نسبة التوزيع الحجمية *Volume Distripution Ration*

ومن العلاقات المهمة في التبادل الايوني والحسابات المتعلقة بهذه التقنية هو ما يسمى بنسبة التوزيع الحجمي والتي يعبر عنها كما يلي:

$$\frac{\frac{[M]r}{Vb}}{\frac{[M]}{Vo}} = \frac{\text{كمية الايون في 1 مل من الراتنج}}{\text{كمية الايون من 1 مل من الحجم الحربيا الحبيبات}} = Dv$$

وتختلف نسبة التوزيع الحجمية من معامل التوزيع المولاري من حيث ان [M]r هو كمية الايون في المبادل الايوني لكل وحدة حجم من الراتنج (بما في ذلك الجسم الحر او حجم الفراغات) عوضا عن وحدة الوزن او حجم حبيبات الراتنج المنتفخة بوحدها (Vv) وهو يعتمد بشكل كبير على درجة التقاطع (او التآصر) لدقائق الراتنج. وتحسب قيمة نسبة التوزيع الحجمية Dv من معرفة الحجم الاعظم V_{max} من منحني التدفق. حيث: -

$$Dv = \frac{Vmax - Vo}{d \times A}$$ يمكن ايجاد V_{max} من منحني التدفق

Vo تمثل حجم العمود Free Column Volume او حجم الفراغات الكائنة بين حبيبات الراتنج وهي في كثير من الاحيان تساوي 0.4 الحجم الاساس Vb حيث ان (Vb = A × d)

d سم طول عمود الراتنج , A مساحة مقطع العمود = πr^2 (دائرة) كذلك يمكن ايجادها من العلاقة :

$$Dv = \frac{Vmax}{d \times A} - \beta$$

$$\frac{Vo}{Vb} = \frac{Vo}{d \times A} = \beta$$ وتتراوح ما بين (0.4~0.8)

وتحسب قيمة Vo حجم العمود الحر او حجم الفراغات او الثغرات بين حبيبات الراتنج باستخدام العلاقة $N_2 V_2 = N_1 V_1$

$$\beta = \frac{Vo}{Vb} \rightarrow Vb = d \times A$$

مثال/ عند فصل ايون الكلوريد على مبادل ايوني طوله 6 سم ومساحة مقطعهِ 1 سم^2 كانت Vmax = 106 ml احسب نسبة التوزيع الحجمية Dv اذا كانت $\beta = 0.6$ ؟

$$\beta = \frac{Vo}{Vb} = \frac{Vo}{d \times A} \rightarrow \frac{Vo}{d \times A} = 0.6 \rightarrow V_O = 3.6$$

$$Dv = \frac{Vmax - Vo}{d \times A} = \frac{106 - 3.6}{6} = 17$$

مثال/ احسب معامل التوزيع المولاري للكلوريد عند فصله على مبادل انيوني سعته الوزنية 3.3 ملي مكافئ/غم باستخدام 0.035 مولاري نترات الصوديوم كمذيب مظهر علما أن معامل الانتقائية E_{NO3}^{Cl} . كذلك احسب معامل التوزيع المولاري للبروميد عند فصله بنفس الشروط علما أن $E_{NO3}^{Br} = 0.7$ وكم سيكون معامل توزيع الكلوريد والبروميد عند استخدام 0.35 مولاري نترات البوتاسيوم؟

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

$$Kd\ Cl = \frac{3.3 \times 0.3}{0.035} = 29$$

$$Kd\ Br = \frac{3.3 \times 0.7}{0.035} = 66$$

$$\text{معامل الفصل}\ \propto = \frac{1 + K\ cl2}{K\ cl1} = \frac{1+66}{1+29} = 2.2$$

وعندما يكون تركيز KNO_3 يساوي 0.35 فان:

$$Kd_1\ Cl = \frac{3.3 \times 0.3}{0.35} = 2.9$$

$$Kd_2\ Br = \frac{3.3 \times 0.7}{0.35} = 6.6$$

$$\propto = \frac{1+6.6}{1+2.9} = 2$$

أي إن ∝ لا تزال عالية رغم زيادة تركيز النترات ونقصان Kd .

