

طرائق الفصل

Separation Methods

أهداف الفصل

Targets of separation methods

- 1- التنقية
- 2- حذف التداخلات
- 3- فصل المادة الفعالة (هدف التحليل) عن الجملة المعقدة الموجودة فيها
- 4- فصل مزيج مجهول وتحديد هوية مكوناته وتركيزها

طرائق الفصل المعروفة

الترشيح Filtration

التثقيب Centrifugen

التقطير Distillation

البلورة Crystallization

الاستخلاص Extraction

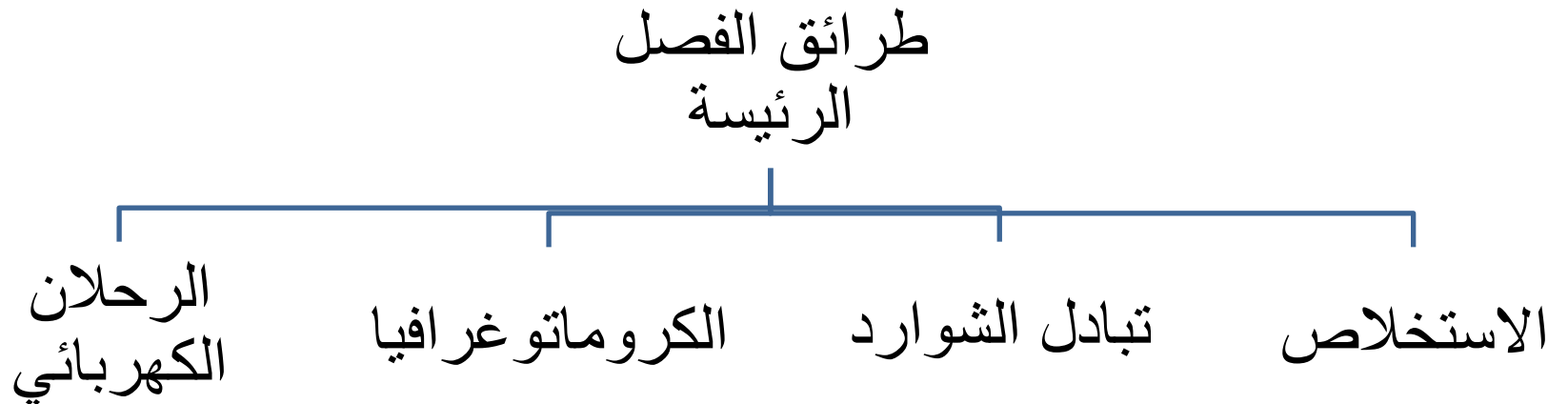
تبادل الشوارد Ion exchange

طرائق الكروماتوغرافيا Chromatography

طرائق الرحلان الكهربائي Electrophoresis

طرائق الفصل الرئيسية

Main Separation Methods



مفاهيم هامة

The sample matrix: الجملة المعقدة الحاوية على المادة

الفعالة هدف التحليل (the analyte).

An interferent: هي المادة التي يمكن أن تتدخل في التحليل

وتعطي إشارة خاطئة.

A masking agent: هي المادة التي تتحد بال interferent

وتمنعها من إحداث خطأ في التحليل.

الاستخلاص

Extraction

الاستخلاص:

هو طريقة تعتمد على استخدام طورين غير مزوجين لنقل المواد المراد فصلها من طور إلى الطور الآخر.

تعتمد عملية الاستخلاص على توزيع المادة بين الطورين حتى الوصول لحالة التوازن.

طرائق الاستخلاص:

هناك عدة طرائق للاستخلاص سنقوم بدراستها على التوالي:

الاستخلاص بالمحلات

Solvent Extraction

- يدعى أيضاً **الاستخلاص سائل - سائل (liquid-liquid Extraction)** ويعتمد مبدوّه على توزع المادة المراد استخلاصها بين محلين وذلك حسب نسبة انحلال هذه المادة في كل منهما, حيث يكون أحد الطورين عضوياً بينما يكون الماء هو الطور الآخر.

-مميزات الاستخلاص بالمحلات:

- 1- طريقة بسيطة وسريعة نسبياً وسهلة الاستعمال (ليست عالية التكلفة نسبياً)
- 2- قابلة للتطبيق على عدد كبير من المركبات مهما تكن كميتها
- 3- يمكن التحكم بها لجعلها أكثر نوعية واصطفائية وذلك باختيار محل الاستخلاص المناسب والتحكم بدرجة الحموضة أو بتشكيل معقدات عضوية معدنية أو مزدوجات شوارد.

