الفصل الرابع عشر

الأجهزة المخبرية الإكلينيكية
CLINICAL LABORATORY INSTRUMENTS

(١٤,١) التشخيص الطبي بالاختبارات الكيميائية
Medical Diagnosis with Chemical Tests

ينشأ عن غالبية العمليات المرضية تغيرات كيميائية في البيئة الداخلية للجسم الإنساني. وعموماً يمكن كشف هذه التغيرات بتحليل عينات مختلفة تُؤخذ من الجسم. ولا يساعد التحليل فقط في تشخيص الأمراض المختلفة وإنما أيضاً في تحديد تطور المعالجة والقيام بالتنبؤ. تؤخذ العينات من الجسم وتُحلَّل في ثلاث مناطق مختلفة ضمن منظومة المختبرات الطبية. هذه المناطق هي :

- *القسم الكيميائي* الذي يتعامل مع تحليل الدم والبول والسائل الدماغي الشوكي وسوائل أخرى لتحديد كمية مواد هامة مختلفة تحتويها هذه السوائل. إن غالبية الأجهزة الإلكترونية في المختبر الطبي موجودة في هذا القسم.
- *قسم علم الدم (الهيماتولوجيا)* الذي يتعامل مع تحديد أعداد وخواص مكونات الدم، وبشكل خاص خلايا الدم.
- *قسم علم الأحياء الدقيقة (ميكروبيولوجيا)* وفيه يتم إجراء الدراسات على نسج وسوائل جسم مختلفة لتحديد وجود عضويات دقيقة مرضية.

الدم هو المادة من الجسم الأكثر شيوعاً في تحليلها. وهذا لأن الدم يقوم بالوظيفة الأكثر أهمية وهي النقل، وكثير من العمليات المرضية تتجلى كتغيرات في الدم يمكن إظهارها. كما أن انحرافات عن التركيب الطبيعي للبول تعكس كثيراً من العمليات المرضية. وأثناء أي فحص كيميائي للدم فإنه يتم تحليل الجزء السائل من الدم (بلازما الدم) والعناصر المشكَّلة (خلايا الدم). تشغل البلازما حوالي ٦٠٪ من حجم الدم بينما تشغل خلايا الدم حوالي ٤٠٪. يتم الحصول على البلازما عن طريق الطرد المركزي لعينة الدم. وأثناء الطرد المركزي فإن خلايا الدم الثقيلة تتجمع في قعر أنبوب الطرد المركزي ويمكن بذلك فصل البلازما. إن البلازما سائل أصفر فاتح لزج، أي أنه تقريباً شفاف في مرحلة الصيام.

(١٤,٢) القياس الطيفي الضوئي

Spectrophotometry

التحليل الطيفي الضوئي هو الطريقة الأكثر أهمية من بين جميع طرق التحليل الجهازية في الكيمياء الطبية. هذه الطريقة مبنية على أساس امتصاص الإشعاع الكهرومغناطيسي في المجال المرئي وفوق البنفسجي وتحت الأحمر. وطبقاً للنظرية الكمية فإن حالات الطاقة لذرة أو جزيء معرَّفة ولذلك فإن الانتقال من حالة إلى أخرى يتطلب مقداراً محدداً من الطاقة. فإذا ما تم تطبيق هذه الطاقة من مصدر إشعاع خارجي فإن الكمية الدقيقة من الطاقة المطلوبة للتسبب بتغيير من حالة معطاة إلى أخرى سوف يتم تقديمه من فوتونات ذات تردد وحيد محدد يمكن بذلك امتصاصها انتقائياً.

إن دراسة ترددات الفوتونات التي يتم امتصاصها سوف يوفر بالتالي معلومات حول طبيعة المادة. كما أن عدد الفوتونات الممتصة قد يوفر أيضاً معلومات حول عدد ذرات أو جزيئات المادة الموجودة في حالة معينة. وهذا بالتالي يقدم لنا طريقة للحصول على تحليل نوعي وكمي لمادة ما.

تمتلك الجزيئات ثلاثة أنواع من الطاقة الداخلية: الإلكترونية والاهتزازية والدورانية. وعندما يمتص جزيء طاقة إشعاعية فإن ذلك قد يزيد من طاقته الداخلية بطرق شتى. يتم جعل حالات الطاقة الجزيئية المختلفة كمية، وعموماً فإن كمية الطاقة الضرورية للتسبب بأي تغيير في أي من حالات الطاقة أعلاه سوف تقابل مناطق محددة من الطيف الكهرومغناطيسي. تقابل الانتقالات الإلكترونية المناطق فوق البنفسجية والمرئية والانتقالات الاهتزازية المناطق تحت الحمراء وتحت الحمراء القريبة والانتقالات الدورانية المناطق تحت الحمراء وتحت الحمراء البعيدة.

تُعرف الطريقة المبنية على امتصاص الإشعاع من مادة بالتنظير الطيفي الامتصاصي. الميزات الأساسية لطرق القياس الطيفي هي السرعة والحساسية لكميات صغيرة جداً من التغير ومنهجية التشغيل البسيطة نسبياً. الزمن المطلوب للقياس الفعلي قصير جداً ومعظم وقت التحليل يذهب في الحقيقة في تحضير العينات.

إن منطقة الطيف الكهرومغناطيسي المستخدمة عادة في عمل التنظير الطيفي محدودة جداً. يمثل الضوء المرئي جزءاً صغيراً جداً فقط من الطيف الكهرومغناطيسي وعموماً يغطي مجالاً ما بين (٣٨٠-٧٨٠) ميكرومتر. تمتد منطقة فوق البنفسجي من (١٨٥) ميكرومتر إلى الضوء المرئي. تقع الموجات الأقصر في منطقة فوق البنفسجي البعيدة التي تتراكب مع جزء الأشعة السينية الطري من الطيف. تغطي منطقة تحت الأحمر أطوال موجات فوق المجال المرئي.

(١٤,٢,١) تفاعل الإشعاع مع المادة Interaction of Radiation with Matter

عندما تضرب حزمة من طاقة مشعة سطح مادة ما فإن الإشعاع يتفاعل مع ذرات وجزيئات المادة. يمكن للإشعاع أن يتم إرساله أو امتصاصه أو بعثرته أو عكسه أو يمكن له أن يهيِّج أَلَقاً وذلك حسب خواص المادة. ومع ذلك فالتفاعل لا يستلزم نقلاً دائماً للطاقة.

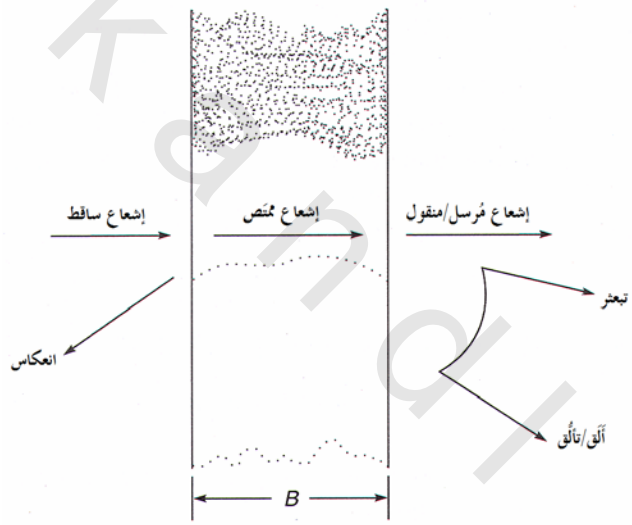
إن السرعة التي ينتشر بها الإشعاع خلال وسط ما هي أقل من سرعته في الفراغ، وهذه تعتمد على نوع وتركيز الذرات والأيونات والجزيئات الموجودة في الوسط. ويوضح الشكل رقم (١٤,١) الإمكانيات المختلفة التي يمكن أن تنشأ عندما تضرب حزمة إشعاع مادة ما. هذه الإمكانيات هي :

أ) الإشعاع يمكن أن يُرسَل مع حدوث امتصاص ضئيل وبالتالي من دون ضياع كبير في الطاقة.

ب) اتجاه انتشار الحزمة يمكن أن يتغير بالانعكاس أو الانكسار أو الانعراج (الحيود) diffraction أو التبعثر.

ج) يمكن للطاقة المشِعة أن تُمتَص جزئياً أو كلياً من قبل المادة.

نهتم في القياس الطيفي الضوئي للامتصاص عادة بالامتصاص والإرسال. وعموماً فإن الظروف التي يتم تحتها فحص العينة هي بحيث تبقي الانعكاس والتبعثر في حده الأدنى.



الشكل رقم (١٤,١). تفاعل الإشعاع مع المادة.

القياس الطيفي الضوئي للامتصاص مبني على مبدأ أن كمية الامتصاص التي تحدث تعتمد على عدد الجزيئات الموجودة في المادة الممتصة. ولذلك فإن شدة الإشعاع الذي يترك المادة يمكن أن تُستخدم كمؤشر على تركيز المادة.

لنفترض أن P_o هي الطاقة المشعة الساقطة و P هي الطاقة التي يتم إرسالها. تُسمى النسبة بين الطاقة المشعة التي يتم إرسالها من قبل عينة إلى الطاقة المشعة التي تسقط على العينة بالإنفاذ (أو الإرسال) transmittance (T) :

$$\text{Transmittance (T)} = p/p_O$$

$$\% \text{ Transmittance} = (p/p_O) \times 100$$

يسمى اللوغاريتم للأساس عشرة لمعكوس الإنفاذ (الإرسال) بالامتصاص Absorbance :

$$\begin{aligned} Absorbance &= \log_{10}(1/T) \\ &= \log_{10}(P_o/P) \\ \text{Optical density} &= \log_{10}(100/T) \end{aligned}$$

طبقاً لقانون بير - لامبرت Beer-Lambert law فإن:

$$P = P_o 10^{-\varepsilon bc}$$

حيث c هي التركيز وb طول مسار الضوء وε معامل التخميد extinction. يُحسب تركيز المادة c من الامتصاص والذي يسمى أيضاً التخميد (E) كما يلي:

$$\text{Absorbance (E)} = \log(P_o/P) = \varepsilon bc$$

وفي القياسات الطيفية الضوئية فإن ε و b ثابتتان تقريباً بحيث أنه من أجل تحديد معين فإن الامتصاص (A) يتغير فقط مع التركيز c. ولذلك فإذا ما تم رسم الامتصاص كمنحن تابع للتركيز فإننا نحصل على خط مستقيم. إن المنحني الذي يُحصل عليه من بيانات الإنفاذ سوف لن يكون خطاً مستقيماً ما لم يتم رسم الإنفاذ (أو الإنفاذ المئوي) على المحور اللوغاريتمي لورق نصف لوغاريتمي. يجب أن يكون للثابت a في قانون بير- لامبرت وحدات تقابل الوحدات المستخدمة للتركيز وطول مسار العينة.

تتألف الطريقة الكمية الأكثر اعتيادية المستخدمة من مقارنة مدى الامتصاص أو الإنفاذ لطاقة مشعة عند طول موجة معين من قبل محلول لمادة الاختبار وسلسلة من المحاليل المعيارية. وهذا يمكن أن يُعمَل بمقارنات لونية بصرية أو بمقاييس ضوء أو بمقاييس طيفية ضوئية.

(١٤,٣) أجهزة من نوع المقياس الطيفي الضوئي

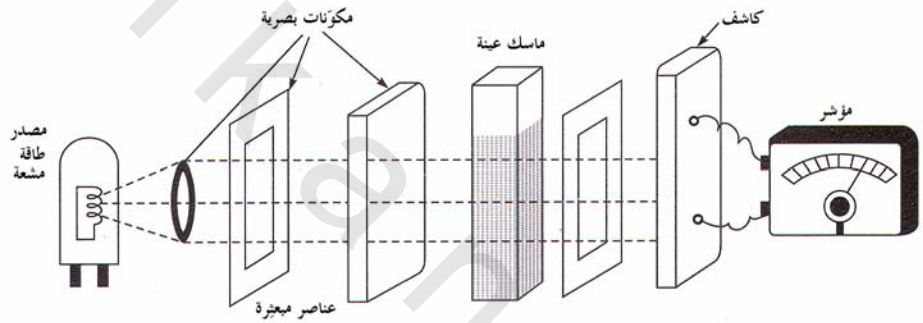
Spectrophotometer Type Instruments

يوضح الشكل رقم (١٤,٢) ترتيبة مكونات جهاز من نوع المقياس الطيفي الضوئي نموذجي. المكونات الأساسية هي:

- مصدر للطاقة المشعة قد يكون مصباح تنغستن أو قوس كسينون- زئبق أو مصباح انفراغ هيدروجين أو دويتيريوم ... الخ.

obeikandl.com

- ترتيبة الترشيح من أجل انتقاء حزمة ضيقة من الطاقة المشعة. وهذه قد تكون مرشح امتصاص طول موجة وحيد أو مرشح تداخل أو موشور أو حزيز انعراج (حيود) diffraction grating.
- نظام بصري لإنتاج حزمة متوازية من الضوء المرشَّح للمرور عبر خلية امتصاص (كوفيت). يمكن للنظام أن يتضمن عدسات ومرايا وشقوق وحجاب حاجز ... الخ.
- نظام كشف لقياس الطاقة المشعة غير الممتصة والذي قد يكون العين البشرية أو خلية بطبقة حاجزة barrier-layer cell أو أنبوب ضوئي أو أنبوب مضاعف ضوئي.
- نظام قراءة أو إظهار يمكن أن يكون مقياساً مؤشراً أو شاشة إظهار رقمية.



الشكل رقم (١٤,٢). المكونات المختلفة لجهاز من نوع مقياس طيفي ضوئي.

(١٤,٣,١) مصادر الإشعاع Radiation Sources

إن وظيفة مصدر الإشعاع هو تأمين شدة ضوء كافية تكون مناسبة لإجراء قياس. إن مصدر الضوء الأكثر شيوعاً وملاءمة هو مصباح التنغستن. يتكون هذا المصباح من فتيلة تنغستن مغلق عليها في ظرف زجاجي. وهو رخيص وشديد وذو موثوقية. إن الجزء الرئيسي من الطاقة المنبعثة من مصباح تنغستن يقع في المنطقة المرئية وفقط حوالي (١٥-٢٠٪) يقع في المنطقة تحت الحمراء.

من المرغوب فيه عند استخدام مصباح تنغستن أن يتم استخدام مرشح امتصاص حرارة بين المصباح وماسك العينة ليمتص معظم الإشعاع تحت الأحمر من دون أن ينقص بشكل جدي من الطاقة عند طول الموجة المرغوب فيه. أما من أجل العمل في المنطقة فوق البنفسجية فإنه يتم استخدام مصباح انفراغ هيدروجين أو دويتيريوم.

تضع المادة المغلفة للمصباح في هذه المصابيح حداً لأصغر طول موجة يمكن إرسالها. فمثلاً الكوارتز مناسب فقط حتى (٢٠٠) ميكرومتر والسيليكا حتى (١٨٥) ميكرومتر. يتم تركيز الإشعاع من انفراغ المصباح في مناطق طول موجة ضيقة لخطوط الانبعاث. وعملياً ليس هناك انبعاث فيما وراء (٤٠٠) ميكرومتر في هذه المصابيح. ولهذا

السبب فإن المقاييس الطيفية الضوئية سواء في مناطق الضوء المرئي وفوق البنفسجي لها مصدرا ضوء يمكن انتقاؤهما يدوياً للعمل المناسب.

يمكن استخدام مصباح تنغستن من أجل العمل في المنطقة تحت الحمراء. ومع ذلك، وبسبب الامتصاص المرتفع للغلاف الزجاجي ووجود انبعاث غير مرغوب فيه في المجال المرئي فإن مصابيح التنغستن لا يتم تفضيلها. وفي مثل هذه الحالات يتم تفضيل فتائل نرنست Nernst filaments أو مصادر أخرى من نوع مشابه.

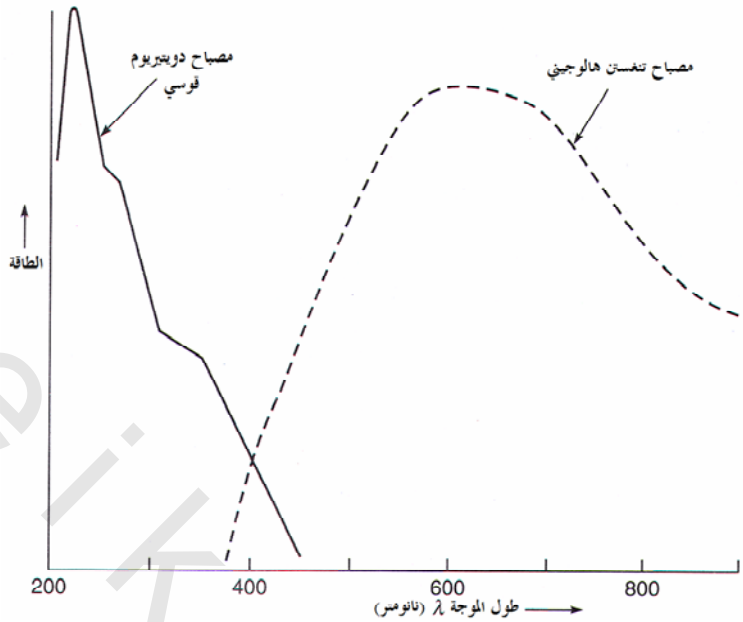
ويتم تشغيلها عند درجات حرارة منخفضة وتبقى تشع طاقة كافية. أما من أجل العمل الأَلَقي fluorescent فإن الأمر يتطلب حزمة قوية من الضوء فوق البنفسجي، ويتم تحقيق هذا المتطلب بمصباح قوس كسينون أو بخار زئبق. وعندما يتم استخدام هذه الأنواع من المصابيح فإن ترتيبات التبريد تكون ضرورية جداً.

