

المحاضرة الأولى والثانية

تقنيات الفصل الكيميائي

تعتبر تقنيات الفصل الكيميائي من الطرائق التحليلية الهامة، والتي تستخدم للحصول على المواد المختلفة بصورة نقية، دون وجود الشوائب العالقة بها، والتعرف على ماهية تلك المواد وفي كثير من الأحيان تعتبر عملية الفصل جوهريّة عند الحاجة إلى عمل اختبارات أخرى على المادة النقية مثل الاختبارات الطيفية (IR, NMR and mass spectrometry). كما أن الحصول على المادة النقية يجعل من السهل إجراء التحاليل الكمية عليها لمعرفة تركيزها. أي أن طرق الفصل الكيميائي مهمة للغاية سواء في التحليل الوصفي أو الكمي على حد سواء. أي تستخدم لمنع التداخل أثناء التحليل الكيميائي.

تعتمد تقنيات الفصل على وجود اختلاف في خاصية واحدة على الأقل من الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد المراد فصلها مثل الانحلالية والانحلال المجزأ والامتزاز ودرجات العليان والانصهار والتبادل الأيوني وحجم الجزيئات وكلما زاد الاختلاف في خاصية من هذه الخصائص كلما كانت عملية الفصل أسهل.

يتضمن الجدول الآتي تصنيف تقنيات الفصل وفقاً للخصائص الفيزيائية والكيميائية

| تقنية الفصل | أساس الفصل |
|---|------------------------|
| الترشيح الديليزة كروماتوغرافيا الاستبعاد الحجمي | الحجم |
| الطرد المركزي (التثقيب) | الكتلة والكثافة |
| الحجب | تشكل معقدات |
| التقطير إعادة البلورة | تغير الحالة الفيزيائية |
| الترسيب والتبادل الأيوني | تغير الحالة الكيميائية |
| الاستخلاص الكروماتوغرافيا | التجزئة بين الطورين |

استخدام تقنيات الفصل السابقة في تحليل المواد:

1- الفصل المعتمد على الاختلاف في الانحلالية:

عند إجراء تحاليل كيميائية لمزيج من مواد صلبة نلجأ إلى استخدام مبدأ الانحلال المجزأ حيث يعامل هذه المزيج بعدد من المحلات يقوم كل محل منها بحل أحد مكونات العينة الأساسية.

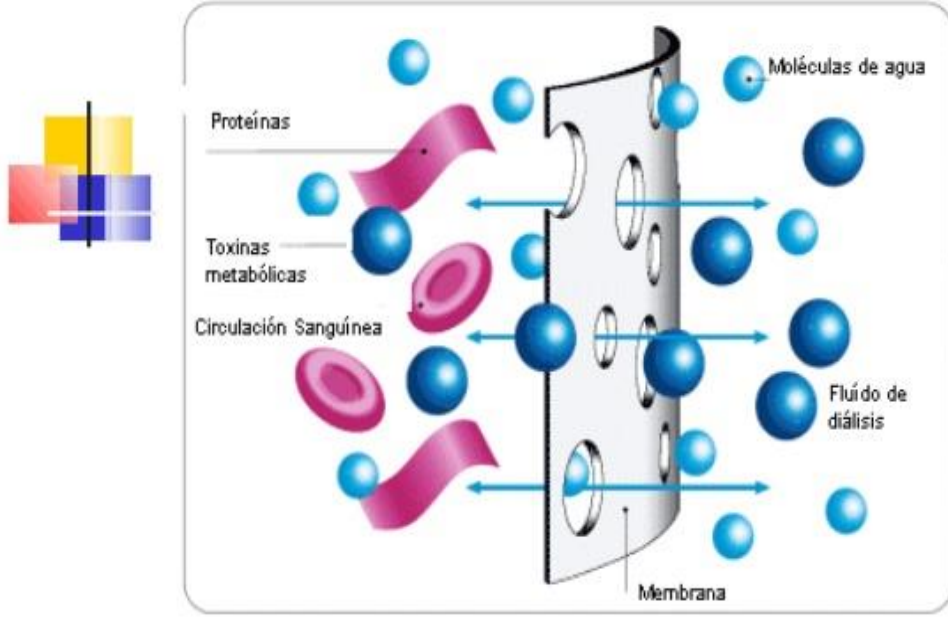
مثال: إذا احتوى مزيج على مادتي الديجتالين واللاكتوز يتم استخدام مزيج من محلين غير قابلين للامتزاج. يستخدم الكلوروفورم لحل الديجتالين والماء يحل اللاكتوز وبالتالي نحصل على طورين منفصلين يحتويان على مادتين تم فصلهما من العينة الأساسية مباشرة. ولكي تكون عملية الفصل المجزأ ناجحة لا بد من اختيار المذيب المناسب لحل مكونات العينة بشكل تام.

