مسألة 1

تم مزج 40 مل من محلول مائي لحمض الصفصاف تركيزه 13.8 g/L مع 20 مل من الايتر. وبعد الخض وفصل الطبقتين تم تحديد كمية الحمض المتبقية في الطبقة المائية فتبين أنها مساوية لـ 69 mg

1- احسب معامل التوزع وقيم عملية الاستخلاص.

2- احسب مردود الاستخلاص.

الحل: 1) معامل التوزع:

$$K_D = \frac{[A_{or}]}{[A_w]}$$

تركيز الحمض المتبقية $[A_w] = 69/v_w = 69/0.04 = 1725$ mg/L

كمية الحمض الاساسية $M_0 = 13.8 \times 40 = 552$ mg

كمية الحمض المنقولة للطور العضوي: $M_{or} = 552 - 69 = 483$mg

تركيز الحمض بالطور العضوي: $[A_{or}] = 483/20 = 24.15$g/L $= 24150$mg/L

K_D *الاستخلاص ناجح قيم* $K_D = 24150/1725 = 14$ أكبر بكثير من الواحد

2) مردود الاستخلاص:

$$R\% = \frac{D}{D + \frac{V_w}{V_{or}}} \times 100$$

$$R\% = \frac{14}{14 + \frac{40}{20}} \times 100 = 87.5\%$$

مسألة 2

تم إمرار 50 مل من محلول يحوي شوارد الليثيوم على عمود يحوي مبادل شوارد سلفوني ولدى معايرة حموضة المحلول بعد خروجه من العمود تبين أن تركيز البروتونات في المحلول يعادل 10 ميلي مكافئ/ل (الوزن الذري لليثيوم= 7)

1- احسب تركيز محلول الليثيوم بالنظامية .

2- احسب تركيز محلول الليثيوم بالمولارية .

3- احسب عدد ميلي مولات الليثيوم في المحلول المدروس.

4- احسب تركيز الليثيوم بالـ ppm.

الحل:

1) تركيز محلول الليثيوم يساوي تركيز البروتونات ويساوي 10 ميلي مكافئ/ل =0.01N

2) تركيز محلول الليثيوم بالمولارية: عدد المتبادلات هو 1 فالمولارية تساوي النظامية =0.01mol/L

3) عدد ميلي مولات الليثيوم في المحلول أي في 50 مل :0.5 m moL =(10×50)/1000

4) تركيز الليثيوم بالـ ppm.او mg/l : 7O ppm =10×7=

مسألة 3:

لدينا مادة مذابة A في محلول مائي حجمه 50 ml وتركيز المادة المذابة فيه 0.05M استخلصت المادة المذابة من المحلول المائي باستخدام 15 ml من الكلوروفورم وكانت قيمة معامل توزع المادة بين الطورين $K_D = 5$ والمطلوب :

1- احسب كفاءة الاستخلاص لعملية الفصل

2- احسب التركيز النهائي للمادة المذابة A في كل طور

3- احسب حجم الكلوروفورم اللازم لاستخلاص 99.9% من المادة المذابة A

4- احسب عدد مرات الاستخلاص اللازمة للحصول على 99.9% من المادة المذابة A

الحل :

-1

$$R\% = \frac{D}{D+\frac{V_w}{V_{or}}} \times 100$$

$$R\% = \frac{5}{5+\frac{50}{15}} \times 100$$

$$R\% = 60\%$$

2- يحسب التركيز النهائي للمادة في الطور المائي من العلاقة :

$$[A_w]_1 = \frac{[A_O]_w}{1 + D\,\frac{V_{or}}{V_w}}$$

بالتعويض :

$$[A_w]_1 = \frac{0.05}{1 + 5\,\frac{15}{50}}$$

$$[A_w]_1 = 0.02M$$

أما تركيز المادة المنقل الى الطور العضوي يحسب كما يلي :

