

الباب السادس

الفصل بدون التعرض للترسيب

Separation not Involving Precipitation

في الغالب: قبل أن نجري قياسات العناصر الموجود في الفصل بواسطة الترسيب، وتوجد عدة طرق للفصل.

وهذه الطريقة تعتبر إحدى الطرق في عمليات الفصل والتي سوف نتناولها في هذا الباب من الدراسة.

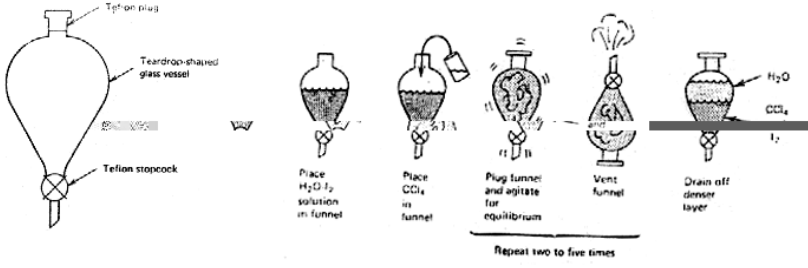
الفصل لمذاب بين سطحين غير ممتزجين باستخدام قمع فصل

Transfer of solutes between two miscible liquid phases using Separatory funnel

في هذا الجزء نستخدم طريقة الاستخلاص التي تتضمن تحول المذاب بين محلولين لسطحين عديمي الامتزاج. وتبدأ المعالجة بعملية الاتزان في قمع الفصل - بعد السلسلة أقماع.

أولاً: كيف يتم الفصل أو الاستخلاص بالأقماع؟ انظر الشكل (1). معتمداً على تحكم الصنبور لناخذ رابع كلوريد الميثان، بكثافة 1.595 / مليجرام رمل / لتر. والطريقة في الشكل (1). فبعد إضافة رابع كلوريد الكربون في القمع سيتم الاتزان بعد الرج الجيد. يضاف I_2 إلى الوسط بعد ذلك يلاحظ أن اليود يذوب بشدة مع كلوريد الكربون عنه مع الماء.

وبعد أن يتم فتح الصنبور حيث يزاج الماء من الوسط، ويظل المذيب والمذاب - يفتح القمع، ثم يتبخر المذيب ويظل اليود كمادة صلبة في الكأس.

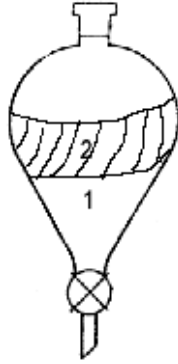


شكل (2): عملية استخلاص اليود وإزاحته إلى رابع كلوريد الكربون شكل (1) قمع فصل

وكما يوجد قانون للتوازنات البسيطة والتي تحكم عملية الاستخلاص. نفترض أن المذاب (x) موزع بين سطحين (1، 2) كما هو مبين بالشكل (3). فتركيز المذاب (x) في السطح واحد يغير متعلق بتركيز السطح (2) بواسطة ثابت يعرف بمعامل التوزيع k .

$$k = \frac{[X]_1}{[X]_2} \quad \text{معامل التوزيع}$$

هذا القانون هو الذي يحكم الاستخلاص سائل - سائل، وهذا القانون يسمح لنا معرفة كيف يتم التحكم لدرجة الوصول للفصل الجيد، وما هو التركيز المسموح للتحكم في الإذابة للترسيب.



يمكن أخذ الشكل (1) وإضافة بعض التقسيمات الموضحة.

شكل (3): إجراء التوزيع

ونفترض أن المذاب X ثم نقله من الماء (مذيب 2) إلى المذيب (1) أكثر عن الماء.

$$K = \frac{[X]_1}{[X]_2}$$

نفترض أن:

تركيز (x) في الكلورفورم هو x_1

تركيز (x) في الماء هو x_2

جرام (x) في الماء قبل الاستخلاص W_0

جرام (x) في الماء بعد الاستخلاص W_1

جرام (x) في الماء بعد الاستخلاص للمرة الثانية W_2

جرام (x) في الماء بعد الاستخلاص للمرة الثالثة W_3

W_3

W_3

جرام (x) المتبقي بعد عدد (n) من الاستخلاص W_n

عدد مرات الاستخلاص n

حجم الماء V_2

حجم المذيب الكلوروفورم V_1

وعند الاتزان للسطحين:

$$W_0 = [X]_1 V_1 + [X]_2 V_2$$

$$[X]_1 = k [X]_2$$

$$W_0 = K [X]_2 V_1 + [X]_2 V_2 = [K V_1 + V_2] [X]_2$$

وبعد إزالة الكلورفورم W_1 جرام من [X] المتبقية في سطح الماء.

$$W_1 = [X]_2 V_2$$

$$[X]_2 = \left(\frac{W_0}{K V_1 + V_2} \right)$$

$$W_1 = W_0 \left(\frac{V_2}{K V_1 + V_2} \right)$$

لو كان حجم V_1 للكلوروفورم الجديد المضاف إلى القمع. إذًا:

$$W_1 = [X]_1 V_1 + [X]_2 V_2$$

التركيز الجديد للمذاب X في مذيب الكلوروفورم $[X]_1'$

التركيز الجديد للمذاب X في المذيب (2) الماء $[X]_2'$

$$K = \frac{[X]_1'}{[X]_2'}, [X]_1' = k[X]_2'$$

وتكون:

$$W_1 = K[X]_2'V_1 + [X]_2'V_2$$

$$W_1 = (KV_1 + V_2)[X]_2'$$

$$\therefore [X]_2' = \frac{W_1}{(KV_1 + V_2)}$$

لو أن سطح الكلوروفورم W_2 من الجرامات (X) موجودة ومتبقية بالاستبدال W_2 من المعادلة:

$$W_1 = W_0 \left(\frac{V_2}{KV_1 + V_2} \right)$$

$$W_2 = W_0 \left(\frac{V_2}{KV_1 + V_2} \right)^2$$

أخيرا وبعد عدة استخلاصات (n) فكمية المذاب المتبقية في الماء هي: Wn

$$Wn = W_0 \left(\frac{V_2}{KV_1 + V_2} \right)^n$$

مثال:

نفترض أنه تم استخلاص 2.0 جرام من مادة (X) في 50 مل من ماء مذيب (2) إلى كلوروفورم مذيب (1)، وكانت:

$$K = \frac{[X]_1}{[X]_2} = 3.0$$

ولو أن 150 مل من كلوروفورم بقيت متاحة لدينا، وكان الأفضل لاستخلاص سطح الماء مرة واحدة في الحال بحجم 150 مل كلوروفورم أو ثلاثة أضعاف مع 50 مل لجزء الكلوروفورم.

نفترض أن Wn - كمية $[X]$ المتروكة أو المتبقية في سطح الماء بعد عدد (n) من الاستخلاص، ولإجراء استخلاص كامل فإن Wn يجب أن تكون صغيرة.

$$V_1 = 150ml$$

$$V_2 = 50ml$$

$$W_0 = 2grams$$

الحالة الأولى: الاستخلاص الأول:

$$W_1 = 2.0 \left(\frac{50}{(3)(150 + 50)} \right)^1 = 2 \cdot \frac{50}{500} = 0.2gram$$

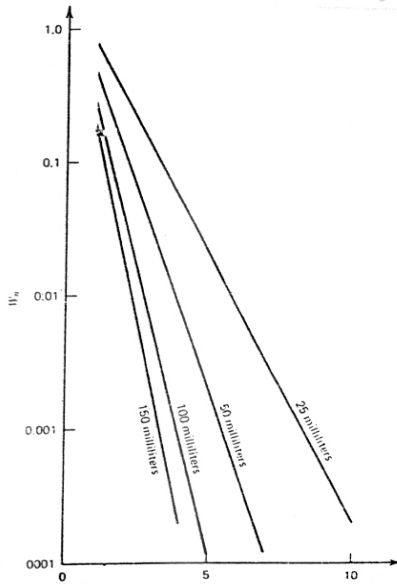
الحالة الثالثة: الاستخلاص الثالث:

$$V_1 = 50ml$$

$$V_2 = 50ml$$

$$W_3 = W_0 \left(\frac{V_2}{K(V_1 + V_2)} \right)^3 = 2.0 \left(\frac{50}{3(50 + 50)} \right)^3 = 0.0312gram$$

يلاحظ أن الاستخلاص الثالث هو الأفضل عن الناتج الأول، وهذا التصور يمكن أن نراه بالرسم في الشكل (3) حتى تم رسم W_n كدالة لعدد الاستخلاصات (n)، بحجوم مختلفة (V_1) للمستخلص والناتج المعطاة. انظر الجدول (1)، ولاحظ الخطوط المستقيمة:



شكل (1) عدد مراحل الاستخلاص W_n

كدالة Fn عند قيم حجمية مختلفة

جدول (1)

الحجم $V_1 = 25$ مل		الحجم $V_2 = 100$ مل		الحجم $V_2 = 50$ مل		الحجم $V_4 = 150$ مل	
n	Wn	n	Wn	n	Wn	n	Wn
1	0.200	1	0.286	1	0.500	1	0.800
2	0.020	2	0.0408	2	0.125	2	0.320
3	0.0020	3	0.00583	3	0.0312	3	0.128
4	0.00020	4	0.000833	4	0.00781	4	0.0512
5	0.000002	5	0.000119	5	0.00195	5	0.0205
	0			6	0.0000488	6	0.00819
				7	0.0000122	7	0.00328
				8	0.0000030	8	0.00131
				5		9	0.000524
						10	0.000210

$$Wn = W_o \left(\frac{V_2}{KV_1 + V_2} \right)^n$$

$$\log Wn = \log W_o + \log \left(\frac{V_2}{KV_1 + V_2} \right)^n$$

$$= \log W_o + n \left(\log \frac{V_2}{KV_1 + V_2} \right)$$

$$\log wn = \left[\log \left(\frac{V_2}{KV_1 + V_2} \right) \right] n + \log w_o$$

$$= \begin{matrix} \updownarrow & & \updownarrow & \updownarrow \\ (m) & & (x) & + b \end{matrix}$$

متغير غير مستقل الميل متغير الجزء المقطوع + مستقل

يلاحظ من هذه الصورة أنها بسيطة جداً، وبساطتها تعتمد على العناصر المتواجدة في السطح [X] هل هي مفردة أم ثنائية التجمع أم متراكبة أم أي شيء آخر. ونحن الآن سوف نبحث عن مفهوم آخر سهل وبسيط، يعطي نتائج أكثر دقة. لنأخذ حمضاً ضعيفاً HA ، موزعاً ما بين ثنائي إيثيل إيثير مذيب (1) وماء مذيب (2).

$$K = \frac{[HA]_1}{[HA]_2}$$

وكان التركيز الكلي لكل العناصر [A] في سطح المذيب اللاقطي CA مساوياً للتركيز عند الاتزان للحمض HA في الإيثير [HA].

$$C_{A_1} = [HA]_1$$

وفي سطح الماء حيث التركيز الكلي لكل العناصر CA₂ أي أن :

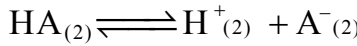
$$C_{A_2} = [HA]_2 + [A]_2$$

والعمل لإيجاد معامل توزيع متوافق K' :

$$K' = C_{A_1} / C_{A_2} = \frac{[HA]_1}{[HA]_2 + [A]_2}$$

وكيف تكون K' متعلقة بـ K رياضياً؟

بحساب نسبة HA في الماء:



وتكون:

$$ka = \frac{[H^+]_2 [A^-]_2}{[HA]_2}$$

ومن القوانين السابقة في الجزء (2):

$$\infty 0 = \frac{[HA]_2}{[HA]_2 + [A^-]_2} = \frac{[H^+]_2}{[H^+]_2 + Ka}$$

$$[HA]_2 + [A^-]_2 = \frac{[HA]_2}{\infty 0} =$$

وبالاستبدال في المعادلة K'

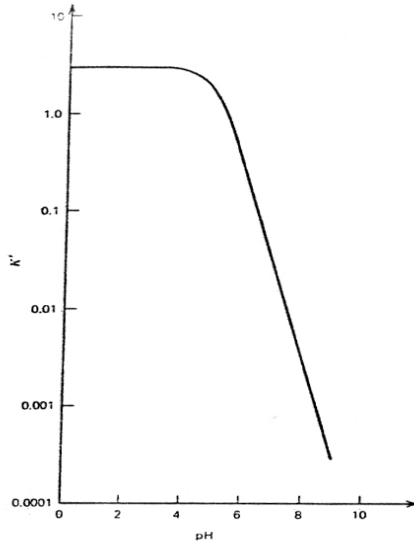
$$K' = \frac{[HA]_1}{[HA]_2 + [A^-]_2} = \frac{[HA]_1}{[HA]_2 / \infty 0} = \infty 0 \frac{[HA]_1}{[HA]_2}$$

$$K' = \infty 0K$$

ويلاحظ من المعادلة أن K' تتغير مباشرة مع $\infty 0$ ، كلما $\infty 0$ تقترب من الوحدة كما هو عند رقم منخفض من PH، عندها K' تقترب من K ، بمعنى أنه عند رقم أيديروجيني منخفض A' تكون كلها متواجدة على الشكل HA، وأما عندما تكون PH عالية، $K'-$ منخفضة، ويكون ثابت الاتزان لتركيز HA في الماء قليلاً، ولهذا فإن $[HA]$ في المذيب المستخلص يجب أن تقل أيضاً جدول (2) يضم قيم K' ، PH، $\infty 0$

