الفصل الرابع عشر

طرق الفصل

14-1 مقدمة:

في تطبيقات الكيمياء التحليلية يتم تعيين المادة المراد تحليلها في وجود مواد أخرى ضمن العينة المحللة. وتكون عملية التحليل ناجحة إذا لم يتداخل أي من المواد الأخرى في عملية القياس. فمثلاً إذا كانت عملية التحليل تعتمد على المطيافية ويحدد الطول الموجي المطلوب، فإن الإشارة (signal) المقاسة يمكن اعتبارها إذا لم يكن هناك تداخل من المكونات الموجودة في العينة سواء بامتصاص أو انبعاث الضوء عند الطول الموجي المحدد. أما إن كان أحد هذه المكونات يمتص الضوء أو يبعث الضوء عند هذا الطول الموجي فإن الخطأ سيكون واضحاً، ومن ثَمَّ لا يمكن اعتماد نتيجة التحليل، ولتفادي مثل هذه التأثيرات يتم فصل المادة المراد تحليلها من العينة أو فصل المكونات التي تحدث تداخلاً، وعادة يكون هذا الفصل باستخدام المذيبات.

14-2 الاستخلاص بالمذيبات:

تعتمد هذه الطريقة على وجود مذيبين لا يمتزجان ببعض (immiscible)، ويتم توزيع المذاب بين هذين الوسطين. ونظراً لأن هذه الطريقة تعتمد على الاتزان فلن تكون كفاءة الفصل كاملة، لهذا يجب اختيار الطريقة الملائمة التي تعطي الدقة المقبولة لعملية الفصل، وباستخدام معامل الفصل R يمكن الحكم على كفاءة هذه العملية، إذ إن المذاب سينتقل بكمية أكبر إلى أحد المذيبين، وبتعيين كمية المادة قبل وبعد عملية الفصل يمكن حساب معامل التوزيع RA للمادة A المراد فصلها من الوسط المائي a إلى الوسط العضوي o.

$$RA = \frac{Qo}{Qa} \qquad (1\text{-}14)$$

حيث Qa تمثل كمية المادة A الموجودة في الوسط المائي بعد الفصل، Qo يمثل كمية المادة A التي انتقلت إلى المذيب العضوي.

فإذا كانت قيمة $R_A = 0.999$ فإن هذا يدل على نجاح عملية الفصل، وإذا كان هناك مكونان A، B ونريد فصل A عن B، أي أن A ستكون في أحد المذيبين في حين تبقى B في المذيب الآخر، وفي هذه الحالة يجب ألا تزيد نسبة المكون B التي انتقلت مع A عن 0.1% في المذيب نفسه.

$$\frac{Q_{Bo} - Q_B}{Q_A} = 0.001 \qquad (2\text{-}14)$$

حيث إن Q_{Bo} كمية B الأصلية و Q_B تمثل كمية B التي انتقلت مع المكون A، Q_A تمثل كمية A بعد عملية الفصل.

3-14 مبادئ الاستخلاص بالمذيبات:

تعتمد طريقة الفصل بالاستخلاص (solvent extraction) على انتقال المذاب بطريقة انتقائية (selective) إلى مذيب آخر لا يختلط مع المذيب الأول. فمثلاً يمكن فصل اليود من محلول مائي يحتوي على كلوريد الصوديوم، وذلك بوضع هذا المحلول في قمع الفصل، ثم إضافة المذيب رابع كلوريد الكربون CCl_4 ورج القمع. وبعد التوقف عن الرج تنفصل طبقة المذيب العضوي وبها اليود، حيث يظهر اللون البنفسجي لوجود اليود، ويظل كلوريد الصوديوم في الطبقة المائية. ونستطيع كتابة حالة الاتزان التي تحدث عند انتقال اليود من الوسط المائي إلى الوسط العضوي.

$$K_D = \frac{[A]_o}{[A]_{aq}} \qquad (3\text{-}14)$$

حيث K_D تمثل معامل التوزيع، $[A]_o$ تركيز المادة في الوسط العضوي، $[A]_{aq}$ تركيزها المتبقي في الوسط المائي.

