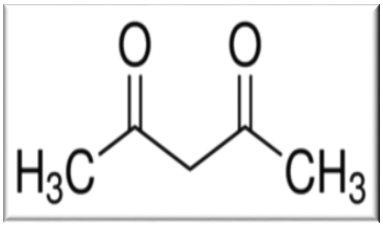
المحاضرة الرابعة

أهم العوامل المخلبية المستخدمة في استخلاص الأيونات المعدنية:

❖ 8 - هيدروكسي الكينولين(الأوكسين):

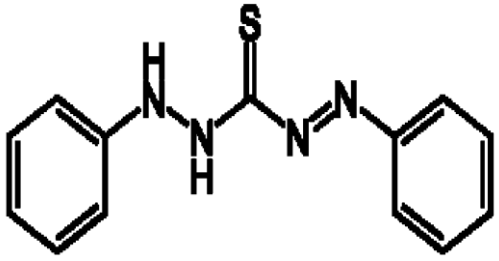
- يتميز بانحلالية منخفضة في الماء ولكنه ينحل بشكل جيد في الكحول والكلوروفورم ويبلغ معامل توزع الأوكسين بين الطور المائي والكلوروفورم D = 500
- يعتبر الأوكسين من العوامل المخلبية الهامة المستخدمة في الاستخلاص كونه يشكل مع العديد من الأيونات المعدنية (Mo, V, Fe, Cu, Bi, Ni....) معقدات مخلبية ثابتة ومن أجل تحسين انتقائية الأوكسين نستخدم عوامل حجب عند قيم pH محددة بدقة.

❖ أسيتيل أسيتون:

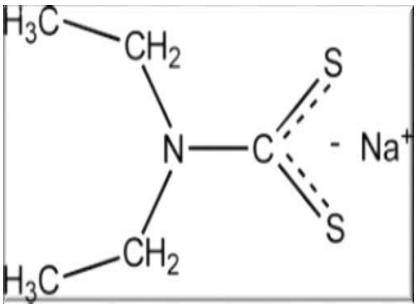


- ينحل بشكل جيد في الماء وينحل في المذيبات العضوية البنزول والكلوروفورم ،إذا استخدم البنزول طور عضوي عندها يبلغ معامل التوزع D=58 أما إذا استخدم الكلوروفورم فيبلغ قيمة معامل التوزع D=250 .
- يشكل أسيتيل أسيتون مع العديد من الأيونات المعدنية (Al, pb, Fe, Cu, La, Ni....) معقدات ثابتة
- يمكن تحديد تراكيز تصل إلى 10^{-5}M من الأيونات المعدنية باستخدام هذا الكاشف.

❖ الديتيزون(ثنائي فينيل ثيو كاربازون):



- لا ينحل الديتيزون في الماء لكنه ينحل بشكل جيد في الكلوروفورم ورابع كلور الكربون.
- يبلغ معامل توزعه بين الطورين المائي ورابع كلور الكربون $D = 1 \times 10^{-4}$ أما مع الكلوروفورم فيبلغ معامل توزعه $D = 2 \times 10^{-5}$.
- يستخدم الديتيزون للكشف وتحديد عدد من الأيونات المعدنية مثل (pb, Ag, Hg, Cu, Cd, Co....) . يمكن تحسين انتقائية عملية الاستخلاص بالديتيزون باعتماد قيم pH مختلفة.



❖ **ثنائي ايتيل ثنائي ثيوكاربامات الصوديوم:**

- ينحل بشكل جيد في الماء وبشكل أقل في الكحول
- يبلغ معامل توزعه مع الكلوروفورم D=340 ويرتفع مع رابع كلور الكربون إلى D=2360 .

يستخدم لتعيين العناصر (Ni, Ag, Hg, Bi, pb, Cd...) وبعض المعقدات الناتجة عن الاستخلاص ملونة وبالتالي يسمح بتعيينها بالطريقة الطيفية.

ثانياً : الاستخلاص بتشكيل مزدوجات الشوارد:

- يطّبق هذا النوع من الاستخلاص من أجل الشوارد العضوية السالبة أو الموجبة من المركبات الدوائية وغير الدوائية التي لا يمكن استخلاصها بسبب شحنتها باستعمال المحلات العضويةٌ الكارهة للماء، لذا من أجل تحقيق عمليةٌ استخلاصها يجب إلغاء شحنتها بمعالجتها بشاردة عضويةٌ أخرى كبيرة الحجم ولها شحنة معاكسة لتعطي معقدات ثابتة معتدلة كهربائياً يمكن نقلها بسهولة إلى الطور العضوي عبر الاستخلاص.