VARIATION OF K' WITH pH ($K = 3.00, K_a = 1.00 \times 10^{-5}$)

pH	α_0	K'	pH	α_0	K'
0	1.00	3.00	6	0.0909	0.273
1	1.00	3.00	7	0.00990	0.0297
2	1.00	3.00	8	0.000999	0.00300
3	0.990	2.97	9	0.000100	0.000300
4	0.909	2.73	10	0.0000100	0.0000300
5	0.500	1.50			



شكل (2) تغير K' مع تغير PH

في بعض الأحيان يكون الغرض هو فصل عنصرين بواسطة عمليات استخلاص،
 وحيث أن يكون معدل ثابت التوزيع مهمًا. يفترض أن عنصرين (A, B) مزابان في محلول
 مائي. المطلوب هو استخلاص A إلى أي وسط آخر وليكن مذيبيًا عضويًا تاركا (B) بنسبة
 99.9% في الوسط المائي. ولنفترض أن الوسط العضوي (0) والماء (w) وثابت الاتزان
 K_B ، بفرض أنه لا يوجد أية مترابكات كيميائية.

$$K_B = \frac{[B]_o}{[B]_w} = \frac{0.1}{99.9} = 10^{-3}$$

وكذلك (A)

$$K_A = \frac{[A]_o}{[A]_w} = \frac{99.9}{0.1} = 10^{+3}$$

وبالتالي يكون التوزيع إذاً هو:

$$K_A / K_B = 10^{+3} / 10^{-3} = 10^6$$

للتأكد من هذه النقطة نفترض أن مذيبيًا عضويًا ثانيًا:

$$K_{A_s} = [A]_s / [A]_w = 10^4 = \frac{99.9}{00.1}$$

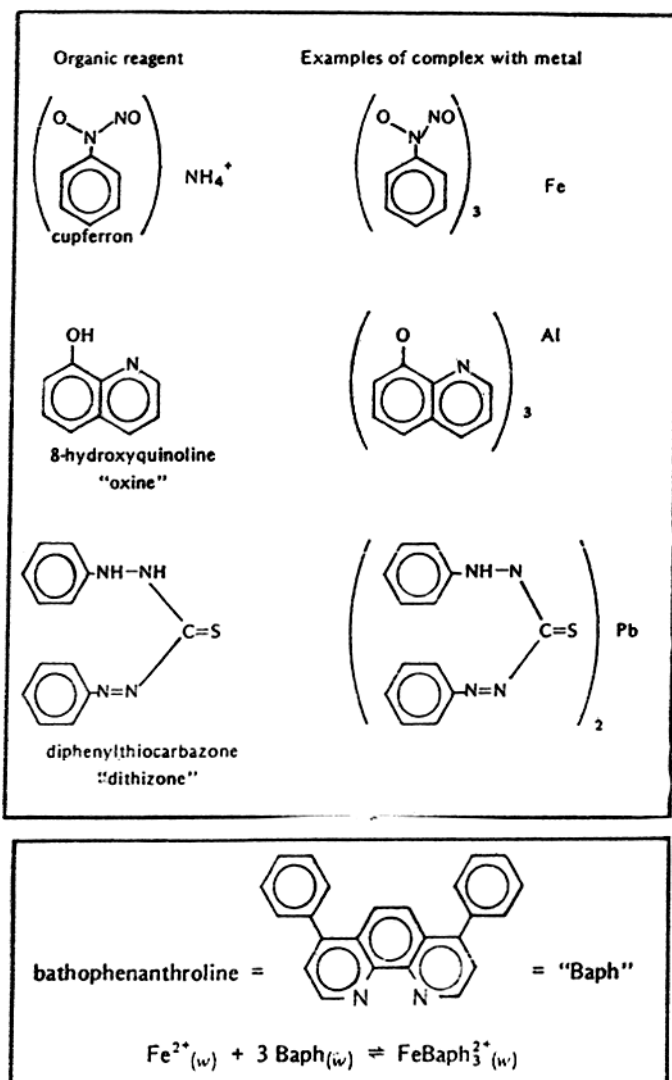
$$K_{B_s} = [B]_s / [B]_w = 10^{-2} = \frac{1}{99}$$

$$K_{A_s} / K_{B_s} = 10^4 / 10^{-2} = 10^6$$

ويلاحظ أن نسبة التوزيع واحدة. K_A / K_B ، وحتى وعندما يكون المذيب العضوي
 هو المستخدم، A في السطح العضوي بجزء واحد من B إلى 99.99 جزء للعنصر A.
 وفي بعض الأحيان تكون مركبات لها صفة التراكب مع العناصر، ككواشف ترسيب.
 انظر الجدول (3)، (4).

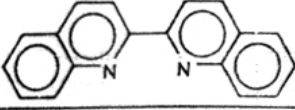
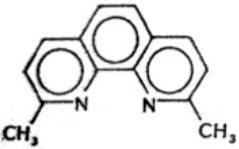
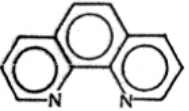
جدول (3) أمثلة بسيطة للمترابطات مع العناصر

A FEW EXAMPLES OF COMPLEXATION



جدول (4) بعض الأمثلة لتجمع الأيونات

SOME EXAMPLES OF ION-ASSOCIATION COMPLEXES

Ligand	Complex	Organic Phase	K'	Footnote
<p>2,2'-Biquinoline "Cuproine"</p> 	CuL_2A	Isoamyl alcohol	1680	3
<p>2,9-Dimethyl 1,10-phenanthroline "Neocuproine"</p> 	CuL_2A	Chloroform	1200	3
<p>1,10-phenanthroline "ortho-phenanthroline"</p> 	<p>ML_nAm for $Zn^{2+}, Cd^{2+},$ $Pb^{2+}, Fe^{2+},$ @ pH 7</p>	Nitrobenzene	$\approx 10^5$	1, 2

مسائل:

1- إذا كان معامل التوزيع لمركب عضوي مارما لادون Marmaladone

بين إيثير (1) وماء (2) هو [2].

$$k = \frac{[mar]_1}{[mar]_2} = 2.0$$

فلو أن سطح الماء يحتوي على 0.2 جرام من المادة، فكم تكون الكمية المتبقية في سطح الماء

بعد أ- استخلاص بكمية 50 مل من الإثير.

ب - استخلاص بواسطة 50 مل من الإثير وكذلك للمرة الثالثة بواسطة 50 مل من

الإثير؟ احسب بطريقة ما كم يكون الاستخلاص بعد المرة الرابعة؟

الحل

لنتذكر:

$$wn = w_0 \left(\frac{V_2}{KV_1 + V_2} \right)^n$$

$$W_0 = 0.2 \text{ gm} , w_2 = H_{20}$$

$$V_1 = 50 \text{ ml ether} , K = 2.0$$

وبعد أول استخلاص:

$$w_1 = w_0 \left(\frac{V_2}{kV_1 + V_2} \right)^1 = 0.2 \left(\frac{50}{2 \times 50 + 50} \right) = 0.0667 \text{ g} \quad \text{أ-}$$

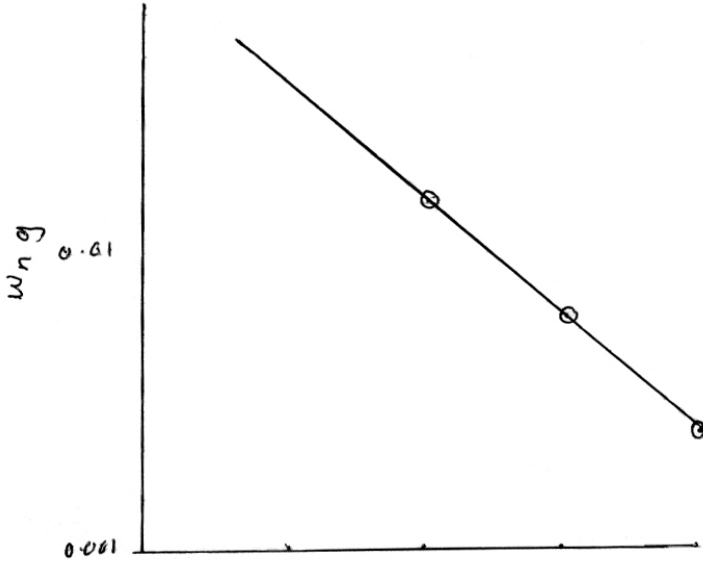
$$W_2 = 0.2 \left(\frac{50}{2 \times 50 + 50} \right)^2 = 0.0222 \text{ g} \quad \text{ب-}$$

$$W_3 = 0.2 \left(\frac{50}{3(50 + 50)} \right)^3 = 0.00741 \text{ g} \quad \text{ج-}$$

ولنتذكر العلاقة المشتقة بين $n, \log wn$

وبرسم $\log wn$ / مقابل n انظر الشكل (5). ومن الشكل نحصل على (w_4) والتي

تساوي 0.00247 جرام.



شكل (5) إيجاد قيمة w_4 بالاشتقاق

2- لنفترض أن لدينا قمع فصل كبير يحتوي على 300 مل ماء ، لإذابة 1.2 جرام من مادة. فكم تكون الكمية المتبقية من الماء في الوسط المائي بعد أ- الاستخلاص الأول 300 مل إيثير. ب- الاستخلاص الثاني 100 مل إيثير، ج- الاستخلاص الرابع 75 مل إيثير؟ لاحظ أن الحجم الكلي 300 مل للإيثير المستخدم في كل حالة.
لنتذكر أن:

$$W_n = W_o \left(\frac{V_2}{KV_1 + V_2} \right)^n \quad \text{أ-}$$

$$W_o = 1.2g, V_2 = 300me$$

$$V_1 = 300me$$

وفي هذه المسألة:

$$K = 2.0, n = 1$$

$$W_1 = 1.2 \left(\frac{300}{2(300 + 300)} \right) = 0.4g$$

$$W_2 = 1.2 \left(\frac{300}{2(100 + 300)} \right)^3 = 0.259g \quad \text{ب-}$$

$$W_3 = 1.2 \left(\frac{300}{2(75 + 300)} \right)^4 = 0.237g \quad \text{ج-}$$

ولنتذكر أن:

$$W_n = W_o \left(\frac{V_2}{K_1V_1 + V_2} \right)^n$$

$$W_4/W_o = \left(\frac{75}{75K + 75} \right)^4 \quad \text{أ-}$$

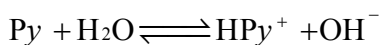
$$K = 2.16$$

$$W_4/W_o = \frac{0.1}{100}$$

$$\frac{0.1}{100} = \left(\frac{75}{75K + 75} \right)^4 \quad \text{ب-}$$

$$K = 4.62$$

3- مركب البيريدين - قاعدة ضعيفة في الماء، K_b



وكان حاصل ثابت الاتزان هو $K_b = 3.16 \times 10^{-6}$

$$K = \frac{[Py]_o}{[Py]_w} = 2.75 \times 10^4 \quad \text{ومعامل التوزيع:}$$

عند $PH = 4$ فيكون معامل النشاطية للبيريدين بين الماء والكلوروفورم هو 0.87

$$K' = \frac{[Py]}{C_{pyw}} = 0.87, \infty 0 = \frac{[Py]}{[HPy^+] + [Py]}$$

$$C_{pyw} = [Py]_w + [HPy^+]_w$$

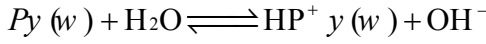
والفرق بين K, K' كبير جدا. احسب ذلك باشتقاق العلاقة بين $K, K', Kb, \infty 0$

مفترضا أنه لا توجد عملية تجميع للبيريدين في الكلوروفورم.

$$K = \frac{[Py]_o}{[Py]_w} = 2.75 \times 10^4$$

$$K' = \frac{[Py]_o}{[Py]_w} = 0.87 \text{ at } PH = 4.0$$

وبالنسبة للبيريدين في الماء:



$$K_b = 3.16 \times 10^{-6}$$

لايجاد $\infty 0$ للبيريدين:

$$\infty 0 = \frac{[Py]_w}{[Py]_w + [HPy]_w}$$

$$[HPy]_w = \frac{K_b}{[OH^-] + \frac{K_b}{[OH^-]} [Py]_w}$$

$$\infty 0 = \frac{[OH^-]}{[OH^-] + k_b}$$

ونستطيع حساب $\infty 0$ من $[OH^-]$ ، K_b على النحو التالي:

لتذكر أن:

$$K' = \frac{[Py]_o^-}{[Py]_w + [HPy^+]_w}$$

$$\infty 0 = \frac{[Py]_w}{[Py]_w + [HPy^+]_w}$$

$$[Py]_w + [HPy^+]_w = [Py]_w / \infty 0$$

$$K = [Py] / [Py]_w \quad \text{ولتذكر أن}$$

$$K' = \infty \quad 0 \quad K \quad \therefore$$

وعند PH = 4

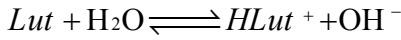
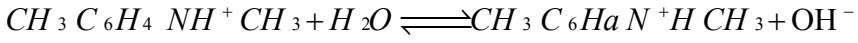
$$[OH^-] = \frac{k_w}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10} \text{ M}$$

$$\infty \quad 0 = \frac{[OH^-]}{[OH^-] + K_b} = \frac{10^{-10}}{10^{-10} + 10^{-14}} = 3.2 \times 10^{-5}$$

والقيمة المشتقة للمشتق K' متلازمة مع القيمة الثابتة في المسألة.

