طرق الفصل والتحليل الالي

Separation methods and Instrumental Analysis

E 303

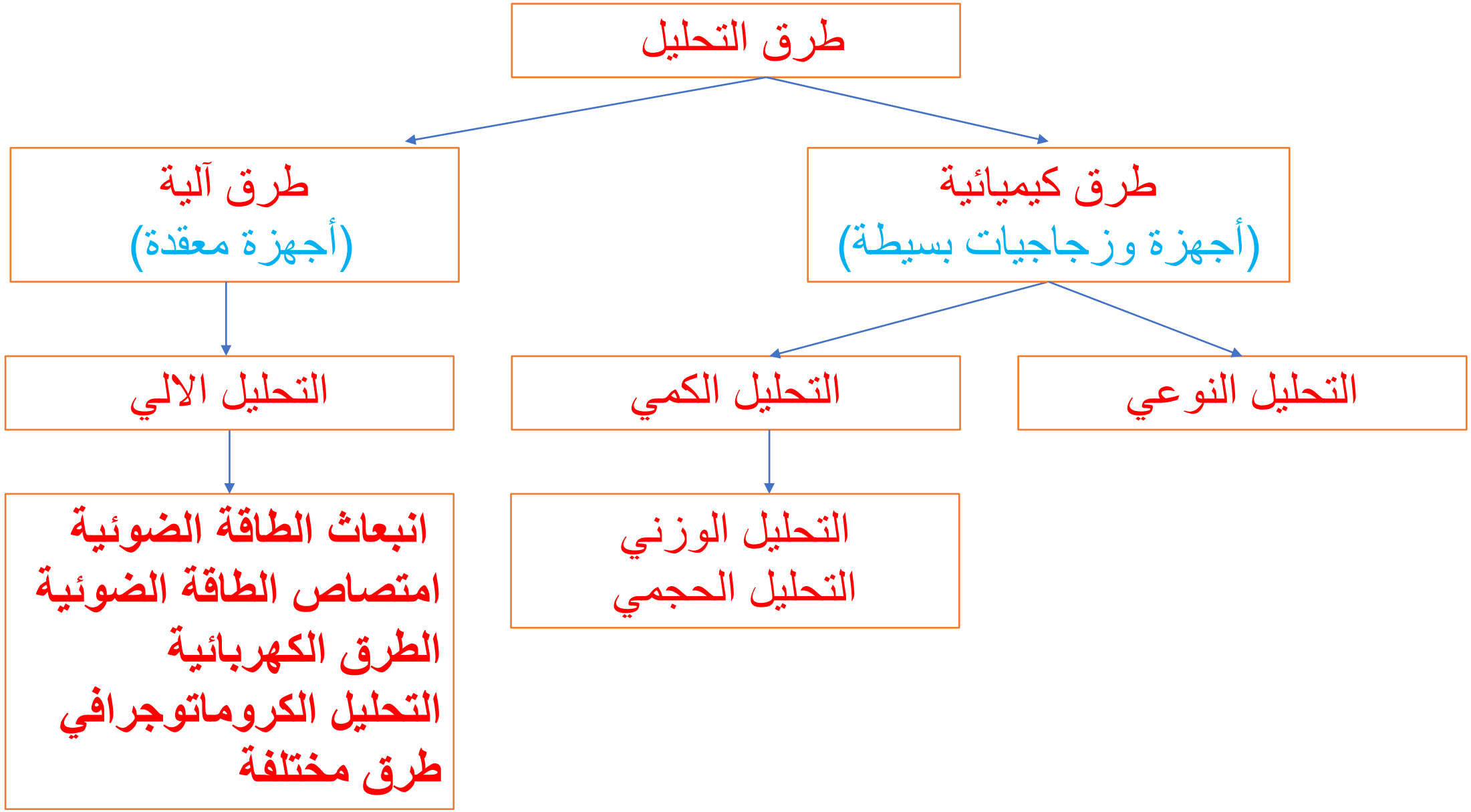
By

Prof. Dr. Munther Abduljaleel M-Ali

Lecture 1

الكيمياء التحليلية Analytical Chemistry

- احد فروع علم الكيمياء وتعرف بانها الوسيلة الكيميائية التي بواسطتها يتم الكشف عن العناصر والمركبات والمواد وطرق فصلها ومعرفة مكونات تلك المواد في خليط منها بالإضافة الى تقدير هذه المكونات تقديرات كميا.
- أهمية أساسية ليس فقط لجميع فروع الكيمياء ولكن أيضًا لجميع العلوم البيولوجية والهندسة ومؤخراً الطب والصحة العامة و البيئة. لا يحتاج العلماء والتقنيون فقط إلى تحديد هوية المواد ولكن أيضًا لتحديد تكوينها ونقاوتها وقياس التلوث حتى عشرات النانوجرام لكل جرام. حتى أكثر الباحثين الأكاديميين غموضًا يحتاج إلى أن يكون قادرًا على تحليل مواده الأولية أو منتجاته وقياس التغيرات الدقيقة في التركيب الكيميائي في كثير من الأحيان حتى يتمكن من استخلاص استنتاجاته.


طرق التحليل
طرق آلية
(أجهزة معقدة)
طرق كيميائية
(أجهزة وزجاجيات بسيطة)
التحليل الالي
التحليل الكمي
التحليل النوعي
انبعاث الطاقة الضوئية
امتصاص الطاقة الضوئية
الطرق الكهربائية
التحليل الكروماتوجرافي
طرق مختلفة
التحليل الوزني
التحليل الحجمي

يمكن تصنيف الكيمياء التحليلية الى:

أولا: التحليل النوعي أو الوصفي Qualitative analysis

هو مجموعة العمليات التى يتم فيها الكشف عن تركيب المواد أو المركبات أو العناصر الداخلة في تركيب مادة معينة أو خليط من المواد سواء أكان فى الحالة الصلبة أو فى محلول فى مذيب معين ولا يتعرض هذا التحليل إطلاقاً إلى كميات هذه المكونات.