س/ وضع راتنج مبادل كاتيوني على شكل هيدروجين سعته *3* ملي مكافئ/غم في دورق وأضيف إليه *50* مل من محلول 0.001 M ملح السيزيوم ثم رج الخليط مدة كافية لحصول توازن. احسب *Kd* ثم احسب النسبة المئوية للسيزيوم التي انتقلت من المحلول واتحدت براتنج المبادل علماً إن $E_H^{Cs} = 7.56$.

السلوك الكروماتوغرافي للمادة المذابة

عملية توزع مكون من المكونات بين طورين، هي عملية ديناميكية. فكل جزيئة من المكون تمر عادة بسرعة مختلفة الى الخلف والى الامام بين الطورين. وهذا الانتقال يصل بسرعة الى حالة توازن وتحصل حالة التوازن عند تساوي الطاقة الحرة لجزيئات المكون في الطورين.

$$A^- \leftrightarrow A$$

ومعدل التركيز في كل من الطورين عند نشوء حالة التوازن هو كمية تخضع لقانون التوزيع *Nernest*

$$Kd = \frac{C_s}{C_m}$$

حيث Kd معامل التوزيع , C_s و C_m تراكيز المكون في الطورين

ان ميكانزم حالة التوازن هذه يعتمد على طبيعة الاطوار ونوع التأثيرات المتبادلة بين المكون. فهي قد تكون تبادلاً ايونياً او ذوباناً او قد تكون امتزاز من قبل طور ساكن فعال.

فاذا كانت قيمة Kd كبيرة، فان بقاء المكون في الطور الساكن ستكون أكبر. وجزيئات ودقائق المكون ستقطي في المعدل وقتاً اطول في ذلك الطور.

ويعين جزء او كسر الوقت المصروف في كل طور من الاطوار من حساب نسبة عدد جزيئات المكون في ذلك الطور الى عدد جزيئات المكون الكلية في الطورين. حيث:

$$R = \frac{\text{عدد جزيئات المكون في الطور رقم 2}}{\text{عدد جزيئات المكون في الطور رقم 2+عدد جزيئاته في الطور رقم 1}}$$

$$R = \frac{\text{عدد جزيئات المكون في الطور رقم 2}}{\text{عدد جزيئات المكون في الطور المتحرك+عدد جزيئات المكون في الطور الساكن}}$$

$$R = \frac{M_m}{M_m + M_s}$$

حيث R هو عامل الاعاقة النسبي و M_m كتلة المكون في الطور المتحرك M_s كتلة المكون في الطور الساكن وان كتلة المكون في الطور المتحرك $= C_m \times V_m$

$$V_s \times C_s = M_s$$

$$R = \frac{C_m . V_m}{C_s V_s + C_m . V_m}$$

وبقسمة البسط والمقام للطرف الايمن لهذه المعادلة على الكمية $C_m . V_m$ ينتج :

$$R = \frac{1}{1+\frac{C_s}{C_m}\frac{V_s}{V_m}}$$

$$R = \frac{1}{1+Kd\frac{V_s}{V_m}} \qquad ...(1)$$

وبما أن $Kd = \frac{C_s}{C_m}$

$$R = \frac{V_m}{V_m + Kd . V_s}$$

$$\frac{R}{1-R} = \frac{C_m}{C_s}\frac{V_m}{V_s}$$

حيث ان $\frac{R}{1-R}$ يمثل جزء المذاب في الطور المتحرك مقسوماً على الجزء في الطور الساكن. أي ان R هو دالة لـ Kd وحجم على الطورين .