4- مشتقات مركبات البيريدين يمكن لها أن توزع نفسها بين الماء والكلوروفورم. فمثلا

ليوتيدين $CH_3 C_6 H NCH_3$ يمكن أن يتفاعل مع الماء أو يتصرف مع الماء كقاعدة ضعيفة.



$$K_b = \frac{[HLut^+]_w [OH^-]}{[Lut]_w} = 1.26 \times 10^{-7}$$

$$K' = \frac{(lut)_o}{C_{Lut_w}}$$

$$C_{Lut_w} = [Lut]_w + [HLut^+]_w$$

2، 6- ليوتيدين لا يكون ثنائيات الجزئية في الكلوروفورم. من هذه البيانات عن K

$$\text{حيث } [Lut]_o / [Lut]_w = K$$

PH	$\log K'$
3.2	-1.30
3.6	-0.90
4.0	-0.56

كما يمكن كتابة علامة البيريدين بين K' ، K ، ∞ 0 كالتالي:

$$\log K' = \log \alpha_0 K$$

$$\log K' = \log K + \log \alpha_0$$

$$\alpha_0 = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-] + K_a}$$

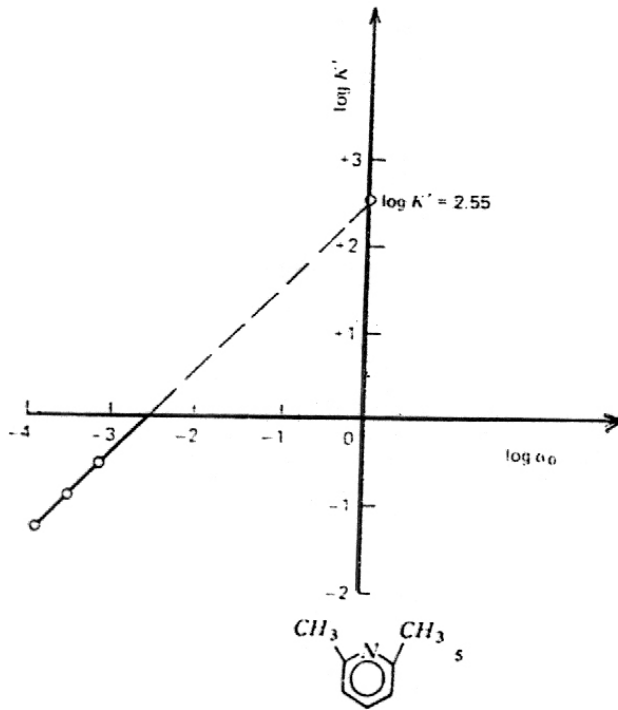
pH	pOH	$[\text{OH}^-], M$	α_0	$\text{Log } \alpha_0$	$\text{Log } K'$
3.20	10.80	1.58×10^{-11}	1.25×10^{-4}	-3.90	-1.30
3.60	10.40	3.98×10^{-11}	3.16×10^{-4}	-3.50	-0.92
4.00	10.00	1.00×10^{-10}	7.94×10^{-4}	-3.10	-0.56

$$\log K' = \log \alpha_0 + \log K$$

$$Y = m(x) + b$$

الجزء المقطوع حيث $\log \alpha_0 = 0$ $\log K' = \log K$

وبرسم $\log K'$ مقابل $\log \alpha_0$ انظر الشكل (6) نحصل على:



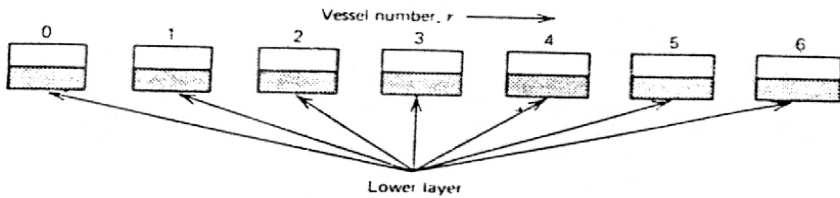
شكل (6) شكل يبين إيجاد K' لمركب ليوتيدين

الاستخلاص على عدة مراحل سائل - سائل

لبداء المناقشة، نفترض أن لدينا عدة أواني لهم نفس الحجم V_w - بها ماء، ولا يوجد مذاب عند البدء. انظر الشكل (7). أولاً الحجم V_o - أقلهم كثافة محتويًا مذاب S في الإناء (o) والعلاقة الرياضية لهذه العلاقة هي:

$$K = \frac{[S]_o}{[S]_w} = 1, V_o = V_o$$

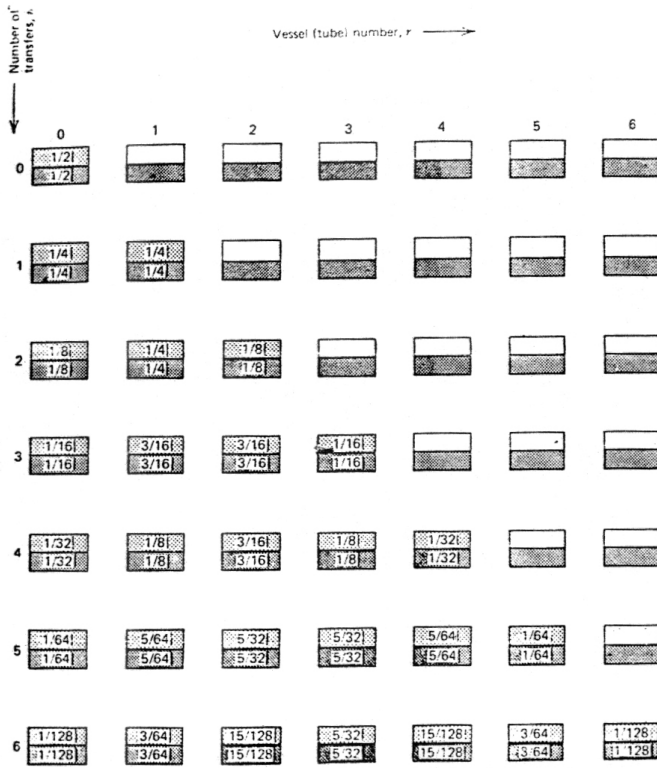
وعند حالة الاتزان والتي تتطلب رج الإناء (o) ليحدث بعد فترة فصل مرة أخرى للسائلين إلى سطحين منفصلين. نصف المذاب $[S]$ داخل في السطح الأقل كثافة، والنصف الآخر في السطح الأكثر كثافة. هذا المنظر في الشكل (8) أعلى السهم حيث $V = o$ ، $n = o$ عدد الانتقالات من الأنبوبة إلى الأنبوبة (n) يعين على أنه صفر هنا.



شكل (7) النظام قبل السطح الأعلى وقبل إضافة المذاب

فيما يعد السطح الخفيف في الإناء صفرًا، سينقل إلى الوعاء (1) إذا كان الحجم الجديد V_o للمذيب الخفيف إلى الوعاء صفرًا. ثم يؤخذ الاتزان مرة أخرى، والتوزيع للمذاب (S) كما هو مبين في الصف الثاني شكل (8) حيث إن $n = 1$ ، $\frac{1}{4}$ المذاب مبين أعلى السطح للوعاء (o)، $\frac{1}{4}$ المذاب في أسفل للوعاء واحد.

فيما بعد السطح الخفيف في الوعاء (1) ينقل إلى الوعاء (2) والسطح الخفيف في الوعاء (0) انتقل إلى الوعاء (1). الحجم الجديد للسطح الخفيف الموجود في السطح (0)، ليحدث الاتزان والتوزيع للمذيب $[S]$ يمكن مشاهدته في الصف الثالث للشكل (8) حيث $n = 2$ التوزيع لمذاب بعد 3، 4، 5، 6 انتقالات كما هو مبين في الصفوف المتتابعة.



شكل (8) مراحل التوزيع في التراكيب المستمرة حيث $K = 1$

$Wv = V_0$ عدد المربعات تبين الجزئيات للكمية الأصلية للمذاب الموجود في السطح.
 انظر الجدول (S) المعاملات أو الأجزاء $(X | y)$ في التسمية المزر الابتدائية $(X \times y)$.
 جدول (5) جزئيات المذاب في كل إناء (في الأدنى والأعلى للسطح) كدالة
 للإناء (γ) وعدد الانتقالات n

FRACTION OF SOLUTE IN EACH VESSEL (UPPER AND LOWER LAYERS) AS A FUNCTION OF VESSEL NUMBER, r AND NUMBER OF TRANSFERS, n .

Number of Transfers, n	Vessel Number, r							
	0	1	2	3	4	5	6	
0	1							$(\times 2^0)$
1	1	1						$(\times 2^1)$
2	1	2	1					$(\times 2^2)$
3	1	3	3	1				$(\times 2^3)$
4	1	4	6	4	1			$(\times 2^4)$
5	1	5	10	10	5	1		$(\times 2^5)$
6	1	6	15	20	15	6	1	$(\times 2^6)$

نطبق نظام عملية كرايج (Craig) لنختار التعبير العام للجزء المذاب الموجود في كل أنبوب، وبسبب أن القيمة للمعامل K تكون قريبة للوحدة تماما- فإن كرايج وويليام اتخذوا التعبير الثنائي وهو:

$$\left(\frac{1}{K+1} + \frac{K}{K+1}\right)^n$$

والتي تعطي الجزء للمذاب الموجود في الأنبوبة بعد إعطائها عدة استخلاصات عندما تكون احجام السطوح للأعلى والأدنى متساوية.

والتعبير العام للجزء المذاب $f(n,r)$ الموجود في الأنبوب (r) بعد عدد من الانتقالات (n) هي:

$$f(n,r) = \left(\frac{n!}{r!(n-r)!}\right) \cdot \left(\frac{1}{K+1}\right)^{n-r} \cdot \left(\frac{K}{K+1}\right)^r$$

مثال:

1- مذاب [S] له معامل توزيع [2]. بين سطح أعلى إزاحي - عضوي و سطح أدنى مائي ثابت.

$$K = \frac{[S]_o}{[S]_w} = 2$$

$$K_A = 0.5 \quad , \quad K_B = 2.5$$

ارسم منحني التوزيع لما يلي:

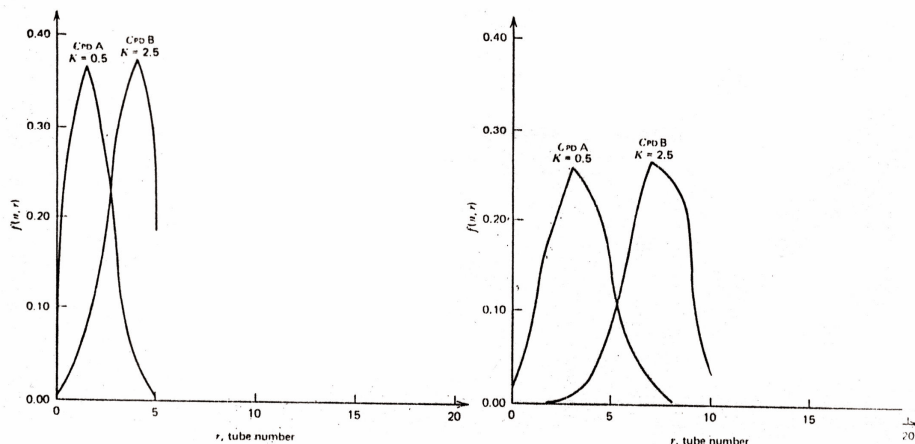
A، B بعد 5- انتقالات ($n = 5$) ، $r = 0$ إلى 19 (رسم أول)

A، B بعد 10- انتقالات ($n = 10$) ، $r = 0$ إلى 19 (رسم آخر)

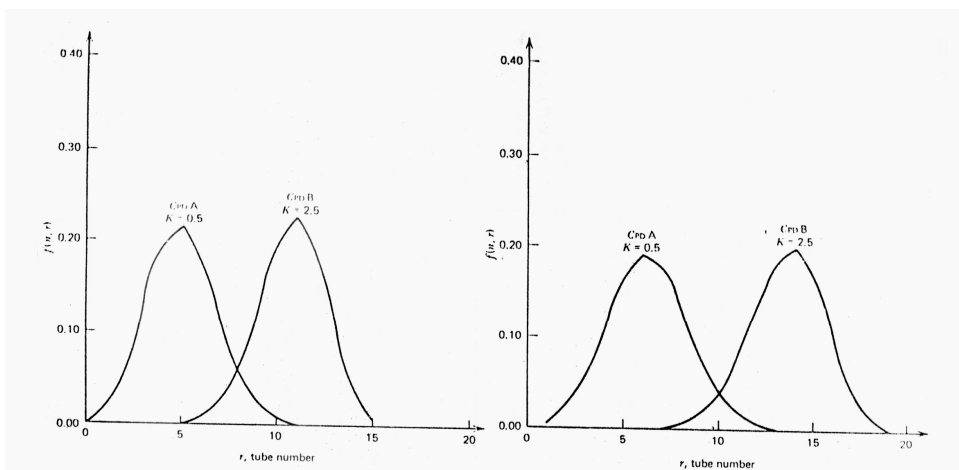
A، B بعد 15- انتقالا ($n = 15$) ، $r = 0$ إلى 19 (ما زال آخر)

ومنحنيات التوزيع كما في الأشكال 9، 10، 11، 12 من فصل بسيط، وبعد 5 انتقالات شكل (9) فإن منحنيات التوزيع A، B تتحرك جزئيا ثابتة مثلما تزداد عدد الانتقالات، وبعد 19 انتقال يحدث فصل جيد الشكل (12). في الأنايب فقط 7، 8، 9، 10، 11، 12، 13،

حيث يوجد خليط ما بين B،A وفي الأنابيب 1، 2، 3، 4، 5، 6، حيث يوجد تقريبا A نفيا، في الأنابيب 14، 15، 16، 17، 18، 19 يوجد B نفيا. هذا الفصل ممكن غالبا عندما يكون $5 = K_{\Delta}/K_A$ والفرق بين K_B, K_A فقط 2.