مثال: الكشف عن الكبريتات SO_4^{2-}

الطريقة الأولى: استخدام محلول نترات الزئبق، راسب أصفر من كبريتات الزئبق الأساسية ($HgSO_4$)

الطريقة الثانية: استخدام محلول نترات الفضة، راسب بلوري من كبريتات الفضة Ag_2SO_4

ثانياً : التحليل الكمي Quantitative analysis

هو التحليل الذي يبحث في تقدير كميات المكونات أو العناصر الداخلة في تركيب المركب الكيميائي أو الخليط ، ويتبين من هذا أن التحليل النوعي لمادة مجهولة التركيب يسبق عادة التحليل الكمي لها، لأنه لا يجوز تقدير مادة معينة تقديراً كمياً ما لم يتأكد من وجودها وصفياً ويشمل التحليل الكمي على :

(1) التحليل الوزني Gravimetric analysis

ويتم التحليل الكمي بالوزن بترسيب المادة تقديرها كمياً في هيئة عنصر منفرد أو مشتق معين معروف التركيب يفصل عن المحلول بالترسيب أو الطرد المركزي ثم غسله وتجفيفه ووزنه. فيحسب وزن المادة المراد تقديرها من معرفتنا لوزن الراسب وتركيبه بدقة. فمثلاً يمكن تعين نسبة الكلور فى ملح الطعام مثلاً بإذابة وزن معين من الملح فى الماء ثم إضافة زيادة من نترات الفضة عليه فيترسب على شكل كلوريد الفضة ،ثم يرشح الراسب ويغسل ويجفف ثم يوزن لمعرفة كمية الكلور ونسبته فى الملح . ويضم التحليل الوزني الطرق التى يتم فيها أوزان المواد أو بعض مكوناتها بطريقتين هما :

أ- الطريقة المباشرة Direct method

وفيها يتم تحديد قياسات الأوزان لنواتج العملية التحليلية المعروفة التركيب

ب- الطريقة غير المباشرة Indirect method

إذ تحدد بواسطتها قياسات الأوزان المفقودة أو الناقصة فى الوزن بوصفها نتيجة لخاصية التطاير بالعينة Volatilization species

