



نموذج استرشادي لإجابة امتحان نظري لمادة
كيمياء الاجهزة والتحليل الدقيقة (مقرر اختياري)
لطلاب الفرقة الرابعة - شعبة علوم الاغذية
العام الجامعي ٢٠١٤ / ٢٠١٥ الفصل الدراسي الاول

أجب عن جميع الأسئلة التالية :-

السؤال الأول:-

أكمل العبارات التالية:-

(١٥ درجة)
(٥ درجات)

إجابة السؤال الأول :-

أكمل العبارات التالية:-

- ١ - مصدر إثارة الذرات في جهاز الامتصاص الذري هو.....**لمبة الكاثود المفرغة**.....
- ٢ - في جهاز الامتصاص الذري تظهر عدة تداخلات تحدث في منطقة اللهب **نتيجة التداخلات من مادة الترابط، التداخل الكيميائي، التداخل الناتج من التآين، التداخل الطيفي**...
- ٣ - يستخدم جهاز **HPLC**..... في تقدير الفيتامينات الذائبة في الدهن بينما يستخدم جهاز **Flame photometer**.. في تقدير عنصرى الصوديوم والبوتاسيوم ومصدر اللهب عبارة**الهواء** ،.....**والغاز الطبيعي** او **البيوتان** بينما يستخدم جهاز **atomic absorption** في تقدير الرصاص ومصدر اللهب عبارة عن **الهواء**،.....**الاستيلين**.....
- ٤ - مصدر الأشعة فوق بنفسجية في الأجهزة هو لمبة **الديوتريوم** أو **الايديوجين** وهي تعطي شعاع له طول موجي ما بين**١٨٠**،.....**٣٥٠**..... نانوميتر وتصلح لدراسة **تركيب الجزيئات في المركبات العضوية** خاصة المركبات التي بها **مراكز عدم التشبع**
- ٥ - مصدر هذه الأشعة تحت الحمراء ف الاجهزة هو لمبة **الزئبق**..... وهي تعطي أطوال موجية ما بين**١**،.....**٤٠**..... ميكرون وتصلح لدراسة **المجاميع الفعالة بالجزيئات**

٢- ب- أحسب كمية السليكا جيل اللازمة لتغطية سبعة ألواح زجاجية $250 \times 250 \times 2.5$ مم وسمكها ٠.٢٥ مم وذلك لإجراء التحليل الكروماتوجرافي ذات الطبقة الرقيقة .

$$\text{حجم المذيب} = (10 \div 0.25) \times 25 \times 25 \times 7 \times 2.5 = 273$$

حيث أن النسبة ما بين الماء ومادة السليكا جيل في العادة ٢ : ١ وأن يلزم الحصول على ٢٧٣ سم^٣ في المخروط فيخلط ٩١ جم سليكا جيل مع ١٨٢ سم ماء ويلاحظ أن السليكا جيل المخروط مكون من ٨١.٩ جم سليكا جيل و ٩٠.١ جم كبريتات كالسيوم و ١٨٢ سم ماء.

ج- ضع علامة صح امام العبارات الصحيحة وعلامة خطأ امام العبارات الخاطئة مع التعليل :-

- ١ - امتصاص الضوء في اي عينة يتناسب مع الوزن المكافئ للمادة الممتصة ×

- ٢ - كمية الضوء الممتصة تعتمد على كثافة الضوء من المصدر الضوئي و لا تعتمد على طول المسار الضوئي داخل العينة ×
- ٣ - ينتج طيف الذرات نتيجة انتقال الإلكترونات في المدارات الجزيئية ×
- ٤ - الطاقة الناتجة من الأشعة الحمراء ضعف الطاقة الناتجة من الأشعة البنفسجية ×
- ٥ - مصدر الأشعة في جهاز الامتصاص الذري عبارة عن لمبة يكون الكاثود اسطوانى الشكل من نفس العنصر المراد تقديره و الانود عبارة عن سلك رفيع وتسمى لمبة الانود المفرغة ×
- ٦ - عند اجراء التحليل الكروماتوجرافى Descending system يكون سريان المذيب من اعلى الى اسفل √

