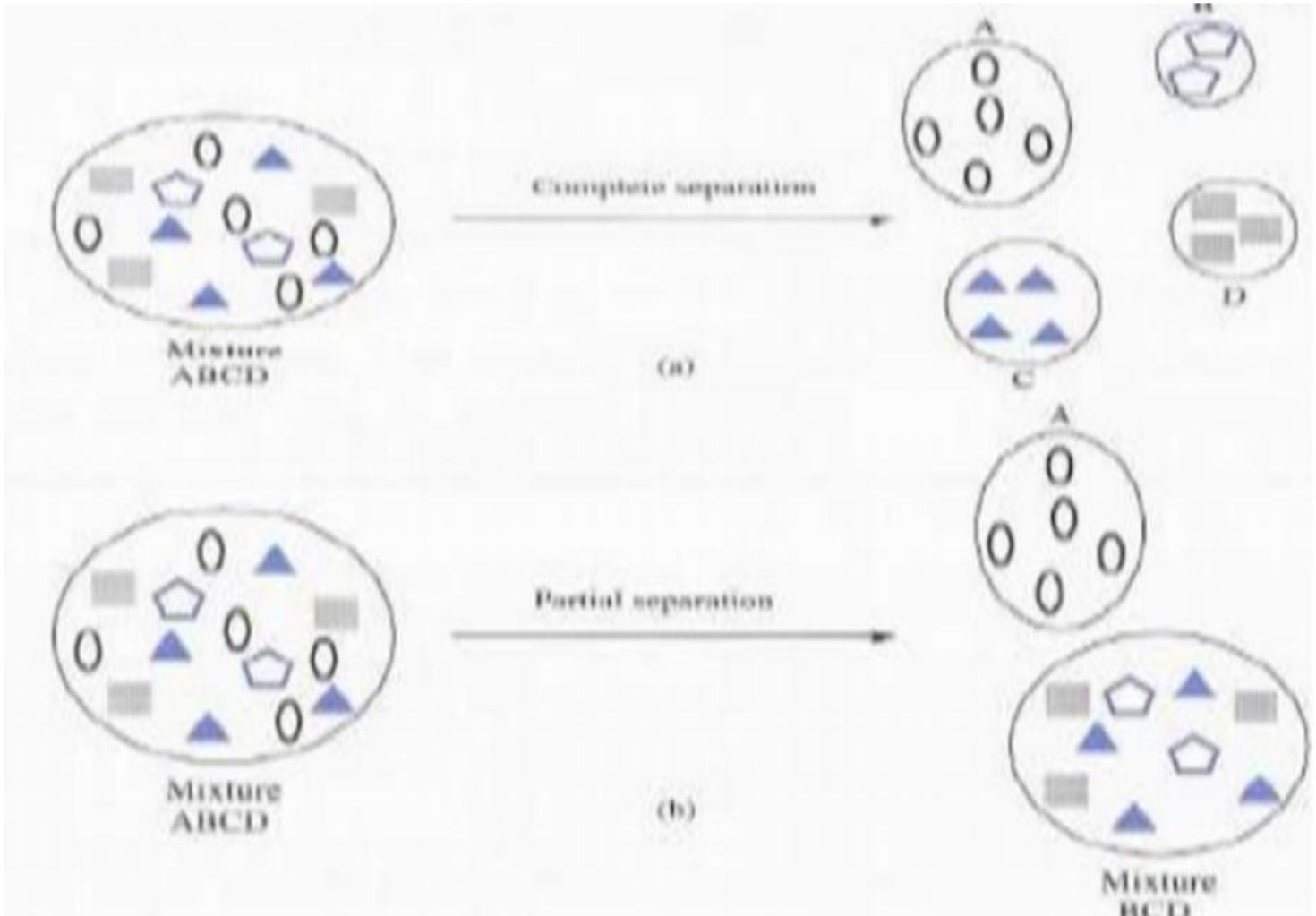


الفصل Separation : هو عملية عزل المادة المحللة عن أي مواد متداخلة محتملة الوجود في المحيط وتستخدم عمليات الفصل بشكل واسع في عملية معالجة المتداخلات. ممكن ان يكون الفصل تام وقد يكون جزئي.....

ماذا تتضمن عملية الفصل؟

1. تتضمن انتقال وإعادة ترتيب أو توزيع المكونات بالمحيط.
2. يمكن أن يكون الفصل (فصل تحضيرى أو فصل تحليلي) الفصل التحضيرى: هو تحضير النموذج وتهيئته للتحليل.
3. للحصول على فصل جيد يجب أن يكون على الأقل هناك فرق واضح ومميز بالخواص الفيزيائية و الكيميائية للمواد المحللة والمتداخلات.



شكل يوضح القواعد الأساسية للفصل

Generic categories of separation are: التصنيفات العامة لطرق الفصل

1. تخصيب Enrichment: هي عملية تعزيز وجود المادة المحللة (مثل تخصيب اليورانيوم).
2. عزل Isolation: هي عملية استرجاع المادة المحللة من المواد غير المرغوب بها.
3. الاستخلاص Extractions: هي استرجاع المادة المحللة من المواد غير المرغوب بها محددة باستخدام المواد السائلة فقط للاستخلاص.
4. تنضيب Depletion: هو يعود إلى المادة المحللة في مخلفات العزل بعد عزل الجزء الأكبر من المادة المرغوب بها.
5. التنقية Purification: هي إزالة الشوائب من المادة المحللة المطلوبه (بعدة طرق).
6. التكرير Refining: هو التنقية بالصناعات الخاصة وتحت ظروف خاصة.

7. التجزئة Fractionation: فصل أو تقسيم النموذج إلى مكونات أو مجاميع.
8. فصل الطور Phase separation: تعني الفصل أو التجزئة إلى أطوار غير ممتزجة مثل الماء والزيت اللذان لا يمتزجان
9. الترسيب Precipitation: تعني تحويل مكونات النموذج إلى راسب غير ذائب
10. اختزال الحجم Volume reduction: يعني تركيز زيادة المواد المذابة بإزالة المذيب.
11. طرد الماء Dehydration: هي عملية طرد للماء من المحيط مثل محيط يوجد فيه كتل حيوية وعند طرد الماء سوف يزداد تركيز الكتل الحيوية.

أهداف الفصل التحليلي The goals of an analytical separation

1. إزالة المادة المحللة أو المتداخلات من المحيط.
2. تهدف هذه العملية الى ازالة أو تقليل المتداخلات لغرض الحصول على معلومات تحليل كمي دقيقة حول المزيج المعقد الصعب.
3. الفصل دائما يساعد في تشخيص المكونات المفصلة.
4. في بعض التقنيات مثل كروماتوغرافي فإن التحليل الكمي يمكن الحصول عليه بعملية الفصل.
5. في التقنيات الاخرى خطوة الفصل لاتعتمد على الخطوات اللاحقة بخطوات القياسات.

أنواع طرق الفصل Types of separation methods

1. الترسيب الكيميائي او الكهربائي
2. التقطير distillation
3. أستخلاص مذبيبي solvent extraction
4. تبادل أيوني ion exchange
5. كروماتوغرافي chromatography
6. الهجرة الكهربائية electrophoresis
7. التجزئة بتدفق المجال الكهربائي field-flow fractionation

الفصل باستخدام الاستخلاص Separation by extractions:

الاستخلاص: هو العملية التي يتم فيها انتقال المذاب من طور إلى طور جديد آخر. المادة المذابة إذا كانت عضوية أو لاعضوية تقوم بإعادة توزيع نفسها بين طورين غير ممتزجين ومختلفين تماما وهذا الاختلاف يساعد على إكمال عملية فصل الدقائق الكيميائية. هذه الطريقة تساعد على الحصول على فصل سريع ونقي للمواد العضوية و اللاعضوية. وهذه الطريقة مفيدة في عملية التقدير الطيفي للعناصر والفلزات..

الجهاز المستخدم في عملية الاستخلاص يسمى قمع الفصل على الاغلب تستخلص المادة المذابة المحللة من طور مائي إلى طور عضوي لايمتزج مع الطور المائي و حسب قاعدة النظير يذيب النظير.

كيف تتم عملية الفصل

1. يوضع المزيج في قمع الفصل ويرج لعدة دقائق.
2. يترك قمع الفصل جانبا للسماح للاطوار بالركود والانفصال عن بعضها.
3. الطبقة السفلى الاكثر كثافة تؤخذ من أسفل قمع الفصل بعد اكتمال الركود والفصل التام.

الاستخلاص بين طورين Extractions Between Two Phases:

1. عندما تكون المادة المحللة بالبداية في طور وتنتقل إلى طور آخر فإن الفصل يسمى الاستخلاص.
2. يمكن أن يتم الاستخلاص بمرّة واحدة أو أكثر باستخدام أجزاء من الطور الثاني حتى تزيد كفاءة الاستخلاص.
3. الاستخلاص البسيط يستخدم لفصل مادة واحدة لها نسبة توزيع بين الاطوار مناسبة.

أمثلة على الاستخلاص بين طورين:

1. سائل - سائل liquid-liquid 2. صلب - سائل liquid-solid

3. سائل - صلب solid-liquid 4. غاز - صلب gas-solid

الاستخلاص بالمذيبات

يتضمن توزيع المذاب بين طورين من السوائل غير القابلة للامتزاج. هذه التقنية مفيدة للغاية للفصل السريع جدا للمواد العضوية والمواد غير العضوية. يعتبر الاستخلاص بالمذيبات مهم في القياسات الطيفية وكذلك في استخلاص المعادن باستخدام المذيبات العضوية. ينتقل المذاب من محلول مائي إلى مادة عضوية غير قابل في أغلب الاحيان للامتزاج مع المذيب. بعد رج الخليط لمدة دقيقة او اكثر قليلا تقريبا ، يسمح للاطوار بالانفصال و يتم سحب الطبقة السفلى (المذيب الاكثر كثافة) عند اكتمال الفصل من اسفل القمع.

تجزئة المادة بين طورين لايمتزجان هو عبارة عن حالة توازن في تركيز المادة بين الطورين. يحكم هذا التوازن ثابت يسمى (ثابت التوزيع). K_a حيث يساوي تركيز المادة في الطبقة العضوية C_o مقسوما على تركيز المادة في الطبقة المائية C_w . $A(aq) \leftrightarrow A(org)$

$$K_a = \frac{C_o}{C_w} \quad K = \frac{(a_A)_{org}}{(a_A)_{aq}} = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}}$$

بالحالة المثالية نسبة فعالية المادة A ثابتة بالطورين ولا تعتمد على كمية A.

إذا اخذنا غرام من المادة A وعملنا استخلاص لها فان نسبة التركيز للمادة بين الطورين تكون نفسها لو كانت كمية المادة نصف غرام. المتبقي من المادة المستخلصة في الطور المائي بعد عدد محدد من مرات الاستخلاص i ممكن حسابه من القانون التالي:

$$[A]_i = \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}K + V_{aq}} \right)^i [A]_o$$

Where $[A]_i$ is the concentration of A remaining in the aqueous solution after extracting V_{aq} mL of the solution with an original concentration of $[A]_o$ with i portions of the organic solvent, each with a volume of V_{org} .

عامل التوزيع Distribution Coefficient

يساوي K_D عندما تكون المادة (ذات صيغة واحدة في الطورين) تركيز المذاب في الطور الاول على تركيز المادة المذابة في الطور الثاني. او التركيز في الطور العضوي على التركيز في الطور المائي. (هو ثابت يصف عملية توازن توزيع المادة بين طورين (عندما تكون المادة المحللة واحدة وثابتة ولا يحصل لها تغيرات).

ملاحظة: إذا كانت قيمة معامل التوزيع عالية فهذا يعني ان المادة المذابة تميل للانتقال الكمي للطور الاول.

نسبة التوزيع D: distribution ratio

هي النسبة التي تعبر عن التركيز الكلي للمذاب بالطور الاول (العضوي) نسبة للتركيز الكلي للمذاب بالطور الثاني (المائي). يرمز لها D .

$$(Q_{aq})_n = \left(\frac{V_{aq}}{DV_{org} + V_{aq}} \right)^n \quad D = \frac{[S_{org}]_A}{[S_{aq}]_A + [S_{aq}]_B} \leq K_D = \frac{[S_{org}]_A}{[S_{aq}]_A} \quad D = \frac{[S_{org}]_{tot}}{[S_{aq}]_{tot}}$$

ملاحظة: يؤخذ بنظر الاعتبار كافة صيغ المذاب عند التعبير عن نسبة التوزيع.
ملاحظة مهمة: عندما لا يحصل تغيرات ثانوية أو تفاعلات ثانوية للمادة أثناء عملية الاستخلاص فإن

$$D=K_D$$

ملاحظة: إذا حصلت تفاعلات جانبية فإن قيمة $D \leq K_D$.

هناك نوعان من التفاعلات الجانبية:

1. Liquid - Liquid Extractions Involving Acid - Base Equilibria

$$D = \frac{K_D[H_3O_{aq}^+]}{[H_3O_{aq}^+] + K_a}$$

$$D = \frac{\beta K_{D,c} K_a^n C_L^n}{K_{D,L} [H_3O_{aq}^+]^n + \beta K_a^n C_L^n}$$

2. Liquid - Liquid Extractions Involving Metal Chelators

نسبة الاستخلاص Extracted Percent تعبر عن كفاءة الاستخلاص.

- قيمة D هي ثابتة ولا تعتمد على نسبة الحجم وإنما تعتمد على نسبة التركيز.
- مع ذلك فإن جزء من المادة المذابة المستخلصة سوف تعتمد على نسبة الحجم بين الطورين.
- لذلك فإن كمية المذاب (المادة المحللة) و تركيزها في الطورين سوف يتغير مع تغير الحجم لكي يحافظ على نسبة تركيز ثابتة ويؤمن نسبة توزيع ملائمة.
- مثال إذا ناخذ حجم طبقة عضوية كبير فإن المادة المحللة التي تنتقل للطبقة العضوية تكون كبيرة.
- الجزء من المذاب الذي يستخلص هو يساوي عدد ملي مولات المادة المذابة بالطبقة العضوية مقسومة على العدد الكلي لملي مولات المادة المذابة، وهذا الجزء يسمى **نسبة الاستخلاص E** وهي تساوي عدد ملي مولات المذاب بالطبقة العضوية على عدد ملي مولات الكلية (عضوية + مائية) مضروب في 100% . إذا كانت الحجم متساوية:

$$\%E = \frac{100D}{D + (V_a/V_o)}$$

If $V_a = V_o$, then

$$\%E = \frac{100D}{D + 1}$$

$$\%E = \frac{[S]_o V_o}{[S]_o V_o + [S]_a V_a} \times 100\%$$

ملاحظة: إذا كانت الحجم متساوية وان قيمة D تساوي اقل من 0.001 فإن المادة سوف تبقى بالطبقة المائية.