يتم تشغيل مصابيح الزئبق عادة من خط التغذية الرئيسي بالتيار المتناوب مباشرة عن طريق خانق كبح تسلسلي. هذه الطريقة تعطي شيئاً من الاستقرار المتأصل لاستطاعة المصباح وتؤمن بشكل آلي جهد التأيين الضروري. إن خانق الكبح صغير فيزيائياً ويتم الحصول على تسخين سريع حتى درجة حرارة تشغيل المصباح.

تستخدم الأجهزة الحديثة مصدر ضوء تنغستن- هالوجين ذا شدة خرج أعلى من مصباح التنغستن العادي في منطقة التبديل (٣٢٠-٣٨٠) نانو متر المستخدمة في القياس اللوني والطيفي الضوئي. وهي تملك أيضاً عمراً أطول ولا تعاني من اسوداد مغلف المصباح الزجاجي. أما في منطقة فوق البنفسجي من الطيف فقد حل مصباح الدويتيريوم محل مصباح الانفراغ الهيدروجيني كمصدر للأشعة فوق البنفسجية. ينبغي أن تكون مصادر الإشعاع مستقرة بشكل عالٍ ومن المفضل أن تبعث طيفاً مستمراً.

يؤمن مصباح قوس الدويتيريوم انبعاثا عالي الشدة واستمرارية ملائمة في المجال (١٩٠-٣٨٠) نانو متر. إن غلافاً من الكوارتز أو السيليكا ضروري ليس فقط لتأمين حاجز حراري وإنما أيضاً لبث أطوال موجات أقصر من الإشعاع فوق البنفسجي. العامل الذي يحد هو عادة الحد الأدنى للبث الجوي عند حوالي (١٩٠) نانو متر. يوضح الشكل رقم (١٤,٣) خرج الطاقة كتابع لطول الموجة في حالة مصباح قوس الدويتيريوم ومصباح التنغستن- هالوجين.

تتضمن ترتيبات التغذية بالطاقة في المقاييس الطيفية الضوئية أية تتابعات إقلاع ضرورية للمصابيح القوسية كما أن التبديل بين المصادر عند طول الموجة المناسب عبارة عن تتابعات ميكانيكية أوتوماتيكية. يتم توريد المصابيح عادة على قواعد تركيب ذات ضبط محرقي مسبق أو أنها تتضمن آليات ضبط بسيطة من أجل الإحلال السهل.



الشكل رقم (١٤,٣). خرج الطاقة كتابع لطول الموجة من أجل مصباح قوس دوتيريوم ومصباح تنغستن - هالوجين.

(١٤,٣,٢) المرشحات البصرية Optical Filters

يمكن لأي مرشح أن يُعتبر كأي وسط شفاف يمكِّن عن طريق بنيته أو تركيبته أو لونه من عزل إشعاع بطول موجة معين. ولهذه الغاية فإن المرشحات المثالية ينبغي أن تكون أحادية اللون بمعنى أنها يجب أن تعزل إشعاعاً من طول موجة واحد فقط. يجب أن يستوفي أي مرشح المتطلبين التاليين:

أ) إنفاذ عالٍ عند طول الموجة المرغوب فيها.

ب) إنفاذ منخفض عند أطوال موجة أخرى.

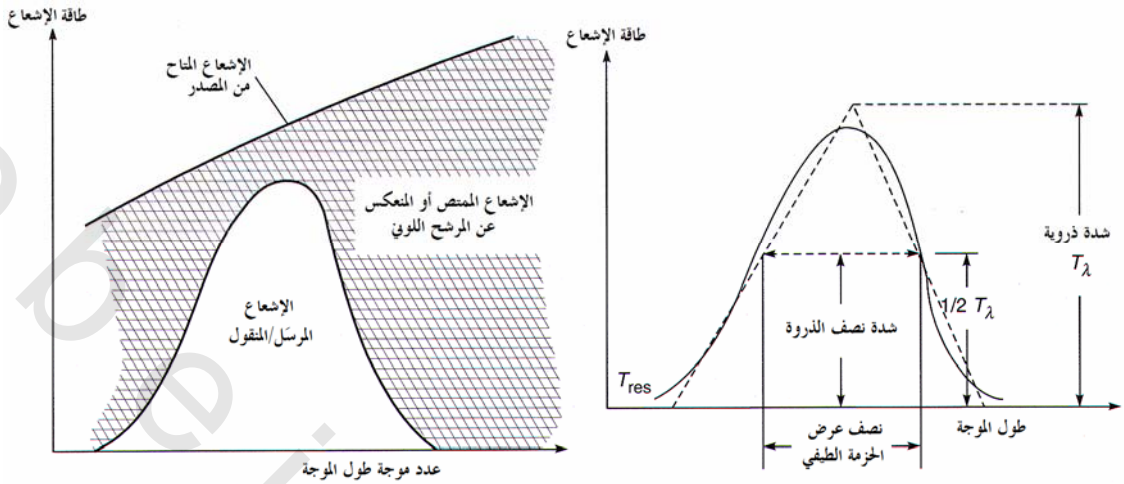
إن المرشحات مع ذلك تُرسل من الناحية العملية منطقة عريضة من الطيف. وبالإشارة إلى الشكل رقم (١٤,٤) فإنها تُميَّز بما يلي:

- إرسال الضوء النسبي عند النهاية العظمى للمنحني T_λ

- عرض منطقة الطيف المرسَل (نصف العرض: مجال طول الموجة بين النقطتين على منحني الإرسال اللتين تكون عندهما قيمة الإرسال تساوي نصف T_λ).

- T_{res} (القيمة المتبقية للإرسال في الجزء الباقي من الطيف).

إن المرشح المثالي سوف يتمتع بأعلى قيمة لـ T_λ وأدنى قيم لنصف عرض الإرسال و T_{res}. يمكن تصنيف المرشحات بشكل واسع كمرشحات امتصاص ومرشحات تداخل.



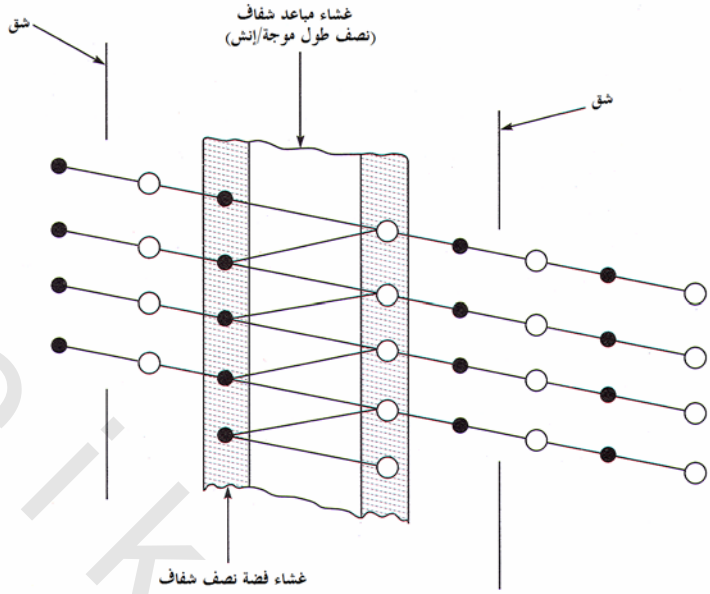
الشكل رقم (١٤,٤). الخواص البصرية لمرشح ضوء.

مرشحات الامتصاص: يتكون النوع الامتصاصي للمرشح البصري عادة من أوساط لونية: زجاجيات وأغشية ملوَّنة (جيلاتين، ... الخ)، ومحاليل للمواد الملوَّنة. هذا النوع من المرشحات له عرض حزمة طيفي واسع يمكن أن يكون ٤٠ إلى ٥٠ ميكرو في العرض عند نصف الإنفاذ الأعظمي. فاعليته في الإرسال ضعيفة جداً وهي من مرتبة ٥-٢٥٪.

غالباً ما تُستخدم مرشحات مركبة مكونة من مجموعة من مرشحات واحدية. تتكون مجموعة تجميع واحدة من مرشحات بطول موجة طويل وقطع حاد والأخرى من مرشحات بطول موجة قصير وقطع. هناك تجميعات متاحة من حوالي ٣٦٠ نانو متر إلى ٧٠٠ نانو متر.

مرشحات التداخل: تتكون هذه المرشحات عادة من طبقتين نصف شفافتين من الفضة مرسَّبتين على زجاج بالتبخير في الفراغ ومفصولتين بطبقة من عازل كهربائي (كبريت الزنك ZnS أو ثاني فلوريد المغنيز MgF_2). يتم في هذه الترتيبة الحفاظ على الطبقتين نصف الشفافتين قريبتين جداً من بعضهما. الطبقة الفاصلة مصنوعة من مادة لها قرينة انكسار منخفضة. تحدد سماكة طبقة العازل الكهربائي طول الموجة التي يتم إرسالها.

يوضح الشكل رقم (١٤,٥) مسار أشعة الضوء عبر مرشح تداخل. جزء من الضوء الذي يتم إرساله من الغشاء الأول يتم انعكاسه من على الغشاء الثاني ومن ثم ينعكس ثانية من على الوجه الداخلي للغشاء الأول، حيث أن سماكة الطبقة المتوسطة هي نصف طول موجة الذروة المرغوب فيها. فقط الضوء الذي ينعكس مرتين سيكون في نفس الطور وسيخرج من المرشح، وأي أطوال موجة أخرى مع فروقات في الطور سوف تسبب تداخلاً هداماً. التداخل البناء بين أزواج مختلفة في أشعة الضوء المنضَّدة يحدث فقط عندما يكون الفرق في المسار مساوياً لطول موجة واحد أو مضاعفات ذلك.



الشكل رقم (١٤,٥). مسار أشعة الضوء عبر مرشح تداخل.

تسمح مرشحات التداخل لحزمة أطوال موجة أكثر ضيقاً بالمرور وهي مشابهة لموحدات اللون في الانتقائية. وهي أبسط وأقل كلفة. إلا أنه بازدياد الانتقائية فإن الإنفاذ يتناقص. يتغير الإنفاذ لهذه المرشحات من ١٥ إلى ٦٠ بالمئة مع عرض حزمة طيفي من ١٠ إلى ١٥ نانو متر.

غالباً ما يتم استخدام مرشحات إرسال متعددة الطبقات من أجل إرسال فعال. وهذه تتميز بعرض حزمة تمرير من ٨ نانو متر أو أقل وبإنفاذ ذروة من ٦٠-٩٥٪. يمكن استخدام مرشحات التداخل مع مصادر ضوء عالية الشدة لأنها تقوم بإزالة الإشعاع غير المرغوب فيه بالإرسال والإنعكاس أكثر منه بالامتصاص.

(١٤,٣,٣) موحدات اللون Monochromators

موحدات اللون أنظمة بصرية تؤمن عزلاً أفضل للطاقة الطيفية من المرشحات البصرية ، ويتم لذلك تفضيلها حيث يكون مطلوباً عزل حُزَم ضيقة من طاقة مشعة. تتضمن موحدات اللون عادة موشوراً صغيراً من زجاج الكوارتز أو نظام حزيز انعراج (حيود) diffraction grating كأوساط للبعثرة.

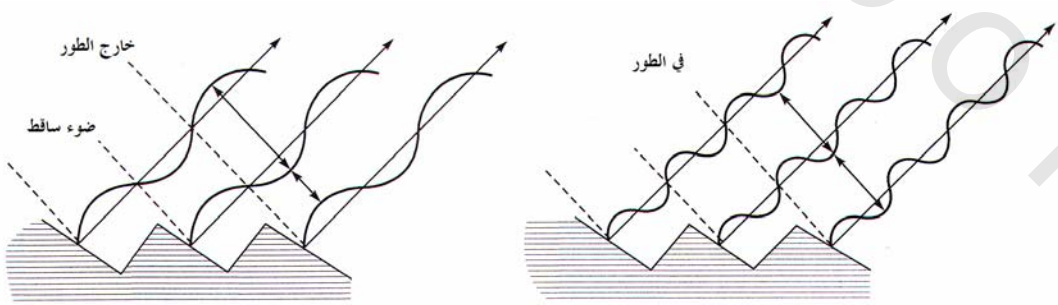
يتم تمرير الإشعاع من مصدر ضوء إما مباشرة وإما عن طريق عدسة أو مرآة إلى داخل الشق الضيق لموحد اللون ويُسمح له بأن يسقط على وسط مبعثر حيث يتم عزله. إن فعالية مثل موحدات اللون تلك أفضل بكثير من تلك التي للمرشحات ويمكن الحصول على أنصاف عروض حزمة طيفية من ١ نانو متر أو أقل في مناطق الطيف فوق البنفسجي والمرئي.

موحدات اللون الموشورية : يعتمد عزل أطوال موجة مختلفة في موحد لون موشوري على حقيقة أن قرينة انكسار المواد تختلف باختلاف أطوال الموجات. فإذا ما سقطت حزمة إشعاع متوازية على موشور فإن الإشعاع بطولي موجة مختلفين سوف ينكسر بزاويتي انكسار مختلفتين. وكلما كان الاختلاف بين هاتين الزاويتين أكبر كلما كان عزل طولي الموجة أسهل. وقد أصبح هذا اعتباراً مهماً من أجل اختيار مادة الموشور ؛ لأنه سيتم فقط اختيار تلك المواد التي تتغير قرينة انكسارها بحدة مع طول الموجة.

يمكن أن يُصنع الموشور من الزجاج أو الكوارتز. مواشير الزجاج ملائمة لإشعاعات في المجال المرئي مبدئياً بينما يمكن لموشور الكوارتز أن يغطي الطيف فوق البنفسجي أيضاً. لقد وُجد أن التبعثر الذي يعطيه الزجاج أكبر بثلاث مرات من ذاك الذي للكوارتز. إلا أن الكوارتز يبدي خاصية الانكسار المزدوج.

ولذلك فإنه يتم أخذ قطعتين من الكوارتز (واحدة يمينية والأخرى يسارية) ويتم لصقهما ظهراً لظهر في بناء موشور ٦٠ درجة (تركيبة كورنو Cornu mounting) ، أو أن الطاقة يجب أن تُعكس وتُعاد عبر موشور ٣٠ درجة وحيد بحيث إنها تمر عبر الموشور في كلا الاتجاهين (تركيبة ليترو Littrow mounting). يجب أن يكون سطحا الموشور ملمَّعان بعناية ومسطَّحين بصرياً. مقاييس الطيف الموشورية مكلفة عادة وذلك بسبب متطلبات الدقة وصعوبة الحصول على كوارتز بأبعاد مناسبة.

حزيزات الانعراج (الحيود) diffraction gratings **:** يمكن لموحدات اللون أن تستفيد أيضاً من حزيزات الانعراج كوسط مبعثر. يتكون حزيز الانعراج من مجموعة من أخاديد متوازية مسطَّرة على سطح عاكس شديد التلميع. عندما يوضع الحزيز داخل حزمة إشعاع متوازٍ بحيث تتم إضاءة سطح واحد من الحزيز فإن هذا السطح يعمل كمرآة ضيقة جداً. يتراكب الإشعاع من هذه المرآة الأخدودية مع الإشعاع من الأخاديد المجاورة (الشكل رقم (١٤,٦)).



الشكل رقم (١٤,٦). ظاهرة التبعثر في حزيزات الانعراج.

ولذلك فإن الأمواج سوف تتداخل مع بعضها بعضاً. من ناحية أخرى قد يحدث أن طول موجة الإشعاع هي بحيث أن فواصل الأخاديد في اتجاه الإشعاع هي عدد كامل من أطوال الموجة. عندها فإن الموجات ستكون متطاورة (في نفس الطور) وسوف يُعكَس الإشعاع دون اضطراب. عندما لا تكون هذه الفواصل عدداً كاملاً من أطوال الموجة فسيكون هناك تداخل هدام وسوف تلغي الموجات بعضها بعضاً ولن يُعكَس إشعاع. من الممكن تغيير طول الموجة المنعكسة وذلك بتغيير الزاوية التي يضرب بها الإشعاع الحزيز.

التعبير الذي يربط طول موجة الإشعاع مع الزاوية (θ) التي ينعكس بها يُعطى بالعلاقة:

$$m\lambda = 2d \sin\theta$$

حيث d هي المسافة الفاصلة للأخاديد والمعروفة بثابت الحزيز وm هي مرتبة أو درجة التداخل. فعندما تكون m=1 فإن الطيف يُعرف بأنه من المرتبة الأول ومع m=2 فإن الطيف يُعرف بأنه من المرتبة الثانية.

إن قوة دقة التمييز لحزيز تُحدَّد بحاصل الضرب mN حيث N هو العدد الكلي للأخاديد أو الخطوط على الحزيز. ومقارنة مع المواشير فإن الحزيزات توفر قوة دقة تمييز أعلى بكثير ويمكن استعمالها في جميع المناطق الطيفية. فالحزيزات سوف تعكس عند أي زاوية إشعاعاً بطول موجة λ وأيضاً $\lambda/2$ ، $\lambda/3$ ، ...الخ. هذا الإشعاع غير المرغوب فيه يجب إزالته بواسطة مرشحات أو موحدات لون أولية premonochromator، وإلا فإنه سيظهر كضوء تناثري.