R يسمى ايضا عامل الاعاقة او الاستبقاء فاذا كانت سرعة الطور المتحرك $= F$ فان معدل سرعة انتقال المكون

$$F = \frac{1}{1+Kd\frac{V_s}{V_m}}$$

وبما ان سرعة الطور المتحرك F هي ثابتة, وان نسبة حجم الطور الساكن الى حجم الطور المتحرك $\frac{V_s}{V_m}$ هي ثابتة. اذن فالمتغير الوحيد هو الذي يقرر سرعة انتقال مكون من المكونات هو معامل التوزيع Kd . فاذا كان Kd للمكون A مثلا يختلف عن Kd للمكون B فانهما سينتقلان بسرعة مختلفة والاكثر مكوثا على العمود – هو الذي يملك Kd اعلى. ان هذا الاختلاف في زمن الاحتجاز يؤدي الى ان احد المكونين سيخرج من العمود، بينما يبقى الاخر في داخل العمود.

وعلى هذا فان R تمثل في الواقع نسبة الاستبقاء *Retention Ratio* أي نسبة الفترة الزمنية التي يقضيها المكون (A مثلا) في الطور المتحرك الى الفترة الزمنية الكلية التي يقضيها داخل العمود

$$R = \frac{t_m}{t_m + t_s}$$

مقاييس الاحتجاز *Retention Parameters*

زمن الاحتجاز وحجم الاحتجاز *Retention time & Ret. Volume* وايّ من هذه التعابير تصف لنا جزءا من الوقت الذي تقضيه جزيئة المذاب في الطور المتحرك (أي الفترة التي تتحرك خلالها الجزيئة في اتجاه الطور المتحرك) وكل مادة تمتلك عامل اعاقة معين.

وهو من المتغيرات التي يمكن تقديرها ومعرفة كميتها بسهولة. هي الفترة الزمنية التي يمكن فيها مكون من المكونات (على الطور الثابت) داخل العود خلال عملية الفصل.

والفترة الزمنية التي يمكث فيها مكون من المكونات (على الطور الساكن) داخل العمود خلال عملية الفصل تسمى هذه الفترة (زمن الاحتجاز *Retention time* (t_R)). بتعبير اخر فهي تمثل الفترة الزمنية التي يحتجز فيها المكون من قبل الطور الساكن زائداً الفترة الزمنية التي يحتاجها الطور المتحرك للمرور خلال العمود بدون اعاقة وتسمى هذه الفترة بالزمن الميت *Dead time* (t_m) أي ان :

$$t_R = t_s + t_m$$

t_s = هي فترة احتجاز المكون من قبل الطور الساكن

t_m = الزمن الميت او الزمن الذي يحتاجه الطور المتحرك للمرور خلال العمود

t_R = زمن الاحتجاز الكلي *Retention Time*

اما حجم الطور المتحرك اللازم لتصفية أو إخراج *Eluate* هذا المكون من الطور الساكن وتدفعه الى خارج العمود فيسمى بحجم الاحتجاز *Retention Volume* (V_R).

فاذا كانت سرعة الطور المتحرك تساوي F فان

حجم الاحتجاز = سرعة الطور المتحرك × زمن الاحتجاز

أي ان

$$V_R = F \times t_R$$

اما الحجم الميت (Dead Volume) فهو حجم الفراغات بين حبيبات او دقائق الطور الساكن ويغطي الحجم الميت علاقتهُ بالزمن الميت.

$$V_m = F \times t_m$$

حيث t_m هو الزمن الميت واحياناً تحسب قيمة الحجم الميت v_m من طرح قيمة حجم الطور الساكن من قيمة حجم العمود الكلية :

حجم العمود = ارتفاع العمود × مساحة مقطعهِ

$$= d \times A$$

حيث A مساحة مقطع دائرة = مربع نصف القطر × النسبة الثابتة.

