دراسة الكفاءة التحليلية لثلاثة انواع من الاطوار السائلة الثابتة عند استخدامها لفصل وتقدير مركبات كلوريد المثيل السيلينية بتقنية غاز سائل كروماتوغرافي

هيفاء عبد المجيد الشيخلي *

تاريخ قبول النشر ٢٠٠٣/١/١٨

الخلاصة

تمت دراسة الكفاءة التحليلية لثلاثة انواع من الاطوار السائلة الثابتة المستعملة بتقنية غاز سائل كروماتوغرافي وهم(p-nitrotoluene و o-nitrotoluene و m-nitrotoluene) استخدمت هذه الأطوار لفصل وتقدير مركبات كلوريد المثيل السيلينية [$SiCl_4$,CH_3 $SiCl_3$,$(CH_3)_2$ $SiCl_2$,$(CH_3)_3$ SiCl] المستحصل عليها من مفاعل الطبقة المميعة ، اظهرت النتائج ان الطور (m-nitrotoluene)ذو كفاءة تحليلية عالية حيث امكن بواسطته الحصول على فصل تام لهذه المركبات ، كما انه اعطى نتائج احصائية جيدة عند استخدامه لتقدير كمية مكونات النموذج الحي ، مما يوضح اهمية هذا الطور في الدراسات الكمية.

المقدمة

تحتل مركبات كلوريد المثيل السيلينية[$SiCl_4$,CH_3SiCl_3 ,$(CH_3)_2$ $SiCl_2$,$(CH_3)_3$ SiCl] جزءاً مهما من كيمياء مركبات السليكون العضوية[1-4]حيث انها تعتبر مواداً اولية ووسطية في تحضير العديد من المركبات ، ونظرا لاهميتها كان لا بد من ايجاد طريقة سريعة وذات دقة وحساسية عاليتين لفصل وتحليل وتقدير المزيجات المختلفة لهذه المركبات وقد تميزت طريقة غاز سائل كروماتوغرافي من بين جميع الطرق التحليلية الاخرى وأبدت كفاءة عالية في التحليل النوعي والكمي للمكونات المختلفة من مركبات كلوريد المثيل السيلينية . فقد استخدم مجموعة من العلماء[5-8] مادة النتروبنزين لفصل هذه المكونات بعد تحويلها الى مشتقات ،بينما استخدم العالم[9] Palamarchuk وجماعته مادة benzel benzoate كطور سائل ثابت والطابوق الناري كطور ساند لفصل المشتقات السابقة. العالم [10] Fritz وجماعته توصلوا الى فصل هذه المركبات باستخدام غاز –صلب كروماتوغرافي مستخدمين عدة اطوار صلبة ثابتة مثل الكاربون المنشط السليكاجيل ،الزيولايت ،و الالومينا وقد حصلوا على نتائج غير مشجعه حيث كان الفصل رديئاً. لقد ظل الفصل المباشر لهذه المركبات بمثابة مشكلة يصعب حلها وذلك لتقارب الصفات الفيزيائية والكيميائية لهذه المكونات ، ونظرا لاهمية مركبات كلوريد المثيل السيلينية ولتطبيقاتها الواسعة في المجال الصناعي والطبي كان لا بد من ايجاد وسيلة لفصلها كما هي لتجنب أي خسارة قد تحصل جراء تحويلها الى مشتقاتها وتوفيرا للوقت والجهد لذا ، فقد انصبت هذه الدراسة على هذا الهدف بالتحديد لذا استخدمت طريقة غاز سائل كروماتوغرافي للتحليل المباشر لهذه المركبات وقد استخدمت ثلاثة مواد هي (p -nitrotoluene و o-nitrotoluene وكذلك m-nitrotoluene) تم اختبار كفائتهم التحليلية كاطوار سائلة ثابتة (حيث تم تحضيرهم بنسبة 20% وباستخدام Chromosorb W كطور ساند) في فصل هذه المكونات فصلا تاماً ليسهل فيما بعد دراستها كميا ً.