ملاحظة: لكي نحصل على أستخلاص كمي عالي يجب أن تكون قيمة D أكبر من 1000.

ملاحظة: نسبة الاستخلاص نستطيع تغييرها من 99.5 إلى 99.9 عندما نزيد قيمة D من 200 الى 1000.

ملاحظة: نسبة الاستخلاص لا تعتمد على التركيز الابتدائي للمذاب.

- ممكن حساب الجزء المتبقي وعدد مرات الاستخلاص المطلوبة لتحقيق نسبة استخلاص معينة من المعادلة التالية:

$$\text{Fraction remaining} = \left[\frac{V_a}{(DV_o + V_a)} \right]^n$$

حيث ان n هي عدد مرات الاستخلاص و D هي نسبة التوزيع و V_a و V_o هي حجم الطبقة المائية والعضوية على التوالي.

Example:

Twenty milliliters of an aqueous solution of 0.10 *M* butyric acid is shaken with 10mL ether. After the layers are separated, it is determined by titration that 0.5 mmol butyric acid remains in the aqueous layer. What is the distribution ratio, and what is the percent extracted?

Solution:

We started with 2.0 mmol butyric acid, and so 1.5 mmol was extracted. The concentration in the ether layer is 1.5 mmol/10 mL = 0.15 *M*. The concentration in the aqueous layer is 0.5 mmol/20 mL = 0.025 *M*. Therefore,

$$D = \frac{0.15}{0.025} = 6.0$$

Since 1.5 mmol was extracted, the percent extracted is $(1.5/2.0) \times 100\% = 75\%$. Or

$$\%E = \frac{100 \times 6.0}{6.0 + (20/10)} = 75\%$$

Example:

Assume that in extraction from water into toluene, analyte A has the distribution ratio $D = 10$. A 20-mL portion of an aqueous solution of A is extracted with toluene. Which of the following procedures will result in the most efficient removal of A from the aqueous phase into toluene?

- one extraction with 40mL of toluene;
- two extractions with 20mL of toluene each;
- four extractions with 10mL of toluene each?

Solution:

- Fraction remaining = $[V_a / (DV_o + V_a)]^n = [20 / (10 \times 40 + 20)]^1 = 0.048 = 4.8\%$;
Extracted approximately 95% of A.
- Fraction remaining = $[20 / (10 \times 20 + 20)]^2 = 0.0083 = 0.83\%$
Extracted approximately 99% of A.
- Fraction remaining = $[20 / (10 \times 10 + 20)]^4 = 7.7 \times 10^{-4} = 0.077\%$
Extracted approximately 100% of A.

Conclusion: Several extractions using small portions of organic solvent allows one to separate the analyte more efficiently than one large-portion extraction.

الاستخلاص سائل - سائل - Liquid-Liquid Extractions

1. الاستخلاص سائل سائل هو من التقنيات الفصل المهمة الذي يستخدم في مجال البيئة والفصل الصناعي.
2. في هذا الاستخلاص البسيط فإن المادة المذابة توزع بين طورين لايمتزجان. وأغلب الاحيان أحدهما مائي والاخر عضوي. مثل داي اثيل ايثر.
3. لان الطورين لايمتزجان فإنها يكونان طبقتين منفصلتين تكون الطبقة الاعلى كثافة في الاسفل.
4. في البداية تكون المادة المذابة موجودة في طور واحد وبعد الاستخلاص سوف تتوزع بالطورين.
5. كفاءة الاستخلاص يحددها ثابت التوزيع.
6. ممكن أن تتأثر كفاءة الاستخلاص بحصول تفكك حامض قاعدة أو تكوين معقدات.
7. الاستخلاص العادي تجري عملية الفصل باستخدام قمع الفصل حيث يوضع الطورين في القمع ويرج لفترة زمنية ثم يترك جانباً حيث تنفصل الاطوار يكون الطور الاعلى كثافه بالاسفل ويسحب من أسفل القمع.

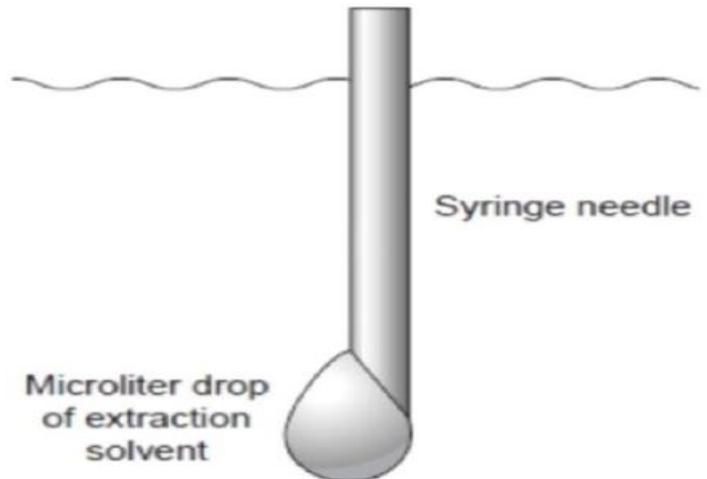
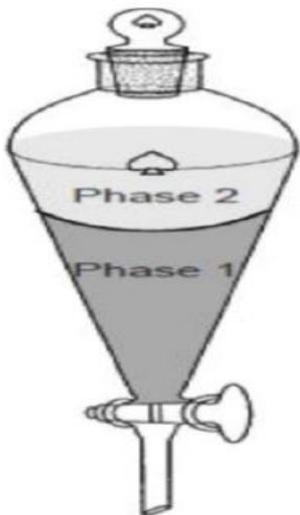
الاستخلاص المايكرووي microextractions

يكون حجم طور الاستخلاص بمقدار واحد مايكروليتر معلق بنهاية السرنية بواسطة الشد السطحي، نضع السرنية في محلول المادة المذابة بدون تحريك، يحصل استخلاص.

أستخلاص المواد الصلبة

أستخلاص المواد غير المرغوب بها من النماذج الصلبة يمكن إجراءه باستخدام مذيبات عضوية بحيث تكون قابلية ذوبان المواد المراد فصلها عالية (الشوائب) والمواد الاخرى تكون ذوبانيتها قليلة أو معدومة.

مثال 1- لفصل كلوريد الليثيوم من كلوريد البوتاسيوم باستخدام كحول البيوتانول العادي أو كحولات عالية الوزن الجزيئي كمذيبات عضوية، سوف يذوب كلوريد الليثيوم بالطبقة العضوية وكلوريد البوتاسيوم لاينتقل لذلك يتم فصلهم، فينتقل كلوريد الليثيوم إلى الطور العضوي.



مثال 2 - لفصل بيركلورات البوتاسيوم عن بيركلورات الليثيوم أو مغنسيوم أو صوديوم استخدام بيوتانول عادي مع امينات الاثيل كمذيب عضوي سوف ينفصل بيركلورات البوتاسيوم عن البقية مع خلات الاثيل كمذيب عضوي سوف تذوب بيركلورات البوتاسيوم.

الاستخلاص بالطور الصلب :Solid-Phase Extractions

تستخدم فيها اما اغشيه او (سلندر) ع شكل عمود (احاديه الاستعمال) (اوخرطوشه) المركبات الصلبه المستخدمه في الفصل هي مركبات عضويه محبه للماء ترتبط كيميائا مع مسحوق السيليكا الذي يكون طور استخلاص المواد المفصولة. ممكن تكون غير قطبيه او معتدله القطبيه او قطبيه.

ملاحظة: المواد السائله فصلها يكون اما على خرطوشه او عمود.

كيف نختار الطور الصلب للاستخلاص: يعتمد اختيار الطور الصلب للاستخلاص على خواص المواد المفصولة والمحيط الموجوده فيه.

ملاحظة: في بعض الاحيان عمليه الاستخلاص تكون معكوسه. حيث يتم حجز الشوائب ونجعل المواد المرغوبه تجتاز الطور الصلب.

مميزات الاستخلاص بالطور الصلب هي:

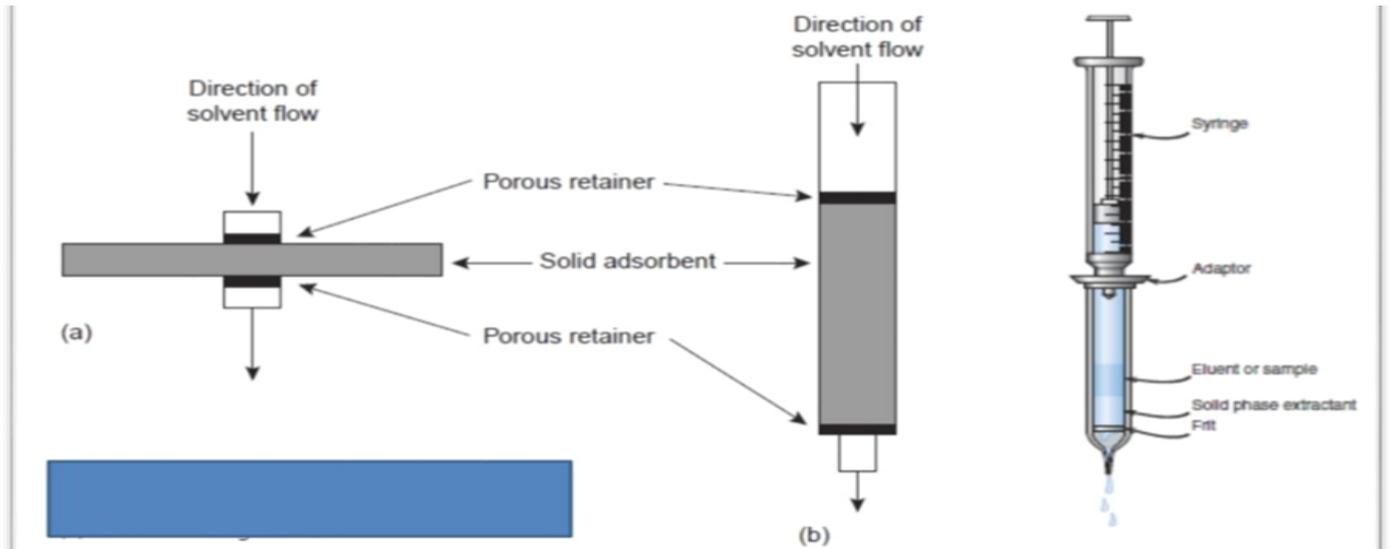
1. سهل الاستخدام
2. سريع الفصل
3. اختزال بحجم المذيب
4. قابليته العاليه للحصول على نماذج نقيه
5. يزيّد تركيز ماده المحلله.

الاستخلاص بالطور الصلب المايكروى micro solid-phase extractions

يستخدم نسيج من السليكا المصهورة بدرجة حراره عاليه مغطاة بماده عضويه بوليمريه غير متطايرة وتستخدم هذه التقنيه لاستخلاص المواد العضويه مباشرة من الطور المائي

الاستخلاص بطور الصلب - غاز extractions in gas-solid

يتم بامرار النموذج مباشرة من خلال انبوب او حاويه مملؤة بماده صلبه مازه حيث يمتاز الغاز على الصلب.



Solid – phase extraction cartridges: (a) disk cartridge, (b) column cartridge

Solid – phase cartridge and microsyringe

الاستخلاص المستمر Continuous Extractions:

انواع اجهزه الاستخلاص

1. جهاز الاستخلاص السوكسليت

2. جهاز المصيده والتطهير

اولا: السوكليت Soxhlet extractor

محلول الاستخلاص يوضع في الخزان السفلي يسخن حتى درجه الغليان حيث عند التسخين تتبخر المذيب و يخرج البخار الى الاعلى من الانبوب الجانبي الايسر ويصعد إلى المكثف ثم يتكثف.. بعد ان يتكثف ينزل المحلول الى النموذج الذي يكون موجود في حاوية تشبه الكشتبان من السيليكا ذات الفتحات ثم يتلامس معه.. حيث يزداد حجمه ويرتفع مستواه ويخرج من الانبوب (المذيب حاملا النموذج المستخلص) ويعود الى الاسفل بطريقة السيفون. العملية مستمرة حسب الفترة الزمنية التي تعطي اعلى تركيز للمادة المستخلصة في محلول الاستخلاص. تستخدم هذه الطريقة للمواد العضوية التي تطايرها يكون ضعيف. المذيبات المستخدمة تكون ذات قابلية تطاير عالية.

ثانيا: التطهير والمصيده Purge and trap:

تستخدم للمواد العضوية التي تتطاير بسهولة وفق الاستخلاص من نوع غاز - سائل، تتكون من مصيده اولى تحتوي على ماده ممتزه. والثانية كذلك. من خلالها يمرر الغاز من الاسفل يسمى غاز التطهير (الهليوم) يمر بالنموذج يسحب معه المواد المتطايرة يمر على العمود الاول ثم العمود الثاني حيث تمتز المواد المتطايرة ويخرج الهليوم وحده. حيث (تلتصق) المواد ع المادة المازة. ثم يتم استرجاع المواد لغرض التحليل من خلال تسخين الاعمدة المازة حيث تتبخر المواد المستخلصة حيث يتم جمعها بمذيبات عضوية مناسبة.

ثالثا: الاستخلاص بالسوائل فوق الحرجة Supercritical fluids:

السوائل فوق الحرجة: هي مواد يتم تسخينها فوق درجه الحرارة الحرجة لها والضغط الحرج مما يؤدي الي تكوين سائل له خواص بين خواص السائل والغاز وتستخدم هذه لعملية الاستخلاص.

ملاحظة: تكون السوائل فوق الحرجة مذيبات أفضل من الغازات وعليه يكون استخدامها كعامل استخلاص أفضل من الغاز.