نظرية التوزع – معامل التوزع

Partition Theory, Distribution Coefficient

- المادة S سوف تتوزع بين طورين (بعد خض الطورين وتركهما لينفصلان عن بعضهما) وضمن شروط معينة ستصل المادة إلى حالة من التوازن في توزعها بين الطورين بحيث تصبح النسبة بين تركيز المادة في الطور الذي انتقلت إليه إلى الطور الذي كانت فيه , نسبة ثابتة تحسب من العلاقة:

$$K_D = \frac{[S]_1}{[S]_2}$$

- حيث K_D هو معامل التوزع distribution coefficient or partition coefficient

- بينما يعبر الرقم 1 عن الطور الذي انتقلت له المادة S على سبيل المثال (e.g., an organic solvent) ويعبر الرقم 2 عن الطور الذي كانت فيه المادة S (e.g., water).

- عندما تكون قيمة K_D عالية فهذا يعني أن المادة تميل إلى الانتقال إلى الطور العضوي أكثر من ميلها إلى البقاء في الطور المائي وهذا يدل على نجاح عملية الاستخلاص

نسبة التوزع Distribution Ratio

نسبة التوزع هي النسبة بين تراكيز كل أشكال المادة في كلا الطورين.

- على سبيل المثال استخلاص حمض البنزويك من الطور المائي باستخدام الإيتر كطور عضوي. سيكون معامل التوزع لعملية الاستخلاص:

$$K_D = \frac{[HBz]_e}{[HBz]_a} \quad 1$$

- حيث تمثل e إيتر البترول بينما تمثل a الطور المائي.
- في هذا المثال تعطى نسبة التوزع بالعلاقة التالية:

$$D = \frac{[HBz]_e}{[HBz]_a + [Bz^-]_a} \quad (2)$$

- يمكن التوصل إلى علاقة بين نسبة التوزع ومعامل التوزع من تفاعل التوازن الذي يعبر عن تشتت حمض البنزويك في الوسط المائي

$$K_a = \frac{[H^+]_a [Bz^-]_a}{[HBz]_a} \quad 3$$

- يمكن حساب تركيز البنزوات من العلاقة السابقة:

$$[Bz^-]_a = \frac{K_a [HBz]_a}{[H^+]_a} \quad (4)$$

- From equation 1: $[HBz]_e = K_D [HBz]_a \quad (5)$

- نعوض العلاقتين 4 و 5 في العلاقة رقم 2 فنحصل على

$$D = \frac{K_D}{1 + K_a/[H^+]_a} \quad (6)$$

- من العلاقة السابقة نستنتج أنه عندما $K_a > [H^+]_a$ فإن D تساوي تقريباً K_D وبالتالي فإن حمض البنزويك تم انتقاله إلى الطور الإيتيري بنجاح. تكون قيمة D أعظمية عندما تساوي K_D .

- بينما عندما $[H^+] < K_a$ ستكون D صغيرة وسيبقى حمض البنزويك في الطور المائي وستفضل عملية الاستخلاص. يحدث ذلك في الوسط القلوي حيث يتشرد حمض البنزويك ولا ينتقل للطور العضوي بينما يبقى غير متشرد في الوسط الحمضي وينتقل إلى الطور العضوي

مردود الاستخلاص (Recovery) Percent Extracted

- مردود الاستخلاص: هو عدد مولات أو ميلي مولات المادة المفصولة في الطور (الطور العضوي مثلاً) الذي انتقلت إليه المادة مقسوماً على عدد مولات أو ميلي مولات المادة الكلي.

$$E = \frac{[S]_0 V_0}{[S]_0 V_0 + [S_a] V_a} \times 100 \% \quad (7)$$

V_0 : حجم الطور العضوي

V_a : حجم الطور المائي

$[S]_0$: التركيز المولي للمادة المفصولة في الطور العضوي

$[S]_a$: التركيز المولي للمادة المفصولة في الطور المائي

حل المسألة التالية:

تم مزج 40 مل من محلول مائي لحمض الصفصاف تركيزه 13.8 g/L مع 20 مل من الايتر. وبعد الخض وفصل الطبقتين تم تحديد كمية الحمض المتبقية في الطبقة المائية فتبين أنها مساوية ل 69 مغ

