كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : تحليل الي١

المحاضرة : السادسة/نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

التحليل الكروموتوغرافي (الكروماتوغرافيا)

وهي طريقة من طرق التحليل الآلي يتم بواسطتها فصل المواد عن بعضها البعض ومن ثم إجراء تحليل كمي وكيفي نتيجة توزيع المواد بين طورين نطلق على الطور الأول الطور الثابت والطور الثاني الطور المتحرك

ماهو الطور الثابت؟

هو الطور الذي يمارس فعل الحجز والاستبقاء والتأخير للمواد التي تريد فصلها وهو إما أن يكون صلباً أو سائلاً

ماهو الطور المتحرك؟

هو الذي يمارس فعل الحمل والطرد وتحريك المواد التي تريد فصلها وهو إما أن يكون سائل أو غاز

أنواع الكروماتوغرافيا

1) حسب الطور المتحرك وتقسم إلى:

- الكروماتوغرافيا السائلة وذلك عندما يكون الطور المتحرك سائل
- الكروماتوغرافيا الغازية وذلك عندما يكون الطور المتحرك غازي

2) حسب الطور المتحرك والطور الثابت تقسم إلى

- الكروماتوغرافيا سائل - صلب (متحرك سائل، ثابت صلب): يكون الطور المتحرك سائل والطور الثابت صلب
- الكروماتوغرافيا سائل - سائل: حيث يكون الطور المتحرك والثابت سائل

- الكروماتوغرافيا غاز - صلب : الطور المتحرك غاز والطور الثابت صلب
- الكروماتوغرافيا غاز - سائل : الطور المتحرك غاز والطور الثابت سائل

3] حسب تقنية العمل : تقسم إلى نوعين :

كروماتوغرافيا العمود

كروماتوغرافيا المستوية : والتي تقسم إلى : 1] كروماتوغرافيا ورقية

2] كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC)

4] حسب آلية العمل :

- كروماتوغرافيا الامتزاز : تكون عندما يكون الطور الثابت صلب
- كروماتوغرافيا التجزئة (التوزيعية) : تستخدم عندما يكون الطور الثابت سائل
- الكروماتوغرافيا التبادل الأيوني : تستخدم عندما تكون المواد المتفاعلة أيونات على شكل مواد

كروماتوغرافيا العمود : وهي تضم جميع أنواع الفصل والتحليل الكروماتوغرافي التي تتم باستخدام العمود الكروماتوغرافي

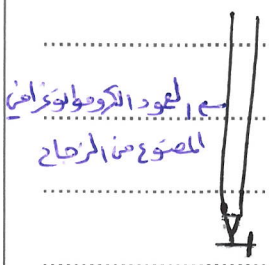
مواصفات العمود : حيث أن العمود الكروماتوغرافي غالباً مصنوع من الزجاج طوله بين 20cm - 30 وقطره 1cm على جدران الطور الثابت الصلب حيث يكون حجم جزيئات الطور الصلب حوالي 0.2-0.5m يكون سرعة تدفق الطور المتحرك حوالي 1ml في الدقيقة ويوجد عدة عوامل تؤثر على مردود الطور المتحرك :

