الكروماتوغرافيا المثالية ونظرية معدل السرعة

نحصل على الوضعية المثالية ideal situation اذا تصرفت جميع الجزيئات بصورة مماثلة الى معدل الجزيئة. وفي الكروموتوغرافيا المثالية لايكون لمكونات المناطق Conpenent Zones وتسمى ايضا (حزم او ذروات Peaks) لايكون لها القابلية على الانتشار والتصفية elute من نهاية العمود out let بنفس الحجم والفترة الزمنية التي وضعت فيها في مدخل العمود ويظهر الكروموتوغرام كسلسلة من الذروات الحادة والمفصولة كليا حتى لو كان العمود يحتوي على عدد من المكونات. والشكل التالي يوضح ذلك. إن سلوك جزيئات المكون الواحد في العمود الكروماتوغرافي يكون عادة غير منتظم وبعيد عن المثالية على الأغلب الأمر الذي يؤدي إلى أن تكون فيه ارتفاع الصفيحة الواحدة H بعيدة عن المثالية أيضا وهذا يعني توسع الحزم الناتجة من تطوير الكروماتوغراف وكفاءة فصل واطئة ومن الممكن إجمال أسباب هذه الانحرافات بما يلي: -

1) طريقة إدخال النموذج إلى العمود لا يمكن أن تكون منتظمة خاصةً إذا كانت كمية النموذج كبيرة.
2) أن جزيئات المكون الواحد من النموذج والتي تبدأ بالحركة سويةً عند قمة العمود سوف تصل إلى نهاية العمود بأوقات مختلفة.
3) اختلاف الوصول إلى حالة التوازن الديناميكي الحركي.
4) انتشار الجزيئات من المناطق العالية بالتركيز إلى المناطق واطئة التركيز لا يكون منتظم مما يسبب تطوير كروماتوغرام بامتدادات أمامية وخلفية.

بصورة عامة فتوسع الحزمة بسبب الانتشار يزداد كلما يزداد الزمن اللازم للانتشار داخل العمود وبتعبير آخر كلما تزداد قيمة زمن الاحتجاز أو الاستبقاء وبما أن زمن الاحتجاز يتناسق عند زيادة سرعة الطور المتحرك لهذا فان زيادة السرعة هذه تؤدي إلى نقصان التوسع الناجم بسبب الانتشار (العامل B في معادلة فان ديميتر).

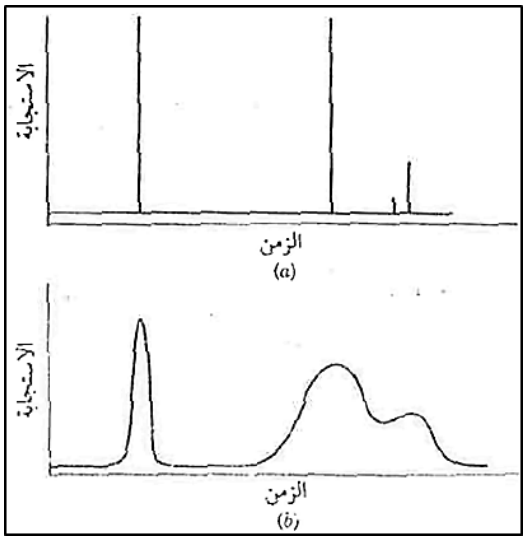
ولغرض الحصول على كروماتوغرافيا مثالية (أي فصل مثالي) يجب تحقيق الشروط التالية: -

1) يجب آن تكون ايزوثرمات التوزيع أو الامتزاز مستقيمة.
2) وصول آني سريع إلى حالة التوازن في كل مرحلة أو خطوة من خطوات الامتزاز أو التوزيع أو التبادل.
3) تعبئة جيدة للعمود وسرعة معتدلة للطور المتحرك بحيث تؤدي إلى تقليل التوسع بسبب الانتشار إلى الحد الأدنى مع مراعاة الوصول الآني السريع إلى حالة التوازن.

