

الكروماتوغرافيا

(Chromatography)

الكروماتوغرافيا: هي إحدى طرق الفصل لخليط من عدة مكونات ، وذلك اعتمادا على حصول تبادل أيوني أو امتزاز أو تنافذ ، وتتكون هذه الطريقة من طورين

1- الطور الساكن Stationary Phase : ويمتاز بمساحة سطحية عالية وتحصل عملية الفصل نتيجة (تأثر) أو تفاعل فيزيائي بين النموذج المراد فصله والنموذج المحمول من قبل الطور المتحرك ويكون هذا الطور إما مادة صلبة أو سائلة .

2- الطور المتحرك Mobile Phase : هو الطور الذي يقوم بحمل المواد المراد فصلها ويمرر من أعلى الطور الثابت ويكون إما سائل أو غاز .

هناك أعداد كبيرة من طرق الفصل الكروماتوغرافيا و لأجل دراستها بشكل دقيق يجب تصنيف طرائق الكروماتوغرافيا .

تصنيف الكروماتوغرافيا

تصنف طرائق الكروماتوغرافيا اعتمادا على :

أ . تصنيف الكروماتوغرافيا حسب آلية الفصل الى :

1- كروماتوغرافيا الصفائح.

2- كروماتوغرافيا العمود.

ب . تصنيف الكروماتوغرافيا حسب طريقة الفصل الى :

1. الامتزاز Adsorption .

2- التجزء Partition .

3- التنافذ Exclusion .

1- كروماتوغرافيا التبادل الأيوني. Ion - Exchange Chrom. :

ان مصطلح " التبادل الأيوني " يعني التبادل بين أيونات متشابهة في الشحنة بين محلول وجسم صلب على تماس مع المحلول ولكنه لا يذوب ، فيه ، يسمى " بالمبادل الأيوني " Ion - Exchanger ويمتاز إبان له شحناته الخاصة ، كما ينبغي أن يكون له تركيب جزيئي مسامي يسمح بحركة الأيونات وجزيئات المذيب خلاله بحرية دخولا وخروجا.

و هالك كثير من المواد تصلح لهذا الغرض ، أي يمكن أن تستخدم بحرية دخولا وخروجا ، فهالك المواد الطبيعية كما هو الحال مع بعض أنواع الطين والتربة وأول ما اكتشفت ظاهرة التبادل الأيوني هي عند دراسة التربة و بعض أنواع الطين , حيث لوحظ أن أيونات الأملاح المذائبة في مياه السقي تبادل مع تلك الأيونات المرتبطة بالتربة , فهذا النوع من الطين يحتوي عادة في شبكه البلورية على زيادة من الشحة أما الموجبة أو السالبة و تعادل هذه الشحنة بأيونات معاكسة قابلة للتبادل أيونات لها نفس الشحنة ذائبة في المحلول على تماسي مع جزيئات الطين :-



حيث :

(R⁻) هو حسم المبادل الذي يحمل شحنة سالبة دائما تتعادل مع شحنة ايون موجب من هي (Na⁺) مكونا (R⁻ Na⁺) مبادل أيون .

و حين يكون هذا المبادل على اتصال مع محلول تحتوي على أيونات الكالسيوم فسوف يحمل الكالسيوم محل الصوديوم على جسم المبادل وأيون الصوديوم يذهب بدوره الى المحلول بدلا من أيون الكالسيوم.

- إن كروماتوغرافيا التبادل الأيوني مناسبة جدا لفصل الأيونات اللاعضوية الموجبة والسالبة وذلك لان العمل يعتمد على تبادل الأيونات في الطور الساكن إضافة إلى ذلك أنه قد ثبت أن كروماتوغراف التبادل الأيون مفيدة جدا لفصل الحوامض الأمينية .