1] لزوجة الطور المتحرك 2] قطبية الطور المتحرك وقطبية الطور الثابت

3] قطر العمود الكروماتوغرافي 4] وجود الحمام الموجود أسفل العمود الكروماتوغرافي

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

كيف يتم الفصل في كروماتوغرافيا العمود (كروماتوغرافيا (سائل-صلب)) ؟



ملاحظة: العمود الثابت و العمود المتحرك يكونا مختلفان بالقطبية

قاعدة فصل: الشبيه يذيب الشبيه

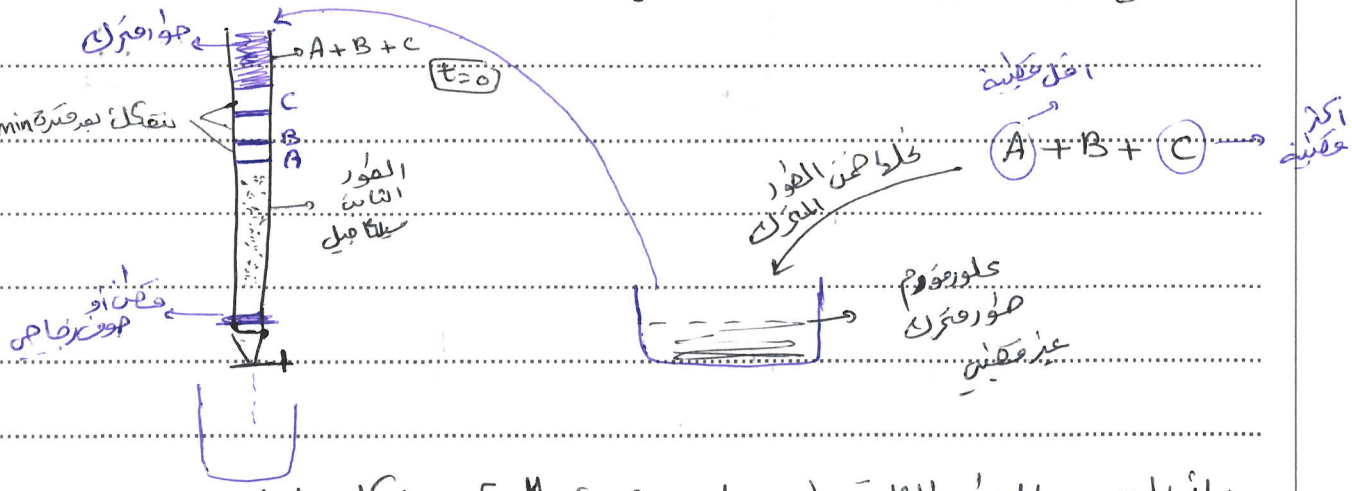
يكون العمود الثابت عبارة عن مادة قطبية على الغالب

سيليكا جيل أو الألمينا (عبارة عن بودرة)

أما العمود المتحرك يكون مذيب عديم قطبي (عضوي) إيثانول، بنتين، رباعي كلوريد الكربون