2- الفصل المعتمد على الحجم:

1- **عملية الترشيح:** تتم عملية الفصل باستخدام غشاء مسامي يمكن أن يمر عبره المذاب أو المتداخل فقط. وتعد هذه التقنية هامة في تحليل المياه الطبيعية التي توجد فيها أجسام صلبة معلقة يمكن أن تتداخل في التحليل. كما يمكن استخدام تقنية الترشيح لعزل مادة تتواجد على شكل حبيبات صلبة غير منحلة، وقد كانت هذه العملية إحدى مراحل التحليل الوزني الضرورية لعزل الراسب.

2- **الديليزة:** طريقة لفصل المواد الكيميائية بالاعتماد على مبدأ ظاهرة الانتشار وهو عملية انتقال الجزيئات من المحلول الأعلى تركيز إلى المحلول الأقل تركيز باستخدام غشاء نصف نفوذى مصنوع من السيليلوز ذي مسامات تتراوح ما بين 1-5nm حيث توضع العينة ضمن أنبوب مصنوع من مادة الغشاء. يوضع غشاء الديليزة الحاوي على العينة في وعاء حاوي على محلول الديليزة (محلول التنقية).

تستخدم عملية الديليزة في تنقية الدم حيث يمنع الغشاء مرور خلايا الدم والبروتين والعناصر الأخرى المهمة بينما يسمح بمرور اليوريا والكرياتينين والسوائل الزائدة وبالتالي يتم التخلص منها.

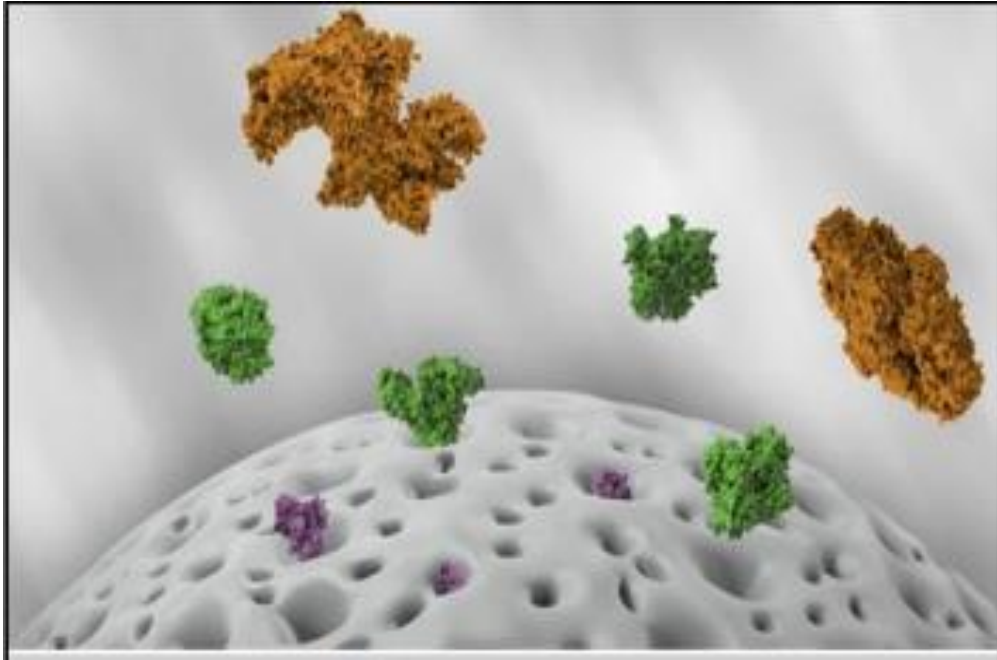


3- كروماتوغرافيا الاستبعاد الحجمي (كروماتوغرافيا المنخلية):

تدعى هذه الطريقة أيضا كروماتوغرافيا الهلامية أو الاستبعاد الجزيئي في هذه التقنية يعبأ العمود بمادة هلامية على شكل حبيبات مسامية صغيرة $10\mu\text{m}$ تقريبا (مناخل).