إن أحد أسباب ظهور الذيول هو الميل الشديد للطور الساكن للاحتفاظ بالمكونات A و B ثابتة عليه عندما تكون تراكيزها واطئة. إن كل عامل من العوامل المذكورة سابقا يؤثر بصورة مستقلة تقريبا على قيمة H والتي تعتبر الدليل أو المقياس المباشر لعرض الحزمة Bond width وانفصال جيد لقمم Peaks الحزم أي إن هذه التأثيرات مصدرها هو :

1) عدم حصول توازن آني.
2) الانتشار على امتداد العمود غير منتظم وغير متساوي.
3) التأثير بسبب المسالك غير المتساوية المتعرجة أو ما يعرف بالانتشار ألدوامي Eddy Diffusion.

وكلما قل التأثير للعوامل السابقة كلما زاد الاقتراب من الكروماتوغرافيا المثالية والحصول على حزم Bond ضيقة وحادة وبتعبير آخر فالفصل سيكون أكثر حدة وأكثر كفاءة.



الشكل يوضح اتساع النطاق a سلوك مثالي b سلوك غير مثالي

ثالثاً: نظرية معدل السرعة Rate Theory

معادلة فان ديميتر Van Deemter Equation

وضعت معادلة فان ديميتر أساسا لتفسير أهمية السرعة وأهمية نظرية معدل السرعة في كروماتوغرافيا الغاز حيث إن ارتفاع الصفيحة النظرية الواحدة (نظرية الصفائح) يتأثر بسرعة الطور المتحرك وخاصة في كروماتوغرافيا الغاز وابسط صورة لهذه المعادلة يمكن أن تكتب على الشكل التالي: -

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

إن كل حد من حدود هذه المعادلة هو دالة لعدة متغيرات فالحد A مثلا يكافئ

المقدار 2 λ d حيث λ هو مقياس لانتظام تعبئة العمود. أما d فهو مقياس لمعدل أنصاف أقطار حبيبات الطور الساكن (على فرض أنها كريات). أي أن الحد A هو مقياس لانتظام التعبئة وحجم حبيبات الطور الساكن. أما الحد B فهو أكثر تعقيدا من الحد الأول وهو يمثل دالة لطريقة تعبئة العمود كما هو دالة لانتشار جزيئات المكون في الطور المتحرك (B = 2rDm) حيث Dm هو معامل الانتشار في الطور المتحرك و r دالة تعبئة العمود.

وفي حالة كروماتوغرافيا الغاز حيث إن النموذج والطور المتحرك غازات فيصبح لهذا الحد تأثير كبير على كفاءة التقنية وذلك لان تنافذ المواد في الغازات هو أكبر بمقدار 10^5 من تنافذها في الأطوار السائلة (تنافذها أو انتشارها) لذا فان توسع الحزم بسبب هذا العامل يكون كبيرا في كروماتوغرافيا الغاز.

أما C فهي مقياس لسرعة الوصول إلى حالة الاتزان. و u سرعة الطور المتحرك.

والحد C هو أكبر تعقيدا من الحدود الأخرى وتبين أن السرعة البطيئة للطور المتحرك تؤدي إلى وصول أسرع إلى حالة الاتزان (الحد C) وفي نفس الوقت تؤدي إلى زيادة كبيرة في مقدار الانتشار (الحد B) والعكس صحيح أيضا فعندما تكون u كبيرة (سرعة الطور المتحرك) فالتوسع الناتج بسبب الانتشار سيقل أيضا ولكن لا يتاح الوقت الكافي للوصول إلى حالة التوازن.

فارتفاع الصفيحة النظرية الواحدة H هي إذن دالة لسرعة الطور المتحرك u عند ثبات المتغيرات الأخرى ويكون الحد الأدنى لارتفاع الصفيحة عندما تكون $\frac{d_H}{d_u}$ = صفر. وبتفاضل المعادلة السابقة واعتبار $\frac{d_H}{d_u}$ تساوي صفر نحصل على السرعة المثلى للطور المتحرك التي تؤدي إلى أن يكون ارتفاع الصفيحة الحد الأدنى H_{min}