إن عدد مولات من المادة المذابة في الطور المائي قبل الاستخلاص تساوي :

$$(n_o)_w = [A_o]_w \times V_w$$

$$n = 0.05 \times \frac{50}{1000}$$

$$n = 0.0025\,mol$$

عدد المولات من المادة المذابة المتبقية في الطور المائي بعد الاستخلاص تساوي :

$$(n_1)_w = [A_1]_w \times V_w$$

$$(n_1)_w = 0.02 \times \frac{50}{1000}$$

$$(n_1)_w = 0.001\,mol$$

وبالتالي عدد مولات المادة المنتقلة إلى الطور العضوي (المستخلصة) تساوي :

$$(n_1)_{or} = (n_0)_w - (n_1)_w$$

$$(n_1)_{or} = 0.0025 - 0.001 = 0.0015\,mol$$

ويكون تركيز المادة المذابة النهائي في الطور العضوي يساوي :

$$[A_1]_{or} = \frac{(n_1)_{or}}{V_{or}}$$

$$[A_1]_{or} = \frac{0.0015}{0.015}$$

$$[A_1]_{or} = 0.1\,M$$

3- يحسب حجم الكلوروفورم اللازم لاستخلاص 99.9% من المادة المذابة A من علاقة مردود الاستخلاص :

$$R\% = \frac{D}{D + \frac{V_w}{V_{or}}} \times 100$$

$$99.9 = \frac{5}{5+\frac{50}{V_{or}}} \times 100$$

$$V_{or} = 9990\ ml$$

4- تحسب عدد مرات الاستخلاص اللازمة للحصول على كفاءة استخلاص 99.9 من العلاقة :

$$R\% = \left[1 - \frac{1}{(1 + D\ \frac{V_{or}}{V_w})^n}\right] \times 100$$

$$99.9 = 100 - \frac{100}{(1+5\ \frac{15}{50})^n}$$

$$100 - 99.9 = \frac{100}{(2.5)^n}$$

$$(2.5)^n = \frac{100}{0.1}$$

$$(2.5)^n = 1000$$

نأخذ لوغاريتم الطرفين نجد :

$$n \log(2.5) = \log(1000)$$

$$0.3979\ n = 3$$

وبالتالي n=7.53 وبالتالي عدد مرات الاستخلاص اللازمة للحصول على كفاءة استخلاص 99.9% يساوي 8

مسألة 4 :

لدينا مادة مذابة في محلول مائي حجمه 10 ml وثابت توزع المادة يساوي 20 بين بالحساب أيهما أفضل من حيث كفاءة الاستخلاص :

1- الاستخلاص بواسطة 20 ml من المذيب العضوي لمرة واحدة .

2- الاستخلاص بواسطة 10 ml من المذيب العضوي لمرتين متتاليتين.

الحل:

$$R\% = \left[1 - \frac{1}{(1 + D\ \frac{V_{or}}{V_w})^n}\right] \times 100$$

$$1)\ R\% = \left[1 - \frac{1}{(1 + 20\ \frac{20}{10})^1}\right] \times 100$$

R% = 97.56%

$$2)\ R\% = \left[1 - \frac{1}{(1+20\ \frac{10}{10})^2}\right] \times 100$$

R% = 99.77%

الطريقة الثانية أفضل من حيث كفاءة الاستخلاص

أمثلة تطبيقية للكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء*HPLC*:

1- تحديد الباراسيتامول والايبوبروفن في المستحضر الصيدلاني اكسترابروفن باستخدام *HPLC*.

شروط التحليل الكروماتوغرافية المثلى التي تم التوصل إليها:

1-العمود الكروماتوغرافي C_{18} أبعاده.($3.9mm \times 150mm,\ 5\mu m$)

2-درجة الحرارة هي درجة حرارة الغرفة.

3- *الكاشف المستخدم هو كاشف الأشعة فوق البنفسجية* UV *وطول موجة الكشف*

$\lambda = 214nm$.

4 - *زمن التحليل الكلي* 7 min.

5- حجم الحقنة $20\ \mu l$.