والمواد الهلامية عبارة عن بولي إكريل أميد أو الكربوهيدرات البوليميرية التي تتمتع ببنية شبكية أغلب هذه المواد تكون محبة للماء hydrophilic وهي قابلة لامتزاز الماء أو أي مذيب قطبي آخر وقليل منها يميل للامتزاز المذيبات غير القطبية وفي كلا الحالتين لذلك يتم نقع المادة الهلامية في المذيب وبالتالي يحدث انتفاخ لجزيء الهلام الذي يسبب فتح البنية.

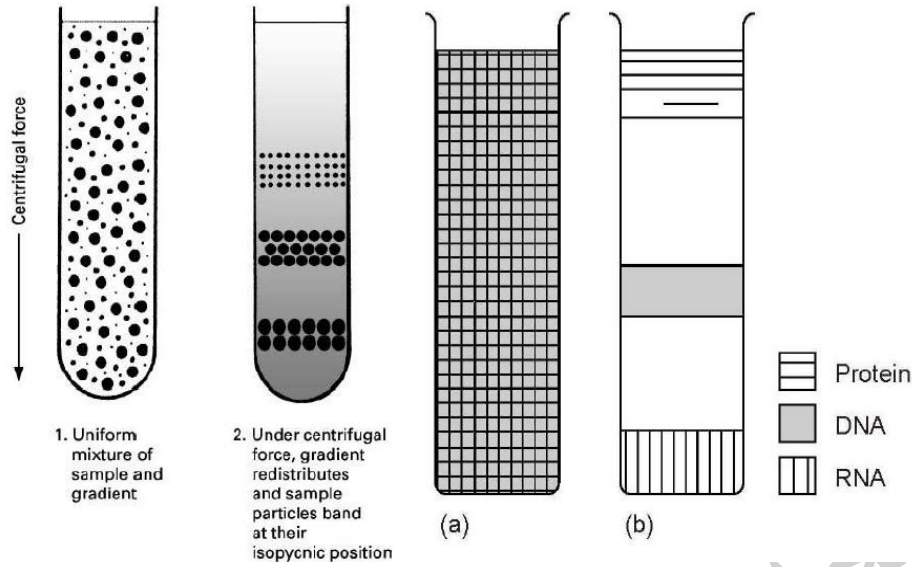
توضع العينة المراد فصلها في تيار مذيب يضخ عبر العمود بمعدل تدفق ثابت وهكذا تبدأ عملية الفصل، فالمواد التي حجم جزيئاتها كبير لا تمر عبر المسامات ولا تخضع للاحتفاظ من قبل حشوة العمود وتمر خلاله بالسرعة نفسها التي يتدفق معها المذيب (الطور المتحرك)، أما الجسيمات القادرة على دخول بنية المسامات فتأخذ زمنا أطول للمرور خلال العمود، كما أن الجسيمات الأكثر صغراً التي تخترق عمقا أكبر في بنية المسامات تأخذ زمنا أطول وهكذا. تستخدم كروماتوغرافيا الاستبعاد الحجمي في تحليل البوليميرات وفي فصل البروتينات وعدد من السكريات والأنزيمات.



3- الفصل المعتمد على الكتلة أو الكثافة:

عند وجود اختلاف بالكتلة أو الكثافة بين مذاب ومتداخل يمكن عندئذ استخدام التثقييل (الطرد المركزي) لفصلهما عن بعضهما البعض، حيث توضع العينة على شكل معلق في أنبوب تثقييل ويتم تسريع السرعة الزاوية زيادة عدد الدورات بالدقيقة (rpm) فالجسيمات الخاضعة لقوة تثقييل أكبر تكون أسرع في ترسيبها وتهبط إلى أسفل الأنبوب. فمن أجل الجسيمات متساوية الكثافة يتم الفصل بالاعتماد على الكتلة فالجسيمات الأثقل تمتلك سرعة ترسيب أكبر، أما الجسيمات متساوية الكتلة فإن الترسيب الأسرع يحدث مع الجسيمات ذات الكثافة الأعلى. يأخذ التثقييل أهمية خاصة كتقنية فصل في الكيمياء الحيوية، إذ يمكن استخدامه لفصل المكونات الخلوية.

