المحاضرة الثالثة

حساب كمية المادة A المتبقية في الطور المائي بعد عمليات الاستخلاص :

إن معرفة التركيز المتبقي من المادة المستخلصة بعد عملية الاستخلاص يساهم إلى حد بعيد في معرفة جدوى استخدام المحل المناسب وحجوم الأطوار المأخوذة كما يدل إلى الحاجة لعمليات استخلاص لاحقة

إذا فرضنا أن تركيز المادة الكلي في الطور المائي قبل الاستخلاص هو $[A_O]$ فبعد الاستخلاص لمرة واحدة يلاحظ توزع المادة بين الطورين ويعطى بالعلاقة الآتية :

$$[A_O]_w V_w = [A_w]_1 . V_w + [A_{or}]_1 . V_{or} \qquad (1)$$

حيث تشير الأدلة خارج القوسين الى عدد مرات الاستخلاص

في هذه الحالة يكون معامل التوزع يساوي نسبة التوزع

$$D = \frac{[A_1]_{or}}{[A_1]_w}$$

بالتعويض في العلاقة 1:

$$[A_O]_w V_w = [A_w]_1 . V_w + [A_w]_1 . D . V_{or}$$

$$[A_O]_w V_w = [A_w]_1 . (V_w + D . V_{or})$$

تصبح قيمة $[A_w]_1$:

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

نقسم البسط والمقام على V_w :

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

تعبر العلاقة السابقة عن تركيز أو الكمية المتبقية في الطور المائي بعد عملية استخلاص واحدة ويمكن بالاعتماد عليها التوصل الى علاقات أخرى تعبر عن اكثر من عملية استخلاص:

$$[A_w]_2 = \frac{[A_O]_w}{(1 + D \frac{V_{or}}{V_w})^2}$$

$[A_w]_n = \frac{[A_O]_w}{(1+D\frac{V_{or}}{V_w})^n}$ بعد n من عمليات الاستخلاص

ويحسب مردود الاستخلاص في حال تكرار الاستخلاص بعدد n مرات من العلاقة

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

مسألة 1 :

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 :

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

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

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

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

$$(2.5)^n = 1000$$

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 2 :

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

استخلاص المعادن بالمذيبات:

يعتبر فصل الأيونات المعدنية من أهم تطبيقات الاستخلاص بالمذيبات، إن جزئيات المركبات العضوية المتعادلة تميل إلى الذوبان في المذيبات العضوية المتعادلة ولا تذوب في الماء القطبي، بينما الأيونات المعدنية تمتلك بسبب شحنتها ألفة كبيرة للمحلات القطبيةٌ وبشكل خاص للماء حيث تتشارك عدة جزيئات منه وترتبط بالشاردة المعدنيةٌ بروابط الكهرباء الساكنة لهذا يكون ارتباط الأملاح المعدنيةٌ المتشردة بشكل قوي بالماء مما يجعل نقلها إلى طور عضوي كاره للماء صعباً إن لم يكن مستحيلاً.

فمن أجل نقل شاردة معدنيةٌ لطور عضوي أو استخلاصها به يتوجب إلغاء سبب ارتباطها بالماء أي إلغاء شحنة الشاردة ومنعها من تشكيل معقدات مائيةٌ، وذلك باستعمال شاردة عضويةٌ ذات شحنة معاكسة تشكل معقداً مع الشاردة المعدنيةٌ، مزيحة جزيئات الماء من ارتباطها مع الشاردة المعدنيةٌ مع شرط امتلاك الجزيئة العضويةٌ لوظائف كارهة للماء تسهل عمليةٌ انحلالها بالمحلات العضويةٌ وينتج عن ذلك مركب متعادل شبه عضوي إما أن يكون معقد معدني مخلبي متعادل أو معقد معدني مشترك.

أولاً الاستخلاص بتشكل معقدات عضوية معدنية مخلبية:

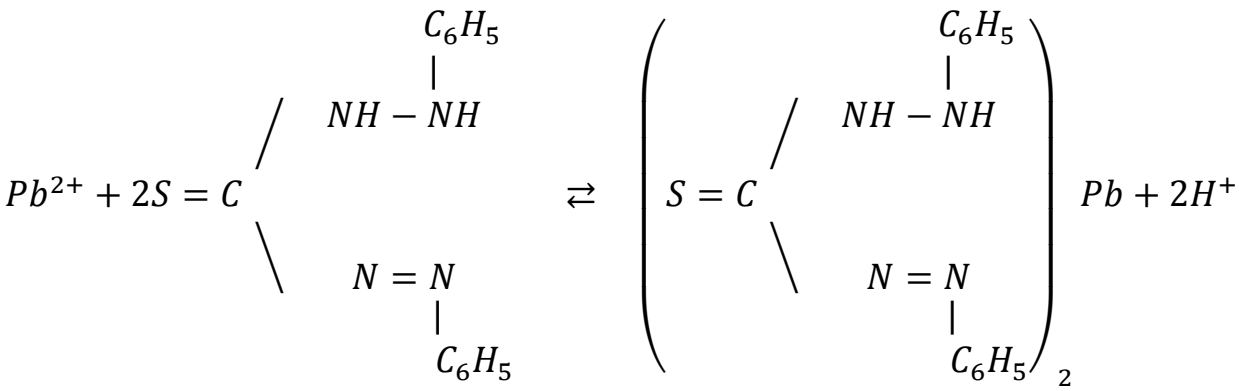
- تشكل معظم المعادن معقدات ثابتة مع بعض الكواشف(اللواقط)العضوية حيث تستخدم هذه الظاهرة تحليلياً لتحديد تركيز العديد من الشوارد المعدنية أو لحجب بعضها الآخر الذي يؤثر أحياناً بشكل سلبي على نتائج التحليل.
- تشكل الشوارد المعدنية في المحاليل المائية روابط كهربائية تمنعها من الانتقال إلى الطور العضوي إلا بعد فقدان شحنتها الكهربائية عن طريق استخدام مركبات عضوية(لواقط) تشكل معقدات ثابتة في الطور المائي مع الشوارد المعدنية المطلوب دراسته.
- لذلك ينصح عند نقل شاردة مشحونة إلى الطور العضوي باستخدام الاستخلاص البحث عن مركب عديم الشحنة ويحمل مجموعات غير قطبية تشكل مع الشاردة المعدنية معقداً غير متشرد في الماء يمكن نقله لاحقاً إلى الطور العضوي باستخدام المذيب المناسب
- لا تصلح جميع اللواقط العضوية القادرة على تشكيل معقدات ثابتة مع الشوارد المعدنية لعمليات الاستخلاص الكيميائي مثلاً يشكل مركبEDTA مع الشوارد المعدنية معقدات ثابتة كيميائياً في الطور المائي وتحمل شحنة كهربائية ولا تستخلص بالمذيبات العضوية.

آلية تشكل المعقدات

تعتبر معظم عوامل التعقيد المخلبية حموض ضعيفة تتشرد في الوسط المائي وعند تفاعلها مع الأيون المعدني يحل الأيون المعدني محل أيون الهيدروجين في الحمض الضعيف وبذلك يتكون معقد مخلبي متعادل.

مثال عن آلية تشكل المعقدات ندرس مراحل استخلاص الرصاص الثنائي باستخدام كاشف ديتيزون (Dithizone) حيث يستخلص المعقد المتشكل بمذيب كلوروفورم.

تكتب معادلة تفاعل الرصاص مع كاشف ديتيزون بالشكل الآتي:



معقد الرصاص مع ديتيزون **ديتيزون**

ويجري الاستخلاص:

- ❖ إما عن طريق إضافة محلول العامل المخلبي المائي إلى المحلول المائي للأيون المعدني المراد استخلاصه ثم يستخلص المعقد المخلبي الراسب والناتج عن التفاعل بواسطة مذيب عضوي مناسب.
- ❖ أو يجرى الاستخلاص عن طريق إذابة العامل المخلبي في المذيب العضوي ثم إضافة ذلك المحلول المائي للأيون المعدني حيث يتفاعل مع العامل المخلبي في المنطقة الواقعة بين الطبقتين المائية والعضوية ثم ينتقل المعقد المخلبي الناتج إلى الطبقة العضوية.

ويتضمن استخلاص أيون المعدني Mn^+ بواسطة العامل المخلبي (Dithizone) Hz وتتم عملية الاستخلاص وفق أربع مراحل:

المرحلة الأولى :

يتوزع اللاقط H_Z بين الطورين العضوي والمائي

$$n(Hz)_w \rightleftarrows n(Hz)_{or}$$

ويعطى معامل التوزع للديتيزون بين الطورين :

$$K^n_{D_{Hz}} = \frac{(Hz)_{or}}{(Hz)_w} \quad (1)$$

المرحلة الثانية :

يتشرد الديتيزون في الطور المائي :

$$n\ Hz \rightleftarrows n\ H^+ + nz^-$$

ويكتب ثابت تشرد الحمض الضعيف في الطور المائي بالشكل الآتي :

$$(2) \quad K_a^n = \frac{[H^+]^n . [z^-]^n}{[Hz]_w^n}$$

المرحلة الثالثة :

يرتبط الأيون المعدني في الطور المائي مع أيون العامل المخلبي ليتشكل معقد معتدل ثابت مع الزمن يمكن استخلاصه كمياً في المرحلة الرابعة

$$M^{n+} + n\ z^- \rightleftarrows Mz_n$$

$$(3) \quad K_f = \frac{[Mz_n]_w}{[M^{n+}].[z^-]^n}$$

المرحلة الرابعة :

