جامعة الانبار/كلية العلوم/ قسم الكيمياء

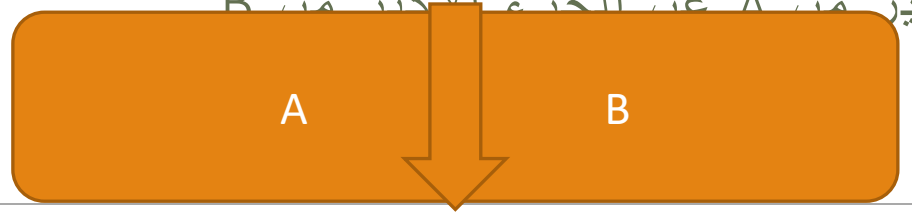
اسم المادة:- طرائق الفصل

عنوان المحاضرة :- الاستخلاص

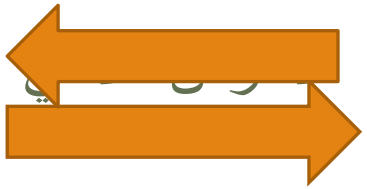
اسم التدريسي :- وهران منعم سعود

تقنيات الفصل بطرائق غير مباشرة

يقصد بالطرائق غير المباشرة هو أن المحلل الكيميائي يستخدم طورا مساعدا ثانيا يضيفه للطور الأول بينما في الطرائق المباشرة ينشأ الطور الأول نتيجة تفاعل كيميائي مثلا والذي يؤدي إلى تحول الطور الواحد (عادة سائل) الى طورين ، طور طلب (مثل الراسب) وطور سائل في عمليات الترسيب . . أما في الطرائق غير المباشرة فإذا كان هناك مادتين A , Bمتواجدتين في نفس الطور (مثلا محلول مائي) وليكن طور رقم ١ واريد فصل Aعن B فيجب اضافة طور ثاني (طور (||تؤدي اضافته إلى الطور الأول لتسهيل عملية فصل المكون المطلوب من المكونات الأخرى الموجودة في الطور رقم ١ أما من شروط الطور المضاف رقم ||هو عدم امتزاجه مع طور رقم] كما أن المادة Aو المادة Bتتوزع بين هذين الطورين غير المتجانسين بصورة غير متساوية . أن توزع المادتين (المكونين) بشكل غير متساوي بين هذين الطورين سيؤدي الى فصل المكون A عن المكون B او على الأقل فصل جزء كبير من A عن الجزء الأكبر من B



الطور رقمم 11



الاستخلاص بالمذيب

ن الطرائق التي تؤدي إلى حصول التوازن أعلاه تختلف تقنيا عن بعضها البعض وأهم هذه المرانو الاستخلاص والتوزيع والتبادل الأيوني والكروماتوغرافيا سيتم التطرق إلى كلا منها بشيء من التفصيل ، الفصل الثامن : الاستخلاص بالمذيب Solvent Exractionتعتمد طرائق الاستخلاص بالمذيب أو استخلاص (سائل - سائل) على مبدأ توزع المذاب بنسبة عالية بين طورين سائلين لا يمتزجان مع بعضهما البعض وان عملية التوزيع تصل إلى حالة الاتزان عند تساوي الطاقة الحرة للمذاب في كلا الطورين . اما عمليات استخلاص صلب - سائل يطلق عليها اسم الإذابة الانتقائية حيث يعامل النموذج الصلب بسائل معين (مذيب انتقائي) يذيب أحد المكونات دون المكونات الأخرى للنموذج ، أن استخدم طرائق الفصل السائلي ليس فقط لغرض فصل مكون عن آخر وإنما تستخدم في أحيان كثيرة لغرض قياس و تركيز المكون المراد تقديره كميا وخاصة إذا كان هذا