ان الحد $Kd\frac{V_s}{V_m}$ في المعادلة (1) يمثل معادلة السعة $\bar{K}$ (Capacity factor)

معامل السعة *Capacity factor* $\bar{K}$

ان الحد $Kd\frac{V_s}{V_m}$ في المعادلة $R = \frac{1}{1+Kd\frac{V_s}{V_m}}$ يمثل ما يسمى معامل السعة ويمكن ايجاد العلاقة بين معامل السعة ومعامل التوزيع حيث:

$$Kd = \frac{C_s}{C_m}$$

وعند كتابة الكتلة بدل التركيز

$$Kd = \frac{\frac{M_s}{V_s}}{\frac{M_m}{V_m}} = \frac{M_s\, V_m}{M_m\ \ V_s}$$

حيث ان $\frac{M_s}{M_m}$ كمية ثابتة (معامل السعة $\bar{K}$)

$$K^{-} = Kd \cdot \frac{V_m}{V_s}$$

او

$$Kd = K^{-} \cdot \frac{V_m}{V_s}$$

أي ان معامل السعة هو معامل التوزيع عند تساوي حجم الطورين

عامل او نسبة الاستبقاء = الفترة الزمنية التي يقضيها المكون في الطور المتحرك / الفترة الزمنية التي يقضيها المكون في الطور الساكن والمتحرك

أي

$$R = \frac{t_m}{t_m + t_s}$$

$$t_m + t_s = t_R$$

ويمكن الاستنتاج ان

$$R = \frac{t_m}{t_R}$$

أي نسبة الاستبقاء = الفترة الزمنية التي يقضيها المكون في الطور المتحرك / الفترة الزمنية التي يقضيها المكون في الطور الساكن والمتحرك

ومن هذه المعادلة

$$R = \frac{t_m}{t_R}$$

وبما ان

$$R = \frac{1}{1+Kd\frac{V_s}{V_m}} = \frac{1}{1+K^{-}}$$

يمكن ايجاد العلاقة بين K^{-} و t_R (زمن الاحتجاز)

$$R = \frac{t_m}{t_R} = \frac{1}{1+K^{-}}$$

او

$$\frac{t_m}{t_R} = \frac{1}{1+K^{-}}$$

$$t_R = t_m (1 + K^{-})$$

$$R = \frac{V_m}{V_m + K_d . V_s}$$

علاقة حجم الاحتجاز V_R بمعامل التوزيع K_d وعامل السعة K^{-}

حجم الاحتجاز يقابل الحجم الاعظم V_{max} ايضاً وهو حجم الطور المتحرك اللازم لاخراج التركيز الاعظم C_{max} من المذاب خارج عمود الفصل. أي هو كمية الطور المتحرك الذي يترك العمود عندما تكون كمية المذاب الخارجة من العمود قد وصلت الذروة وعند ظهور قمة الذروة او خرج التركيز الاعظم من العمود فان نصف كمية المذاب قد خرجت في حجم احتجاز V_{max} or V_R أي ان كمية المذاب التي تخرج من العمود عند هذا الحجم تساوي كمية المذاب المتبقية على الطور الساكن مضافا لها كمية المذاب الموجودة بين دقائق الطور الساكن. أي ان:

$$V_R \; C_m = V_m \; C_m + V_s \; C_s$$

بالقسمة على C_m ينتج

$$V_R = V_m + V_s \; \frac{C_s}{C_m}$$

وبما ان

$$\frac{C_s}{C_m} = Kd$$

فان

$$V_R = V_m + K_d \; . V_s$$

وبما ان

$$(\frac{V_m}{V_s}) K^{-} = K_d$$

او

$$V_m \; K^{-} = K_d \; V_s$$

$$V_R = V_m K^{-} . V_m$$

$$V_R = V_m \; (1 + K^{-})$$

س/ من كروماتوغرام لخليط من البنزين والانثراسين والهواء فصلت على عمود اسطواني طوله 50 سم وقطره الداخلي 1سم وسرعة الطور المتحرك 30 سم احسب K^{-} و K_d للبنزين اذا علمت ان زمن الاحتجاز له t_R = 3.24 min والزمن الميت للهواء هو 0.25 = t_m min.