ولو استخلصنا حمض البنزويك (HBz) من الماء بواسطة الإيثير فإن:

$$K_D = \frac{[HBz]_e}{[BBz]_{aq}} \qquad (4\text{-}14)$$

14- 5 التوزيع (Distribution ration):

ويمثل هذا المفهوم نسبة تركيز كل المكونات في كل مذيب، فمثلاً لو أردنا فصل حمض البنزويك HBz من الوسط المائي باستخدام الأيثر. من المعروف أن هذا الحامض يُعَدُّ ضعيفاً في الوسط المائي، ومن ثَمَّ سيتفكك معطياً أيون الهيدروجين H^+ ، وأيونات البنزويت Bz^- وتبقى كمية كبيرة منه على هيئة جزيئات HBz، وعند استخلاصه بالأيثر ستنتقل فقط الجزيئات HBz في حين يكون في الوسط المائي على هيئة HBz، Bz^-. ومن ثَمَّ

$$D = \frac{[HBz]_e}{[HBz]_{aq} + [Bz^-]_{aq}} \qquad (5\text{-}14)$$

ونستطيع إيجاد العلاقة بين K_D، D من حالات الاتزان

$$HBz \leftrightarrow H^+ + Bz^- \qquad (6\text{-}14)$$

$$K_a = \frac{[H^+]_{aq}[Bz^-]_e}{[HBz]_{aq}}$$

$$[Bz^-]aq = \frac{Ka[HBz]aq}{[H^+]aq} \qquad (7\text{-}14)$$

$$K_D = \frac{[HBz]_e}{[HBz]_{aq}}$$

$$D = \frac{K_D}{\frac{[H^+]_{aq} + K_a}{[H^+]_{aq}}} \qquad (8\text{-}14)$$

$$D = \frac{K_D}{1 + \frac{K_a}{[H^+]_{aq}}} \qquad (9\text{ -}15)$$

obeikandl.com

من هذه المعادلة يتبين أن $D = K_D$ عندما يكون $Ka << [H^+]aq$ وعندما تكون قيمة K_D كبيرة، فإن حمض البنزويك سيتم استخلاصه في طبقة الأيثر. وعلى العكس إذا كانت $[H^+]aq << Ka$ فإن معظم جزيئات حمض البنزويك ستكون في الوسط المائي. ومن هذا يتبين مدى أهمية تركيز أيون الهيدروجين في عمليات الفصل.

6-14 نسبة الاستخلاص (Percent Extracted) :

إن الجزء (fraction) من المادة التي يتم استخلاصها يعتمد على النسبة الحجمية للمذيبين المستخدمين، فلو استخدمنا حجماً كبيراً من الأيثر فإن كمية كبيرة من حمض البنزويك ستذوب في الأيثر، وبهذا يمكن كتابة نسبة الاستخلاص %E.

$$\%E = \frac{[S]_o V_o}{[S]_o V_o + [S_a] V_a} x100 \qquad (10\text{-}14)$$

حيث S تشير إلى تركيز المذاب في كل من الوسط العضوي والوسط المائي ويشار إلى الحجم بالحرف V.

وباعتبار عدد الجزيئات = التركيز × الحجم

فبالإمكان ربط نسبة الاستخلاص بنسبة التوزيع D

$$\%E = \frac{100D}{D + (V_a / V_o)} \qquad (11\text{-}14)$$

7-14 تمارين:

عرف كلاً من معامل التوزيع، ونسبة التوزيع.

ما المقصود بتركيز المادة عند الاتزان؟

لماذا عند عملية الفصل تتوزع المادة بين كل من الوسط المائي والوسط العضوي؟

obeikandl.com