المعدنية السامة	العناصر الأساسية
الكالسيوم	الرصاص	الكالسيوم
الحديد	الزئبق	الفوسفور
المغنيسيوم	الكاديوم	الصوديوم
الفوسفور	النكل	البوتاسيوم
البوتاسيوم	الزرنيخ	الكلوريد
الصوديوم	-	المغنيسيوم
الزنك	-	الحديد
النحاس	-	اليود
المنجنيز	-	الزنك
		السليسيوم
		الكروم
		المنجنيز
		الزرنيخ
		اليورون
		الموليبدنم
		النكل
		السليكون

المصدر :

U.S.Department of Agriculture, Agriculture Research Service. 1997.

USDA Nutrient Database for Standard Reference, Release 11-1. Nutrient Data Laboratory Home Page, <http://www.nal.gov/fric/Food comp>.

ويعتبر الماء أكثر العناصر الغذائية أهمية ويحتاج الإنسان لتناول حوالي 2-3 لتر منه يوميا يتحصل عليها من ماء الشرب ، والمشروبات ، والأغذية ، أو كنتاج ثانوى لعمليات التمثيل الغذائى للعناصر الغذائية من بروتين وكربوهيدرات ودهون . وعادة ما يستخدم فى صناعة المشروبات المختلفة ماء نقى يتباين تركيبه من العناصر المعدنية بإختلاف مصادره . وقد يكون ماء الشرب من المصادر الهامة لحصول الإنسان على إحتياجاته من العناصر المعدنية اللازمة له . وفى الدول التى تعتمد على إستهلاك ماء الشرب المقطر يضاف للماء المقطر نسبة من الأملاح المعدنية التى تحسن من إستساعة طعمه كما تكون مصدرا لبعض العناصر المعدنية اللازمة للإنسان . هذا وقد أضيف الفلوريد فى بعض الدول لماء الشرب بنسبة 0.7 إلى 1.0 جزء فى المليون فقلل فرص حدوث تسوس الأسنان فى الأطفال الذين تتراوح أعمارهم بين 10 إلى 12 سنة بنسب تصل إلى حوالى 70 % .

وتجدر الإشارة فى هذا الصدد ، إلى أهمية التقدير الدقيق للمعادن فى غذاء الإنسان لأهميتها الغذائية ، ولدورها فى التصنيع الغذائى ، وإحتمالات سميتهما. هذا ولم تتاح حتى الآن طريقة عملية لتقدير كل العناصر بدرجة متساوية من الدقة التحليلية وفى مختبرات تحليل الأغذية الصغيرة ، والتى يكون القائمين على تشغيلها من الفنيين المهرة ، يفضل إجراء تحليل العناصر المعدنية بالطرق التقليدية البسيطة ، لخفض تكاليف التحليل . أما إذا كان عدد العينات المطلوب تحليل محتواها من العناصر المعدنية كبيرا خاصة فى المختبرات التى تقوم بدراسات مسحية دورية للدولة على الأغذية أو ماء الشرب ، فإن عامل الوقت ، والذى يفضل إختصاره ، يجعل الأفضلية لإستخدام أجهزة التحليل السريعة ، برغم تكلفتها العالية كجهاز قياس طيف الإمتصاص الذرى *Atomic Absorption Spectrophotometer* أو جهاز طيف الإنبعاث *emission spectroscopy* ، ويعتمد إختيار أحدهما فى التحليل على نوع العناصر المطلوب تقديرها . ويؤدى وجود فرن الإحتراق الجرافيتى *graphite furnace* بجهاز طيف الإمتصاص الذرى لإكساب الجهاز حساسية عالية تؤدى لإمكانية تقدير العناصر المعدنية التى يصل تركيزها لأجزاء فى البليون (10^{-9})، وهذا التركيز بالطبع ، لا يمكن قياسه بالطرق التقليدية. ويعتمد إتخاذ قرار إختيار جهاز ما لتحليل العناصر المعدنية على عوامل عديدة أهمها تكاليف التحليل ،

وتوافر الأجهزة اللازمة للتحليل في مختبر ما ، وتكلفة الأجهزة ، ودرجة الدقة والحساسية المطلوبة من التحليل ، والأهمية النسبية لنوعية العناصر موضع التقدير .

ومن أهم الإعتبارات ، والقواعد العامة التي يجب مراعاتها ، وتفهمها جيدا قبل البدء في تقدير العناصر المعدنية مايلي :

1- يجب أن تكون كل الأجهزة والأدوات المستخدمة في التقدير نقية وخاملة قدر الإمكان ، كما يفضل إستخدام أدوات من الكوارتز والبلاستيك ، والكربون الزجاجي.

2- ضرورة تنظيف الأجهزة والأوعية والأدوات المختلفة المستخدمة في التقدير بواسطة البخار لخفض معدل فقد بعض العناصر المعدنية بالإنمصاص ، وتقليل قيمة البلائك .

3- يجب تجنب كافة أخطاء التقدير قدر الإمكان ، ويفضل إستخدام طرق التحليل الدقيقة والتي تستخدم فيها أدوات وأوعية صغيرة الحجم ، على أن تكون مساحة سطحها لحجمها مناسبة ، كما يفضل إجراء معظم خطوات تقدير العناصر المعدنية في وعاء واحد . وإذا كانت العناصر المعدنية متطايرة فيجب تقديرها في نظام مقل وأن تكون درجة الحرارة المستخدمة في التقدير أقل ما يمكن لخفض أو تجنب تطاير تلك المعادن .

4- يجب أن تكون كافة الجواهر الكشافة ، والغازات الخاملة والمواد المساعدة في التقدير نقية قدر الإمكان . فالماء عند إستخدامه في الإذابة يجب أن يكون في أعلى درجات النقاء وخالي تماما من أية عناصر معدنية ، وفي كل الأحوال يفضل دائما إتخاذ عينة بلائك* .

5- يفضل دائما في تقدير العناصر المعدنية إستخدام أقل درجة حرارة ممكنة ، على أن تكون أيضا ثابتة قدر الإمكان .

* البلائك : إجراء نفس التقدير ، بكافة الخطوات تماما ، كما هو الحال في العينة المراد تحليلها على ألا تستخدم العينة المراد تحليلها على وجه الإطلاق ، ويستعاض عنها بنفس الحجم من المنيب.

6- يجب تجنب تلوث العينات من جو المعمل باستخدام مناخذ وحجرات نظيفة ، ويفضل إمرار الهواء الداخل لحجرات التقدير خلال مرشحات لإمصصاص أى عناصر ملوثة للهواء ، ويصبح هذا الإجراء إلزاميا عندما يكون التقدير للعناصر المعدنية ذات التركيزات المنخفضة جدا (10^{-6} إلى 10^{-9} مولر).

7- فى كافة طرق التقدير ، يفضل دائما خفض خطوات التقدير قدر الإمكان لتجنب احتمالات التلوث .

8- يفضل مراقبة كافة خطوات التحليل باستخدام أجهزة إقفاء الأثر الإشعاعية
. *Radiotracers*

9- عادة ما يتم تحليل نفس العينة فى أكثر من مختبر ، وتفضل المختبرات المرجعية *Reference Laboratory* للتأكد من كفاءة الطريقة ، وكفاءة الفنيين ، وضمان دقة النتائج ، وكفاءة تكرارية التقدير *Reproducibility* .

10- تؤثر عوامل عديدة على دقة نتائج تحليل العناصر المعدنية ، منها على سبيل المثال لا الحصر ، رقم الـ *pH* ، شكل العينة ، درجة الحرارة ، نوعية الجواهر الكاشفة وبدائلها وكفاءتها فى التقدير ، ... إلخ. ولذلك يجب إتباع كافة الخطوات والإرشادات للممارسة العملية السليمة أثناء تقدير العناصر المعدنية .

11- عند تقدير عناصر الموليبيدينم ، والمنجنيز ، والحديد ، والفوسفور ، يجب أن يتم تقديرها وهى ذائبة فى محلول حامض هيدروكلوريك مخفف وذلك بعد الهضم الرطب للعينة الغذائية بحامضى النيتريك والبيركلوريك . أما عند الرغبة فى التقدير الكمي لعناصر الكبريت ، والكالسيوم ، والبوتاسيوم ، والصوديوم فيتم الإستخلاص بمحلول ثنائى ثيازون *dithiazon* القلوى . وعند تقدير عناصر الزنك والكوبالت والنحاس يستخدم فى إستخلاصها محلول ثنائى ثيازون الحامضى .

12- فى طرق التقدير الحديثة يمكن تقدير عديد من العناصر المعدنية فى عملية واحدة مهما قلت تركيزاتها إلا أن الأجهزة المطلوبة لمثل هذا التحليل مكلفة وقد تتجاوز الإعتمادات المالية لمعظم مختبرات رقابة الجودة ، ولا يعنى ذلك أن

الطرق التقليدية والبسيطة غير دقيقة ، إلا أنها بوجه عام ، لا يمكن إستخدامها فى تقدير التركيزات المتناهية الصغر من العناصر المعدنية .

1.5. طرق تقدير العناصر المعدنية

1.1.5. طرق الوزن النوعى :

يقدر محتوى الرماد من العناصر المعدنية بترسيب وغسيل وتجفيف ثم وزن الصور غير الذائبة من الرماد ، وتقدر فيها بعد ذلك العناصر المعدنية بطرق الوزن النوعى . وتعتمد طرق الوزن النوعى لتقدير العناصر المعدنية على حقيقة أن المعدن الموجود فى تركيب مركب ما "نقى" عادة ما يوجد بنفس محتواه بالوزن . فكلوريد الصوديوم ، على سبيل المثال ، دائما ما يحتوى على 39.3 % من عنصر الصوديوم . وفى طرق الوزن النوعى يتم فصل المكون المناسب المطلوب تقدير عنصر ما فيه من المواد الأخرى فى المخلوط ، وذلك بالترسيب الإختياري ، ثم يغسل هذا المكون لإزالة المركبات الملوثة له . تجفف المركبات المترسبة وتوزن . فعندما يرسب الكلوريد ، عادة ما يرسب على هيئة مركب كلوريد الفضة ، وبعد غسيل كلوريد الفضة لإزالة المركبات الملوثة ، يجفف ويوزن ، ثم يتم حساب وزن الكلوريد من نسبته فى كلوريد الفضة ، حيث تبلغ نسبة الكلوريد 27.74 % من الوزن الجزيئى لكلوريد الفضة .

1.1.1.5. تقدير الكالسيوم بطريقة الوزن النوعى المعدلة :

يمكن تقدير الكالسيوم بإعداد الرماد من العينة معلومة الوزن ، ثم يذاب الرماد فى حامض هيدروكلوريك ، وتضاف إليه أكسالات الأمونيوم لترسيب الكالسيوم على صورة أكسالات كالسيوم ، تغسل أكسالات الكالسيوم (CaC_2O_4) المترسبة عدة مرات ثم تحول إلى أكسيد كالسيوم (CaO) بعملية حرق أخرى فى فرن إحتراق . يوزن أكسيد الكالسيوم وتحسب من وزنه محتوى العينة من الكالسيوم ($0.7147 = MwCaO/MwCa$) .

ويجب تلك الطريقة زيادة زمن التقدير لإجراء عمليتى حرق ، الأولى للعينة لإنتاج الرماد ، والثانية لتحويل أكسالات الكالسيوم إلى أكسيد كالسيوم ، كما تؤدي عملية غسل أكسالات الكالسيوم لنوبان جزء طفيف منها مما يسبب خطأ طفيف فى التقدير . وعادة تستخدم طرق الوزن النوعى عندما يكون حجم العينة كبير ونسبة العنصر المطلوب تقديره

فى رماد هذه العينة مرتفعة نسبيا . ولايمكن إستخدام طرق الوزن النوعى فى تقدير العناصر النادرة . ويمكن تقدير عنصر الكلوريد بهذه الطريقة بعد ترسيبه على صورة كلوريد فضة بإستخدام نترات الفضة .