الاحتجاز النسبي *Relative Retention*

من الطرائق الاكثر شيوعاً في الكروماتوغرافيا هي المقارنة بين زمن الاحتجاز او حجم الاحتجاز لمكونات النموذج مع حجم او زمن احتجاز مادة قياسية معروفة ففي حالة عدم تغير الطور الساكن والمتحرك يستخدم مصطلح الاحتجاز النسبي $\propto$ لهذا الغرض والاحتجاز النسبي هو نسبة زمن او حجم الاحتجاز المصحح (بعد طرح t_m او V_m منه) الى زمن او حجم احتجاز مادة قياسية (t_{ref} او V_{ref})

$$\propto = \frac{t_R - t_M}{t_{ref} - t_M} = \frac{V_R - V_M}{V_{Ref} - V_M}$$

وبما ان معامل التوزيع يتناسب مع حجم او زمن الاحتجاز المصحح لذا يمكن استخدام معامل لايجاد قيمة الاحتجاز النسبي حيث:

$\propto = \frac{K_d}{K_{ref}}$ ← تسمى في التبادل الايوني بمعامل الفصل

t_R زمن الاحتجاز ، t_M الزمن الميت ، t_{ref} زمن المادة القياسية

V_R حجم الاحتجاز ، V_M الحجم الميت ، V_{Ref} حجم المادة القياسية

ملاحظة / t_R . V_R اهميتها قليلة في تشخيص المواد لان t_R يعتمد على تركيب العمود وكيفية تشغيله لذا فهو لا يعتبر ميزة تلك المواد.

$$\propto = \frac{t_R - t_M}{t_{ref} - t_M} = \frac{K^-}{K^-_{Ref}} = \frac{Kd}{Kd_{Ref}}$$

ويمكن البرهنة على ان الاحتجاز النسبي $= \frac{t_R - t_M}{t_{ref} - t_M}$

$$\propto = \frac{K^-}{K^-_{Ref}} = \frac{\frac{t_R - t_M}{t_M}}{\frac{t_{ref} - t_M}{t_M}} = \frac{t_R - t_M}{t_{ref} - t_M}$$

حيث ان معامل التوزيع يتناسب مع حجم او زمن الاحتجاز المصحح فمن الممكن اتخاذ معامل التوزيع لايجاد قيمة الاحتجاز النسبي كما في المعادلة أعلاه.

س/ متى يستخدم الاحتجاز النسبي؟

ج/ عندما لا يتغير الطور الساكن والطور المتحرك.

ملاحظة / يجب ان تكون قيمة الاحتجاز النسبي اكبر من واحد ($\propto > 1$) حيث لا يجوز ان تكون مساوية للواحد.

$$1 = \frac{t_R - t_M}{t_{ref} - t_M}$$

ملاحظة / هناك قانون يربط درجة التفريقية مع عدد الصفائح والاحتجاز النسبي ومعامل السعة:

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \left(\frac{K^-}{K^-_{Ref+1}}\right) \left(\frac{\propto - 1}{\propto}\right)$$

س/ اثناء استعمال الظروف التالية في عملية الفصل باستعمال كروماتوغرافيا السائل:

طول العمود $L = 27.4$

معدل سرعة الجريان $u = 0.314\ ml/min$

حجم الطور المتحرك $V_M = 1.37\ ml$

حجم الطور الساكن $V_s = 0.164\ ml$

وباستعمال هذه التقنية تم الحصول على كروماتوغرام لمزيج من الاصناف A، B، C، D وكذلك تم الحصول على النتائج التالية:

المادة	زمن الاحتجاز t_R	عرض الحزمة على خط القاعدة (W)
مادة غير معاقة	3.1	
A	5.4	0.41
B	13.3	1.07
D	14.1	1.16
C	21.6	1.72