يتوقف اختيار الغاز الحامل فى جهاز التحليل الكروماتوجرافى الغازى على نوع الاعمدة×

السؤال الثانى:- (١٥ درجة)

- ١ - ماهو الاساس العلمى الذى بنى عليه جهاز Gas liquid chromatography مع شرح مبسط لتركيب الجهاز والتقدير الكمى لعينة مجهولة . (٨ درجات)

الاجابة

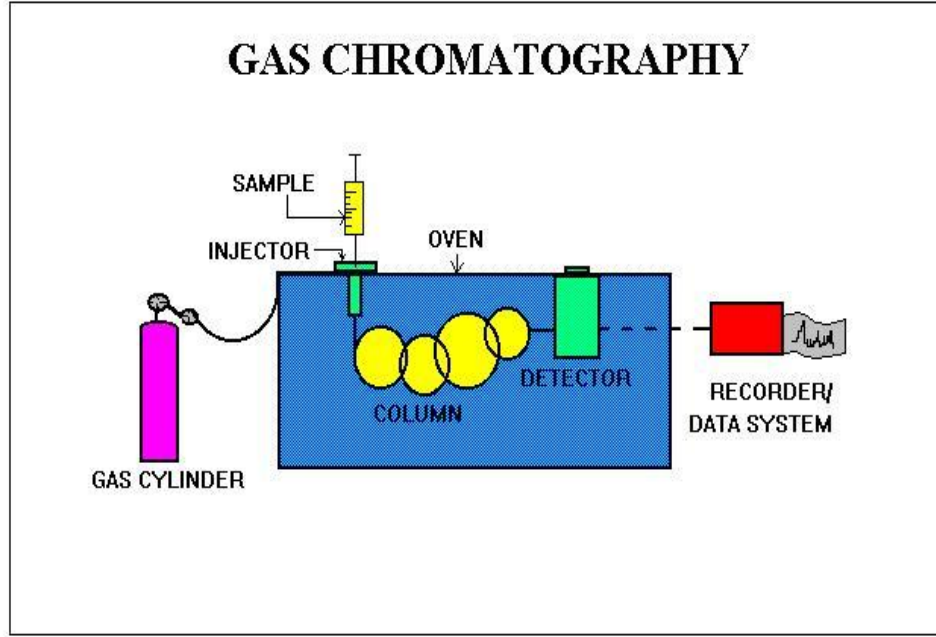
- ٢ - ماهو الاساس العلمى الذى بنى عليه جهاز Gas liquid chromatography مع شرح مبسط لتركيب الجهاز والتقدير الكمى لعينة مجهولة.

هذا النوع من التحليل الكروماتوجرافى يستخدم أساسا فى تحليل المواد المتطايرة والمواد التى يمكن تحويلها إلى الحالة الغازية أو تحضير مشتقات منها كالاسترات التى يمكن تحويلها إلى الحالة الغازية فى درجات الحرارة العالية.

فكرة عمل جهاز GLC :

تعتمد فكرة عمل هذه الأجهز على تحريك مكونات العينة بين طورين أحدهما يسمى الطور المتحرك ويكون عبارة عن غاز حامل مثل الهيليوم أو الأرجون أو غازات أخرى مثل النيتروجين أو الأيدروجين أو خليط من هذه الغازات حيث يعمل الغاز الحامل على حمل جزيئات المركبات خلال عمود الكروماتوجرافى ومن ثم يسمى Carrier Gas بينما الطور الثابت يكون عبارة عن سائل ممسوك على مادة حاملة تعمل كدعامة support موجودة فى أنبوبة طويلة وضيقة أو يكون فى صورة غشاء رقيق لأنبوبة قطرها صغير أو أنبوبة شعرية.