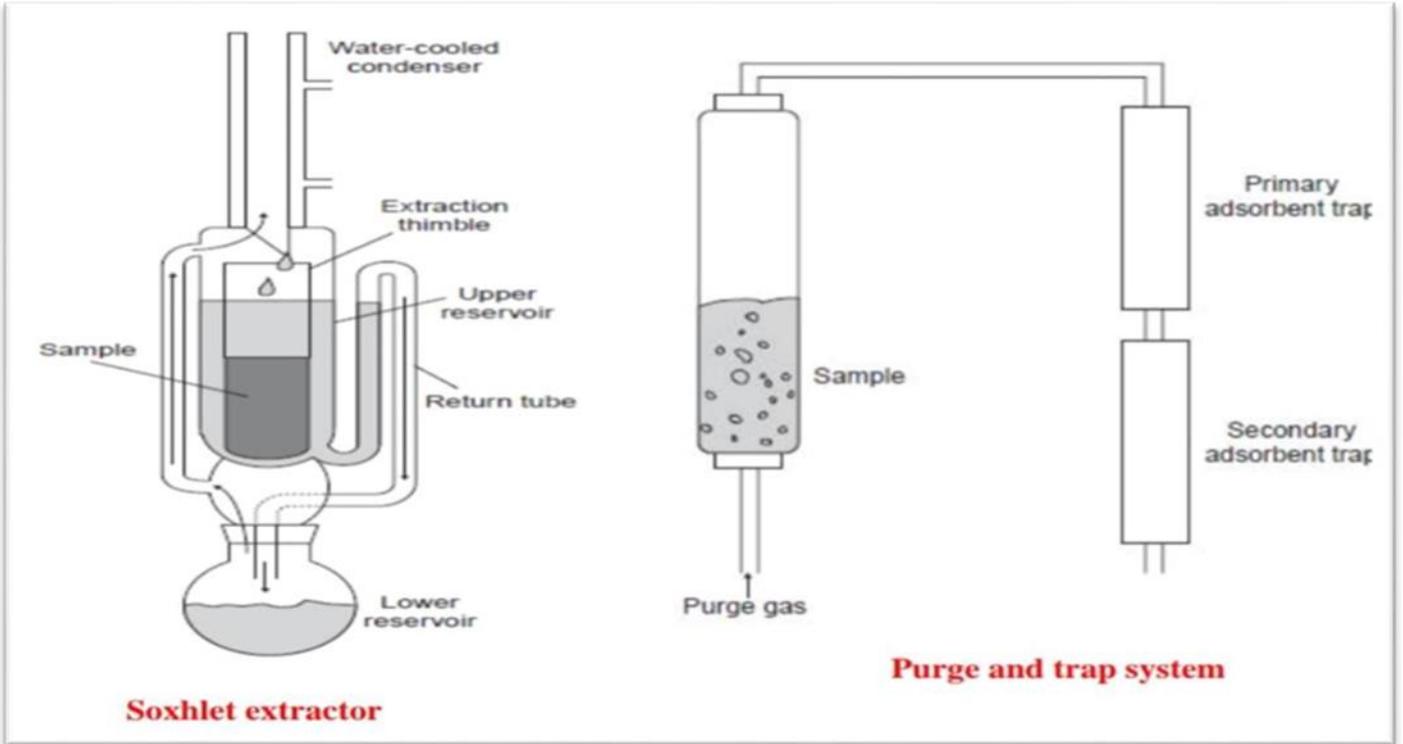
ملاحظة: لزوجة السائل فوق الحرج تكون اقل من السائل الاعتيادي لذلك عملية مرورها من خلال جسيمات النماذج الصلبه اسهل بكثير من السائل.

تطبيقات الاستخلاص المذيبي Applications of solvent extractions:**1. تقدير العناصر المشعة Determination of radioactive elements :**

يمكن تقدير العناصر المشعه مثل اليورانيوم باستخدام الاستخلاص المذيبي حيث يحتوي المستخلص على مادة EDTA والذي يعمل على مسك العناصر المتداخلة مثل الحديد وغيرها.

2. تقدير المعادن الثقيلة Determination of heavy metals :

يمكن استخلاص العناصر الثقيلة مثل الحديد النيكل الرصاص النحاس الكاديوم وغيرها من العناصر باستخدام المذيب (8- هايدروكسي كونيولين ممزوج مع الكلوروفول او استخدام مزيج اخر داي مثل كلايوكزيم للنيلك او استخدام داي ثايوزن للرصاص)



التبادل الايوني Ion exchange

هو عملية عكسية حيث يتم تبادل ايونات تحمل نفس الشحنة بين السائل والصلب (الصلب يسمى المبادل الايوني) هذه العملية تساعد في الحصول على فصل كمي.

ملاحظة: مبدا الفصل يعتمد بالدرجة الاساس على فصل المواد القابلة للتأين حصراً.

راتنجات التبادل الايوني Ion exchange resins

هي عبارة مواد بوليميرية موجوده بالطبيعه ذات وزن جزيئي عالي مثل السليلوز والنشا والمطاط والبروتينات وبعض الاحيان تكون مصنعه مثل البوليمرات العضويه. وتقسم الى نوعين:

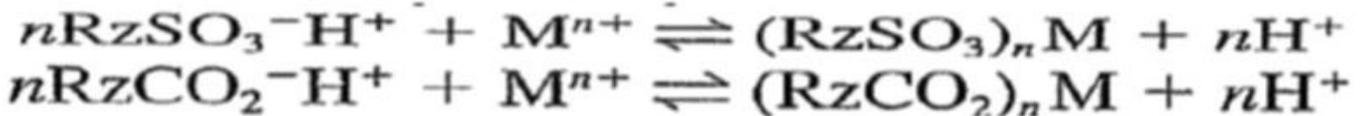
اولاً: يسمى راتنجات التبادل الايوني الموجبة Cation exchange resins

عبارة عن راتنج ذو وزن جزيئي عالي وشبكة ترابط بوليميرية انيونيه (الشبكة الاساسية سالبة) والمجموعه الفعاله موجبه. هناك نوعين من المواقع الفعاله الموجبة:

1. مجموعة السلفونيك (مبادل ايوني موجب قوي)

2. مجموعة الكاربوكسيلك (مبادل ايوني ضعيف)

ملاحظة: عملية الاستبدال تعتمد على شحنة الايون الموجب في الراتنجات الموجبة .

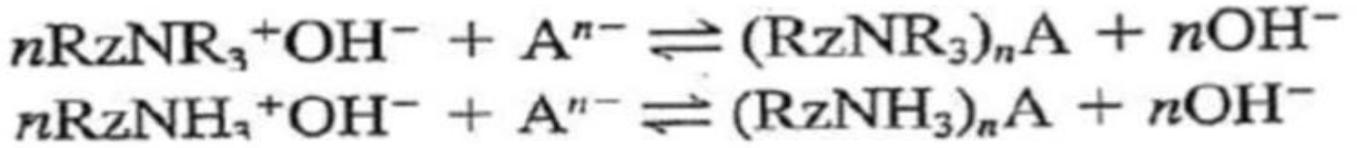


ثانياً: راتنجات التبادل الايوني السالب Anion exchange resins

عبارة عن بوليميرات ذات وزن جزيئي عالي والشبكة الاساسيه تحمل شحنة موجبه (مجموعة امين او ايون الامونيوم الرباعي) والمجموعه الفعاله سالبة. هناك نوعين من المواقع الفعاله السالبة:

1. يحتوي مجموعة NR_3^+ مبادل سالب قوي

2. يحتوي مجموعة امين ضعيف NH_3^+ مبادل سالب ضعيف

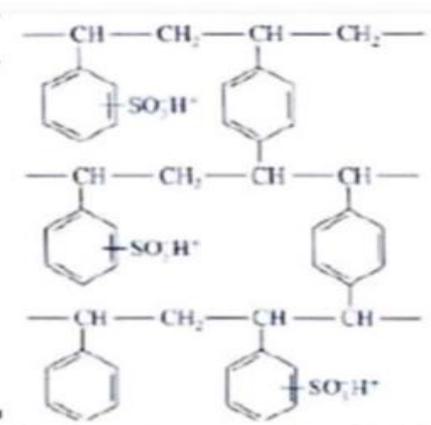


خواص راتنجات المبادلات الايونية **Properties of ion exchange resins**

من الخواص المهمة للمبادلات ما يلي:

1. شفافية اللون
2. الكثافة المناسبة
3. قوة ميكانيكية عالية
4. حجم الدقائق مناسب
5. انتقائية عالية
6. كمية الترابط الشبكي الداخلي مناسبة
7. قابلية الانتفاخ عالية وذات مسامية
8. المساحة السطحية عالية
9. ذوبانية قليلة او معدومة وثبات كيميائي
10. كثافة الراتنج المنتفخ يجب ان تكون اكبر من كثافة الماء
11. يجب ان يحتوي على عدد كبير من مواقع التبادل

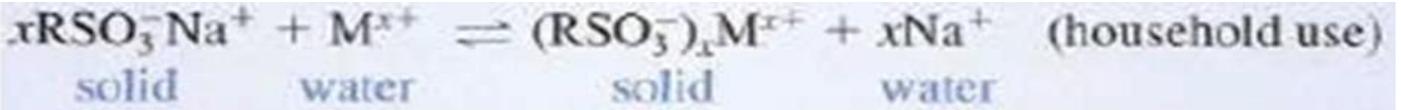
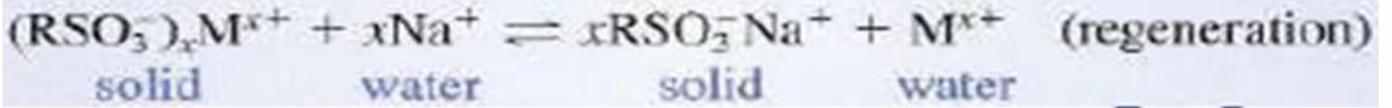
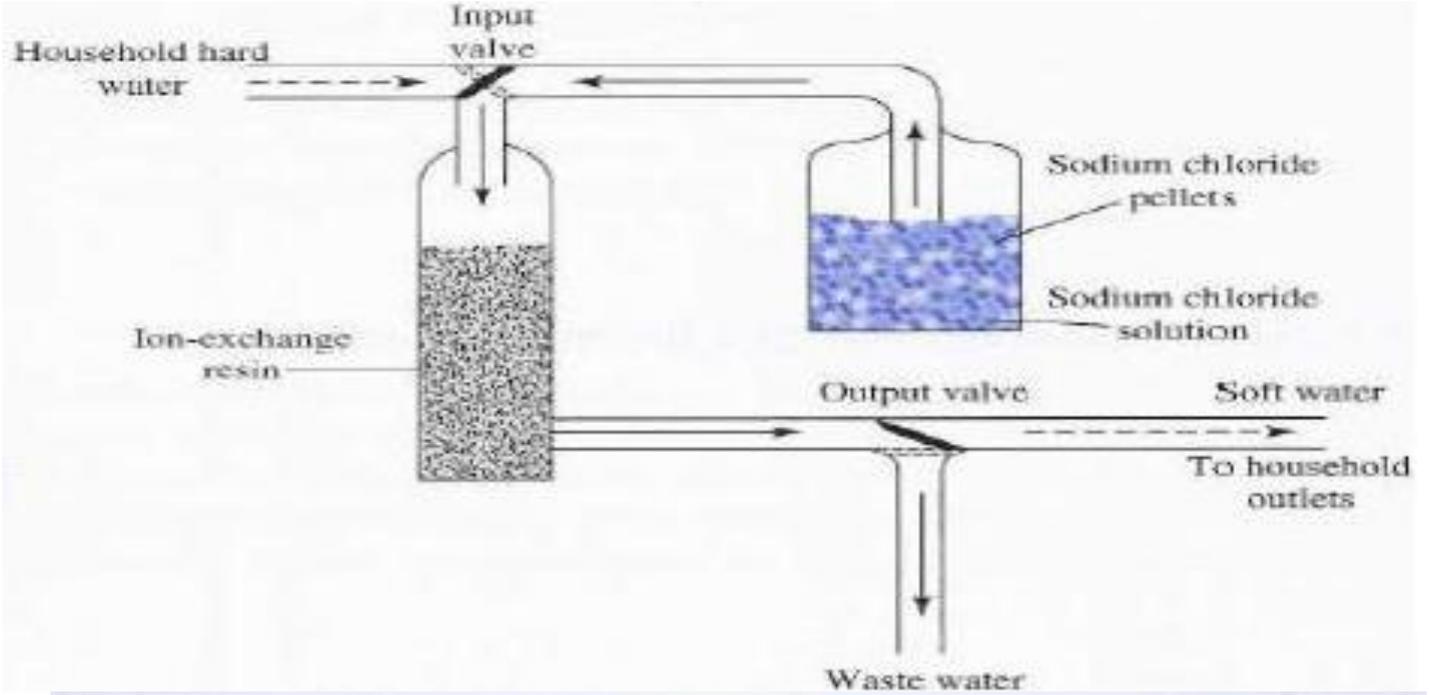
Type of Exchanger	Functional Exchanger Group
<i>Cation</i>	
Strong acid	Sulfonic acid
Weak acid	Carboxylic acid
<i>Anion</i>	
Strong base	Quaternary ammonium ion
Weak base	Amine group



Similar resins are used in which the $-SO_3H^+$ group is replaced by $-COO-H^+$, $-NH_3OH^-$, and $-N(CH_3)_3OH^-$ groups.

تطبيقات راتنجات المبادلات الايونية:

1. تنقية الماء
2. تحليل الماء العسر
3. فصل النظائر
4. ازالة كاربونات الصوديوم من محلول هيدروكسيد الصوديوم
5. تنقية العصائر
6. يدخل في صناعة السكر
7. يدخل في الصناعات الدوائية
8. فصل المواد الصيدلانية
9. استخدام (كسواغات) في المواد الصيدلانية
10. تستخدم في التحاليل البيئية والصناعية

منظومة تحلية الماء (ازالة العسرة من الماء)**الفصل الكروماتوغرافي**

هي طريقة فيزيائية للفصل والتي يتم فيها توزيع المكونات بين طورين احدهما طور ثابت والآخر طور متحرك يسير باتجاه محدد على الاغلب، الطور الثابت يكون موضوع داخل عمود أو أي شكل آخر كأن يكون صلب مسطح أو ورقة مسطحة.

تقنية الكروماتوغرافي: لها قيمة عالية في مجال الفصل وبالاخص نماذج المخاليط المعقدة لذلك الكروماتوغرافي أدخلت ثورة في الكيمياء التحليلية في قدرات وإمكانيات الكيمياء التحليلية...

النوعان الرئيسيان للكروماتوغرافي هما:

كروماتوغرافيا الغاز Gas Chromatography

يكون الفصل على اساس تجزئة المكونات بين الطور المتحرك (يكون عادة غاز) والطور الثابت صلب يحصل انتقال للمواد من الطور المتحرك الغازي الى الطور الثابت الصلب.