$$H = A + \frac{B}{u} + C.u \quad \dots (1)$$

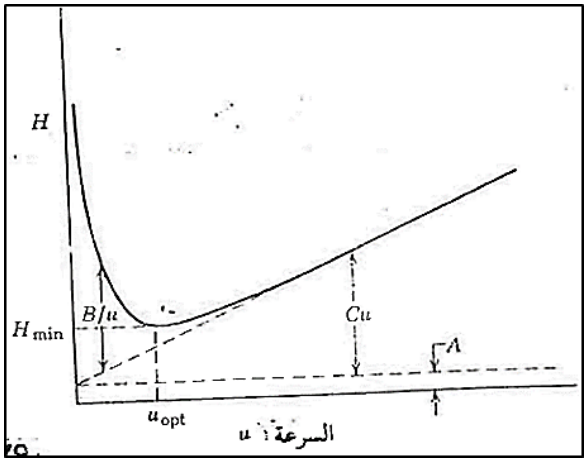
$$\frac{d_H}{d_u} = -\frac{B}{u^2} + C$$

$$\frac{d_H}{d_u} = 0 \longrightarrow u = \left(\frac{B}{C}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \dots (2)$$ وهذه هي السرعة المثلى

وعند تعريف قيمة u في المعادلة (1) نحصل على الارتفاع الأدنى H_{min}

$$H_{min} = A + 2\,(B \times C)^{\frac{1}{2}} \qquad \dots (3)$$

إن المعادلات السابقة (3,2,1) اشتقت على أساس ثبوت الحدود الأخرى (C,B,A) ولكن الواقع إن هذه الحدود وخاصة B وC هي متغيرات ايضاً فعندما تكون u صغيرة جدا ستؤدي إلى زيادة كبيرة في قيمة B (خاصة في كروماتوغرافيا الغاز) هذا يعني توسع بسبب الانتشار في الطور المتحرك أما إذا كانت u كبيرة جداً فسوف لايتاح الوقت الكافي للوصول السريع إلى حالة الاتزان (الحد C)



رسم فان ديميتر يبين المساهمة النسبية دالة لسرعة الطور المتحرك

ويمكن وضع قواعد عامة لغرض الحصول على أحسن ارتفاع للصفيحة الذي يؤدي إلى كفاءة عالية: -

1) أن تكون سرعة الطور المتحرك u معتدلة (الحد B والحد C).

2) تعبئة العمود يجب أن تكون منتظمة ودقائق الطور الساكن يجب أن تكون صغيرة ومتساوية ومنتظمة قدر الإمكان (الحد A) وفي حالة كروماتوغرافيا الصفائح يجب أن تكون الصفائح رقيقة سمكها منتظم وخاصة في كروماتوغرافيا الغاز وفي كروماتوغرافيا غاز- سائل يجب اختيار طور ساكن قليل اللزوجة.

أما العلاقة بين نصف قطر حبيبة الطور الساكن r وارتفاع الصفيحة H فتوجد من معادلة Glue kauf وقيمتها النظرية عادة H = 5r ولتجنب التأثيرات الجانبية يختار المحلل H = 10r

واجب / وجد أن قيم الحدود في معادلة فان ديميتر كما يلي: - A = 0.08 cm و B = 0.15 cm^2 / sec وC = 0.03 sec . ما هي السرعة المثلى للطور المتحرك؟ وما هي قيمة الحد الأدنى لارتفاع الصفيحة الواحدة؟

الفصل الثامن: التبادل الايوني Ion exchange

على الرغم من ان الامتزاز الفيزيائي او الكيميائي لايلعب دورا"مهما"في طرائق التبادل الايوني الا ان هذه الطرائق تصنف ضمن طرائق الكروماتوغرافيا للاسباب التالية:

1- تعتمد هذه التقنية كما هو الحال في كل طرائق الكروماتوغرافيا على طورين أحدهما ساكن والاخر متحرك بالدرجة الاولى.
2- الكثير من طرائق الكروماتوغرافيا لاتعتمد على الامتزاز بل على توازنات التوزيع بالدرجة الاولى.
3- تتفق طرائق التبادل الايوني مع بعض طرائق الكروماتوغرافيا الاخرى بطريقة التظهير الكروماتوغرافي حيث تطغى طريقة الاسترداد التدريجي او التتابعي *Elation chrom*