6-الطور المتحرك المستخدم هو مزيج من (ميتانول- ماء– حمض الفوسفور) وبنسبة مزج (*0.3: 24.7:75*).

اختير هذا المزيج كطور متحرك ومحل للعينات أيضاً، وذلك لأسباب متعددة أهمها:

المركبات المدروسة جميعها تنحل فيه، ولا يمتص الضوء عند طول الموجة التي يتم عندها التحليل وهي $214nm$ ويمتلك درجة فصل (عامل تفريق) $R>2$ بالإضافة إلى رخص ثمن هذا

المحل الذي يقلل من الكلفة الاقتصادية للتحاليل.

7- *معدل سرعة التدفق* r=0.8ml/min.

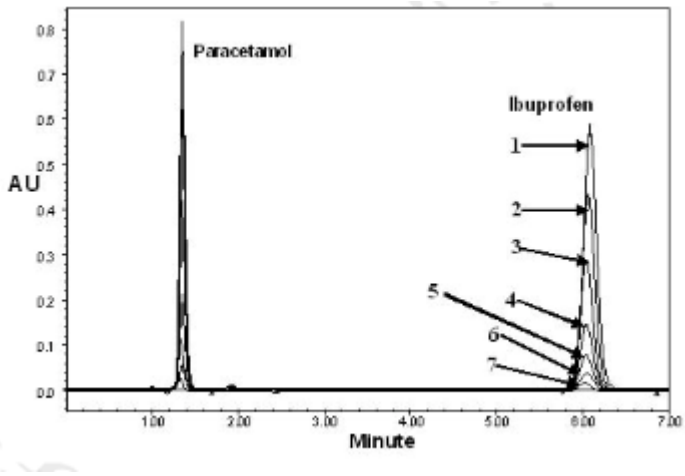
تحضير السلسلة العيارية:

حضرت سلسلة عيارية بتراكيز متزايدة من الباراسيتامول ضمن المجال (*2.5-80 µg/ml*)

وسلسلة عيارية أخرى من الايبوبروفن مجالها (*3-100µg/ml*).

سجلت كروماتوغرامات العائدة للسلسلة العيارية لكل من الباراسيتامول والايبوبروفن فكانت كما

يلي الشكل(*1*):

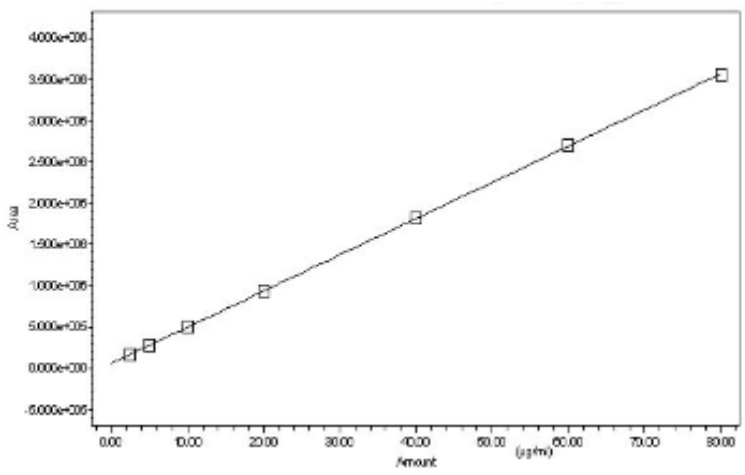


أخذ من الشكل السابق مساحة القمة المقابلة لكل تركيز بالنسبة للبارسيتامول كما في الجدول

الآتي:

	Sample Name	Peak Name	Level	Amount	Response
1	Standard (7)	Paracetamol		2.500	1.662e+005
2	Standard (6)	Paracetamol		5.000	2.696e+005
3	Standard (5)	Paracetamol		10.000	4.934e+005
4	Standard (4)	Paracetamol		20.000	9.284e+005
5	Standard (3)	Paracetamol		40.000	1.824e+006
6	Standard (2)	Paracetamol		60.000	2.703e+006
7	Standard (1)	Paracetamol		80.000	3.551e+006