كروماتوغرافي السائل Liquid Chromatography

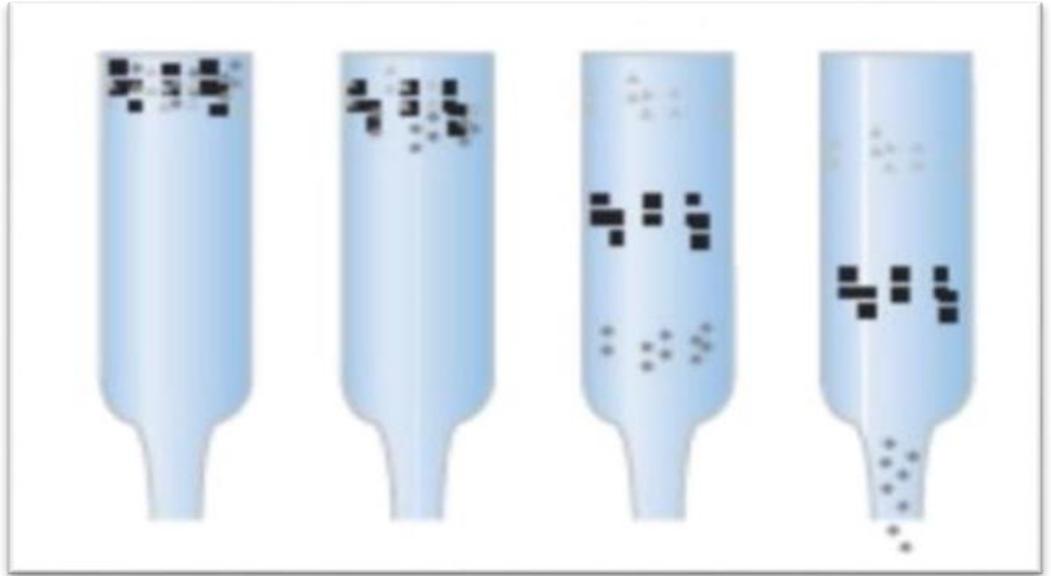
يكون الطور المتحرك سائل والطور الثابت صلب. ويعتمد الفصل على اسس عديدة ولذلك ينقسم هذا النوع الى عدة انواع او تقنيات:

- 1- الاستبعاد الحجمي: يعتمد الفصل على اساس الحجم الجزيئي.
- 2- التبادل الايوني: يعتمد الفصل على الشحنة للايونات.
- 3- كروماتوغرافيا السائل عالي الاداء: يعتمد على تجزئة المادة المحللة بين الطور المتحرك (سائل) والطور الثابت (صلب).

- 4- كروماتوغرافيا المسطحة: تشمل كروماتوغرافيا الورقة و الطبقة الرقيقة.
- 5- تقنية الهجرة الكهربائية: تعتمد على كتلة وشحنة المادة المحللة.
- 6- كروماتوغرافيا الايونية: تستخدم لفصل المواد الايونية السالبة أو الموجبة.

مبادئ الفصل الكروماتوغرافي

- على الرغم من اختلاف طريقة الاعاقه للمواد المحللة ولكن جميع طرق الكروماتوغرافي تشترك بمبدأ واحد هو الاعتماد على (التوزيع الحركي) للمادة المحللة بين طورين ثابت ومتحرك.
- الشكل ادناه يوضح فصل مزيج من المواد على عمود الكروماتوغرافي:



- يوضع حجم صغير من النموذج في اعلى العمود والذي يكون مملوء بحبيبات (دقائق) المادة الصلبة التي تمثل (الطور الثابت) وكذلك حاوي على المذيب.
- تبدأ المادة تتحرك مع حركة الطور المتحرك ونسبة التجزئة للمادة المحللة بين الطورين هي نسبة الزمن الذي يستهلكه المذاب في الطور الثابت إلى الزمن الذي يستهلكه المذاب في الطور المتحرك.
- المذيب يمرر من اعلى العمود ويمثل (الطور المتحرك) ويتحرك خلال العمود خلال الفراغات الموجودة بين دقائق الطور الثابت.
- يحصل تداخل للمواد المحللة مع الطورين بدرجات متفاوتة (نتيجة هذاالتداخل يحصل حالة متوازنة).
- يعبر عن التوازن للمادة المحللة بين الطورين بواسطة ثابت يسمى (ثابت التوزيع) ويمثل بالعلاقة التالية:

$$K = C_s / C_m$$

K ثابت يعبر عن توزيع المادة داخل العمود

C_s التركيز في الطور الثابت C_m التركيز في الطور المتحرك.

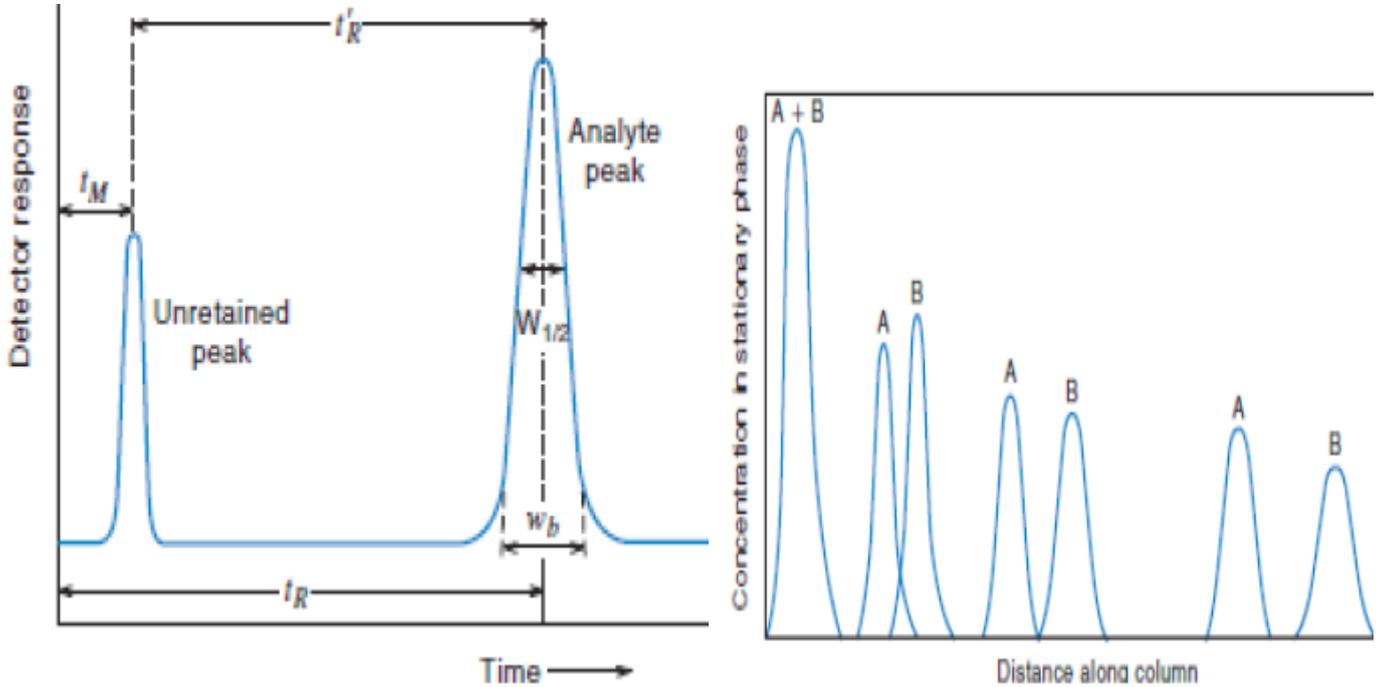
المادة التي لها قيمة K عالية معناها يتم اعاقتها بشكل كبير في العمود من قبل الطور الثابت. اما اذا كانت K صغيرة فإنها تخرج بسهولة وأسرع من العمود.

- لكل مادة مفصولة تظهر قمة والمساحة تحت القمة ترتبط بعلاقة مع تركيز او كتلة المادة المحللة.

- العوامل التي تؤثر على توزيع المادة بين الطورين هي:
 1. درجة الحرارة.
 2. نوع المادة المحللة وخواصها الفيزيائية و الكيميائية.
 3. نوع الطور الثابت وحجم الدقائق شكل الدقائق.
 4. نوع الطور المتحرك من الناحية القطبية.

درجة الحرارة؛ نوع المواد المحللة؛ نوع الطور الثابت؛ نوع الطور المتحرك.
 - إشارة الكاشف التي نحصل عليها والتي تمثل المواد المحللة تسمى (الكروماتوغرام).

الشكل ادناه(الايمن) يمثل توزيع المادة A,B خلال العمود بالاعتماد على حركة المادتين.
 الشكل ادناه (لايسر) يمثل الكروماتوغرام.



الكروماتوغرام Chromatogram

هو العلاقة بين الإشارة المستحصلة من الكاشف (الصفة المقاسة:مساحة؛ ارتفاع او اي صفة اخر) تكون على المحور (y) مع الزمن على المحور (x) ملاحظة: عادة الكاشف يكون في نهاية العمود ذلك لان المادة تخرج من نهاية العمود لكي يقوم الكاشف بتحسسها.

أهم المعلومات التي نحصل عليها من الكروماتوغرام:

1. عدد المواد المفصولة (عدد القمم)
2. تركيز وكميات المواد المفصولة (من الإشارة المستحصلة مساحة او ارتفاع) لان العلاقة تكون طردية بين الإشارة والتركيز.
3. زمن الاحتجاز t_R

4. نحصل على عرض القمة ومساحتها وارتفاعها.

$$W_{1/2} = 2.355 \sigma, W_b = 1.70 W_{1/2}, W_b = 4 \sigma$$

$W_{1/2}$ وهو عرض القمة عند المنتصف.

W_b هو عرض القمة عند القاعدة.

t_R زمن الاحتجاز (الزمن الذي تستغرقه المادة منذ بداية العمود إلى نهايته بسبب الإعاقة).

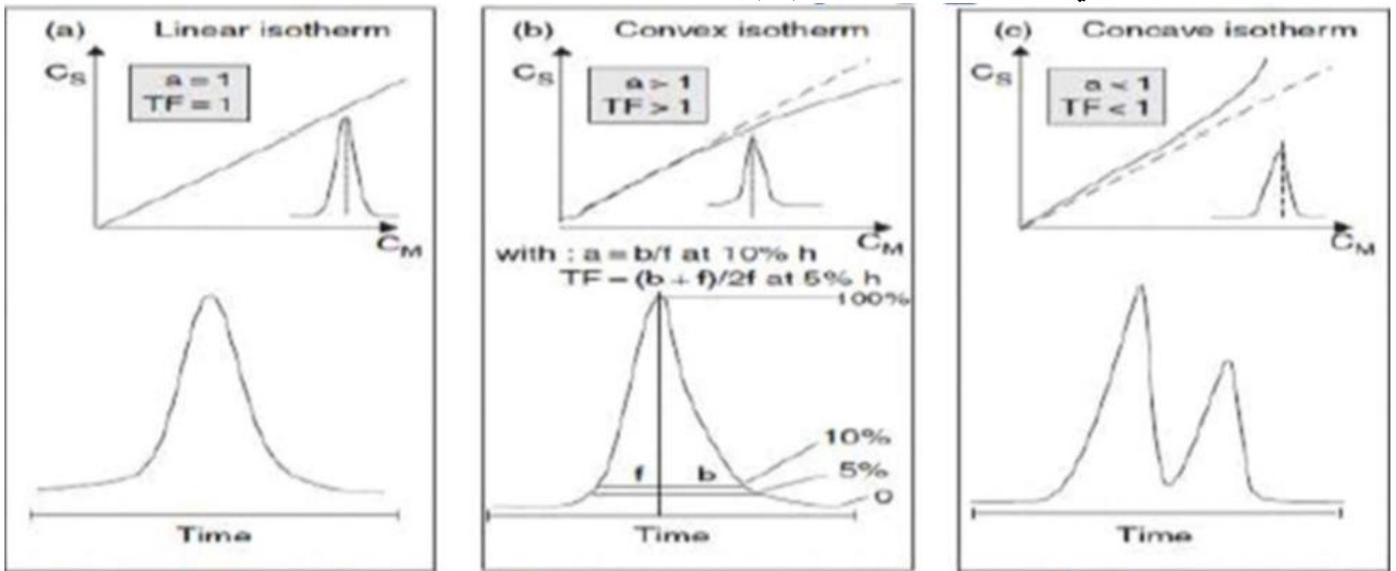
t_m زمن الاحتجاز للمواد التي لا تتعرض لإعاقة داخل العمود

t_R زمن الذي تستغرقه المادة بسبب الإعاقة من الطور الثابت فقط (زمن الاحتجاز الحقيقي) المصحح.

$$t_R' = t_R - t_m$$

Distribution of isotherms ايزوثيرمات التوزيع

هناك ثلاث حالات كما في الأشكال الثلاثة a,b,c



يمثل هذا الجدول أدناه توضيح للشكل اعلاه

الشكل	الشكل	الشكل	الشكل
الحالة	تحدب	تقعر	تقعر
الايزوثيرم	غير خطي (متحدب)	متقعر	متقعر
القمة	غير متناظرة يكون الجزء الخلفي أكبر من الجزء الأمامي (مقدمة القمة تخرج أسرع من مؤخرة القمة).	مقعرة (مقدمة القمة تخرج أبطئ من مؤخرة القمة) يحصل تمدد جبهوي	مقعرة (مقدمة القمة تخرج أسرع من مؤخرة القمة)
العوامل	a>1 TF>1	a<1 TF<1	a=1 TF=1

a عامل التماثل TF عامل التذيل

a شكل F=b شكل F<b شكل F>b شكل TF = (b+F)/2F at 5%h a=b/F at 10%h

نظرية كفاءة العمود في الكروماتوغرافى

- التوسع الذي يحصل بالحزمة (القمة) أو التحذب أو التقعر ناتج عن عدة عوامل والتي تؤثر على كفاءة الفصل.

من اهم النظريات التي درست كفاءة العمود هي:

نظرية الصفائح النظرية: هذه النظرية تشير إلى أنه يمكن التعبير عن كفاءة العمود من حيث عدد الصفائح النظرية في العمود. حيث تفترض هذه النظرية أن كل توازن يحصل داخل العمود هو عبارة عن صفيحة نظرية.

