الاستخلاص

تختلف مكونات العينة سواء كانت عضوية أو لا عضوية اختلافا كبيرا في توزعها بين طورين غير قابلين للامتزاج ونستفيد من هذا الاختلاف في التوزع في فصل المكونات الكيميائية .وهي عبارة عن عملية فصل انتقائية لمكون أو أكثر ضمن المزيج

مبدأ الاستخلاص:

تعبر عملية الاستخلاص عن توزع المادة A بين طورين غير قابلين للامتزاج وعند حدوث أي تماس بين الطورين يلاحظ انتقال المادة وتوزعها بين طورين خلال زمن محدد يتعلق هذا الزمن بطبيعة المادة المستخلصة.

$$\mathbf{A_{phase1} \rightleftarrows A_{phase2}}$$

يدعى **ثابت توازن** العلاقة السابقة:

$$K_D = \frac{[\mathbf{Aphase\ 2}]}{[\mathbf{Aphase\ 1}]}$$

بثابت التوزع(معامل التوزع)أو ثابت التجزئة.

كلما كانت قيمة K_D فإن المادة المستخلصة A تتحرك من الطور 1 إلى الطور 2 لكن تبقى المادة A في الطور الأول عندما تكون قيمة معامل التوزع صغير جدا.

أنواع الاستخلاص:

- الاستخلاص البسيط
- الاستخلاص المستمر(المتكرر)

1 -الاستخلاص البسيط:

يكون الاستخلاص بسيط عندما يكون معامل التوزع K_D لأحد المكونات $K_D \geq 10$ بينما للمكونات الأخرى بشكل قليل$K_D \leq$(0.001-0.1)عندها يجرى الفصل في قمع الفصل بمرات متعاقبة لغاية 5-6 مرات باستخدام مذيب جديد في كل مرة.

ويمكن تعريف الحالة الفيزيائية للأطوار عند وصف عملية الفصل مع الطور الحاوي على العينة أولا

فمثلا عندما تكون العينة في طور سائل والطور الثاني عبارة عن جسم صلب فإن الفصل الحاصل هو تجزئة سائل - صلب .

وهناك عدة تقنيات فصل هامة تعتمد على الاستخلاص البسيط وتتضمن

- الاستخلاص سائل - سائل
- الاستخلاص سائل - صلب
- الاستخلاص صلب – سائل
- الاستخلاص غاز – صلب

سنبدأ بدارسة تقنية الفصل بالإستخلاص سائل – سائل نظرا لأهميتها في المختبرات البيئية،السريرية والصناعية

تتجزأ المادة المذابة في الاستخلاص سائل - سائل بين طورين غير قابلين للمزج، وبعد الاستخلاص فإنه يتواجد بالطورين، وتتحدد كفاءة الاستخلاص سائل - سائل بثابت توازن المادة المذابة المتجزئ بين الطورين . لذا سنتعرف على معاملات التوزع ونسب التوزع.

أولا : الاستخلاص سائل – سائل: Liquid-Liquid Extractions

- يتم الاستخلاص سائل - سائل بين طورين غير قابلين للمزج يكون أحداهما طور مائي والآخر طور عضوي مثل رابع كلور الكربون أو كلوروفورم
- يتم الاستخلاص باستخدام قمع الفصل حيث يرج القمع لزيادة سطح التماس بين الطورين
- وعندما يصبح الاستخلاص كاملا يترك السائلان لينفصلان حيث يستقر الطور الأثقل في قاع قمع الفصل.
- يعّد الاستخلاص سائل – سائل واحدا من أكثر تقنيات الفصل المستخدمة في المختبرات البيئية، السريرية والصناعية.