* دكتوراه – أستاذ مساعد – قسم الكيمياء – كلية العلوم للبنات – جامعة بغداد

الجزء العملي

أ-الأجهزة

لقد استخدم جهاز غاز كروماتوغرافي نوع Beckman GC -45 مزود بنوعين من المجسات FID و TCD وقد استخدم مجس TCD خلال هذه الدراسة.الغاز الناقل هو غاز النتروجين وبنقاوة 99.99 % وبسرعة جريان مقدارها30 مللتر/دقيقة حيث بقيت ثابتة طيلة فترة الدراسة. استخدمت اعمده بشكل حرفUوبطول 2 متر وبقطر خارجي0.25 إنج، ملئت بالاطوار السائلة o-nitrotoluene و p-nitrotoluene و m-nitrotoluene ، تم تحضيرها بنسبة 20% من الوزن الكلي وذلك باذابة الوزن المحسوب في كمية كافية من الايثانول وخلطة مع الوزن المناسب من الطور الساند [AW[1]- DMCS Chromosorb W 80-100 mesh.]

لقد تم تطبيع الاعمده [11] بتسخينها لمدة 12 سلعة بدرجة حرارة 20-100°م بمعدل زيادة مقدارها 5° م/ساعة.

ثبتت درجة حرارة المجس بمقدار 50°م اكثر من درجة حرارة العمود والتي كانت 30°م اما درجة حرارة مدخل العمود فكانت 30°م اكثرمن درجة حرارة العمود لضمان تبخر جميع مكونات النموذج.افضل حساسية للجهاز وجدت عمليا فكان مقدارها 16 اذ تم الحصول على افضل شكل وارتفاع للاشارة الناتجة عند هذه القيمة .

الضغط في مخرج ومدخل العمود كان 5.8 و 14.7 باوند /انج^2 على التوالي . تم التسجيل باستخدام مسجل نوع [Servoscrib IS, RE 543.20] وبسعة 1 ملي فولت. سرعة التسجيل كانت 0.5 سم /دقيقة .

ب- المواد الكيميائية

جميع المواد التي استخدمت كانت مستوردة من شركة BDH وفي اعلى درجات النقاوة والتي كانت مؤكدة من خلال دراستنا حيث اعطت خط اساس مستقر جدا واشارات مميزة ومنفردة اختص بها كل مركب من المركبات المدروسة. اما النموذج الحي فتم الحصول عليه من مفاعل الطبقة المميعة العراقي.

جـ-تحضير النماذج

قد تم تحضير مزيج سائل من مركبات كلوريد المثيل السيلينية من المواد القياسية وذلك بمزج حجوم متساوية (1 مللتر) من كل مادة من المواد تحت الدراسة. لقد تم حقن كل مادة من مكونات المزيج منفردة في الجهاز لمعرفة تتابع خروجها ليسهل التعرف عليها في المزيج من خلال مطابقة ازمان الاحتجاز .استعملت سرنجة (ابره) من نوع هاملتون وبسعة10 ماكرولتر لغرض حقن النماذج .اتبعت طريقة القياس الداخلي لاستكمال الدراسة الكمية على النموذج الحي وقد اختيرت مادة n-pentane كأفضل قياس داخلي. تم تحضير المزيج للدراسة الكمية وذلك بخلط 100 مليكرولتر من n-pentane مع 50 مايكرولتر من كل مكونة من مكونات كلوريد المثيل السيلينية.

النتائج والمناقشة

تم حساب حجم الاحتجاز النوعي Vg^{o} للمواد من المعادلة التالية[12]

$$Vg^{\circ} = \frac{V_n}{W_l}$$

حيث V_n هو حجم الاحتجاز للمركبات السيلينية و W_l وزن الطور السائل الثابت .

الجدول رقم (1) يوضح قيم Vg° بدرجة 30°م على الاطوار السائلة الثابتة الثلاثة .

تم حساب عامل الفصل $\alpha_{2,1}$ لهذه المركبات من المعادلة التالية[13]

$$\alpha_{2.1} = \frac{Vg_2^{\circ}}{Vg_1^{\circ}}$$

وتم تثبيت القيم في جدول رقم (2) على الاطوار السائلة الثابتة الثلاثة .

