

## الفصل السادس

- التطويرات الحديثة فى الطرق الالية لتجهيز العينات الخاصة بتحليل المبيدات
- مقدمة
- الاستخلاص بالمذيبات
- التطاير الومضى فى التحاليل المستمرة الانسياب
- استخدام الكروماتوجرافى .
- الاستنتاجات .

obbeikandi.com

## التطورات الحديثة فى الطرق الالية لتجهيز العينات الخاصة بتحليل المبيدات

### Recent developments in automatic sample preparation techniques

#### مقدمة Introduction :

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

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

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

#### الاستخلاص بالمذيبات Liquid /liquid solvent extraction :

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

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

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

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

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

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

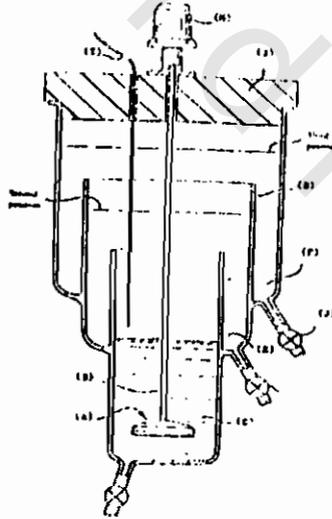


Figure 1. Schematic layout of centrifugal seraration system (11).

شكل (١) : شكل يوضح نظام الفصل بالطرد المركزي

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

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

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

### التطير الوميضى فى التحاليل المستمرة الانسياب

#### Flash vaporization in continuous flow analysis

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

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

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

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

### استخدام الكروماتوجرافى Chromatographic applications :

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

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

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

#### : Conclusions الاستنتاجات

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

## REFERENCES قائمة المراجع

1. R. Sawyer and E. J. Dixon, *The Analyst* 93 669 (1968)
2. R. Sawyer and E. J. Dixon, *The Analyst* 93 680 (1968)
3. R. Sawyer, E. J. Dixon and E. Johnson, *The Analyst* 24 1010 (1969)
4. R. Sawyer, E. J. Dixon, R. G. Lidzey and P. B. Stockwell, *The Analyst* 95 957 (1970)
5. J. M. Carter and G. Nickless, *The Analyst* 95 148 (1970)
6. Bo karlberg and S. Thelander, *Anal. Chim. Acta* 98 1 (1978)
7. G.G. Vallis, UK Patent application 14964/67 (1967)
8. N.G. Anderson, *Am. J. Clin. Pathol* 53 778 d(1970)
9. R. W. Arndt, W. Schurmann, H. Bartels and H.D. Werder, *J. Automatic Chemistry* 1 28 (1978)
10. J.G. williams and P. B. Stockwell, UK Patent application 8023547 (1980)
11. J. G. Williams, P. B. Stockwell, M. Holmes and D. G. Porter, *J. Automatic Chemistry* 3 82 (1981)
12. Trowell, *Lab. Pract.* 18 144 (k1969)
13. P. B. Stockwell, *Proc. Anal. Div. Chem. Soc.* 12 273 (1975)
14. R. H. Mandi, L. H. Weinstein, dJ. S. Jacobson, D. C. McCune and A. E. Hitchcode, *Automation in Analytical Chemistry, Proc. Technicon Symposium. Tecnicon Inc./ Mediad Inc., New York pp. 270-273 (1966)*
15. J. Keay and P.M.A. Menage, *The Analyst* 95 379 (1970)
16. R. E. Duncombe and W. H. C.K Shaw, *Automation in Analytical Chemistry 1966 (Proc. Technicon Symposium), Vol. 2, Mkediad Inc., New York pp. 15-18 (1967)*
17. R. G. Lidzey, R. Sawyer and P. B. Stockwell, *Lab. Pract.* 20 213-216 and 219 (1971)
18. N. Jennings, N. G. bunton, N.T. Crosby and T. G. Alliston, *J. Assoc. Public Analysts* 16 59 d(1978)
19. R. G. Lidzey and P. B. Stockwell, *The Analyst* 99 749 (1974)
20. P. B. Stockwell, *Lab. Pract.* 27 715 (1978)
21. P. B. Stockwell and R. Sawyer, *Anal. Chem.*, 42 1136 (1970)
22. K. H. Norris and J. R. Hart, *Proc. Internat. Symp. (1963) on Humidity and Aloistrine, Reinhold, New York, pp. 14 and 19-25 (1965)*