مكونات جهاز GLC :



يتكون جهاز GLC من :

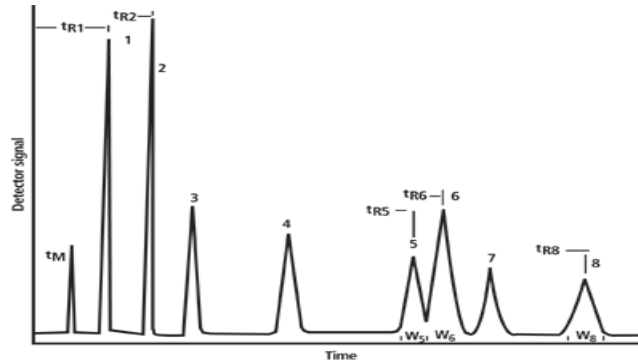
- ١ - مصدر للغاز Gas stream
- ٢ - أعمدة الفصل Column detail
- ٣ - أجهزة الكشف والإظهار Detectors
- ٤ - Recorder

التقدير الوصفي و الكمي للعينات المفصولة: Qualitative & Quantitative analysis

يمكن التعرف على نوع المركبات المفصولة في العينة وذلك عن طريق معرفى قيمية مايسمى بال Retention time (Rt) على شريط الترقى الذى يسمى Chromatogram والناتج من ال Recorder حيث يعبر ال Retention time (Rt) عن الوقت اللازم انقضاؤه من بدء حقن العينة حتى خروج المادة وظهور ال Peak maximum على الكروماتوجرام. وتعتبر قيمة Rt قيمة ثابتة للمادة الواحدة فى ظروف فصل ثابتة . وبمقارنة قيمة Rt للمادة المجهولة unknown مع قيمة Rt لمركب معروف يستخدم كمرجع او مقياس reference or stander يمكن تحديد انواع المركبات المختلفة المكونة للعينة. كما يمكن تقدير مكونات العينة كميًا عن طريق عمل منحنى قياس يبين العلاقة بين التركيز وارتفاع ال Peak كذلك يمكن تقدير تركيز المادة المجهولة بمعرفة ارتفاع ال Peak ومقارنته بالمنحنى القياسى Stander curve وهناك طريقة اخرى تعتمد على قياس مساحة ال Peak عن طريق ضرب ارتفاع ال Peak فى نصف قاعدة ال Peak باعتبار ال Peak مثلث .

من أهم مميزات GLC هو قدرته على التقدير الكمي . ويلاحظ أن مساحة كل Peak ما هي إلا تقدير كمية مكون موجود بالعينة وفي الحقيقة أن المساحة تحت ال Peak تتناسب طرديا مع كمية المكون الموجود وتبعاً لذلك فإن التحليل الكمي يدور حول الطرق المختلفة التي تقدر ما هي ال Peak وتختلف طرق التقدير الكمي تبعاً للنقاط التالية :-

* أولاً : أشكال ال Peak : هل هي متناسقة ، غير متناسقة ، مستعرضة ، خارج الكروماتوجرام ، غير مفصولة ، مفصولة جزئياً .



* ثانياً : العينة Sample : دقة الكمية المحقونة ، حدوث فصل كامل من داخل العمود ،

وكشف كامل بواسطة ال Detector لكل مكون من مكونات العينة.

* ثالثاً : الجهاز Instrument : ثبات ال Base line ، استجابة الكاشف ، ثبات الجهاز من ناحية معدل مرور الغازات ودرجات الحرارة .

٣ تكلم باختصار عن كل مما يأتي :- (٧ درجات)

Chromatography - Chromatogram - Rf value - RRt - Packed column - thermal conductivity detector - Hallow Cathodes lamps.

الاجابة

- تعريف التحليل الكروماتوجرافي :- Chromatography

يمكن تعريف التحليل الكروماتوجرافي بأنه طريقة لتحليل وفصل المركبات المختلفة وتعتمد على حدوث ما يسمى بالـ Differential Migration أى إختلاف فى إنتقال وهجرة المركبات نتيجة مرور مذيب أو غاز على الوسط المحتوى على المواد المراد تحليلها.