شروط نجاح عملية الفصل:

- يجب أن تكون إحدى الشاردتين كبيرة الحجم وتحوي في صيغتها مجموعات كارهة للماء.

- يجب أن تكون الجزيئة الجديدة المتشكلة عديمة الشحنة وتحوي مجموعات كارهة للماء.

- اذا يزداد نجاح عمليةٌ الاستخلاص سهولة كلما ازداد حجم الجزيئة المستخدمة لتشكيل مزدوجة شوارد وكلما ازداد كرهها للماء.

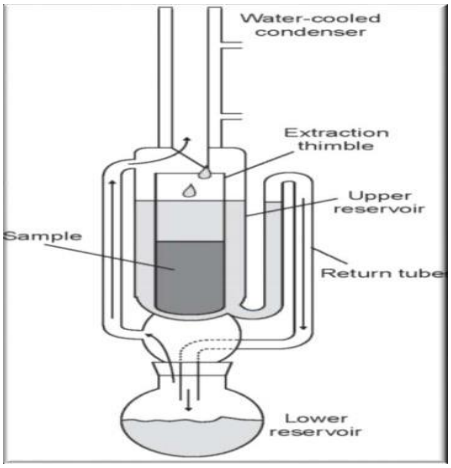
تسمح هذه الطريقة بتعيين الشكل الصيدلاني للمادة الفعالة بالمعايرات الحجمية اللونية أو بالطريقة الطيفية إذا كانت المعقدات المتشكلة ملونة ومن المركبات الدوائية التي تعين بهذه الطريقة (المورفين، الايفيدرين، البنزالكزنيوم، الكوكائيين والكودائيين).

2-استخلاص سوكسيليه:

- يعتمد مبدأ هذه الطريقة على استخدام الاستخلاص المستمر لليبيدات (وهي المواد الدهنية والتي تكون صلبة أو سائلة أي زيوت) والموجودة في المواد الغذائية بمذيب عضوي لاقطبي مثل ايتر البترول
- حيث توزن العينة وتوضع في كتشبان نفوذي مصنوع من السيليلوز، يثبت في أعلى دورق التقطير الحاوي على المذيب العضوي المناسب المتعمد في استخلاص المادة الدهنية. يسخن المذيب إما عن طريق التسخين المباشر أو باستخدام حمام زيتي.

طريقة العمل:

A. يسخن المذيب حتى درجة الغليان عندها يتبخر المذيب بهدوء ويتصاعد البخار ضمن الدورق الحجمي ليتكاثف بعدها نتيجة تبريده
B. بعد تقطر المذيب يختلط مع العينة الغذائية ليستخلص جزءاً من المادة الدهنية المنحلة بالمذيب المستخدم
C. ينساب بعدها المذيب المحمل بالمادة الدهنية إلى أسفل الدورق التسخين الزجاجي
D. تتكرر العملية عدة مرات وتستغرق مدة زمنية طويلة (4-6) ساعات حيث يفترض خلال هذا الوقت استخلاص المادة الدهنية من العينة بشكل كامل
E. يفصل المذيب عن الدهن باستخدام المبخر الدوراني أو بالتقطير العادي ثم توزن المادة الدهنية المتبقية داخل الدورق بدقة.



لكن بسبب طول مدة الاستخلاص في استخلاص سوكسيليه تم استخدام:

- طريقة الاستخلاص بالأمواج فوق الصوتية بتردد ما بين 20 kHz -3

- هذا يزيد من نفاذية جدران الخلية النباتية ويحدث فراغات بين الخلايا نتيجة تخرب النسج وبالتالي تستطيع المذيب اختراقها بسرعة وحل أكبر كمية ممكنة من المواد الفعالة المتواجد في النبات وبالتالي زيادة كفاءة (مردود) الاستخلاص وأيضاً اختصار زمن الاستخلاص.

- إلا أن تطبيقات هذه الطريقة محدودة بسبب التكلفة المرتفعة ومن مساوئ هذه الطريقة التأثير السلبي للأمواج فوق الصوتية (أكبر من 20 kHz) والذي يؤثر على المكونات الفعالة للأعشاب الدوائية من خلال تشكيل جذور حرة وبالتالي تغير في بنية جزئيات العقار.