(2) طرق التحليل الحجمي Volumetric analysis

تستعمل في هذه الحالة طرق مباشرة وغير مباشرة لتعيين أوزان المواد أو بعض مكوناتها وتشمل هذه الطرق مايلي :

أ- طريقة المعايرة Titration

وتتضمن استعمال محاليل ذات تركيز معلومة وقياس حجوم مثل هذه المحاليل التى تتفاعل كمياً مع محلول المادة المراد تقديرها لحد نقطة معينة تسمى نقطة التكافؤ Equivalent pointأو نقطة انتهاء التفاعل التى يمكن الكشف عنها بواسطة الأدلة Indicatorsالتى تتضمن تغيراً حاداً في خواص المحلول كاللون أو التعكير الذي تلحظهما بالعين المجردة أو تُقاس بالطرق الكيميائية الفيزيائية كقياس فرق الجهد أو التوصيل الكهربائي. ويسمي المحلول المعلوم التركيز بالمحلول القياسي Standard solutionوهو المحلول الذي يحتوي حجم معين منه على وزن معلوم من المادة المذابة. أما عملية إضافة المحلول القياسي من السحاحة Buretteإلى حجم معين من محلول المادة المجهولة التركيز فى الدورق المخروطي أو العكس حتى يتم التفاعل فتسمى بعملية المعايرة Titration.ومن قوانين التكافؤ الكيميائي وتحديد حجم المحلول القياسي المستعمل فى المعايرة نستطيع أن نعين وزن المادة المجهولة أو النسب الوزنية لما فيها من مكونات سواء أكان بطرق مباشرة أو غير مباشرة.

ب- التحليل الغازي Gas analysis

وتقاس بهذه الطريقة الكمية كمية الغازات المستهلكة وفيه تقدر المادة بتقدير حجم الغاز الذي قد يكون هو المادة المراد تقديرها أو ناتجاً عن تفاعل تلك المادة مع مواد أخري بحيث تعطي غازاً يمكن تقديره.

ثالثاً: طرق التحليل الآلي Instrumental methods of Chemical analysis

تقدر المادة بقياس بعض خواصها الفيزيائية أو الكيميائية مثل الكثافة واللون ومعامل الانكسار والتوصيلية الكهربائية والتغيرات الحرارية والكهربائية ..... الخ، وتعتمد هذه الطرق أساساً على القياسات الآتية :

أ- انبعاث الطاقة الضوئية Emission of photoenergy

يتضمن هذا القياس إثارة المادة إلى مستويات عالية من الطاقة بالطاقة الضوئية أو الكهربائية ثم رجوعها على مستوى طاقة منخفض فينبعث منها الطاقة الممتصة وتكون مقياساً لكمية المادة وذلك بواسطة الطرق الآتية :

أ- طرق تسجيل الطيف الإنبعاثي Emission spectrography

حيث تثار المادة باستخدام القوس الكهربائى.

ب- المطياف الفوتومتري باللهب flame photometry

حيث تثار المادة باستخدام أنواع مختلفة من اللهب وبعد رجوع المادة إلى حافة طاقة منخفضة تقاس كمية الضوء المنبعثة.

ج- وميض الأشعة السينية X-ray fluorecene

حيث تثار المادة بأشعة سينية ذات طول موجي معين وبعد رجوعها إلى حالة طاقة منخفضة تقاس الأشعة المنبعثة وهي التى تقوم بتمييز العنصر.

ب- امتصاص الطاقة الضوئية Absorption of photo energy

ويتضمن قياس كمية الطاقة الضوئية عند طول موجة معينة تمتصها المادة المراد تحليلها، ولهذا الغرض يمكن استخدام مايلى:

1- الطرق الطيفية اللونية Colorimetric methods
2- الطرق الطيفية فى المنطقة فوق البنفسجية Ultra-violet spectroscopic methods
3- الطرق الطيفية فى المنطقة تحت الحمراء Infra-red spectroscopic methods
4- طريقة الأشعة السينية X-Ray methods
5- الرنين النووي المغناطيسي Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

ج- الطرق الكهروكيميائية Electro chemical methods

1- التحليل بطريقة التوصيل الكهربائي Conductimetry

حيث يقاس التغير فى معامل التوصيل الكهربائي لمحلول النموذج.