أمثلة توضح أهمية طريقة الاستخلاص في التحاليل السريرية والبيئية:

1 - فصل وتعيين الرصاص في الدم، أولاً يتم تخريب أو تحطيم المادة العضوية بطريقتين:

طريقة التهضيم الرطب الذي يتم باستخدام مزيج من حموض مؤكسدة مثل مزيج من حمض الآزوت وحمض الكبريت حيث يحطم حمض الآزوت معظم المادة العضوية دون أن ترتفع درجة الحرارة بشكل يكفي لهضم الآثار الباقية من المادة العضوية ويقوم حمض الكبريت بأكسدة الباقي من المادة العضوية إلى ثنائي أكسيد الكربون والماء ومركبات متطايرة تنطلق إلى الوسط الخارجي ويبقى في دورق التهضيم (دورق جلدال)الأملاح والحموض من المكونات اللاعضوية. ويستمر التهضيم حتى يصبح المحلول رائقا .

طريقة الترميد الجاف التي تتم بدرجة حرارة مرتفعة (٤٠٠-٧٠٠) C^oفي فرن مرمد حيث يقوم الأوكسجين الهواء بدور لمؤكسد اللازم لحرق المادة العضوية. وتستخدم هذه الطريقة في تحليل آثار (نذرة) من الرصاص والزنك والكوبالت والانتموان والكروم والحديد بعد أن يتم تخريب المادة العضوية)يؤخذ المحلول الرائق(ويتم تعيين الرصاص فيه من خلال تشكيل معقداً مخلبي اً ما بين الرصاص وكاشف ديتيزون والذي يستخلص بمذيب كلور المتيلين عند pH:8- (10) ثم يعين بطريقة التحليل الطيفي

2 -المراقبة الدورية لمياه الشرب للتأكد من نسبة مركبات تري هالو الميتان التي تنتج عن تعقيم المياه باستخدام الكلور والمركبات الناتجة

$$(\mathrm{CHCl_3}، CHBr_3 \ ،\mathrm{CHBrCl_2} \ ، \ CHClBr_2)$$

حيث وجد أن بعض هذه المركبات كانت مسببة للسرطان ومن أجل تحديد تركيزها هذه المواد يتم أولا استخلاصها من الطور المائي باستخدام مذيب البنتان ثم إيجاد تركيزها باستخدام طريقة الكروموتوغرافيا الغازية.

3 -يتم فحص عصير البرتقال بالنسبة لوجود المبيدات (البستيسيد) الفسفورية العضوية، حيث يتم مزج عينة من عصير البرتقال مع الأسيتونتريل ويرشح، ويتم استخلاص أي مبيدات عضوية فسفورية بالرشاحة مع ايتر البترول قبل تحليلها بالكروماتوغرافيا الغازية.

مبادئ الاستخلاص بالمذيبات:

- يشترط في المذيب العضوي المستعمل في الاستخلاص أن يكون مذيبا جيدا للمادة المذابة المراد استخلاصه
- كما يجب أن ينفصل عن الماء بسرعة وبشكل كامل إذا ترك المخلوط ليستقر
- ويعتمد الشرط الأخير على الوزن النوعي للمذيب العضوي والذي يساوي حاصل قسمة كثافة المذيب العضوي على كثافة الماء وكلما كان الوزن النوعي أكبر بكثير من الواحد أو أصغر بكثير من الواحد كلما كان انفصال الطبقتين المائية والعضوية عن بعضهما سريعا وكاملا.

يعتبر الكلوروفورم (1.49 = الوزن النوعي) مذيب ثقيل نسبيا ، الوزن النوعي لمذيب رابع كلورالكربون . 1.59 ; ويعتبر البنزن (0.88 = الوزن النوعي) وايتيل الايتر (0.71 =الوزن النوعي) مذيبات أخف من الماء.