2.1.5. تقدير العناصر المعنية بتفاعلات الأكسدة والإختزال " *Redox reactions* " :

تعتبر تفاعلات الأكسدة والإختزال أساسا لطرق تحليل عديدة ، فتفاعل المادة مع عنصر الأوكسجين يطلق عليه أكسدة *oxidation* ، أما إزالة الأوكسجين من المادة فيطلق عليه إختزال *reduction* . وفى عملية الأكسدة تزال إلكترونات من الذرة أما الإختزال فهو إكتساب الذرة للإلكترونات . ولذلك فهناك تفاعلات أكسدة أو إختزال لايساهم فيها الأوكسجين ولكنها تعتمد فقط على إزالة أو إكتساب إلكترونات للذرات المتفاعلة . ويتعبير آخر ، فإن أى تفاعل يؤدي لزيادة الشحنة الموجبة يطلق عليه تفاعل *أكسدة* ، بينما يطلق على التفاعل الذى يؤدي لنقص الشحنة الموجبة بالإختزال . وطالما أنه لايمكن تخليق الإلكترونات أو تحطيمها فى التفاعلات الكيميائية العادية ، فإن أى عملية أكسدة ستصاحبها بالتالى عملية إختزال ، ولذلك فإنه يمكن إعتبار كل تفاعلات الأكسدة والإختزال " تفاعل لمادة مؤكسدة مع مادة مختزلة " ، فتختزل المادة المؤكسدة وتؤكسد المادة المختزلة . ويمكن أن تعمل المادة المتفاعلة أو تلك الناتجة من التفاعل كدليل *indicator* تحدد به نقطة إنتهاء التفاعل . فالبرمنجنات ، على سبيل المثال ، ذات لون قرنفلى غامق ، بينما يكون لون أيون المنجنوز أحمر شاحب جدا ، لذلك ففى عملية المعايرة بالبرمنجنات لا يستخدم دليل لتحديد نقطة الإنتهاء (التفاعل) لأن المواد المتفاعلة تقوم بنفس عمل الدليل *built-in indicator* .

وبوجه عام ، فلتفاعلات الأكسدة والإختزال تطبيقات محدودة عند إستخدامها فى التقدير الكمى للمعادن فى الأغذية . ويمكن إستخدامها فى تقدير تركيز الكالسيوم ، والحديد ، والنحاس ، واليود. كما أصدرت هيئة المحللين الكيميائيين الرسمية طريقة تحليل برقم 990.28 لتقدير السلفيت فى الأغذية المصنعة ، وكذلك طريقة أخرى برقم 967.21 لتقدير حامض الأسكوربيك بإستخدام دليل أكسدة وإختزال ألا وهو 6,2 ثنائى كلورو فينول إندوفينول .

1.2.1.5. تقدير الكالسيوم بالمعايرة بنظام أكسدة وإختزال :

تناولنا من قبل عملية تقدير الكالسيوم بطرق الوزن النوعي ، وبيننا كيفية ترسيبه على صورة أكسالات كالسيوم والتي يتم غسلها لإزالة بعض المواد المتداخلة . ولتقدير الكالسيوم بطريقة الأكسدة والإختزال تذاب أكسالات الكالسيوم فى حامض الكبريتيك ، ويسخن المحلول ، وتجرى عملية المعايرة بواسطة برمنجنات البوتاسيوم حتى نصل لنقطة الإنتهاء *End point* ذات اللون الأحمر الفاتح . وبحجم وعتيارية برمنجنات البوتاسيوم المستهلكة حتى الوصول لنقطة التعادل يمكن حساب محتوى العينة من الكالسيوم .

2.2.1.5. تقدير الحديد بتفاعل أكسدة وإختزال وتفاعل لوني (AOAC برقم 944.02) :

هناك عددا من المركبات العضوية تعمل بكفاءة عالية كأدلة أكسدة وإختزال . وتكون هذه المركبات العضوية ألوانا ثابتة يمكن تقديرها لونها بقياس إمتصاصها للضوء عند طول موجى معين . فالحديد يتم تقديره بعد إرتباطه مع مركبات عضوية فيكونا معقدا ملونا يتناسب تركيز لونه طرديا مع كمية الحديد . ويلزم عند إجراء هذا التقدير غسل كل الأدوات الزجاجية بالحامض ثم تنقع هذه الأدوات ثلاث مرات فى الماء مقطر لتجنب أى تلوث بالحديد . ولأن معظم الجواهر الكشافة تحتوى على حديد لذلك يجب إستخدام بلائك عند تقدير الحديد . ويتميز تقدير الحديد بهذه الطريقة بالبساطة والسهولة عن تقديره بإستخدام طريقة طيف الإمتصاص النرى .

ويبين شكل (1.5) رسما تخطيطيا لتقدير الحديد بمعايرته بنظام أكسدة وإختزال :

• زن فى بوتقة نظيفة جافة وزنة من عينة المادة الغذائية تتوقع أن تحتوى على 50-500 ميكروجرام من الحديد



• أضف للعينة فى البوتقة 10 مل من مخلوط جليسيرول-إيثانول (بنسبة 1:1) وجفف بحرارة هادئة لتجنب الطرطشة Splattering



• إحرق العينة فى فرن رماد على 600°م لمدة 24 ساعة



• برد العينة ثم أضف 1 مل من حامض النيتريك المركز ثم بخر حتى الجفاف



• إحرق العينة مرة ثانية على 600°م لمدة ساعة واحدة لإزالة أى آثار جزيئات كربون



• برد ثم أضف لمخلوط الرماد 5 مل من حامض الهيدروكلوريك 6 ع



• سخن فى حمام بخار لمدة 15 دقيقة



• رشح من خلال ورق ترشيح مقوى فى دورق معيارى 100 مل ثم اغسل ورق الترشيح 3 مرات بماء ساخن مقطر



• أكمل الدورق المعيارى حتى العلامة (100 مل) بعد إنخفاض درجة حرارة الراشح حتى درجة حرارة الغرفة



• إنقل بماصة 10 مل من محلول الرماد الذائب من الدورق المعيارى سعة 100 مل إلى دورق معيارى آخر سعة 25 مل



• أضف 1.0 مل من محلول هيدروكلوريد الهيدروكسيل أمين بتركيز 10 % للدورق المعيارى سعة الـ 25 مل



• أترك المحلول للثبات ، بعد خلطه جيدا لعدة دقائق



• أضف للدورق المعيارى (25 مل) 5 مل من محلول الخلات المنظم (ويحضر بإذابة 8.3 جم من خلات الصوديوم فى 20 مل ماء مقطر فى دورق معيارى حجمه 100 مل ثم أضف 12 مل حامض خليك وأكمل الحجم بالماء المقطر حتى 100 مل تماما فى الدورق المعيارى)



• أضف 1 مل من محلول أورثوفينانثرولين *orthophenanthroline* بتركيز 0.1 % أو يمكن إستخدام بديل له محلول ألفا ، ألفا داي بيريديل *α, α dipyridyl* وذلك لإظهار اللون



• خفف بالماء المقطر حتى العلامة فى الدورق المعيارى (25 مل)



• أترك المحلول فى الدورق المعيارى لمدة 30 دقيقة لإتمام التفاعل



• اقرأ الإمتصاص الضوئى بجهاز *spectrophotometer* على طول موجى 510 نانوميتر

شكل (1.5): رسم تخطيطى لطريقة تقدير الحديد بإستخدام تفاعلات الأوكسدة والإختزال ، والقياس الضوئى (طريقة AOAC برقم 944.02)

• إعداد المنحنى القياسى :

- 1- حضر محلول حديد قياسى *stock* بتركيز 100 جزء فى المليون ، وذلك بإذابة 0.1 جم من سلك حديد نقى (*A.R*) فى 20 مل محلول حامض هيدروكلوريك مركز فى دورق معيارى سعة لتر ثم خفف وأكمل حتى العلامة بماء مقطر .
- 2- حضر تخفيفات قياسية من المحلول السابق (*stock solution*) بسحب 0.0 ، 2.0 ، 5.0 ، 10.0 ، 15.0 ، 20.0 ، 25.0 ، 30.0 ، 35.0 ، 40.0 ، 45.0 مل من المحلول المركز (100 جزء فى المليون) ثم أضف 2 مل من حامض الهيدروكلوريك المركز. وأكمل للعلامة فى دورق معيارى سعة 100 مل.
- 3- تعتبر كل 10 مل من المحاليل المعدة فى الخطوات الثانية 10 مل من العينة المعدة بطريقة التحليل المشار إليها سافا .

- 4- إرسم المنحنى القياسى بتوقيع كل قيمة للإمتصاص الضوئى على طول موجى A_{450} قرين تركيز الحديد
- 5- وقع على المنحنى المرسوم قيمة الإمتصاص الضوئى للعينة للحصول على تركيز الحديد فيها.

3.1.5. طريقة المعايرة بالترسيب *Precipitation titration* :

عندما يكون أحد مواد التفاعل بالمعايرة راسب غير ذائب يمكن تقديره بطرق تعرف بطرق المعايرة بالترسيب . وهناك طريقتان للمعايرة بالترسيب إحداهما يطلق عليها موهر *Mohr* ، والثانية يطلق عليها طريقة فولهارد *Volhard* . وتستخدم هاتين الطريقتين فى الصناعات الغذائية لتقدير الكلوريد . حيث تعتمد طريقة موهر لتقدير الكلوريد على تكوين راسب صلب ذا لون برتقالى من كرومات الفضة . وتكون نقطة إنتهاء هذا التفاعل هى بداية ظهور اللون البرتقالى وتتخلص خطوات طريقة موهر لتقدير % للملح بتقدير أيون الكلوريد ثم حساب % للملح بضرب % للكلوريد فى المعامل (0.585) كما نوضحها فى الشكل التخطيطى التالى (شكل 2.5):

1.3.1.5. طريقة موهر *Mohr* لتقدير الملح فى الزبد

• زن حوالى 5 جم من الزبدة فى ورق مخروطى سعة 250 مل وضمف عليها 100 مل من الماء المغلى

• أترك المحلول من 5 - 10 دقائق مع التقليب كل فترة

• أضف 2 مل من محلول كرومات البوتاسيوم 5 % المذاب فى ماء مقطر سبق غليه

• عاير بإستخدام محلول نترات فضة 0.1 ع حتى نقطة الإنتهاء التى تتميز بلون برتقالى بنى يثبت لمدة 30 ثانية

شكل (2.5): شكل تخطيطى يبين طريقة موهر لتقدير الملح فى الزبد

(طريقة *AOAC* برقم 960.29)

• معايرة المحلول القياسي لنيترات الفضة 0.1 ع :

أ- زن بدقة 300 مجم من محلول كلوريد البوتاسيوم (KCl) المعاد التبلور والمجفف وأنقله إلى دورق مخروطي سعة 250 مل مع 40 مل ماء مقطر .

ب- أضف 1 مل من كرومات البوتاسيوم (K_2CrO_4) وعاير باستخدام محلول نيترات الفضة $AgNO_3$ (0.1 ع) حتى يبدأ ظهور اللون الأحمر البني الشاحب .

ج- من حجم المعايرة السابق بالمليتر ، إ طرح عدد مليلترات نيترات الفضة اللازمة لمعايرة 1 مل من كرومات البوتاسيوم المذاب في 75 مل من الماء .