2- التحليل بقياس فرق الجهد Potentiometry

حيث يقاس الجهد الكهربائي المتغير في أثناء التفاعل عند وضع القطب فى المحلول ويمكن معرفة انتهاء التفاعل ومن ثم يمكن حساب تركيز المواد المتفاعلة.

3- التحليل بقياس كمية الكهربائية Coulometric methods

تقاس كمية الكهربائية بالكولوم اللازمة لإكمال التفاعل الكهروكيميائي.

4- البولاروجرافيا Polarography

تقاس كمية التيار الكهربائي حيث تتناسب مع تركيز المادة التى تُختزل أو تتأكسد فى تفاعل كهر وكيميائي.

د- التحليل الكروماتوجرافي Chromatographic analysis

يعتمد هذا النوع من التحليل على اختلاف المواد بعضها عن بعض فى ميلها للأمتزاز adsorption أو التجزئة partition أو التبادل Exchange خلال سطح مغلف بمذيب مناسب أو خلال مادة كيميائية ومن ثم يمكن أن تنفصل تلك المواد، وتنقسم طرق التحليل الكروماتوجرافي إلى:

أ- كروماتوجرافيا الأدمصاص Adsorption Chromatography

ب- كروماتوجرافيا التبادل الأيوني Ion-exchange Chromatography

ج- كروماتوجرافيا التجزئة Partition Chromatography

د- كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة Thin layer Chromatography

هـ – كروماتوجرافيا الغاز Gas Chromatography

و- كروماتوغرافيا الأداء الفائق للسوائل HPLC

هـ – طرق مختلفة

أ- التحليل باستخدام البولارومیتر polarometry

يقاس مقدار الانحراف الناتج عند مرور الضوء المستقطب خلال المحلول.

ب- التحليل بقياس انكسار الضوء Refractometry

يقاس معامل الانكسار الذي يقوم بتعيين التركيب الكيميائي للخليط

ج- مطياف الكتلة Mass spectrometry

يمكن بهذه الطريقة قياس النسبة بين شحنة وكتلة أيونات مختلفة ناتجة من تكسير جزئيات كبيرة ومنه يمكن إيجاد الوزن الجزيئي والتركيز.

د- التوصيل الحراري Thermal Conductivity

وفية يقاس التوصيل الحراري ويستدل منه على تركيب المادة.

هـ – طرق تحليل المواد المشعة Radiochemical methods of analysis

وفية تشع المادة لتصبح ذات نشاط إشعاعي ثم تعد الأشعة أو الجسيمات المتدفقة منها لغرض تقديرها كمياً.

طرق التحليل الطيفي Spectrophotometric methods of analysis

تعتبر طرق التحليل الطيفي من اهم الطرق المستخدمة في التحليل الكيميائي وأكثرها شيوعا نظرا لسهولتها وسرعتها ودقتها بالإضافة الى حساسيتها العالية.

وتعتمد على مفهوم انبعاث او امتصاص جزء من الاشعة الكهرومغناطيسية من قبل المادة المراد تحليلها analyte.

ان شدة الاشعة intensity المنبعثة او الممتصة تعبر عن تركيز المادة (تحليل كمي).