مثال:

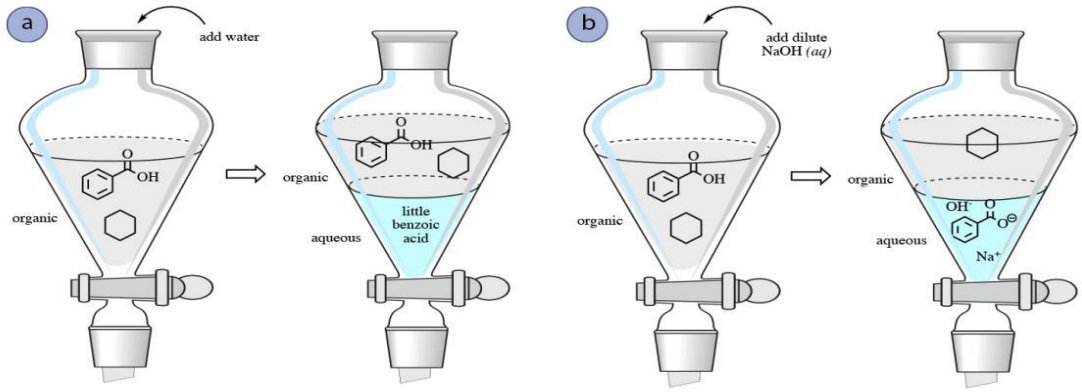
لدينا محلول عضوي يحوي على حمض البنزوئيك وحلقي الهكسان منحلان في مذيب أسيتات الايتيل والمطلوب استخلاص حمض البنزوئيك من الطور العضوي.

عند إضافة الطور المائي إلى المحلول تنفصل كمية صغيرة جدا من حمض البنزوئيك إلى الطورالمائي لأنه حمض ضعيف ينحل بشكل جزئي في الماء ومن أجل زيادة الانتقائية وتحسين عملية الاستخلاص يتم إضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى الطور العضوي ويحدث التفاعل الآتي:

$$C_6H_5COOH + \mathrm{NaOH} \longrightarrow C_6H_5COONa + \mathrm{H2O}$$

Benzoic acid Sodium benzoate

حيث يتشكل ملح بنزوات الصوديوم الذي ينحل في الطور المائي وبالتالي نحصل على طورين الطور العضوي يحوي حلقي الهكسان والطور المائي يحوي الملح الصوديومي لحمض البنزوئيك.



اتزان الاستخلاص

عند استخلاص المذاب (A) الموجود في محلول مائي يتم استخدام مذيب عضوي لاستخلاص المذاب من الطور المائي ، فتتوزع تراكيز المذاب بين الطبقتين المائية والعضوية بنسبة ثابتة وذلك بعد اضافة المذيب العضوي اليه و الرج والوصول الى حالة الاتزان وتوصف عملية التوزع بما يسمى **التوزيع التركيزي**

يرمز له D_C (concentration distribution ratio)

ويسمى أيضا معامل التوزيع أو ثابت التوزيع أو معامل التجزئة

$$D_C = \frac{[A]_o}{[A]_w} \quad \text{..... (1)}$$

$$D_c = \frac{(mmoles\,A)_o / V_o}{(mmoles\,A)w / V_w} = \frac{(mmoles\ A)_o \times V_w}{(mmolesA)w \times V_o} \quad \text{..... (2)}$$

حيث أن :

$(mmoles\ A)_o$: تمثل عدد مليمولات A في الطبقة العضوية.

$(mmoles\ A)_w$: تمثل عدد مليمولات A في الطبقة المائية.

V_o : حجم المذيب العضوي المستخدم بالمليلتر

V_w : حجم الماء المستخدم بالمليلتر

نسبة التوزيع الكتلي

هي نسبة كمية المذاب في الطبقة العضوية الى كميتة في الطبقة المائية

$$D_m = \frac{(mmoles\,A)_0}{(mmoles\,A)_w} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

بالتعويض من المعادلة 3 في المعادلة 2 نحصل على المعادلة٤ :

$$D_c = D_m \frac{V_w}{Vo} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

وباعتبار أنه في أغلب عمليات الاستخلاص يكون $V_o=V_w$ فهذا يعني أن $D_c=D_m$

حساب الجزء المتبقي من المادة المدروسة الذي لم يستخلص

لحساب المتبقي من المذاب في الطبقة المائية (F):