غالبية الأجهزة الحديثة الآن تستخدم حزيز انعراج كعنصر بعثرة في موحدات اللون، حيث أن المواشير عموماً لها أداء ضعيف فيما يتعلق بالضوء المتناثر وتتطلب كامات دقة معقدة لتعطي تدريج طول موجة خطياً. ويمكن حتى إنتاج نسخ متطابقة من الحزيزات برخص أكثر من المواشير وتتطلب فقط آلية قضيب جيبي بسيطة من أجل تدريج طول الموجة.

يمكن لحزيز انعكاس نموذجي أن يكون له ١٢٠٠ أخدود في الميليمتر، وهذا يعني أن الأخاديد مفصولة عن بعضها بحوالي (٨٠٠) نانو متر. يمكن للحزيز أن يكون بعرض ٢٠ ميليمتر أو أكثر مما يعطي مجموعاً كلياً للأخاديد هو (٢٤٠٠٠) أخدود على الأقل. وللحصول على تداخل بنّاء عبر هذا العدد الكبير من الأخاديد ببعثرة ضوء قليلة فإن شكل الأخاديد والفاصل بينها يجب أن تكون دقيقة ضمن حدود بضعة نانو متر لتعطي حزيزاً ذا نوعية عالية. إن تطوير آلات تحزيز ألماس ميكانيكية تعطي حزيزاً عالي الجودة بالقرب من هذه الدقة يسبب مشاكل تكنولوجية صعبة.

الحزيزات المجسمة (الهولوغرافية): تستخدم المقاييس الضوئية الطيفية الدقيقة حزيزات تداخل أو حزيزات هولوغرافية والتي لها أداء متفوق في التقليل من الضوء المتناثر بالمقارنة بحزيزات الانعراج. يتم صنع الحزيزات الهولوغرافية بتغطية أولى لقاعدة زجاجية بطبقة مقاوم ضوء والتي تُعرَّض لأهداب تداخل مولَّدة عن طريق تقاطع

حزمتي ضوء ليزر مسدَّدتين collimated. عندمايتم إظهار developed مقاوم الضوء فإنه يعطي نمطاً سطحياً من أخاديد متوازية. وعند تغطيتها بالألمنيوم فإنها تصبح حزيزات (أو أحازيز) انعراج.

وبالمقارنة مع الأحازيز المسطَّرة فإن أخاديد الأحازيز الهولوغرافية مفصولة عن بعضها بانتظام أكبر ومشكَّلة بشكل أنعم. وينشأ عن هذه الخصائص مستويات ضوء تناثري أخفض. وأكثر من ذلك فإنه يمكن إنتاج الأحازيز الهولوغرافية بوقت أقل من الأحازيز المسطَّرة. الأحازيز الهولوغرافية المستخدمة في المقاييس الضوئية الطيفية التجارية هي إما أحازيز رئيسية أصلية منتجة مباشرة بواسطة مقياس تداخل وإما أنها أحازيز منسوخة. يتم إعادة إنتاج الأحازيز المنسوخة من حزيز هولوغرافي رئيسي بصب أخاديدها على سطح من الريزين resin على قاعدة من الزجاج أو السيليكا. كلا نوعي الأحازيز يُغطى بسطح عاكس من الألمنيوم وفي النهاية بطبقة حامية من السيليكا أو فلوريد المغنزيوم. وتعطي الأحازيز المنسوخة أداء بجودة الرئيسية. باستطاعة العملية الهولوغرافية إنتاج أحازيز تصل تقريباً إلى الحد الأدنى النظري للضوء المتناثر.

(١٤,٣,٤) المكونات البصرية Optical Components

تُستخدم أنواع مختلفة من المكونات البصرية في بناء الأجهزة التحليلية المبنية على أساس مبدأ امتصاص الإشعاع. هذه المكونات يمكن أن تكون نوافذ ومرايا ومكثفات بسيطة. المواد المستخدمة في بناء هذه المكونات تشكل عاملا حرجاً وتعتمد بشكل كبير على مجال طول الموجة ذي الاهتمام. وفي العادة فإن الامتصاص لأي مادة ينبغي أن يكون أقل من ٠,٢ عند طول الموجة المستخدم. من المواد المستخدمة:

- بلورات سيليكات عادية مناسب للمجال ٣٥٠-٣٠٠٠ نانو متر.
- يمكن استخدام زجاج كوريكس corex خاص من أجل المجال ٣٠٠-٣٥٠ نانو متر.
- تحت ٣٠٠ نانو متر يتم استخدام الكوارتز أو السيليكا المصهورة. الحد للكوارتز هو ٢١٠ نانو متر.
- من أجل المجال ١٨٠-٢١٠ نانو متر فإنه يمكن استخدام السيليكا المصهورة شريطة أن يكون موحد اللون مغسولاً بالنتروجين أو الأرغون من أجل إلغاء الامتصاص عن طريق الأكسجين الجوي.

يتم التقليل من الانعكاسات من السطوح الزجاجية بتغليفها بفلوريد المغنيزيوم الذي يكون بسماكة بصرية تبلغ ربع طول موجة. وبهذا فإن آثار البعثرة يتم أيضاً تقليلها إلى حد كبير.

وبعينٍ على تخفيض حجم الحزمة أو جعلها متوازية فإنه يتم استخدام مكثفات. تعمل هذه المكثفات كمجاهر (ميكروسكوبات) بسيطة. وللتقليل من ضياعات الضوء فإنه يتم أحياناً إحلال مرايا ذات تسطيح أمامي front-surfaced محل العدسات من أجل تركيز أو تسديد حزمة الضوء في أجهزة الامتصاص. المرايا تكون مؤلمنة (مغطاة بالألمنيوم) على سطوحها الأمامية. وباستخدام المرايا فإنه يتم التقليل إلى الحد الأدنى من الزوغانات (الانحرافات) اللونية وعيوب أخرى لهذه العدسات.

تُستخدم فاصلات الحزمة في الأجهزة ذات الحزمة المزدوجة. وهذه يتم عملها بإعطاء طبقات تغطية تعددية مناسبة على المسطح البصري. يجب أن تحتفظ الحزمتان بالخواص الطيفية للحزمة الواردة. غالباً ما تُستخدم مرايا نصف مفضَّضة لفصل الحزمة. إلا أنها تمتص بعض الضوء في الغطاء المعدني الرقيق. ويمكن الحصول على فصل الحزمة أيضاً باستخدام مرآة موشورية أو رفوف من صفائح زجاجية أفقية رقيقة مفضضة على حروفها وموجهة بالتناوب إلى الحزمة الواردة.

(١٤,٣,٥) الكاشفات الحساسة للضوء Photosensitive Detectors

من المهم بعد عزل إشعاع بطول موجة معين في مرشح أو موحِّد لون أن يتم الحصول على قياس كمي لشدته. ويتم عمل ذلك بجعل الإشعاع يسقط على عنصر حساس للضوء يتم فيه تحويل الطاقة الضوئية إلى طاقة كهربائية. ويمكن قياس التيار الذي ينتجه هذا العنصر بواسطة مقياس غلفاني (غلفانومتر) حساس مباشرة أو بعد تضخيم مناسب.

يمكن استخدام أي نوع من الكاشفات الحساسة للضوء من أجل كشف وقياس الطاقة المشعة شريطة أن يكون له استجابة خطية في الحزمة الطيفية ذات الاهتمام وأن يكون له حساسية جيدة بما فيه الكفاية للتطبيق المحدد. هناك نوعان من الخلايا الكهروضوئية: الخلايا الفولتائية- الضوئية (الفوتوفولتائية) photo-voltaic والخلايا الباعثة- الضوئية photo-emissive. لقد تم وصف هذه الخلايا في الفصل الثالث.

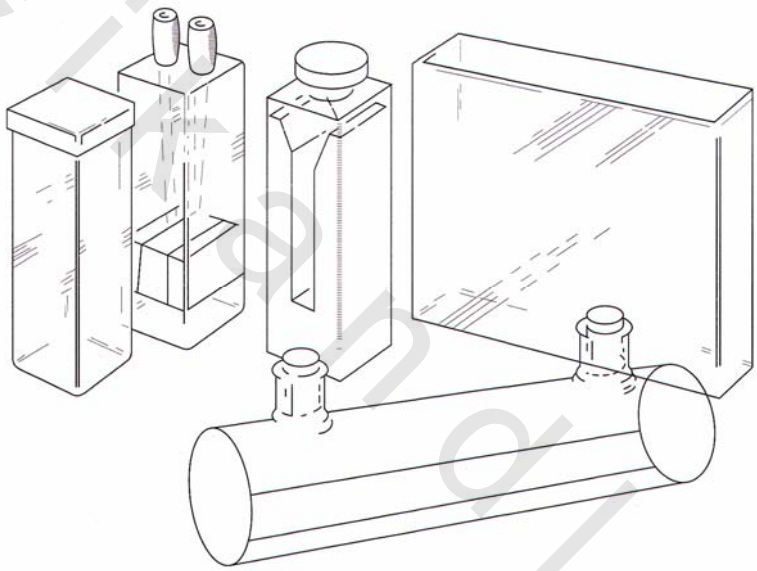
(١٤,٣,٦) ماسكات العينات Sample Holders

السوائل يمكن أن تكون محتواة في في خلية أو كوفيت cuvette مصنوعة من مادة شفافة مثل السيليكا أو الزجاج أو البرسبكس Perspex. إن وجوه هذه الخلايا التي يمر من خلالها الإشعاع تكون ملمَّعة بشكل عالٍ للمحافظة على ضياعات الانعكاس والتبعثر عند أدنى مستوى. إن العينات الصلبة غير مناسبة عموماً من أجل القياس الضوئي الطيفي المباشر. ومن العادي أن يتم حل المادة الصلبة في سائل شفاف. يمكن للغازات أن تُحتوى في خلايا مختومة أو مسدودة لجعلها كتيمة للهواء. يكون ماسك العينة عموماً مغروزاً في مكان ما في الفسحة بين مصدر الضوء والكاشف. ومن أجل غالبية التحليلات فإن خلية مستطيلة بطول مسرى ١٠ ميليمتر تكون عادة مقبولة.

أما في التحليلات حيث تكون حجوم دنيا فقط من عينات السائل عملية، فإنه يمكن استخدام خلايا ميكروية ذات حجوم بحدود ٥٠ ميكرو لتر. إن لغالبية خلايا السائل المستطيلة سدادات، ومن أجل تحاليل السوائل شديدة التطاير فإن بعض الخلايا يكون لها سدادات زجاجية مجلخة؛ لمنع هروب البخار. إن دراسات عينات السوائل المخففة أو ذات الامتصاص الضعيف أو العينات التي يتوجب كشف مكونات أثر trace فيها يتطلب خلية بطول مسار طويل. ومن أجل مثل هذه التطبيقات فإنه يتم استخدام خلية بـ ٥٠ سنتيمتر طول مسار وبحجم حوالي ٣٠٠ ميليلتر.

توفر خلايا السائل الاسطوانية قيماً أعلى لنسبة الحجم إلى طول المسار مما توفره الخلايا المستطيلة، وهي متاحة بأطوال مسار ٢٠ و٥٠ و١٠٠ ميليمتر وأحجام ٤ و٨ و٢٠ و٤٠ ميليلتر على الترتيب.

الخلايا القابلة للنزع مشابهة لتلك الإسطوانية ولها نوافذ من السيليكا سهلة الإزالة. إن خاصية قابلية النزع هذه مفيدة بشكل خاص من أجل احتواء عينات يصعب إزالتها وتنظيفها من الخلايا الإسطوانية التقليدية. يتم تزويد الخلايا القابلة للنزع بسدادات زجاجية مجلخة. ويوضح الشكل رقم (١٤,٧) مجموعة منتقاة من كوفيتات عينات نموذجية.



الشكل رقم (١٤,٧). مختارات من كوفيتات العينات.

(١٤,٤) مقاييس الألوان

Colorimeters

تستخدم طريقة القياس اللوني في شكلها الأبسط العين الإنسانية فقط كجهاز قياس. وهذا يستلزم المقارنة بوسائل بصرية للون محلول غير معروف مع اللون الذي ينتجه معيار وحيد أو سلسلة من المعايير. ويتم عمل المقارنة بالحصول على تطابق بين لون المجهول ولون لمعيار خاص بالمقارنة مع مجموعة معايير محضرة بطريقة مشابهة لتلك غير المعروفة. إن أخطاء من ٥ وحتى ٢٠٪ ليست غير شائعة بسبب عدم القدرة النسبية للعين على مقارنة شدات الضوء.

لقد كانت الطرق البصرية (طرق الرؤية) في الأيام الأولى مستخدمة بشكل شائع من أجل جميع القياسات اللونية، إلا أن الطرق الكهروضوئية قد حلت محلها الآن بشكل كبير، وهي تُستعمل حصرياً تقريباً من أجل

قياسات لونية كمية. هذه الطرق أكثر دقة وتزيل ضرورة تحضير مجموعة من المعايير في كل مرة يجري فيها قياس مجموعة مجاهيل.

وإذا تكلمنا بشكل دقيق فإن التحديد القياسي اللوني هو ذاك الذي يستلزم القياس بالرؤية للون وطريقة تستخدم قياساً كهروضوئيا ويشار إليها بطريقة قياس الضوء أو بالطريقة القياسية الضوئية الطيفية. وعلى كلٍّ فإن أي طريقة لها علاقة بقياس الضوء في المنطقة المرئية من الطيف الكهرومغناطيسي (٤٠٠-٧٠٠ نانو متر) يُشار إليها عادة على أنها طريقة قياسية لونية (طريقة قياس لون).

العينة في مقياس لون تكون في العادة سائلاً. تُزوَّد حجيرة العينة لمقياس لون بماسك ليحتوي الكوفيت الذي يتم فحص السائل فيه. ويُركَّب هذا الماسك عادة على شريحة فيها مكان لكوفيتين اثنين على الأقل، بحيث أنه يتم قياس كوفيت العينة وكوفيت المرجع أولاً ويتم تحريك مغلاق إلى داخل أو خارج حزمة الضوء إلى أن يعطي مقياس الميكرو أمبير انحرافاً يغطي كامل التدريج (قراءة ١٠٠٪ على تدريج T). يتم بعد ذلك تحريك العينة إلى داخل الحزمة وقياس الضوء المار عبرها كنسبة مئوية من القيمة المرجعية.

Sample Concentration = Standard Concentration x (Sample Reading/Reference Reading)

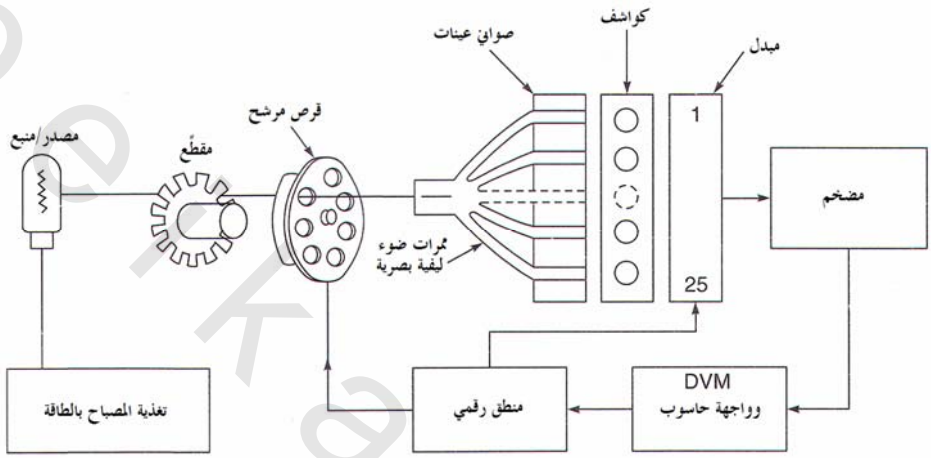
إن مقاييس اللون في غاية البساطة في بنيتها وعملها. وهي تُستخدم من أجل قدر كبير من العمل التحليلي حيث لا تكون الدقة العالية مطلوبة. السيئ في الأمر أن الأمر يتطلب عدداً من المرشحات لتغطية المناطق المختلفة لطول الموجة. كما أن عرض الحزمة الطيفي لهذه المرشحات كبير بالمقارنة مع ذاك الذي لحزمة الامتصاص الجاري قياسها. المكونات الأساسية لمقياس لون هي تلك الموضحة في الشكل رقم (١٤,٢). وهي متاحة بتشكيلات أحادية أو ثنائية الحزمة.

(١٤,٤,١) مقياس اللون متعدد القنوات (مقياس الضوء) Multi-channel Colorimeter (Photometer)

يتم إجراء عدد متزايد من التحاليل الكيميائية في المختبرات الصناعية ومختبرات المستشفيات، وفي غالبية هذه التحليلات يتم إجراء القياس النهائي بواسطة مقياس ضوء. ومن الواضح أنه من الممكن زيادة طاقة المختبر باستخدام مقاييس ضوء لها طاقة قياس كبيرة. وإن أحد الحدود للتحاليل السريعة هو السرعة التي يتم نقل العينات بها في مسار الضوء.

في مقياس الضوء متعدد القنوات، وبدلاً من إدخال عينة واحدة إلى مسار ضوء وحيد في كل مرة، فإنه يتم إدخال مجموعة من العينات. وتُجرى القياسات في نفس الوقت باستخدام العديد من مسارات الضوء الليفية البصرية والكواشف (الشكل رقم (١٤,٨))، ومن ثم يتم مسح العينات إلكترونياً بدلاً من ميكانيكياً. يتم ترتيب كوفيتات

العينات الـ ٢٤ في رف على شكل مصفوفة ثلاثة في ثمانية. تخدم القناة الخامسة والعشرون كحزمة مرجعية وتزيل أي انحرافات ممكنة للمصدر والكاشف. إن الزمن المطلوب لوضع رف الكوفيتات في وضعية القياس يماثل ذاك الضروري لوضع عينة واحدة في مبدل العينات.