تم حساب قيم معامل الاستجابة النسبي K لكل مكونة من المكونات السيلينية لغرض اجراء الدراسة الكمية وباستخدام الطور (m-nitrotoluene) كطور سائل ثابت بالاستعانة بالمعادلة التالية [14]

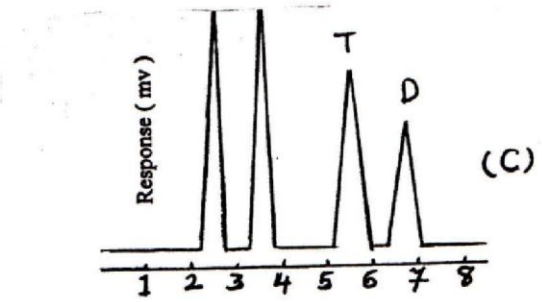
$$K = \frac{Ac.W_i}{Ai.W_c}$$

حيث A_i, A_c هما مساحة الاشارة للمركب السيليني وللقياس الداخلي على التوالي و W_c و W_i هما وزن المركب السيليني والقياسي الداخلي على التواليحيث استخدم n-pentane كقياس داخلي. الجدول رقم (3) يوضح قيم K لجميع المركبات .

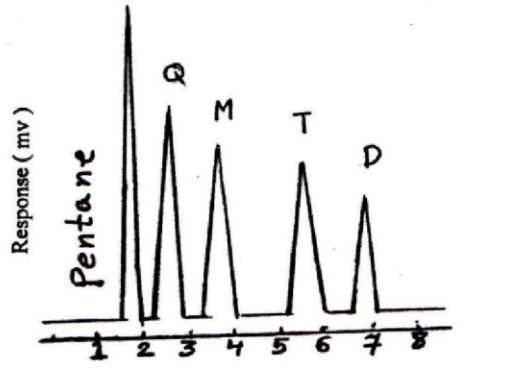
تم حساب الدقة والضبط لاربعة تجارب اجريت على النموذج الحي المستحصل عليه من مفاعل الطبقة المميعة وتم تثبيت النتائج في جدول رقم (4) .يبين الشكل رقم (1) ان تتابع خروج المكونات كان تبعا لقطبيتها.

اوضحت الدراسة ان أكفأ الأطوار السائلة الثابتة هو (m-nitrotoluene) حيث حصلنا من خلاله على فصل تام للمكونات الاربعة بينما حصل تداخل لهذه المكونات باستخدام الطورين (p-nitrotoluene و o-nitrotoluene)الأمر الذي شجعنا على إجراء دراسة كمية على الطور (m-nitrotoluene) من خلال ايجاد قيم عامل الاستجابة النسبي لكل مادة من مواد المزيج وباستخدام طريقة القياس الداخلي لتقدير مكونات النموذج الحي الجدول رقم (4) ، وقد اختير n-pentane كأفضل قياس داخلي لعدم تداخل زمن احتجازه مع ازمان احتجاز بقية المكونات كما يوضح الشكل رقم (2).

لقد اظهرت القيم الاحصائية المثبتة في الجدول رقم (5) الكفاءة التحليلية العالية لطور m-nitrotoluene في التقدير الكمي لمركبات كلوريد المثيل السيلينية .



شكل رقم (1) كروماتوغرام يمثل مركبات كلوريد المثيل السيلينية بدرجة 30°م باستخدام لطوار : (a) o-nitrotoluene (b) p-nitrotoluene (c) m-nitrotoluene



شكل رقم (2) كروماتوغرام يمثل التحليل الكمي لمركبات كلوريد المثيل السيلينية بدرجة 30°م

جدول رقم (1) قيم حجم الاحتجاز (V_g^0 ملتر /غم) لمركبات كلوريد المثيل السيلينية بدرجة حرارة 30°م

المركب	o-nitrotoluene	p-nitrotoluene	m-nitrotoluene
Q $SiCl_4$	25.3	22.4	28.6
M $(CH_3)_3SiCl$	26.5	23.3	40.1
T CH_3SiCl_3	30.7	26.8	65.3
D $(CH_3)_2SiCl_2$	31.3	27.2	85.2