الاسس والمبادئ العامة

يقصد بالتبادل الايوني التبادل بين ايونات متشابهة بالشحنة بين محلول على تماس مع جسم صلب لايذوب فيه يحمل شحنة ثابتة غير متحركة معاكسة لشحنة الايونات المتبادلة عليه هذا الجسم يسمى بالمبادل الايوني *ion exchanger* ويشترط بمادة المبادل الايوني ان يكون لها تركيب جزيئي مسامي تسمح بحركة الايونات والمذيب (الطور المتحرك) خلالها بحرية دخولا" وخروجا" وهناك كثير من هذه المواد التي تصلح لذلك الغرض والتي يمكن استخدامها كمبادلات ايونية مثل المواد الطبيعية كالطين والتربة فلوكان جسم التربة مثلا" يمتلك شحنة سالبة ثابتة هو R^- فهو يحاول معادلة هذه الشحنة مع شحنة موجبة ولتكن Na^+ مثلا" الموجودة في المحلول الخارجي حيث يصبح على شكل R^-Na^+

$$R + Na^+ \rightarrow R^-Na^+$$

ان ايونات الصوديوم هذه تكون قابلة للتبادل مع ايونات موجبة اخرى في المحلول (ضمن شروط خاصة) الذي هو على تماس مع جسم التربة بالشكل التالي:

$$2R^-Na^+ + Ca^{+2} \rightleftharpoons (R^-)_2Ca^{+2} + 2Na^+$$

وعلى هذا فان R هو جسم المبادل الذي يحمل شحنة سالبة ثابتة تتعادل مع شحنات موجبة مثل Na^+ وهذه الشحنات على عكس شحنات جسم المبادل غير ثابتة بل تكون متحركة تتبادل مع كايتونات اخرى موجودة في المحلول ويسمى جسم المبادل في هذه الحالة بالمبادل الكايتوني لان التبادل على جسم المبادل R^- هو للايونات التي تحمل شحنة موجبة، اما إذا كان المبادل يمتلك شحنة موجبة R^+ فيسمى بالمبادل الانيوني وذلك لان الانيونات التي تمتلك شحنة سالبة مثل OH^-, NO_3^-, Cl^- هي التي تتبادل على جسم المبادل.

المبادلات الايونية الاصطناعية

اغلب المبادلات الايونية المستخدمة في عملية الفصل في التحليل الكيميائي هي مبادلات اصطناعية يمكن تحضيرها من بلمرة بعض المركبات العضوية وتمتاز هذه المبادلات بانها قليلة الذوبان جدا" في الماء او المذيبات العضوية كما انها تكون مشحونة بشحنة ثابتة (سالبة او موجبة) تستطيع ان تاخذ ايونات معاكسة لها بالشحنة من المحيط الخارجي (المحلول الذي يكون على تماس مع دقائقها) ويمكن تعريف المبادل الاصطناعي بانه بوليمرمشحون بشحنة معينة ثابتة تتعادل هذه الشحنة عن طريق اتحادها مع الايونات الخارجية وهي اما ان تكون مبادلات كايتونية او أنيونية.

1- **المبادلات الايونية الكاتيونية:** من المبادلات الكايتونية الواسعة الاستخدام هو الراتنج Resin المحضر من البلمرة المشاركة للستايرين من البارا داي فنيل بنزين ثم تتبعها ادخال مجموعة سالبة على جسم المبادل مثل CO_2 او SO_3^- ان الخواص الفيزيائية لهذا الرائج تعتمد بشكل كبير على الترابط المتعامد ودرجته. ان درجة الترابط او التشابك تقررها نسبة الداي فنيل بنزين DVB المستخدمة في البلمرة.