- 1- احسب معامل التوزع وقيم عملية الاستخلاص
- 2- احسب مردود الاستخلاص
- 3- في أي مجال من قيم ال pH يجب أن يتم الاستخلاص

طرائق الاستخلاص

Types of Extraction Methods

I- تطبيقات الاستخلاص بالمحلات:

- 1- الاستخلاص بمحل غير مزوج
- 2- الاستخلاص بتشكيل معقدات عضوية معدنية
- 3- الاستخلاص باستخدام مزدوجات الشوارد

II- الاستخلاص بجسم صلب

1-الاستخلاص بمحل غير مزوج

- لإجراء الاستخلاص البسيط تكون المادة S منحلة في المحل A وسيتم استخلاصها بمحل B قليل الامتزاج مع A وقادر على حل المادة S, نمزج الطورين A و B بخضهما معاً في وعاء الفصل وتركهما حتى ينفصلا عن بعضهما بشكل كامل
- تتم عملية الاستخلاص في وعاء الفصل (Separatory Funnel)الموضح بالشكل التالي:



Separatory funnel.

- تصنف الطرائق التحليلية التي تعتمد على استخلاص مادة منحلة بمحل غير مزوج مع محل المادة إلى:
- الاستخلاص البسيط: هو الطريقة التي نستخدم فيها حجماً معيناً من محل الاستخلاص ليتم فصل المادة المنحلة من الطور الأول إلى الطور الثاني وذلك بعملية استخلاص واحدة تتم بشكل نوعي كمي كامل.
- الاستخلاص المتكرر: عندما لا تكفي عملية استخلاص واحدة لفصل كامل كمية المادة الموجودة في المحل الأصلي فتعاد عملية الاستخلاص باستعمال حجم جديد من محل الاستخلاص وتكرار العملية حتى الحصول على كامل الكمية بعد تجميع الخلاصات وتكثيفها.

استخلاص المعادن بالمحلات Solvent extraction of metals

يعد استخلاص المعادن بالمحلات من أهم تطبيقات الاستخلاص بمحل غير مزوج يختص هذا النوع من الاستخلاص باستخلاص الشوارد المعدنية حيث تمتلك الشاردة المعدنية بسبب شحنتها ألفة كبيرة للمحلات القطبية وبشكل خاص للماء، حيث تتشارك عدة جزيئات منه وترتبط بالشاردة المعدنية بروابط الكهرباء الساكنة لهذا السبب ترتبط الأملاح المعدنية المتشردة بشكل قوي بالماء مما يجعل نقلها صعباً إلى طور عضوي كاره للماء إن لم يكن مستحيلاً.

فمن أجل نقل شاردة معدنية لطور عضوي أو استخلاصها به يتوجب إلغاء سبب ارتباطها بالماء أي إلغاء شحنة الشاردة ومنعها من تشكيل معقدات مائية، وذلك باستعمال شاردة عضوية ذات شحنة معاكسة تشكل معقداً مع الشاردة المعدنية، مزيحة جزيئات الماء من ارتباطها مع الشاردة المعدنية مع شرط امتلاك الجزيئة العضوية لوظائف كارهة للماء تسهل عملية انحلالها بالمحلات العضوية ومن ثم استخلاصها بشكل معقد عضوي معدني.

- تكون المعادن منحلة بوسط مائي يضاف إليها عامل مخلّب Chelating Agents يشكل مع المعدن معقداً مخليباً غالباً مايكون غير منحل بالماء بينما ينحل بمحل عضوي مثل الديكلورميتان من أهم العوامل المخلبية المستخدمة في هذا المجال الذي فينيل تيوكاربازون Diphenyl thiocarbazon أو الذي تيزون Dithizone الذي يستخدم لتشكيل معقدات مع بعض المعادن الثقيلة من أجل استخلاصها الذي يمكن استعماله لاستخلاص الزئبق الثنائي وكذلك البيروليدين دي تيو كاربامات الصوديوم Pyrrolidine dithiocarbamate الذي وجد أنه من المفضل استخدامه لاستخلاص الزئبق الثنائي في مجال التحاليل السمية والرقابة الدوائية.