..... (5)

$$F = \frac{(mmolesA)w}{(mmoles\,A)o + (mmoles\,A)w} = \frac{1}{D_m + 1}$$

اذا تكررت عملية الاستخلاص لعدة مرات n بإضافة حجم أخر من المذيب العضوي إلى الطبقة المائية فانه يمكن حساب المتبقي من المذاب في الطبقة المائية كالتالي:

$$F = \frac{1}{(D_m + 1)^n} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

معامل التوزع:

تتوزع المادة بين طورين غير متجانسين بعد عملية الخلط والرج خلال زمن محدد ومدروس ويعبر عن عملية التوزع بمعامل يسمى معامل التوزع DK ويدل على تركيز المادة A المنتقل إلى الطور العضوي بالنسبة لتركيزها المتبقي في الطور المائي:

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

إذا كانت قيمة ثابت التوزع كبيرة هذا يعني أن نسبة المادة في الطور العضوي كبيرة.

نسبة التوزع:

تتأين بعض المواد جزئيا في الطبقة المائية كأنها حموض ضعيفة وبالتالي يدخل تأثير pH في عملية الفصل

مثلا استخلاص حمض البنزوئيك وهو حمض ضعيف HD_Z وبالتالي سيتواجد في الماء بشكله الجزيئي والمتشرد ومن أجل الدلالة على نجاح عملية الاستخلاص أدخل مفهوم آخر وهو **نسبة التوزع**

نسبة التوزع **وهو عبارة عن حاصل قسمة تركيز المادة في الطور العضوي على مجموع تراكيز أشكال المادة في الطور المائي.**

$$HD_Z \rightleftarrows H^+ + D_Z^-$$

تعطى نسبة التوزع للمركب HD_Z بين الطورين بالعلاقة:

$$1) \qquad D = \frac{[HD_Z]_{or}}{[HD_Z]_w + [D_Z^-]w}$$

للحصول على علاقة رياضية تربط بين نسبة التوزع ومعامل التوزع ندخل قيمة ثابت تشرد الحمض الضعيف K_a في الطور المائي:

$$2) \qquad K_a = \frac{[H^+]_w . [D_Z^-]_w .}{[HD_Z]_w}$$

وبالتالي:

$$3) \qquad [D_Z^-]_w = \frac{Ka \,.[HD_Z]_w}{[H^+]_w}$$

ومعامل توزع المادة يعطى بالعلاقة:

$$4) \qquad \boldsymbol{K_D = \frac{[HD_Z]_{or}}{[HD_Z]_w}}$$

وبالتالي:

$$5) \qquad [HD_Z]_{or} = \boldsymbol{K_D}.[\boldsymbol{HD_Z}]_w$$

بتعويض المعادلتين 3 و 5 في المعادلة 1 ينتج:

$$D = \frac{\boldsymbol{K_D}.[\boldsymbol{HD_Z}]_w}{[\boldsymbol{HD_Z}]_w + K_a \frac{[\boldsymbol{HD_Z}]_{or}}{[\boldsymbol{HD_Z}]_w}}$$

$$\mathbf{D} = \frac{\boldsymbol{K_D}}{1 + K_a /[H^+]_w}$$

وهي العلاقة التي تربط بين نسبة التوزع و pH المحلول المائي.

- إذا كان $K_a \ll [H^+]_w$ هذا يعني أن D = $\boldsymbol{K_D}$ وتكون نسبة الاستخلاص(التوزع)مرتفعة جداً (انتقال حمض البنزوئيك إلى الطور العضوي كبير.)
- أما إذا كانت $K_a \gg [H^+]_w$ عندها تكون قيمة نسبة التوزع D صغيرة جدا أي يبقى حمض البنزوئيك في الطور المائي فقط.