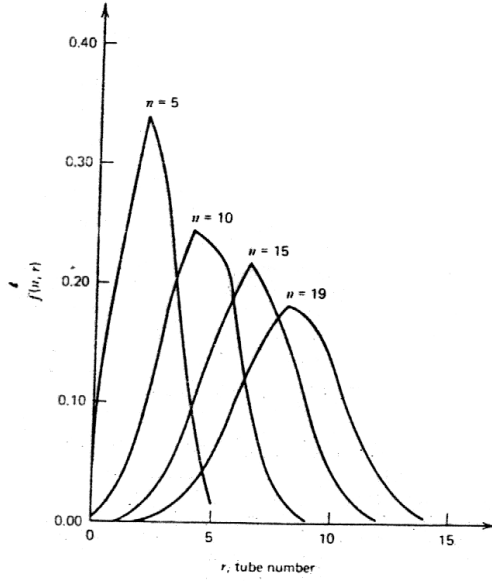


شكل (9) الفصل بين B،A عند $n = 10$ شكل (10) الفصل بين B،A عند $n = 5$



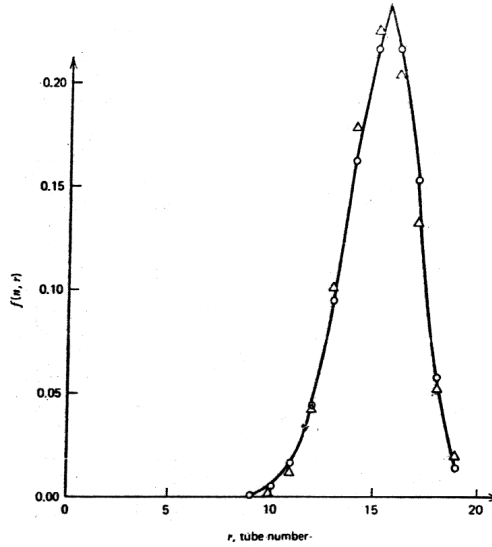
شكل (11) الفصل بين B،A عند $n = 19$ شكل (12) الفصل بين B،A عند $n = 15$

2- أربعة أشخاص في معمل أبحاث تناولوا لإيجاد ثابت اتزان لمركب برومو كريسول بين سطح مائي و سطح عضوي، ووجد أن $K = 0.78$ ، برسم $F, (n1r)$ مقابل r لعدد مرات التوزيع للمادة حيث $n = 5, 10, 15, 19$. انظر الشكل (13).



شكل (13) عدد مرات الفصل للمسألة (2)

3- إذا كان تقريب جوسيان متقارباً للصيغة الثنائية التركيب يرسم $f(n|r)$. احسب بالضبط $f(n|r)$ المحسوبة مع تقريب جوسيان مقابل (γ) على نفس الرسم إذا كان $n = 19$ ، $K = 4$ مستخدماً الجدول (6) والجدول (7). انظر الشكل (14).



شكل (14) جوسيان

جدول (6) قيم مختارة للحد $f(n|r)$ كدالة A للحد K, n

Table 6.6 Continued

$K=1.18$	$n=19$	$r=3$	$f=.0005906$
$K=1.18$	$n=19$	$r=4$	$f=.00278765$
$K=1.18$	$n=19$	$r=5$	$f=.00986828$
$K=1.18$	$n=19$	$r=6$	$f=.02717068$
$K=1.18$	$n=19$	$r=7$	$f=.0595426$
$K=1.18$	$n=19$	$r=8$	$f=.10539039$
$K=1.18$	$n=19$	$r=9$	$f=.15199636$
$K=1.18$	$n=19$	$r=10$	$f=.17935571$
$K=1.18$	$n=19$	$r=11$	$f=.17315978$
$K=1.18$	$n=19$	$r=12$	$f=.13621903$
$K=1.18$	$n=19$	$r=13$	$f=.08655148$
$K=1.18$	$n=19$	$r=14$	$f=.04377032$
$K=1.18$	$n=19$	$r=15$	$f=.01721632$
$K=1.18$	$n=19$	$r=16$	$f=.00507882$
$K=1.18$	$n=19$	$r=17$	$f=.00105759$
$K=1.18$	$n=19$	$r=18$	$f=.00013866$
$K=1.18$	$n=19$	$r=19$	$f=8.6116167E-06$
$K=2$	$n=19$	$r=0$	$f=8.6039149E-10$
$K=2$	$n=19$	$r=1$	$f=3.2694876E-08$
$K=2$	$n=19$	$r=2$	$f=5.8850777E-07$
$K=2$	$n=19$	$r=3$	$f=6.6697547E-06$
$K=2$	$n=19$	$r=4$	$f=5.3358038E-05$
$K=2$	$n=19$	$r=5$	$f=.00032015$
$K=2$	$n=19$	$r=6$	$f=.00149403$
$K=2$	$n=19$	$r=7$	$f=.00554924$
$K=2$	$n=19$	$r=8$	$f=.01664771$
$K=2$	$n=19$	$r=9$	$f=.0406944$
$K=2$	$n=19$	$r=10$	$f=.08138879$
$K=2$	$n=19$	$r=11$	$f=.13318166$
$K=2$	$n=19$	$r=12$	$f=.17757555$
$K=2$	$n=19$	$r=13$	$f=.19123521$
$K=2$	$n=19$	$r=14$	$f=.16391589$
$K=2$	$n=19$	$r=15$	$f=.10927726$
$K=2$	$n=19$	$r=16$	$f=.05463863$
$K=2$	$n=19$	$r=17$	$f=.01928422$
$K=2$	$n=19$	$r=18$	$f=.00428538$
$K=2$	$n=19$	$r=19$	$f=.00045109$
$K=4$	$n=19$	$r=0$	$f=5.2428792E-14$
$K=4$	$n=19$	$r=1$	$f=3.9845882E-12$
$K=4$	$n=19$	$r=2$	$f=1.4344517E-10$
$K=4$	$n=19$	$r=3$	$f=3.2514239E-09$
$K=4$	$n=19$	$r=4$	$f=5.2022781E-08$
$K=4$	$n=19$	$r=5$	$f=6.2427338E-07$
$K=4$	$n=19$	$r=6$	$f=5.8265516E-06$
$K=4$	$n=19$	$r=7$	$f=4.3282954E-05$
$K=4$	$n=19$	$r=8$	$f=.0002597$
$K=4$	$n=19$	$r=9$	$f=.00126963$
$K=4$	$n=19$	$r=10$	$f=.00507853$
$K=4$	$n=19$	$r=11$	$f=.01662065$
$K=4$	$n=19$	$r=12$	$f=.04432175$
$K=4$	$n=19$	$r=13$	$f=.09546222$
$K=4$	$n=19$	$r=14$	$f=.16364952$
$K=4$	$n=19$	$r=15$	$f=.21819936$
$K=4$	$n=19$	$r=16$	$f=.21819936$
$K=4$	$n=19$	$r=17$	$f=.15402308$
$K=4$	$n=19$	$r=18$	$f=.0684547$
$K=4$	$n=19$	$r=19$	$f=.01441152$

SELECTED VALUES OF $f(n,r)$, AS A FUNCTION OF K, n AND r

$K=.78$	$n=5$	$r=0$	$f=.05596287$
$K=.78$	$n=5$	$r=1$	$f=.21825518$
$K=.78$	$n=5$	$r=2$	$f=.34047808$
$K=.78$	$n=5$	$r=3$	$f=.26557291$
$K=.78$	$n=5$	$r=4$	$f=.10357344$
$K=.78$	$n=5$	$r=5$	$f=.01615746$
$K=.78$	$n=10$	$r=0$	$f=.00313184$
$K=.78$	$n=10$	$r=1$	$f=.02442837$
$K=.78$	$n=10$	$r=2$	$f=.08574358$
$K=.78$	$n=10$	$r=3$	$f=.17834665$
$K=.78$	$n=10$	$r=4$	$f=.24344319$
$K=.78$	$n=10$	$r=5$	$f=.22786282$
$K=.78$	$n=10$	$r=6$	$f=.14811084$
$K=.78$	$n=10$	$r=7$	$f=.06601512$
$K=.78$	$n=10$	$r=8$	$f=.01930942$
$K=.78$	$n=10$	$r=9$	$f=.00334697$
$K=.78$	$n=10$	$r=10$	$f=.00026106$
$K=.78$	$n=15$	$r=0$	$f=.00017527$
$K=.78$	$n=15$	$r=1$	$f=.00205062$
$K=.78$	$n=15$	$r=2$	$f=.0111964$
$K=.78$	$n=15$	$r=3$	$f=.03784383$
$K=.78$	$n=15$	$r=4$	$f=.08855456$
$K=.78$	$n=15$	$r=5$	$f=.15195962$
$K=.78$	$n=15$	$r=6$	$f=.19754751$
$K=.78$	$n=15$	$r=7$	$f=.19811194$
$K=.78$	$n=15$	$r=8$	$f=.15452731$
$K=.78$	$n=15$	$r=9$	$f=.09374657$
$K=.78$	$n=15$	$r=10$	$f=.0438734$
$K=.78$	$n=15$	$r=11$	$f=.01555511$
$K=.78$	$n=15$	$r=12$	$f=.00404433$
$K=.78$	$n=15$	$r=13$	$f=.00072798$
$K=.78$	$n=15$	$r=14$	$f=8.1117694E-05$
$K=.78$	$n=15$	$r=15$	$f=4.2181203E-06$
$K=.78$	$n=19$	$r=0$	$f=1.7459018E-05$
$K=.78$	$n=19$	$r=1$	$f=.00025874$
$K=.78$	$n=19$	$r=2$	$f=.00181637$
$K=.78$	$n=19$	$r=3$	$f=.00802837$
$K=.78$	$n=19$	$r=4$	$f=.02504852$
$K=.78$	$n=19$	$r=5$	$f=.05861353$
$K=.78$	$n=19$	$r=6$	$f=.10667662$
$K=.78$	$n=19$	$r=7$	$f=.15452871$
$K=.78$	$n=19$	$r=8$	$f=.18079859$
$K=.78$	$n=19$	$r=9$	$f=.17236132$
$K=.78$	$n=19$	$r=10$	$f=.13444183$
$K=.78$	$n=19$	$r=11$	$f=.08579833$
$K=.78$	$n=19$	$r=12$	$f=.04461513$
$K=.78$	$n=19$	$r=13$	$f=.01873836$
$K=.78$	$n=19$	$r=14$	$f=.00626396$
$K=.78$	$n=19$	$r=15$	$f=.00162863$
$K=.78$	$n=19$	$r=16$	$f=.00031758$
$K=.78$	$n=19$	$r=17$	$f=4.371437E-05$
$K=.78$	$n=19$	$r=18$	$f=3.7885788E-06$
$K=.78$	$n=19$	$r=19$	$f=1.5553114E-07$
$K=1.18$	$n=19$	$r=0$	$f=3.709596E-07$
$K=1.18$	$n=19$	$r=1$	$f=8.316914E-06$
$K=1.18$	$n=19$	$r=2$	$f=8.8325626E-05$