مثلاً يمكن فصل مزيج من البروتين، DNA و RNA باستخدام تثقييل بالاعتماد على الاختلاف في كثافتها. يكون تدرج الكثافة من 1.35g/cm^3 إلى 1.8g/cm^3 فالبروتين ذي الكثافة أقل من 1.3g/cm^3 لا يترسب بينما RNA ذي الكثافة أكبر من 1.8g/cm^3 يترسب أسفل الأنبوب، أما DNA ذي الكثافة 1.7g/cm^3 تقريباً ينفصل على شكل عصابة قرب منتصف الأنبوب.



4- الفصل المعتمد على الحجب Masking:

تضاف العوامل الحابجة masking agent للتخلص من تأثير بعض الشوارد المشوشة على عملية التحديد والتي تتفاعل مع الكاشف المستخدم في الدراسة مما يسبب خطأ في عملية التحليل. حيث يشكل العامل الحابج مع الشاردة المتداخلة معقد منحل (تشكل معقدات) وأيضاً تستخدم لزيادة انتقائية الطريقة.

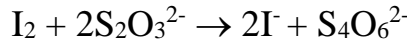
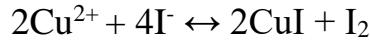
الانتقائية: هي قدرة الطريقة التحليلية على تعيين الشاردة المدروسة بوجود خلفية مشوشة ومعقدة.

أمثلة:

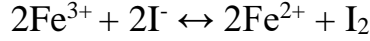
1- يستخدم كاشف سيانيد البوتاسيوم KCN لحجب تأثير بعض العناصر المعدنية أثناء تعيين عناصر معدنية أخرى. من أجل تحديد شوارد الكالسيوم في محلول يحوي شوارد الكادميوم (شاردة معيقة) باستخدام كاشف EDTA يضاف كمية مناسبة من KCN لحجب تأثير شوارد الكادميوم.

2- تستخدم شاردة الفلوريد لحجب ومنع تأثير شاردة الحديد الثلاثي من التداخل مع شوارد النحاس.

طريقة التحليل: (المطلوب إيجاد تركيز شوارد النحاس بوجود شوارد الحديد الثلاثي Fe^{3+} بالطريقة اليوديمترية (معايير الإزاحة أو معايرة غير المباشرة) يتم إضافة فائض من شوارد اليوديد I^- التي تتأكسد بشوارد النحاس إلى اليود الحر ثم يعاير اليود المتحرر بثيوكبريتات الصوديوم، لكن وجود شوارد Fe^{3+} يسبب إعاقة في التحليل لأنه أيضاً يقوم بأكسدة I^- . ولحل هذا التداخل يتم إضافة كمية مناسبة من شوارد الفلوريد التي تشكل مع شوارد Fe^{3+} معقداً ثابت من $[FeF_6]^{3-}$.



لكن بوجود Fe^{3+} يحدث التفاعل التالي:



ولتجنب حدوث التفاعل تضاف شوارد الفلور.

5- الفصل المعتمد على الترسيب:

في هذه الطريقة يتم التخلص من المادة المتداخلة عن طريق ترسيبها (تشكل راسب) باستخدام كاشف انتقائي (عامل مرسب). والعوامل المرسبة إما تكون مرسبات عضوية أو لاعضوية.

1- المرسبات اللاعضوية: نذكر منها:

- شاردة الهيدروكسيل OH^- حيث ترسب عدد من الأيونات المعدنية مثل الحديد والألمنيوم ولتجنب التداخل بينهما يتم ضبط pH المناسبة لترسيب كل شاردة.
- شاردة الفضة Ag^+ التي تستخدم لترسيب شوارد الهالوجينات وشاردة السيانيد والتيوسيانات.
- النشادر يستخدم لترسيب شوارد الحديد والبلاديوم.
- حمض الأزوت يستخدم لترسيب القصدير.