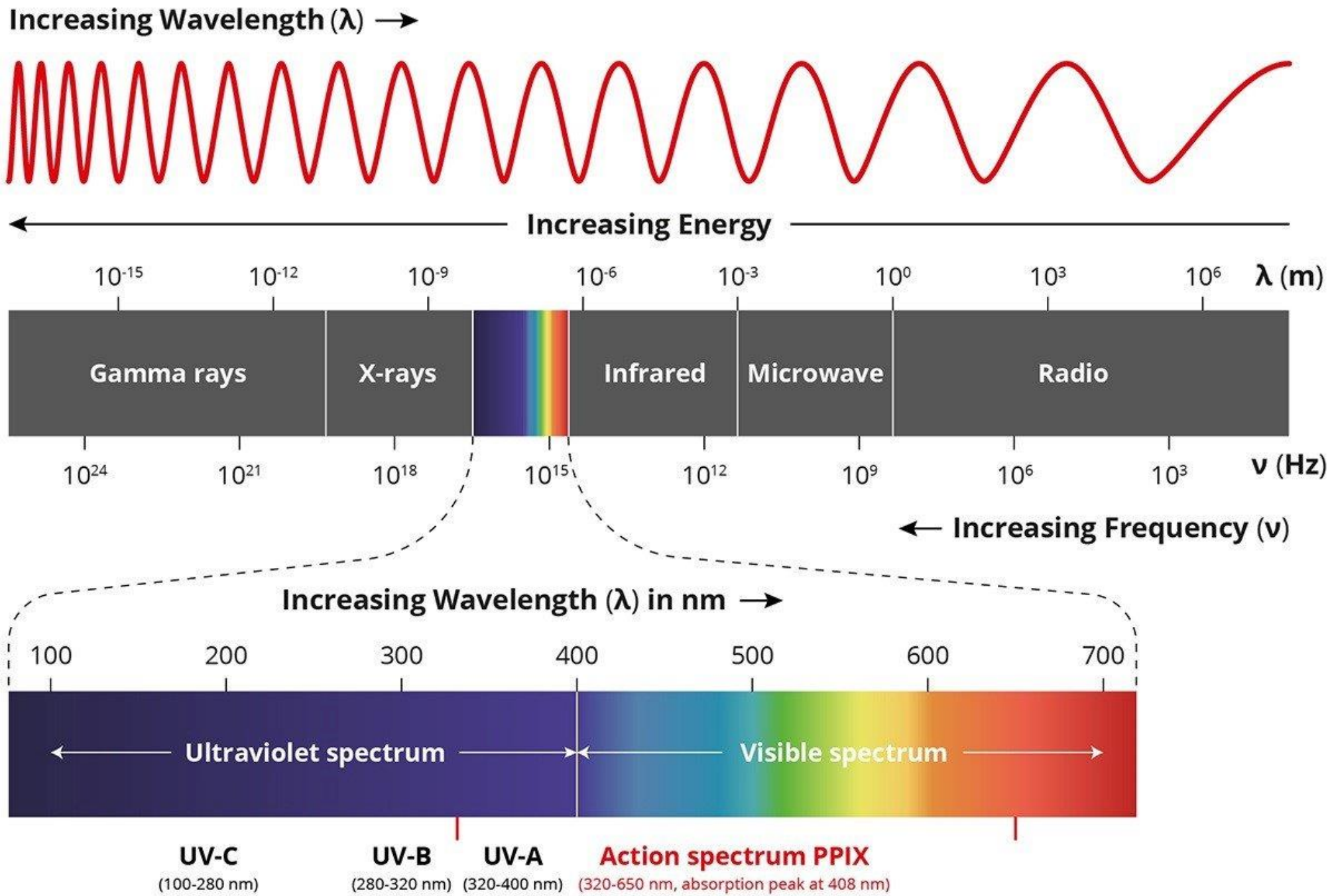
طول موجة الاشعة wavelength يعطي فكرة عن نوع المادة المحللة (تحليل وصفي).

الاشعة الاليكترومغناطيسية Electromagnetic Radiation

نوع من انواع الطاقة وتكون ذات خواص موجية بحيث تهتز بشكل عمودي على اتجاه انتشارها. ويمكن تمييز الاشعة بطول موجتها (λ) wavelength الذي يمثل المسافة بين قمتين متتاليتين ويقاس بوحدة المتر m او سم cm او الانجستروم Aº او الميكرومتر µm او نانومتر nm.

$nm = 10\ A^{o} = 10^{-3}\ \mu m$

وتوصف الاشعة بالتردد (ν) frequency ويمثل عدد الدورات (عدد الموجات) في الثانية الواحدة (هيرتز Hz)


Increasing Wavelength (λ) →
Increasing Energy
10-15
10-12
10-9
10-6
10-3
100
103
106
λ (m)
Gamma rays
X-rays
Infrared
Microwave
Radio
1024
1021
1018
1015
1012
109
106
103
ν (Hz)
← Increasing Frequency (ν)
Increasing Wavelength (λ) in nm →
100
200
300
400
500
600
700
Ultraviolet spectrum
Visible spectrum
UV-C
(100-280 nm)
UV-B
(280-320 nm)
UV-A
(320-400 nm)
Action spectrum PPIX
(320-650 nm, absorption peak at 408 nm)