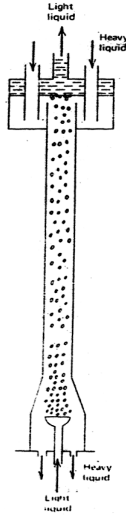
جدول (7) تقریب جو سیان

GAUSSIAN APPROXIMATION

$f(n,r)$	$n = 19$ $K = 4.0$	r
$f(n,r) = 7.1826127E - 18$		0
$f(n,r) = 9.0432578E - 16$		1
$f(n,r) = 8.1942134E - 14$		2
$f(n,r) = 5.3435457E - 12$		3
$f(n,r) = 2.5077941E - 10$		4
$f(n,r) = 8.4702092E - 09$		5
$f(n,r) = 2.0589054E - 07$		6
$f(n,r) = 3.6017918E - 06$		7
$f(n,r) = 4.5346196E - 05$		8
$f(n,r) = .00041087$		9
$f(n,r) = .0026792$		10
$f(n,r) = .01257324$		11
$f(n,r) = .04246483$		12
$f(n,r) = .10321706$		13
$f(n,r) = .18055667$		14
$f(n,r) = .22730844$		15
$f(n,r) = .205948$		16
$f(n,r) = .13428872$		17
$f(n,r) = .06301755$		18
$f(n,r) = .02128254$		19

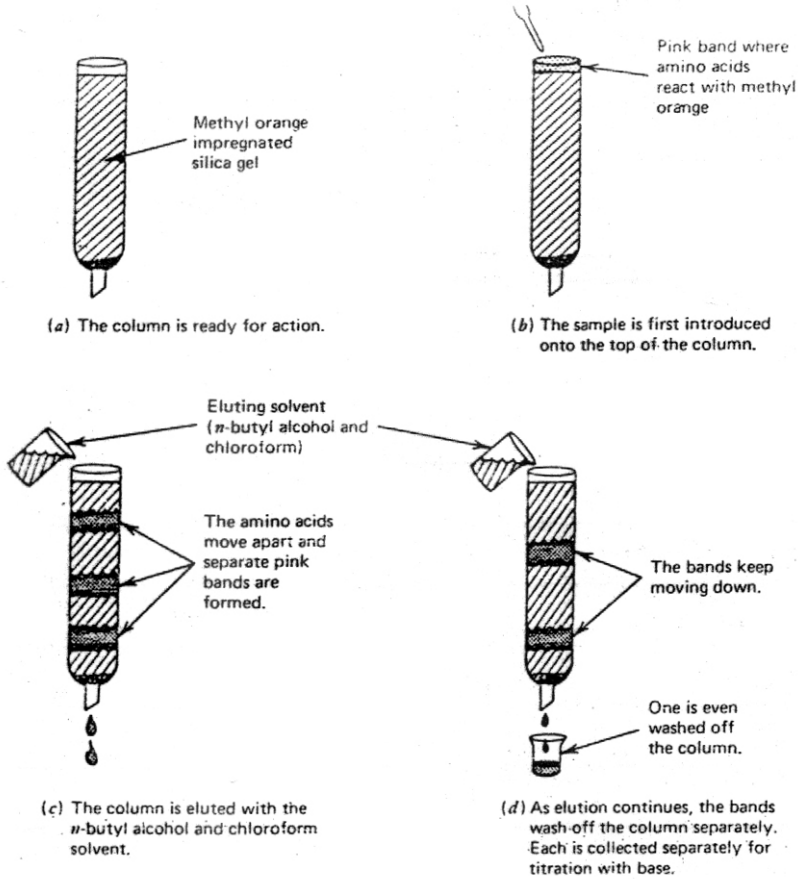
کروماتوجرافیا سائل - سائل

Liquid - Liquid Chromatography



شکل (15) عام کروماتوجرافیا

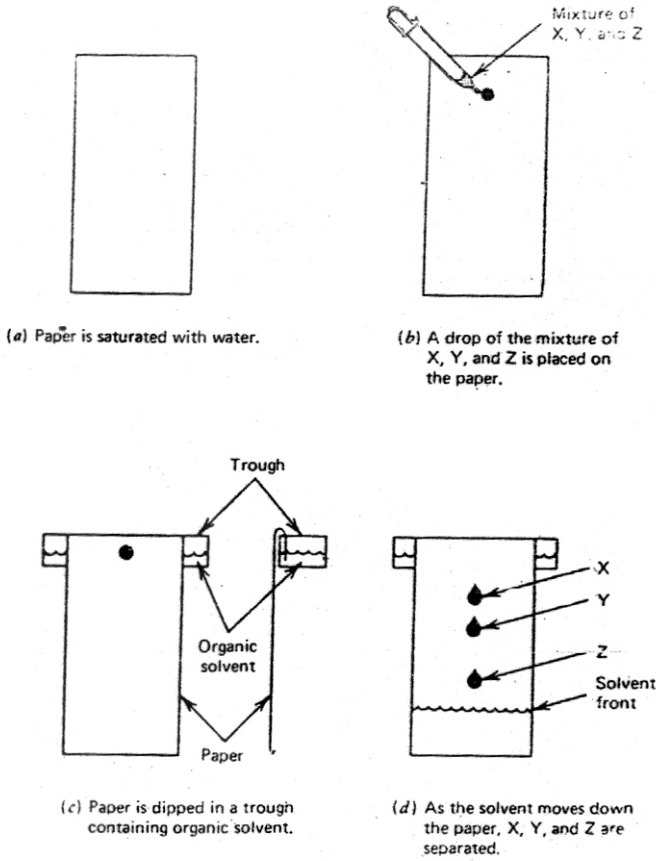
مارلين وسينج أدخلتا تقنية جديدة 1941. انظر الشكل (15) Marlin-Synge ملاء عمود الزجاج بالسيليكيا - جل SiO_2 سريعة الاتصال بالماء. يخبص السيليكيا جل بصيغة الميثيل الأحمر والذي يتحول إلى اللون الأحمر من الأبيض في وجود أي فصل لحمض أمينو شكل (16a) والذي يبين العمود المخصب لهذا العمل مخلوط من الأحماض الأمينية والتي يمكن فصلها بعد إذابتها بمحلول 99٪ كلوروفورم وجزء واحد٪ من الكحول البيوتيلي. هذا المحلول على القمة للعمود، انظر الشكل (16b) حيث يلاحظ اللون الأحمر المتكون عند قمة العمود، انظر الشكل (16c) والتحرك للأسطح في الشكل (18d).



شكل (16) شكل تخطيطي لتجربة مارلين وسينج

كروماتوجرافيا الورق، انظر الشكل (17)

شكل (17)



حساب لعدد الأسطح نظريا على العمود [HETP] - التكافؤ العالي للأسطح النظرية
 High equivalent to atheretical plate، والعلاقة التي تربط عدد الأسطح النظرية
 في العمود كما يلي: [شكل (19) يبين شكل النتائج].

$$n = 16 \left(\frac{tR}{\Delta t} \right)^2$$

n - عدد الأسطح النظرية.

tR - الزمن من فترة التحميل للمركز المكون (قمة).

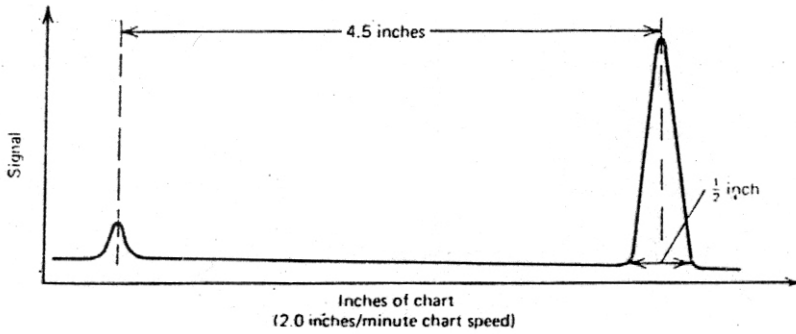
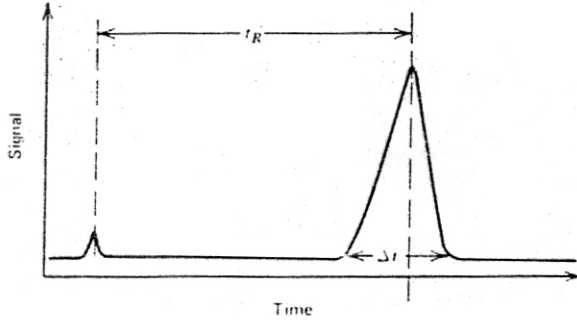
Δt - اتساع قمة المكون.

مثال:

احسب عدد الأسطح نظرياً (n) على العمود HETP للعمود

$$tR = \frac{4.5}{2.0} = 2.25 \text{ min}$$

$$\Delta t = \frac{0.5}{2.0} = 0.25 \text{ min}$$



شكل (18) Gc- لتعيين HETP

ومن المعادلة:

$$n = 16 \left(\frac{tR}{\Delta t} \right)^2$$

يمكن حساب حقيقة (n) ببساطة أكثر من ذلك؛ لأن قصر المسافة يعتبر متناسباً مباشرة مع الزمن.

$$tR / \Delta t = \frac{4.5 / 2}{0.5 / 2} = \frac{4.5}{0.5}$$

$$n = 16 \times \left(\frac{4.5}{0.5}\right)^2 = 1300 \quad \text{سطح نظري:}$$

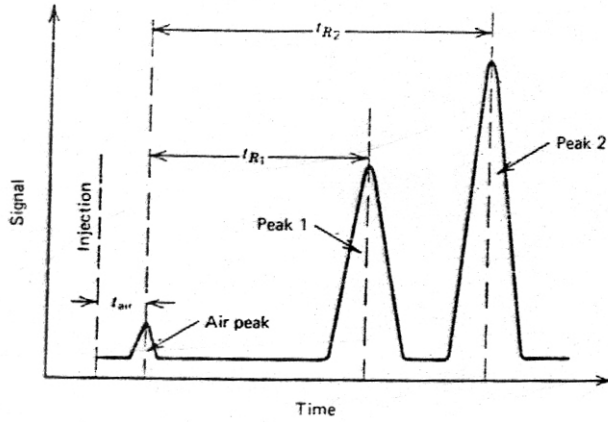
من الشكل HETP - يعتبر أسهل

طول العمود 4 قدم

طول العمود 12×4 بوصة $\times 2.54$ سم / قدم = 122 سم

$$\text{HETP} = \frac{\text{طول العمود}}{n} = \frac{122\text{cm}}{1300\text{plate}} = 0.094\text{cm / plate}$$

حساب عدد الأسطح النظرية، والمطلوبة لعزل عييتين ونص العلاقة أسفل الشكل (18).



شكل (19) مفردات مستخدمة في حسابات الفصل

الحسابات المطلوبة:

$$N_{Req} = 16R^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1}\right)^2 \left(\frac{K_2 + 1}{K_2}\right)^2$$

N_{Req} - عدد الأسطح المطلوبة

R - العدد المطلوب للفصل

فلو أن $R = 1$ يكون الفصل حوالي 98%.

ولو كان $R = 1.5$ يكون الفصل حوالي 99.7%. بمعنى أن القيمتين انفصلتا عن خط

القاعدة $\alpha = t_{R2} / t_{R1}$

tR_2 - زمن الاحتفاظ من قمة الهواء إلى القمة 2

tR_1 - زمن الاحتفاظ من قمة الهواء إلى القمة 1

$$K_2 = tR_2 / t_{air}$$

t_{air} - الزمن من وقت الحقن حتى ظهور قمة الهواء

مثال:

انفصل مكونان على عمود طولة 10- قدم وكانت النتائج التي أعطيت هي:

$$tR_2 = 18 \text{ min}, tR_1 = 15 \text{ min}$$

$$t_{air} = 1.0 \text{ min} \Delta t_1 = \text{اتساع القمة} = 1.0 \text{ min}$$

ما هو أدنى سطح نظري مطلوب للفصل للمقدار 1.5؟ وما هو طول العمود المطلوب

الذي يعطي تلك القيمة المطلوبة للأسطح النظرية؟

لهذه الحسابات شكل HETP يستخدم زمن الاحتفاظ الكلي ($tR + t_{air}$) للمركب

(1).

$$N_{Req} = 16R^2 \left(\frac{\alpha^2}{\alpha - 1} \right)^2 \left(\frac{K_2 + 1}{K_2} \right)^2$$

$$R = 1.3, \alpha = \frac{tR_2}{tR_1} = \frac{18.0}{15.0} = 6.0 / 5.0$$

$$K_2 = tR_2 / t_{air} = \frac{18.0}{1.0} = 18.0$$

بالاستبدال:

$$N_{Req} = 16(1.5)^2 \left(\frac{6/5}{65-1} \right)^2 \left(\frac{18+1}{18} \right)^2$$

$$N_{Req} \approx 1450 \quad (\text{الأسطح النظرية } (tP))$$

n - عدد الأسطح النظرية للمركب (1): الزمن الكلي للاحتفاظ (1)

$$= tR_1 + t_{air} = 15 + 1.0 = 16.0$$

$$\Delta t_1 = 1.0 \text{ min}$$

$$n = 16 \left(\frac{16}{1} \right)^2 = 4100 \text{ tP.}$$

$$HETP = \frac{10}{4096 \text{ tP}} = 0.0024 \text{ ft / tP}$$

$$\therefore \text{الطول المطلوب} = \frac{HETP}{N \text{ Req}} = \frac{0.0024}{1444} = 3.5 \text{ قدم.}$$

بالضبط يمكن أخذ طول حوالي 4 قدم للعمود للتأكيد.

