جامعة الانبار/كلية العلوم/ قسم الكيمياء

اسم المادة:- طرائق الفصل

عنوان المحاضرة :- الكروماتوغرافيا

اسم التدريسي :- وهران منعم سعود

الكروماتوغرافيا

عرف باللغةِ العَربية باسمِ (الاستشراب)، وأيضاً يطلقُ عليه مسمى تفريق الألوان، وهو عبارةٌ عن طريقةٍ تستخدمُ لفصلِ المواد، والعناصر الكيميائيّة المختلطة مع بعضها البعض، وتعتمدُ على فكرة توزيع المكوّنات الكيميائيّة على نسبٍ مختلفةٍ من الممكن فصلها بسهولةٍ طالما توفّرت كافة الأدوات، والوسائل التي تساعدُ في ذلك، ومن الأمثلة على المواد التي من الممكن فصلها: فصل المواد الصلبة عن السائلة، وفصل المواد الصلبة عن الغازيّة. تعودُ الدراسات الأولى المرتبطة بهذا الأسلوب في فصلِ المواد الكيميائية إلى عام ١٩٠١م، عندما قام عالم الكيميائيّ تسويت بمُحاولةِ فصلِ أصباغ النباتات عن بعضها البعض، وأطلق عليها مسمّى الكروماتوغراف نسبةً إلى كلمةِ كروما ومعناها اللون، أما كلمة غراف فمعناها الكتابة، وبعد ظهور العديد من التطوّرات الكيميائيّة في مجالِ دراسة طُرق الفصل بين العناصر أصبحت طريقة الكروماتوغرافيّة من أهمّ الطُرق الناجحة في الفصل بين العناصر الكيميائيّة.

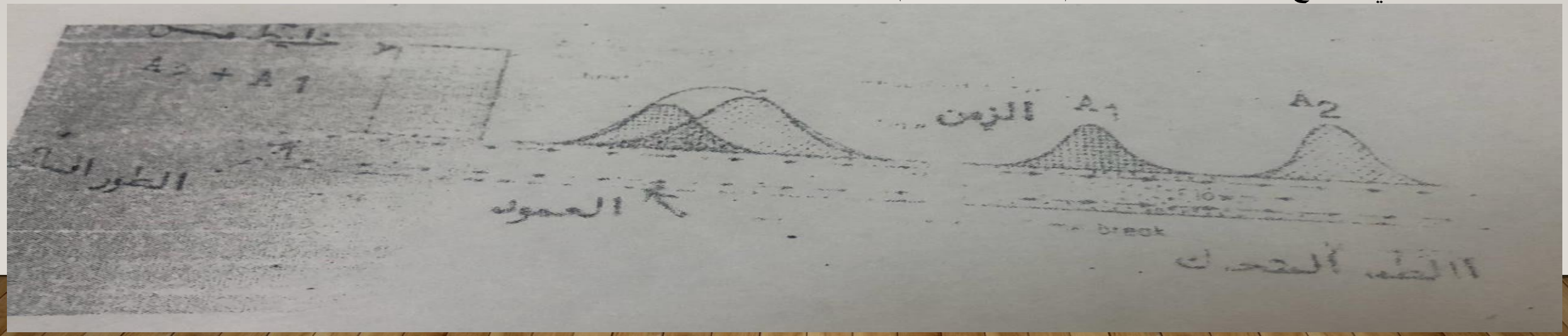
ولتعريف عملية الكروتوغرافيا بشكل عام للتحليل والفصل باستخدام طورين احداهما الطور الثابت STATIONARY PHASE

ذو مساحة سطحية كبيرة نسبيا والأخر محترك MOBILE PHASE الذي يتحرك عبر الطور الساكن ويحوي على النموذج المراد فحصه. ان الامكانية الواسعة لاختبار مواد كل من الطورين جعل بالإمكان استخدام هذه الطرق لفصل المواد المتقاربة في الخواص الفيزيائية والكيميائية.