د- إحسب عيارية نيترات الفضة من الخطوة ج والحجم الثاني لنيترات الفضة كما يلي:
عدد ملليجرامات كلوريد البوتاسيوم

$$\text{عيارية نيترات الفضة} = \frac{\text{عدد مليلترات نيترات الفضة} \times 74.555 \text{ جم كلوريد بوتاسيوم/مول}}{\text{حجم العينة بالجمل}}$$

• حساب نسبة الملح في الزبد :

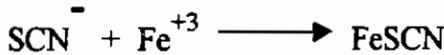
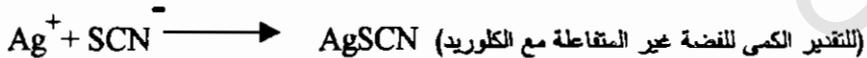
$$\% \text{ للملح} = \frac{\text{عدد مليلترات نيترات الفضة} \times 0.1 \times 0.585}{\text{وزن العينة بالجمل}}$$

وزن العينة بالجمل

$$\text{حيث } 0.585 = (58.5 \text{ جم كلوريد صوديوم/مول}) / 100$$

2.3.1.5. طريقة فولهارد *Volhard method* لتقدير الكلوريد

تعتبر طريقة فولهارد طريقة غير مباشرة أو طريقة معايرة رجعية *Back titration* حيث يضاف حجم من محلول عياري من نيترات الفضة ليكفي وزيادة للتفاعل مع كل الكلوريد في المحلول المحتوي عليه ، ثم تعادل الزيادة من نيترات الفضة رجعياً بواسطة محلول قياسي من ثيوريينات البوتاسيوم أو الأمونيوم *potassium or ammonium thiorynate* وتستخدم أيونات الحديدك كدليل . وتتلخص معادلات تقدير الكلوريد بطريقة فولهارد فيما يلي :



(يعطى هذا التفاعل لونا أحمر عندما لا ترتبط أى ثيوسيانات مع الفضة)

وفيما يلي رسم تخطيطى لتقدير الكلوريد بطريقة فولهارد (شكل 3.5) :

• بلل 5.0 جم من العينة فى بوتقة بواسطة 20 مل من محلول كربونات الصوديوم

Na_2CO_3 فى الماء ، ثم بخر حتى الجفاف



• ضع البوتقة على سطح ساخن حتى يتوقف الدخان



• إحرق العينة فى فرن على 500°C لمدة 24 ساعة



• أذب المتبقى بالبوتقة فى 10.0 مل من محلول حامض النيتريك 5.0 ع



• خفف بالماء المقطر حتى يصل الحجم الكلى للمحلول إلى 25.0 مل



• عادل المحلول السابق بواسطة محلول قياسي من نترات الفضة (0.1 ع) حتى يتوقف

ترسيب كلوريد الفضة الأبيض اللون ثم ضف كمية زائدة من نترات الفضة



• يقلب المحلول جيدا ثم يرشح من خلال ورق ترشيح ، وإغسل راسب كلوريد الفضة جيدا



• أضف 5 مل من محلول مشبع من ثيورينات الأمونيوم $[FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$

إلى كل من محلول الغسيل مع الراشح



• أضف 3 مل من حامض النيتريك 12.0 ع، ثم عادل الزيادة من نترات الفضة بواسطة

ثيوسيانات البوتاسيوم (KSCN) 0.1 ع

شكل (3.5) : رسم تخطيطى لتقدير الكلوريد بطريقة فولهارد

• معايرة محلول ثيوسيانات البوتاسيوم القياسي :

لمعايرة المحلول المحلول القياسي 0.1 ع لثيوسيانات البوتاسيوم ، قس بدقة 40 - 50 مل من محلول نترات الفضة القياسي وأضفه إلى 2 مل من محلول ثيورينات الأمونيوم $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ المستخدم كدليل ثم أضف 5 مل من حامض النيتريك (9 ع). ثم عدل المحلول السابق باستخدام محلول الثيوسيانات حتى يظهر اللون الوردي الناتج بعد التقليب الجيد .

• حساب تركيز الكلوريد (Cl^-) :

الحجم الصافي لنترات الفضة = الحجم الكلي لنترات الفضة المضافة - حجم نترات الفضة المعايير بالثيوسيانات .

وكل 1 مل من نترات الفضة 0.1 مولر يساوي 3.506 مجم من الكلوريد.

وفيما يلي بعض أهم الإعتبارات الوجب مراعاتها أثناء التقدير بطريقتي موهر، فولهارد :

1- أوضحنا سابقا أنه يمكن تقدير الملح في الأغذية بمعايرة أيون الكلوريد بالفضة . ويظهر اللون البرتقالي لنقطة الإنتهاء عندما ترتبط كل أيونات الكلوريد ، وتتفاعل كمية الفضة الزائدة لتكوين كرومات الفضة الملونة . ولذلك فإنه عند إعداد أى جواهر كشافه لهذا الإختبار يجب إستخدام ماء سبق غليه لتجنب تداخل أيونات الكربونات في الماء .

2- وفي حالة تقدير الكلوريد بطريقة فولهارد ، يلزم أيضا غلى الماء لتجنب أى تداخل من الكربونات حيث تتميز درجة ذوبان كربونات الفضة بأنها أعلى من درجة ذوبان كلوريد الفضة .

3- عند تقدير الكلوريد بالمعايرة يمكن حساب وزن الملح بضرب وزن الكلوريد في 1.648 .

4.1.5. الطرق اللونية لتقدير العناصر المعدنية

تمتص بعض الموجات الضوئية في المنطقة المرئية للطيف الكهرومغناطيسى بينما ترتد بعض هذه الموجات من جراء إنعكاسها بعد إصطدامها بالمادة . ويتكون اللون الذى نراه للمادة من المدى الذى يقع فيه الطول الموجى للضوء المنعكس . ولكى يمكن إستخدام

الطرق اللونية فى تقدير عنصر ما ، يتحتم أن ينتج عن التفاعل الكيمائى لون ثابت تكون بتفاعل ما محدد مع العنصر المطلوب تقديره . وتعنى زيادة كثافة هذا اللون زيادة تركيز العنصر المقدر ونتيجة لذلك يقل الضوء المار خلال المحلول. وكلما زادت المسافة التى يمر من خلالها الضوء يقل أيضا الضوء النافذ . ويحكم هذه العلاقات سويا قانون بيير *Beer's law* . وبالتقدير الكمى للضوء المار خلال محلول أو على العكس ، الضوء الممتص فى المحلول يمكن تقدير تركيزات المواد المتفاعلة . هذا ، وقد تم إستخدام تلك الأسس لتقدير التركيز لمعادن كثيرة .

1.4.1.5. الطريقة اللونية لتقدير الفوسفور :

من الطرق الشائعة فى القياسات اللونية إستخدام مركب الموليبدوفاناتات *molybdovanadate* والذى يتفاعل مع الفوسفور لإنتاج لون ثابت من مركب الفوسفوموليبدوفاناتات *phosphomolybdovanadate* . ويتميز اللون الناتج بثباته العالى مما يعطى الأفضلية لتقدير الفوسفور بهذه الطريقة . ويوضح الشكل التخطيطى التالى (شكل 4.5) طريقة التقدير اللونية للفوسفور.

تقدير الفوسفور بالطريقة اللونية

• إحرق 2 جم من العينة على 600°م لمدة 4 ساعات



• برد ثم أضف 5 مل من محلول حامض الهيدروكلوريك 6 ع ، وبضع نقاط من حامض

النيتريك



• سخن لإذابة الرماذ كلية



• برد ثم إنقل الرماذ الذائب إلى دورق معيارى سعة 100 مل وأكمل الحجم بالماء

المقطر حتى العلامة



• إسحب بماصة جزء من المحلول فى الدورق المعيارى (تتوقع أن يحتوى على 0.5 -

1.5 مجم فوسفور) وانقله إلى دورق معيارى آخر سعة 100 مل .



• أضيف إلى المحلول السابق 20 مل من دليل الموليبيدوفانات (يحضر هذا الدليل كالتالى):
(أنب 20 جم من موليبيدات الأمونيوم فى 200 مل ماء ساخن ، ثم أنب 1 جم من ميتافانات الأمونيوم
Ammonium meta vanadate فى 125 مل ماء ساخن وبعد تبريده يضاف إليه 140 مل حامض
نيتريك مركز ، يخلط محلول الموليبيدات والفانات بعد تبريدهما فى ورق معيارى سعة 1 لتر ويكمل
الحجم حتى العلامة بالماء المقطر) ، وأكمل الحجم حتى العلامة (1000 مل).

• أترك المحلول حتى ظهور اللون المميز للتفاعل فى مدة 10 دقائق

• اقرأ الإمتصاص الضوئى على 400 نانومتر (A_{400}) وإحسب تركيز الفوسفور من
المنحنى القياسى له .

إعداد المنحنى القياسى

حضر محلول *stock* يحتوى على 2 مجم فوسفور/مل ، بوزن 8.7874 جم من فوسفات
البوتاسيوم الحامضية KH_2PO_4 والتي تم تجفيفها على $105^{\circ}C$ لمدة ساعتين.

إنقل الكمية السابقة كميا لورق معيارى سعة 1 لتر ثم أضيف حوالى 750 مل ماء مقطر
لإذابة فوسفات البوتاسيوم ثم أكمل الحجم بالماء المقطر حتى العلامة .

ضع هذا المحلول فى الثلجة حتى يحين وقت إستخدامه.

حضر محلول التشغيل *working solution* الذى يحتوى على 0.1 مجم فوسفور/ مل ثم
إجرى التخفيف بنقل 50 مل من محلول التشغيل القياسى أحجام 0 ، 5 ، 8 ، 10 ، 15
مل لدارق معيارية سعة 100 مل (تمثل التخفيفات السابقة ما مقدارة 0.0 ، 0.5 ، 0.8 ،
1.0 ، 1.5 مجم فوسفور على التوالي).

أضف 20 مل من محلول الجواهر الكشاف الموليبيدوفانات لكل ورق معيارى سعة 100 مل يحتوى على المادة القياسية



خفف بالماء المقطر حتى علامة 100 مل بالدورق المعيارى وإخلط جيدا .



إترك الدوارق السابقة لمدة 10 دقائق لإستكمال ظهور اللون .



إقرأ الإمتصاص الضوئى على 400 نانوميتر ، وإستخدم المحلول القياسى الذى لم يضاف إليه محلول فوسفات البوتاسيوم الحامضية لضبط مؤشر جهاز قياس اللون على صفر إمتصاص.

شكل (4.5):شكل تخطيطى لطريقة تقدير الفوسفور اللونية (AOAC برقم 986.24)

5.1.5. تقدير العناصر المعدنية بالإلكترودات الإختيارية للأيونات:

Ion selective electrodes:

سبق أن تناولنا الأساس العلمى لهذا الموضوع عند حديثنا عن تقدير أيونات الهيدروجين فى الباب ، فهل يمكن تطبيق طريقة قياس فرق الجهد لتقدير أيونات أخرى ؟ أجريت دراسات عديدة للإجابة على هذا التساؤل ، وإنتهت تلك الدراسات بتطوير إلكترودات عديدة للقياس المباشر للكاتيونات والأيونات كالبروميد ، والكالسيوم ، والكلوريد ، والفلوريد ، والبوتاسيوم ، والصوديوم ، والسلفيد ، كما أنتجت إلكترودات أخرى لتقدير الغازات الذائبة مثل الأمونيا ، وثانى أكسيد الكربون ، والأكسجين . وبرغم محدودية إستخدام بعض هذه الطرق بسبب تداخل أيونات أخرى أثناء التقدير إلا أنه غالبا ما يمكن التغلب على هذه المشكلة بضبط رقم الـ pH أو إختزال المادة المتداخلة أو إزالتها بواسطة تكوين معقد أو حتى ترسيبها .