- ومن أجل استخلاص المواد الفعالة من النباتات الطبية يستخدم بالإضافة لما سبق طريقة الاستخلاص بالنقع حيث يتم نقع النبات الطبي بالمذيب المناسب في وعاء مغلق ويترك حتى يستقر مدة ثلاث أيام بدرجة حرارة الغرفة حتى تذوب كامل المادة الفعالة المنحلة ثم نرشح بعد أن يستقر المحلول. وأيضاً طريقة الاستخلاص بالجرف ببخار الماء.

أمثلة عن استخلاص المواد الفعالة من النباتات الطبية:

استخلاص الكومارينات: وهي مركبات عطرية مشتقة من البنزوبيرون توجد في فصائل نباتية مختلفة ولهذه المركبات فعالية خواص مضادة للسرطان ومضادة للفطريات ويستخدم في صناعة المستحضرات الصيدلانية مثل تركيب عدد من الأدوية المضادة للتخثر وأيضا كريمات الواقية للشمس وفي المواد الحافظة للأغذية.

يتم استخلاص الكومارين وفق الخطوات الآتية:

- تستخلص من مصادرها الطبيعية بمعاملة الأجزاء النباتية بالمحاليل القلوية حيث تقوم بتحطيم الرابطة اللاكتونية في الكومارين ويتشكل أملاح يمكن أن تتحلق بالوسط الحمضي لتعطي المركب الأصلي.
- أما الطريقة الشائعة في الاستخلاص الكومارينات هي الاستخلاص بالمذيبات حيث يتم نقع النبات الحاوي على الكومارين في محلات مختلفة متدرجة القطبية.
- يستخدم حلقي الهكسان من أجل حل الكومارينات الضعيفة القطبية ومذيب ثنائي كلور الميتان من أجل الكومارينات متوسطة القطبية ومن أجل الكومارينات عالية القطبية نستخدم مذيب خلات الايتيل. وفي كل مرة يتم طرد المذيب.
- ويتم التأكد من نقاوتها وبنيتها باستخدام الطرائق الكروماتوغرافية والطرائق الطيفية مثل جهاز مطياف الكتلة وطيف الأشعة تحت الحمراء وطيف الرنين النووي المغناطيسي.
-

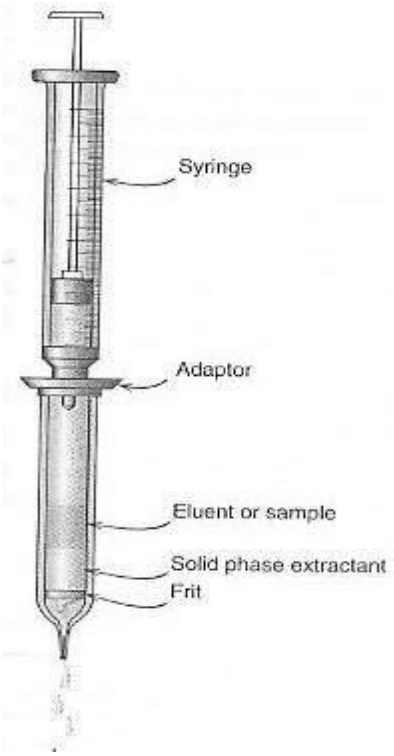
3- الاستخلاص بالطور الصلب Solid- phase Extraction(SPE)

أصبح الاستخلاص بالطور الصلب الطريقة الأكثر استخداماً لتنقية العينات(clean up) وتكثيفُها قبل فصلها بطرائق الكروماتوغرافيا بشكل خاص.

- في الطريقة يتم ربط مجموعات وظيفية محبة للدسم hydrophobic إلى سطح صلب (السيليكا مثلاً) . كمثال على ذلك ربط سلاسل C_8 وC_{18} ببودرة السيليكا، حيث أبعادها من رتبة 40ميكرون .

- تصبح هذه السلاسل المرتبطة بالطور الصلب قادرة التأثير على المركبات العضوية المنحلة في وسط مائي وتثبيتها على السطح الصلب بوساطة روابط الكهرباء الساكنة والروابط الهيدروجينية وذلك عندما يكون الطور المائي بتماس السطح الصلب.