يتوزع المعقد المخلبي المتشكل بين الطورين المائي والعضوي :

$$(Mz_n)_w \rightleftarrows (Mz_n)_{or}$$

تعطى معادلة معامل التوزع للمعقد بين الطورين بالشكل :

$$(4) \quad K_{D_{Mz_n}} = \frac{[Mz_n]_{or}}{[Mz_n]_w}$$

❖ **إذا فرضنا أن المعقد المخلبي يوجد بشكل رئيسي في الطور العضوي أي أن قيمة $K_{D_{Mz_n}}$ كبيرة جداً (أي النسبة المنتقلة إلى الطور العضوي من المعقد المعتدل المتشكل في الطور المائي كبيرة جداً) وأنه لا يتفكك في الطور العضوي غير القطبي وبالتالي يمكن كتابة نسبة التوزع للأيون المعدني كما يلي:**

$$(5) \quad D = \frac{[Mz_n]_{or}}{[M^{n+}]_w}$$

من المعادلة (4) نجد أن :

$$[Mz_n]_{or} = K_{D_{Mz_n}} . [Mz_n]_w$$

بالتعويض في المعادلة (5)

$$D = \frac{K_{D_{Mz_n}} . [Mz_n]_w}{[M^{n+}]_w}$$

نعوض قيمة $[Mz_n]_w$ من العلاقة (3) في العلاقة (6) :

$$D = \frac{K_{D_{Mz_n}} . K_f . [M^{n+}] . [z^-]^n}{[M^{n+}]_w}$$

وتصبح العلاقة

$$D = K_{D_{Mz_n}} . K_f . [z^-]^n$$

نعوض عن قيمة $[z^-]^n$ من العلاقة (2) في العلاقة (7) :

$$D = \frac{K_{D_{Mz_n}} . K_f . K_a^n . [Hz]_w^n}{[H^+]^n}$$

وبالتعويض عن قيمة $[Hz]_w^n$ من المعادلة (1) في العلاقة (8) :

$$D = \frac{K_{D_{Mz_n}} . K_f . K_a^n . [Hz]_{or}^n}{K_{D_{Hz}}^n . [H^+]^n}$$

وبالتالي تعطى نسبة التوزع (الاستخلاص) بالعلاقة الآتية:

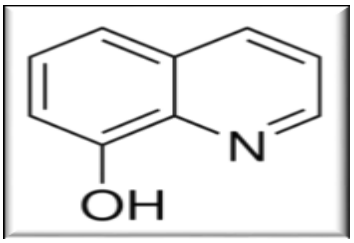
$$D = K \frac{[Hz]_{or}^n}{[H^+]^n}$$

حيث الثابت K يمثل جميع القيم الثابتة في العلاقة الأخيرة:

$$K = \frac{K_{D_{Mz_n}} . K_f . K_a^n}{K_{D_{Hz}}^n}$$

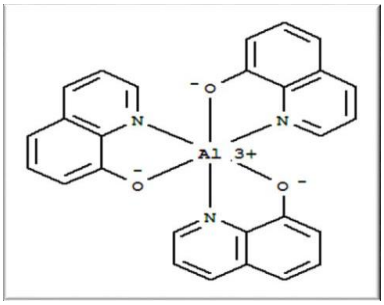
❖ نلاحظ أن نسبة توزع أيون المعدن تعتمد على تركيز العامل المخلبي وعلى درجة حموضة الوسط pH في الطبقة المائية. وعند مضاعفة تركيز العامل المخلبي عشر أضعاف سوف تزداد كفاءة الاستخلاص بنفس الدرجة بينما يزداد الرقم الهيدروجيني pH بمقدار وحدة واحدة لذلك عند استخدام تركيز عالي من العامل المخلبي فإنه يمكن إجراء الاستخلاص بنجاح.

- كلما كان المعقد المخلبي الناتج أكثر ثبات (K_f كبيرة) كلما كان الاستخلاص أقرب للتمام.
- كلما كانت K_a كبير للعامل المخلبي وبالتالي تزداد ذوبانه في الماء أي $K_{D_{H_Z}}$ صغيرة وينتج عن ذلك زيادة في قيمة D وهذا يعني أن الاستخلاص أقرب للتمام
- يمكن زيادة انتقائية العامل المخلبي في بعض الحالات عن طريق تغيير في تركيبه **وكمثال عن ذلك يشكل كاشف 8 – هيدروكسي الكينولين معقدات ثابتة مع العديد من الأيونات المعدنية ومنها الألمنيوم**:



كاشف - 8 هيدروكسي الكينولين

تتفاعل ثلاث جزئيات من الكاشف مع جزئية من الألمنيوم مشكلاً معقداً مخلبياً صيغته:



أما مشتق الأوكسين(2- ميتيل- 8 - هيدروكسي الكينولين) لا يشكل معقد مع الألمنيوم لأن وجود زمرة الميتيل يسبب إعاقة فراغية لن تسمح بتجمع ثلاث جزئيات من الكاشف حول ذرة الألمنيوم.