ومن وسائل تغيير حساسية الغشاء لأيونات أخرى غير تلك التى يتم تقديرها تغيير تركيب الزجاج فى الإلكترود الزجاجى . وعلى سبيل المثال ، يتميز غشاء الإلكترود الزجاجى ذا تركيب من 71 % أكسيد سليكون ، 11 % أكسيد صوديوم ، 18 % أكسيد

ألومنيوم بحساسيته الإختيارية لعنصر البوتاسيوم . وهناك أيضا الغشاء الزجاجي للإلكترود الحساس للصوديوم *glass membrane sodium-indicating electrode* ويمكنه الكشف على تركيزات من الصوديوم تتراوح بين 0.023 إلى 23000 جزء في المليون . إلا أن هذا الإلكترود يعيبه احتمال تداخل أيونات أخرى أثناء التقدير مثل أيونات الفضة ، والليثيوم ، والبوتاسيوم ، والأمونيوم . وتتميز تلك الإلكترودات بإنخفاض زمن القياس (أو ما يعرف بزمن الإستجابة *response time*) إلى أقل من 30 ثانية. ومن الإلكترودات المستخدمة أيضا في هذا المجال الإلكترود المكون من بوليمر ، وهو إلكترود إختياري لأيون الصوديوم ويستخدم معه إلكترود كالوميل مرجعي كنصف خلية . وتجدر الإشارة في هذا الصدد إلى وجود أنواع أخرى من الإلكترودات تعرف بالإلكترودات الحالة الصلبة الإختيارية للأيونات *solid-state ion-selective electrodes* ولا يستخدم في تلك الإلكترودات أغشية زجاجية حساسة ، بل يستخدم بدلا منها غشاء نشط يتكون من بللورة غير عضوية معاملة بتراب نادر *rare earth* . ومن أمثلة هذا النوع من الإلكترودات الحديثة إلكترود الفلوريد ، والذي يتكون من بللورة كلوريد اللانثانوم *Lanthanum chloride* المعاملة باليوروبيوم *europium* والتي تسمح بانتقال الشحنة الأيونية ، وتقلل من المقاومة الكهربية ، ويمكن الكشف بهذا الإلكترود عن تركيزات منخفضة من الفلوريد تصل إلى 0.02 جزء في المليون . وهناك أيضا إلكترودات حالة صلبة-إختيارية للأيونات متاحة في الأسواق يمكن بها الكشف عن حد أدنى من تركيزات البروميد والكلوريد يصل إلى 0.04 ، 0.178 جزء في المليون على التوالي ، وتتميز جميع إلكترودات الحالة الصلبة أن زمن تقدير الأيونات المختلفة بها لايتجاوز 30 ثانية . ويعيب تلك الإلكترودات احتمالات تداخل أيونات أخرى أثناء التقدير .

وبالإضافة لأنواع المختلفة من الإلكترودات الزجاجية وإلكترودات الحالة الصلبة فهناك أنواع أخرى من الإلكترودات مثل إلكترودات الترسيب المشبع *precipitate-impregnated* ، وأغشية السائل مع السائل *liquid-liquid membrane* ، وكذلك الإلكترودات الإنزيمية . وفي الأونة الأخيرة إزداد إستخدام الإلكترودات الحساسة للغاز *gas-sensing electrodes* والتي يستخدم فيها غشاء منفذ للغاز وإلكترود مركب يتكون من إلكترود pH مع محلول منظم في طبقة رقيقة من المحلول المنظم والذي يحيط

بالكترود الـ pH المركب . ويؤدى ذوبان الغاز لتغيير رقم pH المحلول فيقيس هذا التغيير الإلكترود المركب . هذا وقد أمكن بمثل هذه الإلكترودات قياس تركيز غازات الأمونيا ، وثانى أكسيد الكربون ، وثانى أكسيد الكبريت ، والأكسجين .

1.5.1.5. علاقة النشاط بالتركيز *Activity Versus Concentration* :

عند إستخدام الإلكترودات الإختيارية للأيونات يجب أن ندرك عزيزى الطالب مفهومى النشاط ، والتركيز حيث يعتبر النشاط *activity* مقياسا للفعالية الكيميائية *chemical reactivity* ، بينما يكون التركيز هو المقياس لكل صور الأيونات فى المحلول سواء المرتبطة أو الحرة . وبسبب التفاعلات التى قد تحدث بين الأيونات وبعضها أو بين الأيونات والمذيب فإن التركيز الفعال أو النشاط يكون عادة أقل من التركيز الفعلى . ويمكن ربط النشاط بالتركيز بالمعادلة الآتية :

$$C \times V = A$$

حيث A = النشاط ، V = معامل النشاط ، C = التركيز

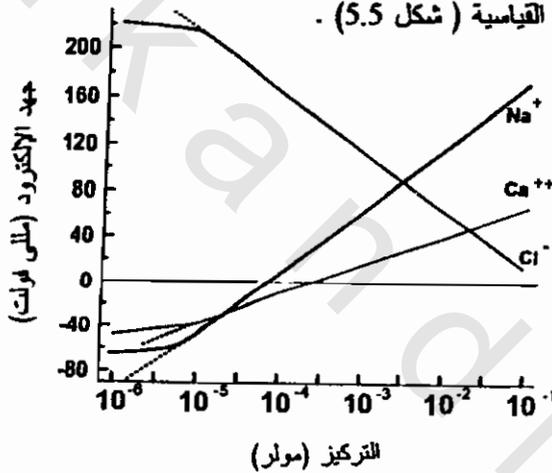
وحيئنذ يكون معامل النشاط دالة للقوة الأيونية *ionic strength* ، وتكون القوة الأيونية دالة للتركيز ، وللشحنات على كافة الأيونات فى المحلول . ويضبط القوة الأيونية لكل العينات المختبرة وكذلك المحاليل القياسية عند مستوى ثابت تقريبا ، يمكن إستخدام معادلة *Nernst* للربط ما بين إستجابة الإلكترود وتركيز المادة التى يتم قياسها . ومن الناحية العملية تضبط القوة الأيونية لكل من العينات المختبرة والمواد القياسية التى تستخدم فى المعايرة إلى قوة أيونية مرتفعة وثابتة بإستخدام المحلول المنظم المناسب . وتعمل المحاليل المنظمة أيضا على إلغاء أثر الأيونات الأخرى المتداخلة ، وضبط رقم الـ pH ، وكذلك تحد من التداخلات الكيميائية التى تسببها عمليتى الإرتباط ، وتكوين المعقدات *complexation* . وتجدر الإشارة فى هذا الصدد ، إلى ضرورة مراعاة الإعتبارات التالية عند قياس تركيز أنواع الأيونات المختلفة بإستخدام الإلكترود الإختيارى للأيونات :

- 1- المحافظة على جهد ثابت للإلكترود المرجعى .
- 2- إجراء الإختبار على درجة حرارة ثابتة .
- 3- ضبط القوة الأيونية بدقة .

- 4- ضبط رقم الـ pH .
- 5- إزالة أية تداخلات أيونية .
- 6- تجنب تداخل طرق التقدير .

2.5.1.5. المنحنى القياسي Calibration Curve

عند تحليل العناصر المعدنية باستخدام الإلكترودات الإختيارية للأيونات يصبح عمل المنحنى القياسي أمرا حتميا ويتم ذلك بغمر كلا من الإلكترودين (المرجعي ، الدليل) في سلسلة من محاليل الأيونات موضع التقدير ، معلومة التركيز . ثم يسجل فرق جهد الإلكترود الناشئ في هذه المحاليل القياسية بالملى فولت ، وتوقع النتائج على ورق رسم بياني يعبر محوره الصادى (Y) عن قيم فرق الجهد ، ويعبر محوره السينى (X) عن لوغاريتم تركيز المادة القياسية (شكل 5.5) .



شكل (5.5): أمثلة لبعض المنحنيات القياسية لبعض العناصر المقدره بطريقة الإلكترودات الإختيارية للأيونات

وبعد رسم المنحنى القياسى ، يتم تحليل العينة المرغوب تقدير تركيز العنصر فيها ، ومن قراءة فرق الجهد يمكن من المنحنى القياسى معرفة تركيز العنصر . ودائما يتميز المنحنى القياسى بجزء خطى ناجم عن الإستجابة الثابتة للإلكترود (مقاسة بالملى فولت) للتغيرات فى التركيز . ويوضح شكل (5.5) بعض الأمثلة لمنحنيات قياسية لأيونات

مختلفة ، ويلاحظ في هذه المنحنيات مناطق غير خطية خاصة عند التركيزات المنخفضة من الأيونات (شكل 5.5) . ومما تجدر الإشارة إليه أن أهم عاملان يحددان أقل مستوى للكشف عن نشاط أيونات العناصر المعدنية هما القوة الأيونية الكلية ، وتركيزات الأيونات المتداخلة .

وقد يستخدم جهاز الـ pH ذا التريجيبين أحدهما لقياس الـ pH والآخر لقياس فرق الجهد بالملي فولت لتحليل أيونات العناصر المعدنية بالإلكترودات الاختيارية . فببساطة يمكن إستبدال الإلكترود الزجاجي المستخدم لقياس الـ pH بالإلكترود الاختيارى المناسب لأيون عنصر معين ، مع ضرورة إتباع تعليمات وإرشادات طريقة التحليل المناسبة .

ومن أمثلة إستخدامات الإلكترودات الاختيارية للأيونات ، إستخدامها فى : تقدير الملح والنيترات فى اللحوم المصنعة ، تحديد محتوى الزيت والجبن من الملح ، تقدير الكالسيوم فى اللبن ، تقدير عنصر الصوديوم فى الأيس كريم منخفض الصوديوم ، تقييم ثانى أكسيد الكربون فى المشروبات الغازية ، تحديد مستويات الصوديوم والبوتاسيوم فى البيرة والخمور ، تقدير النيترات فى الخضروات المعلبة ، وهناك أيضا تطبيقات أخرى لايتسع المجال لذكرها . هذا وقد أصدرت هيئة المحللين الكيميائيين الرسمية طريقة لتقدير الصوديوم فى الأغذية المحتوية عليه بنسب أقل من 100 مجم / 100 جم (طريقة AOAC برقم 976.25).

ومن أهم مميزات إستخدام طريقة الإلكترودات الاختيارية للأيونات قدرتها على قياس عدد كبير من الأيونات والكاتيونات بصورة مباشرة . وهذه القياسات بسيطة نسبيا وسريعة فى الإجراء عند مقارنتها بطرق التحليل الأخرى .

قد لايتحاج تقدير أيونات العناصر بطريقة الإلكترودات الاختيارية أجهزة إضافية ، فجهاز قياس الـ pH يمكن إستخدامه أيضا فى قياس فرق الجهد (بالملي فولت) .

ومن مميزات تلك الطريقة أيضا عدم تأثر عملية القياس بصفات غير مرغوبة فى طرق القياس الأخرى مثل وجود عكارة فى محلول القياس، أو لونه ، أو لزوجته .

ويعاب على طريقة قياس العناصر المعدنية بالإلكترودات الاختيارية للأيونات ما يلى :

1- عدم قدرتها على قياس التركيزات المنخفضة والأقل من 2 - 3 جزء فى المليون

ولو أن هناك أنواع قليلة جدا من الإلكترودات يمكنها قياس تركيزات منخفضة حتى 1

جزء فى البليون .

