الفصل الثاني

طرق الحصول على العينة وكيفية التعامل معها

1-2 طريقة الحصول على العينة الممثلة (Representative Sample):

إن عملية الحصول على العينة الممثلة (Representative) تُعَدُّ أحد أهم عوامل نجاح عملية التحليل، فإذا ما أخذت العينة بطريقة عشوائية فلن تعكس نتيجة التحليل تركيز المادة المراد تحليلها، فمثلاً لو أردنا تعيين تركيز البروتين في شحنة من القمح تحملها سفينة على ظهرها ألف كيس من القمح، فالطريقة الصحيحة لأخذ عينة ممثلة هي أن نقسم حمولة السفينة إلى صفوف، بحيث تمثل كل مائة كيس صفاً واحدًا. وتؤخذ عينات قليلة من عشرة أكياس متباعدة في كل صف من الصفوف، وعلى هذا يجب أخذ مائة عينة صغيرة من هذه الشحنة، ثم نجمع هذه الكميات، وهذه تسمى العينة الممثلة لهذه الشحنة من القمح.

2-2 عينة المختبر:

قد يبلغ وزن العينة الممثلة التي حصلنا عليها في المثال السابق أكثر من كيلو جرام واحد حيث إننا نحتاج إلى كمية صغيرة تسمى عينة المختبر، وهي التي سيتم تحليلها فنأخذ كمية العينة الممثلة ونضعها على هيئة كومة ثم نقسمها إلى أربعة أجزاء، ثم نأخذ عينات من كل ربعين متقابلين ونكرر هذه العملية حتى نحصل على عينة المختبر المطلوبة.

3-2 العوامل المؤثرة في جمع العينات:

هناك بعض العوامل الواجب توافرها من لحظة البدء في تجميع العينة إلى أن يتم تسليمها للمختبر، ومن أهم هذه العوامل ما يلي:

obeikandl.com

وعاء جمع العينات (Container):

إن اختيار الوعاء الملائم لحفظ العينة يُعَدُّ أمراً مهمًا، فمثلاً لو أردنا تعيين الكروم في الماء فلن نستطيع في هذه الحالة استخدام وعاء زجاجي لجمع العينات، إذ إنه من المعروف أن الكروم يتم ادمصاصه على سطح الزجاج، لذا يجب اختيار وعاء بلاستيكي، وأفضلها تلك الأوعية المصنوعة من التيفلون.

المادة الحافظة (Preservative):

قد تحتاج العينة حال وضعها في الوعاء إلى إضافة مادة حافظة لتبقى المادة المراد تحليلها ولا تتناقص، فمثلاً إذا أردنا تعيين آثار بعض العناصر في عينة من المياه فلا بد من إضافة قطرات من حمض النتريك الذي يمنع تميؤ أيونات العناصر المراد تحليلها.

ترقيم العينة:

يجب اتباع نظام لترقيم العينات، حيث توضع ملصقة على جدار الوعاء الذي تحفظ فيه العينة، ويكتب على اللاصق تاريخ جمع العينة، المادة الحافظة إن أضيفت، وهكذا.

4-2 تحضير العينة لإجراء التحليل:

يُعَدُّ تحضير العينة من أهم الخطوات في عملية التحليل، ويجب أن يقوم بتحضير العينة أكثر الكيميائيين خبرة، وفيما يلي خمسة أساسيات يتم تطبيقها لتحضير جميع العينات:

يجب أن يتم تحضير العينة مع مراعاة حفظ المادة المراد تحليلها (Analyte) بداخل العينة.

يتضمن تحضير العينة وضع المادة المراد تحليلها في أحسن حالة كيميائية ليتم بذلك تطبيق طريقة التحليل عليها. فعلى سبيل المثال؛ إذا ما أردنا تحليل أحد

العناصر بجهاز الامتصاص الذري فلا بد أن يوجد هذا العنصر في حالته الذرية وليس في حالته الأيونية، إذ إن وجود الحالة الأخيرة سيؤدي إلى خطأ ملموس في نتيجة التحليل.