- في الاستخلاص بالطور الصلب غالباً ما يوضع السطح الصلب ضمن خرطوش صغير (cartridge) يشبه السيرنج وتوضع العينة المائيةُ في الأعلى وتجبر على المرور بتماس السطح الصلب بوساطة مكبسplunger



- آثار المركبات العضوية يتم استخلاصها على العمود قبل تكثيفها وبالتالي تكون قد فصلت من العينة السائلة (sample matrix).

ثم يتم فك ارتباط هذه المركبات عن السطح الصلب باستخدام محل مثل الميتانول أو غيره وتصبح جاهزة للفصل والقياس بأجهزة الكروماتوغرافيا.

-إن طبيعة الطور الصلب المستخلص يمكن أن تختلف على نطاق واسع لتسمح باستخلاص نسبة كبيرة من المركبات العضوية المختلفة .

4- الفصل باستخدام تبادل الشوارد Ion Exchange separation

-يعتمد الفصل باستخدام مبادلات الشوارد على تبادل الشوارد المحتجزة على سطح صلب مسامي غير منحل بالماء مع الشوارد الموجودة في محلول مائي عندما يتم التماس بينهما.

- فتبادل الشوارد إذا هو تفاعل يتم في وسط غير متجانس حيث يكون لدينا:

- طور صلب أو نصف صلب وهو مبادل الشوارد

- طور سائل وهو المحلول

-إن أكثر مبادلات الشوارد المستعملة في الكيمياء التحليلية هي راتنجات صنعية لذلك تدعى مبادلات الشوارد الراتنجية.

شروط نجَاح عمليةَ التبادل الأيوني

- يجب أن يكون التبادل سريعاً ، ليكون التبادل سريعاً يجب أن يكون سطح التماس كبير بين مبادل الشوارد والمحلول لذلك يجب أن تكون بنية مبادل الشوارد مكونة من حبيبات مسامية وأن تسمح للمحلول باختراقها.

- يجب أن لا تعطي الراتنجات للمحلول أية شاردة غير التي تقوم بمبادلتها ولهذا يجب أن تكون غير قابلة للانحلال بالماء ومقاومة للحموض والأسس، وبناء على هذا فإن مبادلات الشوارد الراتنجية تتألف من جزيئات مسامية كبيرة، ثلاثية الأبعاد، تحمل وظائف مشحونة قابلة للتبادل الشاردي مع شوارد المحلول.

بنية مبادلات الشوارد الراتنجية :

هي بوليميرات وزنها الجزيئي عال(غالباً ما تحضر من دي فينيل البنزن المرتبط ببولي ستيرين) تحوي عدداً من المجموعات المشحونة في الجزيء

نميز بين نوعين من مبادلات الشوارد وذلك حسب إشارات الشوارد المتبادلة:

1-الراتنجات المبادلة للشوارد الموجبة:

نذكر منها:

أ - السولفونية وتملك المجموعة الوظيفية $-SO_3H$

ب - الكاربوكسيليةٌ وتملك المجموعة الوظيفية $-COOH$

ج - أمينو دي أسيتيك وتملك المجموعة الوظيفية $-N(CH_2COOH)_2$

د – الفوسفونية وتملك المجموعة الوظيفية $-PO_3H_2$

وتعد مبادلات الشوارد السولفونية الأكثر استخداماً تكون الشاردة التي يبادلها الراتنج في هذا النوع هو البروتون H^+.

2- الراتنجات المبادلة للشوارد السالبة:

•ونذكر منها:

• أ - مشتقات الأمونيوم الرباعي وتملك الوظيفة $NR_3\ OH$ -

• ب - الآمينات وتملك الوظيفةُ $NR_2\ OH$ -

•د – السولفونيوم وتملك الوظيفةُ SR_2OH -

وتعد مشتقات الأمونيوم الرباعي الأكثر استخداماً

آلية التبادل الأيوني

يحصل التبادل الشاردي بين الشوارد الموجودة في داخل الراتنج وبين شوارد المحلول الموضوع بتماس معها. يكون للشوارد المتبادلة الإشارة نفسها ولكن تختلف بالطبيعة، ويحصل بواحدة الشحنات لواحدة الشحنات بحيث يبقى السائل داخلاً وخارجاً معتدلاً كهربائياً.