الاستخلاص بالمذيب

تعتمد طرائق الاستخلاص بالمذيب أو استخلاص (مسائل - سائل) على مبدأ توزع المذاب بنسبة عالية بين طورين سائلين لا يمتزجان مع بعضهما البعض وان عملية التوزيع تصل إلى حالة الاتزان عند تساوي الطاقة الحرة المذاب في كلا الطورين . أما عمليات استخلاص صلب سائل يطلق عليها اسم الإذابة الانتقائية حيث يعامل النموذج الصلب بسائل معين (مذيب انتقائي) يذيب أحد المكونات دون المكونات الأخرى للنموذج، ان استخدام طرائق الفصل السائلي ليس فقط لغرض فصل مكون من آخر وإنما تستخدم في أحيان كثيرة لغرض تي تركيز المكون المراد تقديره كميا وخاصة إذا كان هذا المكون متواجد بتركيز ضئيل في المائي حيث يمكن استخدام منيب عضوي مناسب وبكمية صغيرة منه ينتقل المكون من الحجم الكبير الموالي الصغير من الطور العضوي مما يؤدي إلى زيادة تركيزه

من الأمثلة على استخلاص مسائل - سائل عملية استخلاص الجز بنات البسيطة مثل اليود ان جزيئة اليود قليلة الذوبان في المذيبات القلبية مثل الماء وجيدة الذوبان في المذيبات غير القطبية (المنيبات العضوية) ولغرض فصل اليود من المحلول المائي يجب اختيار طور ثاني مساعد يضاف إلى الطور الماني وان هذا الطور المساعد لا يمتزج مع الماء من جهة وتكون نوبانية اليود فيه جيدة من جهة أخرى . يتم اختيار CCl_4 ليضاف الى الطورين المائي والعضوي في قمع الفصل سيتوزع اليود بين الطورين الماني والعضوي حتى تنشأ حالة اتزان :

$I_2(_W)$ $I_2(CCl_4)$

كمية ثابتة = $I_2(_W)/ I_2(CCl_4)$

وعند تركيد الطورين السابقين سينفصلان عن بعضهما ويكون الطور الخفيف في الأعلى والطور الثقيل إلى الأسفل وبسبب الذوبانية الجيدة لليود في CCl_4 فمن المتوقع انتقال نسبة كبيرة من جزيئات اليود من الطور المائي إلى الطور العضوي . لا يمكن استخدام الكحول الإثيلي بدلا من CCl_4 لغرض فصل اليود وذلك لأن الكحول الإثيلي يمتزج مع الماء وبالتالي يحدث تأثيرا متبادل بين الطورين أي يصبح كانه طور واحد وتصبح ذوبانية اليود متساوية في هذا الطور الواحد بدلا من اختلاف ذوبانية الجزئية في الطورين . قد تتم عملية ازالة المذاب من الطبقة العضوية (المذيب) لغرض اجراء التحليل النوعي الكمي وهذه العملية تسمى اتصال (النزع) Stripping وقد لا تتطلب عملية الكشف عملية انصال بسبب امكانية اجراء عملية الكشف دون تداخل المذيب سواء كان في قياس الامتصاصية او الشدة اللونية وغير ذلك وقد يكتفي في الاتصال اجراء عملية تبخير المذيب ولكن يجب الانتباه إلى قيمة pH المحلول الموجود فيه المعقد خشية تغير صيغة المعقد المتكون . أن ثوابت الاتزان في هذه العمليات تختلف حسب المذابات المختلفة وبهذا يمكن الاستفادة من هذا الاختلاف في التوزيع لغرض

نسبة التوزيع ومعامل التوزيع.