- الأساس العلمى للطرق المستخدمة فى الفصل تعتمد على توزيع المركبات المختلفة بين طورين أحدهما :-

- **طور متحرك Mobile Phase**

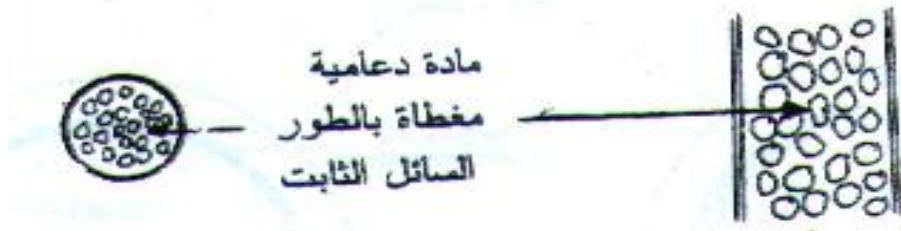
- **طور ثابت Stationary Phase**

Chromatogram :- يمكن التعرف على نوع المركبات المفصولة فى العينة و ذلك عن طريق معرفى قيمية مايسمى بال Retention time (Rt) على شريط الترق الذى يسمى Chromatogram

RF :- لكل مركب وذلك بقياس المسافة التى سارها المركب على المسافة التى سارها المذيب.

الأعمدة الحلزونية : Packed Column

وتستعمل فى هذه الأعمدة مادة حاملة كدعامة support فى صورة حبيبات صغيرة الحجم بينهما فراغات تسمح بسريان الغاز خلالها بمعدل مناسب كما يمكنها أن تتغلف بطبقة رقيقة من السائل المستخدم كطور ثابت ومن المواد المستعملة الزجاج المجروش أو الرمل أو بعض الأتربة الطبيعية والسوائل التى تعمل كطور ثابت وتمسك فى صورة غشاء رقيق يجب أن تكون غير متطايرة وثابتة حراريا مثل زيت البرافين أو الزيوت المعدنية أو الجلسرين وغير ذلك من السوائل حسب نوع المركبات المراد فصلها .



Thermal conductivity detector جهاز الكشف القائم على التوصيل الحرارى

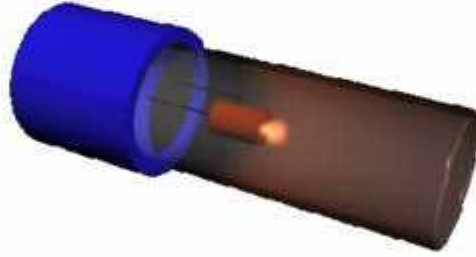
- حيث يوجد بخلية التوصيل الحرارى سلك رفيع ترتفع درجة حرارته بتأثير تيار كهربى وبمرور تيار ثابت من الغاز الخامل النقى فإن كمية الحرارة المفقودة من السلك تظل ثابتة وعندما يحمل تيار الغاز الخامل بعض المركبات المفصولة فإنه يحدث اختلاف فى درجة حرارة السلك يمكن تسجيله ومن الطبيعى فإن هذا الاختلاف يتوقف على كمية المركبات ونوعها وهو المطلوب الاستدلال عليه .

Hallow Cathodes lamps

Hallow cathode lamp radiation ويستخدم لهذا الغرض لمبة الكاثود المفرغة source ويستخدم لكل عنصر لمبة يكون فيها الكاثود مكوناً من العنصر المراد تقديره . وتتكون لمبة الكاثود من أنبوبة اسطوانية يتكون جدارها من طبقة رقيقة من الزجاج وتحتوى أحد جانبيها على نافذة شفافة يوجد بداخل الأنبوبة الكاثود Cathode والذي يكون في شكل اسطواني ومصنوع من العنصر المراد إنتاج الإثارة الخاصة به أما الأنود Anode فيكون في شكل سلك مواجه للكاثود . ويوجد بداخل الأنبوبة غاز حامل يتمثل في النيون Neon (Ne) أو الأرجون Argon (Ar) وذلك تحت ضغط منخفض .

Hollow cathode lamp

This source produces emission lines specific for the element used to construct the cathode.



The cathode must be capable of conducting a current for it to work.