- يجب اختيار محل جيد للمعقد المتشكل. تستعمل غالباً المحلات الكلورية مثل الكلوروفورم ورابع كلور الفحم خاصة عند استعمال الذي تيزون لتشكيل المعقد العضوي المعدني وكذلك يستخدم الذي كلورميتان

2- الاستخلاص بتشكيل مزدوجات الشوارد

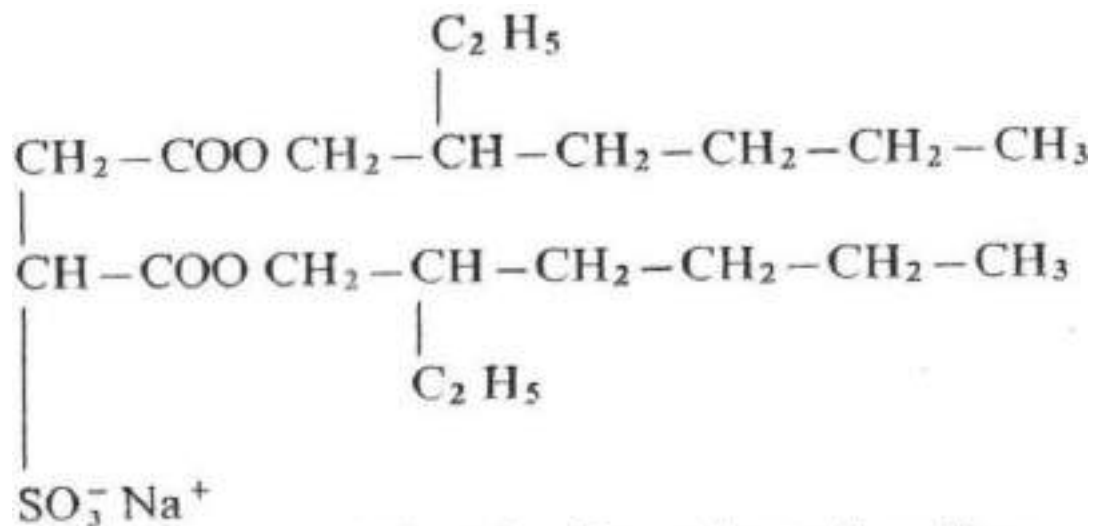
Extraction by Ion pairs

- يطبق هذا النوع من الاستخلاص من أجل الشوارد العضوية السالبة أو الموجبة التي لا يمكن استخلاصها بسبب شحنتها باستعمال المحلات العضوية الكارهة للماء, لذا من أجل تحقيق عملية استخلاصها يجب إلغاء شحنتها بمعالجتها بشاردة عضوية أخرى لها شحنة معاكسة ومساوية لها مما يؤدي لتشكل جزيئة كاذبة كبيرة عديمة الشحنة

شروط نجاح عملية الفصل:

- يجب أن تكون إحدى الشاردين كبيرة الحجم وتحتوي في صيغتها مجموعات كارهة للماء
- يجب أن تكون الجزيئة الجديدة المتشكلة عديمة الشحنة وتحتوي مجموعات كارهة للماء
- - يزداد نجاح عملية الاستخلاص سهولة كلما ازداد حجم الجزيئة المستخدمة لتشكيل مزدوجة شوارد وكلما ازداد كرهها للماء.

من أهم الجزيئات التي تستخدم لتشكيل مزدوجات الشوارد العوامل الفعالة على السطح وأهمها لوريل سلفات الصوديوم ذي الصيغة المجملة $C_{12}H_{22}OSO_3^-Na^+$ وأشبه هذا المركب كمركب دي أوكتيل سلفو سوكسينات الصوديوم (D.O.S.S)



Diocetyl sulfosuccinate de sodium

يلاحظ من الصيغة السابقة وجود سلسلتين طويلتين مع وظائف متوضعة عليها مما يجعل هذه الجزيئة كبيرة الحجم وكارهة للماء، بشكل أكبر من اللوريل سلفات الصوديوم محققة هكذا عملية استخلاص لجزيئات ذات شوارد موجبة بشكل أكثر سهولة.