ملاحظة: كل ما ازداد عدد الصفائح النظرية كلما زادت كفاءة العمود.

$$N=L/H \quad \text{او} \quad H=L/N$$

H ارتفاع الصفيحة

L طول العمود

N عدد الصفائح النظرية

نستطيع حساب عدد الصفائح النظرية N من القانون التالي:

$$N = 5.545 \left(\frac{t_R}{W_{1/2}} \right)^2$$

ملاحظة: كل ما كان عرض القمة قليل فإن عدد الصفائح النظرية عالية سوف تكون كفاءة العمود جيدة شرط أن يكون t_R متساوي بين القمم.

بعض الاحيان نستخدم بدلا من t_R نستخدم V_R حيث تمثل حجم الاحتجاز.

V_R : حجم الطور المتحرك المستهلك داخل العمود من بداية دخول المادة المحللة إلى حين خروجها من العمود.

عرض القمة عند القاعدة يرتبط بعلاقة مع عدد الصفائح النظرية هي:

$$N=16(tR/W_b)^2$$

حيث W_b هو عرض القمة عند القاعدة.

عدد الصفائح النظرية الفعالة N_{eff} :

$$N_{eff}=5.545(tR`/W_{1/2})^2$$

نظرية معدل السرعة Rate theory – Van Deemter equation

تستخدم هذه النظرية للاعمدة المملوءة.

يفترض العالم ان التعرض بالقمة (زيادة عرض القمة) يعود الى جمع تاثير عدة عوامل مترابطة. يعبر العالم عن قيمة H بالمعادلة التالية:

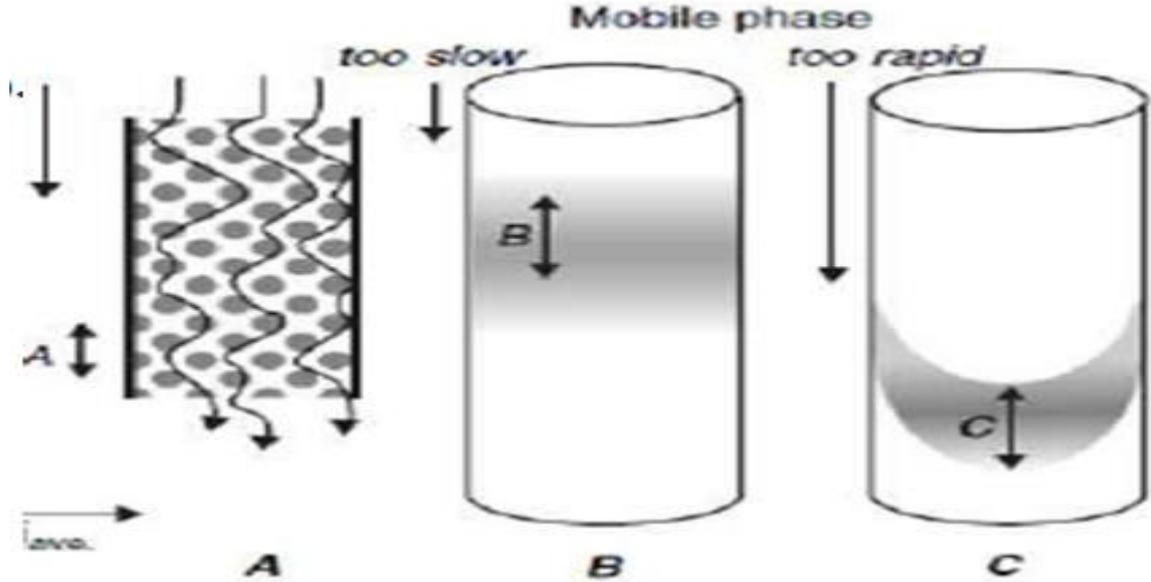
$$H = A + \frac{B}{u} + Cu$$

A, B, C ثوابت للنظام ترتبط بثلاث عوامل تؤثر على H ارتفاع الصفيحة
u هي معدل السرعة الخطية للغاز الناقل. m/s

العامل A: يمثل انتشار (أيدي) والذي يعود الى اختلاف طول المسارات المتاحة داخل العمود بين دقائق الطور الثابت؛ ولا يعتمد على سرعة الطور الغازي المتحرك او السائل المتحرك. يسمى هذا الانتشار

(انتشار الدوامية) **Eddy diffusion**. يرتبط التجانس في السرعة المحورية (الانتشار الدوامي) بنوعية حجم وهندسة دقائق التعبئة داخل العمود:

$A=2\lambda dp$ حيث تمثل λ ثابت تجريبي يعتمد على مدى تعبئة العمود. كذلك يعتمد على u حيث قيمتها المثالية (0.8 – 1) للعمود المملوء بشكل مثالي. dp يمثل متوسط قطر الدقائق. قيمته تعتمد على حجم الدقائق وشكلها المنتظم.



العامل B: يمثل الانتشار الطولي (المحوري) او الانتشار الجزيئي لمكونات النموذج داخل الغاز الناقل او الطور السائل المتحرك؛ بسبب تدرج التركيز داخل العمود. يعبر عن الانتشار داخل الطور المتحرك بالمعادلة التالية: $B=2\gamma D_m$ γ يمثل عامل الانسداد وتكون قيمته تتراوح بين (0.6 – 0.8) في العمود المعبأ. D_m هو معامل الانتشار.

الانتشار الجزيئي هو دالة لكل من النموذج والغاز الناقل. حيث تكون قيمة D_m عالية عندما يكون الطور الناقل غاز بدرجات الحرارة المثالية وهو عامل مهم.

العامل C: يمثل الانتقال الكتلي داخل الاطوار يتكون من حدين C_s و C_m C_m هو الانتقال الكتلي داخل الطور المتحرك C_s الانتقال الكتلي داخل الطور الثابت

ملاحظة: للانظمة ذات اعمدة الانابيب المفتوحة هناك معادلة تسمى معادلة كولاى Golay لاتحتوي على العامل A:

$$H = \frac{B}{u} + Cu$$

عامل الاعاقة (K) Retention factor: هو النسبة بين الزمن الذي يستهلكه المذاب في الطور الثابت إلى الزمن الذي يستهلكه المذاب في الطور المتحرك. وهو دلالة على مدى قوة الاعاقة للمادة المحللة داخل العمود تحت الظروف المعطاة:

$$k = \frac{t_R}{t_M}$$

القيمة العالية لعامل الاعاقة تعني الفصل الجيد وكذلك تعني زمن طويل للتحليل. يمكن زيادة قيمة عامل الاعاقة بزيادة حجم الطور الثابت. الانخفاض التدريجي لقيمة عامل الاعاقة تدل على وجود تكسر وتحطم بحبيبات الطور الثابت.

القيمة المرغوبة لعامل الاعاقة هي (1 - 5).
ممكن حساب عدد الصفائح النظرية الفعال من قيمة عامل الاعاقة من المعادلة ادناه:

$$N_{\text{eff}} = N \left(\frac{k}{k+1} \right)^2$$

حجم عمود الكروماتوغرافي يتكون من قسمين القسم الاول هو حجم الطور الثابت والقسم الثاني هو حجم الطور المتحرك (الحجم المهمل Void volum)

يحسب الحجم المهمل من القانون: $V_m = t_m \times F$
الحجم المهمل V_m سرعة الجريان F الزمن المهمل t_m

Resolution الفصل (الفصل يرمز له R_s) يمثل قوة الفصل بين قمتين متجاورتين ويحسب من القانون ادناه:

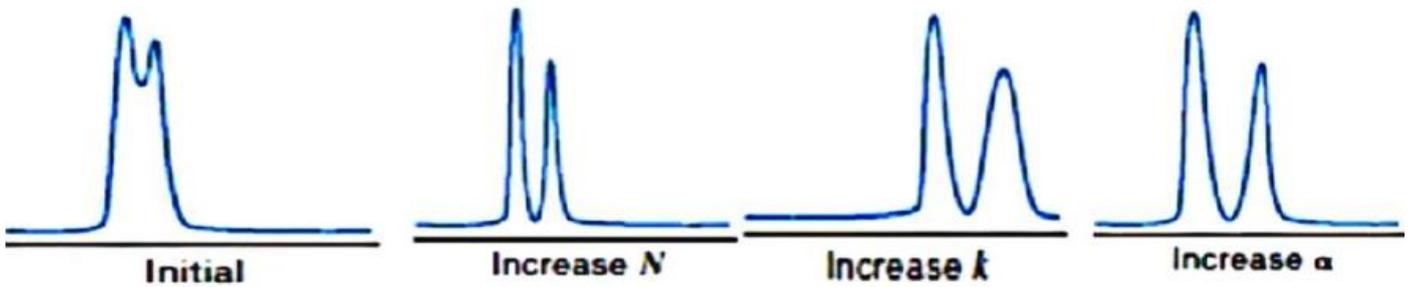
$$R_s = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{(w_{b1} + w_{b2})/2}$$

القيمة المقبولة R_s هي (1.5 - 1).

Separation factor α : عامل الانتقائية: ويمثل العلاقة بين نسبة زمن الاحتجاز للمواد او نسبة قيم عامل الاعاقة للمواد المحللة كما في القانون ادناه:

$$\alpha = \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}} = \frac{k_2}{k_1} \quad N_{\text{eff(req)}} = 16R_s^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2$$

الشكل ادناه يمثل تأثير العوامل الثلاثة N, K, α على قوة الفصل.



زيادة N يؤدي الى زيادة R_s بمقدار الجذر التربيعي لقيمة N .
زيادة قيمة K تؤدي الى زيادة زمن الاحتجاز للقمم وحصول تعرض بالقمم وتحسن بسيط بالفصل R_s .
الافضل هو زيادة قيمة α حيث تؤثر بشكل كبير على قيمة R_s .

- لزيادة α أو K يمكن من خلال تغيير الطور الثابت والطور المتحرك.

مثال 1: احسب عدد الصفائح النظرية للعمود وعامل الاعاقة من المعلومات ادناه المستحصلة من

الكروماتوغرام. $t_M = 8.0 \text{ mm}$ $t_R = 52.3 \text{ mm}$ and $w_{1/2} = 5.3 \text{ mm}$

$$k = \frac{52.3 - 8.0}{8.0} = 5.54 \quad N = 5.545 \left(\frac{52.3}{5.3} \right)^2 = 5.4 \times 10^2$$

مثال 2: احسب قيم R_s, N, K, α من المعلومات ادناه والمستحصلة من كروماتوغرام فصل الميثانول والايثانول.

retention times of 370 and 385 s, respectively.

$(w_{1/2})$ of 9.42 and 10.0 s. t_m at 10.0 s.

$$\alpha = \frac{385 - 10}{370 - 10} = 1.04_2 \quad N = 5.54 \left(\frac{385}{10.0} \right)^2 = 8.21 \times 10^3 \text{ plates}$$

$$k_1 = \frac{370 - 10}{10.0} = 36.0$$

$$k_2 = \frac{385 - 10}{10.0} = 37.5$$

$$k_{\text{avg}} = (36.0 + 37.5)/2 = 36.8$$

$$R_s = \frac{385 - 370}{(17.0 + 16.0)/2} = 0.91$$

$$W_b = 1.70 W_{1/2}$$

حيث يتم حساب W_b من القانون

عدد الصفائح النظرية عندما تكون أقل من 2000 تكون كفاءة العمود ضعيفة.

Classification of Chromatographic Techniques:

تصنيف تقنيات الكروماتوغرافيا

تقسم (تصنف) تقنيات الكروماتوغرافيا حسب عملية التوازن (اسلوب الفصل) التي تحصل داخل العمود إلى ما يلي:

1. الامتزاز adsorption

2. التجزئة partition

3. التبادل الايوني ion exchange

4. مسامات التغلغل بالاعتماد على الحجم الدقائقى size dependent pore penetration

كروماتوغرافيا الامتزاز:

1. يكون الطور الثابت مادة صلبة مثل (كروماتوغرافيا الورقة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة)، حيث يتم امتزاز المادة المحللة على الطور الصلب.

2. يكون الطور المتحرك اما سائل (سائل- صلب كروماتوغرافيا) أو غاز (غاز- صلب كروماتوغرافيا)

3. يتوزع نموذج المادة المحللة بين الطورين بعملية تسمى (امتزاز - انتزاع)

كروماتوغرافيا التجزئة:

1. يكون الطور الثابت مادة سائلة محملة على حبيبات بوليمرية صلبة.

2. يكون الطور المتحرك اما سائل (سائل-سائل كروماتوغرافيا) أو غاز (غاز- سائل كروماتوغرافيا).

3. اذا كان الطور الثابت قطبي (سيلكا) سوف يكون الطور المتحرك غير قطبي (مواد عضوية غير قطبية) مثل الهكسان... الخ تسمى هذا التقنية كروماتوغرافيا الطور العادي.

- في هذه التقنية المادة المحللة الاقل قطبية تخرج اولاً من العمود والمادة الاكثر قطبية تخرج متأخرة من العمود.

4. إذا كان الطور الثابت غير قطبي سوف يكون الطور المتحرك قطبي تسمى هذه التقنية كروماتوغرافيا الطور المعكوس، المواد الأكثر قطبية تخرج أولاً ثم المواد الأقل قطبية.

كروماتوغرافيا التبادل الأيوني:

الفصل يعتمد على توازن أيوني على الطور الثابت الصلب والذي يحتوي على مجاميع أيونية. التداخل الذي يحصل هو من نوع المحب والكاره للماء .

كروماتوغرافيا الاستبعاد الحجمي:

يتم فصل المواد المحللة بالاعتماد على حجم (قطر الجزيئات للمواد) حيث تتغلغل هذه الجزيئات داخل فتحات الطور الثابت.

كروماتوغرافيا العمود:

تتكون من عمود مملوء بدقائق صلبة تعمل (كطور ثابت) وتسمى كروماتوغرافيا الامتزاز. او يكون دقائق صلبة مطلية بطبقة سائلة وتسمى كروماتوغرافيا التجزئة.

في كروماتوغرافيا الغاز: الاعمدة التي تستخدم بشكل كبير هي الاعمدة الشعرية حيث تكون هذه الاعمدة مطلية من الداخل بمادة عضوية بوليميرية والعمود يكون عبارة عن أنبوب شعري طويل قد يصل إلى 50 او 100 متر.

Gas chromatography (GC)

كروماتوغرافيا الغاز:

هي واحدة من الطرق المهمة في المختبرات التحليلية، تستخدم في تقدير المركبات العضوية بشكل واسع. هناك نوعين من كروماتوغرافيا الغاز:

كروماتوغرافيا الامتزاز (غاز - صلب) GSC: يستخدم في الاعمدة المملونة بدرجة رئيسية. كروماتوغرافيا التجزئة (غاز - سائل) GLC: يستخدم بصورة عامة بالاعمدة الشعرية.