2- بطى إستجابة الإلكترود عند التركيزات المنخفضة للأيونات والأقل من 10^{-4} مولر .

3- إجمال قصر فترة صلاحية الإلكترودات الإختيارية مما يجعل فترة تشغيلها محدودة .

6.1.5. إطلاة على بعض الطرق الأخرى لتقدير العناصر المعدنية :

1.6.1.5. تحليل طيف الإنبعاث *Emmission Spectroscopy* :

يعتبر جهاز تحليل طيف الإنبعاث من أجهزة التحليل المعروفة خاصة لتحليل العناصر النادرة . وتعتمد فكرة عمل الجهاز على ملاحظة وقياس الإشعاع الصادر من ذرات العناصر المختلفة بعد إثارتها فتتأرجح الإلكترونات المدارية لتلك العناصر وتهبط لمستوى طاقة أقل فيصدر عنها بالتالى طاقة إشعاعية بأطوال موجات مميزة لكل عنصر على حدى. وبتعريف وتمييز الأطوال الموجية فى الطيف المنبعث من هذه الذرات يمكن تحليل العينة ومعرفة أنواع ذرات العناصر المكونة للعينة موضع التحليل .

2.6.1.5. قياس شدة الوهج الضوئى *Flame photometry* :

يتكون جهاز قياس شدة الضوء الناتج عن حرق الرماد باللهب *flame* من مرذاذ *atomizer* (وحدة إنتاج رذاذ) ، بعض وسائل لعزل الجزء المقدر من الطيف المنبعث ، كشاف حساس لشدة الضوء ، وفى بعض الأحيان وحدة تكبير *amplifier* وكذلك طريقة لقياس الإنبعاث بواسطة جلفانوميتر ، مقياس إخفاء *null meter* ووحدة لتسجيل البيانات. وقد إستخدم هذا الجهاز بصفة أساسية لتقدير عناصر الكالسيوم ، الصوديوم ، البوتاسيوم .

3.6.1.5. قياس طيف الإمتصاص الذرى *Atomic absorption*

إنتشرت فى الآونة الأخيرة إستخدام جهاز قياس طيف الإمتصاص الذرى فى مختبرات الأغذية لقياس تركيز العناصر المعدنية بسبب سرعة إنجازة للتحليل (يمكن إجراء 1000 تحليل فى الأسبوع) ، حدود الكشف والتى تتراوح بين 0.01 جزء فى المليون لعنصر كالماغنسيوم وحتى 5 جزء فى المليون للباريوم ، كما أن الجهاز نسبيا غير مكلف (يبلغ ثمنه حوالى 20000 دولار). وعادة ما يكون العامل المحدد لعمل الجهاز هو إحتياج كل عنصر أو مجموعة من العناصر للمبات كاثودية خاصة للتقدير . ويعتبر قياس طيف الإمتصاص الذرى من الطرق التحليلية والتى تعتمد على إمتصاص الإشعاع

فوق البنفسجي *ultraviolet* أو المرئي *visible* لذرات حرة في الحالة الغازية .
ويستخدم هذا الجهاز بصورة كبيرة في قياسات مطياف الكتلة الذرية في تحليل الأغذية .
هذا وقد لعب جهاز قياس طيف الإمتصاص الذري *AAS* دورا رئيسيا في تطوير
قواعد بيانات العناصر المعدنية الغذائية ، والعناصر المعدنية السامة في الأغذية . وعندما
انتشر هذا الجهاز في مختبرات الأغذية في الستينات والسبعينات من القرن العشرين
تطورت طرق قياس الكميات متناهية الصغر من العناصر المعدنية في العينات البيولوجية
مما مهد الطريق لتقدم كبير في مجالات عديدة كتحليل الأغذية ، علوم التغذية ، والكيمياء
الحيوية ، علوم السمية . وقد سبق أن بيننا في جدول (1.5) العناصر المعدنية التي لها
أهمية خاصة في الأغذية . ونود أن نضيف في هذا الصدد ، أن قاعدة بيانات عناصر
الكالسيوم ، والحديد ، والصوديوم ، والبوتاسيوم في الأغذية جيدة ومكتملة لحد كبير . أما
قواعد بيانات العناصر النادرة ، والعناصر الثقيلة ذات السمية فلا زالت تحتاج لمجهودات
كبيرة لإستكمالها ونشر بياناتها . وكان لجهاز قياس طيف الإمتصاص الذري الفضل في
زيادة قدرة المختبرات المختلفة على قياس تركيز وتركيب المعادن في الأغذية والمواد
الأخرى بسرعة ودقة ونتائج مؤكدة لحد كبير .
ومن الناحية النظرية ، يمكن تقدير كل العناصر المتاحة في الجدول الدوري
Periodic chart بواسطة طيف الإمتصاص *absorption* أو الإنبعاث *emission*
الذري . أما من الناحية العملية ، فقد إستخدم هذا الجهاز بصفة رئيسية لتقدير العناصر
المعدنية ذات الأهمية الغذائية .

2.5. بعض المبادئ العامة المتعلقة بقياس طيف الإمتصاص الذرى *General Principles Related to Atomic Absorption Spectroscopy*

1.2.5. تعريفات *Definitions* :

قياس طيف الإمتصاص الذرى *Atomic Absorption spectroscopy* : ويقدر "كميا" إمتصاص الذرات المنفصلة جيدا *well separated* عن بعضها البعض (وفى حالتها الغازية) للأشعة الكهرومغناطيسية .

أما قياس طيف الإنبعاث الذرى *Atomic Emission Spectroscopy* فيقيس الإشعاع المنبعث من الذرات المضطربة أو المثارة (*Exited*) سواء بالحرارة أو بوسائل أخرى . ويناسب قياس طيف الإمتصاص الذرى القياسات التحليلية وذلك لأن الطيف الذرى يتكون من خطوط منفردة (تميزه) *discrete lines* ولكل عنصر طيف فريد مميز له *unique spectrum* وخاص به وبالتالي يمكن تعريف العناصر وتقديرها كميا بدقة حتى فى وجود ذرات لمعادن أخرى .

2.2.5. إنتقالات الطاقة فى ذرات العناصر *Energy Transitions in Atoms* :

ينتج طيف الإمتصاص الذرى *Atomic absorption spectra* عندما تمتص الذرات (الأيونات) فى حالتها الصلبة طاقة من مصدر إشعاعى . أما طيف الإنبعاث الذرى *Atomic emission spectra* فينتج عندما تبعث من الذرات المثارة طاقة عند عودتها *on returning* للحالة الصلبة الأصلية *ground state* . فعندما تمتص الذرة فوتونات إشعاع تقفز *jump* إلكتروناتها لمستوى طاقة أعلى مما يصيب الذرة بحالة اضطراب (إستارة *exited state*) ، هذا وقد تعود الذرة مرة أخرى إلى سيرتها الأولى كحالة منخفضة فى الطاقة ، وحينئذ ، تطلق الذرة فوتونات . ويعنى ذلك أن الذرة تمتص أو تبعث إشعاع بأطوال موجية مميزة لكل ذرة على حدى" وذلك لأن مستويات الطاقة المسموح للإلكترونات الإنتقال إليها فى المدارات حول الذرات ثابتة الموضع (أى لكل مستوى طاقة مسافة محددة من نواة الذرة) وليست بعشوائية . ويرتبط تغير طاقة العنصر بإنتقال إلكتروناته بين مستويى طاقة بعلاقة مباشرة مع تردد الطاقة الممتصة ، توضحها المعادلة التالية :

$$E_c - E_g = h\nu \dots\dots\dots -1$$

حيث E_c = تمثل طاقة الذرة في الحالة المثارة (المضطربة) *Excited state*

أما E_g = تمثل طاقة الذرة في الحالة العادية *ground state*

h = ثابت بلانك *Plank's constant*

وبإعادة ترتيب المعادلة السابقة يكون :

$$V = (E_c - E_g) h \dots\dots\dots -2$$

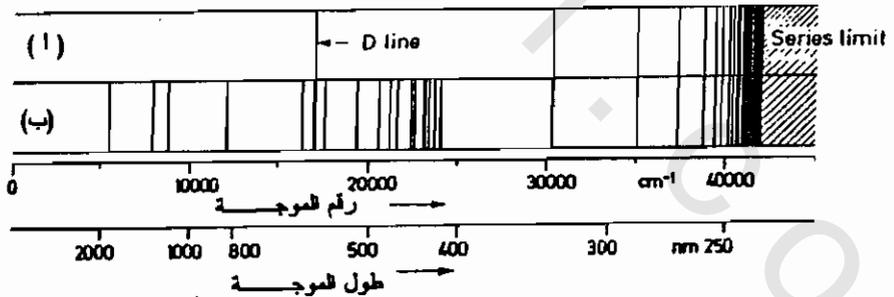
وحيث أن $\lambda / C = V$

$$(E_c - E_g) hc = \lambda \dots\dots\dots -3$$

حيث C = سرعة الضوء .

λ = الطول الموجي للضوء الممتص أو المنبعث .

وتبين العلاقة السابقة بوضوح أنه بحدوث إنتقال *transition* إلكتروني يمتص أو ينبعث إشعاع بطول موجي معين (منفرد أو مميز لكل ذرة عنصر ما) . ولكل عنصر مجموعة منفردة *unique* من الإنتقالات الإلكترونية المسموح بها ولذلك فلكل عنصر طيف مميز له *unique spectrum* . ويوضح شكل (6.5) طيفي الإمتصاص ، والإنبعاث *emission* لعنصر الصوديوم .

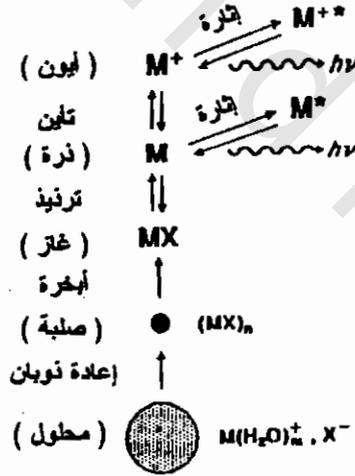


شكل (6.5): أطياف عنصر الصوديوم . يوضح الطيف العلوي " أ " طيف

الإمتصاص بينما يوضح الطيف السفلي " ب " طيف الإنبعاث

3.2.5. فصل العنصر إلى ذراته (الترذيذ) *Atomization* :

يتطلب قياس الطيف الذري لأن تكون ذرات العنصر (موضع التقدير) في حالتها الذرية (أى غير مرتبطة مع عناصر أخرى في صورة مركب) ولذلك يجب فصل تلك الذرات عن بعضها البعض بالإضافة لفصلها عن الارتباط بأى ذرات أخرى . وفى الأغذية ، فبال تأكيد ، توجد كل العناصر فى صورة مركبات أو معقدات ، ولذلك يجب فصل العنصر إلى ذراته (ترذيذه) " *atomized* " قبل إجراء أية قياسات ذرية للإمتصاص أو للإنبعاث . ويعنى مصطلح *atomization* (الترذيذ) فصل الجسيمات *particles* إلى جزيئات فردية (بالتبخير) ثم يتم تكسير تلك الجزيئات الفردية إلى ذرات منفصلة . ويحدث ذلك عادة بتعرض المادة (التي يتم تحليلها) *analyte* إلى درجات حرارة عالية بلهب أو بلازما . حيث يتم إدخال محلول المادة المراد تحليلها إلى لهب أو بلازما *plasma* على صورة رذاذ رقيق *fine mist* ، فتتبخر المذيب عندئذ بسرعة تاركا الجسيمات الصلبة للمادة (التي يجرى تحليلها) فتبخر تلك المادة وتحلل إلى ذراتها والتي إما أن تمتص إشعاع (إمتصاص ذري *atomic absorption*) أو تنار *become excited* فينبعث منها إشعاع (إنبعاث ذري *atomic emission*) ويمكن تبسيط ذلك بالشكل (8.5) .