ومعادلة فان دييمتر vandeemter يمكن تطبيقها لكروماتوجرافيا السائل - السائل وكذلك كروماتوجرافيا غاز - سائل كما هو مبين بالأسفل. (وكل المفردات المطلوبة نم تعريفها).

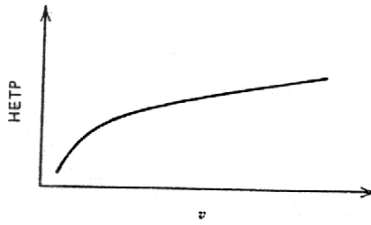
$$HETP = A + B / V + Cv$$

7- سرعة تحرك السطح (الغاز الحامل).

A- الطرق المتعددة .

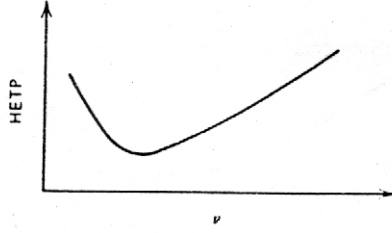
ب- الانتشار الجزيئي للحامل (صغير جدا في LLC، وحوالي 10^5 أكبر في ELC) .

ولأن الانتشار الجزيئي β في كروماتوجرافيا سائل - سائل صغير جدا، يرسم HETP مقابل V. [انظر الشكل (20)].



شكل (20) رسم HETP مقابل V لكروماتوجرافيا سائل - سائل

ولكن بالنسبة في حالة غاز - سائل كروماتوجرافيا فهي في الشكل (21).



شكل (21) شكل كروماتوجرافيا غاز - سائل

ففي كروماتوجرافيا غاز - سائل إذا كانت سرعة الغاز الناقل، V يمكن أن تعالج لأدنى قيمة تساوي الطول (HETP) هذه القيمة الموجودة يمكن أن تكون $V = \sqrt{B/C}$ ، والاشتقاق يمكن إدراكه لعمل ذلك، ولكن بالرسم.

مثال:

في وجود غاز الهيليوم كناقل ووجود القيم الآتية لمفردات فان ديميتير.

$$A - 0.1 \text{ سم}$$

$$B - 0.25 \text{ سم}^2 / 2 \text{ ثانية (الوزن الجزيئي العالي يعطي أعلى قيمة للحد B).}$$

$$C - 0.06 \text{ ثانية}.$$

وبرسم HETP مقابل V بالنسبة للقيم V من 1 سم/ثانية وحتى 15 سم/ثانية بزيادة 1 سم/ثانية. احسب قيمة HETP التي تعطي أدنى قيمة للمقدار HETP عند أدنى قيمة $\gamma = \sqrt{B/C}$ ، HETP

$$HETP = A + B/V + CV$$

بالنسبة لـ $V = 1 \text{ سم/ثانية}$:

$$HETP = 0.1 \text{ سم} + \frac{0.35 \text{ سم}^2 / 2 \text{ ثانية}}{1 \text{ سم/ثانية}} + (0.06 \text{ ثانية})(1 \text{ سم/ثانية})$$

$$= 0.51 \text{ سم/سطح}$$

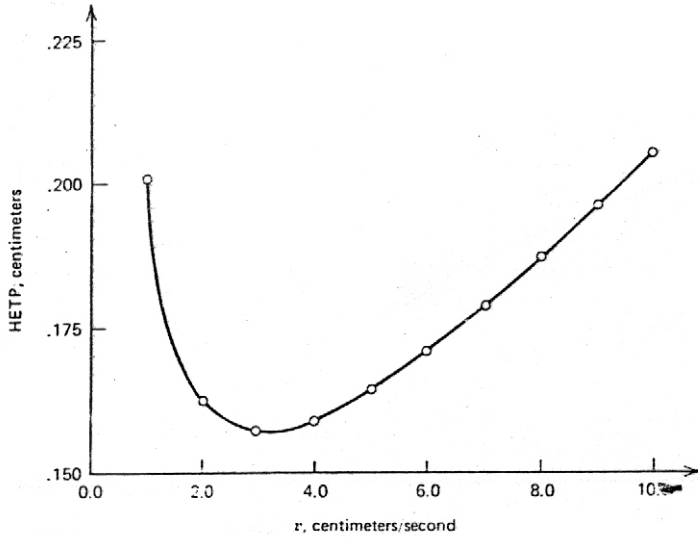
فمع حسابات (9) أو أكثر جدول (8) يكون التركيب.

جدول (8) قيم المقدار HETP كدالة للسرعة V .

$v, cm / sec$	$HETP, Cm$	$v, cm / sec$	$HETP, Cm$
1.0	0.51	6.0	0.52
2.0	0.40	7.0	0.57
3.0	0.40	8.0	0.62
4.0	0.43	9.0	0.68
5.0	0.47	10.0	0.74

من الجدول (8) والشكل (22) يمكن رسم تلك العلاقات . ومن الرسم نرى أدنى قيمة للمقدار HETP قرب 2.5 سم/ثانية. نفترض أن أدنى HETP عند $V = \sqrt{B/C}$

$$V = \sqrt{B/C}, \sqrt{\frac{0.35 cm^2 / sec}{0.06 sec}} = 2.4 cm / sec$$



شكل (22) رسم HETP مقابل V

مثال:

يستخدم N₂- غاز ناقل للعمود والبيانات الآتية بالنسبة للمقدار HETP كدالة لسرعة الغاز الناقل.

$V, cm / sec$	$HETP, cm$
4.0	0.159
6.0	0.172
8.0	0.189

أ- ما هي القيم A، B، C في معادلة فان ديمتر؟

ب- برسم HETP مقابل V، للقيم من 1 سم/ثانية حتى 10 سم/ثانية في المدى

1 سم/ثانية احسب أقصى قيمة للسرعة V. أحدهما يعطي أدنى قيمة للمقدار

HETP.

معادلة فان ديمتر هي:

$$HETP = A + B / V + C_V$$

أولاً: تركيب ثلاث معادلات في ثلاثة مجاهيل

$$A + \frac{1}{4}B + 4.0C = 0.159$$

$$A + \frac{1}{6}B + 6.0C = 0.172$$

$$A + \frac{1}{8}B + 8.0C = 0.184$$

والحل للثلاث مفردات A، B، C ويأخذ طريقة المصفوفات.

أولاً: معاملات المصفوفات المركبة هي:

$\frac{1}{4}$	4	0.159
$\frac{1}{6}$	6	0.172
$\frac{1}{8}$	8	0.189

وبوضع حيلة أو إضافة حيلة طرح أو ضرب أو قسمة كل خط لتلك المصفوفة انظر ممائل المصفوفة لما يلي:

1	0	0	العدد
0	1	0	عدد آخر
0	0	1	ما زال عددًا آخر

انظر: المصفوفة تشبه الأعلى، والمعادلات الثلاث يمكن أن تحل للمفردات A، B، C. =A عدد، -B عدد آخر، -C أيضا عدد آخر.

والخطوات في داخل المصفوفة العملية لتعطي الشكل النهائي، هو أمر بسيط.
-1 بضرب الصف الثاني والثالث بالعدد (-1).

$$\begin{vmatrix} 1 & 1/4 & 6.0 & 0.159 \\ -1 & -1/6 & -6.0 & -0.172 \\ -1 & -1/8 & -8.0 & -0.189 \end{vmatrix}$$

أضف الصف الجديد وأول صف قديم للحصول على صف آخر ثان جديد. وللحصول على صف ثالث جديد كالتالي:

$$\begin{vmatrix} 1 & 1/4 & 4.0 & 0.159 \\ 0 & 2/24 & -2.0 & -0.013 \\ 0 & 1/8 & -4.0 & -0.030 \end{vmatrix}$$

اضرب الصف الثاني بالعدد (-2).

$$\begin{vmatrix} 1 & 1/4 & 4.0 & 0.159 \\ 0 & -4/24 & 4.0 & 0.026 \\ 0 & 1/8 & -4.0 & -0.030 \end{vmatrix}$$

أضف الصف الثاني إلى الصف الثالث للحصول على صف ثان جديد.

$$\left| \begin{array}{cccc} 1 & 1/4 & 4.0 & 0.159 \\ 0 & -1/24 & 0 & -0.004 \\ 0 & 1/8 & -4.0 & -0.030 \end{array} \right|$$

اضرب الصف الثاني بالرقم (-24).

$$\left| \begin{array}{cccc} 1 & 1/4 & 4.0 & 0.159 \\ 0 & 1 & 0 & 0.096 \\ 0 & 1/8 & -4.0 & -0.030 \end{array} \right|$$

اضرب الصف الثالث بالعدد (-8).

$$\left| \begin{array}{cccc} 1 & 1/4 & 4.0 & 0.159 \\ 0 & 1 & 0 & 0.096 \\ 0 & -1 & 32.0 & 0.240 \end{array} \right|$$

أضف الصف الثاني إلى الصف الثالث لإيجاد صف ثالث جديد.

$$\left| \begin{array}{cccc} 1 & 1/4 & 4.0 & 0.159 \\ 0 & 1 & 0 & 0.096 \\ 0 & 0 & 32.0 & 0.336 \end{array} \right|$$

اضرب الصف الثالث بالعدد $1/32$.

$$\left| \begin{array}{cccc} 1 & 1/4 & 4.0 & 0.159 \\ 0 & 1 & 0 & 0.096 \\ 0 & 0 & 1.0 & 0.105 \end{array} \right|$$

اضرب الصف الثاني بالعدد $1/4$ - ثم أضفه إلى الصف الأول ليعطي صفًا آخر أول

جديدًا.

$$\left| \begin{array}{cccc} 1 & 0 & 4.0 & 0.135 \\ 0 & 1 & 0 & 0.096 \\ 0 & 0 & 1 & 0.105 \end{array} \right|$$

اضرب الصف الثالث بالعدد (-4) ثم أضفه إلى الصف الأول ليعطي صفًا آخر جديدًا.

$$\left| \begin{array}{cccc} 1 & 0 & 0 & 0.095 \\ 0 & 1 & 0 & 0.096 \\ 0 & 0 & 1 & 0.010 \end{array} \right|$$

إذاً بالتطبيق البسيط لجبر المصفوفة، من الممكن حل المعادلة في المجاهيل الثلاثة. وعموماً لا يوجد بعض الأخطاء حولها، مثل هذه الأخطاء يمكن اختزالها وذلك بنقل أشكال أكثر، وهذا الأمر يأتي بسهولة، لأن $HETP$ لا نحصل عليها لأي شكلين معلومين.

ب. وحساب $HETP$ كداله v .

$$A + B / V + C V = HETP$$

$$0.095 + 0.096 / \mu + 0.01v = HETP$$

وبالنسبة لـ: $V = 1.0$ سم / ثانية

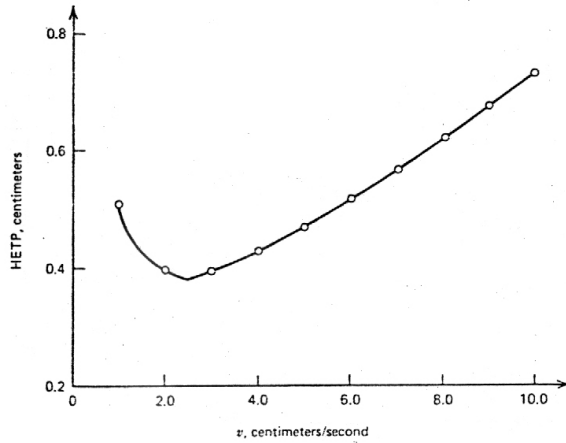
$$0.095 + 0.096 / 1.0 + 0.01 / 1 = HETP$$

$$= 0.201 \text{ سم}$$

قيم أخرى للأسطح $HETP$ يمكن حسابها ورسمها لنحصل على الشكل (23) وأعلى قيمة للسرعة V لتلك القيمة V التي تعطي أدنى قيمة $HETP$. ومن الشكل (23) عندما تكون حول 3 سم / ثانية.

ومن العلاقة لأقصى قيمة للسرعة V يمكن حسابها، فالقيمة حول (30 سم / ثانية) وتكون متقاربة للقيمة الظاهرة المرسومة.

$$V = \sqrt{B / C} = \sqrt{\frac{0.096}{0.01}} = 3.10 \text{ cm / sec}$$



شكل (23) رسم $HETP$ مقابل V

التحليل الكيفي (النوعي) [Qualitative Analysis]:

التحليل النوعي مكروماتوجرافيا غاز- سائل ليس صعباً، وبالطبع كل ما هنالك أن عدة مكشافات تعطي إشارة تامة موجبة ومطلقة للعناصر الظاهرة أو المنبعثة من العمود.