النوع الثاني اكثر استخداما في التحليل وأكثر أهمية من النوع الاول.

- المبدأ الاساسي في كروماتوغرافيا الغاز هو تحويل المادة المحللة (نموذج) إلى حالة غازية (بخار) من خلال حقن النموذج بمنظومة حقن ساخنة جدا.

- ثم يتم سحب النموذج الغازي نحو العمود بواسطة الغاز الناقل.

- الطور المتحرك غاز، أما الطور الثابت في كروماتوغرافيا الامتزاز يكون مادة صلبة، أما في كروماتوغرافيا التجزئة يكون اما مادة سائلة غير متطايرة محملة على صلب (يعني مادة صلبة مطلية بسائلة)، أو مادة سائلة غير متطايرة تكون مرتبطة إلى سطح الصلب هو الذي يكون مرتبط مع جدار العمود الشعري أو مرتبطة مع حبيبات صغيرة صلبة يطلى بها العمود من الداخل.

توازنات التبادل لمكونات النموذج تعتمد على:

1. نوع الطور السائل أو الصلب (نوع الطور الثابت والطور المتحرك).

2. ذوبانية أو امتزاز المادة المحللة.

3. قطبية الطور الثابت و جزيئات المواد المحللة.

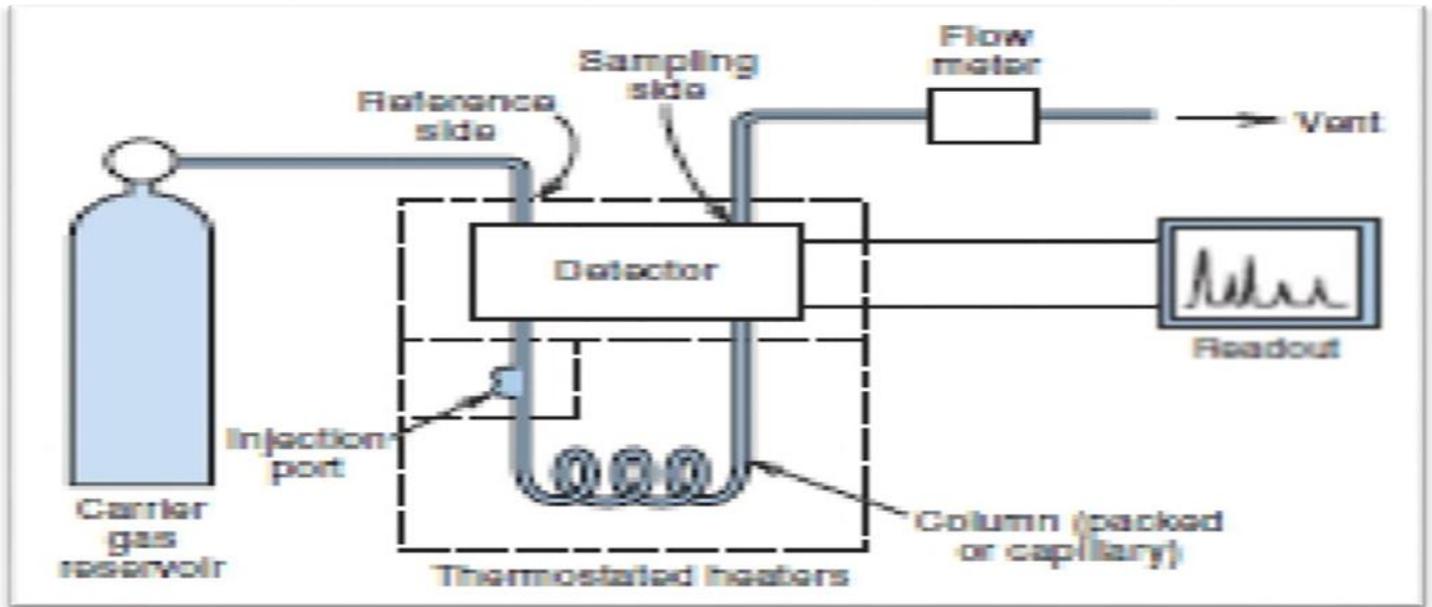
4. مقدار ودرجة الاواصر الهيدروجينية.

5. التداخلات الكيميائية الخاصة.

يتم الفصل عندما يحصل توازن لبخار النموذج بين الطورين.

خطوات العمل أو خطوات التحليل:

1. يحقن النموذج باستخدام سرنجة من خلال حاجز من المطاط أو صمام النمذجة (منظومة حقن).
2. النموذج المحقون يمر خلال المسار الخطي داخل منظومة الحقن ثم يتم حمل النموذج بواسطة الغاز الناقل إلى العمود بشكل كامل أو جزئي في حالة استخدام الاعمدة الشعرية.
3. منظومة الحقن والكاشف والعمود توضع داخل فرن مسخن حيث نضمن ان تكون ساخنة بدرجة حرارة اعلى من درجة غليان النموذج.
4. تكون درجة حرارة الفرن بمقدار 50 درجة مئوية أعلى من درجة غليان المادة المحللة.
5. غالبا ما تكون درجة حرارة الكاشف أو منظومة الحقن أعلى من درجة حرارة العمود.



مخطط لجهاز كروماتوغرافيا الغاز

الغاز الناقل ومنظم السرعة

الطور المتحرك يكون غازي اما على شكل اسطوانات أو من خلال أجهزة موجودة بالجهاز. من الغازات التي تستخدم (الهليوم؛ الهيدروجين؛ النيتروجين أو مزيج من الغازات مثل الاركون والكريتون.

مواصفات الغاز الناقل

- يجب أن يكون خالي من المواد الهيدروكاربونية؛ بخار الماء و الاوكسجين (لأنها تؤدي إلى تلف العمود والكاشف وتقلل الحساسية) لذلك توضع مرشحات (فلاتر) لمنظومة الغاز لازالة الماء والشوائب.
- يجب أن لا يؤثر على قيمة K معامل التجزئة
- لزوجة وسرعة الغاز الناقل تؤثر على انتشار المادة المحللة بين الطورين وبالتالي تؤثر على كفاءة العمود والحساسية.
- كثافة الغاز الناقل تؤثر على الكفاءة.
- نوع الغاز الناقل المستخدم يحدده نوع الكاشف.

إدخال النموذج

- الأكثر استخداما لحقن النماذج هي السرنجة (للسوائل) حيث يتم ادخال 0.5 مايكروليتر تقريبا من النموذج.
- للغارات يستخدم صمام حقن الغازات (الحاقن الحلقي) الذي يكون اوتوماتيكي.

- بالنسبة للاعمدة المملوءة حجم النموذج المحقون بحدود 10 – 0.1 مايكروليتر.
- بالنسبة للاعمدة الشعرية حجم النموذج المحقون يكون أقل ب 100 مرة.

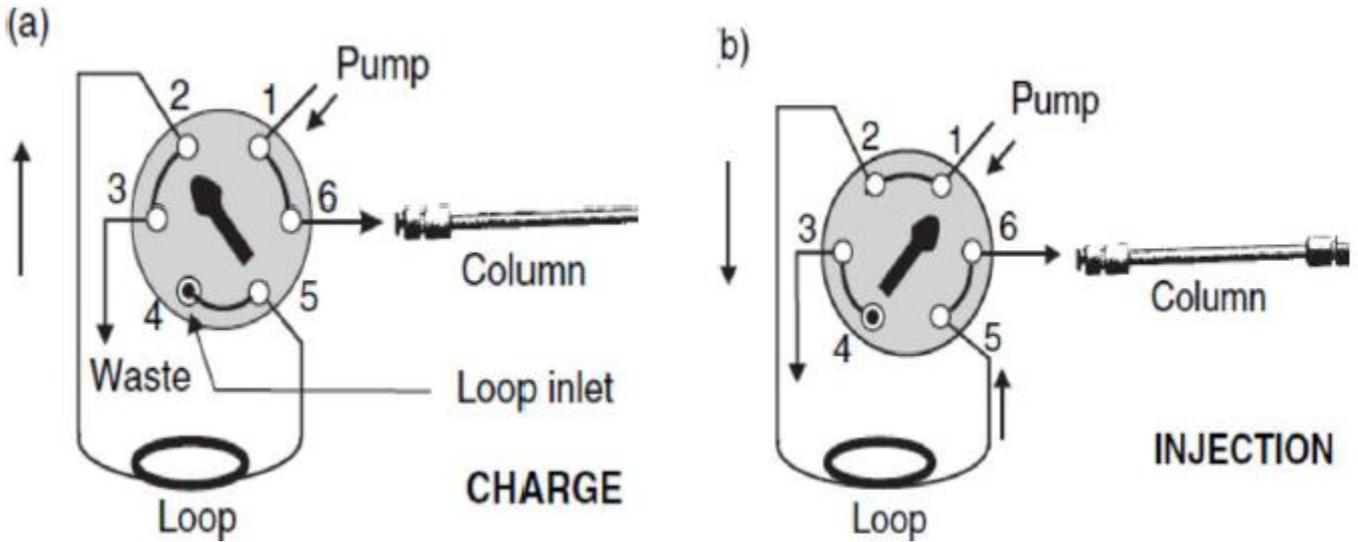
منظومات الحقن

هي المنظومة التي يتم من خلالها إدخال النموذج ولها مهام عدة:

1. يعتبر مدخل للنموذج.
2. يساعد في تبخير النموذج.
3. خلط النموذج مع الغاز الناقل.
4. نقل النموذج إلى بداية العمود.

أنواع الحواقي

1. حاقن التبخير المباشر او الاوماتيكي.
2. حاقن تجزئة النموذج الى قسمين.
3. حاقن المبرد على العمود.
4. حاقن مبرمج الحرارة.



الفرن الحراري

مواصفات الفرن الحراري:

1. قابل لاستيعاب عمود أو عمودين.
2. ممكن تسخينه إلى 400 درجة مئوية بسهولة.
3. يمتاز بخاصية البرمجة الحرارية.
4. ضبط عالي لدرجة الحرارة.
5. إمكانية تجهيزه بمنظومات تبريد للعمل بدرجة حرارة واطئة.

الاعمدة (القلب النابض للجهاز).

- هناك نوعين من الاعمدة (المملوءة والشعرية). المملوءة استخدمت اولا والان الشعرية اكثر استخداما.
- المملوءة تستخدم في التطبيقات التي لا تحتاج الى فصل عالي او نحتاج الى كمية نماذج محللة اكبر.
- شكل العمود المملوء يكون اما على شكل ملف أو على شكل حرف U أو W. الملف اكثر استخداما.
- طول العمود المملوء من 1 إلى 10 متر.

- قطره حوالي 0.2 – 0.6 سم.

- المادة المصنوع منها اما معدن أو زجاج وعادة يكون العمود زجاجي يكون أقصر من العمود المعدني
- العمود يملئ بدقائق صلبة (طور ثابت صلب) تسمى هذه الطريقة كروماتوغرافيا الامتزاز.
- اذا العمود يمتلئ بدقائق صلبة مغطاة بمادة سائلة غير متطايرة ذات قطبية متغيرة تسمى كروماتوغرافيا التجزئة.
- كروماتوغرافيا الامتزاز تستخدم بشكل أفضل لفصل الغازات والهيدروكربونات المتطايرة (مركبات عضوية مشبعة). المواد المستخدمة كطور ثابت هي الومينا؛ سيليكات او بوليمرات مسامية.
- كروماتوغرافيا التجزئة (الشعرية) يكون الطور الثابت مادة سائلة عضوية بوليمرية مطلية على سطح صلب بشكل طبقة رقيقة، تكون درجة غليان المادة العضوية عالية جدا، يستخدم هذا النوع لتحليل المواد العضوية غير المتطايرة.

الاعمدة الشعرية (الاعمدة المفتوحة) Open - tubular

والاغلب يكون على شكل ملف قطره 0.2mm

- القطر من 0.1-0.6mm

- الطول من 15 إلى 100 متر.

إيجابيات الاعمدة الشعرية

- قوة فصل عالية.

- القمم ضيقة وحادة.

- زمن تحليل قصير.

- الحساسية تكون عالية.

هنالك ثالث انواع من الاعمدة الشعرية المفتوحة

1. أنابيب المفتوحة المطلية على الجدار.

2. انابيب المفتوحة المطلية على حامل

3. انابيب المفتوحة ذات الطبقة المسامية.

كواشف كروماتوغرافي الغاز

- هنالك عدة أنواع من الكواشف.

- المساحة تحت القمة التي يعطيها الكاشف ترتبط بعلاقة طردية مع التركيز.

- القمة دائما يجب ان تكون حادة ومنتظمة.

- لمعرفة التركيز للمادة نقارن مساحة وارتفاعها مع ارتفاع ومساحة مادة قياسية.

خواص الكاشف المثالية

1. حساسية مناسبة من 10⁻⁸ – 10⁻¹⁵ غرام مذاب\ نموذج

2. استقرارية عالية وإعادة (تطبيق) تحليل جيدة.

3. استجابة خطية.

4. مدى واسع من درجة الحرارة (من درجة حرارة الغرفة إلى أعلى من 400 درجة مئوية)

5. زمن استجابة قصير ولا يعتمد على سرعة الغاز الناقل أو درجة الحرارة.

6. موثوقية عالية وسهولة استخدام.

7. استجابة متماثلة تجاه جميع المواد أو يكون انتقائي وقابل للتنبؤ بصنف أو أكثر من المواد.