تشمل نسبة التوزيع جميع المكونات للمذاب في كل طور ، وفي المحاليل المثالية بنسب معامل توزيع المادة A بين الطورين الى الطاقة الحرة اللازمة لنقل مول واحد من A من طور إلى آخر فإذا فرضنا زوج من المحاليل المثالية فالجهد الكيميائي للمذاب المتجزء بين الطورين يمثل بما يلي

µµ

$\mu_{١}\mu_{=١}^{\cdot} + RT \ln X_1$ 1

$\mu_{٢}\mu_{=٢}^{\cdot} + RT \ln X_2$ 2

$\mu_{١}, \mu_{٢}$ يمثلان الجهد الكيميائي للمذاب في الطورين المائي والعضوي

$\mu_{١}^{\cdot}, \mu_{٢}^{\cdot}$ يشيران إلى الجهد القياسي للمذاب في الطورين المائي والعضوي .

X_2، X_1 التراكيز المولارية للمكون A في الطورين المائي والعضوي

R الثابت العام الغازات وT درجة الحرارة المطلقة.

ففي حالة التوازن يكون الجهد الكيميائي للمذاب متساويا في الطورين أي $\mu_{١}\mu = _{٢}$

$\mu_{١}^{\cdot} + \mu RT \ln X = _{٢}^{\cdot} + RT \ln X_2 =$ ٣

باعادة ترتيب المعادلة :

$X_2/X_1=K_d=e^{-\Delta\mu/RT}$ ٤

الفرق في الجهد الكيميائي القياسي يعبر عن الشغل اللازم لنقل مول واحد من المذاب من طور الى اخر ويعني الحد Kdمعامل التوزيع وعند الوصول الى النقطة التي يصبح فيها أحد أو كلا الطورين مشبعا بمذاب معين يكون Kd غير معتمد على التركيز الكلي الحقيقي في كل طور اي يعتبر معامل التوزيع كمقياس لقابلية الذوبان النسبية لنوع معين في كل من الطورين . و عندما تتضمن عملية التوزيع عبر حدود الطور اكثر من مادة واحدة فينص قانون نيرنست على أن كل مكونة تتوزع بصورة مستقلة عن المكونات الأخرى . يستعاض أحيانا عن Kd بنسبة التوزيع Dاي Kd = D حيث أن المعادلة (٤) تصح عندما تكون دقائق المكون على نفس الحالة الجزيئية في كلا الطورين ولكن وجود المذاب على نفس الحالة الجزيئية في كلا المطورين يكون نادرا عند اجراء عملية الفصل بالاستخلاص بسبب حصول عملية اتحاد او تكوين معقدات مما يؤدي الى نشوء توازنات كيميائية ثانوية في أحد الأطوار أو كليهما فمثلا الحوامض الكربوكسيلية مثل حامض الخليك في الطور المائي بشكل متفكك و غير متفكك

يستعاض عن معامل التوزيع Kd بنسبة التوزيع D

$$D=\{C_A\}_{org}/\{C_A\}_{aq}$$

$\{C_A\}_{org}$=التركيز الكلي للمذاب في جميع صيغه بالطور العضوي

$\{C_A\}_{aq}$=التركيز الكلي للمذاب في جميع صيغه بالطور المائي

ان معامل التوزيع D=Kd في المجاميع التي تكون فيها المادة على نفس الحالة الجزيئية في كلا الطورين

$m_{11}=(DV_1/DV_1+V_2)m_{01}$

$m_{11}/m_{01} =(DV_1/DV_1+V_2)$.....1

m_1:كتلة المذاب المتبقية في الطور الخفيف

m_{11}: كتلة العذاب المتبقية في الطور الخفيف في حالة عملية استخلاص واحدة

---

m_0:كتلة المذاب الأصلية قبل الاستخلاص : m

m_{01}: كتلة المذاب الأصلية قبل الاستخلاص في الطور الخفيف في حالة عملية استخلاص واحدة

V_1:حجم الطور الخفيف

V_2 حجم الطور الثقيل

واذا اعيدت الاستخلاص n من المرات وان المادة مذابة أصلا في الطور الخفيف

$$m_{1n}=(DV_1/DV_1+V_2)^n \quad m_{01}$$

$$m_{1n}/m_{01} =(DV_1/DV_1+V_2)^n \quad .....(2)$$

m_{1n}:كتلة المذاب المتبقية في الطور الخفيف في حالة المادة الاستخلاص n من المرات

او m_{0n}: =كتلة المذاب الأصلية قبل الاستخلاص في الطور الخفيف في حالة المادة من المرات ،