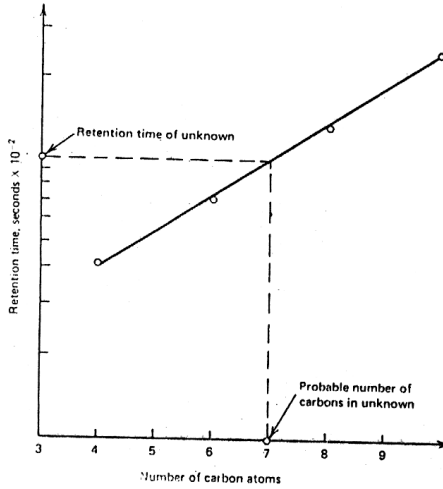
tR - زمن الاحتفاظ = الزمن عند أعلى قمة هواء لأقصى قمه للمركب.

V_R - حجم الاحتفاظ = حجم الغاز الناقل للماء خلال العمود من زمن الحقن إلى زمن قمة المركب الظاهرة.

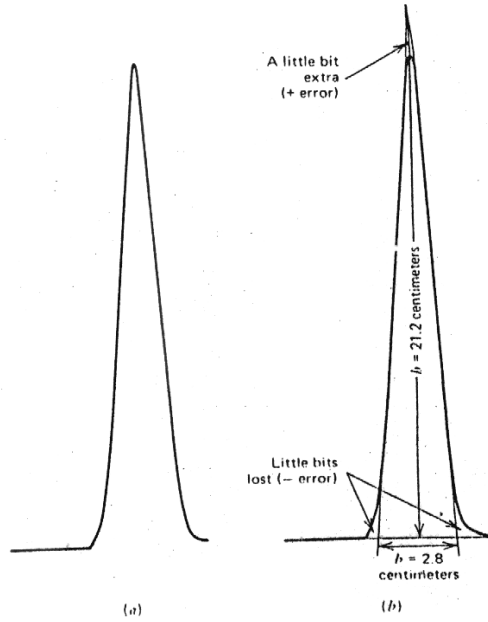
$$tR = vR \text{ (معدل مرور الغاز الناقل).}$$

مثال:

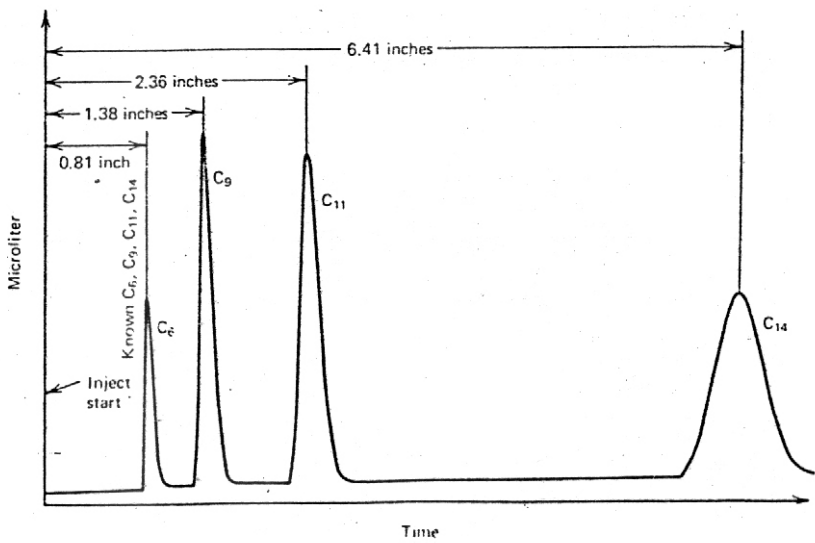
أجريت عملية تحليل لعينة من مخلوط. تتكون من n - هسكان، n - نونان، n - أون ديكان. وأربعة عشر - ذرة كربون، وزمن مرور معدل الهيليوم خلال عمود للمواد اللاقطبية كانت 22 ميليتراً / دقيقة. [انظر الشكل (24)، (25)]. الذي يبين السلسلة الخطية الهيدروكربونية المجهولة التي يمكن عملها.



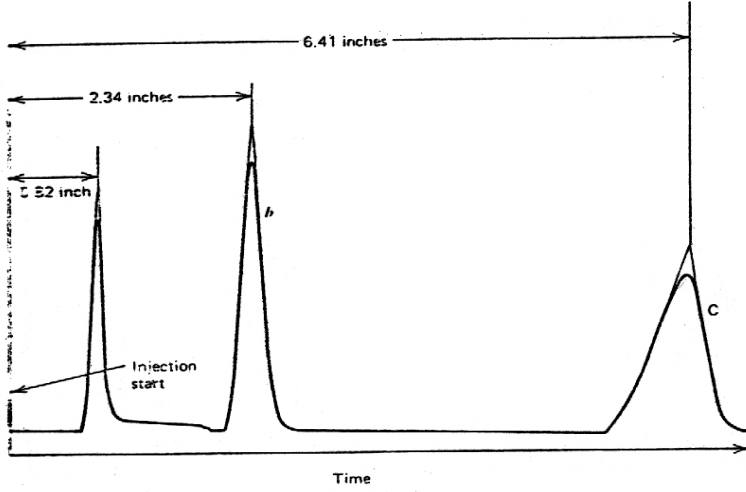
شكل (24) يبين زمن الاحتفاظ كدالة لعدد الكربون



شكل (25) قياس مساحة السطح بواسطة التثليث



شكل (26) كروماتوجرافيا - غاز القياسية المحتوية للمخلوط المشبع الهيدروكربوني



شكل (27) كروماتوجرافيا- غاز للعينة المحتوية للمواد الهيدروكربونية المجهولة التي أجريت تحت الظروف المتماثلة للشكل (24) للمخلوط القياسي .
 أولاً: مقارنة الشكلين مع الشكل القياسي، ثم ملاحظة ومساواة الشكل المجهول مع الأول.

المركب	مسافة الاحتفاظ	
ستة - هكسان	0.81	n-hexane
تسعة - نونان	1.58	n-nonane
إحدى عشر - أون ديكان	2.36	n-undecane
أربعة عشر - أربع - ديكان	6.41	n-tetradecane

وبالنظر للشكل الثاني المقابل (25) ليعطي القرارات الآتية المقاسة مع الشكل القياسي للمركبات A، B، C نجد أن:

A	0.82	n-hexane
B	2.34	n-undecane
C	6.41	n-tetradecane

التحليل الكمي (Quantification analysis):

يعتبر التحليل الكمي مهم جدا، وهو فقط المطلوب لمعرفة ما هي المييدات الموجودة في عينة حليب مثلا، ولكن لمعرفة لك المادة في العينة انظر إلى بعض التطبيقات:

من قراءة الأشكال يمكن أخذ القياسات الآتية:

$$-b \text{ طول القاعدة} = 2.8 \text{ سم.}$$

$$-b \text{ الارتفاع} = 21.2 \text{ سم.}$$

$$-A = 30 \text{ سم}^2.$$

مثال:

خففت عينة من البنزين في أنبوبة غاز الكروماتوجرافيا لتعطي قيمة مساحة 25 سم²، تم حقن 1 ميكروجرام للمخلوط لنفس الجهاز، قمة البنزين 5 سم²، فما عدد الميكروجرام للبنزين للمخلوط المجهول؟ وما هي النسبة الوزنية (% W) للبنزين؟ لتذكر χ = عدد الميكروجرامات للبنزين المجهول.

$$5 \text{ cm}^e = \text{مساحة قمة البنزين المجهول.}$$

2 ميكروجرام = عدد ميكروجرامات البنزين في المقياس.

$$\frac{\chi}{2} = \frac{5}{25}$$

$$\chi = 0.4 \mu\text{.g benzene}$$

$$40 \% = 100 \times \frac{0.4 \mu\text{.g في المجهول}}{1 \mu\text{g الكلي}}$$

مثال آخر يمكن أخذه لتفسير استخدام طريقة المعيار المطلق.

احسب بواسطة حساب الكثافة الوزنية للوزن 0.8 ميكروجرام محقونة في العمود، انظر

الجدول التالي :

جدول (11):

μ g of species العناصر بالميكروجرام	SPecies العناصر	Peak area مساحة القمة
$(\frac{1}{4})(0.8) = 0.2$	n-hexane	106.9
$(\frac{1}{4})(0.8) = 0.2$	n-heptane	102.6
$(\frac{1}{4})(0.8) = 0.2$	n-undecane	80.0
$(\frac{1}{4})(0.8) = 0.2$	n-tetradecane	50.0
μ .g of species	وبالنسبة للمركبات المجهولة، انظر الجدول (11):	
?	n-hexane	32.6
?	n-heptane	46.8
?	n-undecane	73.8
?	n-tetradecane	84.9

احسب كمية كل مركب في العينة المجهولة في المخلوط.

w - عدد المكيوجرامات في 6-كربون

$$\frac{w}{32.6} = \frac{0.2}{106.9}; w = 0.061 \mu\text{g } C_6$$

ولتكن χ - عدد المكيوجرامات للكربون في المخلوط المجهول

$$\frac{\chi}{46.8} = \frac{0.2}{102.6}; \chi = 0.091 \mu\text{g } C_7$$

ونفترض (Y):

$$\frac{\gamma}{80.0} = \frac{0.2}{73.8} \therefore \gamma = 0.22 \mu\text{g } C_{11}$$

ونفترض (2) في C_{14} :

$$\frac{z}{84.9} = \frac{0.2}{50}, Z = 0.34 \mu\text{g} \cdot C_{14}$$

ويمكن الآن حساب الوحدة الوزنية المئوية لكل مركب في المخلوط

$$\text{الوزن الكلي} = 0.34 + 0.22 + 0.091 + 0.061 = 0.71 \text{ ميكروجرام}$$

$$= 100 \times \frac{0.061}{0.71} = \text{النسبة المئوية}$$

$$= 100 \times \frac{0.091}{0.71} =$$

$$= 100 \times \frac{0.022}{0.71} =$$

$$= 100 \times \frac{0.034}{0.71} =$$

النسبة المئوية الكلية إذا % 101 حيث يلاحظ أن نسبة الخطأ صغيرة جداً آنية من الأخطاء

المقاسة للمساحة.

وفيما بعد أشكال الأمثلة السابقة، فإنها سوف تستخدم لتفسير الطرق للقياسات غير المعيارية. هذه الطرق استخدمت فقط لمعرفة كيفية إيجاد واحد لآخر أو إعطاء شكل تقريبي فقط، ولإيجاد مثال خاص لا بد من القارئ أن يفترض أن واحد ميكروجرام من الهكسان العادي أعطى قمة لنفس مساحة يمكن أن تنتج من واحد ميكروجرام للهيدروكربون 14. هذا الافتراض ربما يكون مسموحاً للسلسلة الهيدروكربونية المتقاربة. ولكن لا يوجد سبب قوي لافتراض تلك المساحية المطلقة فيما بعد تلك الحدود الضيقة.

مثال: مستخدماً جدول (12) احسب النسبة الوزنية للهيدروكربونات

C_6, C_7, C_{11}, C_{14} في المخلوط باستخدام الطريقة غير القياسية.

$$\text{مجموع المساحات} = 32.6 + 46.8 + 73.8 + 84.9 = 238.1$$

الافتراض الثاني: يعتبر المكشاف حساساً لكل مكونات المخلوط. إذاً كل العلاقات يمكن

أن تأخذ.

$$\text{النسبة الوزنية} = 100 \times \frac{\text{مساحات القمم للمكونات}}{\text{مجموع المساحات}}$$

ثالثاً: بالطريقة الرياضية:

$$100 \times \frac{32.6}{238.1} = C_6$$

$$100 \times \frac{46.8}{238.1} = C_7$$

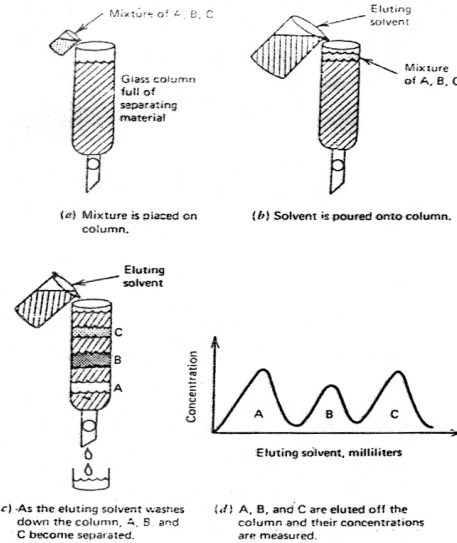
$$100 \times \frac{73.8}{238.1} = C_{11}$$

$$100 \times \frac{84.9}{238.1} = C_{14}$$

الفصل بواسطة الامتزاز الكروماتوجرافي:

منافسة وسائل عديدة في الكيمياء للفصل مثل الترسيب للعناصر الأيونية والفصل باستخدام كروماتوجرافيا سائل - سائل، غاز - سائل لمركب المعادن، كما يوجد العديد من طرق عمليات الفصل؛ بعضها قديم وبعضها جديد وأبسط هذه الأنواع طريقة الامتزاز الكروماتوجرافي.