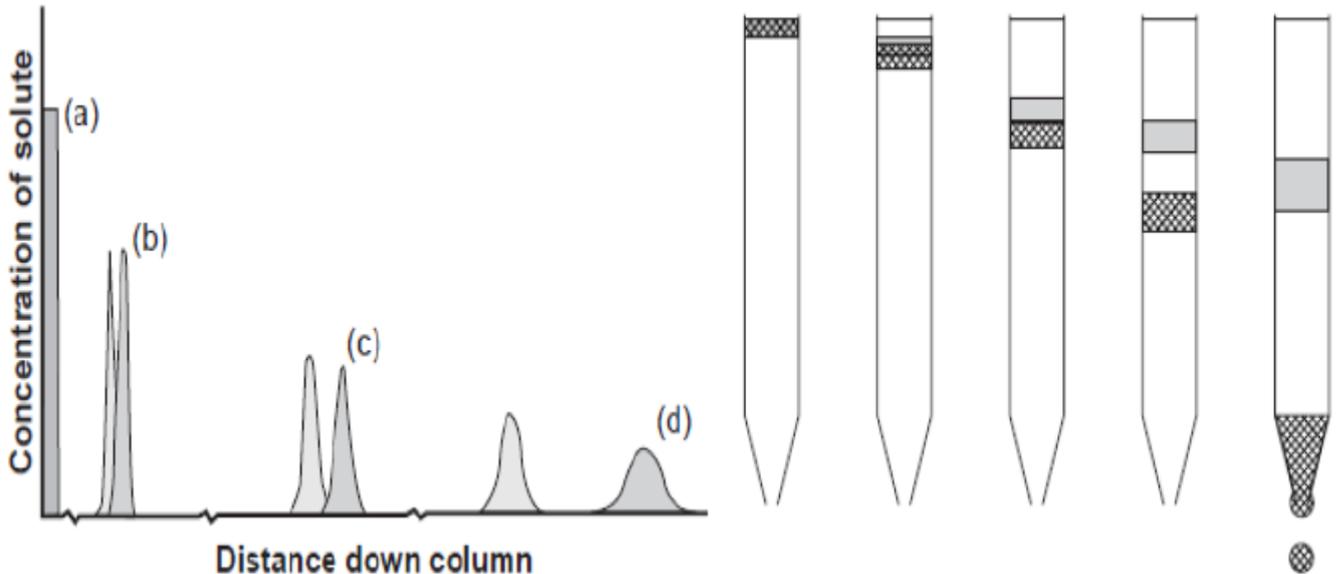
8. غير تالف للنموذج.

أنواع الكواشف المستخدمة في كروماتوغرافيا الغاز

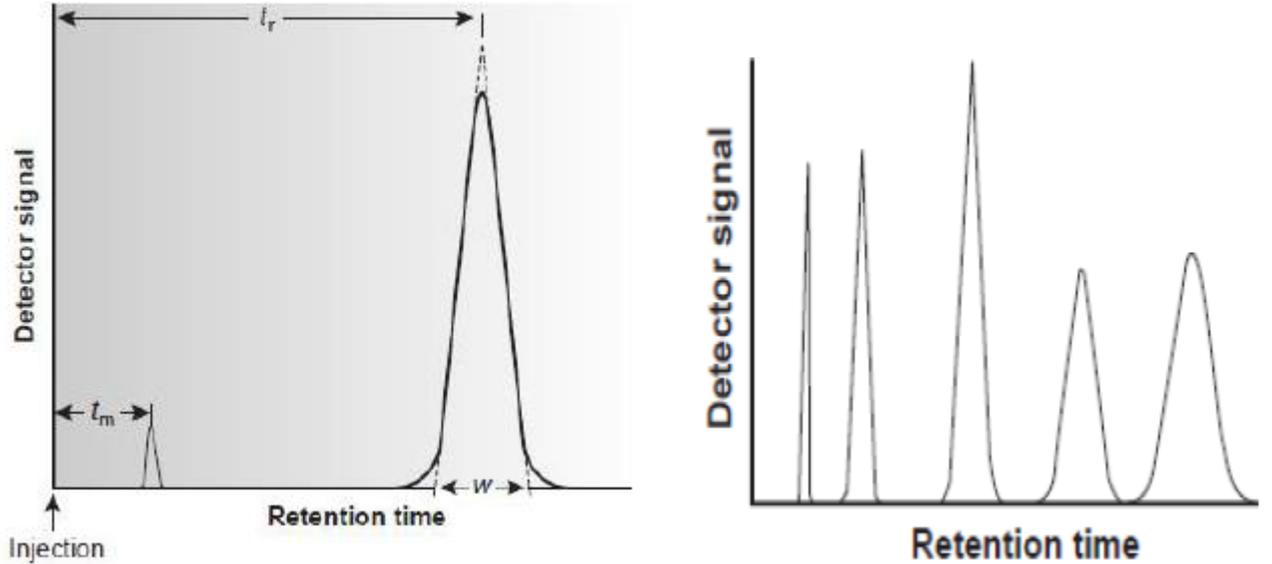
1. كاشف التوصيل الحراري.
2. كاشف التأين اللهب.
3. كاشف الفوتوني اللهب.
4. كاشف الماسك الإلكتروني.
5. كاشف مطياف الكتلة.

كروماتوغرافيا العمود

- في كروماتوغرافيا العمود الثابت يتم وضعه بعمود بقطر معين حيث يتحرك من خلاله داخل العمود الطور المتحرك. خاصية الحركة تكون بسبب اما الضغط أو الجاذبية من الاعلى إلى الاسفل.
- الطور الثابت اما مادة صلبة أو غشاء رقيق من مادة سائلة بوليمرية محملة على سطح دقائق صلبة.
- الشكل ادناه يوضح (كروماتوغرافيا العمود).
- شكل العمود والحالة الفيزيائية للطور المتحرك والثابت تكون متغيرة.



- النموذج يتم ادخاله من اعلى قمة العمود كحزمة ضيقة. النزول يكون بالاعتماد على مقدار التداخل بين المادة والطورين الثابت والمتحرك.
- الحالة الاولى (المثالية) يكون شكل القمة لتركيز المادة مستطيلة (a).
- الحالة الثانية عندما تبدأ مكونات النموذج تتحرك مع الطور المتحرك خلال العمود حيث تبدأ القمم الفردية لحزم المواد تستعرض وتظهر لدينا القمم متداخلة (b, c).
- الحالة الاخيرة في نهاية الفصل حيث التداخل يتغير ويقل فتظهر قمم منفصلة للمواد بشكل كاوسن وهي الحالة المثالية (d)
- اذا كان تداخل المواد مع الطور الثابت بشكل مختلف عن بعضها فان المواد سوف تنفصل الى قمم متفرقة لكل مادة قمة خاصة بها.
- تقدم وسير عملية الفصل يتم متابعتها باستخدام كاشف الذي يكون في نهاية العمود.
- العلاقة بين اشارة الكاشف والزمن تسمى (كروماتوغرام).



كروماتوغرام: هو العلاقة بين الزمن وإشارة الكاشف ويحتوي الكروماتوغرام على قمة واحدة أو عدد من القمم حسب عدد المواد المفصولة.

يمكن تشخيص القمم بعدة طرق:

زمن الاحتجاز: هو الزمن الذي تستغرقه المادة من بداية العمود حتى أعلى القمة القصوى. t_R
 بعض الاحيان نستخدم حجم الاحتجاز V_R : هو حجم الطور المتحرك منذ دخول العمود حتى ظهور أعلى القمة للمادة.

$$t_R = V_R / u \quad u \text{ سرعة الطور المتحرك}$$

عرض القمة عند خط الأساس: W والذي يقاس بوحدة الزمن او الحجم اعتمادا على زمن الاحتجاز او حجم الاحتجاز.

t_R و V_R هي حجم الاحتجاز الميت او المهمل وزمن الاحتجاز الميت او المهمل للمادة الغير معاقة داخل العمود.

كروماتوغرافيا السائل عالي الاداء HPLC

- يكون الطور المتحرك سائل.

- تستخدم في مجالات واسعة وتكون رخيصة وتعطي فصل جيد وانتقائية عالية بين المواد.

- إدخال أطوار ثابتة جديدة ومتطورة تؤدي إلى استخدامات جديدة لهذه التقنية مثل استخدام المزدوجات الأيونية كاطوار ثابتة.

- امكانية ربطها مع كاشف المطياف الكتلي زاد من اهمية التقنية.

- الفصل يتم على أساس اختلاف انجذاب المكونات باتجاه الطورين (الثابت والمتحرك).

- لغرض تقليل الزمن اللازم للتداخل بين المادة المحللة والاطوار هناك معيارين يجب أن تتحقق:

- المعيار الاول: يكون الطور الثابت بحجم دقائق صغير جدا ومنظم والطور الثابت متراص بشكل طبقات جيدة جدا تكون الفراغات بين الحبيبات اقل مايمكن.

- المعيار الثاني: الطور الثابت يجب ان يكون فعال كانه طبقة رقيقة (كانه غشاء) وموحد وعدم وجود برك راكدة (عدم تجانس).

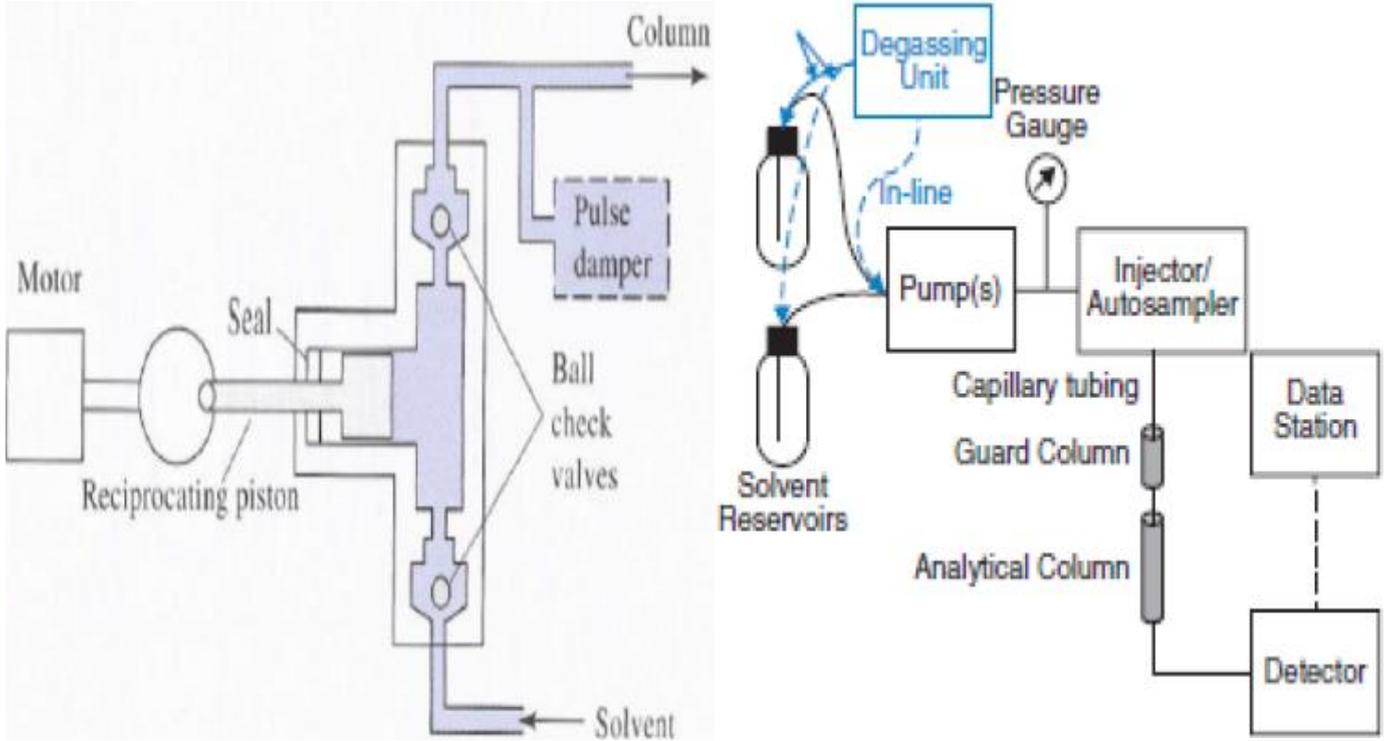
مكونات الجهاز:

1. حاويات الطور المتحرك، ونظام معالجة المذيبات.

- دائما وجود حاوية او أكثر من الزجاج بسعة 500-1000 مللتر لحفظ المحاليل.

- وجود نظام طارد الغازات (للتفقيع) لطرد الغازات الذائبة في المحاليل من خلال ضخ فقاعات من غاز خامل او الهواء.

- وجود نوعين من الضخ باستخدام مضخة أو مضخات، نوع الاول نظام ثابت والنوع الثاني النظام المتدرج.



2. نظام الضخ.

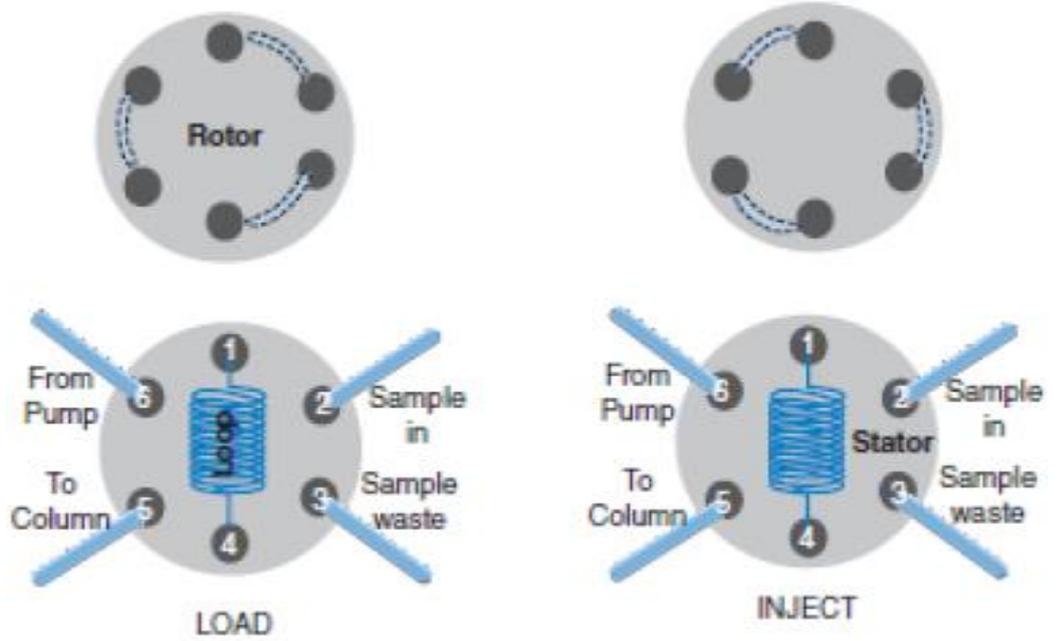
- تقنية HPLC تحتوي على مضخة واحدة أو أكثر لغرض ضخ الطور المتحرك خلال العمود والذي يكون مملوء بشكل تام ومنتظم.
- يكون الضغط كبير في صمام الحقن قد يصل إلى أكثر من 150 جو وحسب سرعة الطور المتحرك و اللزوجة وحجم الدقائق للطور الثابت.
- المضخة مصممة لتأمين سرعة ضخ ثابتة وبدون تذبذب.
- تحتوي المضخات بصورة عامة على مكابس (بستم) عدد اثنان تعمل بشكل متعاكس ومتعاقب لغرض ضمان عدم التذبذب بسرعة الطور المتحرك.
- ضبط سرعة الجريان بدقة يتم باستخدام مانع الصدمات (damper) يوضع بين المضخة وصمام الحقن.