V_1:حجم الصور الخفيف

V_2:حجم الطور التقيل

اذا اعيدت عملية الاستخلاص n من المرات وان المادة المذابة اصلا في الطور الثقيل

$$m_n/m_0 = (V_2/DV_2+V_1)^n \quad .....(3)$$

ان المعادلات السابقة جرى اشتقاقها على اساس ان ان نسبة التوزيع تثل تركيز المادة المذابة في الطور الخشن مقسوما على تركيز المادة في الطور الثقيل . يمكن كتابة المعادلة (٣) بالشكل التالى .

$$m_n/m_0=(V/DV_0+V)^n$$

V_0:مل :حجم الطور العضوي

V : حجم الطور المائي

m_n:كتلة المذاب المتبقية في الطور المائي بعد n مرة من الاستخلاص

m_0: كتلة المذاب الأصلية المذابة في الطور المائي قبل اجراء عملية الاستخلاص

الامثلة

نسبة توزيع المكون X بين CCl_4 والماء هو١٩ .احسب تركيز X المتبقية في الطور المائي بعد معاملة (50ml) من (٠,١M) من(X) على انها لا تتفكك او تتغير مع حيث ان الطور العضوي هو الطور الثقيل

١- (50ml) من CCl_4:

$$m_n/m_0 =(DV_1/DV_1+V_2)^n$$

$$m_n =(DV_1/DV_1+V_2)^n m_0$$

$$m_n =(50/19/50/19+50)\ 0.1=0.1X(2.631/52.631)=0.1X0.04998=4.9X10^{-2}M$$

٢- مرتين استخلاص في كل مرة (25ml) من CCl_4

$$m_n/m_0 =(V_2/DV_2+V_1)^n \quad .....(3)$$

$m_n=(50/19/50/19+25)^2\ 0.1=0.1X(2.631/27.631)^2=0.1X0.04998=4.9X10^{-2}M$.

٣- خمس مرات استخلاص في كل مرة (10 ml) من CCl_4

$m_n=(50/19/50/19+10)^5\ 0.1=0.1X(2.631/27.631)^5=0.1X0.0003904=4.9X10^{-5}M$.

نسبة توزيع المادة (Y) بين ٢- هكسانول والماء تساوي (٧) ماهو تركيز (Y) والمتبقي في الطور المائي اذا استخلصت (٢٠ml) من (0.01 M) من المادة(y) مع :

١- مرتين استخلاص في كل مرة (10 ml) من الكحول:-

نسبة التوزيع(D) =التركيز في الطور الخفيف /التركيز في الطور الثقيل

=١/٧

$$m_n/m_0 =(V_2/DV_2+V_1)^n$$

$M_n=$ $(20/7/20/7+10)^2$ $0.01=0.01X$ $(2.857/10.857)^2=4.938X10^{-4}M$

٢- خمس مرات استخلاص في كل مرة (4 ml) من الكحول

$M_n=$ $(20/7/20/7+4)^5$ $0.01=0.01X$ $(2.857/6.857)^5=1.255X10^{-4}M$

كم هو حجم الكحول اللازم لانقاص تركيز y)في الطور المائي الى اقل من (٠,٠٠٠١ M)في عملية استخلاص واحدة عند استخلاص (٥٠ml) من (0.1M)من المكون (y)فيجب استخدام اكثر من (750ml)من الكحول لانقاص تركيز (y)الى اقل من(0.0001M) حيث :-