- في أغلب الأحيان تكون الكروماتوغرافيا طرائق تحليلية مزدوجة حيث يمكن استخدامه كطرائق فصل وتقدير في نفس الوقت وتمتاز بالسهولة والسرعة اضافة الى انها تصلح لفصل وتقدير كمية صغيرة من النموذج

- الاسس العامة للكروماتوغرافيا
- كل عملية كروماتوغرافية تتطلب وجود طورين مساعدين . الطور الساكن والطور المتحرك حيث يكون الاخير متحرك على الأول و الطور الساكن يكون عادة مادة صلبة ذات مساحة سطحية كبيرة أو سائل محمول على مادة صلبة خاملة. اما الطور المتحرك فيكون عادة أما سائل أو غاز

- أن الأسس والقوانين الثرموديناميكية هي التي الدور الكبير في عمليات الفصل بهذا الطرق على الرغم من أهمية دور القوانين الحركية في هذا المجال . وعملية الفصل تتم بامتصاص Sorptionولفظ Desorption للفصيلة المراد فصلها تبادليا بين الطورين فاذا كان ميل أحد الطورين للاحتفاظ بأحد مكونات النموذج كبيرا (أكبر من ميله للمكونات الأخرى في النظام) فالنتيجة ستكون فصل هذا المكون من المكونات الأخرى . ان عملية الامتصاص Sorptionهي نوع من انواع التجمع في حدود مساحة الطور الثاني وفي داخله وعادة تكون هذه العملية (الامتصاص) اما توزيع ، Partitionاو امتزاز Adsorptionو المخطط التالي يوضح عملية فصل المكون A_1 من المكون A_2



- اما فصل المواد الداخلة في تكوين مزيج ما فانه يتم اذا وجد اختلاف في معامل التوزيع لهذه المواد بين الطورين ومعامل التوزيع Coefficient Distribution للماد الواحدة يحدد او يعين كمية المادة في الطور المتحرك في أي وقت كان وبناء على ذلك الوقت الكلي الذي تصرفه المادة في الطور الثابت والأخير يحدده زمن الاحتجاز او الاعاقة للمذاب .

- ويوضح المخطط أن سبب الاختلاف في سلوك المكونين A1و A2تجاه الطور الساكن هو اختلاف السرعة الظاهرية في حركة كل منهما قياساً الى الطور المتحرك وهذا يعن ان هناك اعاقة الحركة احد المكونات اكثر من اعاقة المكون الاخر من قبل الطور الساكن . فالمكون A2 في المخطط اصبح في المقدمة بالنسبة للمكون A1وكأن اعاقة حركة A1هي الأكبر بسبب الميل الأكبر للطور الساكن له (امتزاز أو ذوبان في الطور الساكن) او بسبب الميل الأكبر للطور المتحرك m للمكون A2كان يكون A2أكثر ذوبانية في الطور المتحرك .