نورد في الجدول الآتي بعض عوامل الحجب:

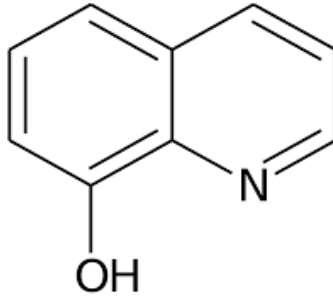
| Masking Agent | Species Which Can Be Masked |
|-----------------------------|--|
| CN^- | Ag, Au, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pd, Pt, Zn |
| SCN^- | Ag, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pd, Pt, Zn |
| NH_3 | Ag, Co, Cu, Fe, Pd, Pt |
| F^- | Al, Co, Cr, Mg, Mn, Sn, Zn |
| $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ | Au, Cd, Co, Cu, Fe, Pb, Pd, Pt, Sb |
| tartrate | Al, Ba, Bi, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb, Pd, Pt, Sb, Sn, Zn |
| oxalate | Al, Fe, Mg, Mn, Sn |
| thioglycolic acid | Cu, Fe, Sn |

2- المرسبات العضوية: نذكر منها:

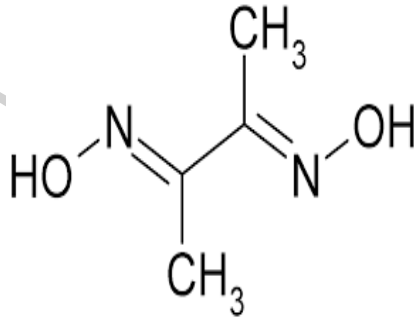
✓ 8- هيدروكسي الكينولين يشكل مع العديد من الشوارد المعدنية معقدات (على شكل راسب). حيث تتحقق الانتقائية بضبط pH المحلول.

معقدات هذا المركب وكذلك الحلقة المتغايرة بحد ذاتها تبدي خواص مطهرة، معقمة ومبيدة للحشرات حيث تعمل مشطات للانتساخ ومضاد للبكتريا.

يستخدم محلوله الكحولي كضماطات سائلة. كان سابقاً ذو أهمية كبيرة كعقار مضاد للسرطان.

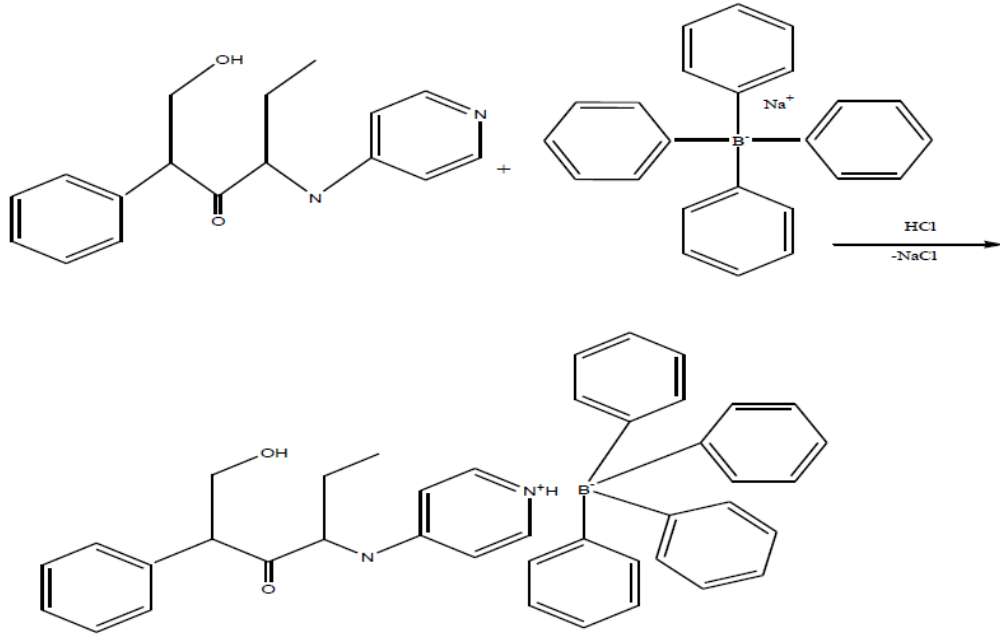


✓ ثنائي متيل الغليوكسيم: يعتبر عامل مرسب عضوي انتقائي لشاردة النيكل الثنائي في وسط قلوي ضعيف (يعطي راسب أحمر).



✓ رباعي فينيل بورات الصوديوم: $(C_6H_5)_4B^-Na^+$ يشكل رواسب في وسط حمضي وهو عامل انتقائي لأيونات البوتاسيوم، الأمونيوم، الروبيديوم والسيزيوم.