---

$$m_n/m_0 = (V_2/DV_2+V_1)^n$$

M_n= (50/7/50/7+750) 0. 1=0. 1X (7.1428/757.1428) =$9.4X10^{-4}M$

٢- خمس مرات استخلاص في كل مرة (4 ml) من الكحول

M_n= $(20/7/20/7+4)^5$ 0.01=0.01X $(2.857/6.857)^5$=$1.255X10^{-4}M$

اذا كان ت نسبة توزيع المادة Aفي نظام استخلاص =١٠ والمادة B= ٠,١ جد

١- معامل الفصل = DA/DB

=١٠/٠,١=١٠٠

٢- كم هي نسبة المادة A في الطور الخفيف بعد عملية استخلاص واحدة؟ وكم هي نسبة المادة (B) في نفس الطور ؟

- $m_n/m_0 =(DV_1/DV_1+V_2)^n$
- $V_2=V_1=1$
- $m_{A1}/m_{A0}=1/10+1=1/11=0.091$
- نسبة المتبقي=0.091x0.091 =9.1%
- اما نسبة المستخلص = 90.9 %
- اما بالنسبة للمادة B فان
- $m_{B1}/m_{B0}=1/0.1+1=1/1.1=0.909$
- نسبة المتبقي=٠,٩٠٩x١٠٠=90.9%
- نسبة المستخلص=٩,١%

النسبة المئوية للاستخلاص

يتم إيجاد النسبة المئوية للاستخلاص %E لمادة مذابة في الطور المائي بعد استخلاصها لمرة واحدة كما يلي:-

%E= الكمية التي انتقلت في الطور العضوي/ الكمية التي انتقلت في الطور المائي و العضوي ١٠٠x

$$\%E = C_O V_O / C_O V_O + C_W V_W$$

$C_O C_W$= تركيز المادة في الطور العضوي والمائي على التوالي

$V_O V_W$=حجم الطور العضوي والمائي على التوالي

$C_O/C_W \quad V_O \qquad C_O/C_W V_O + C_W/C_W \quad V_W$

$D = C_O/C_W$

$$\%E = DV_O/DV_O + V_W \times ١٠٠$$

بالقسمة على V_O

$$D/D + V_W/V_O \times ١٠٠$$

عند استخدام حجوم متساوية في الطرفين($V_W = V_O$)

$$\%E = 100\ D/\ D+1$$

هذه المعادلة تصح في حالة اجراء عملية الاستخلاص مرة واحدة فقط

ويتم حساب قيمة(D) حسب القانون الاتي $D = C_O/C_W$

القوى المؤثرة بين الدقائق في الطورين

١- امتلاك المذاب او المذيب او كليهما على دايبول ثابت

٢- إمكانية نشوء دايبول في دقائق مكون عن طريق الحث بسبب امتلاك المكون الاخر على دايبول ثابت

٣-هناك قوى غير الاستقطاب تؤثر على الذوبانية هي قوى التشتت

٤ - قوي كيميائية كالمقدرة على بناء الشبكة ايونية او تكوين اواصر هيدروجينية او تكوين معقدات او حصول تفاعلات اكسدة واختزال ، وتبعا لهذه القوى يمكن تصنيف انظمة الاستخلاص وبصورة غير دقيقة الى صنفين :

(١) النظام الأول هو استخلاص الجزيئات البسيطة باستخدام مذيبات خاملة و القوى المؤثرة هنا هي قوي فيزيائية على الأغلب على الرغم من أن دور القوى الكيميائية كتكوين أواصر هيدروجينية ينبغي أن يؤخذ بنظر الاعتبار .

(٢) اما النظام الثاني فهو الذي يعتمد على التفاعلات الكيميائية لتكوين جزيئات جديدة قابلة للاستخلاص

المصادر

١-الاسس العامة للتحليل الكيميائي والوزني د.**صفاء رزوقي المرعب** .الجزء الثاني .

٢-**طرق الفصل في التحليل الكيميائي ،البرتين حبوش، جامعة بغداد .**

٣- التطبيقات العملية في التحاليل الكيميائية الآلية وطرائق الفصل – اسماعيل خليل الهيتي