متطلبات المضخات في HPLC:

- قابلية الضخ في ضغوط عالية جدا قد تصل إلى 200 جو.
- خالية من النبضات في الضخ اي لا يوجد تذبذب.
- معدل وسرعة ضخ واسعة من 0.1 – 10 مللتر بالدقيقة.
- دقة الضخ يجب ان لا تقل عن 99.5 %.
- تكون المضخات مقاومة للتآكل بسبب استخدام المذيبات المختلفة.

3. منظومة حقن النموذج (نظام الحقن):

- تحتوي على ملف له القابلية على تأمين حقن نموذج بمدى من 5-500 مايكرو لتر.
- معظم الجهاز تحتوي على منظومة تتكون من جزئين (نمذجة اوتوماتيكية و حاقن اوتوماتيكي).



4: الاعمدة:

- تكون الاعمدة اما من معدن مقاوم للتآكل وهو الغالب دائما ونادرا ما يكون من الزجاج الذي يستخدم عن الضغوط الواطئة جدا.
- طول الاعمدة من (30-10) سم و القطر الداخلي للعمود من (5-2) ملليمتر وحجم الدقائق من (3-10)
- الاعمدة المايكروية: القطر الداخلي من (1-4.6) ملليمتر الطول من (3-7.5) سم و قطر الدقائق (1.5 – 3) مايكرومتر.
- تملأ الاعمدة بصورة عامة بالسيلكا في (كروماتوغرافيا الطور العادي).
- تملأ بسيلكا محورة أو مطلية بمادة عضوية في (كروماتوغرافيا الطور المعكوس).
- يوجد مواد أخرى مثل الالومينا أو راتنجات تبادل أيوني أو بوليمرات مسامية.

حماية الاعمدة من خلال عمود مساعد أو (الحامي).

- هو عبارة عن عمود صغير يوضع قبل عمود التحليل لغرض حماية العمود الرئيسي من الشوائب وبالتالي يؤدي إلى زيادة عمر العمود الرئيسي.
- يملأ العمود المساعدة بنفس مادة العمود الرئيسي لكن حجم الدقائق يكون أكبر.
- 5. منظم حرارة الاعمدة (الفرن):
- يقوم الفرن بتنظيم درجة حرارة العمود وهو ليس ضروريا دائما، من الممكن أن نعمل بدرجة حرارة الغرفة.

- يؤمن الفرن درجة حرارة قد تصل إلى 100 درجة مئوية.
- يحتوي الفرن على غلاف لغرض ضمان تبريد درجة حرارة العمود والعمل بدرجات حرارة واطئة.

6. الكواشف:

- كاشف الامتصاصية فوق البنفسجية
- كاشف الفلورة
- كاشف الكهروكيميائي
- كاشف معامل النكسار
- كاشف التوصيل الحراري

- كاشف مطياف الكتلة
- كاشف الأشعة تحت الحمراء
- كاشف تشتت الضوء
- كاشف الفعالية البصرية
- كاشف انتقاء العناصر
- كاشف التاين الضوئي

مواصفات الكواشف:

- يجب أن يكون الحجم المهمل فيه قليل لكي لايسبب تعرض القمة.
 - يجب أن يكون صغير ويلائم حركة السوائل.
 - يجب أن يكون ذو حساسية معتدلة.
 - يجب أن يكون من النوع الجامع يعني كاشف منظومة متعددة.
- يعتمد استخدام الكاشف على نوع النموذج المحلل.**

الاقسام (الانواع) الفرعية لكروماتوغرافيا السائل عالي الاداء HPLC

- كروماتوغرافيا الطور العادي Normal phase chromatography NPC يكون الطور الثابت قطبي (دقائق سيليكيا) والطور المتحرك غير قطبي او معتدل القطبية مثل الهكسان او تتراهدروفيوران THF .

- كروماتوغرافيا الطور المعكوس Reverse phase chromatography RPC يكون الطور الثابت غير قطبي (سيليكيا متاصرة مع مجاميع الكيل) والطور المتحرك يكون قطبي مثل مزيج الماء والميثانول او الاسيتونترايل.

- كروماتوغرافيا التبادل الايوني Ion exchange chromatography IEC احدى انواع الكروماتوغرافيا المائية (كروماتوغرافيا المحاليل) الطور الثابت هو مبادل ايوني يحمل شحنة موجبة او سالبة. يتم الفصل على اساس مبدأ التجاذب مع الطور الثابت. تستخدم لفصل الدقائق التي لها القدرة على تكوين صيغة ايونية مثل الفلزات والامينات.

- كروماتوغرافيا الايونية Ion chromatography IC نوع خاص من الكروماتوغرافيا (التبادل الايوني) والذي يستخدم نوع من المبادلات الايونية المايكروية الكفوءة. تستخدم لتحليل الايونات التي لها القابلية على التوصيل الكهربائي. الكاشف يعتمد على قياس التوصيلية.

- كروماتوغرافيا التداخل الهيدروفيلي Hydrophilic interaction chromatograph HILIC تعتمد على عملية التداخل من نوع (محب وكاره للماء) حيث يتم امتزاز الماء على سطح محب للماء (كطور ثابت) حيث يؤمن عملية التجزئة للمادة المحللة. تستخدم للمواد ذات القطبية العالية والتي تكون قابلية ذوبانها في الماء عالية مثل الادوية.

- كروماتوغرافيا الاستبعاد الحجمي Size exclusion chromatography SEC الفصل للجزيئات يتم على اساس حجمها.

- الطور الثابت يكون مملوء بالفتحات (برك) بشكل كبير وباقطار محددة.
- الجزيئات التي تكون اكبر من الفتحات تخرج اولاً ثم تخرج الجزيئات التي تكون اصغر من الفتحات واخيراً تخرج الجزيئات التي يكون حجمها مماثل لقطر الفتحات.
- لا يحصل اي تداخل بين المواد المحللة والطور الثابت فقط عملية حجز حسب الحجم.

Gel chromatography كروماتوغرافيا الجل

- وهي نوعين: كروماتوغرافيا الترشيح بالجل و كروماتوغرافيا التنافذ بالجل.
- تستخدم لفصل البروتينات والجزينات الحيوية.
- الطور المتحرك مادة عضوية والطور الثابت عبارة عن مادة عضوية بوليمرية.
- الفصل يعتمد على مبدأ الترشيح خلال المسامات او النفاذ خلال المسامات.
- تعتمد كتنقية لمعرفة الوزن الجزيئي للدقائق.

Ion exclusion chromatography IEC كروماتوغرافيا الاستبعاد الايوني

- تعتمد على الاستبعاد للأيونات حسب نوعها.
- مثلا فصل الاحماض الضعيفة عن الاحماض القوية.
- الفصل يعتمد على نوع وقوة المادة المحللة والتي لها القابلية لتكوين ايون.

Chiral chromatography كروماتوغرافيا الكيرالية

تستخدم لفصل المتشابهات بالصيغة التركيبية (المركبات ذات الفعالية البصرية) في مجال الادوية والمواد الصيدلانية.

Affinity chromatography (التقارب) كروماتوغرافيا الانجذاب

تستخدم لفصل وتنقية النماذج البايولوجية ويعتمد الفصل على مبدأ اللفة بين المادة المحللة والطور الثابت المستخدم.

Planar chromatography كروماتوغرافيا المسطحة

- وتقسم الى انواع هي:
- كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة
- كروماتوغرافيا الورقة
- كروماتوغرافيا الهجرة الكهربائية

الطور الثابت المستخدم عبارة عن طبقة مسطحة من الزجاج او ورق السليلوز او (البلاستيك او الالمنيوم المغطى بدقائق السيليكا الناعمة).

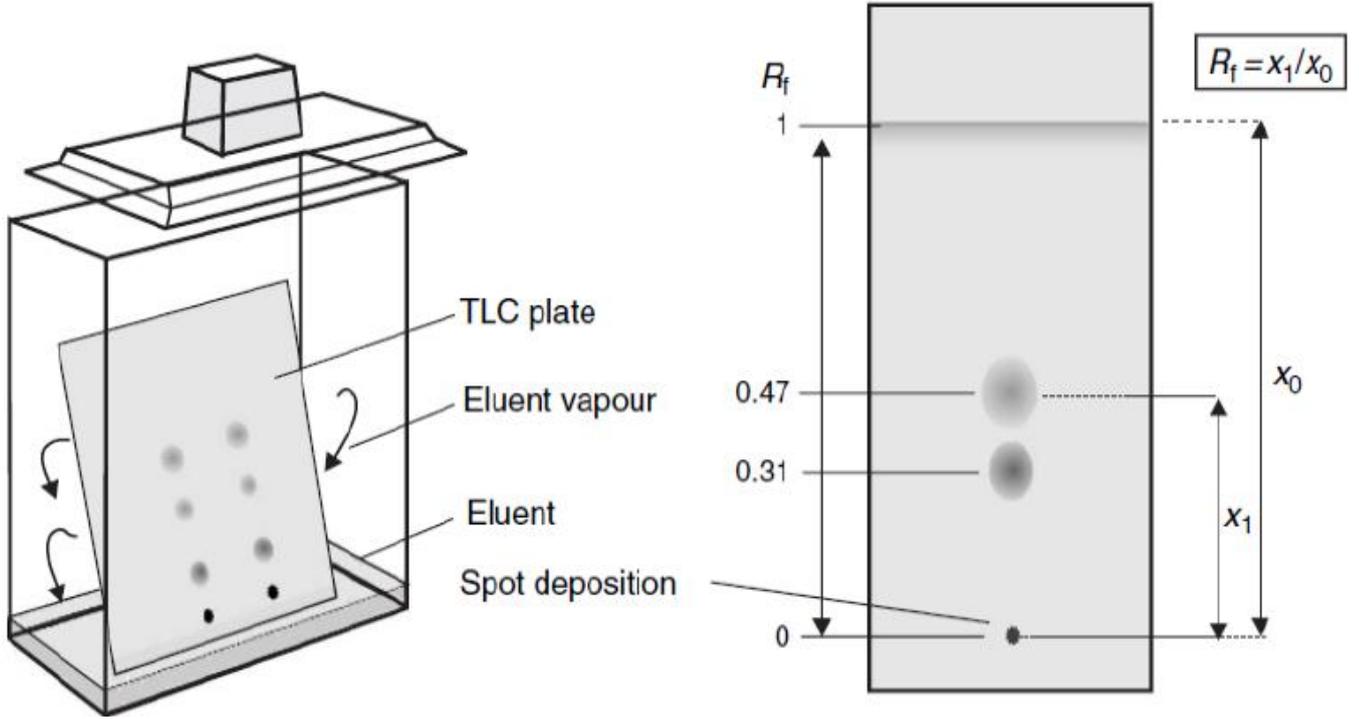
الطور المتحرك هو عبارة عن مذيبات عضوية تتحرك خلال الطور الثابت بالاعتماد على خاصية الجاذبية او الخاصية الشعرية.

ممكن ان تكون ذات بعد واحد او ذات بعدين.

في الوقت الحاضر الاكثر استخداما هي تقنية كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC لانها الاسرع وافضل فصلا واكثر حساسية.

Thin layer chromatography TLC كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة

تستخدم هذه التقنية في الكيمياء وبالاخص الكيمياء الحياتية. من مميزاتا تكون رخيصة و حساسة وسهلة الاستخدام وممكن جعلها اوتوماتيكية؛ ممكن ان تؤدي اكثر من فصل واحد بشكل متوازي بنفس الوقت. ادخلت في الوقت الحاضر كروماتوغرافيا الورقة ذات الاداء العالي. ممكن ربط هذه التقنية مع كاشف المطياف الكتلي.



الشكل يوضح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة

مبدأ عمل كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة:

- يتم فصل المواد المحللة (مكونات النموذج) بين طورين (ثابت ومتحرك) وتكون حركة المواد المفصولة مع الطور المتحرك الذي يتحرك بفعل الخاصية الشعرية او الجاذبية.
- الطور الثابت عبارة عن طبقة رقيقة بسبك (100 – 200) مايكرومتر. عادة ما يكون من السيليكا المترسبة على طبقة رقيقة من الزجاج او البلاستيك او الالمنيوم. تكون ابعادها من ناحية الطول والعرض بحدود عدة سنتيمترات وتكون اما مستطيلة او مربعة الشكل.
- يتم وضع قليل من الصمغ او الجبس مع دقائق الطور الثابت لغرض ضمان ترابط الدقائق مع بعضها.
- يتم التعرف على المواد المفصولة بالمقارنة مع مادة قياسية.
- ممكن الاعتماد على قيمة R_f عامل الاعاقة لمعرفة المواد؛ حيث انه لكل مادة عامل اعاقة خاص بها.
- هناك ثلاث خطوات لانجاز الفصل: وضع النموذج على الورقة؛ الفصل باستخدام محاليل كاطوار متحركة؛ تشخيص المواد المفصولة.

هناك ثلاث طرق للتشخيص:

- طريقة فلورة المواد المفصولة.
- طريقة امتصاص الاشعة فوق البنفسجية.
- استخدام كواشف عضوية تعطي لون عندما تتفاعل مع المواد المفصولة.

كروماتوغرافيا الورقة Paper chromatography PC

- يتم الفصل باستخدام كروماتوغرافيا الورقة بنفس اسلوب الفصل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة.
- تصنع الورقة من مادة السليلوز ذات النقاوة العالية جدا؛ والتي تحتوي على مسامات محددة وسمك محدد.
- يضاف بعض الاحيان ماء الى السليلوز (ماء ممتاز) لكي يكون الطور الثابت مائي.
- يوجد نوع خاص من السليلوز يكون معامل مع السيلكون او البارافين (زيت) ويسمى هذا النوع من الورق بالمعكوس (كروماتوغرافيا الورقة المعكوسة). حيث يكون الطور المتحرك قطبي والطور الثابت (الورقة) غير قطبية.
- يوجد نوع من الورق المستخدم مرتبط بمجاميع ايونية شبيهه بالمبادلات الايونية وهنا تسمى هذه التقنية (كروماتوغرافيا الورقة – التبادل الايوني).