الامتزاز وايزوثرمات الامتزاز

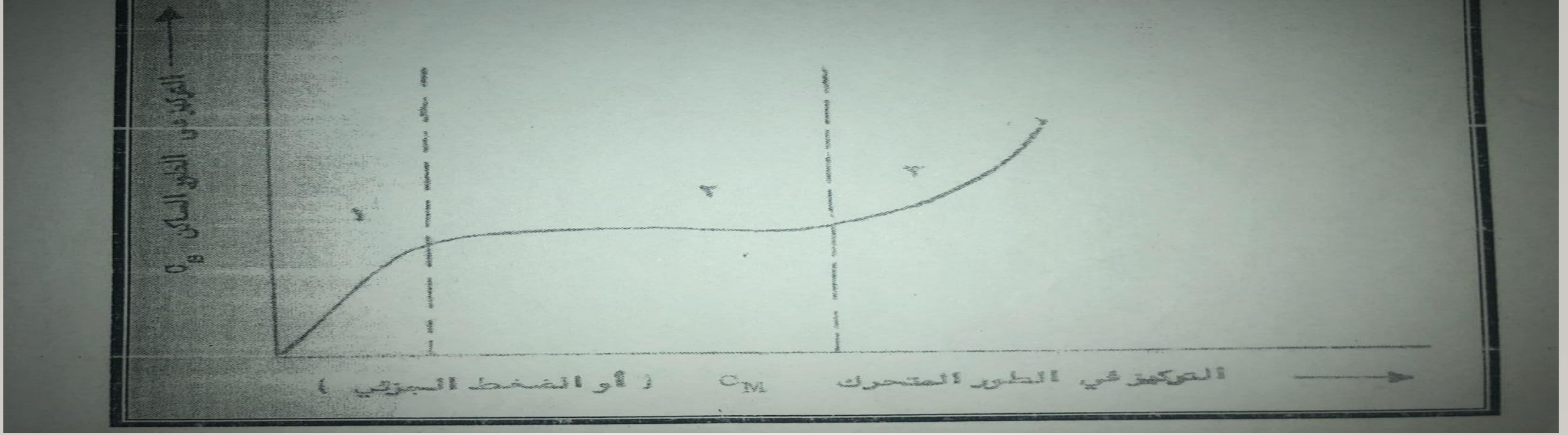
- في نظام غير متجانس Heterogeneous مكون من طورين لا يمتزجان مع بعضهما تظهر عند حدود تماس سطحي الطورين خواص تختلف عن تلك الخواص في داخل الأطوار ويزداد هذا الاختلاف في الخواص كلما كانت مساحة السطحين المتماسين كبيرة وسبب هذا الاختلاف هو حصول ما يسمى بالامتزاز . فعند حصول تماس بين جسم صلب وغاز مثلا (أي محلول مادة مذابة) فسيحصل نقص في تركيز جزيئات الغاز (او المحلول) عند نقطة التماس بينما تحصل زيادة في تركيز هذه الجزيئات على سطح الطور الصلب هذه الظاهرة تسمى بالامتزاز وهي خاصية من خواص السطوح و الامتزاز يحصل على سطح المواد الصلبة بسبب قوى جذب ذرات أو جزينات سطح المادة المذابة . والجزيئات او الدقائق الممتزة تخضع توازن ديناميكي حركي فالطور الصلب مثلا يمتز جزيئات من منطقة التماس مع الطور الأخر (غاز او سائل) ويلفظ جريئات حتى حصول حالة توازن .
- التوزيع ومعامل التوزيع في نظام مكون من طورين سائلين قليلي الامتزاج مع بعضهما يكون توزيع مادة مثل Aثابتاً بين الطورين عندما تكون درجة الحرارة ثابتة أي ان
- $Kd = a_1/a_2$ .....(١)
- حيث ان (a_1,a_2) هي فعالية المكون A في الطورين الأول والثاني على التوالي .(kd) هي كمية ثابتة (معامل التوزيع لنيرنست) في المحاليل المخففة يستعاض عن الفعالية بالتركيز المولاري أي ان
- $Kd=\{A_1\}_1 / \{A_2\}_2$
- $\{A_1\}، \{A_2\}$= التركيز المولاري للمكون A في الطور الأول والثاني على التوالي

- في طرائق الكروماتوغرافيا تتطلب التقنية وجود طورين احدهما ساكن والاخر متحرك على الطور الساكن فان :-
- $kd=C_s/C_m$
- حيث ان : - = Csتركيز المكون في الطور الساكن
- Cm=تركيز المكون في الطور المتحرك . فإذا كانت Kd كبيرة فان المكون A سيصرف مادة أطول للبقاء في الطور الساكن .
- وكلما ازداد ضغط الغاز (او تركيز المحلول) فسوف تزداد الكمية الممتزة وتنشا حالة توازن جديدة و إذا نقص الضغط أو التركيز للمادة الممتزة فالمادة المازة سوف تفقد أو تلفظ جزءا من المادة الممتزة لأي نقطة تماس الطور الثاني حتى حصول حالة توازن جديدة . والسطوح المازة ليست بالضرورة أن تكون صلبة فظاهرة الامتزاز يمكن ملاحظتها بين سائلين لا يمتزجان مع بعضهما مثل الحوامض الشحمية والماء فاذا سبب الحامض الشحمي نقصا في الشد السطحي للطور المائي فسيحصل الامتزاز بصورة تلقائية . وتبعا لقوانين الثرموداينميك فكل عملية تحصل بصورة تلقائية اذا كانت مصحوبة بنقصان في الطاقة الحرة لكبس