شكل (8.5): تمثيل تخطيطى لعملية ترذيذ *atomization* عنصر ما فى لهب أو بلازما . وتوضح الدائرة الكبيرة أسفل الشكل نقطة من المحلول المحتوى على العنصر *M* المراد تقديره ويتواجد فى مركب ما .

وتجدر الإشارة في هذا المجال ، إلى أنه توجد ثلاث طرق مختلفة لعملية التبريد سنكتفى هنا بتلخيصها في الجدول (2.5) .

جدول (2.5) : طرق فصل العناصر إلى ذرات فردية (التبريد).

طريقة التحليل المتبعة	درجة حرارة التبريد التقريبية (°م)	مصدر الطاقة لعملية التبريد
- قياس طيف الإمتصاص الذري <i>AAS</i> . - قياس طيف الإنبعاث الذري <i>AES</i>	3150 - 1700	اللهب <i>flame</i>
- قياس طيف الإمتصاص الذري (فرن الإحتراق الجرافيتي)	3000 - 1200	كهربى حرارى <i>Electrothermal</i>
- طريقة مشتركة بين أرجون البلازما وطيف الإنبعاث الذري <i>ICP-AES</i>	8000 - 6000	المحث المتصل بأرجون البلازما <i>Inductively coupled argon plasma</i>

4.2.5. تحليل العناصر بتنشيط النيوترونات *Neutron activation analysis* :

في هذا النوع من أنواع التحليل تعرض العينة المجهولة والمعلومة الوزن وكذلك محلول قياسى يحتوى على وزن معلوم من محلول المقارنة الذى يعتقد أنه يحوى نفس المركب (موضع التحليل) إلى قذائف نووية *Nuclear bombardment* مما يسبب حدوث نشاط إشعاعى فى هاتين العينتين (العينة المقاسة ، وعينة المقارنة) . يقارن النشاط الإشعاعى للعنصر الموجود فى العينة المجهولة بالنشاط الإشعاعى لعنصر المقارنة القياسى . وعندئذ تحسب كمية العنصر فى العينة المجهولة بمقارنة نسبة النشاط الإشعاعى بين العينة المجهولة والعينة القياسية . وتتميز طريقة تحليل العناصر بتنشيط النيوترونات بحساسيتها الفائقة ، ودقتها العالية حيث يمكن بها تقدير تركيز العناصر فى حدود 0.001

إلى 1.0 جزء في المليون . كما تتميز تلك الطريقة بتطبيقاتها العديدة فى مجالات الأغذية والنباتات والزراعة بوجه عام وكذلك نتائجها المؤكدة .

5.2.5. تحليل العناصر باستخدام أشعة إكس *X-ray Spectroscopy* :

هناك ثلاثة إستخدامات لأشعة X فى التحليل الكيميائى . أولها طرق الإمتصاص *absorption methods* إلا أن إستخداماتها التطبيقية محدودة لحد كبير وذلك لأن ضبط الطول الموجى أثناء القياس يستلزم حساسية فائقة . وثانيها طرق إنعطاف أشعة X *X-ray diffraction* ويتميز هذا التقدير بإمكانية تصوير البلورات ، وفى التعرف على التركيب المعقد للجزيئات البيولوجية . أما الإستخدم الثالث لأشعة X فيعتمد على طرق الإنبعاث *emission methods* فى التعرف على المكونات الكيميائية ، سواء كان نوع الإنبعاث ثانوى *secondary* أو إنبعاث وميضى *Fluorescent* . وعادة ما تفضل طريقة الإنبعاث الوميضى لقياس كثافة الطول الموجى لأشعة الوميض . ويمكن إستخدام تلك الطريقة فى تقدير مجموعة جيدة من العناصر بدءا من الصوديوم ^{11}Na حتى اليورانيوم ^{92}U سواء كانت فى صورة مسحوق أو سائل أو عينات معدنية . وتبلغ معاملات تباين *Coefficient of variations* نتائج هذه الطريقة حوالى 1 % عندما تكون حدود التركيز من 5 - 100 % ، وتتأرجح حول 5 % عندما يتراوح التركيز بين 0.1 إلى 1 % . وتتميز هذه الطريقة بسرعتها إذ يستغرق زمن التحليل ما بين 1 إلى 4 دقائق ، كما أن حساسيتها لا تتأثر بوجود العنصر فى ارتباط ما ، ناهيك عن أن العينة لا تتحطم أثناء القياس ، برغم أن هناك إجراءات خاصة لإعداد العينة . ويعيب تلك الطريقة ، فقط ، ارتفاع سعر جهاز أشعة إكس ، ولذلك ننصح بتوفره فى المختبرات الحكومية .

3.5. بعض الطرق المتنوعة لتحليل العناصر

Miscellaneous Methods

- * أجرى تقديرا لأنواع عديدة من العناصر النادرة *trace elements* في مختبرات عديدة بطرق مختلفة كالطرق اللونية المتخصصة ، أو طرق تقدير العكارة *turbidimetric* ، أو طرق تحليل الوميض أو بطرق الإستقطاب *polarography* .
- * تم إستخدام طيف إمتصاص الشعبة تحت الحمراء في تقدير الأيونات متعددة الذرات *polyatomic ions* .
- * كذلك تم إستخدام الطرق الكروماتوجرافية البسيطة للتقديرات الروتينية السريعة للعناصر النادرة في المحاصيل الزراعية والأغذية .
- * وقد كان هناك تطور مشجع في تطوير أجهزة تسمح بتحليل أساسى وكامل للمعادن في أنابيب إختبار خارج الجسم *in situ* في التركيبات التي شوهدت في مقاطع رقيقة بالأنسجة المعدة بالطرق الهيستوباثولوجية القياسية .
- * كما أمكن بإستخدام جهاز إحساس إلكترونى للتحليلات الدقيقة *Electron probe microanalyzer* يعمل بميكروسكوب ماسح باشعة *X-ray scanning* تحليل بعض المعادن نون أن يتأثر النسيج في قطاع محدد ومتناهى الصغر يصل إلى 1 ميكرومتر أو في حجم ضئيل جدا يصل لبضعة ميكرومترات مكعبة . وعادة تبلغ حدود الكشف بهذه الطريقة حوالى 0.1 % . ويمكن بتلك الطريقة قياس نوع وتركيز أنواع عديدة من العناصر المعدنية .
- * ومن الطرق التي أعطت نتائج مشجعة في تقدير العناصر المعدنية طريقة إستخدام وحدة إحساس دقيق *micro probe* تعمل بالليزر . حيث تنطلق حزمة من الليزر من عدسة بصرية لميكروسكوب عادى ويتصل هذا الجهاز بمقياس حساس لتحليل الضوء .
- * وتجدر الإشارة في هذا الصدد إلى نجاح بعض الطرق البيولوجية بإستخدام الميكروسكوبات في تحليل بعض أنواع العناصر المعدنية .
- وفيما يلى (جدول 3.5) مقارنة بين بعض طرق تحليل العناصر النادرة ومن هذا الجدول يمكن تحديد وإختيار طريقة التقدير المناسبة .

جدول (3.5): مقارنة بين بعض طرق تحليل العناصر النادرة

الخلو من التلوث	الدقة	التخصصية Specificity	الحساسية (جزء في المليون)	هل يمكن تحليل عدد من العناصر سويا	طريق التحليل
جيدة	جيدة	جيدة	1.0-0.001	في بعض الحالات	التحليل بتنشيط النيوترونات تحليل:
سيئة	جيدة	جيدة	5.0-0.01	لا	- طيف الإمتصاص الذري
سيئة	مرضية	جيدة	0.1	نعم	- وطيف الإنبعاث الذري
جيدة	تحتاج لمحلول قياسي للمقارنة	جيدة	100.0-10.0	نعم	- تحليل طيف أشعة X
جيدة	تحتاج لمادة قياسية	جيدة	0.01	نعم	- تحليل طيف الكتلة بنظام الشملة spark وتحت تفرغ
جيدة	جيدة	مقبولة	زادت في الأجهزة الحديثة	نعم	- التحليل الغازي

المصدر : Ames, 1966 .

ويوضح الجدول (4.5) التالي الحدود القصوى لبعض العناصر المعدنية الملوثة للأغذية .
أما الجدول (5.5) فيبين الخطوط الإرشادية لملوثات الأغذية من النظائر المشعة بعد
إحتمال حدوث تلوث إشعاعي فوري على غرار حادث تشرنوبل بالإتحاد السوفيتي عام
1986 م .

جدول (4.5) : الحد الأقصى المسموح لبعض العناصر الملونة للأغذية

العنصر	الحد الأقصى المسموح به (مجم/مجم)	أنواع الأغذية
الزرنيخ <i>Arsenic</i>	0.1	زيت فول الصويا ، زيت بذرة القطن ، وزيت عباد الشمس ، وزيت بذرة الشلجم ، وزيت الذرة ، زيت السمسم ، وزيت جوز الهند ، زيت النخيل ، زيت بذور العنب ، دهن الخنزير ، دهن الضأن ، المرجرين ، الزيوت والدهون بوجه عام .
	0.2	عصائر: لبرتقال ، الليمون ، التفاح ، الطماطم ، العنب ، الأناناس ، وعصائر المنتجات السابقة المركزة بعد إسترجاعها ، المشمش ، العوخ ، الكمثرى ، أنواع الفاكهة الأخرى.
	0.5	زبدة الكاكاو ، والشوكولاتة
	1.0	سكريات: السكروز ، الكستروز اللاماني ، شراب الجلوكوز، شراب الجلوكوز المخفف ، اللاكتوز ، مسحوق الكستروز ، الفركتوز ، الشوكولاتة غير المحلاة ، مسحوق الكاكاو ، مخلوط مسحوق الكاكاو والسكر ، فلفلت الكاكاو ، كيك الكاكاو ، غبار الكاكاو ، مخاليط الشوكولاتة ، الشوكولاتة المحشوة .
	2.0	مسحوق السكر (السكر الثلجي)
النحاس <i>Copper</i>	0.1	زيوت غير بكر للنوعيات التالية: زيت الذرة ، زيت السمسم ، زيت المطردة ، زيت جوز الهند ، زيت النخيل ، زيت الشلجم ، زيت عباد الشمس ، زيوت أخرى .
	0.1	زيوت مأكلة من النوعيات التالية : زيت القرمط <i>safflower</i> ، زيت الشلجم منخفض في حامض الإيروسيك ، زيت النخيل ، زيت بذرة القطن ، زيت صويا ، زيت بذور العنب ، <i>babassu oil</i> ، المنيارين ، المرجرين .
	0.4	زيوت مأكلة وبكر من النوعيات التالية : <i>Arachis oil</i> ، زيت عباد الشمس ، زيت الشلجم ، زيت الذرة ، زيت السمسم ، زيت المستارد ، زيت جوز الهند ، زيت النخيل ، زيوت ودهون : دهن الخنزير ، دهن الخنزير المسلى ، شحم الضأن ، زبدة الكاكاو .
	1.0	السكر الأبيض
	2.0	السكر الثلجي (مسحوق السكر) ، الكستروز اللاماني ، الكستروز أحادي النانرت ، اللاكتوز ، مسحوق الكستروز ، شراب الجلوكوز ، مسحوق شراب الجلوكوز .