2- **المبادلات الايونية الانيونية:** هو بوليمر ذو وزن جزيئي وترابط متعامد يحوي مجاميع امينية او مجموعة الامونيوم او ماشاكل ذلك كاجزاء مكملة لشبكة او هيكل البوليمر وتكسبه الشحنات الموجبة الثابتة وهذه تاخذ بدورها كمية مكافئة من ايونات سالبة الشحنة مثل Cl او OH وغيرها من المبادلات الايونية الشائعة الاستعمال هي البوليمرات ذات الوزن الجزيئي التالي على شكل سلسلة مترابطة تعامديا مكونا شبكة هي جسم المبادل وتكون لها خواص قاعدية (عكس المبادلات الكاتيونية التي تكون لها خواص حامضية) وسبب هذه الخواص هي المجاميع المعوضة والتي تكسب المبادل الشحنة الموجبة والثابتة حيث تكون مجاميع قاعدية عادة ويمكن تحويل هيكل راتنج بنفس الطريقة السابقة (بلمرة الستايرين مع DVB) وتتبعها عملية ادخال CH_2Cl في الموقع بارا ثم التفاعل مع قاعدة مناسبة تراي مثيل امين. ومن الممكن تحضير المبادلات الكاتيونية والانيونية السابقة بادخال مجموعة التبادل الفعالة اولا على جزيئة الستايرين ومن ثم اجراء عملية البلمرة مع DVB.

المتطلبات الرئيسية للراتنج

1- يجب ان تكون له ترابطات عمودية Cross linking كافية لكي تكون ذوبانيته قليلة جدا يمكن اهمالها حيث ان الترابطات المتعامدة تقرر الكثير من خواص المبادلات الايونية.
2- يجب ان يكون الراتنج سامح او محب للماء حتى يسمح بنفوذ الايونات في داخل شبكته بشكل منتظم.
3- يجب ان يتميز بالثبات الكيميائي وان يحوي على مجاميع كاتيونية او انيونية فعالة كافية وهذا ما يحدد سعة المبادل.
4- يجب ان يكون أكثر كثافة من الماء.

خواص المبادلات الايونية

يجب ان تتوفر في المبادلات الايونية خواص معينة لكي تكون صالحة للاستعمال ولعدة مرات دون فقدان المتطلبات الاساسية التي تحدد خواص الراتنج المنتج ومن الممكن السيطرة على الخواص المهمة للمبادل الايوني عند تحضير الراتنج ومنها:

1- **درجة التحبب**: يجب استخدام مبادلات حبيباتها منتظمة متساوية الكبر قدر الامكان والاختلاف في قطر الحبيبات يجب ان لا يتجاوز عن 0.2 mm ولذلك يستحسن نخل مادة الراتنج بمنخل ذو فتحات معينة قبل استخدام الراتنج. ان كبر الحبيبة له تاثير على سرعة جريان الطور المتحرك وبالتالي على سرعة التبادل الايونات بين الطورين لذا فلا ينبغي ان تكون الحبيبات كبيرة لدرجة تصبح فيها السيطرة على سرعة الطور المتحرك صعبة وبالتالي عدم اتاحة الوقت الكافي لحصول حالات التوازن كما لا ينبغي ان تكون حبيبات الراتج صغيرة جدا بحيث انها تعيق حركة الطور المتحرك اعاقة كبيرة.

2- **الشبكية ودرجة التشابك :** راتنجات المبادل الايوني لها تركيب شبكي فراغي ودرجة هذا التشابك يؤثر على خواص الكثير من المبادلات وخاصة ذوبانيته وانتفاخه وسعته وانتقائيته حيث ان زيادة نسبة التشابك تقلل من النفوذية داخل هيكل او جسم الراتنج كما انها تقلل من قابلية انتفاخ حبيباته وفي نفس الوقت زيادة الشبكية تتيح امكانية ادخال مجاميع ايونية فعالة بصورة متقاربة اكثر في هيكل الراتنج مما يؤدي إلى زيادة الانتقائية ودرجة التشابك تعرف بانها نسبة الترابطات التساهمية المتعامدة Cross linking او مقدار التفرعات وكلما تزداد نسبة التشابك كلما تقل مسامات حبيبات المبادل وقد تصل إلى درجة يعمل معها المبادل كمنخل او مصفاة جزيئية.