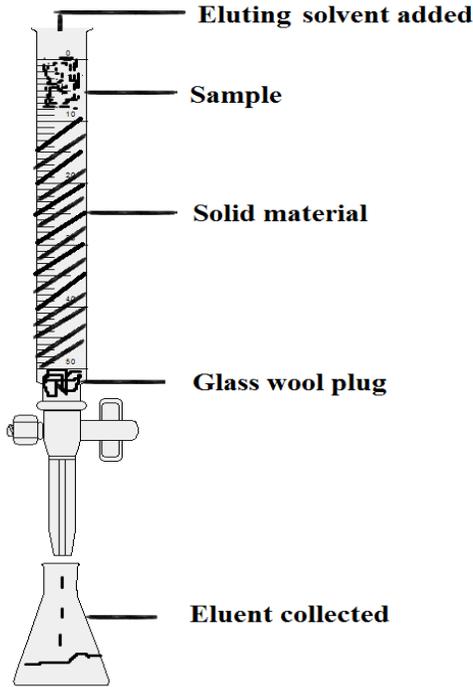
- يكون الطور الساكن في كروماتوغرافيا التبادل الأيوني عبارة عن حبيبات مصنوعة من بوليمر البولستايرين (Polystyrene) ترتبط جانبيا مع ثنائي فثيل البنزين (Divinylbenzene) ويسمى الراتنج (Resin) بحيث تتصل بمجموعات الفثيل الطليقة بالحلقة التي يمكن بسهولة عند إضافة مجموعات عاملة حامضية .



وتوجد هناك اربعة انواع رئيسية من راتنجات التبادل الأيون التي تستخدم في الكيمياء التحليلية :

<u>الاسم الصناعي أو التجاري</u>	<u>المجموعة الفعالة للمبادل</u>	<u>نوع المبادل</u>
Dowex-50	حامض السلفونيك $R-SO_3H^+$	- أيون موجب حامض قوي
Amberlite IRC-50	حامض الكاربوكسي $RCOOH$	حامض ضعيف
Amberlite IRA-400C	ايون كواترتري امونيوم $R-CH_2N^+(CH_3)_3$	- أيون سالب قاعدة قوية
Amberlite IRC-50	مجموعة امين Polyamine	قاعدة ضعيفة

تحضير عمود التبادل الأيوني :

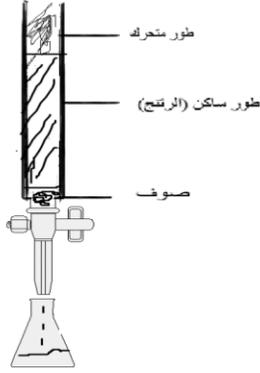


يحضر العمود بتعبئة مادة صلبة (الراتنج) داخل العمود وذلك بإضافتها إلى عمود مملوء بمذيب ويترك حتى يترسب ويمكن أن يهز العمود ميكانيكيا أو تدك المادة الصلبة بمكبس طويل خلال التعبئة ويجب طرد فقاعات الهواء الناتجة داخل العمود والتي تجعله اقل فعالية بشكل رقم (1) يشير الى العمود المثالي حيث يوضع قرص زجاجي مثقب أو صوف زجاجي في قعر العمود الإسناد الطور الصلب و يمكن استخدام سحاحة كالعمود .

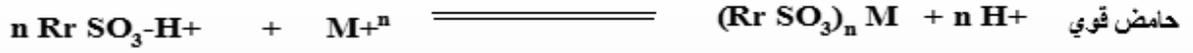
تعتمد أبعادها على

- 1- كفاءة الفصل المطلوب
- 2- حجم النموذج
- 3- نوعية طريقة الفصل الكروماتوغرافي . . الخ ، يتراوح أبعاد العمود من بضع مليمترا قطرا و بضع سنتيمترات طولاً إلى بضع سنتيمترات قطرا و عدة عشرات السنتيمترات طولاً .