السؤال الثالث :

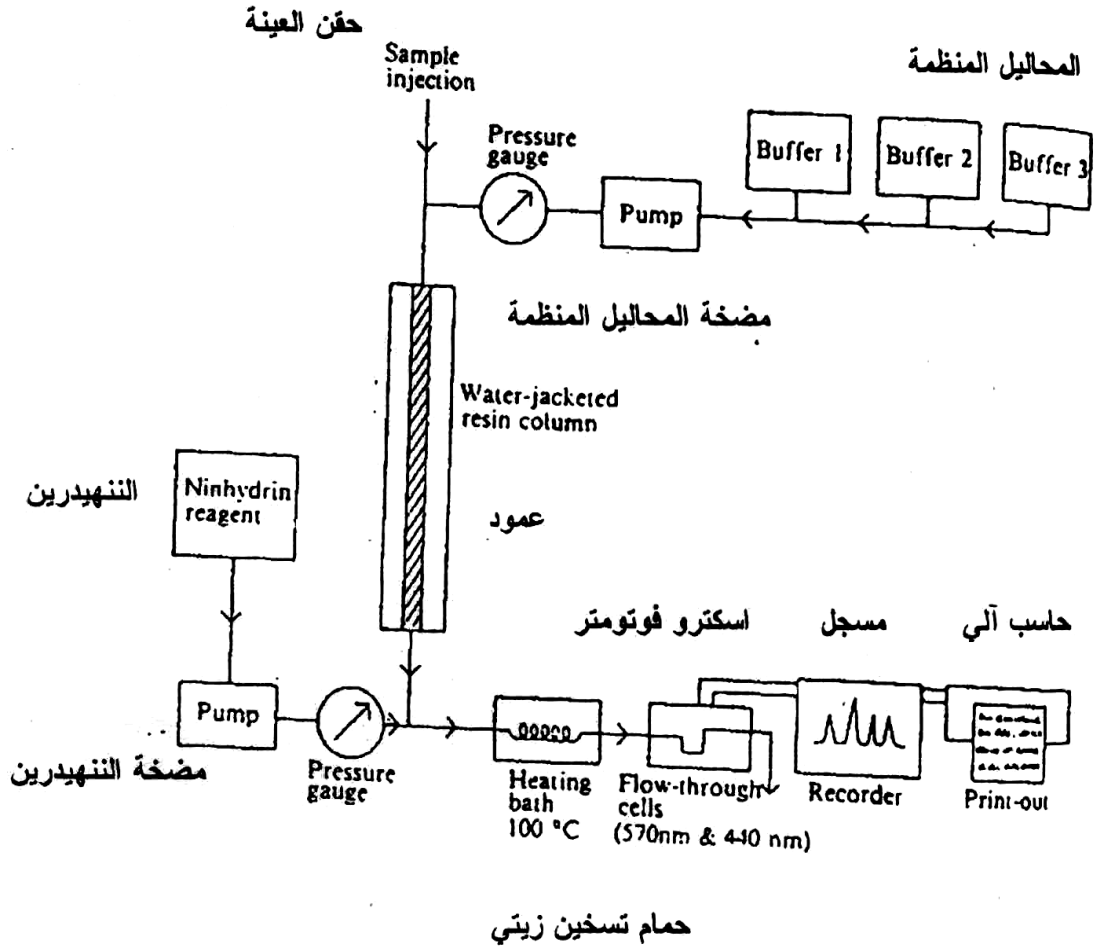
أ - عينة بذور فول صويا كيف يمكن تقدير الأحماض الأمينية بها موضحا ميكانيكية الفصل - تركيب الجهاز - عيوب التحليل الحامضى وكيف يمكن تفاديها.