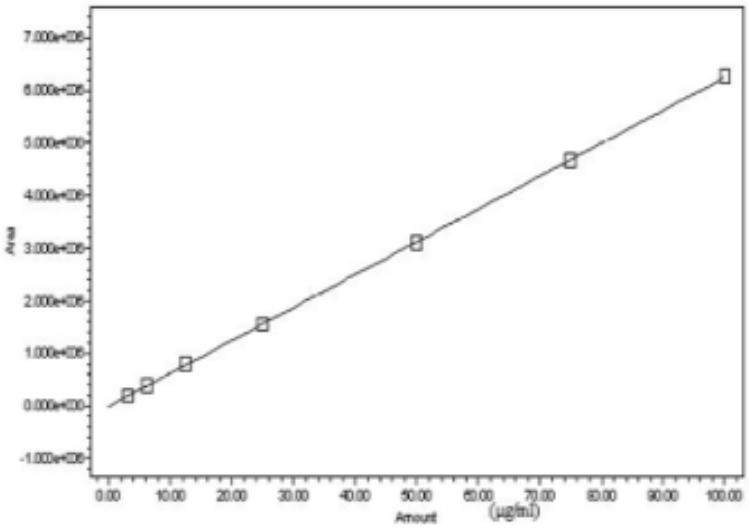
ثم رسمت العلاقة ما بين مساحة القمة والتركيز فحصلنا على الخط البياني الآتي:



أخذ أيضاً من *الشكل* (*1*) مساحة القمة المقابلة لكل تركيز بالنسبة للايبوبروفن كما في الجدول الآتي:

	Sample Name	Peak Name	Level	Amount	Response
1	Standard (7)	ibuprofen		3.125	1.964e+005
2	Standard (6)	ibuprofen		6.250	3.911e+005
3	Standard (5)	ibuprofen		12.500	7.921e+005
4	Standard (4)	ibuprofen		25.000	1.560e+006
5	Standard (3)	ibuprofen		50.000	3.110e+006
6	Standard (2)	ibuprofen		75.000	4.683e+006
7	Standard (1)	ibuprofen		100.000	6.259e+006

ثم رسمت العلاقة ما بين مساحة القمة والتركيز فحصلنا على الخط البياني الآتي:



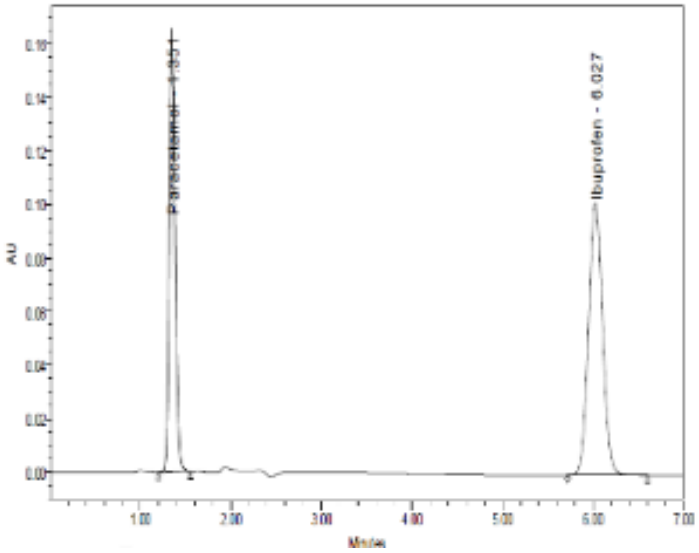
بعد الحصول على معادلة الخط البياني العياري نقوم بتحضير العينة

تحضير العينات وهي عبارة عن مضغوطات:

لتحضير محلول عينة الاختبار لمستحضراكستارابروفن مضغوطات وزن ما لا يقلعن عشرين مضغوطة، وحددالوزن المتوسط للمضغوطة الواحدة، من ثم طحنت المضغوطات، جميعها طحناً جيداً وأخذ منها مايعادل الوزن الوسطي لمضغوطة واحدة، أذيبت الوزنة بكمية مناسبة من الطورالمتحرك بالاستعانة بجهازالأمواج فوق الصوتية ثم نقل المحلول إلى دورق حجمي سعة *100 ml* وأكمل الحجم حتى العلام بالطور المتحرك.