- عند ثبوت درجة الحرارة و والضغط ومن الممكن الاستفادة من معادلة كبس لغرض فهم عملية الامتزاز بين الأطوار السائلة وكما يلي :

$$\Gamma = \frac{\chi 2}{RT} \times \frac{\delta\sigma}{\delta\chi 2}$$

- حيث كاما Γ ؛ هو التغير في تركيز المذاب عند السطح . وهي مقياس لكمية الامتزاز على السطح الماز
- X^{2}: الكسر المولى للمذاب، Tهي درجة الحرارة المطلقة ، R الثابت العام للغاز
- σ: الشد السطحي فاذا كان سبب المذاب نقصان في الشد السطحي فان $\frac{\delta\sigma}{\delta\chi 2}$ ستكون كمية سالبة وفي هذه الحالة سيحصل امتزاز على السطح . وللأغراض التحليلية فان الدور المهم الذي تلعبه عمليات الامتزاز هي
- العمليات التي تجري على الطور الساكن الصلب بما ان قياس الشد السطحي للطور الصلب صعبا نسبيا لذا تصبح معادلة كبس قليلة الفائدة ولكن يمكن استخدام معادلات اخرى تقريبية لفهم العلاقات التي تحصل بسبب عمليات الامتزاز
- قانون هنري : اذا كانت التراكيز للمادة المذابة (أو الضغط بالنسبة للغازات) قليلة فان : .
- $Cs = K \cdot P$ or $C_s = K\, C_m$
- حيث p : الضغط ، Cs : تركز الجزء الممتز على سطح الطور الساكن الماز الصلب Cm . تركيزه داخل الطور الثاني او داخل المحلول حيث يمكن تمثيل المعادلة بالشكل الاتي



- وفي المعادلات السابقة يتضح أن هناك علاقة طردية بين التركيز (او الضغط على السطح أو التركيز داخل الأطوار ولكن لهذه العلاقة حدود كما موضحة في الشكل البياني في المنطقة (٢) - الرسم . يمكن تطبيق مادلات لانكماير وفرندلش حيث أن العلاقة الطردية تخرج عن الخطبة :

- $Cs=k_1/1+k_2\,p$

- يعبر عن الكمية Cs، أي جزء المادة المازة المشغولة من قبل المادة الممتزة بوحدات غم / سم ٢ ولكن بسبب صعوبة قياس المساحة فيعبر عنها عادة بالغرامات أو المولات لكل غم من المادة المازة

معادلة فرندلش

- ان المعادلة التي تفسر ٢ في الشكل السابق هي معادلة فرندلش حيث ان
- $Cs = K\ Cm\ 1/n$
- n : كمية اكبر من الواحد تتوقف قيمتها على نوع ومساحة سطح المادة اللمازة وكذلك على خواص المادة الممتزة
- Cs: الساكن ، Cm:المتحرك

القواعد العامة للامتزاز

- ١-يزداد الامتزاز كلما تكون الجزيئات الممتزة كبيرة ، كما يزداد بزيادة عدد المجاميع القطبية على سطح المادة المازة •
- ٢- على الشبكة الأيونية يكون الامتزاز لصالح الأيونات التي هي من نفس نوع الأيونات المكونة للشبكة البلورية ،
- الامتزاز يزداد بزيادة المساحة السطحية النسبية للسطح المازه