الاجابة

جهاز تحليل الأحماض الأمينية

Amino acid analyzer

تقدر الأحماض الأمينية وصفيًا وكيميًا باستخدام عمود يحتوى علي راتنج التبادل الأيوني ويمرر خلاله الطور المتحرك حاملاً معه الأحماض الأمينية المفصولة كل علي حدة ثم يتفاعل مع النيهيدرين ويتكون معقد لوني . والجهاز يعتمد أساساً علي ضخ Pumped محاليل منظمة تختلف في درجة حموضتها أو قوتها الأيونية Ionic strength خلال عمود الراتنج Resin column المزود بترموستات لضبط درجة حرارته . وقد حدث تطور في الجهاز باستخدام راتنجات ذات نوعية عالية ونظام للحقن الآلي ، مع أنظمة للكشف ذات حساسية عالية . وهذا أدى إلي تقليل وقت التحليل من أيام إلي ساعات . بالإضافة إلي تقديرها كميًا حتى وإن كان تركيز الأحماض الأمينية أقل من 10^{-9} مولر .



رسم تخطيطي لجهاز تحليل الأحماض الأمينية باستخدام النيهيدرين للتقدير الكمي

الشكل التخطيطي السابق يبين أجزاء جهاز تحليل الأحماض الأمينية وهي:

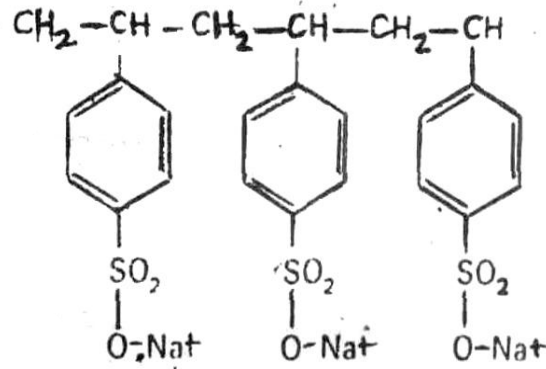
١. محاليل منظمة ذات درجة حموضة مختلفة عادة يستخدم ثلاث محاليل منظمة ١ ، ٢ ، ٣ لها درجة حموضة ٣.٢٥ ، ٤.٢٥ ، ٥.٢٨ علي التوالي وتعمل كطور متحرك لإحلال الأحماض الأمينية .
٢. مضخة لدفع المحاليل المنظمة داخل العمود Buffer pump .
٣. وسيلة لحقن العينة Sample injection .
٤. عمود راتنج وبه وسيلة لضبط وثبات درجة حرارة الفصل Resin column .
٥. مضخة لدفع الجوهر الكشاف ننهيدرين Ninhydrin pump .
٦. حمام زيتي Reaction coil .
٧. خلية لتقدير الكثافة اللونية للمحلول Flow cell عند الطولين الموجين ٥٧٠ و ٤٤٠ نانوميتر .
٨. مسجل أو حاسب ألي Computer .

تقدير الأحماض الأمينية :