حيث كانت تراكيز المواد الفعالة الافتراضية وفق الشركة المصنعة بالنسبة لمستحضر المواد اكسترابروفن هو*16.2 µg/ml* باراسيتامول و*20 µg/ml*ايبوبروفن.

بعد الانتهاء من تحضير العينة نقوم بحقن العينة الحاوية على مزيج من باراسيتامول والايبوبروفن معاً وتسجيل الكروما توغرام العائد لها فكان كما يلي:



نأخذ من الكروماتوغرام السابق مساحة قمة عينة باراسيتامول ومساحة قمة عينة ايبوبروفن ونعوضها في معادلة الخط البياني للسلسلة العيارية لكل من باراسيتامول وايبوبروفن فنحصل على تركيز المادتين في مستحضر اكسترابروفن كما هو موضح فيالجدول الآتي:

	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	% Height	Amount	Units
1	Paracetamol	1.351	720119	39.67	161283	61.27	16.254	ug / ml
2	Ibuprofen	6.027	1095074	60.33	101944	38.73	20.007	ug / ml

2- تحديد فيتامينات ثيامين هيدروكلوريد*B1*، حمض الاسكوربيك *C*، النياسيناميد*PP*، سيانوكوبلامين *12B* وريبوفلافين*B2* باستخدام طريقة *HPLC*.

شروط التحليل الكروماتوغرافية المثلى التي تم التوصل إليها لفصل الفيتامينات:

1-العمود الكروماتوغرافي من النوع C_{18} أبعاده.(*4.6 mm×250mm, 5µm*)

2-درجة الحرارة هي درجة حرار ة الغرفة.

3- *الكاشف المستخدم هو كاشف الأشعة فوق البنفسجية* UV *وطول موجة الكشف*

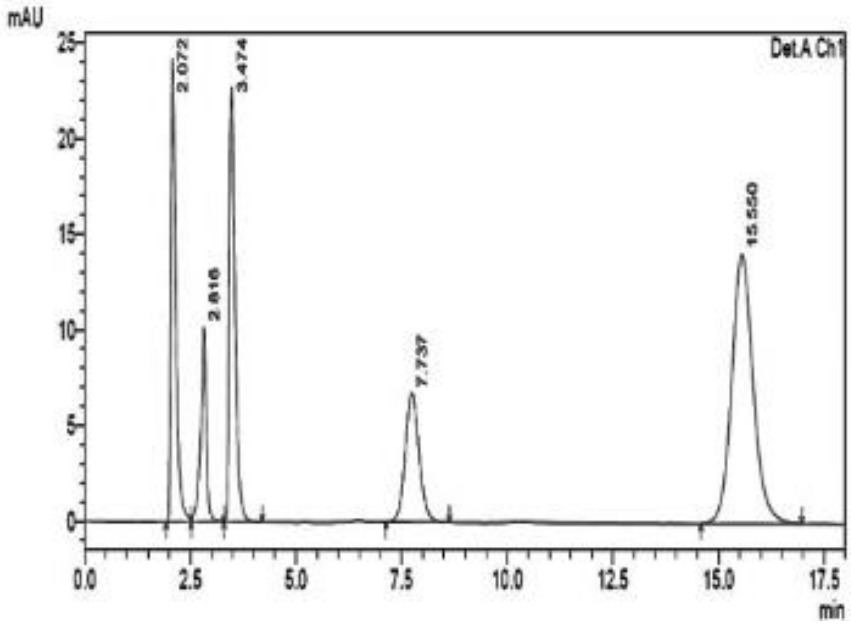
λ= 265nm.

4 - *حجم الحقنة* 20 µl.