احسب ما يلي: (1) عدد الصفائح النظرية لكل حزمة؟

(2) معدل هذه الصفائح؟

(3) ارتفاع الصفيحة لهذا العمود؟
(4) عامل السعة؟
(5) معامل التوزيع؟
(6) الفترة الزمنية التي يقضيها A في كل من الطور الساكن والمتحرك؟
(7) التفريقية لكل من B ، C؟
(8) الاحتجاز النسبي لكل من B ، C؟
(9) طول العمود اللازم للحصول على تفريقية 1.5 بالنسبة B ، C؟

(1) $N = 16(\frac{t_R}{w})^2$

$N_A = 16\,(\frac{5.4}{0.14})^2 = 2775$

$N_B = 16\,(\frac{13.3}{1.07})^2 = 2472$

$N_C = 16\,(\frac{14.1}{1.16})^2 = 2364$

$N_D = 16\,(\frac{21.6}{1.72})^2 = 2523$

(2) معدل الصفائح $= \frac{N_A+N_B+N_C+N_D}{4}$

$= \frac{2775+2472+2364+2523}{4} = \frac{10134}{4} = 2533.5$

(3) ارتفاع الصفيحة $N = \frac{L}{H} \rightarrow H = \frac{L}{N}$

$H_A = \frac{27.4}{2775} = 0.0098$

$H_B = \frac{27.4}{2472} = 0.011$

$H_C = \frac{27.4}{2364} = 0.0115$

$H_D = \frac{27.4}{2523} = 0.0108$

(4) عامل السعة $t_R = t_M\,(1+K^-) \rightarrow K^- = \frac{t_R - t_M}{t_M} = \frac{5.4-3.1}{3.1} = 0.741$

(5) *معامل التوزيع* $K_A^- = K_d \frac{V_S}{V_M} \rightarrow 0.741 = K_d = \frac{0.164}{1.34} = 0.741 = 0.1223\,K_d$

$K_d = \frac{0.741}{0.1223} = 6.058$

(6) الفترة الزمنية $F_A = \frac{1}{1+K_A^-} \rightarrow F_A = \frac{1}{1+0.741} = \frac{1}{1.741} = 0.5743$

الفترة الزمنية التي يقضيها المكون A في الطور المتحرك = $F_A \times t_R$

$0.5743 \times 5.4 =$

$3.101 =$

الفترة الزمنية التي يقضيها المكون A في الطور الساكن = t_R × الطور المتحرك

$2.3008 \times 5.4 =$

$2.299 =$

(7) التفريقية $R_S = \frac{t_{RC}-t_{RB}}{\frac{W_C+W_B}{2}} = \frac{14.1-13.1}{\frac{1.16+1.07}{2}} = \frac{0.8}{1.115} = 0.717$

(8) $\propto = \frac{Kd_C}{Kd_B} = \frac{K_C^-}{K_B^-} = \frac{\frac{t_{RC}-t_M}{tM}}{\frac{t_{RB}-t_M}{tM}} =$

$\frac{\frac{14.1-3.1}{3.1}}{\frac{13.3-3.1}{3.1}} = \frac{3.5483}{3.2903} = 1.078$

(9) $$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4}\left(\frac{\propto-1}{\propto}\right)\left(\frac{K^-}{K^-+1}\right)$$

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4}\left(\frac{1.07-1}{1.07}\right)\left(\frac{3.5483}{3.5483+1}\right)$$

$$6 = \sqrt{N}\,(0.0654)\,(0.7801)$$

$$6 = \sqrt{N}\,(0.0510)$$

$$\sqrt{N} = \frac{6}{0.0510} = 110.64706$$

$$N = 13840.83$$

$$N = \frac{L}{H} \rightarrow L = N \times H$$

$$L_B = N_B \times H_B = 13840.83 \times 0.011 = 152.24$$

$$L_C = N_C \times H_C = 13840.83 \times 0.0115 = 159.16$$

التفريقية

ان درجة فصل مكونين الواحد عن الاخر هي واحدة من مشاكل كل طرائق الكروماتوغرافيا والتبادل الايوني. ان اهم هدف من الناحية العملية هو المقدرة على الفصل الجيد لمكونات النموذج والذي يهمنا غالبا هو قدرة الفصل لمركبات ذات صفات متشابهة. اي ان منحنيات الفصل يجب ان لا تكون متداخلة.