ملاحظة: يوضع في اسفل العمود الكروماتوغرافي قطن أو صوف زجاجي على

يخرج مركبات العمود الثابت

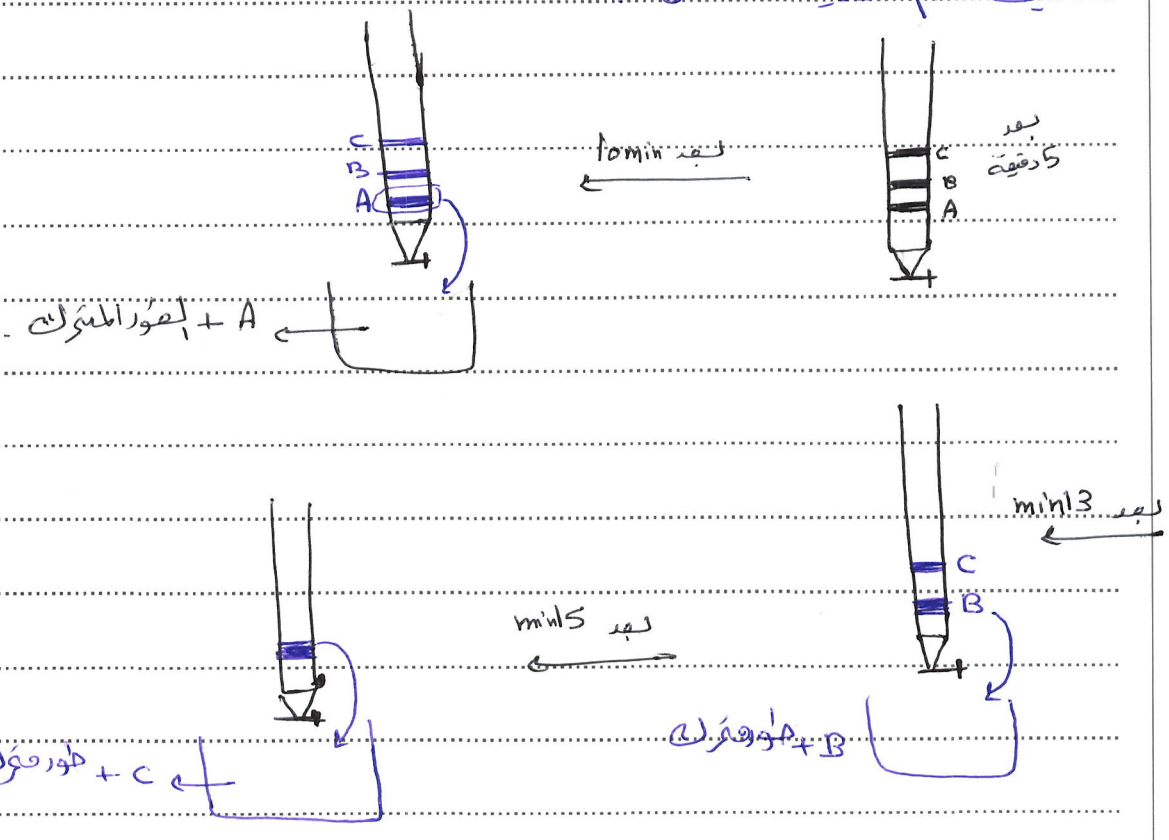


علل: العمود بالعمود الثابت (مسيات صغيرة 5 nm سيليكا جيل)

أما العمود المتحرك عبارة عن مذيب عضوي تم فيه مذيب المواد المراد فصلها أو تحليلها

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

كيف تتم آلية الفصل ؟



مع هيموغلوبين C B A

بعد التبخير C B A

يدل هيموغلوبين على أنه تبخر يوضع المحلول المراد أعلى العمود وفي هذه الحالة يمتنع الصبور من الأسفل مثلاً مع مرور الوقت نلاحظ أن سرعة كل شريط يعود للمادة المدروسة ومع مرور الوقت نلاحظ أن هذه الشرائط تبتعد عن بعضها أكثر فأكثر مع فصل إحدى هذه المواد الكاشفة العمود الكروماتوغرافي مبدأ عملية فصلاً عن طريق وضعي في بشر فارغ مع مرور الوقت يصل مادة المزيج الكاشف العمود ميتم كلية وفلاد واحد في بشر فارغ وكذلك أيضاً بالنسبة للمادة الثالثة

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

على فرض أن المادة A هي الأولى قطبية والمادة C هي الأكثر قطبية بحسب قاعدة الشبيه يذيب الشبيه، فالمادة C ستبقى على سطح العمود التالي بالتالي سوف تتأخر في الخروج من العمود الكروماتوغرافي أما المادة A سوف تخرج بشكل مبكر من العمود الكروماتوغرافي (آلية الفصل هي الامتزان).

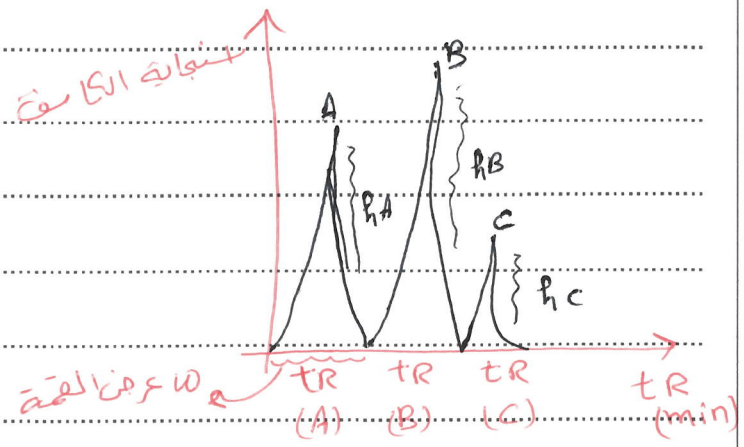
كيفية استخدام كروماتوغرافيا العمود بالتحليل الكمي والكيفي بالطريقة المقايسية