يستخدم هذا الكاشف لتحديد بعض المركبات الدوائية حيث يشكل معها معقدات الزوج الأيوني تكون على شكل رواسب مثل تحديد التروبيكاميد في وسط حمضي من حمض كلور الماء:



الخطوات الأساسية التي يجب القيام بها قبل إجراء عمليات التحليل:

- 1- اعتيان العينة: يعبر مصطلح الاعتيان عن الطريقة المقترحة لجمع العينة المطلوب تحليلها حيث تجمع عدة أحيادات من أمكنة مختلفة من مزيج المادة المحللة وتقل للمجانسة.
- 2- مجانسة العينة: يتم بخاطها بشكل جيد ومناسب باستخدام محرك كهربائي أو هاون من البورسلان.
- 3- وزن العينة: باستخدام ميزان تحليلي دقيق.
- 4- تحضير العينة للحل: ذلك باختيار المذيب المناسب الذي يحقق نسبة انحلال تامة 100%.
- 5- إلغاء العوامل المشوشة: حيث تضاف حواجب كيميائية ترسب أو تشكل معقدات ثابتة مع الشوارد أو المركبات المشوشة والتي تؤثر سلباً على عملية التحديد أو يتم ذلك بإلغاء التداخلات الطيفية أثناء إجراء التحليل بالطرائق الآلية.

6- الفصل المعتمد على تجزئة الطورين:

- الاستخلاص
- الكروماتوغرافيا

الاستخلاص:

تختلف مكونات العينة سواء كانت عضوية أو لا عضوية اختلافاً كبيراً في توزيعها بين طورين غير قابلين للامتزاج ونستفيد من هذا الاختلاف في التوزيع في فصل المكونات الكيميائية. وهي عبارة عن عملية فصل انتقائية لمكون أو أكثر ضمن المزيج

مبدأ الاستخلاص:

تعتبر 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.



يدعى ثابت توازن العلاقة السابقة:

$$K_D = \frac{[A_{\text{phase 2}}]}{[A_{\text{phase 1}}]}$$

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 جداً.

أنواع الاستخلاص:

- الاستخلاص البسيط
- الاستخلاص المستمر

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 أولاً، فمثلاً 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

سندأ بدراسة تقنية الفصل بالاستخلاص سائل - سائل نظراً 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.

أولاً: الاستخلاص سائل - سائل Liquid-Liquid Extractions:

يتم الاستخلاص سائل-سائل بين طورين غير قابلين للمزج يكون أحدهما طور مائي والآخر طور عضوي مثل رابع كلور الكربون أو كلوروفورم ويتم الاستخلاص باستخدام قمع الفصل حيث يرج القمع لزيادة سطح التماس بين الطورين، وعندما يصبح الاستخلاص كاملاً يترك السائلان لينفصلان حيث يستقر الطور الأثقل في قاع قمع الفصل.

يعد الاستخلاص سائل - سائل واحداً 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 الأزوت وحمض الكبريت حيث يحطم حمض الأزوت معظم المادة العضوية دون أن ترتفع درجة الحرارة بشكل يكفي لهضم الأثار 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 ورق التهضيم (دورق جلدال) الأملاح والحموض من المكونات اللاعضوية. ويستمر التهضيم حتى يصبح المحلول رائقاً.
- طريقة الترميد الجاف التي تتم بدرجة حرارة مرتفعة $(400-700)C^{\circ}$ في فرن مرمد حيث يقوم الأوكسجين الهواء بدور المؤكسد اللازم لحرق المادة العضوية. وتستخدم هذه الطريقة في تحليل آثار (نذرة) من الرصاص والزنك والكوبالت والانتومان والكروم والحديد.

بعد أن يتم تخريب المادة العضوية (يؤخذ المحلول الرائق) ويتم تعيين الرصاص فيه من خلال تشكيل معقداً مذبلياً 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 الميثان التي تنتج عن تعقيم المياه باستخدام الكلور والمركبات الناتجة ($CHBr_3$ ، $CHBrCl_2$ ، $CHClBr_2$ ، $CHCl_3$) حيث وجد أن بعض هذه المركبات كانت مسببة للسرطان ومن أجل تحديد تراكيز هذه المواد يتم أولاً استخلاصها من الطور المائي باستخدام مذيب البنثان ثم إيجاد تركيزها باستخدام طريقة الكروماتوغرافيا 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 فوسفورية بالرشاحة مع ايتير البترول قبل تحليلها بالكروماتوغرافيا الغازية.

مبادئ الاستخلاص بالمذيبات:

يشترط في المذيب العضوي المستعمل في الاستخلاص أن يكون مذيباً جيداً للمادة المذابة المراد استخلاصها. 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 سريعاً وكاملاً. ويجب ألا يحدث تفاعل كيميائي بين المذيب العضوي والمادة المذابة فيه وإمكانية استعادة المادة من المذيب دون تخریبها وأن يكون منخفض اللزوجة وتكلفته منخفضة.

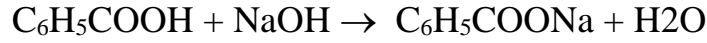
يعتبر الكلوروفورم (الوزن النوعي = 1.49) مذيب ثقيل نسبياً، الوزن النوعي لمذيب رابع كلور الكربون = 1.59. ويعتبر البنزن (الوزن النوعي = 0.88) وإيتيل الايتر (الوزن النوعي = 0.71) مذيبات أخف من الماء.

لماذا تفضل بعض المركبات المذيب العضوي عن الماء وبعضها بالعكس يبقى في الطبقة المائية؟ يمكن القول بشكل عام أن المادة المذابة تفضل المذيب الذي تكون فيه أكثر ثباتاً وأيضاً حسب قاعدة الشبيه يحل الشبيه أي المركبات القطبية مثل الأملاح غير العضوية والأيونات العضوية تذوب في المذيبات القطبية مثل الماء بشكل أكبر من المذيبات غير القطبية مثل البنزن أما المركبات العضوية غير القطبية أو التي قطبيتها ضعيفة لا تذوب بالماء لكن تذوب في المذيبات غير القطبية. لهذا نجد أنه في بعض الحالات يمكن التحكم في عملية الاستخلاص عن طريق التحكم في درجة pH للمحلول المائي.

مثال:

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

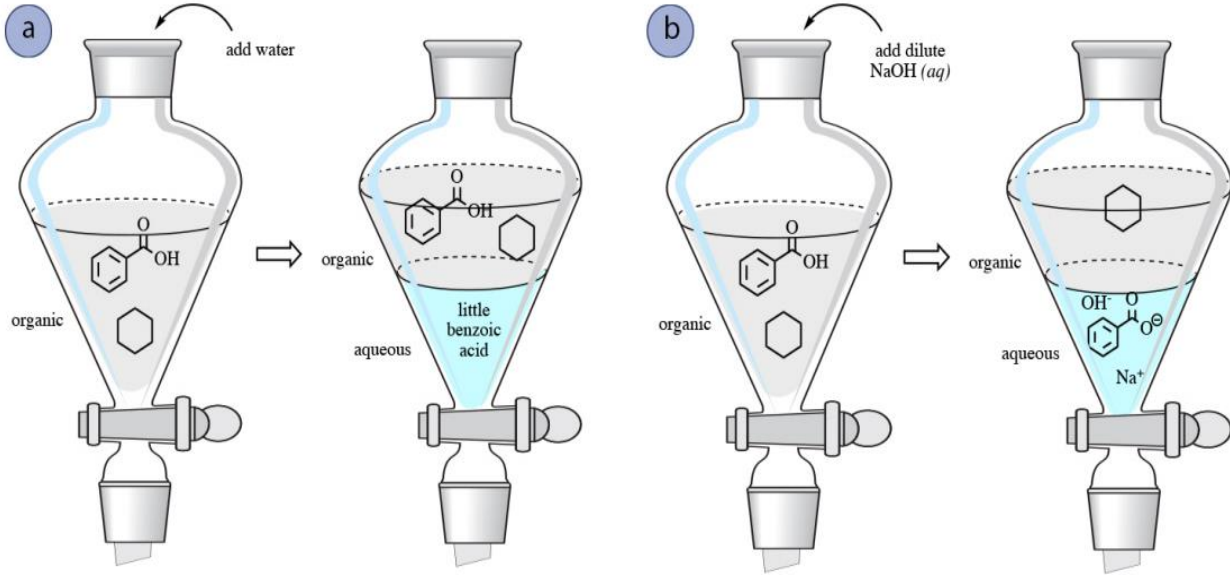
عند إضافة الطور المائي إلى المحلول تنفصل كمية صغيرة جداً من حمض البنزويك إلى الطور المائي لأنه حمض ضعيف ينحل بشكل جزئي في الماء ومن أجل زيادة الانتقائية وتحسين عملية الاستخلاص يتم إضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى الطور العضوي ويحدث التفاعل الآتي:



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 البنزويك.



معامل التوزع:

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

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

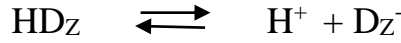
إذا كانت قيمة ثابت التوزع كبيرة هذا يعني أن نسبة المادة في الطور العضوي كبيرة.

نسبة التوزع:

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

مثلاً استخلاص حمض البنزويك وهو حمض ضعيف H_Dz وبالتالي سيتواجد في الماء بشكله الجزيئي والمنتشر ومن أجل الدلالة على نجاح عملية الاستخلاص أدخل مفهوم آخر

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



تعطى نسبة التوزع للمركب HDZ بين الطورين بالعلاقة:

$$D = \frac{[HDZ]_{or}}{[HDZ]_w + [DZ^-]_w} \quad (1)$$

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

$$K_a = \frac{[H^+]_w \cdot [DZ^-]_w}{[HDZ]_w} \quad (2)$$

وبالتالي:

$$[DZ^-]_w = \frac{K_a \cdot [HDZ]_w}{[H^+]_w} \quad (3)$$

ومعامل توزع المادة يعطى بالعلاقة:

$$K_D = \frac{[HDZ]_{or}}{[HDZ]_w} \quad (4)$$

وبالتالي:

$$[HDZ]_{or} = K_D \cdot [HDZ]_w \quad (5)$$

بتعويض المعادلتين 3 و5 في المعادلة 1 ينتج:

$$D = \frac{K_D \cdot [HDZ]_w}{[HDZ]_w + K_a \frac{[HDZ]_w}{[H^+]_w}}$$

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

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

- إذا كان $K_a \ll [H^+]_w$ هذا يعني أن $D = K_D$ وتكون نسبة الاستخلاص (التوزع) مرتفعة جداً (انتقال حمض البنزويك إلى الطور العضوي كبير).
- أما إذا كانت $K_a \gg [H^+]_w$ عندها تكون قيمة نسبة التوزع D صغيرة جداً أي يبقى حمض البنزويك 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 الجزيئات الغرامية) من المادة المنحلة في الطور العضوي على عدد ميلي مولات المادة المنحلة الكلية) مضروباً بـ 100. ويعتبر مردود الاستخلاص من أهم البارامترات المعبرة عن نجاح عملية الاستخلاص.

$$R\% = \frac{[A]_{or} \cdot V_{or}}{[A]_{or} \cdot V_{or} + [A]_w \cdot V_w} \times 100$$

حيث V_w و V_{or} حجم كل من الطور العضوي والمائي.

بتقسيم المقام والبسط على الجداء $[A]_w \cdot V_{or}$

تصبح العلاقة كما يلي:

$$R\% = \frac{\frac{[A]_{or} \cdot V_{or}}{[A]_w \cdot V_{or}}}{\frac{[A]_{or} \cdot V_{or}}{[A]_w \cdot V_{or}} + \frac{[A]_w \cdot V_w}{[A]_w \cdot V_{or}}} \times 100$$

بعد الاختصار تصبح علاقة مردود الاستخلاص:

$$R\% = \frac{\frac{[A]_{or}}{[A]_w}}{\frac{[A]_{or}}{[A]_w} + \frac{V_w}{V_{or}}} \times 100$$

وبالتالي العلاقة التي تربط بين مردود الاستخلاص ونسبة التوزع تكون:

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

مسألة:

إذا أخذ 20ml من محلول مائي من حمض البنزويك HD_Z تركيزه 0.1M وخط 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:

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

أولاً نحسب عدد ميلي مولات من حمض البنزويك قبل الاستخلاص والموجود في 20ml من الماء:

$$(mM) n_w = 0.1 \times 20 = 2mM$$

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

$$(mM) n_{or} = 2 - 0.5 = 1.5mM$$

تركيز الحمض في الطبقة العضوية:

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

تركيز الحمض المتبقي في الطبقة المائية:

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

وبالتالي قيمة معامل التوزع:

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

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

أما قيمة مردود الاستخلاص:

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

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

$$R\% = 75\%$$

الكيمياء التحليلية الصيدلانية ٢ - د. شهامة عدي