3- **الانتفاخ:** يزداد حجم حبيبات الراتنج عند وضعه في الماء وذلك نتيجة لأمتصاصها للماء وانتفاخها (الماء او أي مذيب اخر) وسبب هذا الانتفاخ هو الضغط الازموزي العالي الناشئ بسبب التركيز الايوني العالي لجسم الراتنج مقابل التركيز الايوني الواطئ للمذيب ويمكن اجمال العوامل المؤثرة على الانتفاخ بما يلي:

a) يقل الانتفاخ إذا زادت درجة تشابك الراتنج.
b) يقل الانتفاخ إذا كانت تراكيز الايونات في المحيط الخارجي (الطور المتحرك) عالي.
c) تزداد قابلية الانتفاخ بزيادة كثافة الشحنة أي بمقدار شحنة المجاميع الفعالة.

فالمبادلات الايونية التي تحوي مجاميع فعالة ثنائية التكافؤ او ثلاثية التكافؤ له قابلية انتفاخ أكبر من المبادلات التي تكون مجاميعها الفعالية احادية التكافؤ.

4- **السعة :** يمكن تعريفها على انها كمية الايونات المعاكسة بالشحنة لشحنة المجموعة الفعالة لجسم المبادل التي تستطيع ان تاخذها كمية معينة من المبادل (كمية حجمية او وزنية) والسعة الوزنية تقدر عادة بعدد الملي مكافئات من الايونات التي ياخذها غرام واحد من المبادل (أي ملي مكافئ لكل غرام مبادل) (meq/g) حيث يكون هذا المبادل عادة هيدروجيني للمبادلات الكايتونية وعلى شكل OH^- او Cl^- للمبادلات الانيونية وهذا المقياس هو للراتنج الجاف وبصورة عامة تزداد سعة المبادل الايوني بزيادة عدد المجاميع الفعالة وزيادة درجة التشابك.

5- **الانتقائية:** هي خاصية المبادل التي تعين قابليته او استعداده لمبادلة الايونات المختلفة تحت نفس الشروط حيث ا ن الانتقائية هي مقدار ميل المبادل لهذا الايون او ذاك وهناك تفسيرات للانتقائية واسبابها فبعض النظريات تعزي الانتقائية بالدرجة الاولى إلى كثافة المجاميع الفعالة في المبادل كما ان درجة التشابك او الانتفاخ تأثير مهم في تعيين انتقائية المبادلات.

ان العوامل الثرموديناميكية هي ليست العوامل التي تعتمد عليها انتقائية المبادلات الايونية فالزمن الذي تستغرقه عمليات التبادل لا تقرره سرعة التفاعل الكيميائي بقدر ما تقرره العوامل المؤثرة على نفوذ الايونات خلال حبيبات الراتنج واختراقه إلى داخل هيكل الشبكة.

معامل الانتقائية *Selectivity Coefficient*

لو اخذت كمية من مبادل كايتوني على شكل هيدروجيني H-form ووضعت في محلول الكتروليتي يحتوي على كايتونات فلز رمادي M فسيحصل التفاعل التالي :

$$H^+R^- + M^+ \rightarrow M^+R^- + H^+$$

المحلول الطور الصلب المحلول الطور الصلب

(الراتنج المتحد بالهيدروجين)

حيث R تشير إلى جسم المبادل (الراتنج) الذي يحمل شحنة سالبة. في التفاعل السابق تحصل حالة من التوازن عندما لا يحصل تغير في نسبة M^+ إلى H^+ داخل الراتنج.

وعند التوازن نسبة تركيز الايونات في المحلول إلى تركيزها في المبادل تعين بما يسمى معامل الانتقائية Selectivity Coefficient E_H^M وتسمى ايضا" ثابت التركيز التبادلي.

$$E_H^M = \frac{[M^+]_r[H^+]}{[H^+]_r[M^+]}$$

حيث يشير الحرف r إلى الراتنج أي متحد بالراتنج. وتبين المعادلة انه من الممكن عن طريق معامل الانتقائية تعين مدى ميل او تفضيل الراتنج لايونات الفلز M على ايونات الهيدروجين في محلول يحوي على تراكيز متساوية منهما ضمن حدود معينة كما يعتبر معامل الانتقائية مقياس جيد لمعرفة امكانية فصل الايونين A , B (ايونات فلزية لها نفس التكافؤ).