تحليل كيفي: يتم حساب tR وهو زمن الاستبقاء (المكوث) وهو الفترة الزمنية التي تستغرقها المادة من لحظة دخول العمود إلى لحظة خروجها وتقدر إما بـ s أو min والأغلب هو min ومن ثم يجري مقارنة هذه القيم بـ tR هي الجداول المرجعية التي تكون مدروسة بنفس الشروط التي أجريناها التجربة لـ

تحليل الكمي: وذلك عن طريق فصل المواد المدروسة عن المذيب العضوي بالتبخير ومن ثم حل هذه المواد من جديد في الماء ومن ثم يتم عملية تحليل كمي (وا تحليل وزني أو تحليل حجمي)

التحليل الكيفي والكمي بواسطة الطريقة الأولى:

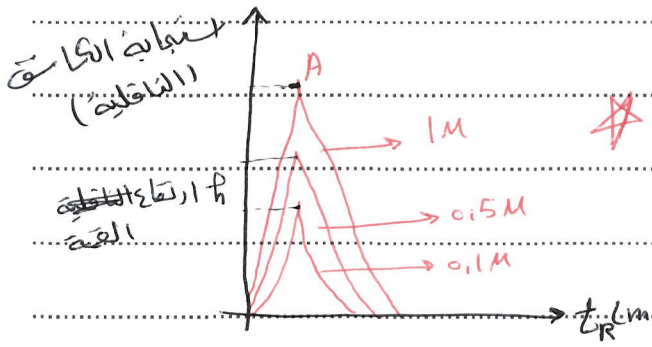
الكروماتوغرافيا المعلومة بين استجابة الكاشف (كمون ناقلية) وزمن الحمل tR



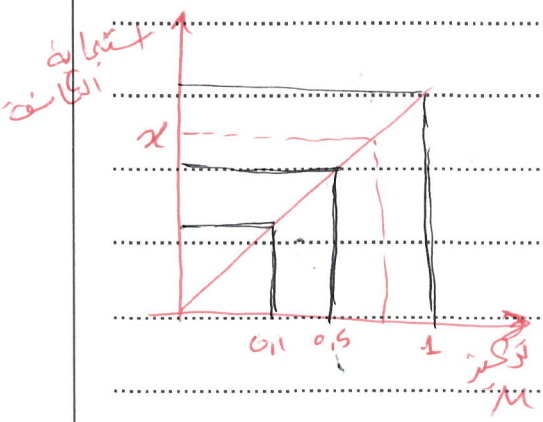
TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

* التحليل الكمي يتم عن طريق حساب tR عن طريق اسقاط عمود من قمة المادة الى محور tR حيث يتقاطع معه في نقطة تكون هي زمن الحجز للمادة المدروسة ومن ثم يتم مقارنتها بالجداول المرجعية كي تكون تقع ضمن شروط التجربة.