5- الطور المتحرك المستخدم هو مزيج من (ميتانول- ماء– حمض الخل الثلجي) وبنسبة مزج (*1:69:30*).

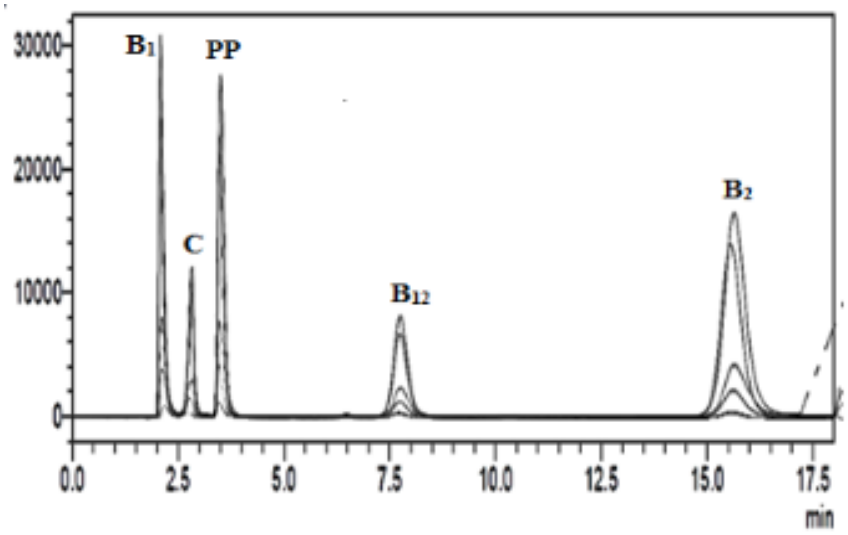
6- *معدل سرعة التدفق* r=1ml/min.

طبقت الشروط المثلى على محاليل عيارية للفيتامينات محضرة جميعها بتركيز *10 mg/l* عدا فيتامين B_{12} تركيزه *30 mg/l* فحصلنا على الكروماتوغرام الآتي وذلك من أجل إيجاد زمن الاحتفاظ لكل فيتامين:



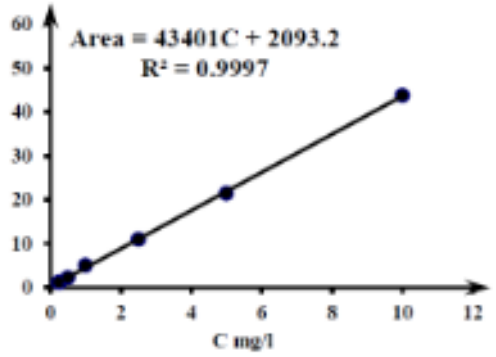
تحضير السلسلة العيارية لكل فيتامين والغاية منها إيجاد المجال الخطي لكل فيتامين:

حضرت عدد من المحاليل العيارية بتراكيز متزايدة لكل فيتامين ورسم الكروماتوغرام مابين الإشارة التحليلية (مساحة القمة الكروماتوغرافية والتركيز) فكانت على الشكل:

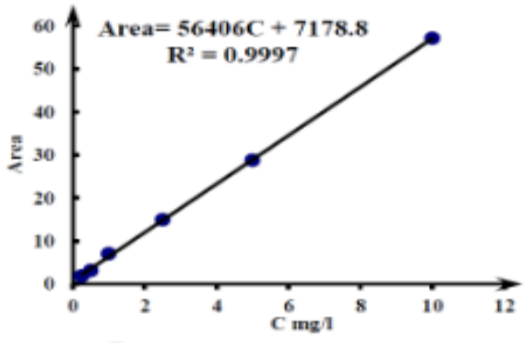


أخذ من الشكل السابق مساحة كل قمة كروماتوغرافية المقابلة للتركيز من أجل كل فيتامين ورسمت العلاقة الخطية:

من أجل الفيتامين B_2: المجال الخطي للتراكيز *(0.25-10) mg/l*



من أجل الفيتامين PP : المجال الخطي للتراكيز *(0.25-10) mg/l*



نم نقوم بسحب كروماتوغرام العائد للعينة ونعوض قيمة المساحة الناتجة من الكروماتوغرام مع معادلة الخط البياني الخاصة بكل فيتامين وبالتالي نوجد تركيز الفيتامين في العينة.