الشكل رقم (١٤,٨). رسم تمثيلي لمقياس ضوء متعدد القنوات.

(١٤,٥) المقاييس الطيفية الضوئية

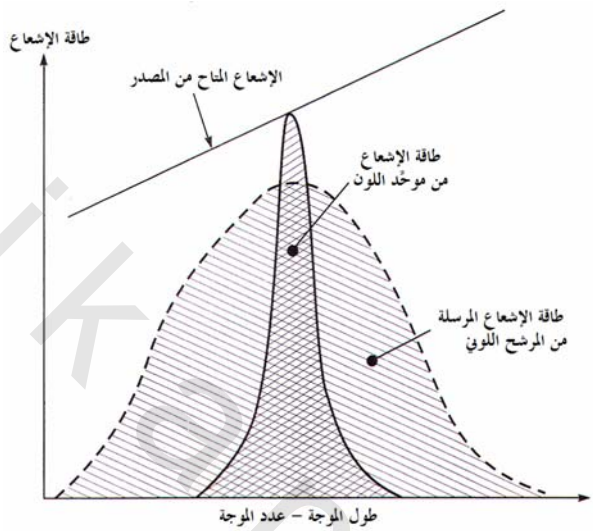
Spectrophotometers

إن المقياس الطيفي الضوئي جهاز يعزل أشعة وحيدة اللون بطريقة أكثر فعالية وتعدداً للجوانب من مرشحات اللون المستخدمة في مقاييس الضوء ذات المرشح. في هذه الأجهزة يُجعل الضوء من المصدر في حزمة متوازية ويُمَرر إلى موشور أو حزيز انعراج حيث يُبعثَر الضوء ذو أطوال الموجة المختلفة بزوايا مختلفة.

وبسبب صغر عرض الحزمة الطيفي فإن كمية الضوء الواصلة إلى الكاشف في مقياس طيفي ضوئي هي عادة أصغر بكثير من تلك المتاحة لمقياس لون (الشكل رقم (١٤,٩)). ولذلك فالمطلوب هو كاشف أكثر حساسية. يتم عادة استخدام مضاعف ضوئي أو خلية ضوئية فراغية. يمكن قياس الإشارة الكهربائية من الكاشف الكهروضوئي باستخدام مقياس ميكرو أمبير حساس. على أن تصنيع مقياس بالمجال والدقة المطلوبين أمر صعب ومكلف. وللتغلب على هذه المشكلة فإنه يتم تبني إحدى المقاربتين التاليتين :

أ) يمكن قياس إشارة الكاشف بواسطة جسر دقيق بمقاومة متغيرة (مقسم جهد). يتم التحكم بإشارة معكوسة بواسطة مقسم جهد دقيق إلى أن يُظهِر مقياس غلفاني حساس أنها توازن تماماً إشارة الكاشف وأن لا تيار يسري عبر المقياس الغلفاني. هذا المبدأ متبنى في المقياس الطيفي الضوئي وحيد الحزمة صنع شركة بيكمان (Beckman, Model DU).

ب) يتم تضخيم تيار الكاشف إلكترونياً وإظهاره مباشرة على مقياس ذي مؤشر أو بشكل رقمي. ميزة هذه الأجهزة هي سرعة القياس. وكما في حالة مقاييس اللون فإن الجهاز يتم ضبطه ليعطي قراءة إرسال ١٠٠٪ مع وجود العينة المرجعية في مسرى حزمة الضوء. يتم بعد ذلك تحريك العينة إلى داخل الحزمة ومراقبة النسبة المئوية للإرسال.



الشكل رقم (١٤,٩). مقارنة بين طاقة الإشعاع من موحد لون ومن مرشح لون.

وفي العادة فإن الأجهزة التجارية الحديثة أجهزة ثنائية الحزمة وذات قراءة رقمية و/أو تسجيل تستطيع تأمين قراءات للامتصاص والتركيز والنسبة المئوية للإرسال والامتصاص التفاضلي. كما أن من الممكن أيضاً عمل دراسات لمعدل التفاعل.

كما أنها يمكن استخدامها لتتضمن تقنيات متخصصة كفرز وتجميع العينات الأوتوماتيكي بالإضافة إلى ملحقات معينة. يمكن عمل القياسات عموماً بضوء ذي أطوال موجة من ٣٤٠ إلى ٧٠٠ نانو متر ومن ١٩٠ إلى ٧٠٠ مع مصدر من الدويتيريوم. في الأجهزة من النوع ذي الشق المتغير فإنه يمكن جعل الشق يتغير من ٠,٠٥ إلى ٢ ميليمتر. دقة طول الموجة ±٠,٥ نانو متر. المسجلات تكون عادة من النوع أحادي القناة ذي الورق الشريطي ومقسم الجهد. تتم معايرتها من ٠,١ إلى ٢ امتصاص A أو ١٠ إلى ٢٠٠٪ من كامل تدريج الإنفاذ T. المسجل المستخدم مع المقاييس الطيفية الضوئية لها أربع سرعات مسح طول موجة ١٠٠ و٥٠ و ٢٠ و ٥ نانو متر / ميليمتر وسبع سرعات ورق ١٠ و ٥ و ٢ و ١ و ٠,٥ و ٠,٢ و ٠,١ إنش/دقيقة. له حساسية من ١٠٠ ميلي فولت وحدات امتصاص أو ١٠٠ميلي فولت/١٠٠٪ إنفاذ (100mV/100%T).

عند مسح مجال طول موجة ضيّق فإنه قد يكون من المناسب استخدام عرض شق ثابت. وفي العادة يتم الإبقاء عليه عند ٠,٨ ميليمتر. أما في الأجهزة ذات عرض الشق القابل للضبط فينبغي اختياره بحيث يكون عرض الشق الطيفي الناتج عُشر عرض حزمة العينة المراقَب تقريباً، بمعنى أنه إذا كانت حزمة الامتصاص بعرض ٢٥ نانو متر عند نصف ارتفاعها فإن عرض الشق الطيفي ينبغي أن يكون ٢,٥ نانو متر. وهذا يعني أن عرض الشق الموضوع على الجهاز ينبغي أن يكون ١ ميليمتر. وهذا يتم حسابه من بيانات التبعثر، حيث أن البعثرة الفعلية في أجهزة الحزيز هي تقريباً ٢,٥ نانو متر لكل ميليمتر عرض شق.

تستخدم المقاييس الضوئية الطيفية عموماً مصباح تنغستن ٦ فولت يبعث إشعاعاً في منطقة طول موجة الضوء المرئي. ونموذجياً تكون شدة إضاءته ٣٢ شمعة. ينبغي تشغيل هذه المصابيح بشكل تفضيلي عند كمون، لنقل، ٥,٤ فولت عندما يتم تخمين عمره النافع بـ ١٢٠٠ ساعة. وينخفض هذا العمر بشكل ملحوظ بتزايد جهد التشغيل. ومع مرور الوقت فإن تبخر التنغستن ينتج ترسبات على السطح الداخلي لمصباح التنغستن ويخفض من طاقة الانبعاث. إن وجود مساحات سوداء على المصباح يشير إلى هذه الحالة، وعندها ينبغي تبديله.

إن عمر التشغيل النافع لمصباح الدويتيريوم يتجاوز عادة ٥٠٠ ساعة تحت ظروف عادية. إن مؤشر نهاية العمر النافع لهذا المصباح هو الفشل في الإقلاع أو التناقص السريع في خرج الطاقة. التأين قد يحدث داخل المصعد أكثر منه في المسار المركز في واجهة النافذة. ويحدث هذا عموماً عندما يتم تشغيل المصباح بينما لا يزال ساخناً من التشغيل السابق. وإذا حدث هذا فيجب إطفاء المصباح والسماح له بأن يبرد قبل إعادة التشغيل.

يمكن التحقق من معايرة طول الموجة لمقياس طيفي ضوئي باستخدام مرشح أكسيد هوليوم كمعيار لطول الموجة. إن لغاز أكسيد الهوليوم عدداً من حزم الامتصاص الحادة التي تحدث عند أطوال موجة معروفة بدقة في مناطق الضوء المرئي وفوق البنفسجي من الطيف. وفيما يلي أدناه ذُرى طول الموجة لمرشح أكسيد هوليوم:

المجال فوق البنفسجي بمصباح دويتيريوم: ٢٧٩,٣ و٢٨٧,٦ نانو متر.

المجال المرئي بمصباح تنغستن: ٣٦٠,٨ و٤١٨,٥ و٤٥٣,٤ و٥٣٦,٤ و٦٣٧,٥ نانومتر.

يمكن أيضاً التحقق من معايرة طول الموجة في المنطقة المرئية برسم طيف الامتصاص لزجاج ديديميوم الذي يكون قد تم معايرته بدوره في المكتب الوطني للمواصفات القياسية الأمريكي NBS.

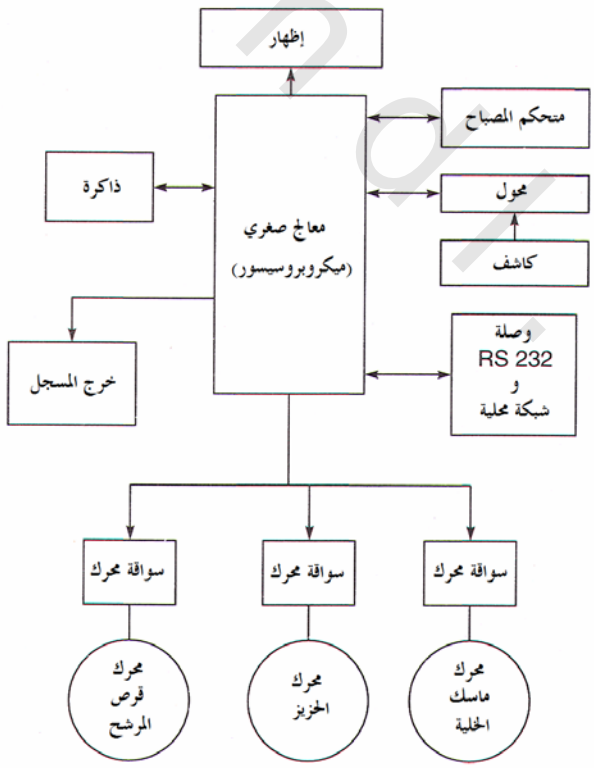
(١٤,٥,١) المقاييس الطيفية الضوئية بمعالج صغري Microprocessor Based Spectrophotometers

لقد استُخدمت الحواسيب في القياس الطيفي الضوئي منذ زمن وبالأخص من أجل معالجة البيانات باتصال مباشر on-line أو بدونه off-line. ومنذ مجيء المعالجات الصغرية (الميكروبروسيسور) لم تكن تطبيقاتها محدودة بمعالجة البيانات من الأجهزة التحليلية وإنما امتد أيضاً إلى التحكم بوظائف الجهاز والمعالجة الرقمية للإشارة التي كان يتم إجراؤها تقليدياً بالدارات التماثلية. ولقد أدى ذلك إلى تحسين الأداء والتشغيلية والموثوقية قياساً على الأجهزة التماثلية.

ويمكن استخدام المعالج الصغري في مقياس طيفي ضوئي للوظائف التالية :

- *وظائف تحكم*: مسح طول الموجة، اختيار آلي لمصدر الضوء، التحكم بعرض الشق وحساسية الكاشف، ... الخ.
- *وظائف معالجة إشارة* : تصحيح خط القاعدة، تنعيم الإشارة، حساب النسبةالمئوية للإنفاذ (%T) والامتصاص والتركيز والمشتق، ... الخ.
- *وظائف اتصالية* : مدخل لوحة المفاتيح، عمليات مسوقة بقائمة، تمثيل بيانات، إظهار إنذار، اتصال مع أنظمة خارجية، ... الخ.

يوضح الشكل رقم (١٤,١٠) مخططاً صندوقياً لمقياس طيفي ضوئي يتحكم به معالج صغري. يوضح المخطط المعالجة الإلكترونية ما بعد الكاشف وأنظمة السواقة وكلها يتم التحكم بها عن طريق معالج صغري وحيد. ومتى ما عرَّف المشغل معاملات مثل طول الموجة وصيغة الخرج وعوامل الحساب ذات العلاقة فإن النظام يضمن أوتوماتيكياً التجميع الصحيح والأفضل لجميع متغيرات النظام.



الشكل رقم (١٤,١٠). مخطط صندوقي لمقياس طيفي ضوئي يتم التحكم به بمعالج صغري.

obeikandl.com

يتم تحديد اختيار المصدر والكاشف أوتوماتيكياً ويتم إدخال المرشحات عند النقاط المناسبة كما يتم إدارة خلايا العينات والخلايا المرجعية بشكل صحيح في منطقة العينات. يتم تقديم الخرج بالشكل المرغوب فيه (إنفاذ (إرسال)، امتصاص، تركيز، ... الخ) سوية مع التعريف بالعينة. وعند الطلب تصبح روتينات ثانوية مثل معايرة طول الموجة والاختبارات الذاتية متاحة.

من أجل مسح طول الموجة فإنه يتم استخدام محرك خطوة stepper motor يضمن مسحاً دقيقاً وسريعاً. كما أن الانتقاء الأوتوماتيكي للعينات يتم عمله بنظام مساق بمحرك تحت تحكم المعالج الصغري.

يتم تضخيم الإشارة من الكاشف الضوئي في مضخم أولي وتحويلها إلى شكل رقمي في محول تماثلي- رقمي. يتم التفريق بين الإشارات ما بين إشارة عينة S وإشارة مرجعية R وإشارة صفرية Z ويتم خزنها في الذاكرة. يحسب المعالج الصغري انطلاقاً من هذه القيم قيمة الإنفاذ (الإرسال) (T=S-Z/R-Z) والامتصاص (A= -logT). ومن أجل الحصول على قيم R وS ضمن مجال محدد فإن المعالج الصغري يقدم إشارات تحكم من أجل عرض الشق وجهداً عالياً من أجل المضاعف الضوئي.

إن معاوضة خط القاعدة العائد إلى المذيب وعدم التلاؤم البصري للخلايا، والذي كان صعباً في الأجهزة التقليدية، ممكن بسهولة في الأنظمة ذات المعالج الصغري. كما أنه قد تم أيضاً التوصل إلى تحسينات في وظائف مثل التصفير الذاتي auto-zero وتمديد وتقليص سلم تدريج القياس الضوئي والضبط الأوتوماتيكي لطول الموجة وأيضاً في ضمان نتائج دقيقة وقابلة للتكرار.

يتم تحويل الخرج الرقمي من المعالج الصغري إلى شكل تماثلي بواسطة محول رقمي- تماثلي وإعطاؤه إلى مسجل سيني- صادي يكون فيه محور الصادات للإشارة بينما محور السينات لطول الموجة وذلك للحصول على أطياف الامتصاص أو الأطياف المنعكسة.

لقد مكّنت المعالجات الصغرية أيضاً من عمل مثل هذه القياسات كأطياف مشتقة ذات مرتبة أعلى ومن الأخذ السريع للعينات ومن التخزين لعمليات التفاعل السريع ولتقديم البيانات المعالَجة أثناء وبعد إتمام التفاعل.

المقاييس الطيفية الضوئية ذات الحاسوب الشخصي ليست متاحة الآن بشكل شائع. في هذه الأجهزة يتم إجراء كل من سواقة طول الموجة وسواقة الشق وسواقة عجلة المرشح واختيار المصدر وسواقة المرآة وتغيير الكاشف وسواقة الحزيز بواسطة محركات خطوة. يتم التأثير على التحكم الخطوي عن طريق الحاسوب بتردد النبضة المعتمد على سرعة المسح الفردية. يقوم الحاسوب بمعالجة البيانات المقدمة من المعالج الصغري وينقلها بالهيئة المناسبة إلى شاشة إظهار فيديو وطابعة/راسم.

(١٤,٦) أنظمة التحليل الكيميائية الحيوية الآلية

Automated Biochemical Analysis Systems

(١٤,٦,١) مفاهيم النظام The System Concepts

لقد نشأ عن تطوير مفاهيم جديدة وتقنيات أكثر تقدماً في المنهجية التحليلية تقييم لمكونات الدم كمجموعة والتي لأدوارها الاستقلابية علاقة ببعضها والتي تقدم بشكل جماعي معلومات أكثر معنى من التحاليل الفردية. فمثلاً إن مجموعة أيونات وكاتيونات بلازما الدم المهمة (الإلكتروليتات) مثل الصوديوم والبوتاسيوم والكلور والبيكربونات تشكل مع بولة السيروم سوية مجموعة اختبارات ذات علاقة (تُجرى على مرضى باضطراب إلكتروليتي). تتكون مجموعة أخرى من تحاليل البروتين والبيليروبين والألكالين فوسفاتاز والـ SGOT والتي تقيِّم مع بعضها وظيفة الكبد. إن أثر هذا الميل هو أن تحل مجموعة تحاليل محل التحليل الوحيد المعزول يتم إجراؤها بشكل روتيني على كل عينة بنتائج دقيقة وقابلة لإعادة الانتاج بشكل عالٍ.

وبهذا الهدف نصب العين فقد تم تصميم أجهزة تحليل آلية ووضعها قيد الاستخدام. أنظمة التحليل الآلي متاحة في شكلها متعدد القنوات مع وصف كامل لتعليمات التشغيل التفصيلية وتفاصيل التقنيات لمواد إفرادية معطاة في المراجع المورَّدة من قبل المصنّعين إلى مشتريي أجهزتهم. إن الفائدة الرئيسية من الأتمتة في المختبر الإكلينيكي هي التخلص من المهام التكرارية والمملة للمشغل الإنساني التي قد تقود إلى نقص في الانتباه قد يتسبب في خطأ في التحليل. وعلى كل حال ربما يجدر التذكير بأن التحسين في قابلية إعادة الإنتاج (التكرارية) لا تعزز بالضروة الدقة في نتائج الاختبارات ؛ لأن الدقة تتأثر أساساً بالطرق التحليلية المستخدَمة. تُعتبر الأنظمة الآلية عادة أكثر موثوقية من الطرق العادية وذلك عائد إلى التغييرات الفردية التي قد تظهر في التعامل مع عينات مختلفة.