القوى المؤثرة بين المادة المازة والمادة الممتزة

- تكون على نوعين اما تكون ذات طبيعة فيزيائية أو ذات طبيعة كيميائية •
- الامتزاز الفيزيائي : ان القوى المؤثرة في الامتزاز الفيزيائي هي من نوع قوى فالدرفال " والعملية تكون عادة عكسية، وتحصل حالة توازن سريعة. ام
حرارة الامتزاز فقد تميل الى . (10 Cal ،K) لمول الواحد، والواقع فان القوى التي تسبب المز الفيزيائي هي من نفس نوع القوى التي تودي الى تكثف
البخار الى سائل والكمية الممتزة تمتز على الأغلب الى طبقة واحدة ، وربما بضعة طبقات من المادة المازة و وينقص المز الفيزيائي للغازات عند خفض
ضغطها ، كما انها تنقص عند نقصان تركيز المذاب .
- الا متزاز الكيميائي
- عند حصول ارتباط قوي بين المادة المازة والدقائق الممتزة ، فتسمى عملية الامتزاز عندئذ بالمز الكيميائي وهو امتراز فعال لا يتناقص بسهولة كما هو
الحال مع المز الفيزيائي ، وكذلك فالحرارة التي تنتج من هذا المز هي أكبر بكثير من تلك التي تنتج عن المز الفيزيائي قد تصل الى (- . Cal . K ٢٠
• ومن الممكن الا فتراص ان المركبات سطحية تتكون نتيجة لهذه العملية ، ولكن هذا الارتباط وهذه المركبات المتكونة تكون متغيرة وغير ثابتة اي من
النوع المتغير غير الثابت و وهذا هو الاختلاف بين المز الكيميائي والتبادل الا يوني Ion Exchangeوبالتالي فهو نقطة الخلاف بين التهادل الايوبي
وطرائق الكروماتوغرافيا التي تعتمد على الامتزاز
- •• - وفي التبادل الايوني - على عكس المز الكيميائي - تشا حالة اتزان - سريعة ، حيث تسير قوانين ال Steeleometry، أي يمكن القول ان هنالك
في التبادل الايوني - تفاعل كيميائي بالمفهوم الضيق - .

تقنيات العمليات الكروماتوغرافية

- ان طرائق الفصل الكروماتوغرافية تتطلب وجود طورين احدهما ثابت ساكن والآخر متحرك ويكون الطور المتحرك مادة غازية أو سائلة ويكون الطور الثابت مادة صلبة أو سائلة وبناء على ذلك سيكون التصنيف الرئيسي بموجب حالة الطور المتحرك اما التصنيف الثاني يعتمد على حالة الطور الثابت ونوع التفاعل المتبادل بين المذاب والطور الثابت ويمكن توضيح هذا التصنيف بالجدول التالي :

ت	الطرائق الكروتوغرافية	الطور الثابت	الطور المتحرك
١	التبادل الايوني	صلبة	سائل
٢	كروتوغرافيا سائل -سائل	سائل	سائل
٣	كروتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC)		الورقة
٤	كروتوغرافيا سائل –صلب (LSC)	سائل	صلبة ممتزة
٥	كروتوغرافيا الاستثناء	سائل	صلب
٦	كروتوغرافيا غاز-صلب (GSC)	صلبة/ممتزة	غاز
٧	كروتوغرافيا غاز-سائل(GLC)	سائل	غاز
٨	كروتوغرافيا المنخل الجزيئب	صلبة/ منخل جزئي	غاز

- يكون الطور الثابت اكثر قطبية ، الطور المتحرك عادة واذا كان العكس فان العملية تدعى كروماتوغرافيا الطور المعكوس وتدعى الطريقة رقم (٥) بكروماتوغرافيا الاستثناء تميزا لها عن الطرائق الأخرى حيث انها تعتمد على الاختلاف في الحجم وليس على نوع التأثر بين الطور الثابت والنموذج كما هو الحال في الانواع الأخرى . أن العمليات التي تطغى في الطرائق السابقة هي اما عملية امتزاز او توزيع او تبادل ايوني ويتوقف نوع عملية على نوع الطور الساكن والمتحرك وميكانيكية توزيع النموذج بينها :
- اولا: اذا كان الطور الساكن مادة صلبة فعالة والطور المتحرك سائل فيحصل : - تبادل ايوني بين الطور الصلب والطور السائل أي أن القوى المؤثرة بين الطورين هي قوى الكتروستايكية يمكنها كلا من الطور الساكن والأيونات الموجودة في محلول الطور المتحرك وهذه التقنية تسمى (التبادل الأيوني (Ion Exchange)
- ٢-اذا لم يكن هنالك دور للقوى الالكتروستاتيكية فعالية الطور الساكن الصلب تكمن في قابلية على امتزاز شديدة او الايون المطلوب فصله امتزازا فيزيائيا او كيميائيا .
- ثانيا : اذا كان الطور الساكن هو سائل :
- يحمل عادة على مادة صلبة خاملة تعباً على شكل مسحوق في عمود (انبوب) مناسبا وتشبع بالطور الساكن السائل او قد يحمل هذا السائل بواسطة الألياف السيللوزية الانواع خاصة من الورق (كروماتوغرافيا الورق) وفي جميع الأحوال فان القوى المؤثرة في هذه الحالة والعمليات الطاغية هي عمليات التوزيع وحتى عمليات التبادل الأيوني هي في الواقع عمليات توزيع ايضا ، وفي كل هذه العمليات يتم مص (عن طريق الامتزاز او التوزيع او التبادل) ولفظ الفصيلة المراد فصلها من قبل الطورين الساكن والمتحرك تبادليا ، وان عملية الفصل تتم بتكرار المص واللفظ لعدة مرات أي إعادة مستمرة لمرات عديدة ولهذا تعتبر طرائق الكروتوغرافيل من الطرائق المستمرة