تابع جدول (4.5)

<p>العصائر التالية والمحفوظة بالطرق الطبيعية :</p> <p>عصائر : البرتقال ، الجريب فروت ، الليمون ، التفاح ، الطماطم ، العنب ، الأناناس ، العنب الأسود ، عصائر مركزة مسترجعة للمنتجات التالية : الأناناس ، التفاح ، العنب الأسود .</p> <p>عصائر بمواد حافظة :</p> <p>• على ألا يزيد المجموع الكلي لعناصر النحاس ، الزنك والحديد عن 20 مجم/كجم .</p>	5.0	
<p>العصائر المركزة والمسترجعة للمنتجات التالية : البرتقال ، العنب ، اليراقوق ، الخوخ ، الكمثرى ، العنب الأسود بدون لب <i>non-pulpy</i> ، بعض مخاليط العصائر لأنواع الفواكه صغيرة الحجم <i>pulpy nectar of certain small fruits</i> ، عصائر لبعض أنواع الموالح <i>Nectars of certain citrus fruits</i> . على ألا يزيد المجموع الكلي لعناصر النحاس ، والزنك والحديد عن 5 مجم/كجم .</p>	5.0	
الكازين الحامض ، الكازينات ، شراب الجلوكوز	5.0	
سكر قناعم	10.0	
الشوكولاتة	15.0	
مخلوط الشوكولاتة والشوكولاتة المحشوة	20.0	
شوكولاتة غير المحلاة ، طبقات الكاكاو ، كاكاو	30.0	
مسحوق كاكاو ومخلوط بالسكر ، كيك الكاكاو .	50.0	
الزيوت المأكلة من النوعيات التالية : زيت الشلجم ، زيت الذرة ، زيت الخردل ، زيت السمسم ، زيت جوز الهند ، زيت النخيل ، الدهون والزيوت.	1.5	الحديد <i>Iron</i>
الزيوت المأكلة من النوعيات التالية : زيت فول الصويا ، زيت بذرة القطن ، زيت الشلجم منخفض الإيروسيك ، زيت الحنظل <i>Safflower oil</i> ، زيت لب النخيل ، زيت بذور العنب ، دهن خنزير ، دهن خنزير مصلى ، دهن ضأن ، مرجرين ، المينارين .	1.5	
زبدة الكاكاو	2.0	
زيوت بكر من النوعيات التالية : زيت عباد الشمس ، زيت الشلجم ، زيت السمسم ، زيت بذور المسترد ، زيت جوز الهند ، زيت النخيل ، الدهون والزيوت المأكلة .	5.0	
مركزات عصير التفاح المسترجعة <i>Reconstituted</i> ، عصير التفاح .	10.0	

تابع جدول (4.5)

العصائر التالية : البرتقال ، الجريب فروت ، الليمون ، الطماطم ، العنب ، الأناناس ، ومركزات العصائر التالية بعد إسترجاعها : البرتقال ، العنب ، العنب المحلى ، التفاح ، البرقوق ، والكمثرى ، شراب الفواكه المطبقة ، أنواع الفواكه صغيرة الحجم كالكريز ، وشراب بعض أنواع الموالح . * لا تتجاوز نسبة الحديد والزنك والنحاس مجتمعة عن 20 مجم / كجم .	15.0 *	
كازين حامضى مأكلة ، الكازينات المجففة بالرزاز ومأكلة .	20.0	
كازينات مجففة فى صورة رقائق مأكلة	50.0	
* ستستخدم الاختصارات التالية TE وتعنى موافقة مبدئية ، UR تخضع للمراجعة . زيوت الطعام التالية : زيت الصويا ، زيت بذرة القطن ، زيت عباد الشمس ، زيت الشلجم ، زيت الذرة ، زيت السمسم ، زيت المستردة ، زيت بذور العنب ، دهن الفنزير ، دهن الفنزير المسلى ، دهن الضان ، المرجرين .	0.1	الخصائص Lead
زيت الشلجم منخفض الأيروسيك ، زيت جوز الهند ، زيت الفخيل ، زيت لب الفخيل ، المنيارين ، الدهون والزيوت .	0.1 * TE	
لب نكتار لبعض الفواكه صغيرة الحجم ، نكتار بعض أنواع الموالح	0.2 * UR	
بعض العصائر ، النكتار المحفوظة بالطرق الطبيعية : للبرتقال ، الجريب فروت ، التفاح ، الطماطم ، العنب ، والأناناس ، المركزات المسترجعة للفواكه التالية : الأناناس ، العنب الأسود ، التفاح ، البرتقال ، العنب ، المحلى ، المشمش ، الخوخ ، الكمثرى .	0.3 * UR	
صغير أناناس مركز ويحفظ بالمواد الحافظة	0.3	
زبد الكاكاو	0.5	
لفركتورز ، <i>Canned bouillon and consommés</i>	0.5 * TE	
لشوكولاتة ، لشوكولاتة المحشوة	1.0	
عصير الليمون المحفوظ بالطرق الطبيعية .	1.0 * UR	
سكر أبيض ، مرق جلف ، مسحوق سكر (سكر تلجى) ، سكر ناعم ، دكستروز لا ملى ، شراب جلوكوز مجفف ، لاكتوز ، شراب دكستروز مجفف .	2.0 * TE	
فلقات كاكاو ، عجينة كاكاو ، عجينة كاكاو مضغوطة ، غبار كاكاو ، مسحوق كاكاو ، مسحوق الكاكاو المطحون بالسكر .	2.0 * TE	
كازين حامضى مأكلة ، كازينات مأكلة ، شوكولاتة غير محلاة	2.0	

تابع جدول (4.5)

العصائر والـ <i>Nectars</i> التالية المحفوظة بالطرق الطبيعية : التفاح ، العنب ، العصائر المركزة للمنتجات التالية للتفاح ، للعب المحلى ، نكتار البلاك كرات ، نكتار بعض الفواكه الصغيرة .	" UR " 150.0	الخارصين <i>Tin</i>
أسياراجانس المعب ، مخلوط الفواكه المعب ، البسلة الناصجة المعبية ، سلطة فواكه إستوائية ، حيار مخلل ، حزر معب ، خوخ معب <i>Canned apricots</i> .	موافقة 250 مشروطة	
أناناس معب ، مخلوط فواكه معبية ، بسلة معبية ، مخلوط فواكه إستوائية ، خيار مخلل ، جزر معب ، مشمش معب <i>Canned apricots</i> .	250 TE "	
العصائر التالية والـ <i>Nectars</i> المحفوظة بالوسائل الطبيعية : البرتقال ، جريب فروت ، الليمون ، العصائر المركزة والمسترجعة للمنتجات التالية : أناناس ، أماسيس مع مواد حافظة ، برتقال ، مشمش ، خوخ ، برقوق ، نكتار بعض أنواع الموالح .	250 TE "	الزنك <i>Zinc</i>
عصائر المنتجات التالية : البرتقال ، الجريب فروت ، الليمون ، التفاح ، نطماطم ، العنب ، الأناناس ، وعصائر المركبات التالية بعد إسترجاعها : الأناناس ، الأناناس مع المواد الحافظة ، التفاح ، البرتقال ، العنب ، المشمش ، الخوخ ، البرقوق ، ونكتار بعض الموالح .	*5.0	
* على الأبتحاور مجموع عناصر الزنك والحديد والنحاس عن 20 مجم / كجم .		

* المصدر : Codex Alimentary Commission, 1989

جدول (5.5): الخطوط الإرشادية لملوثات الأغذية من النظائر المشعة بعد حدوث تلوث إشعاعي نووي (كحادث تشيرنوبل عام 1986).

مستواها بالبيكريل/كجم	النظائر المشعة الممثلة
الأغذية المعدة للاستهلاك الأدمي	
10	Pu^{239} ، Am^{241} أمريكيوم ، البلوتونيوم
100	Sr^{90} السترانشيوم
1000	I^{131} ، Cs^{134} ، Cs^{137} اليود ، السيزيوم
اللبن وأغذية الأطفال	
1	Pu^{239} ، Am^{241} أمريكيوم ، البلوتونيوم
100	Sr^{90} ، I^{131} السترانشيوم ، اليود
1000	Cs^{137} ، Cs^{134} السيزيوم

* المصدر : Codex Alimentarius Comission, 1989

4.5. أسئلة عامة

- 1- تم تعيينك رئيسا لمختبر لفحص الأغذية ، وكان من ضمن التقديرات التي تجريها تقدير العناصر المعدنية ، وضح أهم أنواع الأجهزة التي تختارها مبينا أسس إختيارك لتلك الأجهزة .
- 2- بين أهم الإعتبارات والقواعد العامة التي يجب مراعاتها وتفهمها جيدا قبل البدء في تقدير العناصر المعدنية .
- 3- ناقش الأسس العلمية لطرق الوزن النوعى لتقدير العناصر المعدنية ، موضحا أهم عيوبها ومميزاتها .
- 4- بين الأسس العلمية لتقدير العناصر المعدنية بالطرق التالية :
 - * بتفاعلات الأكسدة والإختزال .
 - * طريقة موهر لتقدير الملح .
 - * طريقة فولهارد لتقدير الكلوريد .
 - * بالطرق اللونية .
 - * بالإلكترودات الإختيارية للأيونات .
- 5- ما هى الإعتبارات الواجب مراعاتها عند إعدادك لعينات مواد غذائية تمهيدا لتحليل العناصر المعدنية ؟
- 6- قارن بين طريقتى موهر وفولهارد لتقدير ملح الطعام فى الأغذية .
- 7- صف أهم الظروف التحليلية التى يجب تداركها عند تقدير العينة البلائك .
- 8- عندما قام فنى المعمل بتقدير العناصر المعدنية بطريقة الإلكترودات الإختيارية للأيونات غفل عن إضافة المحلول المنظم اللازم لضبط القوة الأيونية . هل تتصح الفنى بإستكمال التحليل بالعينة التى تم إعدادها ، أو تأمره بالبدء بعينات ومحاليل فياسية جديدة مع ضبط قوتها الأيونية بالمحاليل المنظمة اللازمة ؟ علل أسباب توجيهاتك ، ثم إشرح للفنى الأسس العلمية للتقدير الكمى للأيونات بإستخدام الإلكترودات .
- 9- إشرح أهم الإعتبارات الواجب مراعاتها عند تقديرك للعناصر المعدنية بطريقة الإلكترودات الإختيارية للأيونات ISE للحصول على نتائج مؤكدة .

- 10- ما هي أهم العوامل التي يجب وضعها في إعتبارك عند إختيارك لطريقة معينة لتقدير العناصر المعدنية إذا توفرت لديك كافة الأجهزة وكافة إمكانيات التحليل ؟
- 11- قررت شراء إلكتروم إختيارى للأيونات لتستخدمه في تقدير عنصر الصوديوم في الأغذية في المصنع الذى تعمل فيه . وضح أهم المزايا التى يحققها إختيارك عما لو كنت إخترت جهاز قياس الإمتصاص أو الإنبعاث النرى ، أو عزمت على إجراء التحليل بإحدى طريقتى موهر أو فولهارد . ثم وضح دون تحيز أهم عيوب إختيارك .
- 12- إشرح عملية إنتقالات الطاقة فى ذرات العناصر ، وضح عملية الترنيد *atomization* عند إلقاءك محاضرة عن تحليل العناصر المعدنية بطريقة قياس طيف الإمتصاص أو طيف الإنبعاث النرى .
- 13- بين أوجه التشابه والإختلاف بين طريقتى قياس طيف الإمتصاص ، قياس طيف الإنبعاث عند تحليلك للعناصر المعدنية .
- 14- ناقش بعض مصادر الأخطاء أثناء إعدادك لعينة ترغب فى تقدير عناصرها المعدنية بطريقة الإمتصاص النرى .
- 15- بصفتك مديرا لمختبر لرقابة الجودة فى أحد المصانع ، طلبت من أحد الفنيين إختيار طريقة رسمية (*AOAC*) لتقدير عنصر الصوديوم فى منتج غذائى معين . قام الفنى بتجميع تلك الطرق : طريقة فولهارد ، طريقة الإلكتروم الإختيارى للأيونات ، وطريقة قياس طيف الإنبعاث . وعندئذ سالك الفنى عن أهم الإختلافات بين هذه الطرق . وضح الأسس التى تشرح له بها إجابتك على أن توضح له الفرق بين الأسس العلمية لتلك الطرق ، ثم بين له لماذا إخترت من تلك الطرق طريقة دون أخرى .