س/ كيف يمكن تحسين درجة الفصل في طرائق الكروماتوغرافيا والتبادل الايوني؟

ج/ 1- تغيير الحرارة او الاطوار للتوصل الى فصل جيد بين الذروتين.

2- تقليل عرض الذروة وذلك بتحسين كفاءة العمود وذالك بتقليل H وزيادة N.

س/ كيف تقّدر قدرة الفصل R كميا لذروتين لهما زمن t_1 و t_2 وعرض الذروات W_1 و W_2؟

تقّدر من المعادلة التالية:

$$R_S = \frac{t_{R_1} - t_{R_2}}{0.5\,(W_1 + W_2)}$$

ان قدرة فصل اكبر من 1.5 (R > 1.5) تعطي ما يسمى baseline resolution اي فصل تام للذروتين المتساويتين في الحجم وان قدرة فصل وحد ة واحدة (R=1) تعطي ذروة متطابقة بحوالي 2% وتعتبر عادة كافية لغرض التحليل.

عند انزال مماسات من المنحنيات على محور السينات لايجاد W_2,W_1 فاذا كانت التفريقيه (Rs =1) تعني هذه الدرجة من التفريقية فصل 97. 5 % واذا كانت التفريقية (Rs =1.5) تعني درجة فصل 99.8 % وهو فصل تام تقريباً وكلما زاد Rs عن 1.5 يعني ان الفصل 100% وعكس ذلك اذا كانت التفريقية (Rs = 0.8) فأن الفصل يعني 75%.

وكلما تقل التفريقية عن الواحد فأن نسبة الفصل تقل لذلك يجب ان تكون:

$$t_{R_2} - t_{R_1} \geq \frac{W_1 + W_2}{2}$$

حيث $t_{R_2} - t_{R_1}$ هو الفرق الزمني بين وصول كل من المكونين (او فترة احتجاز) كلاً منهما على الطور الساكن الى نهاية العمود و t_2 هو زمن احتجاز المكون رقم 2 . و t_1 هو زمن احتجاز المكون رقم 1. اما W_1 , W_2 فيتم تعيينها من منحنيات التدفق وتحسب من انزال مماسات من المنحنيات على محور السينات.

كذلك يمكن استخدام المعادلة التالية في حساب درجة التفريقية:

$$R_S = \frac{V_{max_2} - V_{max_1}}{0.5\,(W_1 + W_2)}$$

ولحساب زمن الفصل:

$$t = \frac{V_{max_2} - V_{max_1}}{1.5}$$

مثال // احسب درجة التفريقية عند فصل الكلوريد عن البروميد على مبادل انيوني ابعاده $1cm^2 \times 6\ cm$ واستخدام HNO_3 بتركيز 0.035 مولاري اذا علمت ان مواصفات منحنيات التدفق (الاسترداد) كمايلي:

V_{max} للكلوريد = 106 مل و W_1= 55 مل V_{max} للبروميد = 244 مل و W_2 = 126 مل

الجواب //

$$R_S = \frac{V_{max_2} - V_{max_1}}{0.5\,(W_1 + W_2)} = \frac{244 - 106}{0.5\,(55 + 126)} = \frac{138}{0.5\,(181)} = 1.52$$

ان هذه الدرجة من التفريقية تعني فصل 99.8 % من الكلوريد وهو فصل تام تقريبا.

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.