مردود الاستخلاص(كفاءة الاستخلاص:)

وهو نسبة المادة المنتقلة إلى الطور العضوي من الطور المائي تحت تأثير خاصة الانحلال في كلا الطورين
أي هو **عبارة عن(حاصل قسمة عدد ميلي مولات(n عدد الجزئيات الغرامية) من المادة المنحلة في الطور العضوي على عدد ميلي مولات المادة المنحلة الكلية)مضروبا ب. 100**

ويعتبر مردود الاستخلاص من أهم البارامترات المعبرة عن نجاح عملية الاستخلاص.

$$\mathbf{R\%} = \frac{[\mathrm{A}]_{\mathrm{or}} \cdot \mathrm{V}_{\mathrm{or}}}{[\mathrm{A}]_{\mathrm{or}} \cdot \mathrm{V}_{\mathrm{or}} + [\mathrm{A}]_{\mathrm{w}} \cdot \mathrm{V}_{\mathrm{w}}} \times \mathbf{100}$$

حيث V_{or} و V_w حجم كل من الطور العضوي والمائي. بتقسيم المقام والبسط على الجداء $[A]_w \cdot V_{or}$

تصبح العلاقة كما يلي:

$$\mathbf{R\%} = \frac{\frac{[\mathbf{A}]_{\mathbf{or}} \cdot \mathbf{V}_{\mathbf{or}}}{[\boldsymbol{A}]_{\boldsymbol{w}} \cdot \boldsymbol{V}_{\boldsymbol{or}}}}{\frac{[\mathbf{A}]_{\mathbf{or}} \cdot \mathbf{V}_{\mathbf{or}}}{[\boldsymbol{A}]_{\boldsymbol{w}} \cdot \boldsymbol{V}_{\boldsymbol{or}}} + \frac{[\mathbf{A}]_{\mathbf{w}} \cdot \mathbf{V}_{\mathbf{w}}}{[\boldsymbol{A}]_{\boldsymbol{w}} \cdot \boldsymbol{V}_{\boldsymbol{or}}}} \times \mathbf{100}$$

بعد الاختصار تصبح علاقة مردود الاستخلاص:

$$\mathbf{R\%} = \frac{\frac{[\mathbf{A}]_{\mathbf{or}}}{[\boldsymbol{A}]_{\boldsymbol{w}} \cdot}}{\frac{[\mathbf{A}]_{\mathbf{or}}}{[\boldsymbol{A}]_{\boldsymbol{w}}} + \frac{\mathbf{V}_{\mathbf{w}}}{\boldsymbol{V}_{\boldsymbol{or}}}} \times \mathbf{100}$$

وبالتالي العلاقة التي تربط بين مردود الاستخلاص ونسبة التوزع تكون:

$$\mathbf{R\%} = \frac{\boldsymbol{D}}{\mathbf{D} + \frac{\mathbf{V}_{\mathbf{w}}}{\boldsymbol{V}_{\boldsymbol{or}}}} \times \mathbf{100}$$

مسألة: إذا أخذ 20ml من محلول مائي من حمض البنزوئيك HD_Z تركيزه 0.1M وخلط مع 10ml من الايتر بعد الرج ترك المخلوط ليستقر وفصلت الطبقتين ووجد أن مقدار الجزء المتبقي من الحمض في الطبقة المائية يساوي 0.5Mm والمطلوب

-احسب قيمة معامل التوزع؟ وما هي قيمة مردود الاستخلاص؟

الحل : $D = \frac{[A]_{or}}{[A]_w}$

أولا نحسب عدد ميلي مولات من حمض البنزوئيك قبل الاستخلاص والموجود في 20ml من الماء:

(mM) n_w= 0.1× 20 = 2mM

ومن نص المسألة إن الجزء المتبقي في الطبقة المائية يساوي 0.5mM عندها يكون عدد ميلي مولات من الجزء المستخلص(في الطبقة العضوية)يساوي:

(mM) n_{or} = 2 – 0.5= 1.5 Mm

تركيز الحمض في الطبقة العضوية:

$$[HD_Z]_{or} = \frac{1.5}{10} = 0.15\ M$$

اكتب المعادلة هنا.

تركيز الحمض المتبقي في الطبقة المائية:

$$[HD_Z]_w = \frac{0.5}{20} = 0.025\ M$$

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

$$D = \frac{0.15}{0.025} = 6$$

أما قيمة مردود الاستخلاص:

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

$$R\% = \frac{6}{6 + \frac{20}{10}} \times 100$$

$$R\% = 75\%$$