* التحليل الكمي ملاحظة ارتفاع القمة كلما ازداد ملاحظ ازدياد تركيز المادة (تناسب طردي)



بعد إجراء التحليل الكمي للمادة A يتم كتابة سلسلة تحاليل عيارية للمادة A تراكيز 0,1M 0,5M 1M ومن ثم يتم تحليل كل تركيز على حدى باستخدام الحدود الكروماتوغرافي فينتج لدينا الكروماتوغرافيا التالي ☆ ومن ثم نرسم المنحني الخطي للعلاقة بين استجابة الكاشف h (ارتفاع المنحنى) وتركيز المادة المدروسة



TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

معامل التوزع $K = \frac{C_S}{C_M}$ ← طور ثابت / ← طور متحرك

عادة المواد تتوزع بين طورين الطور الثابت والطور المتحرك وهناك معامل التوزيع وهو يساوي تركيز المادة في الطور الثابت على تركيز المادة بالطور المتحرك

* في حال كانت K كبيرة هذا يعني أن مواصفات تشبه مواصفات الطور الثابت هذا يعني أن المادة أكثر قطبية وبالعكس جميع

كلما كانت K كبيرة أي يعني C_S أكبر من C_M بالتالي خواص قطبية

العلاقة:

ما العلاقة بين tR و K؟ العلاقة طردية

إذا كانت لدينا A, B, C و KR أعلى؟ A عادة KR أعلى

عندها حتماً A عادة K أكبر

نظريات الفصل الحدود:

1) نظرية الصفيحات: تفترض بتتزمن أن الحدود الكروماتوغرافي تكون من عدد كبير من الصفيحات لكل صفيحة مع كل عملية توزيع المادة بين الطور الثابت والمتحرك وتكون عملية الفصل أفضل كلما زاد عدد هذه الصفيحات (N)، وهنا سيتفق كلما كان سماكة الصفيحات أقل (H)

$N = \frac{L}{H}$ ← عدد الصفيحات، L ← طول العمود الكروماتوغرافي، H ← سماكة الصفيحة

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

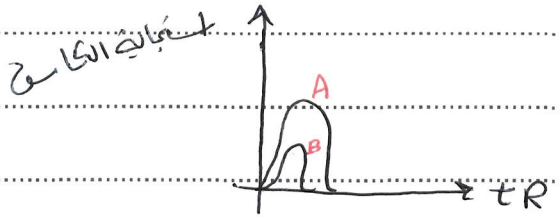
$$N = 16\left(\frac{tR}{W}\right)^2$$

W = عرض القمة

* معامل الفصل هو مقياس لمدى كفاءة عملية السيليك الكروماتوغرافي.

$$R_s = \frac{2(TR_2 - tR_1)}{W_1 + W_2}$$

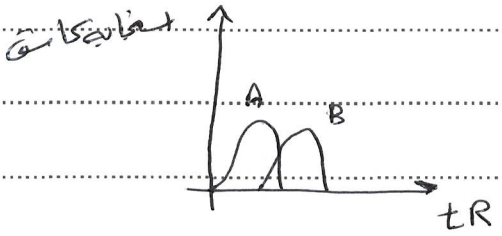
معامل الفصل

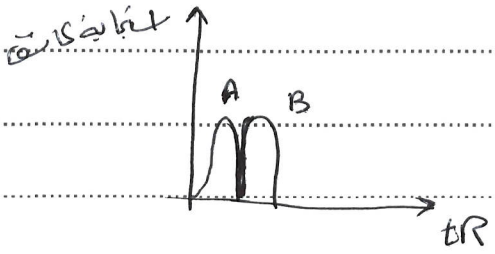


$R < 0$

متوقف

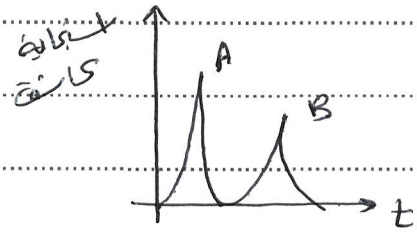
أو





$R_s = 0$

متوقف

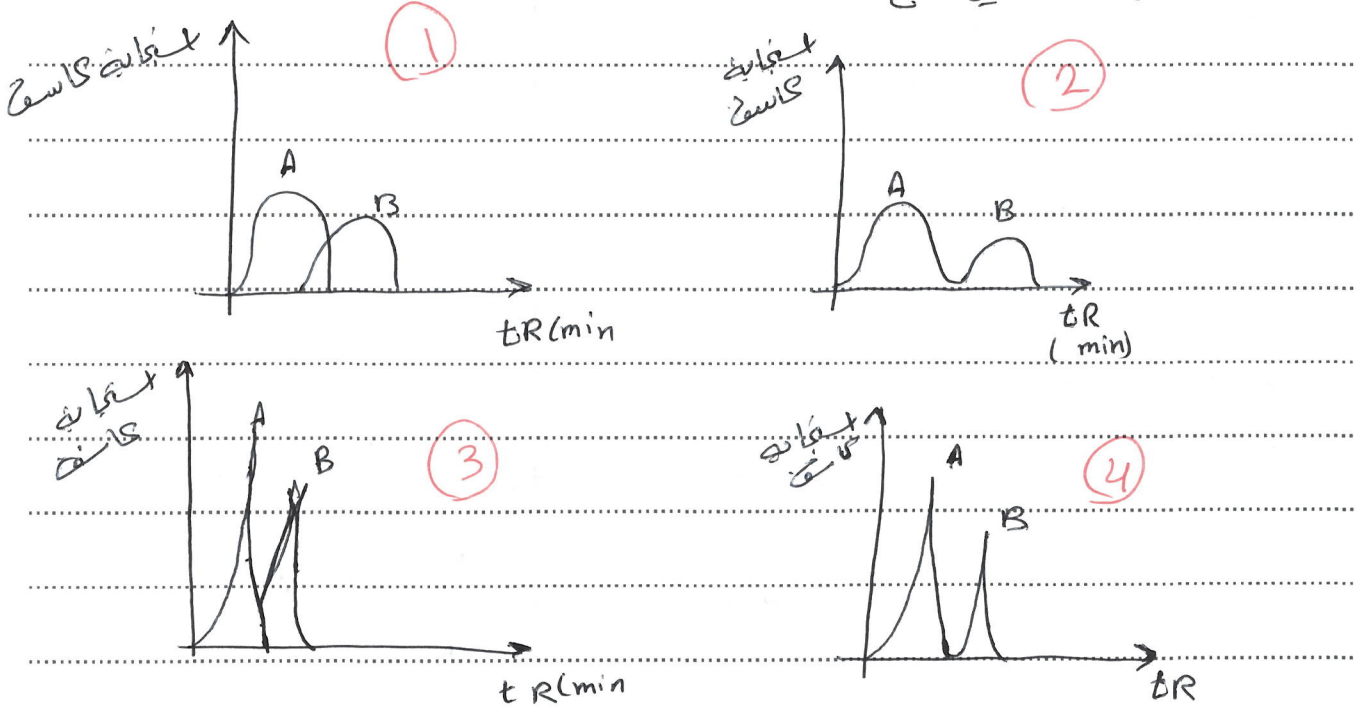


$R_s > 0$

✓

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

متى يكون الكروماتوغرافيا عند تحليل المادتين A و B
جيدة يكون عندها ؟؟



1 Rs<0 و N قليل و H كبير عندها التحليل لا يوجد فصل وعدد الطبقات قليل والسماكة الطبقة كبير

2 يوجد فصل Rs>0 وعدد الطبقات قليل N وسماكة الطبقة كبير H وعندها التحليل على الرغم من وجود فصل

3 متناسبة مثل يوجد فصل Rs=0 (القمة كثيفة) N كبير و H صغير (القمة هطيلة)

4 Rs>0 يوجد فصل ولدينا N كبير و H صغير عندها التحليل

// الكروماتوغرافيا السوية //

وهي تظم جميع أنواع الكروماتوغرافيا التي تتم على سطح مستوي وتقسم إلى قسمين :

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

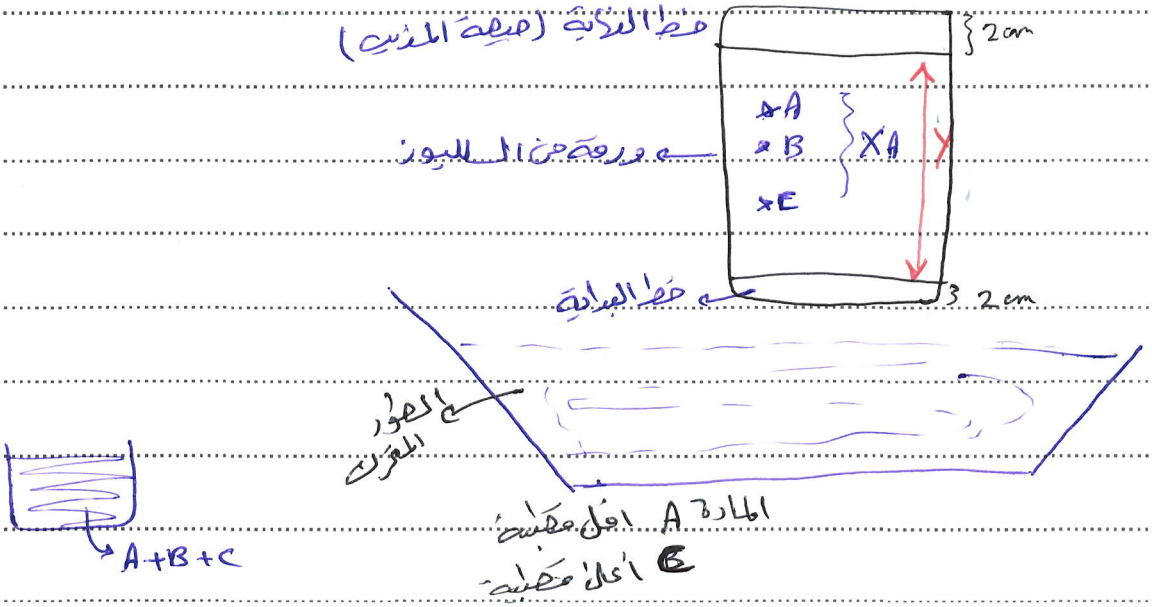
* كروماتوغرافيا الورقية و كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC

لهما نفس العمل لكن تختلف الكروماتوغرافيا الورقية أي يستخدم فيها ورقة ترشيح أما الكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة يتم دعامة ثم ترسب طبقة رقيقة من المواد الثابتة

الكروماتوغرافيا الورقية

تقوم المبادئ بتبخير الورقة و هي عبارة عن ورقة من السليلوز

مولك بين 25cm ـــ 30 كلوري بين 0,1mm ـــ 2,5



نرسم على خط البداية 2cm من الأسفل و خط النهاية 2cm من الأعلى

و نضع المحلول المشترك في وعاء أسفل الورقة

ملاحظة: الورقة هي المحلول الثابت المقبلي و المحلول المشترك يكون غير مقبلي (مذيب عضوي)

نوع المادة المدروسة حوالي بين 1mg ـــ 100 بواسطة ماصة صيكو ليترية و نوضع على خط البداية فتكون على شكل بقعة و يجب أن لا يتجاوز قطر هذه البقعة 1cm

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

تتم آلية الفصل عن طريق توزيع المواد بين الطور الثابت والطور المتحرك عن طريق علامة الجزء السفلي هو الـ cm وسط مع الطور المتحرك وفي الخاصية الشعرية سوف يبدأ الطور المتحرك بالصعود إلى الورقة حاملاً معه بقعة العينة عند الوصول إلى خط النهاية حيث نلاحظ ظهور بقع تدل على بقعة بعود لكل مادة من العينة المدروسة فالمادة الأقل قطبية A تقطع مسافة أكبر من المواد الأكثر قطبية B , C وذلك لأن هذه المادة لا تتزن بشكل كبير على سطح الورقة أما المادة الأكثر قطبية تراجع مسافة أقل وذلك بسبب اعتراضها الصعود على سطح الورقة

مثال كيفي :

RF هو معامل الهجرة (التأخير)

$$R_F = \frac{\text{المسافة التي قطعتها العينة}}{\text{المسافة التي قطعتها المذيب}} \qquad R_F = \frac{X(cm)}{Y(cm)}$$

حيث $(R_F)_A > (R_F)_B > (R_F)_C$

$$R_{F(A)} = \frac{XA}{Y \rightarrow \text{للمذيب}}$$

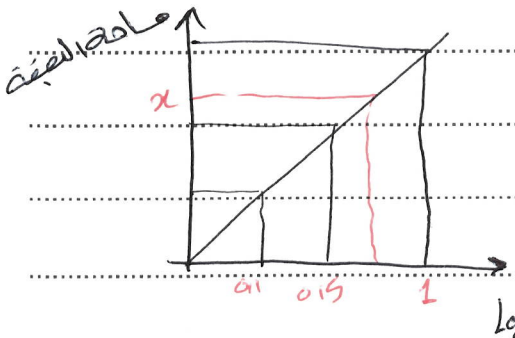
دائماً أكبر من الواحد

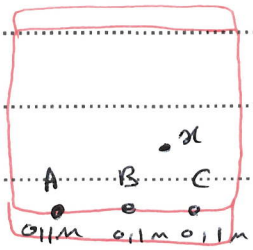
أي أن RF دائماً أصغر من الواحد

بعد حساب قيمة RF (معامل التأخير) لكل مادة نقوم مقارنتها مع مواد معروفة التي تكون مبنية شروط التجربة

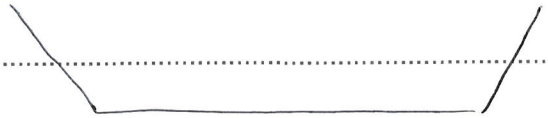
التحليل الكمي : تتم حساب مساحة البقعة التي تتناسب طرداً مع لوغاريتم التركيز Log c

TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة





**

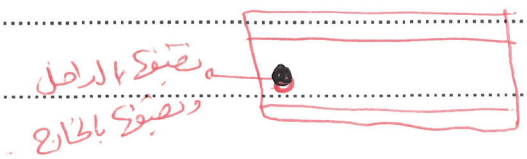


كفر سلسلة عيارية من المادة المدروسة وخطط هذه المحاليل العيارية على خط البيانية . وعين عن الجزء السفلي لهذه الورقة مع المحور المتدرج بنهاية المحور المتدرج إلى الأعلى حيث يملك الورقة حاملاً حمل هذه المعجم إلى الأعلى فينتج لدينا الشكل ** ومن ثم كتب شدة كل بقعة من الوحدات المناسبة ونرسم المنحني البياني لعلاقة شدة البقعة مع Log c فينتج لدينا خط بياني ستقيم مارض للمبدأ وطلب حساب شدة البقعة للمادة المجهولة التركيز المراد دراستها يتم استقراء على الخط البياني ثم نسقط تقاطع مع محور الفيات Log c تكون هي $Log\ C_2$

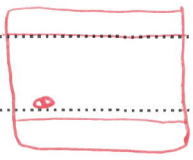
A حساب الفصل في الكروماتوغرافيا الورقية R_s

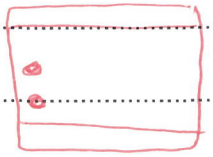
$$R_s = \frac{2(d)}{r_1 + r_2}$$

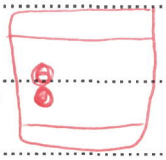
لمعرفة معامل الفصل في الكروماتوغرافيا الورقية



أو







TEL:0931497960 - Facebook Group: A to Z مكتبة

مكتبة A to Z