مسألة:

لدينا عمود كروماتوغرافي له الخصائص الآتية:

طول العمود	40 Cm
سرعة الجريان	21.05 cm/min
V_M	62.6ml
V_S	19.6ml

حصلنا على كروماتوغرام للمركبات وكانت المعطيات كما يلي:

المركب	زمن الاحتفاظ min	H, cm
مركب غير مستبقى	?	-
متيل الهكسان الحلقي	10	0.0144
التولوين	13.3	0.0144

والمطلوب احسب:

1- -زمن مرور الطور المتحرك في العمود.

2- معامل توزع كلاً من متيل الهكسان الحلقي والتولوين.

3- احسب حجم الاحتفاظ لكل مكون .

4- عدد الطبقات النظريةوعرض القمة الكروماتوغرافية لكل مكون.

الحل:

1- -يحسب زمن مرور الطور المتحرك في العمود من العلاقة:

$$t_M = \frac{L}{u}$$

$$t_M = \frac{40}{21.05}$$

وبالتالي : $t_M = 1.9$ min

2- نستطيع حساب معامل التوزع وفق المعطيات السابقة من العلاقة:

$$t_R = t_M.(1 + D\frac{V_S}{V_M})$$

من أجل متيل الهكسان الحلقي:

$$10 = 1.9.(1 + D\frac{19.6}{62.6})$$

وبالتالي:

$$10 = 1.9 + 0.59488D$$

$$D = 13.61$$

من أجل التولوين:

$$13.4 = 1.9.(1 + D\frac{19.6}{62.6})$$

وبالتالي:

$$13.4 = 1.9 + 0.59488D$$

$$D = 19.33$$

3- يحسب حجم الاحتفاظ من العلاقة:

$$V_R = V_M + D\ V_S$$

من أجل متيل الهكسان الحلقي:

$$V_R = 62.6 + 13.61 \times 19.6$$

$$V_R = 329.356 \text{ ml}$$

من أجل التولوين:

$$V_R = 62.6 + 19.33 \times 19.6$$

$$V_R = 441.468 \text{ ml}$$

4- تحسب عدد الطبقات النظرية من:

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

$$N = \frac{40}{0.0144} = 2777.77$$

تحسب عرض القمة الكروماتوغرافية من العلاقة:

$$N = (\frac{4t_R}{w})^2$$

من أجل متيل الهكسان الحلقي:

$$2777.77 = (\frac{4x10}{w})^2$$

وبالتالي:W= 0.758 min

من أجل التولوين:

$$2777.77 = (\frac{4x13.4}{w})^2$$

وبالتالي:W= 1.016 min

مسألة:

يعطي الايزو أوكتان ونظامي الأوكتان قمتين كروماتوغرافيتين زمن احتفاظهما 800 sec وعلى الترتيب على عمود يحوي 8100 طبقة نظرية والمطلوب:

احسب درجة الفصل التي سنحصل عليها إذا حقنت عينة تحوي المكونين في هذا العمود.

$$R = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{W_1 + W_2}$$

يجب حساب عرض القمة الكروماتوغرافية لكل مكون:

$$N = (\frac{4t_R}{w})^2$$

من أجل ايزو أوكتان:

$$8100 = (\frac{4x800}{w})^2$$

$$8100W^2 = 10240000$$

$$W = 35.555 \text{ sec}$$

من أجل أوكتان:

$$8100 = (\frac{4x815}{w})^2$$

$$8100W^2 = 10627600$$

$$W = 36.222 \text{sec}$$

وبالتالي درجة الفصل:

$$R=\frac{2(tR_2-tR_1)}{W_1+W_2}$$

$$R=\frac{2(815-800)}{35.555+36.222} =$$

$$R = 0.417$$