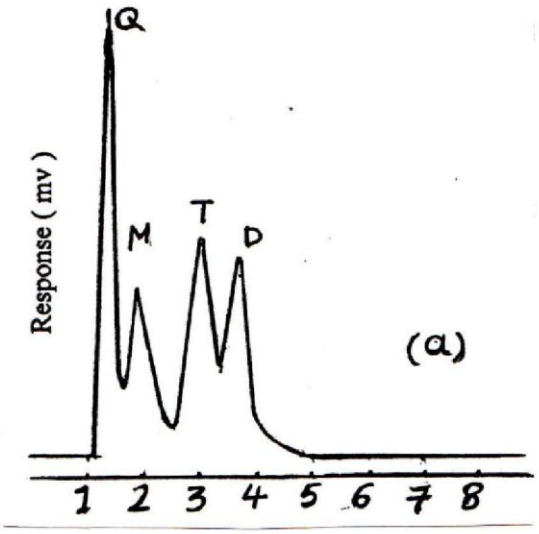
جدول رقم (2) قيم عامل الفصل ($\alpha_{2,3}$) لمركبات كلوريد المثيل السيلينية بدرجة 30°م

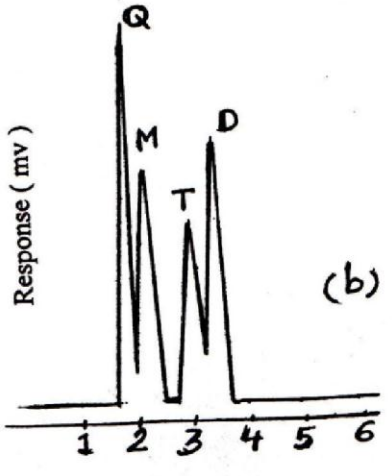
المركب	o-nitrotoluene	p-nitrotoluene	m-nitrotoluene
M $(CH_3)_3SiCl$	1.05	1.04	1.40
T CH_3SiCl_3	1.16	1.15	1.63
D $(CH_3)_2SiCl_2$	1.02	1.01	1.30

جدول رقم (3) قيم عامل الاستجابة (K_i) لمركبات كلوريد المثيل السيلينيه باستخدام الطور m-nitrotoluene بدرجة 30°م

المركب	الوزن ملغم	المساحة (1)	K_1	المساحة (2)	K_2	المساحة (3)	K_3	المساحة (4)	K_4
n-pentane	1.05	1.21	1.00	1.20	1.00	1.21	1.00	1.24	1.00
Q $SiCl_4$	1.23	1.73	1.22	1.70	1.21	1.73	1.23	1.76	1.22
M $(CH_3)_3SiCl$	0.71	1.07	1.31	1.08	1.33	1.07	1.33	1.11	1.32
T CH_3SiCl_3	1.05	1.64	1.36	1.62	1.35	1.64	1.36	1.67	1.36
D $(CH_3)_2SiCl_2$	0.88	1.14	1.13	1.11	1.11	1.14	1.11	1.15	1.12

$K_Q = (1.22+1.21+1.23+1.22)/4 = 1.22$
$K_M = (1.31+1.33+1.33+1.32)/4 = 1.32$
$K_T = (1.36+1.35+1.36+1.36)/4 = 1.36$
$K_D = (1.13+1.11+1.11+1.11)/4 = 1.12$





References

1. Alyushin, M.T. Restn. Dermatol. I.Venerol.38.No.10,36 1964 ;C.A. 62,2664 (1965).
2. Bueche, A.M. and C.S. Oliver, U.S Patent 2, 994, 809 1961 ; C.A 55, 22703 (1961).
3. Lowen, W.K. and E.C. Broge, j. Phys. Chem. 65, 16 1961.
4. Slavina, N.G. Brit. Patent 896, 656 1962 ; C. A. 57, 4886, (1962).
5. Friedrich, K. Chem. and Ind. , P. 47 1957.
6. Garzo, G. F. Till and I. Till, Acta Chem. Hung . 51,359 1962.
7. Jiri Soucek, Zdneck, Zadak, and josef Zezulka, Chem Prumyst 16 (1), 16 1966 ; C.A. 64, 96569 (1966).
8. Lengyel, B. G. Garzo and T. Szeleky, Acta Chem. Asad. Sci. Hung.37, 37 1963 ; C.A. 59, 4541 c (1963).
9. Palamarchuk, N.A. S.V. Syavtsillo, N.M. Turkel Tueb, and V.T Shemyatenkova, Analit, Khim., 13, 277 1963 ; C.A. 59, 6994 (1963)
10. Fritz G. and D. Ksinsik, Z. Anorg. Allegm. Chem 304, 241 1960.
11. Jannings, W. E. Mittlefehldt and P. Stremple "Analytical Gas Chromatography " 2nd Ed. Academic Press, London, 1997
12. Dal Nogare, S. R.s Jr. Juret, "Gas – Liquid Chromatography" Intescience, New York, 1962.
13. Habboush, A.E. and A.M. Amarin, Talanta, 21, 927 1974.
14. Al-Shaikhly, H.M. Ph. D. Thesis, University of Baghdad, 1996.

جدول رقم (4) الدقة (precision) في تحليل النماذج التي لمركبات كلوريد السليليب باستخدام الطور (m-nitrotoluene) بدرجة حرارة 30°م

% R.S.D	حجم النموذج 10-مايكرو لتر		حجم النموذج 10-مايكرو لتر		حجم النموذج 10-مايكرو لتر		حجم النموذج 10-مايكرو لتر		المركب
	الوزن %	الوزن ملغم عمليا	الوزن %	الوزن ملغم عمليا	الوزن %	الوزن ملغم عمليا	الوزن %	الوزن ملغم عمليا	
0.12	3.47	0.31	3.65	0.33	3.59	0.32	3.37	0.30	$SiCl_4$
0.15	13.21	0.18	13.48	1.22	1.47	1.20	13.24	1.18	$(CH_3)_3$ SiCl
0.24	70.66	6.31	70.17	6.35	70.59	6.29	70.70	6.30	CH_3 $SiCl_3$
0.17	12.65	1.13	12.71	1.15	12.35	1.10	12.68	1.13	$(CH)_2$ $SiCl_2$

جدول رقم (5) الدقة والضبط في تحليل نماذج قياسية من مركبات كلوريد المثيل السيليبنية باستخدام الطور (m-nitrotoluene) بدرجة حرارة 30°م

%R.S.D	الضبط %	الوزن المحسوب (ملغم)	الوزن الحقيقي (ملغم)	رقم التجربة
				$SiCl_4$
0.67	2.10	1.43	1.40	1
	0.70	1.41	1.40	2
	2.10	1.43	1.40	3
	1.40	1.42	1.40	4
				$(CH_3)_3$ SiCl
1.11	-2.40	0.83	0.85	1
	-3.50	0.82	0.85	2
	-3.50	0.82	0.85	3
	1.18	0.86	0.85	4
				CH_3SiCl_3
0.44	-1.54	1.38	1.30	1
	1.54	1.32	1.30	2
	-0.77	1.39	1.30	3
	0.77	1.31	1.30	4
				$(CH_3)_2$ $SiCl_2$
0.87	-1.82	1.08	1.10	1
	-2.73	1.07	1.10	2
	0.91	1.11	1.10	3
	-0.73	1.07	1.10	4

Q = $SiCl_4$
M=$(CH_3)_3SiCl$
T = CH_3 $SiCl_3$
D = $(CH_3)_2$ $SiCl_2$

5

The analytical potentiality of three different liquid stationary phases in analysing methylchlorosilanes by gas – liquid chromatography

Haifa'a A.M. Al-Shaikhly

Chemistry Dept. -College of Science for women -University of Baghdad

Abstract

Organohalosilanes constitute an important subject in the chemistry of organosilicon compounds. Being starting materials and intermediates in the synthesis of a large number of various compounds so it is very important to get such materials in its highest purity ,but the separation of methylchlorosilanes was still a big problem, due to the great similarity in their physical and chemical properties, making its analysing very difficult. For this reason their must be a good method of separation dealing with these compounds, gas- liquid chromatography proved that it was the best, specially when (m-nitrotoluene) was used as a stationary liquid phase, it gave a complete separation and a good statistical results