من الضروري في بعض الأحيان وفي أثناء تحضير العينة فصل المواد التي قد تسبب تداخلاً في أثناء قياس تركيز العينة.

عند تحضير العينة تجب مراعاة عدم إدخال أي مواد قد تسبب تداخلات أثناء عملية القياس، وعادة ما تكون هذه المواد المتداخلة موجودة في المحاليل الكيميائية غير النقية.

عند تحضير العينة قد نحتاج إما إلى تخفيف محلول العينة أو إلى تركيز وزيادة المادة في الحجم المراد تحليله؛ لنستطيع إجراء القياس في مدى تكون فيه حساسية الطريقة عالية.

5-2 إذابة العينة:

تنقسم العينات المراد تحليلها إلى نوعين رئيسين، وهما العينات غير العضوية والعينات العضوية.

إذابة العينة غير العضوية:

إذا كانت العينة مادة غير عضوية (Inorganic) فعادة نبدأ بإذابتها في الماء المقطر، وإذا لم تذب كاملةً في الماء المقطر، فسيستخدم حمض الهيدروكلوريك المخفف، وفي حالة عدم ذوبانها في حمض الهيدروكلوريك فسيتم استخدام الأحماض المحتوية على الأكسجين مثل حمض النتريك والكبريتيك وحمض البيروكلوريك، والجدول الآتي (2-1) يعطي قائمة بالمواد المستخدمة في إذابة بعض المواد. وفي حالة عدم ذوبان المادة بواسطة الأحماض فسيتم صهر المادة (Fusion)، وذلك بإضافة مادة صاهرة (Flux) مثل كربونات الصوديوم Na_2CO_3، حيث

تضاف عشرة جرامات من الصاهر إلى كل جرام من المادة ويوضع الجميع في جفنة وتصهر على اللهب ثم تؤخذ بالماء أو بحمض الهيدروكلوريك المخفف وتجرى عليها عملية القياس لتعيين تركيز المادة المطلوبة.

جدول (2-1): يمثل أهم المذيبات المستخدمة لإذابة العينات

المادة	الصيغة الكيميائية	الوصف	الاستخدام
الماء	H_2O	رائق، عديم اللون عالي القطبية الضغط البخاري منخفض.	يذيب المواد القطبية والمواد القابلة للتأين.
حمض الهيدروكلوريك	HCl	يباع بنسبة 38٪، تتصاعد منه أبخرة مهيجة ويستعمل في خزانة الغازات.	يذيب المعادن وخامات المعادن.
حمض الكبريتيك	H_2SO_4	المحلول المركز في الماء يصل إلى 96٪، سائل لزج كثيف، يحرق الجلد والملابس عند مزجه بالماء، تتصاعد حرارة عالية.	إذابة بعض المواد العضوية (تجربة كلدال) keldal أكسيد الألمونيوم أكسيد التيتانيوم.
حمض النتريك	HNO_3	يوجد بنسبة 70٪، يتفاعل مع الجلد والملابس، تتصاعد أبخرة بنية كثيفة عند ملامسته لمعظم المعادن.	يذيب العناصر النبيلة مثل النحاس والفضة وبعض المواد العضوية.
حمض الهيدروفلوريك	HF	يوجد بنسبة 50٪ في الماء، يجب حفظه في أوعية بلاستيكية لأنه يذيب الزجاج، ضار جداً إذا ما وقع على الجلد.	يذيب الفولاذ والسيلكا.
حمض البيركلوريك	$HClO_4$	يوجد بنسبة 72٪.	يذيب المواد العضوية الصعبة وسبائك المعادن الثابتة.
الماء الملكي	1:3 v/v Conc. HNO_3:HCl	يذيب المعادن مثل الذهب والبلاتين.	تنظيف أقطاب البلاتين والذهب.
المذيبات العضوية		لها ضغط بخاري عالي.	تذيب المواد غير القطبية.