فمثلا تتبادل شاردة الصوديوم Na^+ مع شاردة (H^+) الهدروجين ولكن شاردة Ca^{+2} . تتبادل مع شاردتي هيدروجين.

يتوقف التبادل حين الوصول إلى التوازن و يعتمد هذا التوازن على طبيعة الشوارد المتبادلة

1- مبادلات الشوارد الكاتيونية (الحمضية): نأخذ أمثلة:

1-1-مبادل شوارد سلفوني:

$$xRSO_3^-H^+ + M^{+X} \rightleftarrows (RSO_3^-)_X\ M^{+X} + X\ H^+$$

solid solu solid solu

1-2 مبادلات الشوارد الأنيونية (القلوية):

$$xRN(CH_3)_3\ ^+OH^- + A^{-X} \rightleftarrows \left[RN(CH_3)_3\ ^+\right]_X A^{-X} + XOH^-$$

-سعة التبادل للراتنج:

تعبر عن عدد مكافئات الهيدروجين أو الهيدروكسيل القابلة للتبادل في واحدة الحجم أو واحدة الوزن من الراتنج.

توازنات تبادل الشوارد :

$$Ca^{+2}{}_{(aq)} + 2H^{+}{}_{(res)} \rightleftarrows Ca^{+2}{}_{(res)} + 2H^{+}{}_{(aq)}$$

$$K = \frac{[Ca^{+2}{}_{(res)}][H^{+}{}_{(aq)}]^2}{[Ca^{+2}{}_{(aq)}][H^{+}{}_{(res)}]^2} \qquad (1)$$

$$\frac{[Ca^{+2}{}_{(res)}]}{[Ca^{+2}{}_{(aq)}]} = K \frac{[H^{+}{}_{(res)}]^2}{[H^{+}{}_{(aq)}]^2} = K_D \qquad (2)$$

تأثير درجة الحموضة أو الـ pH في عملية التبادل الشاردي :

- تتدخل درجة الـ pH الطور المتحرك أو الطور السائل في درجة تشرد الجزيئات ومن ثم على قدرتها في تحقيق التبادل مع شوارد الراتنج ومن الجدير بالذكر مدى تأثير الـ pH على تشرد وظائف الراتنج نفسه، فبينما لا يؤثر على تشرد الوظائف الحمضية القوية أو الوظائف

- الأساسيةُ القوية نجد تأثيره واضحاً على تشرد الوظائف الضعيفُة(حموض ضعيفُة أو أسس ضعيفُة) الموجودة في راتنجات أخرى مما يستدعي تحديداً دقيقاً لدرجة الـ pH عند القيام بعمليات تحليل كمية.

- تم التوصل إلى انتقائية تقريبية لتثبيت الراتنج الكاتيوني للكاتيونات حسب تناقص قيمة K_D

$$AL^{+3} > Ba^{+2} > Pb^{+2} > Ca^{+2} > Ni^{+2} > Cd^{+2} > Cu^{+2} > Zn^{+2} > Mg^{+2} > Ag^{+} > K^{+} > Na^{+} > H^{+}$$

- تم التوصل إلى انتقائية تقريبية لتثبيت الراتنج الكاتيوني للأنيونات حسب تناقص قيمة K_D

$$SO_4{}^{2-} > I^{-} > HSO_4{}^{-} > NO_3{}^{-} > Br^{-} > Cl^{-} > HCO_3{}^{-} > CH_3COO^{-} > OH^{-}$$

استخدام مبادلات الشوارد الراتنجية

1-حذف تأثير الشوارد المتدخلة في المعايرات

2-تنعيم المياه

3-تنقية المياه وتحضير الماء منزوع الشوارد

4-تحديد محتوى المياه من الأملاح الكلية

مثال :

تم إمرار 50 مل من محلول يحوي شوارد الليثيوم على عمود يحوي مبادل شوارد سلفوني ولدي معايرة حموضة المحلول بعد خروجه من العمود تبين أن تركيز البروتونات في المحلول يعادل 10ميلي مكافئ /ل (الوزن الذري لليثيوم = 7)

1-احسب تركيز محلول الليثيوم بالنظامية

2-احسب تركيز محلول الليثيوم بالمولارية

3-احسب عدد ميلي مولات الليثيوم في المحلول المدروس

4-احسب تركيز الليثيوم مقدرا بال ppm