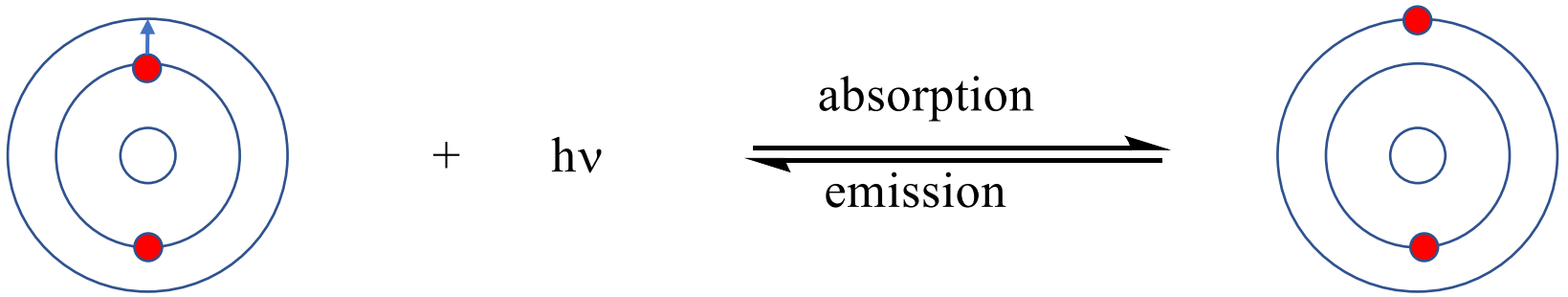
تفاعل المادة مع الاشعة

عند تسليط حزمة من الاشعة على مادة ما فان هذه الاشعة سوف تتفاعل مع المادة بعدة طرق. اذا انتقل جزء من طاقة الاشعة الى المادة فان العملية تسمى امتصاص (absorption) والعملية العكسية التي بواسطتها يتحول جزء من الطاقة الداخلية للمادة الى طاقة اشعاعية تدعى انبعاث (emission).

دراسة التغيرات التي تحدث للاشعة من جراء سقوطها على المادة تمكننا من معرفة نوع وكمية المادة، وهذا هو المبدأ العام للتحليل الطيفي.

عند تسليط حزمة من الاشعة فوق البنفسجية او المرئية على المادة (ذرة او جزيء) فان هناك احتمالا بان جزء من الطاقة الاشعة قد ينتقل الى المادة ويحدث اثارة للمادة:

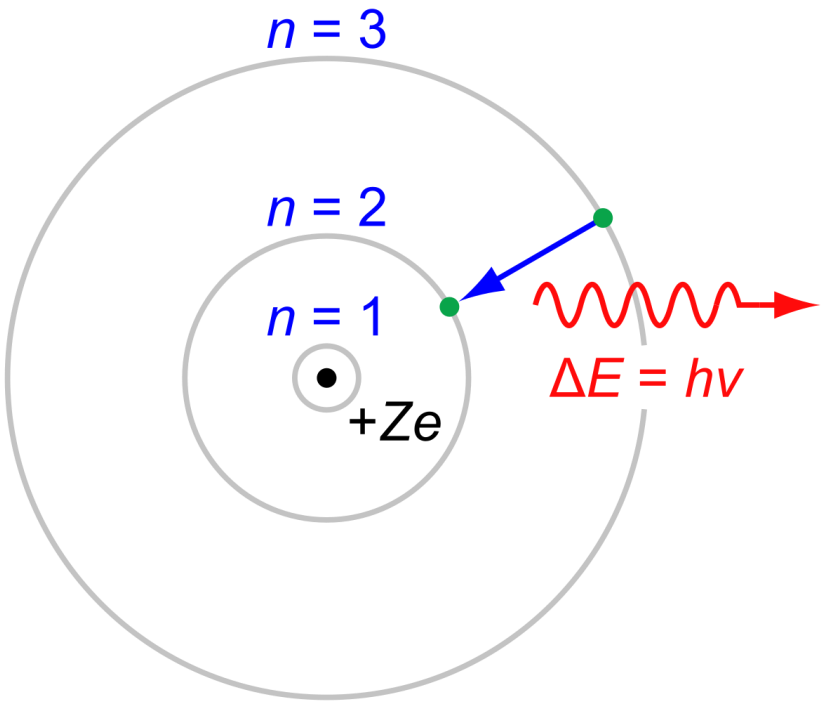
$$M + h\nu \underset{\text{emission}}{\overset{\text{absorption}}{\rightleftharpoons}} M^*$$