تظهير الكروماتوغرام

- ان عمليه مص ولفظ مكونات النموذج تبادلية بين الطورين الساكن والمتحرك تؤدي إلى توزع هذه المكونات في مناطق مختلفة على المسار الكروماتوغرافي (على شكل حزم او بقع) وهذا ما يطلق عليه بعملية تظهير الكروماتوغرام، بصورة عامة يوضع النموذج في الجزء العلوي من العمود أو بالقرب من حافة الصفيحة او الطبقة الرقيقة من المادة الممتزة ويتم اظهاره بشكل مناطق عندما يسمح للطور المتحرك المناسب أن يسيل عبر الطور الثابت .
- وأهم التقنيات المستخدمة لهذا الغرض :
- ١ - تقنية الاسترداد التتابعي
- تستخدم هذه التقنية بشكل واسع في الكيمياء التحليلية تدخل كمية قليلة من النموذج في اعلى العمود ثم يمرر المذيب خلاله بصورة مستمرة وعند جريانه يتم تظهير الكروماتوغرام بصورة تدريجية عن طريق مص ولفظ النموذج لعدة مرات . اما دور المظهر المذيب فقد يكون التأثير على الثوابت في معادلة الانكماش او معادلة فرويندلس . وعند افتراض سرعة ثابتة للطور المتحرك فان زمن الاحتجاز او حجم الاحتجاز اللازم الخروج على مادة من العمود يتوقف على معامل توزيعها Kd فاذا كان هناك تباين في معامل التوزيع للمواد المكونة للنموذج فان كل مادة تنفصل بشكل حزمة تنتقل خلال الطور الثابت بسرعة مختلفة في الاسترداد التتابعي يجري اختيار المظهر (الطور المتحرك) بشكل يساعد على زيادة الاختلاف في قابلية المص (امتزاز ، توزيع ، تبادل) للمكونات فأن تكون قابلية اذابة المكون A مثلا اكبر من Bوبهذا فأن مكونات النموذج ستتحرك بسرعة ظاهرية مختلفة على الطور الساكن ويمكن فصلهما عن بعضها البعض عن طريق زيادة طول مسافة الحركة (طول العمود) . ومن شروط الطور المتحرك ان لا يكون له ميل نحو الطور الساكن لا يذوب او يتفاعل أو يتميز من قبل الطور الساكن