مسائل :

- 1- تم تسجيل تلك البيانات عند تقدير الحديد فى دقيق مدعم . إحصب تركيز الحديد فى الدقيق وعبر عن إجابتك بالمجم/رطل دقيق . وكانت خطوات الإختبار والقياسات كالتالى :
- تم وزن 10 جم من الدقيق ، ثم تم نقلها إلى دورق كداهل 800 مل ، أضيف 20 مل ماء ، 5 مل حامض كبريتيك ، 25 مل من حامض النيتريك ، جرى تسخين

المخلوط حتى ظهور أبخرة ثالث أكسيد الكبريت " SO_3 ". بعد تبريد المخلوط أضف 25 مل ماء ، وتم ترشيح العينة ونقلها كيميا إلى ورق معيارى سعة 100 مل ثم أكمل الحجم بالماء المقطر حتى العلامة . تم إعداد المحلول القياسى للحديد بتركيزات 0 ، 2 ، 5 مجم حديد / لتر . ثم قراءة الإمتصاص الضوئى للمحاليل القياسية وللعينة بجهاز سبكتروفوتوميتر .

العينة	تركيز الحديد (مجم/لتر)	الإمتصاص الضوئى	الإمتصاص الضوئى المصحح
محلول قياسى رقم 1	0.00	0.01	0.00
محلول قياسى رقم 2	2.00	0.21	0.20
محلول قياسى رقم 3	5.00	0.51	0.50
الدقيق المدعم بالحديد	؟	0.38	0.37

الإجابة : 18.16 مجم حديد / رطل دقيق .

2- إشرح طريقة تقدير عناصر الكالسيوم ، البوتاسيوم ، الصوديوم فى غذاء أطفال باستخدام طريقة طيف الإنبعاث الذرى علما بأن تلك العناصر توجد فى غذاء الأطفال فى حدود 700 ، 730 ، 300 مجم /كجم على التوالى .

الإجابة : يفضل إتباع طريقة هيئة المحللين الكيمائيين الرسمية برقم 984.27 .
وفيما يلى أهم خطوات الإجراء :

- 1.2- رج علبه غذاء الأطفال جيدا .
- 2.2- إنقل 15.0 مل من غذاء الأطفال إلى ورق كداهل سعة 100 مل .
- 3.2- أضف 30 مل من حامض النيتريك - حامض البيركلوريك (بنسبة 2 : 1)
- 4.2- إترك العينة فترة الليل .
- 5.2- سخن حتى يحدث حرق كامل للعينة (إحذر أن هذا المخلوط قد يسبب إنفجارا ، لذلك إتبع تعليمات طريقة AOAC بعناية) .
- 6.2- إنقل بعناية كيميا لورق معيارى سعة 50 مل وخفف بالماء المقطر حتى العلامة.
- 7.2- قم بمعاييرة الجهاز . وإختر الأطوال الموجية التالية للتقدير 317.9 ، 766.5 ، 589.0 نانوميتر لعناصر الكالسيوم ، البوتاسيوم ، الصوديوم على التوالى . أعد

محاليل معايرة قياسية تحتوى على 200 ، 200 ، 100 نانوجرام / مل من عناصر Na ، K ، Ca على التوالى .

8.2- ستولى وحدة الحاسب الالى فى جهاز قياس طيف الإنبعاث الذرى حساب التركيزات فى العينات التى تم تحليلها .

9.2- لتحويل نتاجك إلى تركيزات العناصر فى غذاء الأطفال - إستخدم المعادلة التالية:

التركيز فى غذاء الأطفال = التركيز بالجهاز X 50 مل/15 مل

3- عند تقدير تركيز الكلوريد بطريقة الوزن النوعى كان وزن كلوريد الفضة 0.75 جم فما هو وزن الكلوريد فى العينة ؟

الحل : x جم كلوريد/0.75 جم كلوريد فضة - 35.45 جم/مول/143.3 جم/مول - 0.1855 جم كلوريد

4- تم تجفيف 10 جم من عينة مادة غذائية ، ثم تم حرقها لإنتاج الرماد ، ثم أجرى تحليلها لتقدير محتواها من الملح (NaCl) بطريق موهر Mohr وكان وزن العينة بعد تجفيفها 2 جم ، وكان وزن العينة بعد حرقها 0.5 جم . وبعد ذلك تمت معايرة الرماد بمحلول نترات فضة قياسي . فاستهلكت العينة 6.5 مل من نترات الفضة للوصول لنقطة الإنتهاء التى تم الإستدلال عليها باللون الأحمر عند إستخدام كرومات البوتاسيوم كدليل . وتمت معايرة محلول نترات الفضة بإستخدام 300 مجم من كلوريد البوتاسيوم المجفف . وكان حجم محلول نترات الفضة بعد التصحيح 40.9 مل . إحسب % للملح فى عينة المادة الغذائية .

الحل :

عيارية نترات الفضة = 0.3 جم كلوريد بوتاسيوم/مل نترات الفضة x 74.555 جم كلوريد بوتاسيوم/مول

$$= 0.3 \text{ جم} / 4.9 \times 74.555 = 0.0984 \text{ عيارى}$$

$$0.0984 \text{ مول نترات فضة} \times (0.0065 \text{ لتر}) = 0.0006396 \text{ مول أيون فضة } Ag^+$$

$$= 0.0006396 \text{ مول أيون كلوريد } Cl^-$$

$$= 0.0006396 \text{ مول كلوريد صوديوم } NaCl$$

∴ (0.0006396 مول كلوريد صوديوم) x 58.5 جم كلوريد صوديوم/مول = 0.0374 جم كلوريد صوديوم

5- جففت 25 جم من عينة مادة غذائية ن ثم حرقت لإنتاج الرماد ، وأجرى تحليلها لمعرفة محتواها من كلوريد الصوديوم بإستخدام طريقة فولهارد . وكان وزن العينة المجففة 5 جم ، وكان وزن الرماد 1.0 جم . أضيف 30 مل من محلول نترات الفضة

0.1 ع إلى الرماد ، ثم رشح المخلوط . وأضيفت كمية ضئيلة من كبريتات الحديد النوشادرية *Ferric ammonium sulphate* إلى الراشح . ثم تمت معايرة الراشح باستخدام 3 مل من ثيوسيانات البوتاسيوم حتى نقطة الإنتهاء ذات اللون الأحمر .
أ- إحصب المحتوى الرطوبى للعينة .

ب- إحصب % للرماد فى العينة على أساس الوزن الجاف .

ج- إحصب % لملح الطعام فى العينة الأصلية (الوزن النرى للصوديوم 23 ، الكلور 35.5)

الحل :

أ- % للرطوبة = وزن العينة الرطبة (25جم) - وزن العينة الجافة (5جم) x 100/وزن العينة الرطبة = 80 %

ب- % للرماد على أساس الوزن الجاف = وزن الرماد (1جم) x 100 /وزن العينة الجافة (5جم) = 20 %

ج- عدد مولات الفضة Ag^+ المضافة = عدد مولات الكلوريد Cl^- + عدد مولات الثيوسيانات (SCN^-)

$$\text{عدد مولات } Ag^+ = (0.1 \text{ مول/لتر})(0.03 \text{ لتر}) = 0.003 \text{ مول}$$

$$\text{عدد مولات } SCN^- = (0.1 \text{ مول/لتر})(0.003 \text{ لتر}) = 0.0003 \text{ مول}$$

$$0.003 \text{ مول فضة} = \text{عدد مولات } Cl^- + 0.0003 \text{ مول } SCN^-$$

$$\therefore \text{عدد مولات } Cl^- = 0.0027 \text{ مول}$$

عدد جرامات $NaCl = 58.5 \times 0.0027 = 0.1580$ جم $NaCl$ /مول = 0.1580 جم كلوريد صوديوم

$$\% \text{ للملح} = 25.0 / 100 \times 0.1580 = 0.632$$

6- أجرى تقدير كمى للمركب x بطريقة لونية . إستخدم المعلومات التالية وقانون *Beer* لحساب % للمركب x فى العينة .

- أ- تم حرق 4 جرامات من العينة .
- ب- تم إذابة الرماد الناتج من حرق العينة في 1 مل حامض ثم أكمل الحجم في دورق معياري 250 مل حتى العلامة بالماء المقطر .
- ج- تم سحب 0.75 مل من المحلول من الدورق المعياري ثم أجرى عليه التفاعل اللوني وبعد حدوث التفاعل تم تجفيف ناتج التفاعل إلى 50 مل .
- د- كان الإمتصاص الضوئي لناتج التفاعل اللوني على طول موجي 595 يساوي 0.543 .
- هـ- كان ثابت الإمتصاص (أى معامل *molar extinction coefficient*) يساوي 1754 لتر⁻² سم⁻¹
- و- كان القطر الداخلى لأنبوبة القياس اللوني لجهاز الإسبكتروفوتوميتر 1 سم

الحل :

$$c \times b \times a = A$$

$$0.543 = 1.574 \text{ لتر جم}^{-1} \cdot \text{سم}^{-1} \times (1 \text{ سم}) \times C$$

$$C = 3.4498 \times 10^{-4} \text{ جم/لتر}$$

$$= 3.4498 \times 10^{-4} \text{ جم/مل}$$

$$= 3.4498 \times 10^{-4} \text{ جم/مل} \times 50 \text{ مل} = 1.725 \times 10^{-2} \text{ جم}$$

$$= 1.725 \times 10^{-2} \times 250 \text{ مل} / 0.75 \text{ مل} \times 4 \text{ جم} = 1.437 \text{ جم/جم}$$

$$\% \text{ للمركب } x \text{ في العينة} = 1000 / 100 \times 1.437 = 0.1437$$

REFERENCES المراجع 5.5

- AOAC International 1995. Official Methods of Analysis, 16th ed. AOAC International, Gaithersburg, MD.*
- Beaty, R.D. and Kerber, J.D. 1993. Concept, Instrumentation Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry. Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, C.T.*
- Codex Alimentarius Commission, 1989. Codex Alimentarius Abridged Version. Summarized and Edited by Barry L. Smith.*
- Comer, J. 1986. Ion selective and oxygen electrodes. Presented at IFT Short Course, "Instrumental Methods for quality assurance and Research" Dallas, TX, June 18 – 20.*
- Fennema, O.R. 1976. Principles of Food Science "Part -1 Food Chemistry. Marcel Dekker, Inc., New York.*
- Kirk, R.S. and Sawyer, R. 1991. Pearson's Composition and Analysis of foods. 9th ed. Longman Scientific and Technical, Essex, England.*
- Pomeranz, Y. and Meloan, C. 1994. Food analysis , Theory and practice. Chapman and Hall, New York, London.*
- Shoog, D. A. 1985. Principles of Instrumental analysis, 3rd ed. W.B. Saunders, Philadelphia, PA.*
- U.S. Department of Agriculture, agricultural Research Service, 1997. USDA Nutrient Data base for Standard Reference, Release 11-1.*