قواعد عامة للانتقائية

1- في التراكيز الواطئة ودرجة حرارة المختبر تزداد الانتقائية للايونات في المحاليل المائية حسب كبر شحنتها

$$Th^{+4} > le^{+3} > Ca^{+2} > Na^{+1}$$

2- للكايتونات ذات نفس التكافؤ تزداد الانتقائية كلما نقص نصف القطر الفعال للايون.

3- بالنسبة لزمرة القلويات فالانتقائية تكون حسب التسلسل الاتي:

	Cs^+	Rb^+	K^+	Na^+	Li^+
نصف القطر البلوري A^o	1.69	1.48	1.33	0.95	0.6
نصف قطر الايون المتميأ A^o	2.28	2.28	2.32	2.67	3.4

اما بالنسبة لايونات H^+ , NH_4^+ فتكون الانتقائية كما ياتي:

$$Li^+ < H^+ < Na^+ < NH_4^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$$

اما الكاتيونات ثنائية التكافؤ تتكون الانتقائية ايضا"للايونات ذات نصف القطر الفعال الاصغر

$$Mg^{+2} < Ca^{+2} < Sr^{+2} < Ba^{+2}$$

$$Ba^{+2} > pb^{+2} > Sr^{+2} > Ca^{+2} > Co^{+2} > Ni^{+2} = Cu^{+2} > Zn^{+2} = Mg^{+2} > Mn^{+2} = Mn^{+2} > Be^{+2} > Cd^{+2}$$

a) بالنسبة للمبادلات الايونية وخاصة القوية فتكون الانتقائية للايونات الاكثر استقطابا"

$$F^- > Cl^- > Br^- > I^-$$

والذي يقرر الاستقطاب هنا هو مقدار بعد الالكترونات الخارجية عن النواة الموجبة فكلما كان نصف قطر الايون كبير كلما قل تاثير النواة الموجبة على جذب الالكترونات الخارجية الامر الذي يؤدي إلى زيادة جذب الايون السالب من قبل الشحنات الموجبة الفعالة الثابتة على جسم المبادل ويمكن توضيح التسلسل الاتي.

$$OH^- > F^- > CH_3COO^- > HCO_3^- > Cl^- > NO_2^- > HSO_3^- > CN^- > Br^- = ClO_3^- > HSO_4 > I^-$$

b) انتقائية الايونات ذات الشحنة الاقل (الموجودة في المحلول) لغرض تبادلها مع ايونات اخرى اعلى بالشحنة متواجدة على جسم المبادل تعتمد على التركيز فزيادة تركيز الايونات الاقل شحنة في المحلول سيؤدي إلى انتقائه من قبل المبادل حيث يحل او يتبادل مع الايون الاكبر بالشحنة والموجود على جسم المبادل وهذه القاعدة مهمة في اعادة تنشيط المبادل. من الملاحظات السابقة يتضح ان بالامكان فصل ايونات الفلزات الثنائية عن ايونات الفلزات الاحادية (تركيزها متقارب) بسهولة وذلك لان انتقائية المبادل للايونات الثنائية أكبر من انتقائيته للايونات الاحادية كما يمكن فصل الايونات ذات نفس التكافؤ إذا كان هنالك فرق في الانتقائية فمثلا" بالامكان فصل ايون الكلوريد عن ايون البروميد باستخدام مبادل ايوني قوي اما إذا كانت الانتقائية متقاربة فمن الممكن تحقيق فصل ناجح بالسيطرة على بعض العوامل:

1- تغير pH المحلول 2- تكوين معقدات 3- تغير الشكل التاكسدي

تقنيات العمل في المبادلات الايونية

على الرغم من وجود عدة تقنيات الا ان تقنية الاعمدة هي أكثر استخداماً في طرائق التبادل الايوني العامة. والاعمدة المستخدمة لهذا الغرض تختلف حسب متطلبات العمل كما يمكنك استخدام السحاحة الاعتيادية لهذا الغرض بعد وضع حشوة مناسبة من صوف