عند تسليط طاقة على الجزيئة او العنصر يحدث امتصاص للطاقة ويحدث اثارة وينتقل الالكترون الى مستوى اعلى.

كمية الطاقة الممتصة تتناسب مع الفرق بين المستويين الأصلي والمثار.

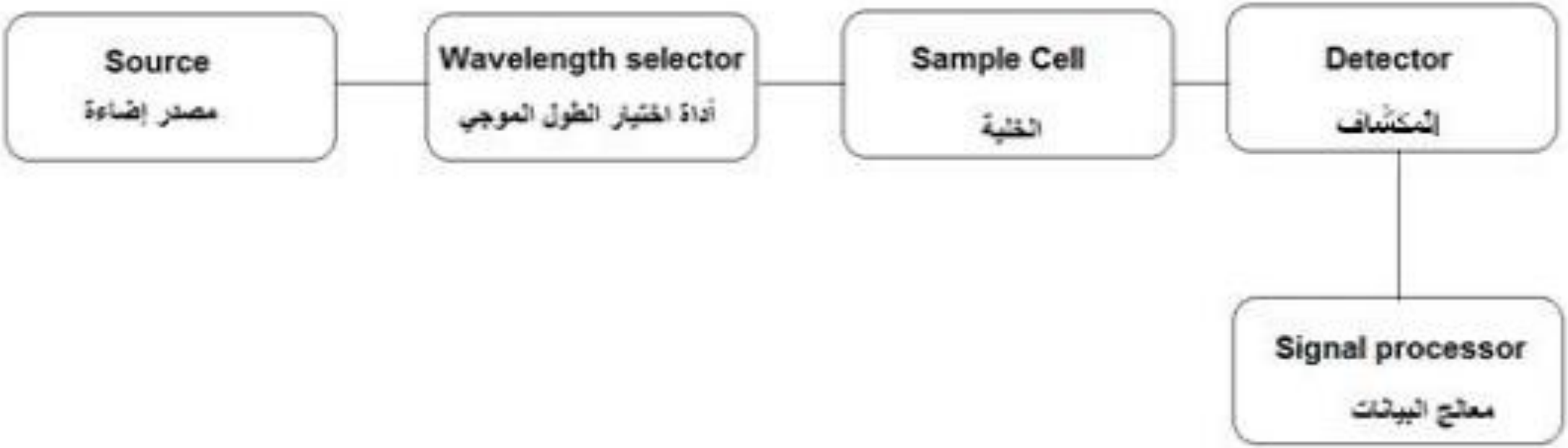
عند امتصاص الجزئية او الذرة الطاقة تكون بحال غير مستقرة وتميل الى فقدان الطاقة المكتسبة على هيئة اشعة وهذا يسمى **الانبعاث** حيث تعود الجزيئة الى الحالة المستقرة



المكونات الأساسية للأجهزة الطيفية

1- أجهزة الامتصاص (absorption instruments)

وفيها يسقط شعاع له طول موجي معين (تمتصه المادة المراد قياس امتصاصها) من مصدر إضاءة source على المادة (cell sample) فيتم التقليل من شدة الشعاع بحسب تركيز المادة (نتيجة للامتصاص) ، ومن ثم يسقط الشعاع على أداة قياس شدة الشعاع (المكشاف ، detector) فيعطي إشارة كهربية كالتيار أو الفولت ، حيث تتم معالجة الإشارة كهربائياً عن طريق معالج الإشارات processor signal فيتم تحويلها إلى إشارة إمتصاص (absorbance) أو نفاذية (transmittance) ويمثل الشكل التالي رسماً مبسطاً للمكونات الأساسية لهذا النوع من الأجهزة:

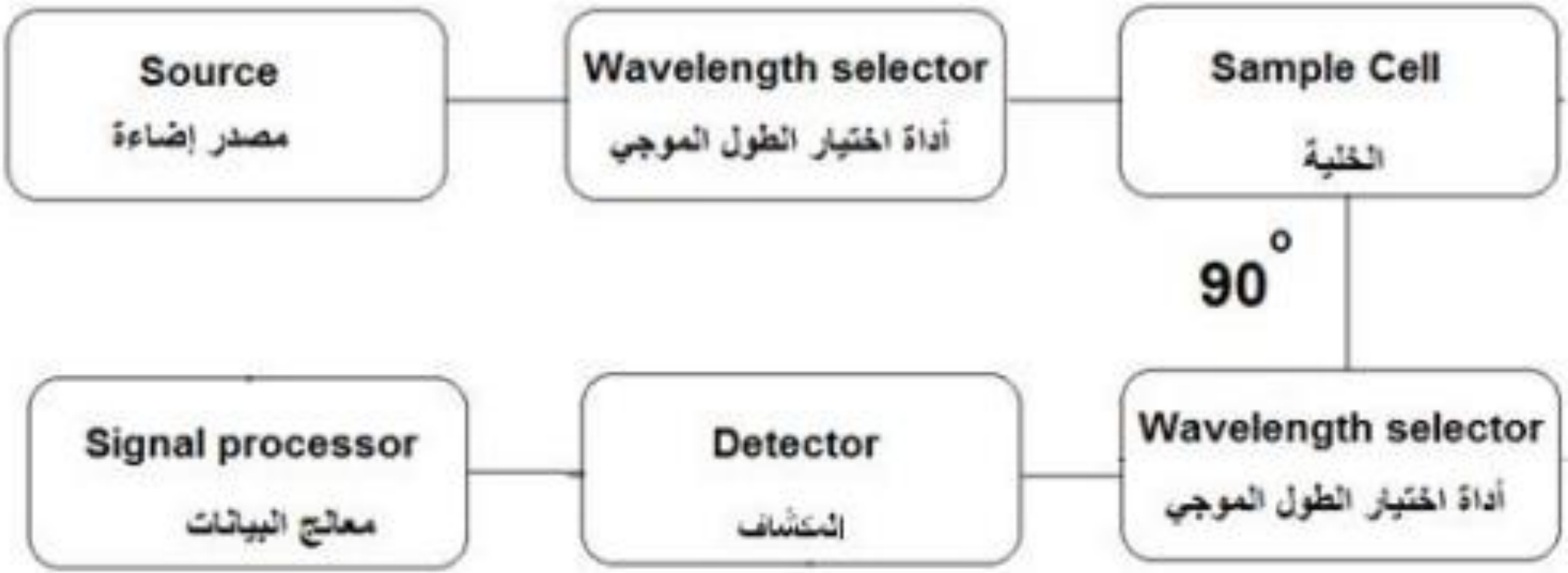


الامتصاص أجهزة (absorption instruments)

2- أجهزة الانبعاث (emission instruments)

وهي نوعان ، أحدهما قائم على إثارة العينة عن طريق شعاع ضوئي من مصدر إضاءة ، مثل أجهزة ال fluorescence molecular و . molecular phosphorescence وفي هذا النوع يتم إثارة الجزيئات عند الطول الموجي المناسب لامتصاصها λexc وذلك باستخدام λ selector للإثارة ، وبعد ذلك يتم قياس الضوء المنبعث عند λem باستخدام λ selector آخر مضبوط عند ال λem

ويجدر بالذكر أن قياس الأشعة المنبعثة يتم عند زاوية 90^{o} ، وذلك لتقليل ال noise الناشئة عن الشعاع الساقط.



أجهزة الانبعاث (emission instruments)

ما النوع الآخر من أجهزة الانبعاث فيستخدم في قياس الانبعاث الذري ، حيث تتم إثارة الذرات بواسطة مصدر حراري شديد الحرارة. ويكون الشكل العام لهكذا جهاز كما يلي: