انظمة الاستخلاص

1- استخلاص جزيئات بسيطة

ان نظام الاستخلاص يعتمد على توزيع الجزيئات البسيطة مثل اليود بين طورين أحدهما مائي والاخر عضوي غير قطبي لا يمتزج مع الطور المائي من جهة ولايوجد تاثير متبادل بين الطورين ان اختلاف ذوبانية الجزيئية في الطورين هو الذي يحدد نسبة توزيعها وبما ان جزيئات اليود تساهمية فتكون ذوبانيتها في الطور العضوي عادة ان التاثير المتبادل بين جزيئات المذيب العضوي هو اقل من التاثير الموجود بين جزيئات الماء مما يؤدي الى جعل الطور العضوي مهيأ لاستقبال تلك الجزيئات أكثر من الطور المائي.

عند عدم نشوء توازنات كيميائية فان توزعهما بين الطورين سيجري حسب قانون توزيع الثرموداينميكي.

ان الجزيئات العضوية عديمة الشحنة تذوب في المذيبات العضوية بينما الايونات المتاينة تبقى في الطبقة المائية اما الغازات فلا تميل للاذابة في الطبقة العضوية حيث تشرك الفلز بطريقة ما في جزيئة كبيرة ثم يمتد مع ايون اخر بشحنة معاكسة لتكوين مزدوج متعادل كما في استخلاص الحديد fe^{+2} في محيط حامضي HCl الى عضوي ثنائي اثيل ايثر حيث يتاكسد معقد كلوريد الحديد مع ذرة الاوكسجين في المذيب.

2- تكوين عضائد مع الكواشف العضوية

الاملاح اللاعضوية المتميئة لها قابلية ذوبان في الماء أكبر من قابلية ذوبانها في المذيبات العضوية بينما المركبات العضوية تكون العكس ما لم تكن حاوية على مجاميع محبة للماء مثل OH^-, SO_3^{-2} بصورة كافية. وان قابلية ذوبان الاملاح اللاعضوية يمكن تخفيفها الى الحد الدنى عن طريق تفاعل هذه الكاتيونات مع الكواشف العضوية وان عمل هذه الكواشف هو جزيئات الماء المتحررة مع الايونات الفلزية والتي هي السبب في ذوبانية هذه الايونات الفلزية. ان تكوين جزيئة مخلبية مع كاشف عضوي هي الطريق الاكثر استخداما لاستخلاص الفلزات وان هذه المركبات (المعقدات الكليتية) غالبا ما تكون ملونة وذائبة في الطبقة العضوية ومترسبة في الطبقة المائية.

<u>مثال تطبيقي:</u> ان أكثر الكواشف العضوية تكون حوامض ضعيفة متاينة في الماء ان تكوين المعقد المخلبي بين البروتون القابل للتاين ينزاح بواسطة ايون الفلز وان الشحنة على المركب العضوي تعادل الشحنة على الايون الفلزي كما في استخلاص الرصاص مع الداي ثايوزون حيث تتضمن عملية الاستخلاص 4 خطوات: -

الخطوة الاولى: توزع الكاشف العضوي HR بين الطبقتين العضوية والمائية:

$$(HR)_W \rightleftharpoons (HR)_O$$

$$Kd\ HR = \frac{(HR)_O}{(HR)_W}$$

الخطوة الثانية: بما انه حامض ضعيف (HR)w فانه يتاين

$$(HR)_W \rightleftharpoons R^- + H^+$$

$$Ka = \frac{[R^-][H^+]}{(HR)_W}$$

الخطوة الثالثة: يتفاعل الايون الفلزي m^{+n} مع عدد n من الكاشف العضوي ويكون mRn كما في المعادلة:

$$m^{+n} + nR^- \longrightarrow mR_n \quad complex$$

$$Kf = \frac{[mR_n]}{[m^{+n}][R^-]^n}$$

الخطوة الرابعة: بعد ان تكون المعقد أصبح يشبه نظير عضوي

$$(mR_n)_W \rightleftharpoons (mR_n)_O$$

$$Kd\ mR_n = \frac{(mR_n)_O}{(mR_n)_W}$$

العوامل المؤثرة على استقرارية المعقدات المتكونة

1- الكاشف العضوي التي ستتناسق او تتعاضد مع الايون الفلزي من حيث قاعديتها والسالبية الكهربائية للذرات الواهبة للالكترونات التي تمتلكها هذه الليكاندات.

2- الايون الفلزي المركزي وقابليته لاستقبال تلك الايونات وبالتالي ميله للاتحاد مع الليكاند الواهب ونوع الاوربيتالات التي تستقبل هذه الالكترونات.

3- الترتيب الفراغي للمعقد وعدد وحجم الحلقات المتكونة. ان قابلية استخلاص هذه المعقدات في مذيب عضوي مناسب تتوقف على استقرارية هذه المعقدات فكلما كان المعقد أكثر استقرار (اقل تفككا) في الطور المائي كلما كانت ذوبانيته أكبر في الطور العضوي غير القطبي.

4- pH المحلول. حيث تلعب دوراً هاماً في تغيير صيغة المعقد.

تكون النسبة المئوية للاستخلاص لمادة مذابة في الطور المائي بعد استخلاصها لمرة واحدة شرط استخدام كمية متساوية في الطورين اي Vo =Vw وهي تساوي:

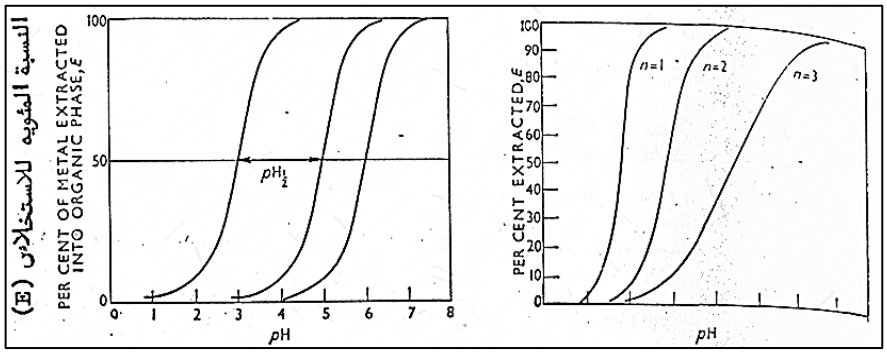
$$E\,\% = \frac{100\,D}{D+1}$$

في حالة استخلاص لمرة واحدة. اما علاقتها بالدالة الحامضية pH فهي:-

$$Log\ k^* + n\ pH = log\ E - log\ (100 - E)$$

K*: تمثل ثوابت تفكك المعقد mRn والكاشف HR

E: نسبة الاستخلاص المئوية لايون الفلز المذاب الذي تكافؤه = n

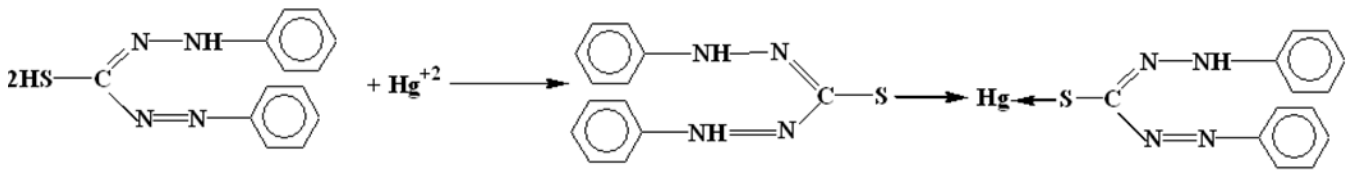


ومن هذه المعادلة يتضح ان توزع الفلز في نظام معين هو دالة للـ pH ومن منحنيات سيكمويد *sigmoid curves* وهي منحنيات على شكل حرف S المبينة ادناه يتبين ان كل منحني على المحور الذي يمثل pH يعتمد على قيمة K*

كما ان السيطرة على pH المحلول (باستخدام محلول منظم مثلا) تتيح استخلاص لايونات التي تقع ضمن هذه المنطقة من pH مضافا لها ايونات الفلزات التي يمكن ان تستخلص بمحلول له pH واطئ. فمثلا عندما يكون pH = 1-2 يمكن فصل مجموعة Cu و Hg و Ag وعند pH =7-11 مثلا يستخلص Co و Ni و Zn**مثال تطبيقي: يتضمن فصل النحاس عن الزئبق**

في pH يساوي 2 يستخلص Cu و Hg على شكل داي ثايوزونات في CCl_4 ولكن عند اضافة محلول EDTA الى هذا النظام فسيحصل تنافس بين EDTA من جهة والداي ثايوزون Dithiozone من جهة اخرى على ايوني Hg و Cu. وبما ان معقد EDTA مع الزئبق هو اضعف مع معقد الزئبق والداي ثايوزون والعكس صحيح حيث يكون النحاس معقد مع EDTA ذائب في الطور المائي بينما يكون الزئبق مع الداي ثايوزون معقد ذائب في CCl_4, وهذا يعني ان العملية تؤدي الى استخلاص Hg دون Cu.

$$Hg^{+2} + 2HDz \longrightarrow 2H^{+} + Hg(Dz)_2$$



كما ان استخدام عوامل الحجب (المواسك) يساعد في جعل طريقة الفصل انتقائية.

الحجب Masking (المسك)

تتضمن عملية الحجب تغير ظروف التفاعل لجعل مكونة من مكونات المزيج تتفاعل دون بقية المكونات باضافة عامل حاجب يكون بالتفاعل مع مكونة وتحويلها الى معقدات ومركبات ثابتة تمنعها من التفاعل مع الكاشف المراد تفاعله مع مكون اخر فمثلا A_4 A_1 , A_2 , A_3 ... موجودة في محلول معين وتريد تحليل A_1 يضاف عامل حجب A_x وهو يتفاعل مع A_2, A_3 ... A_4 ولا يتفاعل مع A_1, ثم يضاف الكاشف المراد R الى المكون A_1. ان تغير ظروف التفاعل قد يشمل تغير قيمة pH او حالة التاكسد او درجة الحرارة او الاذابة في مذيب معين دون الاخر او اضافة عامل حجب مناسب والهدف منه هو ازالة التداخلات والحصول على حالة فصل انتقائية وتحويلها من طريقة غير انتقائية الى طريقة فصل انتقائية.

ازالة الحجب (ازالة المسك) - الانفتاح - Demasking

هي عملية معاكسة للحجب بحيث تؤدي الى تحرير المادة المحجوبة وتسترجع المادة قابليتها على الدخول في تفاعلات معينة وقد تنم بتفكيك المركب او يتطاير المركب المتطاير، فمثلا عند استخلاص الالمنيوم من الطور المائي الى الطور العضوي وقبل استخدام الكاشف العضوي الذي يتاصر مع الالمنيوم لتكوين معقد مخلبي يجب اضافة عامل حجب قبل اضافة الكاشف العضوي لكي يتاصر هذا العامل مع المتداخلات الموجودة مع الالمنيوم وليكن EDTA عامل حجب للايونات المتداخلة وهي الحديد والتيتانيوم والزركانيوم.

$$Al + 3CqH_6ON \longrightarrow Al\,(CqH_6ON)_3$$ اوكسينات الالمنيوم

وفيما يلي بعض عوامل الحجب لايونات بعض العناصر:

Ag	Br, Cl, CN, SCN
Al	EDTA, Citrate, Salicylate
B	f, hydroxylic acid
Ba	APCA (amino poly carbxylic acid)
Be	SSA Sulfo salicylic acid
Bi	TEA (tri ethanol amine)
Ca	APCA
Cr	APCA, ascorbic acid
Cu	APCA, TGA (thio glycolic acid)
Mn	APCA, TEA
Ni	SSA, APCA, Citrate, Malonate, CN, SC

الفصل السابع: الامتزاز-التوزيع-معامل التوزيع-تصنيف طرائق الكروماتوغرافيا

في نظام غير متجانس Heterogeneous مكون من طورين لا يمتزجان مع بعضهما تظهر عند حدود تماس سطحيّ 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 مثلاً (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 والامتزاز يحصل على سطح المواد الصلبة بسبب قوى جذب ذرات او جزيئات سطح المادة المذابة. والجزيئات او الدقائق الممتزة تخضع توازن ديناميكي حركي فالطور الصلب مثلا يمتز جزيئات من منطقة التماس مع الطور الاخر (غاز او سائل) ويلفظ جزيئات حتى حصول حالة توازن.

التوزيع ومعامل التوزيع

في نظام مكون من طورين سائلين قليلي الامتزاج مع بعضهما يكون توزيع ما مثل A_1 ثابتاً بين الطورين عندما تكون درجة الحرارة ثابتة أي ان: -

$$Kd = \frac{a1}{a2}$$

حيث ان (a_1, a_2) هي فعالية المكون A في الطورين الاول والثاني على التوالي و Kd هي كمية ثابتة (معامل التوزيع لنيرنست). في المحاليل المخففة يستعاض عن الفعالية بالتركيز المولاري أي إن: -

$$Kd = \frac{[A1]1}{[A2]2}$$

$[A_1]$ $[A_2]$ التركيز المولاري للمكون A في الطور الاول والثاني على التوالي

في طرائق الكروماتوغرافيا تتطلب التقنية وجود طورين أحدهما ساكن والاخر متحرك على الطور الساكن فان: -

$$Kd = \frac{Cs}{Cm}$$

حيث ان: - Cs = تركيز المكون في الطور الساكن.

Cm = تركيز المكون في الطور المتحرك. فإذا كانت Kd كبيرة فان المكون A سيصرف مدة أطول للبقاء في الطور الساكن.

وكلما ازداد ضغط الغاز (او تركيز المحلول) فسوف تزداد الكمية الممتزة وتنشا حالة توازن جديدة وإذا نقص الضغط او التركيز للمادة الممتزة فالمادة ألمازة سوف تفقد أو تلفظ جزءاً من المادة الممتزة لاى منطقة لتماس الطور الثاني حتى حصول حالة توازن جديدة. والسطوح المازة ليست بالضرورة ان 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 إذا كانت مصحوبة بنقصان في الطاقة الحرة لكبس Gibbs free energy

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

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

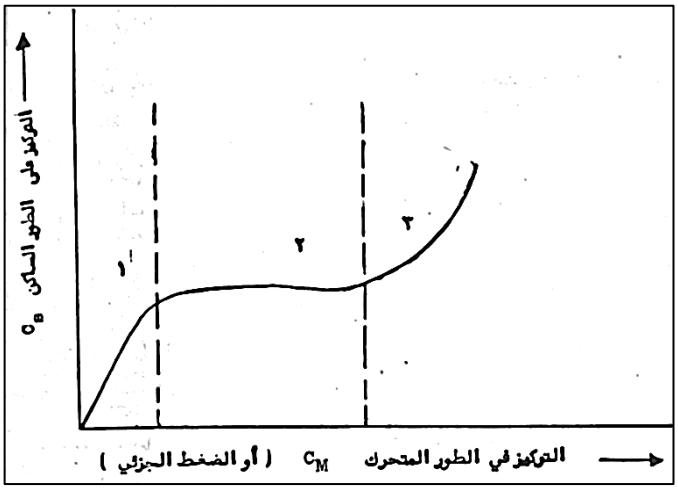
حيث: б: كاما هو التغير في تركيز المذاب عند السطح. وهي مقياس لكمية الامتزاز على السطح الماز.

$\chi 2$: الكسر المولي للمذاب، T هي 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. وللاغراض التحليلية فان الدور المهم الذي تلعبه عمليات الامتزاز هي العمليات التي تجري على الطور الساكن الصلب وبما ان قياس الشد السطحي σ 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: إذا كانت التراكيز للمادة المذابة (او الضغط بالنسبة للغازات) قليلة فان: -

$$Cs = K.P \quad \rightarrow \quad \text{or} \quad Cs = K.Cm$$



حيث P: الضغط، Cs: تركيز الجزء الممتز على سطح الطور الساكن الماز الصلب Cm: تركيزه داخل الطور الثاني او داخل المحلول. ويمكن تمثيل معادلة هنري بالشكل البياني التالي: -

وفي المعادلات السابقة يتضح ان هناك علاقة طردية بين التركيز (او الضغط) على السطح او التركيز داخل الاطوار ولكن لهذه العلاقة حدود كما موضحة في الشكل البياني في المنطقة (2) - الرسم- يمكن تطبيق معادلات لانكماير وفريندلش حيث ان العلاقة الطردية تخرج عن الخطية: -

$$Cs = \frac{K1}{1+K2P}$$

ويعبر عن الكمية Cs أي جزء المادة المازة المشغولة من قبل المادة الممتزة بوحدات غم/سم^2 ولكن بسبب صعوبة قياس المساحة فيعبر عنها عادة بالغرامات او المولات لكل غم من المادة المازة.

معادلة فريندلش Freundlich

ان المعادلة التي تفسر المقطع 2 في الشكل السابق هي معادلة فريندلش حيث ان: -

$$Cs = K\,Cm^{\frac{1}{n}}$$

n : كمية اكبر من الواحد تتوقف قيمتها على نوع ومساحة سطح المادة المازة وكذلك على خواص المادة الممتزة و Cs : الساكن و Cm : المتحرك

ان معادلة فريندلش وكذلك معادلة لانكماير تبين ان زيادة الامتزاز في الشكل السابق اصبحت غير خطية والسبب في ذلك هو انشغال مراكز الامتزاز الفعالة من قبل المادة الممتزة.

آيزوثرمات الامتزاز لهنري وفريندلش

عند رسم تركيز الممتز Cs على سطح المادة المازة (الطور الاول) مقابل تركيزها داخل الطور الثاني Cm في درجة حرارة ثابتة ينتج خط بياني يسمى آيزوثرم الامتزاز Adsorption Isotherm الايزوثرم السابق المقطع رقم (1) يخضع لمعادلة هنري والعلاقة بين كمية المادة الممتزة Cs وتركيزها Cm هي علاقة طردية يمثلها الخط المستقيم. ان الخروج عن الخط المستقيم (أي خروج العلاقة عن الخطية) فيمثلها ايزوثرم فريندلش وميل هذا الخط يساوي: -

$$\frac{Cs}{Cm} = K$$

K: كمية ثابتة تسمى معامل التوزيع Distribution Coefficient ويرمز لها Kd حيث:

$$Kd = \frac{Cs}{Cm}$$

Cs: الطور الساكن (الماز في حالة الامتزاز) Cm: الطور المتحرك

اما ايزوثروم فريندلش فلا يظهر مثل هذه الخطية والميل له يساوي K حيث:

$$K = \frac{C_s}{C_m^{\frac{1}{n}}}$$

وتلعب هاتين المعادلتين دورا" كبيرا" في طرائق الكروماتوغرافيا.

نظرية بروناور- أميت – تيلر brunauer – emmet - teller (bet)

وضع هؤلاء الثلاثة معادلة خاصة بالامتزاز الفيزيائي للغازات للعدد n من طبقات المادة المازه لغرض توضيح المقطع 3 من الشكل البياني السابق والمعادلة هي: -

$$P / V (P_0-P) = 1/Vm\ C + (C-1)\ P/Vm\ (P_0)$$

$$V = Vm \times C \times P / (P_0-P) \times (1+ (C-1) \times P/P_0)$$ او

حيث Vm هو حجم الغاز الممتز عندما يكون سطح المادة مغطى بطبقة جزئية احادية C = كمية ثابتة عند درجة حرارة معينة، V = حجم الغاز الممتز الذي ضغطه P، P_0 = الضغط البخاري.

قواعد عامة للامتزاز

تتلخص القواعد العامة للامتزاز بمايلي: -

1- يزداد الامتزاز كلما تكون الجزيئات الممتزة كبيرة كما يزداد بزيادة عدد المجاميع القطبية على سطح المادة المازة.
2- على الشبكة الايونية يكون الامتزازلصالح الايونات التي هي من نفس نوع الايونات المكونة للشبكة البلورية كما يكون لصالح الايونات المخالفة بالشحنة وخاصة لتلك الايونات التي تكون مركبات شحيحة الذوبان (بانيث – فايان – هاين).
3- يزداد الامتزاز بزيادة المساحة السطحية النسبية للسطح الماز.
4- القوى الموثرة بين المادة المازة والمادة الممتزة. ان هذه القوى يمكن ان تكون ذات طبيعة فيزيائية او ذات طبيعة كيميائية.

1- الامتزاز الفيزيائي physical Absorption

تكون القوى المؤثرة في الامتزاز الفيزيائي هي من نوع قوى فاندرفال وتكون العملية عادة" عكسية او رجوعية Reversible وتحصل حالة توازن سريعة. اما حرارة الامتزاز فقد تصل إلى .l k.cal للمول الواحد أي في حدود حرارة الاذابة والتخفيف. ان القوى المسببة للامتزاز الفيزيائي هي من نفس نوع القوى التي تؤدي إلى تكثيف البخار إلى سائل. ينقص الامتزاز الفيزيائي للغازات عند خفض ظغطها كما انها تنقص عند نقصان تركيز المذاب.

2- الامتزاز الكيميائي Chemical Absorption

إذا حصل ارتباط قوي بين المادة المازة والدقائق الممتزة تسمى عملية الامتزاز بالامتزاز الكيميائي كبناء شبكة ايونية مثلا"وهو امتزاز فعال لايتناقص بسهولة كما هو الحال مع الامتزازالفيزيائي وكذلك فالحرارة الناتجة من هذا الامتزاز هي أكبر بكثير تلك التي تنتج عن الامتزاز الفيزيائي ($1.25 v.cal.mol^{-1}$). ويمكن الافتراض بان مركبات سطحية تتكون نتجة لهذه العملية ولكن هذا الارتباط وهذه المركبات المتكونة تكون متغيرة وغير ثابتة وهذا هو الاختلاف بين الامتزاز والتبادل الايوني Ionexchange وبالتالي فهو نقطة الخلاف بين التبادل الايوني وطرائق الكروماتوغرافيا التي تعتمد على الامتزاز ففي التبادل الايوني على عكس الامتزاز الكيميائي تنشا حالة اتزان سريعة حيث تسيطر قوانين Stechenonet. أي يمكن القول ان هناك في التبادل الايوني تفاعل كيميائي بالمفهوم الضيق ومن الممكن ايجاد ثابت توازن التبادل الايوني بالاستعانة بقانون فعل الكتلة فالتفاعل المتبادل بين (A, B)

$$\overline{nA} + zB \rightleftharpoons nA + \overline{zB}$$

حيث ان الخط فوق الحرف يدل على ان الايون موجود على جسم المبادل وثابت التوازن هو: -

$$K = \frac{[A]^n[\bar{B}]^z}{[\bar{A}]^n[B]^z}$$

المصادر

الكتاب المنهجي

- الكيمياء التحليلية، الجزء الاول، الاسس العامة للتحليل الكمي الوزني، صفاء رزوقي المرعب، 1989.
- الكيمياء التحليلية، الجزء الثاني، طرائق الفصل الحديثة، صفاء رزوقي المرعب، 1989.

كتب مساعدة

- "Fundamental of Analytical Chemistry" by Doglas A. Skooge, Donald M. West and James Holler, Eighth Edition, 1988.
- "Analytical Chemistry" by Gary D. Christian, Purnendu K. (Sandy) Dasgupta, Kevin A. Schug, 7th Edition, 2014.
- "An Introduction to Analytical Chemistry" by Doglas A. Skooge & Donald M. West, 4th Edition, 1986.
- "Analytical Chemistry" by Gary D. Christian, John Wiley and Sons, Inc. 6th Edition, 2004.
- الاساسيات النظرية للكيمياء التحليلية اللاعضوية، التحليل الكمي الوزني والحجمي، هادي كاظم عوض واخرون، 1986.
- طرائق وتقنيات حديثة في التحليل الكيميائي الآلي د. جميل موسى ضباب
- مفتاح الابداع للكيمياء التحليلية Analytical Chemistry، عمر جبر حلوة، الطبعة الاولى، 2008.