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

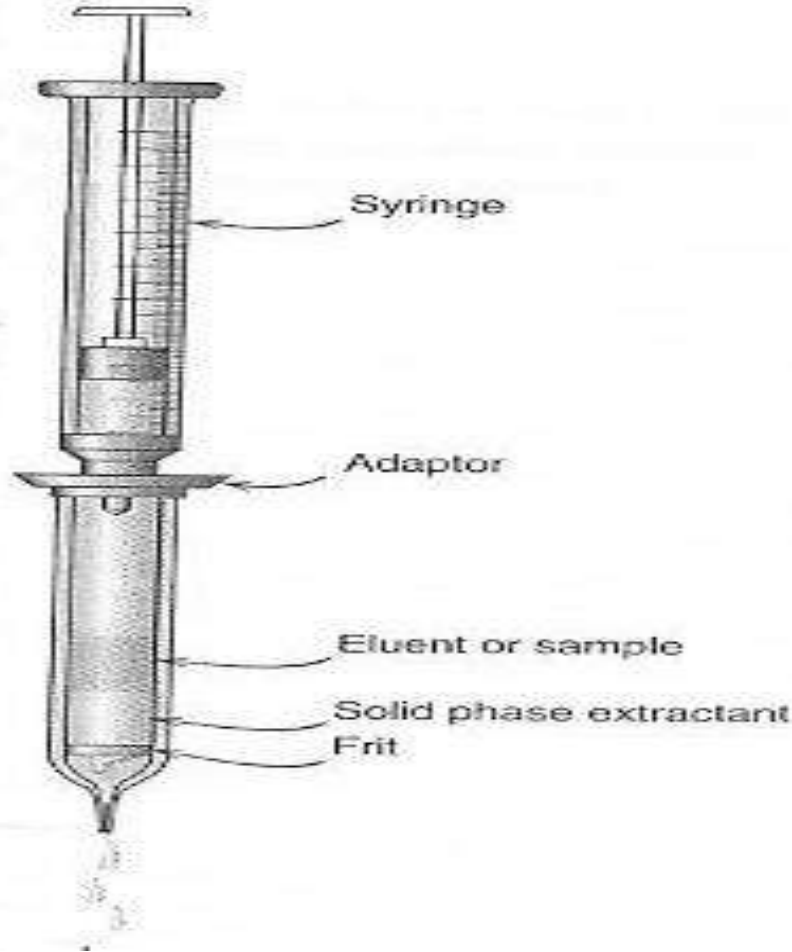
- الاستخلاص بالطور الصلب (SPE):

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

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

- تصبح هذه السلاسل المرتبطة بالطور الصلب قادرة التأثير على المركبات العضوية المنحلة في وسط مائي وتثبيتها على السطح الصلب بوساطة روابط الكهرباء الساكنة مثل **Van der waals forces** والروابط الهيدروجينية **Hydrogen bonding** وذلك عندما يكون الطور المائي بتماس السطح الصلب.

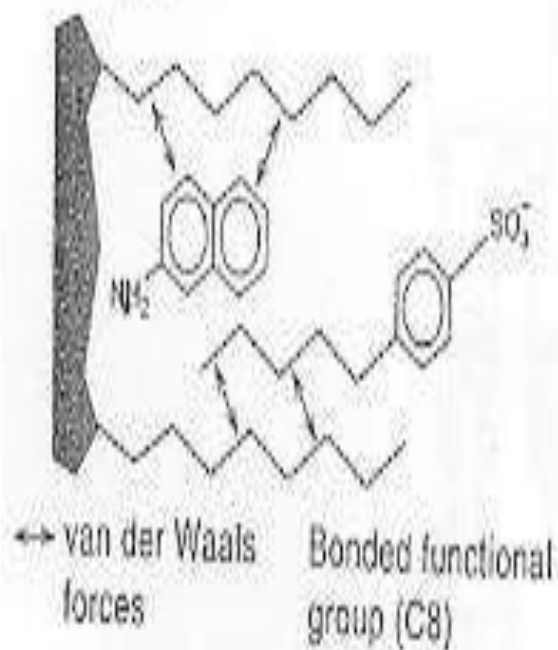
- في الاستخلاص بالطور الصلب غالباً ما يوضع السطح الصلب ضمن خرطوش صغير (cartridge) يشبه السيرنج وتوضع العينة المائية في الأعلى وتجبر على المرور بتماس السطح الصلب بواسطة مكبس plunger