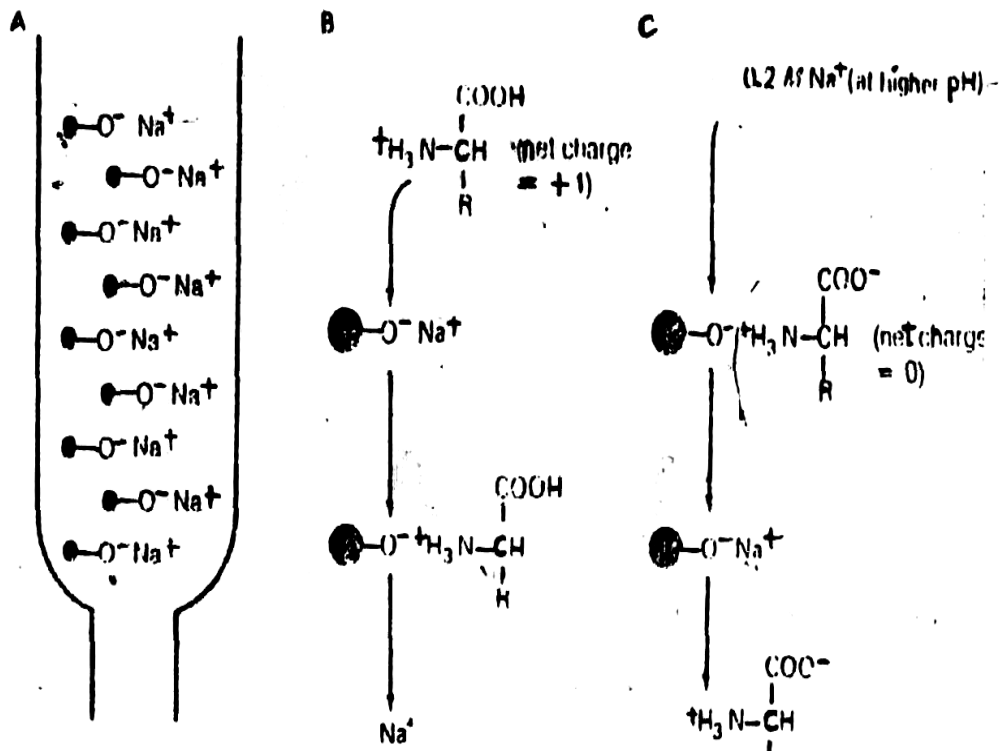
لتقدير الأحماض الأمينية المكونة للبروتينات لابد من إجراء عملية التحليل الحامضى للسلاسل الببتيدية وذلك بالتسخين علي درجة ١١٠°م في وجود حامض HCl بتركيز ٦ عيارى لمدة ٢٤ ساعة وبعد ذلك يتم التخلص من الحامض الزيادة والتجفيف ثم تذاب العينة في محلول منظم من السترات pH = ٣ ثم تحقن العينة في جهاز تقدير الأحماض الأمينية Amino acid analyzer .

طريقة الفصل :

فصل الأحماض الأمينية يكون علي أساس التبادل الأيوني Ion exchange chromatography ويتكون الجهاز من عدد ٢ عمود :
العمود الأول Short column: يستخدم في فصل الأحماض الأمينية القاعدية .
العمود الثاني Long column: يستخدم في فصل باقى الأحماض الأمينية .
كل من العمودين مملوء بمادة ذات شحنة سالبة عليها ايون الصوديوم تسمى (Sulfonated polystyrene resin Na⁺ form) .



ف عند إضافة المحلول الحامض لمخلوط الأحماض الأمينية $\text{pH} = 3$ للعمود المعبأ بالمادة فإن الأحماض الأمينية القاعدية ترتبط مع مادة العمود بقوة بينما الأحماض الأمينية الحامضية ترتبط برابطة ضعيفة بمادة العمود وباستعمال محاليل منظمة مختلفة في درجة الحموضة pH فإنه يمكن فصل Elution كل نوع من الأحماض علي حدة . والشكل التالي يوضح ذلك :



(A) عمود مملوء بمادة تبادل كاتيوني Sulfonated polystyrene resin- Na^+ form

(B) تبادل الحامض الأميني مع أيون الصوديوم .

(C) إحلال Na^+ محل الحامض الأميني باستخدام محلول ذو pH عالى .

الحامض الأميني الذي يخرج من العمود بعد إجراء عملية Elution يتفاعل مع

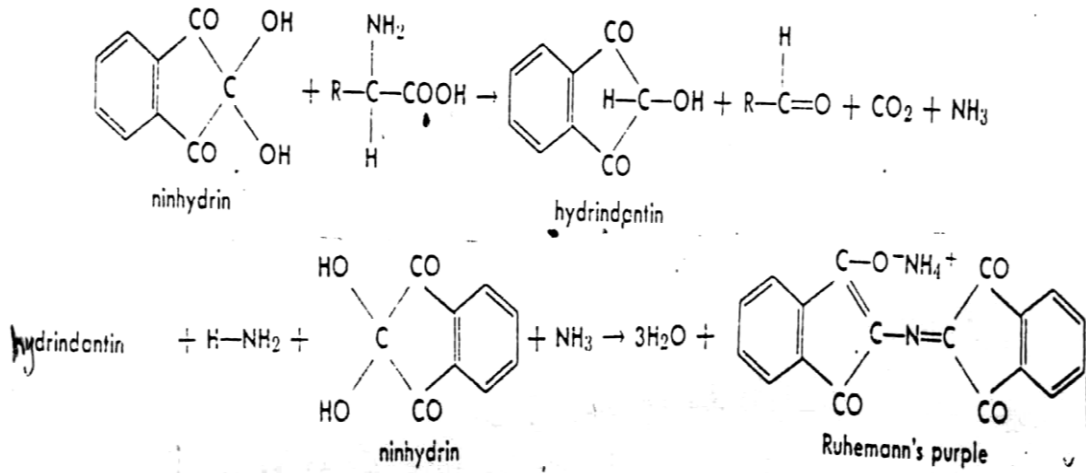
الننهيدرين علي درجة 100°m ويعطى لون بنفسجي ويتم قياس تركيز اللون باستخدام جهاز

Colorimeter. كل الأحماض الأمينية الموجودة في صورة α -amino acids تعطي اللون

البنفسجي بينما الحامض الأميني البرولين والحا مض الأميني هيدروكسي برولين يعطي لون أصفر حيث أنه لا يوجد في صورة α -amino acids ومن عيوب التحليل الحامضى للبروتينات يعمل علي تحويل الجلوتامين إلي جلوتاميك والاسبراجين إلي إسبراتييك .

ويعمل أيضا علي أكسدة الأحماض الأمينية الكبريتية والترتوفان ولكي نقلل من عملية الأكسدة يتم أثناء عملية التحليل الحامضى إضافة مواد مانعة للأكسدة مثل المركبتوايثانول أو الثيوجليكوليك أسد.

ومعادلة تفاعل الننهيدرين تكون علي الصورة التالية:



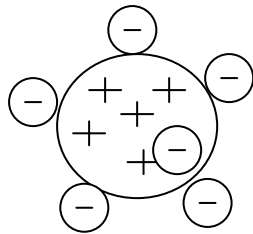
يتكثف ناتج تفاعل الننهيدرين مع الأمونيا مكونا مركب لونه أزرق أو بنفسجي ويتطلب هذا التفاعل وجود حامض أميني به مجموعة أمين منفردة في الموضع ألفا

ب ماذا يعنى: Anion exchange chromatography – gel filtration

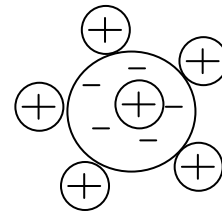
Ion Exchange Chromatography – حيث يعتمد فصل وتحليل المركبات علي إمكانية تبادلها مع الأيونات الموجودة علي سطح مواد خاصة تعرف بمواد التبادل الأيوني Ion exchanger وهي عبارة عن مادة غير ذائبة تحتوي علي بعض المجموعات التي تحمل شحنات ويحيط بها أيونات ذات شحنات مضادة وهذه الأيونات حرة الحركة بعكس المجموعات المشحونة التي تكون مرتبطة كيميائيا بجزئيات مادة التبادل الأيوني . ويمكن استبدال الأيونات بأيونات أخرى تحمل نفس الشحنة دون أن تتأثر المادة الأصلية تسمى matrix. فإذا كانت المادة matrix تحمل شحنات موجبة فإن الأيونات المحيطة بها تكون سالبة وبالتالي فإن المادة يمكن أن يتم عليها تبادل أيونات سالبة الشحنة ولذلك يطلق عليها اسم Anion exchanger والعكس إذا كانت المادة الأصلية matrix تحمل شحنات سالبة فإن الأيونات المحيطة بها تكون موجبة الشحنة وبالتالي يمكنها التبادل مع أيونات موجبة مع أيونات موجبة ولذلك تسمى Cation exchanger كما في الشكل:

***It is possible to have both positively and negatively charged exchangers.**

- * Positively charged exchangers have negatively charged counter-Ions (anions) available for exchange and so are termed anion exchangers.
- * Negatively charged exchangers have positively charged counter ions (cations) and are termed cation exchangers.*



Anion exchanger with exchangeable counter-ions



Cation exchanger with exchangeable counter-ions