النظام الآلي نظام سريان مستمر عادة يتم فيه إجراء عمليات فردية على مسرى جارٍ بتحركه عبر النظام. الناتج النهائي يمر عبر مقياس اللون حيث يتم تطبيق نظام نسبة توازن لقياس تراكيز مكونات مختلفة ذات اهتمام. يتم تسجيل النتائج النهائية على مسجل ورقي شريطي سوية مع منحني معايرة بحيث أن التراكيز لمجاهيل يمكن أن يتم حسابها. يمكن أيضاً توصيل الخرج إلى حاسوب رقمي ليكون لدينا سجل رقمي سوية مع السجل ذي الرسوم.

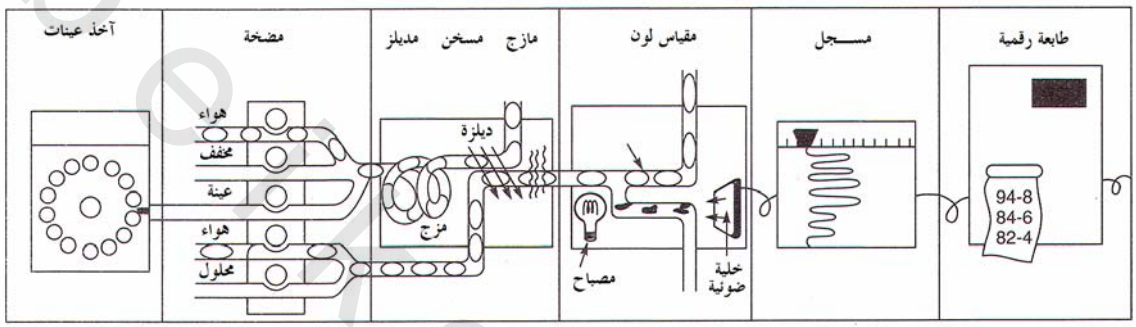
(١٤,٦,٢) مكونات النظام The System Components

يتألف النظام الآلي من مجموعة من الأجهزة التجزيئية (الموديولية) modular (الشكل رقم (١٤,١١)) ذات اتصال بيني مع بعضها بواسطة نظام متعدد وأنظمة كهربائية. الأنظمة الفرعية المختلفة هي :

- وحدة أخذ العينات.
- المضخة التناسبية.
- المضاعف manifold.
- المُدَيلز dialyzer.

openkandil.com

- حمام تسخين أو حمام درجة حرارة ثابتة.
- مقياس لون/مقياس ضوء ذي لهب/مقياس أَلَق.
- مسجل.
- مراقب وظيفة.



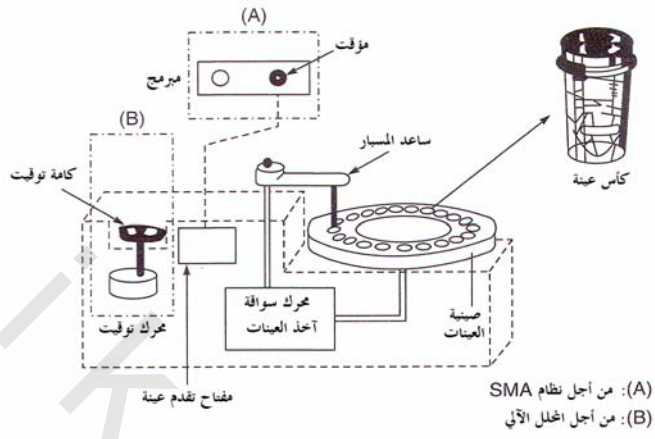
الشكل رقم (١٤,١١). مخطط تمثيلي لنظام تحليل آلي من النوع ذي الجريان المستمر.

يتم إدخال العينة المراد تحليلها إلى مجرى سائل التخفيف الجاري في التجويف الصغير لأنبوب بلاستيكي مرن. تكتمل مراحل التفاعل التحليلي بالتجميع المتتابع لمجاري جريان أخرى لسوائل مع مجرى العينة بواسطة وظائف زجاج مشكَّل بشكل مناسب. تُحقن فقاعات هواء في كل مجرى بحيث إن السائل في الأنابيب يتم تقطيعه إلى أطوال قصيرة مفصولة بفقاعات هواء. هذا التقطيع يقلل من الميل إلى تشكيل غشاء سائل ساكن على الجدران الداخلية للأنابيب ويخفض الفعل البيني بين العينة والتي تليها.

يتم ضخ العينة المخففة والمحاليل عبر عدد من التجزيئات (الموديولات) modules التي يحدث فيها التفاعل معطياً تتابعاً مقابلاً للمحاليل الملوَّنة التي تمر بعدها إلى داخل مقياس لون بالعبور. يتم رسم التلاشي المقابل على مسجل رسوم حسب ترتيب وصولها إلى خلية مقياس اللون. تتم إزالة فقاعات الهواء قبل دخول السائل إلى خلية قياس اللون أو باعث اللهب. وفيما يلي وصف تفاصيل الوحدات الفردية:

وحدة أخذ العينات: تمكّن وحدة أخذ العينات المشغل من إدخال العينات غير المقيسة والمعيارية إلى نظام التحليل الذاتي. كانت الوحدة في أشكالها الأولى مؤلفة من صفيحة دائرية دوارة (الشكل رقم (١٤,١٢)) تحمل حول حافتها ٤٠ كأساً من البوليستيرين للاستعمال مرة واحدة بسعة ٢ ميليلتر. تدور صفيحة العينات الحاملة لهذه الكؤوس بسرعة محددة مسبقاً. تتم مزامنة حركة الصفيحة الدوارة مع حركات خطاف أخذ العينات. تتم ملاءمة الخطاف الأنبوبي المفصل عند زاوية القاعدة. يحمل الخطاف أنبوباً رفيعاً مرناً من البوليثين يستطيع الغطس داخل

كأس ويسمح بشفط المحتويات (ماء، محلول اختبار أو معياري). يتم رفع الخطاف على فترات منتظمة بحيث أن نهاية أنبوب العينة يتم رفعها بعيداً عن الكأس.



الشكل رقم (١٤,١٢). منحكمات أخذ العينات (بموافقة M/s Technicon Corp.).

بين كل أخذ عينة والآخر يدخل الخطاف وعاء ماء أو سائل غسيل آخر مناسب للتقليل من التلوث التصالبي لعينة مع أخرى. نسبة زمن أخذ العينة إلى زمن الغسيل هي عادة إثنين إلى واحد. تدور الصفيحة بعد ذلك مسافة كافية لتسمح للأنبوب عندما ينزل ثانية بأن يتغمس في الكأس التالية. وبذلك فإن دورة كاملة للصفيحة تقدم ٤٠ عينة. وعندما تكمل صفيحة العينات دورة يتم تشغيل مفتاح يقوم بإيقاف فعل دوران الصفيحة وفعل أخذ العينة لمسبار العينات. يمكن ضبط معدل أخذ العينات على ٢٠ أو ٤٠ أو ٦٠ في الساعة. وتبعاً للمعدل أعلاه فإن الزمن الذي يتم خلاله سحب العينة سوف يكون دقيقتان أو دقيقة أو ٤٠ ثانية على الترتيب. حجم السائل المأخوذ في أغلب الحالات يتراوح من حوالي ٠,٢ إلى ١ ميليلتر. وهذا يعتمد على المعدل الذي تجري فيه الصفيحة وعلى قطر أنبوب المضخة.

لقد تم استبدال النسخ السابقة لآخذ العينات بشكل أكثر براعة يتم فيه، اثناء الزمن الذي يكون فيه أنبوب العينة خارج العينة، نزول الخطاف بسرعة إلى الماء، وبذلك فإن العينات المتتابعة تكون مفصولة بعمود من الماء بدل الهواء. وهذا يؤمن فصلاً أفضل بينها. ومع آخذ العينات هذا فإن حجم العينة يمكن أن يتراوح بين ٠,١ و٨,٥ ميليلتر، وتستخدم كؤوساً بحجوم ٠,٥ و٢ و٣ و١٠ ميليلتر. يتم الإبقاء على الصفيحة مغطاة لمنع التبخر الذي قد يؤدي أحياناً إلى أخطاء حتى ٥٪. يتم التحكم بفترات أخذ العينات والغسيل عن طريق كامة مبرمِجة programming cam. يتم انتقاء سرعة العينة ودورات غسيل العينة عن طريق توسيمات على الكامة مثل ٤٠ و١:٢، وهذا يدل ضمناً على أن السرعة هي ٤٠ في الساعة عند نسبة غسيل عينة ١:٢.

استخدمت كامات ميكانيكية في الموديولات السابقة للمحللات الآلية لبدء والتحكم بامتصاص العينة ودورات الغسيل. أما الأنظمة الحديثة فتستخدم مؤقتات إلكترونية للقيام بنفس الوظيفة. هذه المؤقتات توفر مرونة أكثر في التحكم بنسب العينة- إلى- الغسيل والتي بدورها تسمح بمرونة في ضبط المعاملات للتحاليل.

المضخة التناسبية: إن وظيفة هذه المضخة هي أن تدفع بشكل مستمر وفي نفس الوقت السوائل والهواء والغازات عبر السلسلة التحليلية. إنها بالفعل قلب نظام التحليل الآلي. فهنا يتم سواقة جميع مجاري العينات والمحاليل في أي تحليل معين عن طريق مضخة تمعجية peristaltic وحيدة مكونة من سلسلتي دوار roller متوازيتين من الفولاذ الذي لايصدأ بمقاعد thwarts دوار مباعَدة عن بعضها بدقة.

توضع مجموعة من الأنابيب البلاستيكية، واجد من آخذ العينات والآخر من زجاجات المحاليل أو التي تسحب ببساطة الهواء بشكل طولاني على طول الرصيف الاسطواني المحمَّل نابضياً. تتم سواقة مجموعة رأس الدوار بمحرك ترس ذي سرعة ثابتة. عندما تُضغط الدوارات للأسفل ويُشغَّل المحرك فإنها تضغط على الأنابيب المحتوية على مجارى السائل (عينة، معياري ومحاليل) ضد الاسطوانة. وبتقدم الدوارات عبر الاسطوانة فإنها تسوق السائل أمامها.

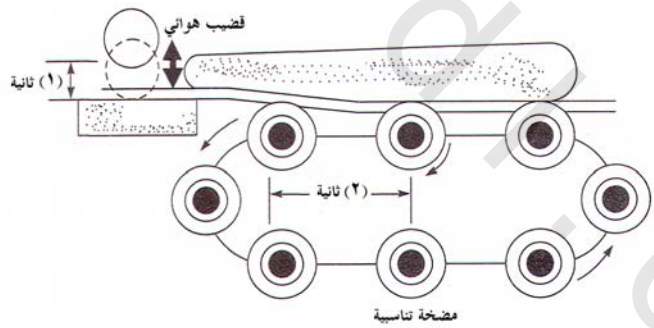
يدور رأس الدوار بسرعة ثابتة. يتم التوصل إلى معدلات التدفق المتغيرة المطلوبة في المجاري المختلفة ٠,١٥ إلى ٤ ميليلتر في الدقيقة عن طريق اختيار أنابيب بأقطار داخلية مناسبة ولكن بسماكة جدار ثابتة. وبما أن نسب المحاليل المختلفة مثبتة عن طريق أحجام الأنابيب فليس هناك حاجة للقياسات.

المضخات التناسبية متاحة للتشغيل إما بسرعة واحدة أو بسرعتين. المضخة ذات السرعة الواحدة لها رأس الترس المتواقت ذو السعة مستخدمة محور خرج ذي ١٠ دورات في الدقيقة عند ٥٠ هرتز. المضخة ذات السرعتين لها محرك غير تواقتي يدور بسرعة ٤٥ دورة في الدقيقة. تُستخدم السرعة البطيئة في هذه المضخة للعمل العادي أثناء تشغيل ما والسرعة الأسرع لتعبئة النظام بالمحاليل قبل تشغيل ما ومن أجل الغسيل لإزالة المحاليل بعد التشغيل. وتُستخدم أيضاً للتنظيف السريع لحمام التسخين أو لكامل النظام عندما تكون هناك مشاكل فيبرين fibrin (بروتين غير قابل للانحلال) واضحة وتعيق التشغيل. لا تُستخدم السرعة العالية من أجل التحليل. هناك أيضاً مضخات عالية التحمل متاحة تمكّن من استعمال ٢٣ أنبوب مضخة في نفس الوقت.

يتم الإمساك بالأنابيب البلاستيكية مشدودة بين كتلتين (بلوكين) بلاستيكين لهما ثقوب موضعة تناسب السدادات pegs في نهاية الاسطوانة. يتم شد الأنابيب قبل البدء بتشغيل ما. ومع الاستعمال ومرور الزمن تفقد الأنابيب من مرونتها وتنخفض فعالية الضخ. ولذلك فإن لكل بلوك ثلاث مجموعات من الثقوب بحيث أن الأنابيب يمكن شدها بشكل متزايد ويتم بذلك الحفاظ على التوتر. يتم تبديل الأنابيب عند أول إشارة "للتقدم في السن". وفي الحقيقة ينبغي استبدالها على فترات منتظمة من أجل استباق الأعطال. وعندما لا تكون بالاستعمال فإن واحداً من البلوكات يُزال بحيث لاتبقى الأنابيب في حالة توتر.

فعلياً يتم تقسيم مجرى العينة أو التفاعل بواسطة فقاعات هوائية إلى عدد كبير من المقاطع المنفصلة. تملأ فقاعات الهواء بالكامل مقطع الأنبوب الذي يتم فيه الجريان محافظة بذلك على سلامة كل جزء فردي. بالإضافة إلى ذلك فإن ضغط فقاعة الهواء ضد الجدار الداخلي للأنبوب يمسح السطح مخلصاً إياه من قطرات قد تلوث العينة التي تلي. يتضمن التناسب جهاز قضيب هواء (الشكل رقم (١٤,٣)) يضيف فقاعات هواء إلى المجاري الجارية في تتابع دقيق ومؤقت. قضيب الهواء هو في الحقيقة صمام قَرص pinch valve موصول إلى دوارات المضخة يغلق ويفتح أنابيب مضخة الهواء في فترات مؤقتة. وفي كل مرة يترك فيها دوار اسطوانة المضخة (وهذا يحدث كل ثانيتين) يرتفع قضيب الهواء ويدع كمية مقيسة من الهواء تمر. يتم التحكم بإطلاق الهواء إلى داخل النظام بعناية مما يضمن تناسباً قابلاً لإعادة الانتاج بدقة عن طريق المضخة التمعجية.

تستفيد أجهزة التحليل ذات الجريان المستمر من المحاليل السائلة. يتم تخزين أحجام كبيرة من المحاليل في الأنظمة وكمياتها مناسبة لتشغيل جهاز التحليل لعدة ساعات أو أيام. بعض الأنظمة الآلية تستخدم محاليل على شكل حبوب جافة. وعند الطلب يتم إلقاء الحبة إلى وعاء تفاعل اختبار واحد وحلها. تُضاف العينة بعدها من أجل أن يحدث التفاعل. وهذا هو بالأساس مفهوم الجرعة الواحدية الذي يقدم ميزات عديدة مثل مساحة تخزين ووقت مشغل أقل واستقرارية طويلة للمحاليل وهدر أقل.



الشكل رقم (١٤,١٣). مبدأ التقطيع الهوائي في نظام الجريان المستمر.

المضاعف: يتكون المضاعف بشكل رئيسي من طبق platter وأنابيب مضخة ووشائع وأنابيب (تنبيبات) نقل حركة ومثبتات وموصلات. المطلوب مضاعف منفصل لكل تحديد و يمكن إحداث التغيير خلال بضع دقائق. توضع تنبيبات المضخة والوشائع الموصَّلة على طبق المضاعف الذي يحافظ عليها بالترتيب الصحيح لكل اختبار. تنبيبات المضخة مصنوعة بشكل خاص وهي بطول مقيس مسبقاً والمقصود منها إدخال جميع مكونات تحليل ما إلى داخل النظام. إن الخواص الفيزيائية والكيميائية للتنبيبات مهمة إلى حد كبير في قيام المضخة بعملها الصحيح. فهي يجب أن

لا تكون مرنة إلى حد أن تتمدد إلى ما وراء أبعادها الداخلية العادية عند تحرير الضغط مما قد يؤدي إلى تغير في الجريان مما يؤثر على قابلية إعادة الإنتاج ودقة النظام. ينبغي أن تكون الأنابيب خاملة كيميائاً بالنسبة للمكونات التي من المتوقع أن تجري عبر الأنبوب. إن التوتر الثابت والصحيح أيضاً يوفر التوريد المستمر لحجم ثابت. القطر الداخلي لتنبيبات المضخة يحدد معدل الجريان في الدقيقة.

هناك أنابيب أخرى عديدة مطلوبة لإدخال المحاليل ولنقل العينات من موديول إلى آخر. وهناك خمس أنواع من مثل هذه التنبيبات. وهي من أحجام متغيرة ويجب اختيارها طبقاً للمتطلبات. وهذه هي: تنبيبات نقل قياسية (تايجون Tygon) وتنبيبات سولفافلكس وتنبيبات أسيدفلكس وتنبيبات بولي إيثيلين وتنبيبات زجاجية.