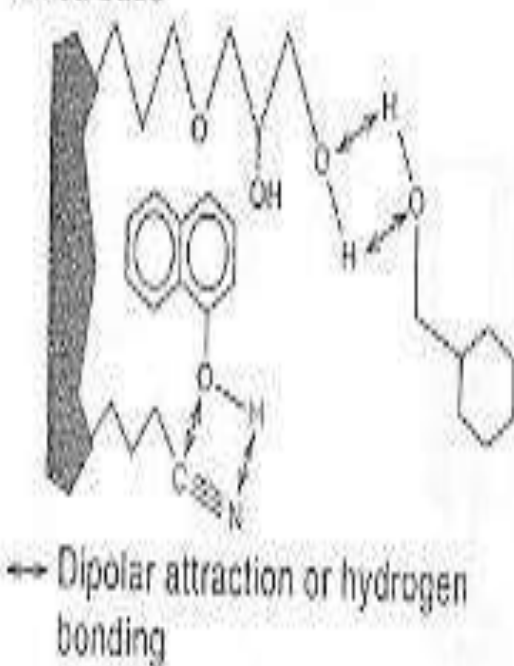
- آثار المركبات العضوية يتم استخلاصها على العمود قبل تكثيفها وبالتالي تكون قد فصلت من العينة السائلة (sample matrix). ثم يتم فك ارتباط هذه المركبات عن السطح الصلب باستخدام محل مثل الميثانول أو غيره وتصبح جاهزة للفصل والمقايسة بأجهزة الكروماتوغرافيا.

- إن طبيعة الطور الصلب المستخلص يمكن أن تختلف على نطاق واسع لتسمح باستخلاص نسبة كبيرة من المركبات العضوية المختلفة. والشكل التالي يوضح الشكل التالي أمثلة عن هذه الأطوار الصلبة وكيفية ارتباطها مع زمر من المركبات المدروسة

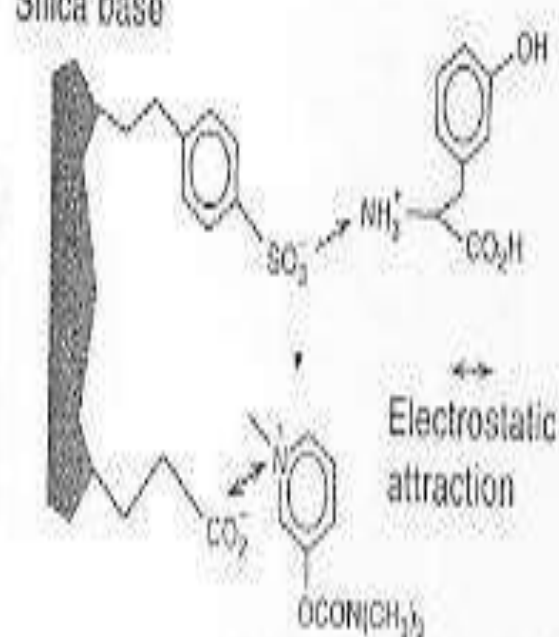
Silica base



Silica base



Silica base



Solid-phase extractants utilizing nonpolar, polar, and electrostatic interactions.

- - يمكن تقسيم مراحل الاستخلاص بالطور الصلب إلى المراحل التالية:

- **Binding** : في هذه المرحلة يتم ربط المجموعات الكارهة للماء على السطح الصلب فيصبح هذا السطح عازلاً (waterproof)

- **Conditioning**: في هذه المرحلة يتم تكييف السطح الصلب Sorbent bed وخلق مسامات فيه ليتم تأثره مع المواد المراد استخلاصها في العينة. ويتم إجراء هذه العملية بإمرار الميثانول أو ماشابه من المحلات المماثلة له التي تخترق الطور الصلب وتخلق فيه فراغات تسمح للعينة المائية فيما بعد بأن تتوزع ضمن الطور المرتبط.

- يجب إمرار الماء بعد الميثانول لشطف آثار الميثانول المتبقية قبل إمرار العينة

(Extraction) : في هذه المرحلة يتم إمرار العينة على الطور الصلب

حيث ترتبط المواد المراد فصلها وكذلك بعض المركبات الأخرى على الطور الصلب بروابط الكهربية الساكنة.

- **Rinsing :** في هذه المرحلة يتم فك ارتباط المواد غير المرغوبة عن الطور الصلب ويتم التخلص منها.

- **Elution :** يقوم بفك ارتباط المواد المرغوبة عن السطح الصلب باستخدام محل مناسب