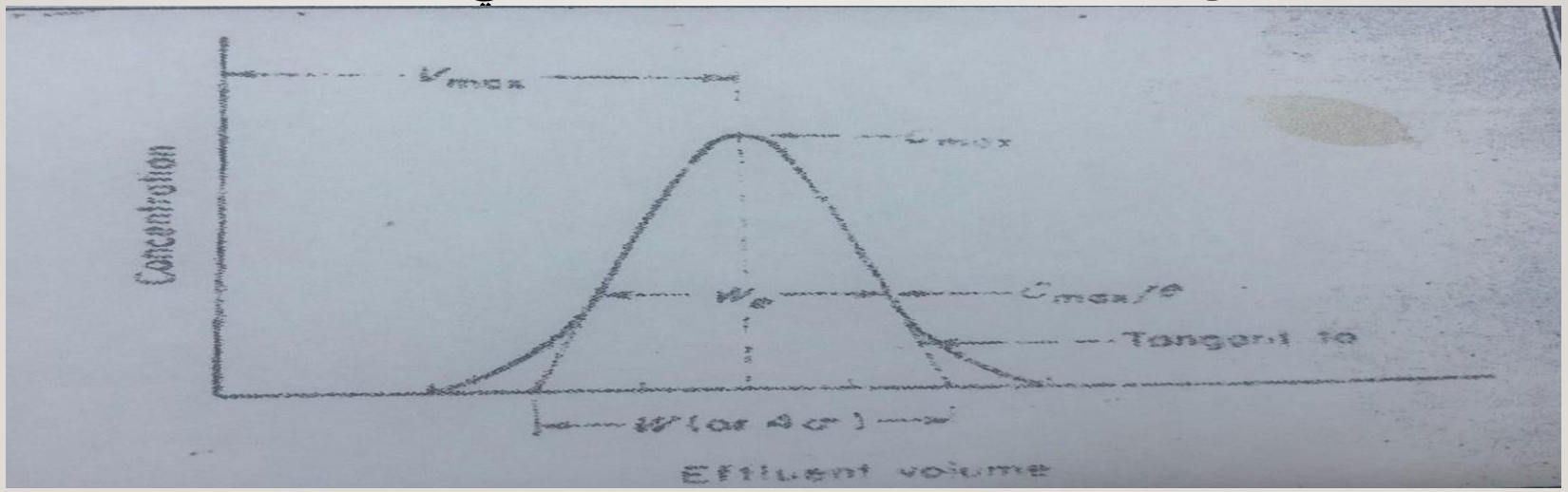
- ٢- تقنية الازاحة

- تعتمد التقنية على مدى امتزاز مكونات النموذج على الطور الساكن يدخل النموذج من اعلى العمود او على اسطح الطبقة الرقيقة فيأخذ شكل منطقة صيفة وينجز فصل المكونات بإمرار مادة مزمجة Displcer تمتص بقوة أكبر مزيدة بذلك غيرها من المواد المكونة للنموذج (d > b > a)ويكون امتزازه من قبل الطور الساكن اكبر من امتزاز ل a , b من جهة ومن جهة أخرى لا تذوب فيه هذه الأيونات a , b ولا تتفاعل معه وعند استخدام كميات مناسبة ممن هذا العامل d فسيزاح المكون الأقل امتزاز إلى نهاية العمود بينما يكون المزاح في قمة العمود. تستخدم هذه الطريقة للفصل في التحليل الكمي تستخدم في الاغلب في عمليات الاغناء لان منطقة المكون a سوف تكون على تماس مع منطقة المكون b