إذابة العينة العضوية:

تتم إذابة العينة العضوية باستخدام إحدى الطريقتين التاليتين:

أ. تحويل المادة إلى رماد (Ashing)، وذلك بوضع مقدار معين من العينة في جفنة مصنوعة من مادة لا تسبب تداخلاً في أثناء التحليل، ومن ثم توضع الجفنة في فرن وتضبط درجة الحرارة بحيث تتحول العينة إلى رماد، حيث يتحد الكربون مع الأكسجين ويتصاعد كل من غاز ثاني أكسيد الكربون والماء. والمحتويات المتبقية من العينة تؤخذ إما بالماء أو بحمض هيدروكلوريك مخفف، ويتم إجراء عملية التحليل بعد ذلك. ويجب ضبط درجة حرارة الفرن عند درجة معينة حسب نوع المادة المراد تحليلها، فإذا كانت هذه المادة متطايرة فَيُراعى عدم زيادة درجة حرارة الفرن لأن ذلك سيؤدي إلى فقدان كمية كبيرة من هذه المادة.

ب. التسخين تحت درجة الغليان (التخثير Digestion): يمكن إذابة المادة العضوية باستخدام مخلوط من حمض الكبريتيك وحمض البيركلوريك، أو حمض النتريك مع حمض الكبريتيك. فبعد وزن العينة توضع في كأس زجاجي ثم يضاف إليها مخلوط الأحماض، وتسخن على سطح ساخن كهربائيا ولا يسمح للمزيج أن يغلي. وتستمر عملية التسخين عند درجة أقل من درجة الغليان مع وضع زجاجة ساعة فوق الكأس الزجاجي إلى أن تذوب العينة بالكامل. وأما إن كانت العينة المراد تحليلها متطايرة فيجب تسخينها في نظام مغلق لمنع الغاز من التسرب، وهذا النوع من النظام يصنع عادة من الفولاذ المقوى، وتوضع فيه المادة ثم الحمض، وتغلق بإحكام ثم تسخن إلى أن تذوب العينة.

استخدام المايكروويف (Microwave) في تحضير العينة:

يصنع الوعاء الذي توضع فيه العينة من مادة بوليميرية، حيث إن مثل هذا النوع من المواد يسمح لموجات المايكروويف بالنفاذ، وتستخدم الموجات ذات التردد 245 ميجاهرتز، وتنفذ الطاقة من جدران الوعاء البلاستيكي. وتسخن العينة إلى درجة دون الغليان حتى تذوب.

2-6 الحصول على التركيز الأفضل:

يجب الأخذ في الحسبان عند تحضير العينة الحصول على أفضل تركيز للمادة المراد تحليلها، حيث إن لكل طريقة من طرق التحليل مداها الخاص بها، فإذا لم يقع تركيز المادة المراد تحليلها في نطاق هذا المدى، يصبح من الصعب تعيين تركيز المادة. ونستطيع تحديد مدى الطريقة عن طريق تحديد نقطة التعيين الدنيا (Detection Limit) ونقطة التركيز العالية، والمدى بين هاتين النقطتين يسمى مدى التركيز الفعال. على هذا تجب زيادة تركيز المادة المراد تحليلها حتى تقع في مدى التركيز الذي يمكن تعيينه بالطريقة. وفي العادة يمكن اتباع عدة طرق لزيادة تركيز المادة منها ما يدعى بالتركيز المسبق (Preconcentration)، ويتم هذا بزيادة تركيز المادة قبل البدء في عملية التحليل عن طريق إذابة العينة، ثم فصل المادة المراد تحليلها من الوسط الموجودة فيه. فمثلاً هناك العديد من الفلزات تذوب في الزئبق وتكون الملغم. ومن بين هذه العناصر الفضة والذهب والكادميوم والكوبلت والرصاص والقصدير والزنك، فإذا كانت هذه العناصر في المحلول على هيئة أيونات، فإنه يمكن اختزالها على سطح قطب الزئبق في خلية إلكتروليتية. فتكون هذه الأيونات مملغمات مع الزئبق، وبهذا يتم فصلها من المحلول. بينما يبقى في المحلول أيونات العناصر Ca^{2+}, Cs^{2+}, Na^{+}, Rb^{+}, Sc^{2+}؛ إذ إن هذه الأيونات لا تكون مملغمات مع الزئبق.