راتنجات تبادل الايونات الموجبة : Cation Exchange Resins



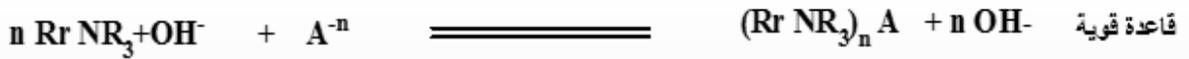
تحتوي هذه الراتنجات على مجموعات عاملة حامضية تضاف إلى الحلقة الأروماتية للراتنج ويكون المبادلات الأيونات الموجبة (الحوامض القوية) بمجموعات حامض السلفونيك (SO₃H -) إذ تعد حوامض قوية شبيهة جدا بحامض الكبريتيك . أما مبادلات الأيونات الموجبة الضعيفة فتتملك مجموعات حامض الكاربوكسيل (COOH -) التي تتأين جزئيا بحيث يمكن تبادل بروتونات هذه المجموع مع أيونات موجبة أخرى :-



- علما أن (Rr) تشير إلى الراتنج , ويمكن أن يزاح التوازن في الجهة اليسرى أو اليميني بزيادة [H] او [M] أو تقليل أحدهما نسبة الى كمية الراتنج الموجود . تجهز عادة راتنجات تبادل الأيونات الموجبة على هيئة أيون الهيدروجين ويمكن أن تتحول إلى شكل أيون الصوديوم وذلك بمعاملتها مع ملح الصوديوم بحيث تتبادل أيونات الصوديوم مع الأيونات الموجبة الأخرى .

راتنجات تبادل الأيونات السالبة : Anion Exchange Resins

تحتوي هذه الراتنجات على مجموعات قاعدية يمكن لأيونات الهيدروكسيل السالبة أن تتبادل مع أيونات سالبة أخرى . تعد بمجموعات الأمونيوم الرباعية (Quaternary ammonium groups) من المجموعات القاعدية القوية أما مجموعات الأمين فتعتبر من المجموعات القاعدية الضعيفة :



علما أن (R) : تشير الى مجموعات المثل العضوية .

خواص المبادلات :

يجب أن تتوفر في المبادلات الأيونية **خواص معينة** لكي تكون صالحة للاستخدام ولعدة مرات . ومن هذه الخواص التي يجب معرفتها والسيطرة عليها هي :

1- كبر حبيبات المبادل.

2- درجة شبكيته.

3- درجة انتفاخه.

4- سعته.

5- أخيرا الانتقائية

حيث تعرف **السعة الوزنية** بأنهما عدد الأيونات المعاكسة التي تستطيع كمية معينة من المبادل أن يرتبط بها , وتقدر عادة بعدد الملي مكافئات للأيونات المأخوذة من قبل (١) غم من راتنج المبادل الجاف (meq./g). وهذه السعة تشكل جزءا متكاملًا معه . تعتمد عادة على عدد المجاميع الفعالة (أي الشحنات الموجبة والسالبة الثابتة التي يحولها المبادل والتي تشكل جزءا متكاملًا معه .

$$\text{Capacity} = \frac{\text{Meq.}(\text{OH}^- \text{ or } \text{H}^+)}{\text{g (Solid R.)}}$$

$$\text{Capacity} = \frac{\text{Meq.}(\text{OH}^- \text{ or } \text{H}^+)}{\text{ml (Liquid R.)}}$$

تنشيط المبادل :

تحويل الراتنج (المبادل) إلى الشكل المطلوب (H⁺ - Form) أو (OH⁻ - Form) يتوقف على نوع المبادل (أنيون أو كاتيوني) كما يتوقف على الغاية من التجربة . ففي عملية تحلية الماء (أي إخلائه من الكاتيونات والأنيونات Deionized water أي ازالة الايونات من الماء) يحول المبادل الكاتيوني الى (H⁺ - Form) بامرار حامض مخفف مناسب في العمود الحاوي على الراتنج الكاتيوني .

والمبادل الاننيوني (OH⁻ - form) بامرار قاعدة مناسبة مخففة في العمود الحاوي علي الراتنج الاننيولي . ثم يغسل العمود (الراتنج) بالماء المقطر للتخلص من الحامض او القاعدة . وتتم عملية الغسل بإضافة كميات من الماء المقطر الى أعلى الراتنج مع فتح صنوبر العمود والحفاظ على سرعة الجريان .