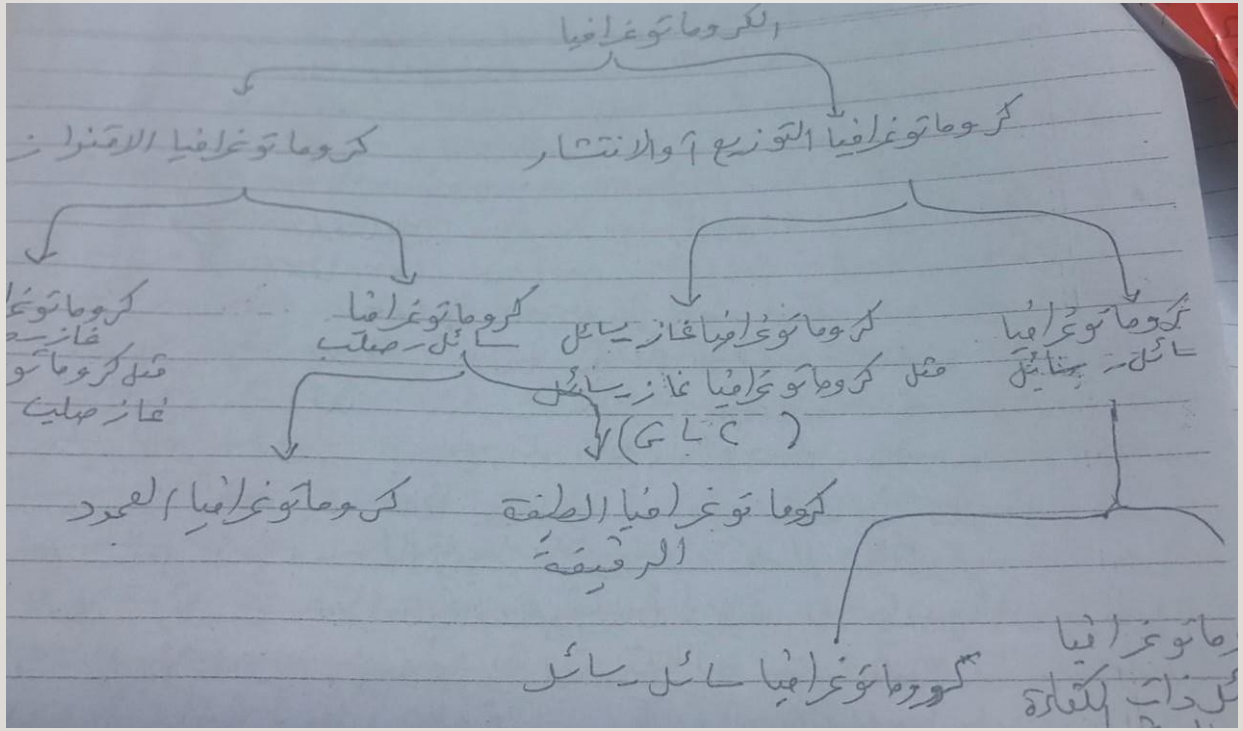
- ٣ - تقنية التظهير الجبهي او الامامي
- تستخدم بالدرجة الأولى لتنقية المواد من الشوائب المتواجدة بها بكميات ضئيلة و في هذه الطريقة لا يوجد طور متحرك والطور المتحرك هو مادة النموذج نفسها على شكل غاز او سال حيث يدفع النموذج باستمرار على العمود الذي يحوي الطور الساكن بحيث يكون له ميل كبير للامتزاز وربما اذابته الشائبة المطلوب فصلها فلتكون سرعة جريان الشائبة بطيئة على العمود عكس مادة النموذج الاصل ويؤدي التحليل الجبهي إلى فصل المواد الاقل امتزاز من المواد الأخرى التي يتضمنها النموذج
- الكروماتوغرام الداخلي والكروماتوغرام الخارجي
- أن تقنية التظهير الكروماتوغرام في كل طرائق كروماتوغرافيا العمود هي تقنية التظهير التابعي اما المقصود بالكرماتوغرام الداخلي فهو عدم السماح للمكون المفصول من النزول إلى خارج العمود بل تبقى على الطور الساكن في داخل العمود أن دقة هذه الطريقة في الفصل الكمي ليست عالية . اما لغرض تطوير الكروماتوغرام الخارجي ليسمح للمكونات المفصولة بالنزول مع الطور المتحرك إلى خارج العمود على دفعات وبشكل مستمر .

منحنيات الاسترداد (التدفق)

- يجري جمع المترد على شكل دفعات وبعد اجراء عملية التحليل يجري رسم بياني لتركيز المكون في كل دفعة ويسبب نزول المسترو المتدفق (الطور المتحرك حاملا معه جزءا من المكون المفصول) وجمعه على دفعات فلا يمكن ان يكون البياني خط مستقيما وانما منحني من نوع منحنيات كاوس للتوزيع في أفضل الأحوال ويبين هذا المحني ان التركيز يزداد بزيادة حجم المسترو المتدفق حتى يصل الذروة ثم يبدا بالهبوط و التركيز عند االذورة هو التركيز لأعظم ويسمى C_{max} اما حجم المتدفق اللازم جمعه للوصول إلى C_{max} فى الحجم الأعظم V_{max} وفي بعض الأحيان وفي بعض طرائق الكروماتوغرافيا تحسب كمية المكون المتدفق من حساب المساحة الواقعة تحت المنحني



مخطط لتوضيح التصنيف المستند على العملية المستعملة على فصل المواد



المصادر

١-الاسس العامة للتحليل الكيميائي والوزني د.**صفاء رزوقي المرعب** .الجزء الثاني .

٢-**طرق الفصل في التحليل الكيميائي ،البرتين حبوش، جامعة بغداد .**

٣- التطبيقات العملية في التحاليل الكيميائية الآلية وطرائق الفصل – اسماعيل خليل الهيتي