ما هي العملية إذًا؟ انظر الشكل (28):



شكل (28) رمز للأدوات في الامتزاز الكروماتوجرافي

والمعادلات الأيونية الشائعة هي تلك المستخدمة في عمليات الامتزاز لفصل المعادن. ويوجد كتاب لمثل تلك المبادلات باللغة العربية وللفضل أيضا، ولكن ما يهمنا هنا أخذ الأمثلة المحلولة.

مثال: ما عدد المليمكافئ الموجب الشحنة الموجود في 50 مل لتر لمحلول 0.1 مول من كلوريد الصوديوم؟

$$\text{عدد مولات } 50 \text{ لأيون الصوديوم} = 0.1 \frac{50}{1000} \text{ مول}$$

$$= 5 \times 10^{-3} \text{ مول}$$

$$\text{عدد المليمول لأيون الصوديوم} = 5 \times 10^{-3} \times 10^3 = 5.0 \text{ مليمول}$$

$$\text{عدد المليمكافئ} = 5 \times 1 \text{ مليمكافئ} / \text{مليمول الشحنة الأيونية للصوديوم}$$

$$= 5.0 \text{ مليمكافئ.}$$

إضافة:

ولنفترض أن لدينا واحد جرام راتنج 7 ستة مقدارها 25 مثلا مليمكافئ، فيكون إذا عدد الجرامات المأخوذة والتي يجب اتخاذها لتساوى عدد المكافئات لأيون في المحلول هي:

$$\text{عدد الجرامات} = \frac{5}{2.5} = 2 \text{ جرام.}$$

مثال:

كم عدد المليمكافئ للنسبة الموجبة لعنصر ما ثنائي التكافؤ موجود في 75 مل تركيز 0.1 مول؟

$$\text{عدد المولات } (\Pi) = \frac{75}{1000} \times 0.1M = 7.5 \times 10^{-3} \text{ مول.}$$

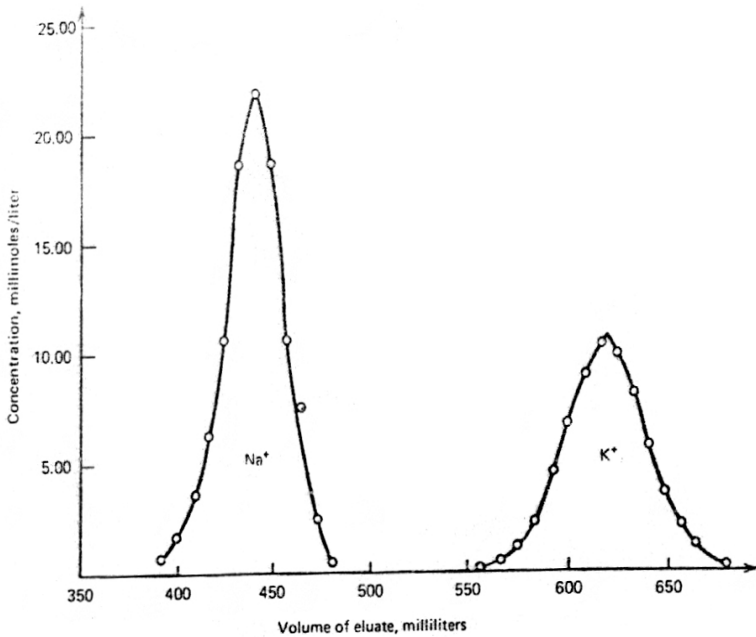
$$\text{عدد المليمول } (\Pi) = 7.5 \times 10^{-3} \times 1000 = 7.5 \text{ مليمول.}$$

$$\text{عدد المليمكافئ } (\Pi) = \frac{2 \text{ meg}}{\text{memale}} \times 7.5 = 15.0.$$

المثال الأول والثاني يمكن المقارنة بينهما بكم عدد الجرامات الناتج ففي الأول أخذنا 2 جرام للتكافؤ الأحادي، ولكن في الثاني بفرض لو أننا أخذنا 50 مل بدلا من 75 مل من المحلول فيكون الوزن المأخوذ المقابل 4 جرام بدلا من 2 جرام حيث إن الناتج المأخوذ أحادي التكافؤ وليس ثنائي التكافؤ. ولاحظ أنه لو كان المحلول ثلاثيا، فإن التضاعف يلاحظ في الجرامات.

وبفرض أن عدد الجرامات التي يجب أن يؤخذ حينئذ في المركبين، وليكن كلوريد الصوديوم، والثاني، ليكون فلوريد الباريوم فإنه يأخذ $58.5 \times 5 \times 10^{-3} = 0.2922$ جرام من كلوريد الصوديوم.

$$= 0.635 = 127 \times 5 \times 10^{-3} \text{ جرام من كلوريد الباريوم.}$$



شكل (29) تخطيطي بين الفصل بواسطة الامتزاز لفصل عنصر الصوديوم عن البوتاسيوم مستخدما المعادلات الأيونية (شكل عام).

أمثلة:

1- ما هو عدد المليمكافئ للشحنة الموجبة الموجودة في 50 مليلتر لكلوريد الصوديوم

0.1 M

عدد مولات Na^+ = 50 مليلتر / 1000 مليلتر / لتر . 0.1 مول / لتر =

$$= 50 \times 10^{-3} \text{ مول}$$

عدد مليمول أيون الصوديوم = 5.0×10^{-3} مول . 10^3 مليمول / مول = 5.0 مليمول

$$\text{عدد المليمكافئ} = 5.0 \text{ مليمول} \times \frac{1 \text{ مليمكافئ}}{\text{مليمول}} = 5.0 \text{ مليمكافئ.}$$

2- ما هو عدد المكافئ للباريوم 0.1 لحجم قدره 75 مليلتر.

عدد المولات لأيون الباريوم = 7.5 مليلتر / 1000 مليلتر / لتر . 0.1 مول / لتر

$$= 75 \times 10^{-3} \text{ مول}$$

عدد المليمول Ba^{2+} = 7.5×10^{-3} مول (10^3 مليمول / مول) = 7.5 مليمول.

عدد المليمكافئ Ba^{2+} = 2×7.5 = 15.0 مليمكافئ.

3- عينة ملحية تحتوي على 58.44 جرام كلوريد صوديوم 1 لتر. 28 جرام من

دريكس 50 أزال كل أيونات الصوديوم من 500 مليلتر للمحلول الملحي (ماء-

بحر)

- عدد المليمكافئ للمبادل 4.8×28 مليمكافئ / جرام.

$$= 130 \text{ مليمكافئ}$$

- عدد مولات الصوديوم = 58.44 جرام / لتر $(\frac{1}{58.44}) (0.5)$

$$= 5 \times 10^{-1} \text{ مول}$$

عدد المليمول لأيون الصوديوم = $5 \times 10^{-1} \times 1000$ = 500 مليمول

عدد المليمكافى لأيون الصوديوم = $500 \times (1 \text{ مليمكافى}) = 500 \text{ مليمكافى}$.

$500 = \text{مليمكافى للصوديوم} < 130 \text{ مليمكافى للمبادل}$

4- 50 مليلتر من ماء طبيعي مررت على عمود طويل من الراتنج في الشكل الهيدروجيني. جمع الماء الخارج ثم عویر لمحلول من هيدروكسيد الصوديوم $0.01m$ ، ثم أخذ 45.0 مليلتر حتى الوصول إلى التعادل. فما هو تركيز الملح الكلي في 50 مليلتر للعينة الموجودة في العينة؟

كل مليمكافى لشحنة أيون موجبة في العينة متصلة للعمود.

عدد المليمول $NaOH$ = (عدد المليمول H^+)

45 مليلتر $(1 \times 10^{-2} \text{ مول} / \text{ لتر}) = (\text{عدد المليمول } H^+)$.

$(10^{-1} \times 4.5) = (\text{عدد المليمول } H^+)$.

$(\text{عدد المليمول } H^+) = (\text{عدد المليمول } H^+)$.

$(10^{-1} \times 4.5) = (\text{عدد المليمكافى ملح})$

$$\frac{9 \text{ مليمكافى}}{\text{لتر}} = \frac{10^{-1} \times 4.5 \text{ مليمكافى}}{10^{-2} \times 5 \text{ لتر}} = \frac{\text{عدد المليمكافى}}{\text{حجم العينة}} = (\text{تركيز الملح الكلي})$$

5- كيف يمكنك تحضير 500 مليلتر لتركيز 0.01 مول حمض هيدروكلوريك من كلوريد صوديوم نقي، بعمود من راتنج في الشكل الهيدروجيني.

عدد المليمول المطلوبة لحمض الهيدروكلوريك = $500 \text{ مليلتر} \times 0.01 \text{ مول} / \text{ لتر}$

= 5.0 مليمول

المطلوب من عدد المليمول لكلوريد الصوديوم = عدد المليمول من حمض

الهيدروكلوريك وكلوريد الصوديوم المطلوبة = $5 = \frac{1}{10^3} \times 5 = 5 \times 10^{-3} \text{ مول}$.

عدد الجرامات = $58.44 \times 10^{-3} \times 5 = 0.2922$ جرام في 500 مل لتر ماء.

عينة لبن صلبة 25 جرام، أذيت في ماء ورسب كل من الدهون والبروتين. ثبت

الوسط للرشيع عند $PH = 5$ ثم أكمل الحجم إلى 250 مل في دورق قياسي. أخذ 100

مل ثم أجري خلال عمود من راتنج أخذ النحاس على الراتنج. مررت مرة أخرى كمية

من حمض الهيدروكلوريك 40 مل 6% ، ثم جمع في كأس. حلل الوسط بواسطة

بولاجراف، أخذ الشكل مقياس بولاجرافي. وكانت البيانات كالتالي:

الكمية على التدرج	تركيز النحاس
83	1.00
98	1.25
121	1.50
137	1.75
162	2.00
179	2.25
201	2.50

من الشكل (30). تركيز النحاس في 40 مل لتر غسلت بعمود 2.1 مليجرام / لتر.
بعد ذلك احسب كمية النحاس في 100 مل المسحوبة.

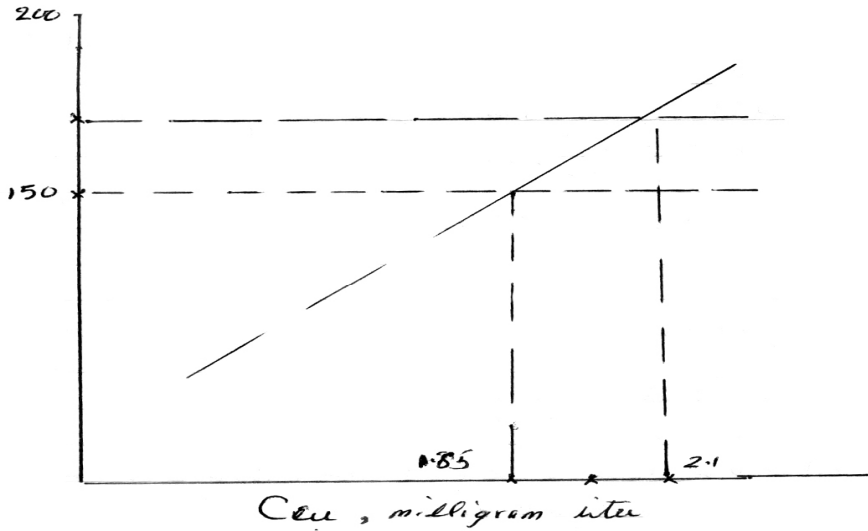
C_{au} - تركيز النحاس في 100 مل

$$100(C_{au}) \text{ مل لتر} = 2.1 \times 40 = 84 \text{ مليجرام} \quad \text{إذا تركيز النحاس} = 2.1 \times \frac{40}{100} = 0.84 \text{ مليجرام / لتر}$$

هذه الكمية لتركيز النحاس في 100 مل وفي 250 مل لتر

إذا الكمية بالجرام أو بالمليجرام في 250 مليلتر.

$$0.84 \text{ مليجرام} \times \frac{250}{1000} = 0.210 \text{ مليجرام}$$



شكل (30) رسم لتعيين Cu في الحليب

قرر كيميائي إجراء فصل الصويوم عن البوتاسيوم بواسطة طريقة أجريت بواسطة Riesmon، Beukenkamp. ولاحظ الكيميائي أن تلاميذه استخدموا معدلاً بطيئاً جداً لعمود طويل جداً للحصول على فصل دقيق وفصل أسرع ثم استخدموا عموداً قصيراً، وتم تسريع في المعدل، وأخذت النتائج التالية:

الحجم الإزاحي مليلتر	أيون الصوديوم ملليمول / لتر	K^+ - بالملليمول / لتر
124	0.7	0.0
132	1.6	0.0
140	3.7	0.0
148	6.2	0.0
156	10.6	0.0
164	18.7	0.0
172	21.9	0.0
180	18.9	0.0
188	10.6	0.2
196	5.5	0.5
204	2.5	1.2
212	0.5	4.6
220	0.0	6.6
228	0.0	9.0
236	0.0	10.4
244	0.0	9.9
252	0.0	8.1
260	0.0	5.8
268	0.0	3.7
276	0.0	2.1
284	0.0	1.4
292	0.0	0.5
300	0.0	0.2

انظر الشكل (31) العام