الزجاج في داخل السحاحة لمنع نزول حبيبات الراتنج. اما الراتنج فيوضع اولاً في ماء مقطر كي ينتفخ ومن ثم ينقل الى العمود على دفعات مع كمية كافية من الماء المقطر دائماً ويراعى في تعبئة العمود عدم وجود كسر او فقاعه في الراتنج المعبأ كما ينبغي بقاء كمية 1–2 cm^2 من الماء المقطر فوق الراتنج دائماً وذلك بعد الانتهاء من تعبئة العمود لغرض تجنب الجفاف او حصول تشققات وبهذا يكون العمود جاهز للعمل. ويتم تهيئة العمود للعمل بثلاث خطوات:

الخطوة الاولى: تحويل الراتنج الى الشكل المطلوب وهذا يتوقف على نوع المبادل انيوني ام كاتيوني كما يتوقف على الغرض من التجربة حيث يحول المبادل الكتيوني الى H^+-from والمبادل الانيوني الى OH^--from عن طريق امرار حامض وقاعدة مخففين مناسبين على التوالي . ثم يغسل العمود بالماء المقطر للتحلص من زيادة الحامض او القاعدة.

الخطوة الثانية: يضاف النموذج في السائل دفعة واحدة الى اعلى الراتنج ثم يغسل بالماء المقطر الذي يسمح له بالنزول من الفتحة السفلى الى الخارج.

الخطوة الثالثة: غسل العمود بالمظهر او المذيب Eluting Agent ويتم ذلك بإضافة المظهر (الطور المتحرك) بطريقة نزولهِ على شكل قطرات (من قمع فصل او أي شي اخر مناسب) على قمة الراتنج من مراعاة المحافظة على سرعة الجريان في كل الخطوات السابقة.

معامل التوزيع المولاري ونسبة التوزيع الحجمية

في طرائق التبادل الايوني يستخدم معامل التوزيع المولاري او الوزني Molor Distribution Coefficeint (Kd) لغرض التعبير عن توزع أحد المكونات بين الطورين حيث:

$$\frac{[M]r}{[M]} = \frac{\text{كمية الايون على المبادل لكل غم من الراتنج}}{\text{كمية الايون في 1 مل من المحلول}} = Kd$$

اما العلاقة بين معامل التوزيع المولاري Kd ومعامل الانتقائية فهي:

$$Kd = E^{M}_{nH4}\left(\frac{[H+]r}{[H+]}\right)^4$$

$$\text{كذلك فان معامل التوزيع} = \frac{\text{السعة الوزنية للمبادل(ملي مكافئ غم)} \times \text{معامل الانتقائية}}{\text{التركيز المولاري للمذيب المظهر}}$$

المصادر

الكتاب المنهجي

- الكيمياء التحليلية، الجزء الاول، الاسس العامة للتحليل الكمي الوزني، صفاء رزوقي المرعب، 1989.
- الكيمياء التحليلية، الجزء الثاني، طرائق الفصل الحديثة، صفاء رزوقي المرعب، 1989.

كتب مساعدة

- "Fundamental of Analytical Chemistry" by Doglas A. Skooge, Donald M. West and James Holler, Eighth Edition, 1988.
- "Analytical Chemistry" by Gary D. Christian, Purnendu K. (Sandy) Dasgupta, Kevin A. Schug, 7th Edition, 2014.
- "An Introduction to Analytical Chemistry" by Doglas A. Skooge & Donald M. West, 4th Edition, 1986.
- "Analytical Chemistry" by Gary D. Christian, John Wiley and Sons, Inc. 6th Edition, 2004.
- الاساسيات النظرية للكيمياء التحليلية اللاعضوية، التحليل الكمي الوزني والحجمي، هادي كاظم عوض واخرون، 1986.
- طرائق وتقنيات حديثة في التحليل الكيميائي الآلي د. جميل موسى ضباب
- مفتاح الابداع للكيمياء التحليلية Analytical Chemistry، عمر جبر حلوة، الطبعة الاولى، 2008.