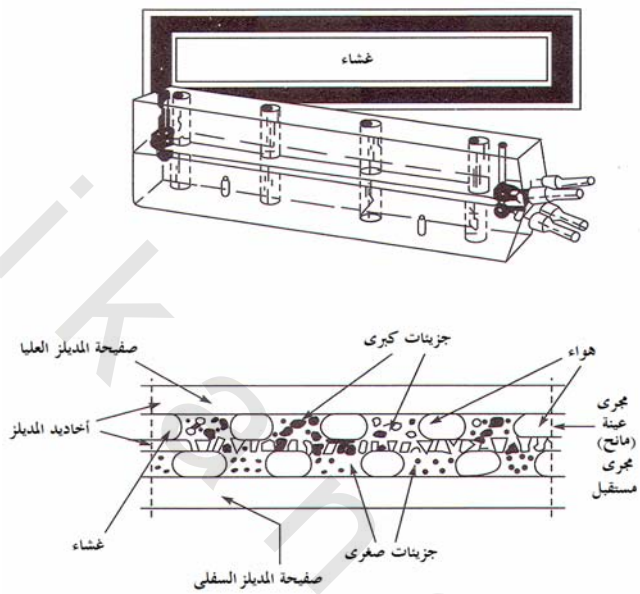
يُستخدم نوعان من الوشائع في النظام: الوشائع المازجة ووشائع التأخير. الوشائع عبارة عن لوالب زجاجية ذات أبعاد حرجة يتم فيها قلب السوائل المازجة مرات عديدة بحيث يمكن أن ينتج مزج كامل.

تُستخدم الوشائع المازجة لمزج العينة و/أو المحاليل. بدوران المزيج عبر الوشيعة فإن فقاعة الهواء ومع حركة الصعود والهبوط تنتج مزيجاً متجانساً بالكامل. توضع الوشائع المازجة في وضعية أفقية للسماح بمزج صحيح. أما وشائع التأخير فتُستخدم عندما يتوجب تأخير عينة ما من أجل إكمال تفاعل كيميائي ما قبل الوصول إلى مقياس اللون. يتم اختيار هذه الوشائع بالطول طبقاً للمتطلبات. طول وشيعة التأخير المعيارية هو (٤٠) قدم وقطرها الداخلي (١,٦) ميليمتر ولها حجم يبلغ تقريباً (٢٨) ميليلتر. يمكن حساب زمن التأخير بتقسيم حجم الوشيعة على معدل جريان العينات زائداً الفقاعات.

المطاورة phasing: بـ ١٢ اختبار يجب تسجيله على كل عينة وبمعدل أخذ عينات قدره ٦٠ عينة في الساعة فإن ذلك يستتبع أن هناك ٥ ثانية مسموح بها لتسجيل كل مسطح حالة مستقرة. يجب لذلك مطاورة مجاري التفاعل في القنوات الـ ١٢ إضافة إلى أربع قنوات فارغة لكي تصل إلى مقياس اللون في موجات تبعد عن بعضها ٥ ثانية. فمثلاً إذا وصل مجرى الكوليسترول في الزمن (س) فإن الكالسيوم يجب أن يصل في الزمن س+٥ ثانية والبروتين الكلي س+١٠ ثانية والألبومين س+١٥ ثانية وهكذا. ولضمان التتابع الصحيح لتقديم النتائج فقد تم تأمين عدد من الأجهزة لجعل هذا الضبط عملية بسيطة إلى حد كبير. تُستخدم وشائع المطاورة للسماح للقنوات بالدخول إلى مقياس اللون بالتتابع الصحيح.

المُدَيلز: غالباً ما يكون من الضروري في الكيمياء التحليلية إزالة خلايا بروتينية من أجل الحصول على تحليل خالٍ من التداخل. يتم إنجاز ذلك بالديلزة في جهاز التحليل الآلي. تتألف تجزيئة (موديول) المديلز من زوج من صفائح پرسپكس persrex (الشكل رقم (١٤,١٤)) سطوحها المرافقة محفورة بتناظر مرآوي في قناة مستمرة تذهب باتجاه المركز بنفسها وتعود إلى الخارج. يوضع غشاء نصف نفوذ من السوليفان بين الصفيحتين وتُثبت المجموعة ببعضها مشابهة مديلز الكلية. بذلك تُقسم القناة الأخدودية المستمرة إلى نصفين وتحدث الديلزة عبر الغشاء. يمر

محلول المادة المراد تحليلها على طول أحد النصفين (عادة النصف العلوي) من القناة بينما يدخل المذيب المستقبل للمادة المراد إزالتها النصف الآخر. سوف تنتشر المادة المراد فصلها من المجرى المخفّف للعينة عبر الغشاء نصف النفوذ بالضغط الأوزموزي إلى المجرى المستقبل وتبقى الجزيئات غير القابلة للانتشار.



الشكل رقم (١٤,١٤). مخطط صندوقي مبسط لعملية الديلزة.

قياس الثقب في غشاء السوليفان المستخدم عادة في الديلز يتراوح مابين (٤-٦) ميكرومتر. وقد أُفيد عن أن معدل الديلزة يعتمد على درجة الحرارة والمساحة وتدرج التركيز. ولهذا السبب فإن وحدة الديلز تكون مغمورة عادة في حمام مائي محافَظ عليه عند درجة حرارة ثابتة ٣٧±٠,١ درجة مئوية (سيلزيوس). يتم المحافظة على درجة الحرارة ثابتة بواسطة مسخِّن متَحَكَّم به ثرموستاتيكياً وقلاب محرَّك. كلا المجريين يمران عبر وشائع تسخين أولي قبل الدخول إلى وحدة الديلز. مسار القناة بطول ٨٧ إنش مما يؤمن تقديم سطح كبير لغشاء الديلزة. يجب أن تكون صفائح الديلز مجموعة متلائمة. وإن لم تكن كذلك فإن القنوات يمكن أن تنزاح مسببة تسرباً وأنماط فقاعات سيئة وضياعاً في مساحة الديلزة مما سينشأ عنه في النهاية ضياع في الحساسية.

إن كمية المذاب التي تمر عبر الغشاء في الديلز تتحدد بتدرج التركيز عبر الغشاء وبفترة استمرار التماس بين المحلولين وبمساحة التماس وبدرجة الحرارة وبسماكة ومسامية porosity الغشاء. هناك عوامل أخرى تؤثر على معدل النقل transfer rate وهي حجم وشكل الجزيئات وشحنتها الكهربائية وتركيبة السوائل عبر الغشاء.

إن تناقصاً في معدل التدفق لمجاري السوائل يزيد من الحساسية في أنظمة الجريان المستمر لأنه يمكن استخدام عينات أكثر تركيزاً وأغشية أرق. ولذلك فإن للمديلزات الحديثة أخاديد أقصر وأقل عمقاً، مما ينتج عنه تفاعل بيني للعينة وانتقال carry over أقل. لقد وُجد أن الأغشية تتقادم مع الاستعمال ومرور الزمن بسبب توضع البروتين على سطوحها وتحتاج لذلك إلى الاستبدال دورياً. وفي الأنظمة الحالية يقوم الحاسوب بإعلام المشغل للتحقق من الحاجة إلى استبدال الغشاء.

حمام التسخين: عند مغادرته المديلز فإن المجرى يمكن أن يُجمع بواحد أو أكثر من المحاليل. بعد ذلك يُمرَّر إلى حمام تسخين. هذا الموديول لا يُستخدم في جميع الاختبارات التي يجريها جهاز التحليل الآلي. حمام التسخين عبارة عن وعاء معزول مزدوج الجدار يتم فيه غمر وشيعة أو لولب تسخين زجاجي في زيت معدني. يقوم مسخِّن غمر متحكَّم به ثرموستاتيكياً بالمحافظة على درجة حرارة ثابتة ضمن ±٠,١ درجة مئوية يمكن قراءتها على مقياس حرارة. داخل الحمام يمر المجرى على طول وشيعة زجاجية إهليلجية بطول حوالي (٤٠) قدم وبقطر داخلي ١,٦ ميليمتر مغمورة في زيت يتم تقليبه باستمرار. يمكن أن يكون لحمام التسخين درجة حرارة ثابتة مثل ٩٥ أو ٣٧ درجة مئوية أو قيمة قابلة للضبط. يستغرق المرور عبر وشيعة التسخين حوالي خمس دقائق، إلا أنه من الواضح أنها تتغير مع المعدل الذي يتحرك به السائل والذي بدوره يعتمد على قطر الأنابيب في المضاعف.

تقنيات القياس: بالرغم من أن أجهزة التحليل الآلية تستخدم في الغالب قياس طيفي ضوئي بالامتصاص كتقنية قياس رئيسية، إلا أن هناك مقاربات أخرى عديدة لقياس الضوء تم استخدامها في السنوات الأخيرة. هذه المقاربات هي: قياس الضوء بالانعكاس وقياس الأَلَق (الفلورة) وقياس الكَدَر nephelometry واستقطاب الأَلَق. كما أن استخدام الإلكترودات ذات الانتقائية الأيونية وتقنيات قياس كهروكيميائية أخرى يصبح ذا شعبية.

تتضمن مصادر الطاقة المستخدمة في مقاييس الضوء بالامتصاص المستخدمة في أجهزة التحليل الآلية مصابيح وليزرات التنغستن والكوارتز والهالوجين والدويتيريوم والزئبق والكسينون. الطيف المغطى هو عادة من ٣٠٠ إلى ٧٠٠ نانو متر. يتم في غالبية النظمة الآلية التوصل إلى العزل الطيفي عموماً بواسطة مرشحات تداخل. لهذه المرشحات إنفاذ (إرسال) ذروة ٣-٨٠٪ وعروض حزمة ٥-١٥ نانو متر.

تُركَّب المرشحات عادة على عجلات دوارة ويتم إحضار المرشح المطلوب إلى موضعه تحت إمرة معالج صغري. تستفيد بعض الأنظمة الآلية أيضاً من موحدات لون توفر بشكل واضح مرونة أكبر للتطوير وإضافة معايرات assays جديدة. الكاشف الأكثر شعبية المستخدَم في الأنظمة الآلية هو المضاعف الضوئي بالرغم من أن بعض الأنظمة الحديثة تستخدم أيضاً ديودات ضوئية.

إن التنظيم (الاصطفاف) alignment الصحيح لخلايا الجريان أو الكوفيتات مع المسار الضوئي مهم في الأنظمة الآلية بقدر أهميته في الطرق اليدوية. ومن المطلوب المحافظة على الطاقة المتبعثرة والانعكاسات الداخلية منخفضة

قدر الإمكان إلى تقريباً أقل من ٢٪. ويتم عمل ذلك بالتصميم الحذِر لمرشحات عزل طول الموجة أو لموحد اللون أو باستخدام مرشحات ثنائية من أجل زيادة رفض الضوء المتبعثر.

تراقب مقاييس اللون المستخدمة في الأنظمة الآلية باستمرار كمية الضوء المرسَل عبر العينة. وهي تستخدم كوفيتات جريان عبور. كانت الترتيبة في التصميمات السابقة لخلايا الجريان بحيث أن المجرى القادم كان يدخل الخلية والفقاعات الهوائية تهرب إلى الأعلى عبر منفذ مفتوح وبحيث إن مجرى مستمراً للسائل يمكن أن يملأ الخلية قبل أن تذهب إلى المهملات. يتغير حجم خلية الجريان من ٦ إلى ١٥ ميليمتر. التصميمات الأخيرة لخلايا الجريان ذات هيكلية أنبوبية. وهذا يتطلب حجم سائل أصغر بكثير بحيث يمكن استخدام حجوم عينات أصغر. وكونه مغلق بالكامل فإنه لا يتطلب تنظيفاً منفصلاً. قبل أن يدخل المجرى خلية الجريان يتم ضخه إلى مزيل فقاعات حيث تتم إزالة الفقاعات الهوائية. بعدها يتم سحب المجرى عبر خلية الجريان تحت فعل مضخة أخرى.

تحتوي بعض أنظمة التحليل الكيميائي الآلية ذات الجريان المستمر على مقياس لون متعدد القنوات. يستخدم مقياس اللون نظام ألياف بصرية يستخدم مصباح كوارتز أيودين عالي الشدة وحيداً مربوطاً إلى تغذية بالطاقة شديدة الاستقرار. يمرر هذا المصباح طاقته من خلال موجهات ضوء موصَّلة إلى حتى خمس موديولات موحد لون مستقلة. لكل موحد لون كاشفان: واحد لخلية العينة والآخر للحزمة المرجعية. هناك جدار عازل موضوع بين مصدر الضوء وموديولات موحد اللون بحيث يتم الحفاظ على استقرار درجة حرارة واستقرار كهربائي جيدين. يحتوي موحد اللون على خلية عينة زجاجية ذات جريان مستمر مع مزيل فقاعات تكاملي.

تسد plug into موجهات الضوء من المصدر الرئيسي للضوء طرفاً من كتلة (بلوك) الخلية بينما توضع الكاشفات الضوئية على الطرف الآخر من البلوك. تُدخَل المرشحات في شق بين موجه الضوء وخلية الجريان. الكواشف ملاءمة بشكل دقيق وخرجها موصَّل إلى دارة جسرية ذات استقرار عالي. الخرج المغذى إلى المسجل لوغاريتمي، على أنه من أجل محاليل تخضع لقانون بير Beer فإن خرج المسجل خطي في تركيز فوق المجال الطبيعي للكثافات البصرية المشاهدة في نظام تحليل آلي ذي جريان مستمر.يتم قياس الصوديوم والبوتاسيوم بواسطة مقياس ضوء لهبي. يسمح التحليل الأَلَقي (الفلوريمتري) بإجراء قياسات عند تركيزات بمستوى ٠,٠١ جزء في المليون. وكما في مقاييس اللون فإن مقاييس الأَلَق المستخدمة للعمل الآلي لها أنظمة جريان عبور. كوفيت الجريان المستمر مصنوع من زجاج البيريكس الذي يرسل ضوءاً من المنطقة المرئية حتى ٣٤٠ نانو متر تقريباً. ومن أجل المنطقة فوق البنفسجية تحت ٣٢٠ نانو متر فإن كوفيتات الكوارتز متاحة.

معالجة الإشارة والبيانات: لقد كان لتوفر معالجات صغرية منخفضة التكاليف تأثير كبير على معالجة الإشارة والتعامل مع بيانات العمليات التحليلية في الأنظمة الآلية. لقد أصبح ممكناً اكتساب (الاستحواذ على) ومعالجة البيانات في الوقت الحقيقي عن طريق خوارزميات محددة بحيث أن الخرج مفيد وذو معنى في الحال. لقد سمح تحويل

استجابات معيارية معقدة وغير خطية إلى منحنيات معايرة خطية بأتمتة عمليات مثل القياس الطيفي الانعكاسي. وبشكل خاص فإن المعالجات الصغرية تُستخدم الآن في الطرق الآلية من أجل الوظائف التالية:

١- التحكم الكامل بالتشغيل الكهروميكانيكي لجهاز التحليل فيما يتعلق بنقل المحاليل والانتقاء وموضعة المرشحات المناسبة والمراقبة المستمرة للتشغيل. وهذا يضمن أن جميع الوظائف يتم أداؤها باتساق وتكرارية وبالتتابع الصحيح.

٢- اكتساب وتقييم ومعالجة وتخزين بيانات التشغيل من جهاز التحليل.

٣- توفير تواصل فعال بين جهاز التحليل والمشغل من خلال إظهار أبجدي رقمي على شاشة CRT (أنبوب أشعة مهبطية). بعض الأنظمة تقوم حتى بمراقبة وظيفة الجهاز وتعطي رسائل تصف موقع ونوع المشكلة في جهاز فيه خلل.

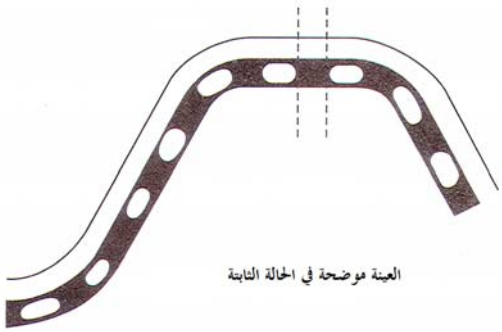
٤- إمكانية للتواصل مع الحاسوب الإطاري الرئيسي من خلال وصلة RS-232 من أجل تكامل الجهاز مع معلومات المختبر.

٥- إمكانية للتواصل عبر خطوط الهاتف باستخدام مودم modem (معدِّل/مزيل تعديل) مع قسم الصيانة المركزية للشركة الصانعة مما يعزِّز مقدرة المشغل في الموقع على صيانة وإصلاح جهاز التحليل.

تتم الإفادة عن الاختبارات الـ (١٢) لكل عينة كلها بوحدات تركيز مباشرة مقبولة على شريط وحيد من ورق تسجيل مسبق المعايرة. ولما كانت المجالات الطبيعية لكل معامل مطبوعة كمناطق مظلَّلة فإنه لا يتوجب على الطبيب تذكر القيم الطبيعية. وهكذا فإن كل شذوذ يبرز بوضوح.

يتم القيام بالقياس الفعلي فقط بعد وصول المنحني التحليلي (الشكل رقم (١٤,١٥)) إلى مسطَّح الحالة المستقرة steady-state plateau (حالة التوازن في النظام والتي لا يحدث عندها أي تغيير في التركيز مع الزمن). وعند مسطح الحالة المستقرة هذا فإن جميع التأثيرات لتفاعل عينة بيني ممكن يكون قد تم إزالتها، والإشارة المسجَّلة تعطي انعكاساً حقيقياً لتركيز المكونات الجاري قياسها. وهنا تكمن أهمية تقطيع كل من العينة ومجاري المحاليل بفقاعات هوائية. فبالمحصلة تعمل الفقاعات الهوائية كحواجز لتقسيم كل عينة ومجرى محلول إلى عدد كبير من مقاطع سائل منفردة. وما يساوي ذلك في الأهمية هو أن الفقاعات الهوائية تقوم بتنظيف جدران التنبيب باستمرار. هذا المسح المتتابع للجدران يقلل من إمكانية التلوث في المقاطع التالية من نفس العينة.

وهكذا فلو كان هناك أي تفاعل بيني بين عينتين فإنه يمكن أن يُرى بسهولة أن تأثيرات هذا التفاعل البيني سوف تحدث فقط في المقاطع القليلة الأولى للعينة الثانية. الفقاعات الهوائية السابقة مباشرة في المقاطع الوسطى سوف تنظف النظام بفعالية وتمنع تفاعلاً بينياً آخر. وإنها هذه المقاطع الوسطى والنهائية الحرة من التفاعل البيني التي يتم تسجيلها كمسطح الحالة المستقرة وتظهر كخط منبسط على الرسم.



الشكل رقم (١٤,١٥). منحني نموذجي يوضح شروط الحالة المستقرة عند إجراء القياسات في نظام جريان مستمر.

(١٤,٧) المقاييس الضوئية اللهبية الإكلينيكية

Clinical Flame Photometers

مقياس الضوء اللهبي هو أحد الأجهزة الأكثر فائدة في التحاليل الإكلينيكية. وهذا يعود إلى ملاءمته ؛ لتحديد الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم ذات الأهمية الكبيرة في تطور الكائن الحي ولا يمكن الاستغناء عنها لوظائفه الفيزيولوجية. يعطي مقياس الضوء اللهبي في التحليل الإكلينيكي للصوديوم والبوتاسيوم بسرعة وبدقة بيانات تفريقية عديدة لقيم طبيعية ومرضية.

طريقة التحديدات الضوئية اللهبية بسيطة. يتم تحضير محلول العينة المراد تحليلها. يُستخدم رذّاذ خاص يعمل بالهواء المضغوط أو بالأكسجين لتقديم هذا المحلول على شكل رذاذ دقيق (أيروزول) إلى لهب موقد يعمل على وقود غازي ما مثل الأسيتيلين أو الهيدروجين. يتم فصل إشعاع العنصر المنتَج في اللهب عن انبعاثات عناصر أخرى عن طريق مرشحات ضوء أو موحد لون. يتم قياس شدة الإشعاع المعزول عن طريق التيار الذي ينتجه عندما يسقط على خلية ضوئية. يتم قياس التيار بمساعدة غلفانومتر قراءاته متناسبة طرداً مع تركيز العنصر. بعد معايرة الغلفانومتر بعناية بمحاليل ذات تركيب وتركيز معروفين فإن من الممكن ربط الشدة لخط طيفي معطى لعينة مجهولة مع كمية نفس العنصر الموجود في محلول معياري.

لمقياس الضوء اللهبي ثلاثة أجزاء أساسية (الشكل رقم (١٤,٦)) هي :

أ) *نظام الانبعاث* : ويتألف مما يلي :

١ - **غازات الوقود** وتنظيمها : مكونة من مستودع الوقود والضاغط ومنظمات الضغط ومقاييس الضغط.

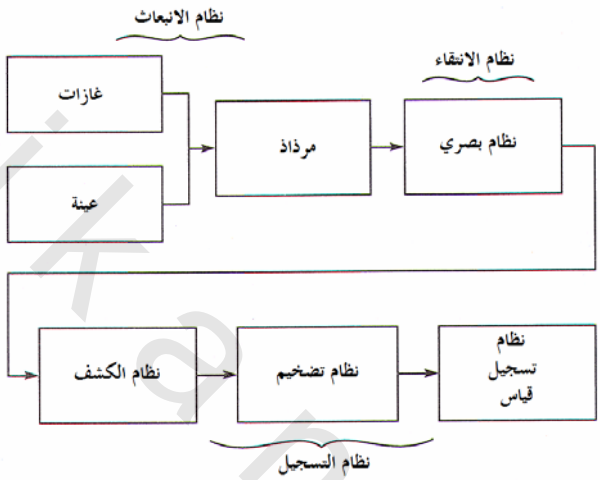
٢ - **المرذاذ** : مكون بدوره من رذّاذ وحجرة الترذيذ حيث يتم إنتاج الأيروزول وتغذيته للهب.

٣ - **الموقد** : يستقبل مزيج غازات الاحتراق.

٤ - **اللهب** : وهو المصدر الحقيقي للانبعاث.

ب) *النظام البصري*: مكون من النظام البصري من أجل انتقاء طول الموجة (مرشحات أو موحدات لون) وعدسات وأحجبة حاجزة وشقوق ... الخ.

ج) *نظام التسجيل*: يتضمن كاشفات مثل الخلايا الضوئية وأنابيب الضوء والمضاعفات الضوئية ... الخ ووسيلة إلكترونية للتضخيم والقياس والتسجيل.



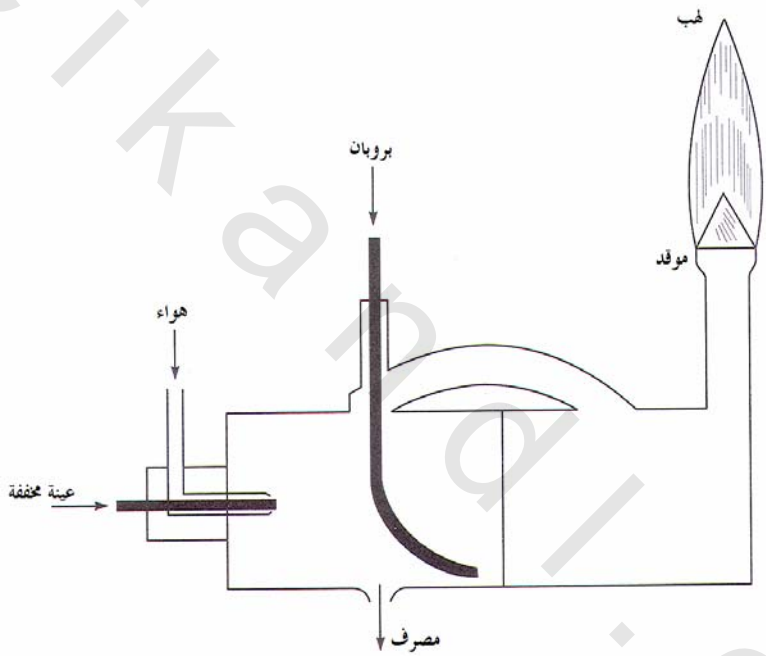
الشكل رقم (١٤,١٦). الأجزاء الأساسية لمقياس ضوء لهبي.

هناك أجهزة متاحة مخصصة لتحليل الصوديوم والبوتاسيوم والليثيوم في وقت واحد. التعامل مع العينة في هذه الأجهزة آلي حيث إن للنظام طاولة (صينية) دوارة تتسع لعشرين عينة في كؤوس ومخفّف آلي ذو إزاحة مكبسية موجبة يقوم بتخفيف العينة قبل الدخول إلى حجرة الرذاذ.

إشعال وإطفاء اللهب آلي. عند إالضغط على زر المعايرة يُشعَل اللهب وتُغذى الدارات. ترك زر استعداد يطفئ اللهب ولكنه يحافظ على التوازن الحراري. يتم شفط ٢٤ ميكرولتر من العينة من أجل قياس الصوديوم والبوتاسيوم في وقت واحد مما يؤمن تحليل عينة ميكروية ملائم للأطفال والكهول. يتم إظهار النتائج بعد التحليل مباشرة بالميلي مول لكل لتر أو ميلي مكافئ لكل لتر.

من أجل تحديد دقيق لتراكيز الصوديوم والبوتاسيوم يتم الاستفادة من حقيقة أن الليثيوم، الذي لا يكون عادة موجوداً بتراكيز ذات معنى في السيروم، يبدي نفس خواص الانبعاث اللهبي التي يبديها الصوديوم والبوتاسيوم. تُضاف أيونات الليثيوم إلى المذيب المستخدَم من أجل العينات والمعايير والمتحكمات. يُشار إلى الليثيوم في المذيب على أنه المعيار الداخلي.

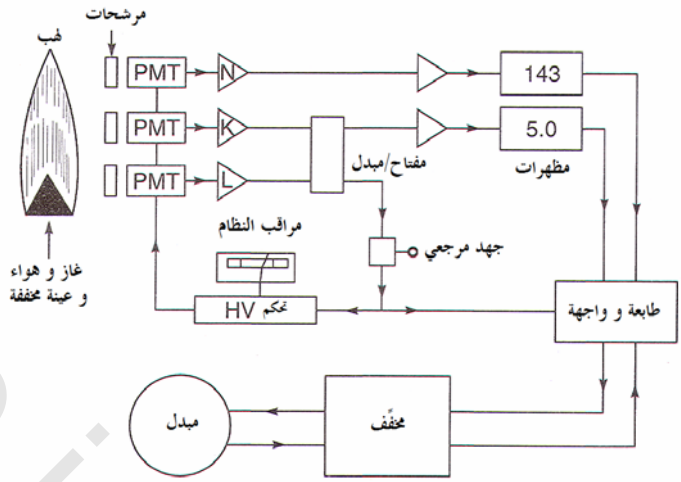
يتم ترذيذ العينة المذابة (المحتوية على كمية معلومة ثابتة من الليثيوم على شكل ملح محلول) وحملها عن طريق التغذية الهوائية إلى الحجيرة الأولى من حجيرتين في حجرة الترذيذ (الشكل رقم (١٤,١٧)). القطرات الأثقل تسقط عن المجرى إلى جدران الحجرة أو تنفصل عن المجرى نتيجة الاصطدام بحاجز في الحجرة وتجري إلى مصرف من الحجيرة. يدخل البروبان الحجيرة الأولى ليمتزج مع الهواء ومجرى العينة ويحمله عبر جسر زجاجي أنبوبي إلى الحجيرة الثانية. يرتحل مزيج الأيروزول والبروبان صعوداً من الحجيرة إلى رأس الموقد حيث يُحرق المزيج. يتم تصريف غازات العادم إلى هواء الغرفة من غطاء موضوع أعلى الجهاز.



الشكل رقم (١٤,١٧). حجرة وموقد رذاذ لهب لمقياس ضوء لهبي موديل KliNa (موافقة M/s Beckman Instruments)

لتأمين مقايسة (معايرة) داخلية فإن استجابة كاشف الصوديوم والبوتاسيوم هي تابع نسبة للاستجابة من قبل كاشف الليثيوم. وهكذا فأي تغير في معدل جريان الهواء أو ضغط الوقود قد يؤثر على العينة سوف يؤثر تناسبياً على كاشف الليثيوم.

يحدد مقياس الضوء اللهبي ويقدم إظهاراً رقمياً لتراكيز الصوديوم والبوتاسيوم أو الليثيوم في عينة من خلال الاستجابة البصرية والإلكترونية لشدة خطوط الانبعاث الرئيسي التي تميز كل أيون عند تهييجه في لهب بروبان وهواء. ويوضح الشكل رقم (١٤,١٨) مخططاً تمثيلياً لمقياس ضوء لهبي.



الشكل رقم (١٤,١٨). مخطط تمثيلي لمقياس ضوء لهبي.

تتم مراقبة شعلة اللهب باستمرار بواسطة ثلاث كواشف ذات مضاعف ضوئي. كل كاشف يرى شعلة اللهب من خلال مرشح بصري يمرر فقط حزمة طول الموجة ذات الاهتمام للكشف إياه. ولذلك فإن كاشف الصوديوم يستجيب فقط لأطوال الموجة في حزمة ضيقة متمركزة عند ٥٨٩ نانو متر، و كاشف البوتاسيوم يستجيب فقط لأطوال الموجة في حزمة ضيقة متمركزة عند ٧٦٦ نانو متر، وكاشف الليثيوم يستجيب فقط لأطوال الموجة في حزمة ضيقة متمركزة عند ٦٧١ نانو متر.

تبلغ دقة النظام بالنسبة للبوتاسيوم والليثيوم ±٠,٢ ميليمول لكل لتر وللصوديوم ±٢ ميليمول لكل لتر. ويبدي البوتاسيوم والليثيوم كلاهما خطية حتى ٢٠ ميليمول لكل لتر، أما الصوديوم فحتى ٢٠٠. وبالإضافة إلى تدريج الـ ٠-٢٠ فإنه يمكن إعادة تدريج البوتاسيوم ليقرأ حتى ٢٠٠ ميليمول لكل لتر من أجل تحليل ملائم لعينات البول.

تأتي مقاييس الضوء اللهبية الحديثة مع كثير من الملحقات المفيدة. فالمخفِّف مثلاً عبارة عن نظام مسوق بمحرك ومبرمَج بكامة يقوم بوظيفته من خلال دورة من العمليات. هذه العمليات لها علاقة بالتقاط العينة ونقلها إلى كأس مزج داخلي وإضافة حجم مقيس من المخفِّف والمزج لضمان سائل عينة محضَّر بشكل صحيح وربط الكأس المازج إلى حجرة الترذيذ بحيث يمكن لشفط العينة أن يحدث وفي النهاية غسل وتصريف الكأس المازج. يستخدم المخفِّف مضخات إزاحة موجبة من أجل ضمان التخفيف الدقيق للعينة طبقاً للنسبة القابلة للانتقاء من قبل المشغِّل ١:٥٠ أو ١:١٠٠ أو ١:٢٠٠.

يمكّن المبدِّل الآلي من التقديم الآلي لمسبار عينة إلى لمخفِّف وحتى ٢٠ عينة متتابعة. وهو قابل للدوران ويقوم بالدوران خطوة خطوة لتحديد مكان كل كأس عينة تحت الموضع الممدد والسفلي لمسبار عينة المخفِّف. يتم تمديد

المسبار من المخفِّف مرة كل تحديد عينة. يدخل رأس المسبار العينة ويتم أخذ حجم مقيس لنقله إلى الكأس المازج المخفف. توضع صواني عينات فردية على قرص المبدل الدوار. يمكن لكل صينية أن تحمل (٢٠) كأس عينة. ويمكن لكأس العينة أن يكون بحجم ٠,٢٥ أو ٠,٥ أو ٢ ميليلتر. ويُنصح عموماً بحجم الـ ٢ ميليلتر.

يتم التعبير عن تركيز المحلول عادة بالـ "جزء في المليون" (ppm) في القياس الضوئي اللهبي. يمكِّن هذا النوع من التعبير من جعل الحسابات على المحاليل المخفَّفة سهلة ويمكن التعبير عن التراكيز بنسب وزن/وزن و وزن/حجم وحجم/حجم.

(١٤,٨) جهاز تحليل الإلكتروليتات المعتمد على إلكترودات الانتقاء الأيوني

Selective-Ion Electrodes Based Electrolytes Analyzer

لقد كان مقياس درجة الحموضة على مدى العقد الماضي في مركز أكثر التغيرات أهمية في مجال القياسات التحليلية وذلك عائد إلى إدخال الإلكترودات ذات الانتقاء الأيوني. وكما يوحي اسمها فإن هذه الإلكترودات حساسة لنشاط أيون معين في محلول وغير حساسة تماماً لأيونات أخرى موجودة. ولما كان الإلكترود حساساً لأيون واحد فقط فإن هناك حاجة لإلكترود مختلف لكل أيون يُراد دراسته. هناك ٢٠ نوع تقريباً من الإلكترودات ذات الانتقاء الأيوني متاحة في الوقت الحاضر.

تُصنَّف الإلكترودات ذات الانتقاء الأيوني في أربع مجموعات رئيسية:

الإلكترودات الزجاجية: الإلكترود الزجاجي ذو الانتقاء الأيوني الأول الذي تم تطويره هو ذاك الحساس لأيونات الهيدروجين. الزجاجيات المحتوية على أقل من ١٪ ثالث أكسيد الألمنيوم Al_2O_3 حساسة لأيونات الهيدروجين (H^+) ولكنها تقريباً غير حساسة لأيونات أخرى موجودة. أما الزجاجيات التي تركيبها ١١٪ Na_2O و١٨٪ Al_2O_3 و٧١٪ SiO_2 فهي عالية الحساسية تجاه الصوديوم حتى بوجود معادن قلوية أخرى. لقد تم صنع إلكترودات زجاجية حساسة بشكل انتقائي للصوديوم وللبوتاسيوم وللأمونيوم وللفضة.

الإلكترودات ذات الحالة الصلبة (الترانزستورية): تستخدم هذه الإلكترودات كريستالات (بلورات) وحيدة من مواد عضوية مُشابة بمادة أرضية نادرة. مثل هذه الإلكترود مفيدة بشكل خاص لتحليل أيون الفلوريد والكلوريد والبروميد والأيوديد.

الإلكترودات ذات السائل- غشاء السائل: هذه الإلكترودات هي بشكل أساسي مبادلات أيون سائلة مفصولة عن عينة السائل بواسطة غشاء نفوذ. يسمح هذا الغشاء للسوائل بأن تصبح على تماس مع بعضها بعضاً ولكنه يمنع تمازجها. وبناء على هذا المبدأ فقد تم تطوير خلايا ذات انتقائية للكالسيوم وللمغنيزيوم. تُستخدم هذه الخلايا لقياس عسارة (قساوة) الماء.

الإلكترودات الحساسة للغاز: تستجيب هذه الإلكترودات للضغط الجزئي للغازات في العينة. الأكثر حداثة منها المراد تطويرها هي الإلكترودات الحساسة للغاز من أجل الأمونيا وثاني أكسيد الكبريت. يتم نقل الأمونيا أو ثاني أكسيد الكبريت عبر غشاء نفوذ للغاز إلى أن يساوي الضغط الجزئي في الغشاء (الفلم) الرقيق لمحلول التعبئة بين غشاء الإلكترود الزجاجي والغشاء المسبار ذاك الذي في العينة. يتم قياس التغير الناتج في درجة الحموضة بمجمع إلكترود درجة الحموضة. يُطوَّر كمون ذو علاقة بالضغط الجزئي وبذلك يتم قياس تركيز الأمونيا وثاني أكسيد الكبريت.

هناك تطبيقات عديدة تستخدم الإلكترودات الانتقائية أغلبها يوفر الوقت وسهل الاستعمال. تُستخدم الإلكترودات الآن من أجل المراقبة المستمرة لإلكتروليتات مهمة في الدم كالصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم والكلوريد ... الخ..

(١٤,٨,١) محللات الأيونات Ion Analyzers

من ناحية المبدأ فإن محللات الأيونات عبارة عن مقاييس درجة حموضة/ميلي فولت تمكِّن المشغِّل من حساب تركيز أيونات محددة انطلاقاً من الكمونات التي تنشأ عند الإلكترود ذي الانتقاء الأيوني عند غمره في محلول العينة. وبقياس كمون الإلكترودات في المحلول المعياري وفي محلول العينة فإنه من الممكن حساب تركيز المحلول المجهول بحل المعادلة التالية:

$$C_x = C_s \times 10^{\Delta E/S}$$

حيث C_x = تركيز المحلول المجهول

C_s = تركيز المحلول المعياري

ΔE = الفرق بين الكمون المشاهَد في محلول العينة وذاك المشاهد في المحلول المعياري

S = ميل الإلكترود (التغير في كمون الإلكترود لكل تغير عشرة أضعاف في التركيز)

محللات الأيونات هي في الغالب أجهزة اتعتمد على معالج صغري مبرمَج لحساب تركيز العينة من مجموعة بيانات دخل مثل كمونات الإلكترودات والتركيز المعياري وتصحيح الميل و الطمس blank. وتقيس الأجهزة القيم النسبية للجهود ودرجة الحموضة والتركيز لأيونات محددة. برنامج الحساب المباشر للتركيز مبني على أساس استجابة الإلكترود حسب نرنست Nernst:

$$E_x = E_o + S \log (C_x + C_b)$$

حيث E_x = كمون الإلكترود

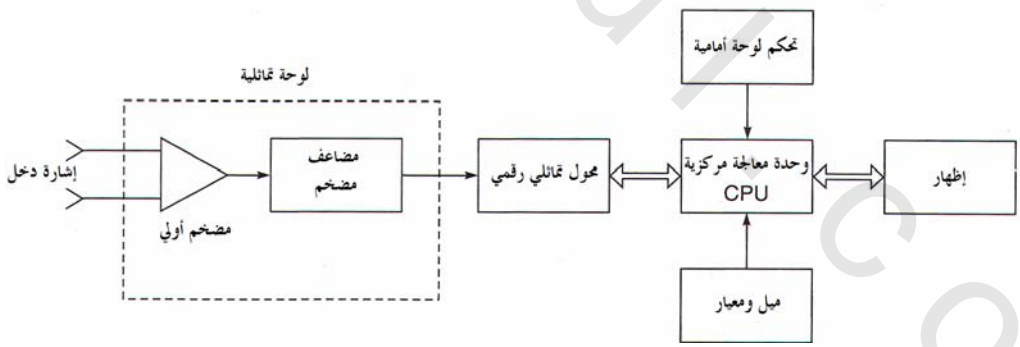
E_o = ثابت

C_b = تركيز الطمس

يفسر تركيز الطمس C_b الحد الأدنى المحدود finite لكشف الإلكترودات. إذا ما وُضع إلكترود صلب أو سائل- غشاء في ماء نقي فإن الغشاء ينحل جزئياً منتجاً تركيز موازنة للأيون المقيس. هذا التركيز هو خلفية ثابتة لجميع القياسات وممثَّل بـ C_b. تُعطى منحنيات استجابة الإلكترود النموذجية عموماً من قبل مصنّعي اللإلكترودات. فإذا ما كان تركيز العينة يقع في منطقة الاستجابة الخطية فإن تصحيح الطمس قد لايكون ضرورياً. ولكن إذا ما كان تركيز العينة منخفضاً ويقع في المنطقة غير الخطية لمنحني الاستجابة فعندها يجب تطبيق تصحيح الطمس.

تشابه عملية المعايرة القياسية لمقياس أيون محدد تلك المستعملة لمعايرة مقياس درجة حموضة بدارئات buffers درجة حموضة. يُستخدم محلولان معياريان تركيز أحدهما بعيد بفترة عشرية كاملة decade عن الآخر وتقريباً يحيط بالمجال المتوقع لتركيز محلول العينة المجهول.

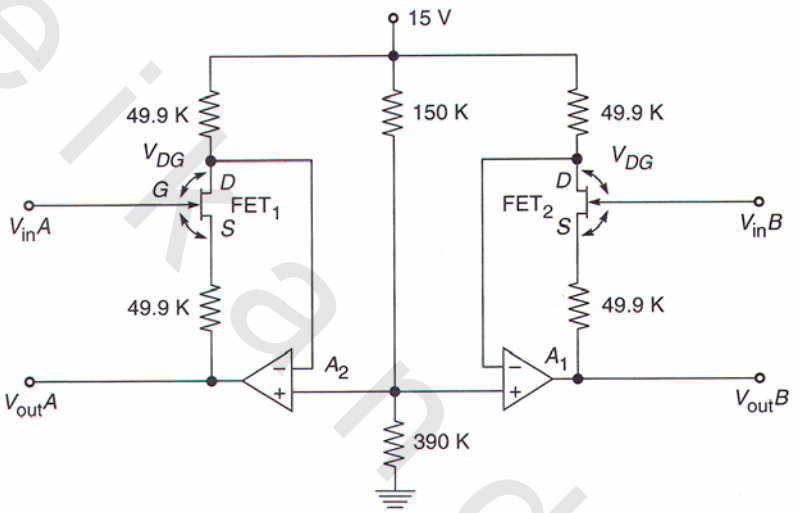
يوضح الشكل رقم (١٤,١٩) مخططاً صندوقياً لمحلل الأيونات. المرحلة الأولى هي المضخم الدارئ للدخل والذي يؤمن ممانعة دخل مرتفعة جداً وأقل من ١ بيكو أمبير تيار انحياز دخل. تُدرأ كمونات الإلكترودات بشكل فردي بواسطة مضخمات ذات ربح واحدي مع نهايات أمامية بترانزستورات FET.



الشكل رقم (١٤,١٩). مخطط صندوقي لمحلل أيونات بمعالج صغري.

ويوضح الشكل رقم (١٤,٢٠) مرحلة دارئ الدخل. يتم تشغيل ترانزستوري الـ FET كتبّاعي مصدر source followers وكل تشغيل عند تيار تصريف ثابت يتم تحديده بالمضخم العملياتي المشارك له. يتم الحفاظ على الجهد عند الدخل غير العاكس لكل مضخم عملياتي ثابتاً، ولذلك فإن تيار المصرف في ترانزستورات الـ FET سوف يكون ثابتاً. ولعمل ذلك يجب أن يحافظ جهد خرج المضخم العملياتي على V_{GS} ثابت ويجب لذلك أن يتبع جهد الدخل.

وفعلياً تخدم المضخمات العملياتية غاية مزدوجة في التحكم بتيار التشغيل لترانزستور الـ FET وتأمين ربح تيار. وكما في دارات أخرى مشابهة فإن ممانعة الدخل المرتفعة للمضخم الدارئ تنحط بوجود وسخ أو رطوبة أو تدفق صلب. وأيضاً، ترانزستورات الـ FET في الدخل رهيفة الحساسية وسوف تتحطم بانفراغ ستاتيكي. وعندما لا تكون المداخل مسوقة بإشارة فيجب أن تكون مؤرضة برباط قاصر. يُتبع مضخم الدخل بمضخم تفاضلي قبل إعطاء الإشارة إلى محول تماثلي رقمي.



الشكل رقم (١٤,٢٠). مضخم دارئ دخل لمحلل أبونات.

يُحتفظ بنتائج المحول التماثلي الرقمي في مزلاج latch المحول باستعمال مسجلات إزاحة ويتم التحكم بوظيفة التحميل عن طريق المحول التماثلي الرقمي. يبقى خرج المزلاج في حالة ممانعة مرتفعة إلى أن يتم تمكينها بإشارة من مرمِّز منفذ التحكم. وهكذا فإن تحميل وقراءة البيانات من المحول التماثلي الرقمي مستقلان. ويمكن للمعالج الصغري أن يقرأ بيانات من المحول التماثلي الرقمي بغض النظر عن توقيت دورة التحويل التماثلي الرقمي.

يرسل المعالج الصغري ويستقبل معلومات من خلال خط توزيع الدخل- الخرج (I/O)-bus. خط التوزيع مسوق بمنبع واحد في كل مرة وكل المنابع الأخرى يجب أن تكون معطَّلة، أي محافظ عليها في حالة الممانعة المرتفعة. يمكن أن يكون خط التوزيع مسوقاً بوحدة المعالجة المركزية CPU و المحول التماثلي الرقمي و مفاتيح ميل و مفاتيح قيمة معيارية ومفاتيح صيغة. تتلقى وحدة المعالجة المركزية وشاشة الإظهار بيانات من خط التوزيع.

يتكون الحاسوب الصغري من معالج صغري وواجهة ذاكرة وذاكرة قراءة فقط (ROM) تقوم بأداء مهام معالجة محددة جداً. ولذلك يتم تخزين البرنامج في ذاكرة قراءة فقط دائمة. يقوم المعالج الصغري تحت تحكم برمجي

بتوليد إشارات على منفذ التحكم من أجل اختيار المسار الذي سوف تسري البيانات على طوله في خط التوزيع. تتواصل وحدة المعالجة المركزية مع الذاكرة وواجهة الذاكرة من خلال خط توزيع بيانات المعالج الصغري. ومن خلال هذا الخط تسري التعليمات والثوابت العددية من مخارج الذاكرة إلى وحدة المعالجة المركزية. تؤدي واجهة الذاكرة مهمة توليد العنوان لكل تعليمة مخزنة في الذاكرة. وهي تقوم بذلك بالمحافظة على عداد برنامج طبقاً للأوامر من وحدة المعالجة المركزية. يتم توليد التوقيت من أجل المعالج الصغري ومن أجل جميع الإشارات على خط التوزيع بواسطة ساعة وحدة المعالجة المركزية.

بسبب المستوى المنخفض للإشارة المولَّدة والممانعة المرتفعة للإلكترودات ذات الانتقاء الأيوني فإنه يتم تصميم نظام التأريض بعناية فائقة. وفي العادة فإن للأجهزة المحللة للأيونات ثلاثة تأريضات:

١- يتم توصيل الهيكل (الشاسيه) والحاجب الكهروستاتيكي في محولة الطاقة إلى أرضي الأرض من خلال السلك الثالث في خط التغذية بالتيار المتناوب. وهذا يوفر عزلا عن ضجيج الخط.

٢- الأرضي الرقمي وهو يؤمن ممر عودة لجميع الإشارات الرقمية بما فيها إشارات المعالج الصغري وتيار شاشة الإظهار.

٣- الأرضي التماثلي وهو يؤمن نقطة مرجعية لإشارات دخل الإلكترود وممر عودة لكل التيار التماثلي.

يتم الحفاظ على الأرضي التماثلي والأرضي الرقمي منفصلين بحيث أن تيارات عودة الإشارات الرقمية لا تسري أبداً عبر نفس الناقل الذي تعود منه الإشارة التماثلية. أرضي الأرض لا يوصَّل إلى أي من الأرضيين الرقمي أو التماثلي.

(١٤,٨,٢) الأجهزة ذات أنصاف النوافل الحساسة كيميائياً

Chemically Sensitive Semiconductor Devices

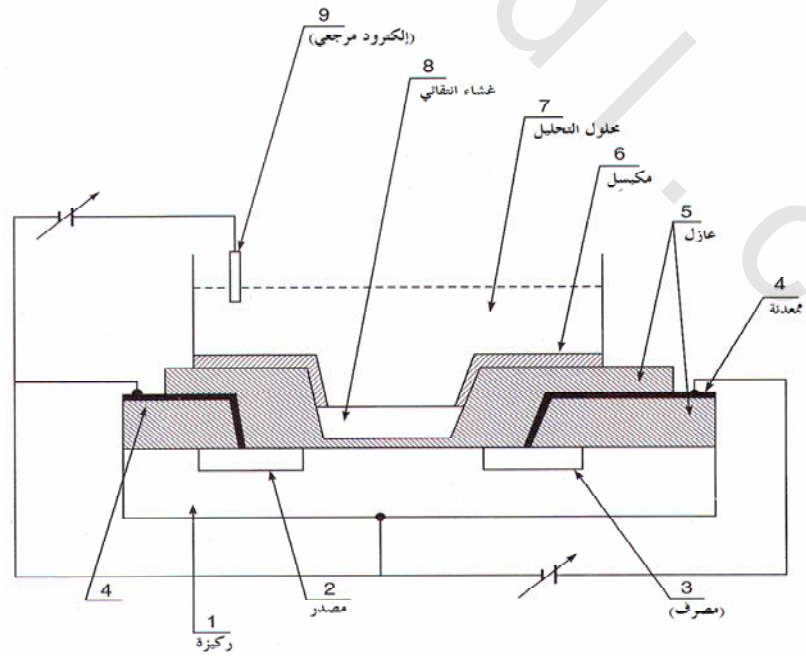
لقد تم توجيه جهد معتبر في الآونة الأخيرة باتجاه تطوير إلكترودات حساسة للأيونات يستند إلى تعديل ترانزستور الحقل المصنوع من أكسيد معدن نصف ناقل. يتم الحصول في هذه الأجهزة على حساسية كيميائية عن طريق تصنيع عزل بوابة ترانزستورات الـ FET من مواد حساسة للأيونات، هي عادة بوليمير أو ثاني أكسيد السيليسيوم SiO_2. تسمى هذه الأجهزة ISFETs (ترانزستورات تأثير الحقل ذات الانتقائية الأيونية).

تُربط المواد الحساسة للأيونات في هذه الأجهزة إلى الـ FET بحد ذاته. وهذا يتطلب أن تكون المادة وطريقة تصنيعها متوافقة مع مادة القاعدة Substrate (سيليكون عالي النقاوة). يضع هذا المتطلب المهم جداً قيداً شديداً على استعمال بعض أفضل مواد الأغشية المميزة بما فيها الزجاجيات الحساسة للأيونات. لقد أُفيد بشكل واسع عن تطوير إلكترود حساس لدرجة الحموضة بواسطة تقنيات غربلة الفلم السميك thick-film screening. هذا الإلكترود يحتفظ بميزات مجسات الـ FET الحساسة للأيونات ولكنه يزيل القيود على اختيار الغشاء والتصنيع. فالبنية الحساسة للأيونات هنا مفصولة فيزيائياً عن الـ FET. وبهذه الطريقة يمكن تصنيع الغشاء الحساس للأيونات على قاعدة

متوافقة ويمكن بعدها ربط الـ FET بشكل مناسب ووضعه بالقرب من الغشاء الحساس للأيونات. وتسمح بنية هجينة للإلكترود بتضمين مضخم FET تبّاع مصدر مباشرة بالقرب من غشاء درجة الحموضة بتخفيض زمن الاستجابة والتقاط الضجيج بشكل واضح (Janata, 1989).

يقدم الشكل رقم (١٤,٢١) مقطعاً عرضياً في ISFET والذي هو من ناحية المبدأ ترانزستور تأثير حقل ذو بوابة معزولة تقليدي تم استبدال تماس بوابته المعدنية بطبقة حساسة كيميائياً وإلكترود مرجعي. في المحلول يمكن تغطية منطقة البوابة بغشاء حساس للأيونات. ينشأ عن التفاعل البيني للأيونات في المحلول مع الغشاء تغير في الكمون بين السطحي interfacial وتغير مقابل في تيار التصريف. وقد تم بهذ التقنية تحسس العديد من الكاتيونات والأيونات (H^+, K^+, Ca^{2+}, Cl^-, I^-, CN^-). للـ ISFET ميزات في حجمه الصغير (أقل من ميليمتر مربع واحد) وممانعة دخله المنخفضة مما يجعله مثالياً لمراقبة الجسم الحي أو تحليل حجوم عينات صغيرة. ومع ذلك فإن مشاكل مثل التصاق الغطاء وتكبسل الجهاز منعت الاستخدام الواسع للـ ISFETs.

لقد تم تصنيع ISFETs إلى حتى ثمانية حساسات مختلفة على رقاقة سيليكون واحدة. وإضافة إلى ذلك تم تصنيع مسابر بقطر ٥٠ ميكرومتر من أجل دارة على رقاقة يمكن أن تقيس درجة الحموضة والغلوكوز وتشبع الأكسجين والضغط من أجل تطبيقات طبية حيوية (Webster, 1995). وبالإضافة إلى حساس الـ ISFETs فإن دارات تكاملية لمعالجة الإشارة يمكن ترسيبها على رقاقة وحيدة.



الشكل رقم (١٤,٢١). تفصيلات إنشائية لترانزستور تأثير حقل حساس للأيونات.