التكوين البلوري للرواسب

من الصفات الأساسية للرواسب المستخدمة في التحليل الكيميائي الكمي الوزني هو تكوينها البلوري وحجم دقائقها. فكلما كانت بلورات الراسب كبيرة كلما كانت عملية ترشيحه سهلة وسريعة، والخسارة الناجمة عن فصل الطور الصلب (الراسب) عن الطور السائل (الراشح) تكون أقل مايمكن وعلى عكس الرواسب الغروية فأن تكتل الرواسب البلورية يكون سريعا وسهلا .

كما أن الكثير من الرواسب تكون ذوبانية الدقائق الكبيرة أقل بكثيرمن ذوبانية الدقائق الصغيرة، فحجم دقائق الراسب يعتبرعامل مؤثر على الذوبانية في كثير من الرواسب. أضافة الى ذلك فهنالك علاقة وثيقة بين التكوين البلوري للراسب وعمليات التلوث. فالرواسب البلورية عادة تكون أقل عرضة للتلوث من الرواسب الغروية، كما وأن عملية أزالة التلوث من الرواسب البلورية أكثر سهولة.

حجم دقائق الراسب ونموها

أن حجم دقائق الراسب يمكن من الناحية العملية تقديرها جزئيا من دراسة ظروف أو شروط عملية الترسيب فقد لوحظ أن هنالك عوامل كثيرة تؤثر على حجم دقائق الراسب المتكونة منها: درجة الحرارة التي تجري عندها عملية الترسيب، سرعة مزج الكواشف، تركيز تلك الكواشف، أضافة الى مقدارذوبانية الراسب في محيط التفاعل. وقد لوحظ من التجارب المختبرية أن هنالك فترة زمنية معينة تسبق عملية ظهور الراسب تدعى فترة التخليق Induction periodوتعرف بأنها الفترة الواقعة بين بداية مزج المحاليل وحتى ظهور الراسب المرئي. ويعتمد طول هذه الفترة – فترة التخليق – على :

1 - طبيعة الراسب المتكون: أن فترة التخليق تكون طويلة بالنسبة الى راسب كبريتات الباريوم (بلوري) وقصيرة لراسب كلوريد الفضة (غروي). أن طول هذه الفترة يؤثر على عدد النوى المتكونة وبالتالي على حجم بلورات الراسب، فعند نفس شروط الترسيب يكون عدد نوى كبريتات الباريوم المتكونة أقل بكثيرمن عدد نوى كلوريد الفضة وبالتالي فأن بلورات كبريتات الباريوم المتكونة هي اكبر من بلورات راسب كلوريد الفضة.

2- لقد أستطاع العالم فون فايمرن von weimern أن يثبت أن ظّاهرة فوق الأشباع تلعب دورا مهما في طول فترة التخليق وبالتّالي في حجم دقائق الراسب المتكون. فلقد أستطاع هذا العالم أن يستنتج "أن سرعة الترسيب الأبتدائي تتناسب مع حالة فوق الأشباع النسبية" :

$$\vec{\rightarrow} \left(\frac{Q-S}{S}\right)$$

حيث :

Q = التركيز الأني للمذاب المطلوب ترسيبه.

S = الذوبانية.

Q- S = فوق الأشباع عند لحظة بداية الترسيب، أو تكوين نوى الراسب.

أن العلاقة ($\frac{Q-S}{S}$) تكون صحيحة وقابلة للتطبيق عندما تكون Q أكبر من S فقط.

س/ ماهي حالة فوق الأشباع؟

لكل الأملاح مهما بلغت شحة ذوبانها قابلية معينة على الذوبان، فمثلا: ذوبانية كلوريد الفضة = S = 10^{-5} مول/اللتر. أي أذا أحتوى لتر من الماء المقطر مثلا على 10^{-5} مول/اللتر من أيونات الفضة (Ag^+) وأيونات الكلوريد (Cl^-) فأن **المحلول مشبع**. أما أذا أحتوى على أقل من هذا التركيز فهو **دون الأشباع** ويمكن أن تستمر AgCl على الذوبان حتى الوصول الى الرقم أعلاه، ولكن أذا تعدى هذا الرقم أي أكثر من 10^{-5}مول/اللتر فالمحلول يكون في **حالة فوق الأشباع**، مثل هذه المحاليل تكون عادة قلقة. أن تأثير درجة فوق الأشباع على حجم دقائق الراسب قد درست من قبل فون فايمرن.

التغيرات التي تحصل في محلول يضاف له عامل مرسب

نتابع التغيرات التي تحصل في محلول يضاف له عامل مرسب بالأستعانة بالشكل البياني رقم (5-1):

1- عند أجراء الترسيب ببطء، بطريقة تؤدي الى زيادة تدريجية في تركيز المذاب (Q) على طول الخط RST، فالمحلول الناتج يكون **تحت الأشباع**

عندما Q<S ولايحصل ترسيب في هذه المنطقة لأنها منطقة غير مشبعة (على فرض أن العملية تجري في درجة الحرارة T).

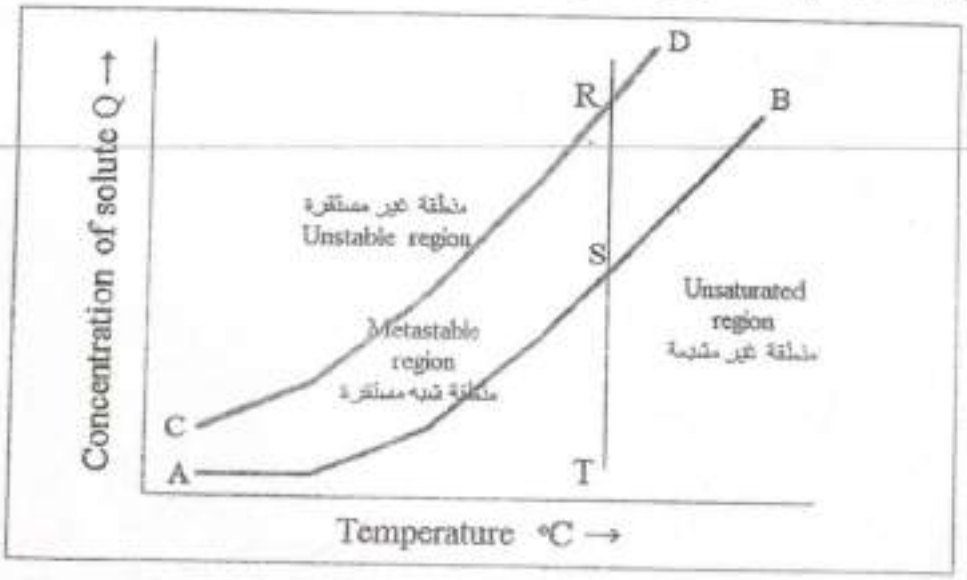
2- في منطقة الأشباع (Q=S)لايظهر راسب أيضا.

3- اما اذا اصبحت (Q>S) ولكن اصغر من R (Q<R) فيكون المحلول في حالة أستعداد لتكوين راسب. هذه المنطقة تكون شبه مستقرة، ويمكن أن يحصل فيها ترسيب أجباري عن طريق أضافة بلورة خارجية أو دقيقة صلبة، كذرة غبار مثلا .

4- عند غياب الدقيقة الصلبة يمكن الاستمرار بأضافة محاليل مرسبة أكثر و زيادة Q حتى تصل الى المنطقة غير مستقرة فوق R (على طول الخط CD). في هذه المنطقة يحصل ترسيب ذاتي ويستمر هذا الترسيب حتى تعود Q= S.

وواضح في هذا الشكل البياني أن زيادة في درجة الحرارة سوف يؤدي الى تخفيض قيمة حالة فوق الأشباع (Q-S)، بسبب زيادة الذوبانية S.

أن انخفاض قيمة (Q-S) يعني تأخير ظهور الراسب أو بتعبير أخر أنخفاض لسرعة الترسيب الأبتدائي. وحسب دراسة فون فايمرن فهذا يؤدي الى نقصان في عدد النوى المتكونة.

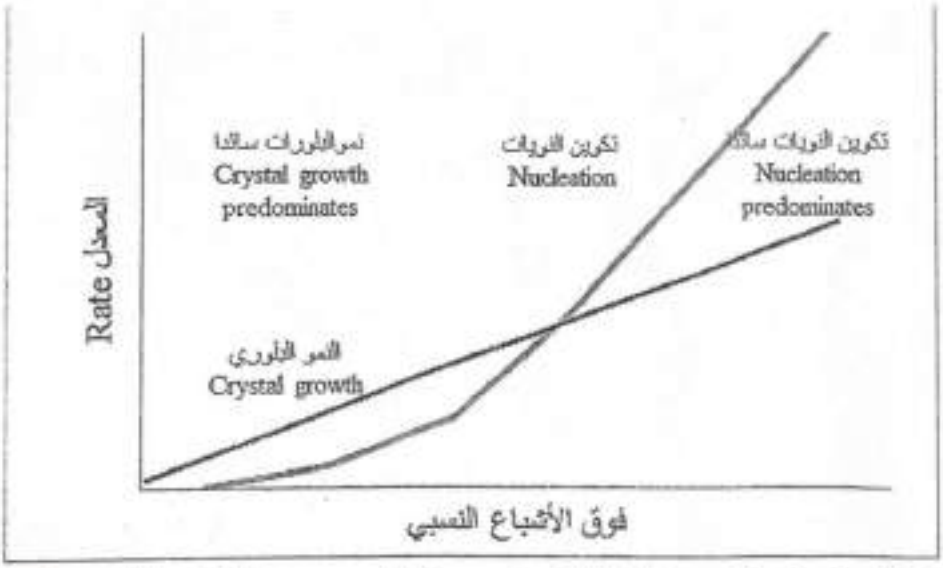


شكل رقم (5-1): يبين العلاقة بين حالة المحلول ودرجة الحرارة.

المراحل التي تجري فيها عملية الترسيب:

ان عملية الترسيب ممكن ان تحصل بمرحلتين الاولى تتكون فيها النوى أي عملية التنوي والثانية نمو البلورات على هذه النوى. وكلما كان عدد النوى المتكونة قليل كلما كانت البلورات أكبر وأكثر انتظاما.

1-عملية تكوين النوى (التنوي): المقصود بها تلك العملية التي يتجمع فيها حد أدنى من الأيونات أو الجزيئات لتكوين طور جديد صلب. وهي على نوعين: تنوي غير متجانس وفيه تحصل تجمعات على دقيقة صلبة صغيرة من مادة غريبة متواجدة في المحلول مثل دقيقة غبار. أوتنوي متجانس تلقائي وفيه تتكون النواة عن طريق أعادة ترتيب عدد من الأيونات او الجزيئات بطريقة هندسية مناسبة. ويعتقد ان معدل تكوين النوية يزداد أسيا مع حالة فوق الاشباع النسبي. أن سرعة خلق النوى غير المتجانس لا يعتمد كثيرا على حالة فوق الاشباع، ويحصل عادة في المنطقة شبه المستقرة على عكس التنوي المتجانس الذي يحصل في المنطقة غير المستقرة. الشكل رقم (5-2).



الشكل رقم (5-2): يبين العلاقة بين سرعة التنوي وعملية النمو البلوري كما يبين العلاقة بين عملية التنوي وحالة فوق الأشباع.

2- **عملية نمو الدقائق او البلورات:** وهي عملية النمو فوق النواة المتكونة لغرض تكوين دقائق أكبر، في هذه الحالة وبغض النظر عن الطريق الذي أتخذته عملية التنوي فأن شبكة من الكاتيونات والأنيونات سوف تتجمع على النواة. أن سرعة النمو هذه تعتمد من ناحية على المساحة المهيئة (المساحة السطحية) لتجمع هذه الكاتيونات والأنيونات، ومن ناحية اخرى على حالة فوق الاشباع النسبية:

$$\text{Rate of growth} = K_1 \left(\frac{Q-S}{S}\right)$$

العوامل التي تؤثر على حجم الدقيقة المتكونة

النوى تنتج مبدئيا عند أضافة كمية كافية من الكاشف للوصول الى الحالة القلقة غير المستقرة، وعددها أو معدل تكوينها يزداد أسيا مع حالة فوق الأشباع النسبية:

$$\text{Rate of nucleation} = K_2 \left(\frac{Q-S}{S}\right)^n$$

وعند ظهور النوى، قد يحصل أن يتجمع عليها راسب عند أضافة وجبات جديدة من العامل المرسب. فاذا كانت الدفعة الجديدة من العامل المرسب تؤدي الى حالة عالية من فوق الأشباع النسبي، فستكون سرعة تكون نوى جديدة أكبر وأسرع من نمو الدقائق الأولى، وبالنتيجة فالراسب المتكون سيكون على شكل دقائق صغيرة، كثيرة العدد (غروية). أما أذا بقيت حالة فوق الأشباع النسبية ($\frac{Q-S}{S}$) منخفضة، فالنمو على النوى الموجودة أولا سيكون هو الأسرع. وبما أن عدد النوى في هذه الحالة قليلا، فأن نموها الى دقائق كبيرة سيكون مضمونا.

ولغرض أن تبقى $\frac{Q-S}{S}$ على أصغر مايمكن، فيجب جعل Q صغيرة ويتم ذلك عن طريق أستخدام محاليل مخففة، وبما أن التخفيف له حدود لأن حجم المحاليل المتفاعلة يجب أن يكون معقولا، لذلك يمكن جعل الأشباع فوق النسبي على أقل ما يمكن عند زيادة الذوبانية. ويمكن زيادة الذوبانية عن

طريق التسخين أو تغيير الحامضية. فمثلا ذوبانية كبريتات الباريوم أكبر 50 مرة في محلول 2N HCl عما في الماء المقطر. ولذا فأن أحسن بلورات نموذجية من كبريتات الباريوم تنتج عند خلط محاليل 0.1N كلوريد الباريوم وحامض الكبريتيك في محلول 2N HCl مع الغلي والتحريك المستمر لغرض تجنب مراكز فوق أشباع عالية موضعية.

طبيعة الراسب وحجم البلورات

أن طبيعة المادة أضافة للعوامل السابقة المتكونة نتيجة لعملية الترسيب تقرر والى مدى بعيد حجم بلورات الراسب. لان ذوبانية الدقائق الصغيرة تختلف من مادة الى اخرى. فذوبانية الدقائق الصغيرة لكبريتات الباريوم مثلا هي ألف مرة أكبر من ذوبانية الدقائق الكبيرة، بينما لايوجد فرق يذكر لذوبانية الدقائق الصغيرة والكبيرة لكلوريد الفضة تحت نفس الظروف. وأستنادا الى هذه الحقيقة فأن من المتوقع أن تكون دقائق راسب كلوريد الفضة أصغر بكثير من دقائق كبريتات الباريوم أذا جرى الترسيب بنفس الشروط.

الحالة الغروية

من المثال السابق لراسب كبريتات الباريوم وراسب كلوريد الفضة يتضح أن دقائق راسب كلوريد الفضة المتكونة في المرحلة الأولى من عملية الترسيب هي أكثر عددا وأصغر حجما من دقائق كبريتات الباريوم والسبب هو طبيعة الراسب نفسه أضافة للدور المهم الذي تلعبه شروط الترسيب الصحيحة لغرض الحصول على بلورات كبيرة.

وفي كثير من الأحيان وخاصة عند أتباع الطرق الصحيحة في الترسيب تبقى دقائق الراسب معلقة في المحلول، ولا تتكتل بفعل الجاذبية الأرضية، بحيث أن دقائق الراسب لا تظهر للعين المجردة، وهو مايسمى بالراسب الغروي، ولكن عند أمرار حزمة ضوئية الى داخل المحلول، والنظر أليه بصورة عمودية على أتجاه سير الأشعة، فمن الممكن مشاهدة تبعثر الأشعة الضوئية بسبب أنعكاسها على سطح الدقائق المعلقة في المحلول. هذه الظاهرة تسمى ظاهرة تيندال (Tyndall Effect)، وهي خاصية بالمحاليل الغروية

دون المحاليل الحقيقية حيث أن دقائق المحلول الحقيقي صغيرة الى الحد الذي لايتيح حصول ظاهرة تيندال.

أن كبر الدقيقة الغروية يتراوح بين 10^{-5}- 10^{-7} سم بينما كبر الدقيقة في المحلول الغروي 10^{-8} سم وأن ورقة الترشيح المختبرية تعيق دقائق بحدود 10^{-3}سم (10^{-2}ملم)، لذا فأن الدقائق الغروية تنفذ من ورقة الترشيح وتسلك سلوكا مشابها للمحاليل الحقيقية بكونها: (ما الفرق بين المحاليل الغروية عن المحاليل الحقيقية)؟

1- تنفذ من ورقة الترشيح العادية ولا تنفذ من خلال أوراق Perckment.

2- تتصف بتأثير تيندال.

3- تتصف بالحركة البروانية Brownian motion بسبب الأصدامات السريعة والمستمرة بين هذه الدقائق ودقائق المذيب.

4- تمتلك دقائق العالق الغروي مساحة سطحية كبيرة بالمقارنة مع كتلتها.

5- تكون دقائق العالق الغروي عادة مشحون بشحنة كهربائية ثابتة أو متغيرة. مما يؤدي الى تنافر الدقائق وعدم تكتلها والسبب الرئيسي لوجود الشحنات يعود الى المساحة السطحية الكبيرة التي يمتلكها سطح هذه الدقائق والتي تزداد بنقصان حجم أو قطر الدقيقة.

الأمتزاز Adsorption

أن أبرز خاصية للسطوح الكبيرة هو قابليتها العالية على الأمتزاز، أن ظاهرة الأمتزاز هي السبب في التصاق أو أرتباط الأيونات أو الجزيئات على سطح المادة الصلبة. ويكون على نوعين :

1- الأمتزاز الفيزيائي **Physical Adsorption:** فيها يتم الأرتباط عن طريق قوى فيزيائية تشبه قوى فاندرفال.

2- الأمتزاز الكيميائي **Chemical Adsorption:** تحصل أرتباطات قوية مع المادة المازة، مؤدية الى ما يشبه تكوين مركبات سطحية وهذا ما يحصل على السطوح الرواسب الغروية.

وبموجب قاعدة بيث- هان- فايان، فأن دقائق الراسب تميل الى :

a) أمتزاز أيوناتها الخاصة بها.
b) أمتزاز الأيونات الأكبر بالشحنة.
c) أمتزاز الأيونات التي تكون معها مركبات شحيحة الذوبان.
d) أمتزاز الأيونات الموجودة بتركيز عال في المحلول.

مثال: أذا وجدت بلورة كلوريد الفضة في محلول يحوي زيادة من أيونات الفضة فسيحصل أمتزاز لهذه الأيونات على سطح الطور الصلب والذي هو دقائق كلوريد الفضة. هذا الأمتزاز لأيونات الفضة يؤدي الى ظهور شحنة موجبة على هذه الدقائق. أما أذا تواجدت الدقائق في محلول يحوي زيادة من أيونات الكلوريد السالبة، لأمتزتها وأمتلكت شحنة سالبة.

وعلى الرغم من أن دقائق كلوريد الفضة تميل الى أمتزاز أيوناتها الخاصة (أيونات الفضة أذا كان المحلول يحوي زيادة منها) ألا أنها تمتز أيونات أخرى أيضا ولو بشكل محدد مثل أيونات الهيدروجين والنترات والصوديوم وغيرها. وتسمى هذه الطبقة بطبقة الأيونات الممتزة الأولية.

طبقة الأيونات المضادة:

أن وجود شحنة على سطح دقائق الراسب يؤدي الى حصول حالة عدم تجانس في المحلول وتكوين طبقة مضادة (معاكسة) بالشحنة لشحنة دقائق الراسب. وتبقى هذه الطبقة محتفظة بغلافا المائي water envelop الأمر الذي يجعلها جزءا منتشرا نوعا ما في المحلول وليست جزءا من الراسب الصلب، وهذا يؤدي الى أنتشار دقائق الراسب في المحلول وعدم تكتلها.

أن سمك هذه الطبقة المضادة يعتمد على تركيز وطبيعة الأيونات المتواجدة في المحلول. فهي تكون رقيقة أذا كان المحلول حاويا على تركيز عال من الأيونات، وتكون سميكة أذا كان المحلول مخففا.

أن طبقات الأيونات الممتزة الأولية والطبقة المضادة تشكل طبقة مزدوجة كهربائية Electrical double layer، تحيط بدقائق الراسب. والسبب الرئيسي في سلوك الدقائق الغروية هو وجود هذه الطبقة المزدوجة.

عملية تكتل الراسب الغروي

من المناقشة السابقة يتضح أن الطبقة المضادة ستؤدي الى تنافر الدقائق بدلا من تكتلها، لذا فلغرض تكتل الدقائق ينبغي تحطيم الطبقة المضادة، بشكل يؤدي الى تعادل حقيقي لشحنة الدقائق الأصلية.

س/ ما هي السبل العملية لغرض تكتل الراسب (العالق) الغروي أشرحها؟

1- **أستخدام الكتروليت مناسب:** معاكس بالشحنة من جهة وذو شحنة عالية (تكافؤ اعلى أن أمكن) من جهة أخرى. حيث أن أضافة الكتروليت مناسب يؤدي الى أمتزاز أيونات هذا الكتروليت وبالتالي الى تحطيم الطبقة الثنائية الكهربائية (The electrical double layer).

2- **التسخين ورفع درجة الحرارة:** أن التسخين يؤدي الى زيادة الطاقة الحركية للدقائق وبزيادة هذه الطاقة تزداد عدد الأصطدامات بين الدقائق، الأمر الذي يزيد من أحتمال التقاء شحنة موجبة بأخرى سالبة (وبالتالي تجمع الدقائق) من أيونات الأمتزاز الاولية. أن عملية تخثر أو تكتل الراسب عن طريق التسخين هي المعتمد عليها في التحليل الكيمياني الوزني.

وتعرف عملية تخثر أو تكتل الراسب Coagulation: بأنها عملية نمو جسيمات الراسب الغروي الى دقائق أكبر حجما عن طريق أزالة أوتقليل تأثير الطبقة المضادة. والراسب المتكون في المحاليل المائية بهذه الطريقة يكون على نوعين:

1- **المستحلبات (الجل) Gel:** وهي رواسب تحوي على كمية كبيرة من الماء ضمن الفجوات التي تكونت أثناء عملية التخثر. ويكون الراسب ذو طبيعة جيلاتينية ويسمى الهلام أو الجل. وأمثلة ذلك كثيرة منها هيدروكسيد الحديديك وهيدروكسيد الألمنيوم. ومن خواص الهلام أنه محب(سامح) للماءولا يفقده ألا بدرجات حرارية عالية وحتى عند فقدان الماء تبقى له قابلية على التميؤ وأستعادة الماء لذا يجب تبريد مثل هذه الرواسب بمجففات خاصة Desiccators.

2- الرواسب المسماة بالصل Sol: مثل كلوريد الفضة AgCl وكلوريد النحاسيك CuS مثل هذه الرواسب تحوي على كمية قليلة من الماء ويكفي تسخين كلوريد الفضة مثلا بدرجة 110 °م لكي يفقد هذا الماء والمواد الناتجة عن التسخين تكون غير قابلة للتميؤ. مثل هذه الرواسب تكون كارهة (غير محبة) للماء نسبيا ولكن ذا تعرضت الى كمية كبيرة من الماء فالأمر يختلف فلو غسل راسب كلوريد الفضة مثلا فأن ماء الغسيل النازل من ورقة الترشيح قد يكون صافيا في البداية ولكن أذا أستمرت عملية الغسيل فسرعان ما يتعكر الماء نتيجة لنزول بعض الدقائق الصغيرة من الراسب تحول الدقائق الكبيرة المتخثرة الى دقائق صغيرة عالقة مرة أخرى وتسمى هذه الظاهرة بالشبغرة Peptization (أي الحالة شبه الغروية) وعلى هذا فلا يجوز غسل مثل هذه الرواسب بالماء المقطر وأنما تغسل بأستخدام بالكتروليت مناسب.

المعالجة العملية للرواسب الغروية

يتم ذلك بترسيب الغرويات من محاليل ساخنة مع التحريك المستمر وأذا تطلب الأمر فيجب أضافة كمية من الألكتروليت لضمان التخثر، ويمكن تحسين الخصائص الفيزيائية للكتلة المتخثرة للعديد من الغرويات عن طريق ترك الراسب بتماس مع المحلول الساخن الذي رسبت فيه. وخلال عملية الهضم هذه فأن الماء ذا الأرتباط الضعيف يفقد من الراسب، ونتيجة ذلك هو الحصول على كتلة كثيفة يسهل عملية ترشيحها.

أما التعامل مع الرواسب البلورية فهو أسهل من الرواسب الغروية المتخثرة، حيث يكون حجم الدقائق أكبر ويمكن ان يحسن الراسب البلوري بالمحافضة على حالة فوق اشباع نسبي واطئة خلال فترة تكوين الراسب وبسبب كبر حجم الدقائق البلورية فالمساحة السطحية النوعية لها ستكون صغيرة نسبيا وعلى هذا فالتلوث بسبب أمتزاز الايونات الغريبة من المحلول سيكون أقل مما في حالة تلوث الرواسب الغروية.

تلوث الراسب Contamination of Precipitation

أن عمليات الترسيب تؤدي على الأغلب الى الحصول على رواسب ملوثة لهذه الدرجة أوتلك. ويحصل هذا التلوث عادة، 1- نتيجة لترسب أيونات غريبة أو امتزاز مع أو على الراسب الأصلي. 2- وقد يحصل التلوث بأيونات يجب أن تكون ذائبة أساسا في المحلول الأم. 3- كما قد يحصل تلوث بسبب أيونات لرواسبها حاصل أذابة مقارب أو مطابق لحاصل أذابة الراسب الأصلي. فوجود مرسبات أنتقائية هو أمر نادر مما يجعل أحتمالية تلوث الراسب بأيونات أخرى كبيرا.

ولهذه الأسباب فعلى المحلل: a- أن يكون على معرفة مسبقة بمكونات الأنموذج قبل أختيار العامل المرسب وأجراء عملية الترسيب.

b- أن يكون ملما بالطرق التي تؤدي الى تلوث الراسب وأمكانية تجنبها (أو معالجتها أن حصلت). ومن الممكن أجمال هذه الطرق بمايلي:

أنواع طرائق التلوث:

1- التلوث عن طريق الترسيب التلقائي للأيونات الأخرى

أسبابه: يحصل هذا النوع عندما يكون حاصل الأذابة لرواسب الأيونات الموجودة في المحلول الأم أصغر من حاصل أذابة الراسب المطلوب.

مثال: عند ترسيب أيون الكلوريد على شكل كلوريد الفضة بوجود أيونات البروميد واليوديد في المحلول الأم. فحاصل أذابة بروميد أو يوديد الفضة أقل من حاصل أذابة كلوريد الفضة لذا سوف يحصل ترسب أني لهذه الهاليدات عند أضافة العامل المرسب أيونات الفضة الى المحلول. والحصيلة تلوث حتمي لكلوريد الفضة باليوديد أو البروميد.

المعالجة: هذا التلوث لايمكن تجنبه أو معالجته الأ بالفصل المسبق لهذه الأيونات الملوثة قبل أجراء عملية الترسيب.

2- التلوث عن طريق الترسيب المصاحب أو المشارك

أسبابه: قد يحصل التلوث بسبب ترسب أيونات مع الأيون الأصلي بسبب أشتركها معه بالعامل المرسب (مشارك). وقد تكون هذه المشاركه حتمية

(تكوين بلورات مختلطة مثلا) أوقد تكون بسبب عدم معرفة شروط الترسيب مثل الدالة الحامضية، عدم استخدام مواسك أو عوامل حجب. مثال: ترسب أيون الكلوريد مع اليوديد عند أضافة أيون الفضة. كما يمكن أن يصاحب الراسب أيونات غريبة المفروض أن تكون ذائبة في المحلول الأم عند أجراء عمليات الترسيب (ترسيب مصاحب).

ويمكن أجمال طرائق (أنواع) التلوث المصاحب بالأتي:

A - الترسيب المصاحب بسبب الأمتزاز السطحي :

وهو أمتزاز الأيونات الغريبة الذائبة في المحلول الأم على سطح الراسب (حتى لو لم تشترك مع الراسب بالعامل المرسب)، ويزداد أمتزاز الشوائب كلما كانت المساحة السطحية للراسب الأصلي كبيرة. أي أن ظاهرة الأمتزاز السطحي تزداد كلما كانت دقائق الراسب صغيرة فالرواسب الجيلاتينية والغروية بصورة عامة تكون معرضة لهذا النوع من التلوث أكثر من الرواسب البلورية.

كما أن عملية الأمتزاز تخضع الى قاعدة بيث-هان-فايان (تم ذكرها).

تعليل/ لماذا تمتز أيونات الكالسيوم من قبل رواسب الكبريتات أكثر من أيونات المغنيسيوم ؟

جواب: لأن كبريتات الكالسيوم أقل ذوبانا من كبريتات المغنيسيوم.

تعليل/ كبريتيد الهيدروجين يمتز بقوة وسهولة من قبل كبريتيدات الفلزات؟

جواب: لأن H_2S الكتروليت ضعيف التفكك (التفكك الأيوني للمواد الممتزة يلعب دورا مهما في ظاهرة الأمتزاز).

B- الترسيب المصاحب بسبب نشوء مراكز pH موضعية عالية:

هذه الظاهرة مألوفة عند ترسيب الهيدروكسيدات، فمثلا يتم ترسيب هيدروكسيد الألمنيوم في pH = 6 بينما يتم ترسيب هيدروكسيد المغنيسيوم في PH = 11. هذا يعني أنه من الممكن من الناحية النظرية ترسب هيدروكسيد الألمنيوم دون هيدروكسيد المغنسيوم من محلول يحوي أيوناتهما وذلك بأضافة

العامل المرسب (الأمونيا) قطرة فقطرة والتوقف عن الأضافة عند الوصول الى pH = 6، ولكن من الناحية العملية فهناك أحتمال أرتفاع مفاجئ لل pH عند نقطة تماس الأمونيا مع المحلول هذا الأرتفاع يؤدي الى ترسب هيدروكسيد المغنيسيوم. والواقع فلو لم يكن الألمنيوم موجودا فهذا الراسب سيذوب عند التحريك المستمر ولكن وجود راسب هيدروكسيد الألمنيوم سيعمل على حمل راسب هيدروكسيد المغنسيوم معه.

المعالجة: يمكن تجنب هذا النوع من التلوث بأستخدام محاليل منظمة، أو الترسيب من محاليل المتجانسة.

C- الترسيب المصاحب أوالمشارك بسبب الأكتناء:

يختلف الأكتناء عن الأمتزاز السطحي، لكون أن المواد الملوثة تدخل ضمن دقائق الراسب أو الشبكة البلورية وليس على سطحه.

وأسباب الأكتناء عديدة منها مايحصل أثناء عملية التكون أوالنمو البلوري للراسب بسبب: *تكون فجوات بين هذه البلورات *أو بسبب الأمتزاز الداخلي أذا كان تركيز الأيونات في المحلول عال أو تفككها قليل أو شحنتها كبيرة أو أنها تكون مركبات شحيحة الذوبانية مع الدقائق المازة. كما أن طريقة أضافة العامل المرسب تلعب دورا مهما في الامتزاز الداخلي.

مثال: عند ترسيب كبريتات الباريوم $BaSO_4$ بأضافة قطرات من حامض الكبريتيك H_2SO_4 الى محلول كلوريد الباريوم فالبلورات سوف تنمو في محيط فيه زيادة من أيونات الباريوم Ba^{+2} وهذه الأيونات سيمتز جزءا منها من قبل بلورات الراسب مما يؤدي الى ظهور شحنة موجبة على البلورات تتطلب جذب أيونات معاكسة مثل أيونات الكلوريد Cl^- كطبقة أو كأيونات خارجية لمعادلتها. وعند أضافة قطرات جديدة من العامل المرسب (حامض الكبريتيك) فأن أيونات الكبريتات SO_4^{-2} الثنائية ستحل محل أيونات الكلوريد Cl^- الخارجية (حيث أنها من ضمن أيونات الراسب وأكبر شحنة من الكلوريد). ولكن هذا الأحلال لا يكون تاما عادة لذا فأن البلورات ستبقى مكتنية لجزء من أيونات الكلوريد وبعبارة أخرى فالراسب المتكون هو ليس $BaSO_4$

نقي وأنما يحوي على كمية من $BaCl_2$ ممتزة على السطوح الداخلية للبلورات. ولو كان المحلول حاويا على أيونات NO_3^-, I^-, Br^- فأن هذه الأيونات هي التي ستكتنى من قبل بلورات الراسب. وبصورة عامة فالأيون الذي يكون مركبا أقل ذوبانية هو الذي تمتزه وتكتنيه بلورات الراسب بشكل أكبر. هذا ومن الجدير بالذكر أن أكتناء الكاتيونات نادر في هذه الحالة.

أن هذه الصورة ستختلف لو عكست طريقة أضافة العامل المرسب مثلا لو أضيفت قطرات من محلول كلوريد الباريوم الى محلول حامض الكبريتيك فأن بلورات كبريتات الباريوم ستنمو في محيط يحوي زيادة من أيونات الكبريتات التي ستمتز من قبل بلورات كبريتات الباريوم التي ستكتسب شحنة سالبة بسبب هذا الأمتزاز الأمر الذي يؤدي الى أكتناء كاتيونات هذه المرة مثل K^+, Na^+ أن كانت متواجدة في المحلول.

وبصورة عامة يمكن أجمال أنواع الأكتناء بما يلي :-

C1- الأكتناء الميكانيكي:

أن نمو البلورات تحت الظروف الأعتيادية قلما يكون نموا مثاليا، هذا يعني أن البلورات المتكونة لها شبكة غير منتظمة على الأغلب، فقد تحوي الشبكة كسرات صغيرة جدا وقد تحوي فجوات صغيرة في كثير من الأحيان. وكلما كان الترسيب سريعا (نمو البلورات) كانت البلورات صغيرة وتكتل البلورات الصغيرة يؤدي على الأغلب الى تكون فجوات داخلية مليئة بالمحلول الأم الذي يحوي على أيونات ملوثة مختلفة، هذا المحلول المكتنى في داخل الفجوات يسمى بالمحلول الصلب Solid solution.

C2- الأكتناء الأمتزازي أو الأمتزاز الداخلي:

يتكون الراسب عادة عند أضافة العامل المرسب الى المحلول والوصول الى حالة فوق الأشباع. والمرحلة الأولى تكوين النوى أو التنوي، والنوى هي دقائق صغيرة جدا تنمو بالتدريج الى بلورات أكبر فهي أذا معرضة لترسبات جديدة (النمو البلوري) وخلال هذه الترسبات تكون السطوح الداخلية معرضة لأمتزاز أيونات ملوثة المفروض أن تكون ذائبة في المحلول الأم. والواقع فأن

أيونات الشبكة البلورية تحل محل هذه الأيونات الغريبة عند نمو البلورات ولكن هذا الأحلال يكون غير تام.

والأمتزاز الداخلي يخضع لنفس قواعد الأمتزاز العادية أي تفضل البلورات أمتزاز أيوناتها الخاصة ولكن أذا وجدت أيونات أخرى تمتز فأذا كان الوسط أو المحلول الذي يجري فيه الترسيب خاليا أو فقيرا بالكاتيونات الغريبة فتفضل هذه الطريقة (الثانية) للأضافة وقد وجد أن بأتباع طريقة الأضافة الأولى يكون أمتزاز أيونات الكلوريد بحدود 1.6%. أما لو أستخدمت الطريقة الثانية للأضافة فسيكون أمتزاز أيونات الكلوريد بحدود 0.13% فقط أي أثني عشر مرة أقل. ولكن بالطبع تكون الظروف مهيئة لأكتناء الكاتيونات في هذه الحالة والتلوث بالكاتيونات هو أخطر من التلوث بالأنيونات.

أضافة لهذه العوامل فأن سرعة أضافة العامل المرسب تلعب دورا مهما في الأمتزاز الأكتنائي. فلو أضيف العامل المرسب دفعة واحدة فأن بلورات الراسب سوف تنمو في محيط يحوي زيادة من الأيونات المرسبة. بتعبير أخر نفس الحالة المذكورة سابقا ستنشأ لهذا السبب.

المعالجة: الأضافة البطيئة للعامل المرسب تؤدي الى نمو بلورات كبيرة (عدم نشوء مراكز فوق أشباع موضعية عالية) ذات مساحة سطحية أصغر قابليتها على الأمتزاز أقل بكثير من البلورات الصغيرة ذات المساحة السطحية الكبيرة.

C3- تكوين بلورات مختلطة: وهو ما يسمى بالترسيب المشارك المتجانس Isomorphous coprecipitation. أن دراسة ظاهرة الترسيب المشارك بينت أن هناك تبلور متجانس أو متماثل Isomorphous بين بلورات الراسب وبعض الملوثات الغريبة يؤدي الى تكوين خليط من البلورات خلال عملية التبلور. وكمثال نموذجي على ذلك هو التبلور المتماثل للكروم مع الألمنيوم في شب البوتاس. فلو خلطت بلورات من شب البوتاس $KAl(SO_4)_2.12H_2O$ (عديم اللون) من بلورات من شب الكروم $KCr(SO_4)_2.12H_2O$ وأذيبت وتركت لتتبلور ثانية، فأن البلورات المتكونة ستظهر ملونة باللون القرمزي (لون شب الكروم). ويشتد هذا اللون كلما زاد

تركيز شب الكروم بالمحلول والواقع فمن الممكن تكوين سلسلة من البلورات بتغيير تركيز واحد من الشبين السابقين. وسبب هذه الظاهرة أن الأيونات التي لها نفس العدد التناسقي Coordination Number ونفس أنصاف الأقطار يمكن أن يحل بعضها محل البعض الأخر كليا أو جزئيا في الشبكة البلورية بدو تخريب أو تدمير للشبكة أو تأثير على ثبات الشبكة وأستقرارها.

مثال مهم لهذه الظاهرة في الكيمياء الترسيبية هو التبلور المتماثل للراديوم والباريوم. يعتبر نصف قطر أيون الراديوم Ra^{+2} (A° 1.52) مقارب جدا لنصف قطر الباريوم Ba^{+2} (A° 1.43) ولهذا السبب فأن بلورات كبريتات الباريوم $BaSO_4$ وبلورات كبريتات الراديوم $RaSO_4$ تعتبر متماثلة Isomorphous فعند ترسيب كبريتات الباريوم من محيط يحوي على كميات مهما كانت ضئيلة من أيونات الراديوم سينتج خليط من كبريتات الباريوم والراديوم متبلورة بصورة متماثلة. أي أن كبريتات الراديوم سوف تترسب أو تتبلور بشكل متماثل مع بلورات كبريتات الباريوم.

تعليل: لايمكن لراسب كبريتات الراديوم أن يتبلور بشكل متماثل او متجانس مع راسب كبريتات الكالسيوم؟

جواب: وذلك لأن نصف قطر أيون الكالسيوم أصغر بكثير من نصف قطر أيون الراديوم أي أن الراديوم لو أستطاع اختراق الشبكة البلورية للكالسيوم لدمرها وخربها.

س/ ما نوع التلوث لكبريتات الراديوم مع كبريتات الكالسيوم علل ذلك؟

ج/ التلوث بالترسيب التلقائي لكبريتات الراديوم عند ترسيب كبريتات الكالسيوم لأن حاصل أذابة كبريتات الراديوم أصغر من حاصل اذابة كبريتات الكالسيوم.

أن كمية التلوث الناتج من التبلور المتماثل يعتمد على تركيز الأيون الملوث في المحلول عند أجراء عملية الترسيب ونمو البلورات. وقد أثبت كل من كلوبن Khlopin (1924) وأوتوهان O. hahn (1927) أن ظروف التجربة تلعب هي الأخرى دورا مهما في مقدار هذا التلوث. فمثلا لو جرى الترسيب من محلول (يجري على أيونات الباريوم والراديوم) في حالة فوق أشباع عالية

مع تحريك مستمر ولمدة طويلة فأن حالة من التوازن يمكن أن تنشأ بين كمية أيونات الراديوم وأيونات الباريوم تعتمد على نسبة تركيز كل منهما في المحلول. هذه الحالة من التوازن تخضع لقانون التوزيع Distribution Law ويمكن تمثيل ذلك بالمعادلة التالية:

$$x/y = D \cdot (a-x) / (b-y)$$
$$x/(a-x) = D \cdot y/(b-y)$$

حيث: x هي كمية الراديوم في الراسب.
y هي كمية الباريوم في الراسب.
a هي تركيز الراديوم الأولي في المحلول.
b هي تركيز الباريوم الأولي في المحلول.

أما D فهو ثابت يسمى ثابت أو نسبة التوزيع أو ثابت الأغناء Distribution (enrichment) coefficient فإذا كانت ($D > 1$) فالأيون الذي سيترسب ترسبا مشاركا سيكون أكثر ميلا للأنتقال من المحلول الى الراسب. وبعبارة أخرى سيتكون خليط من البلورات غني بهذا الأيون أكثر مما يكون المحلول غنيا به. هذه الحالة تبرز بشكل واضح عندما تكون ذوبانية الراسب المشارك أقل من ذوبانية الراسب الأصلي. وفي المثال السابق كبريتات الراديوم هو أقل ذوبانية ولذلك فأن D ستكون أكبر من واحد والراسب سيكون غنيا بالراديوم. وعلى أية حال فعلى الرغم من أهمية ظروف التجربة في حالة التبلور المتماثل ألا أنها أقل تأثيرا ظروف التجربة كما هو الحال مع الأمتزاز الداخلي حيث أن ظروف التجربة عامل مؤثر كبير على كمية ونوع الأمتزاز الداخلي.

C4- تكوين مركبات كيميائية:

أن تكون المركبات الكيميائية يمكن أن يؤدي هو الأخر الى تلوث أكتنافي. مثال على ذلك عند ترسيب أيونات الرصاص Pb^{2+} أو أيونات الزئبق Hg^{2+} على شكل كبريتيدات يكون أحيانا مصحوب بترسيب أيونات الكلوريد Cl^-، البروميد Br^- أو اليوديد I^- اذا كانت متواجدة في المحلول.

سبب هذه المصاحبة في الترسيب هو تكون الأيونات المعقدة المختلفة في المحلول، مثل الأيون المعقد $HgCl^+$ أو PbI^+ أو ماشابههما الأمر الذي يؤدي بالتالي (عند اضافة أيون الكبريتيد المرسب) الى ترسب الراسب $(HgCl)_2S$ (راسب أبيض) بدلا من HgS والراسب $(PbI)_2S$ (أحمر قهواني) بدلا من الراسب PbS.

3- الترسيب اللاحق

هو نوع من أنواع التلوث يحصل عند وجود أيونين يترسبان بنفس العامل المرسب أحدهما بعد أخر بفترة زمنية وجيزة. فالأوكزالات مثلا هي عامل مرسب لكل من أيونات الكالسيوم وأيونات المغنيسيوم. فلو تواجدت هذه الأيونات في المحلول، وأضيفت أيونات الأوكزالات لهذا المحلول فسيتكون راسب أوكزالات الكالسيوم. ولكن عند ترك هذا الراسب مع المحلول الأم لمدة طويلة (هضم الراسب) فسيحصل ترسيب تدريجي لأوكزالات المغنيسيوم على راسب اوكزالات الكالسيوم. مثال أخر على هذا النوع من الترسيب هو الترسيب اللاحق لكبريتيد الزنك ZnS على رواسب الكبريتيدات.

المعالجة: لمنع حصول هذا النوع من التلوث ينصح بما يلي: ترشيح الراسب بعد أجراء عملية الترسيب مباشرة، وتجنب عمليات الهضم. اما عند حصوله فالحل الوحيد هو أذابة الراسب وأعادة عملية الترسيب.

الترسيب اللاحق يختلف عن الترسيب المصاحب أو المشارك بما يلي:

أ-عملية ترك الراسب مع المحلول الأم (عملية الهضم) تزيد التلوث بسبب الترسيب اللاحق، بينما على الأغلب تقلل من التلوث بسبب الترسيب المصاحب.

ب- عملية تحريك الراسب وتسخينه تزيد من التلوث اللاحق وتقلل من التلوث المصاحب بصورة عامة.

ج- كمية أو نسبة التلوث بسبب الترسيب اللاحق هي أكبر عادة من تلك التي تحصل بسبب الترسيب المصاحب.

تجنب التلوث وطرائق معالجته

بعض أنواع التلوث لايمكن تجنبها الا بالفصل المسبق للأيون الملوث كما هو الحال في التلوث الناتج عن تكوين بلورات مختلطة أو بسبب الترسيب التلقائي. مثلا: اذا تواجدت كميات ضئيلة من أيونات اليوديد فأنها ستترسب حتما مع أيونات الكلوريد عند ترسيبه على شكل كلوريد الفضة.

لكن هنالك حالات أخرى من التلوث يمكن السيطرة عليها وتقليل الأخطاء الناجمة عنها الى الحد الأدنى. فالتلوث بسبب تكوين مراكز PH موضعية عالية مثلا: عند ترسيب الهيدروكسيدات يمكن تجنبه عن طريق أستخدام محاليل منظمة (Buffer) أو الترسيب من المحاليل المتجانسة.

كما أن ظروف التجربة وأمكانية التحكم بها تلعب دورا مهما في تقليل الأخطاء الناجمة عن التلوث، فتلوث راسب كبريتات الباريوم بالأمتزاز الداخلي لأيونات الكلوريد يمكن تقليله الى الحد الأدنى لو أضيف كلوريد الباريوم الى حامض الكبريتيك وليس العكس. ولكن طريقة الأضافة هذه تجعل الراسب معرضا لأمتزاز الكاتيونات وهو أكثر خطرا من التلوث بالأنيونات. الا أن من الممكن السيطرة على ظروف التجربة في بعض الحالات لغرض الحد من حصول التلوث بالكاتيونات.

س/ لماذا يفضل ترسيب أيونات الفضة على شكل كلوريد الفضة في محيط مخفف من حامض النتريك؟

ج/ عند أضافة زيادة من أيونات الكلوريد كعامل مرسب الى أيون الفضة فأن الأيونات الأولية الممتزة على سطح دقائق الراسب ستكون أيونات الكلوريد بسبب وجوده بزيادة في المحلول هذا يعني أن طبقة الأيونات الخارجية المضادة ستكون كاتيونات موجبة ملوثة ولكن عند وجود حامض النتريك فأن أيونات الهيدروجين هي التي ستكون طاغية في تركيب الطبقة المضادة هذا يعني أن المركب الذي سيترسب ترسبا مصاحبا مع الراسب هو حامض الهيدروكلوريك المتطاير عند درجة حرارة التجفيف.

المحاضرة الحادية عشر نهاية الفصل الخامس معالجة التلوث

س/ لماذا يفضل ترسيب هيدروكسيد الحديديك (أوكسيد الحديد المائي) من محيط يحوي على ملح الكتروليتي مثل نترات الأمونيوم ؟

ج/ السبب هو أن طبقة الأيونات الأولية الممتزة على سطح الراسب في هذه الحالة هي أيونات الهيدروكسيد السالبة. ووجود أيونات الأمونيوم الموجبة في المحلول سيجعلها جزء مهم من الطبقة الأيونية المضادة. والحصيلة هو أن المركب الذي سيترسب بصحبة الراسب الأصلي سيكون أحد مركبات الأمونيوم المتطايرة.

والواقع أن هذه الصورة ليست دقيقة فأكاسيد الحديد المائية لها ميل شديد لأمتزاز أيونات العناصر الثقيلة لذا فوجود نترات الأمونيوم سيقلل (ولكن لايزيل) من كمية التلوث.

من القواعد المهمة في عمليات الأمتزاز، أن كمية الشوائب الممتزة على السطوح الغروية تتناسب مع تركيز تلك الشوائب في المحلول الأم وعلى هذا فيفضل أن يتم الترسيب من محاليل مخففة، ألا أن التخفيف له حدود فزيادة حجم المحاليل يؤدي الى زيادة فقدان الراسب بسبب الذوبانية من جهة ومن جهة أخرى فأن عمليات الترسيب والترشيح ستكون بطيئة ومملة.

وبصورة عامة فأستخدام طرق الترسيب الصحيحة لغرض الحصول على بلورات كبيرة ومنتظمة تؤدي على الأغلب الى الحد من كمية التلوث.

العمليات المهمة التي يمكن أن يتبعها المحلل الكيميائي لغرض معالجة التلوث هي:

- عمليات هضم الراسب.
- غسل الراسب.
- أعادة الترسيب.

عملية هضم الراسب

أن مقدار الأمتزاز يتناقص بأرتفاع درجة الحرارة، وبناءا على ذلك فمن الممكن الحصول على رواسب أكثر نقاوة عند الترسيب من محاليل ساخنة وبقاء درجة الحرارة مرتفعة خلال عمليات تكوين الراسب وترشيحه وغسله.

كما أن بعض الرواسب تزداد نقاوتها عند أجراء مايسمى بعملية الهضم. وتعرف عملية الهضم: وهي عملية ترك الراسب مع المحلول الأم بعد تسخينه وتحريكه (تسخين عادة الى 90-95 °C).

خلال عملية الهضم والتعتيق تحصل عادة على بعض التغيرات، فالدقائق الصغيرة والتي لها قابلية ذوبان أعلى من الدقائق الكبيرة (خاصة عند التسخين) ستميل الى العودة الى المحلول، أي أنها تذوب مرة ثانية لو تركت لفترة مع المحلول الأم، ثم تعود وتترسب على الدقائق الكبيرة. فعند ذوبانها سيتخلص الراسب من نسب كبيرة من الأيونات الملوثة التي يجب أن تكون ذائبة أساسا في المحلول. من ناحية أخرى فهذه الدقائق الصغيرة تعود لتترسب على الدقائق الكبيرة، أي أن البلورات ستنمو على حساب الدقائق الصغيرة. وبالطبع فكلما كانت البلورات كبيرة كلما قلت نسبة الأمتزاز الداخلي والسطحي.

أن التكون السريع للراسب يؤدي عادة الى تكوين بلورات ذات أشكال غير منتظمة، الأمر الذي يزيد من أحتمالية تكون جيوب وفجوات داخلية تضم جزءا من المحلول الأم مع مايحويه من الأيونات الغريبة الملوثة. أن عمليات الهضم تؤدي على الأغلب الى تقليل هذه الفجوات وبالتالي تقليل التلوث بسبب الترسيب المصاحب.

الا أن عمليات الهضم تكون محدودة الفائدة بالنسبة للرواسب الجيلاتينية مثل راسب اوكسيد الحديد المائي. كما انها تكون خطرة ويجب تجنبها اذا كان هنالك احتمال حصول تلوث بالترسيب اللاحق.

عملية غسل الراسب

بالأضافة للملوثات الممتزة على سطح الراسب، فأن أغلب الرواسب تتكون بوجود أيونات غريبة ذائبة في المحلول الأم الأمر الذي يؤدي الى مصاحبتها للراسب بعد عملية الترشيح، فعملية غسل الراسب تصبح ضرورية لأزالة بقايا هذه الملوثات من على سطح الراسب، كما أنها ضرورية (عملية الغسل) لتقليل نسبة أو كمية الأيونات الملوثة والممتزة على سطح الراسب.

المحاضرة الحادية عشر نهاية الفصل الخامس معالجة التلوث

أن الأيونات الملوثة الممتزة على سطح الراسب تكون عادة في توازن ديناميكي مع نظيرتها التي لاتزال ذائبة في المحلول وكنتيجة لذلك فأن غسل الراسب بعد ترشيحه وفصله عن المحلول الأم سيؤدي حتما الى تقليل كمية الأيونات الممتزة على سطح الراسب وذلك لأن أضافة دفعة جديدة من المحلول الغاسل تؤدي الى نشوء توازنات جديدة بين كمية الأيونات على سطح الراسب وكميتها في المحلول الغاسل وبالنتيجة ستقل كمية الأيونات الممتزة على سطح الراسب. بتعبير اخر فأن جزء من هذه الأيونات سينتقل الى المحلول وبموجب معادلة هنري فأن:

تركيز الأيونات على السطح الماز/ تركيز الأيونات في المحلول = كمية ثابتة

$$C_s / C_m = K$$

C_s = تركيز الأيونات الممتزة على سطح الراسب.

C_m = تركيز الأيونات في المحلول.

K = كمية ثابتة.

أي أن هنالك حالة توازن بين تركيز الأيونات الممتزة على سطح الراسب وتركيزها في المحلول. ولغرض أن يبقى التوازن فأن كل دفعة من المحلول الغاسل ستؤدي الى توزع جديد للأيونات الممتزة بين الراسب والمحلول.

أما اذا كانت كمية التلوث بسبب الامتزاز السطحي كبيرة فانها تخضع لمعادلة فرويندلش، حيث أن:

$$K = (C_s) / (C_m)^{1/n}$$

n: كمية أكبر من واحد وتعتمد قيمتها على طبيعة الراسب والمواد الممتزة.

ملاحظات:

- يجب أن تكون كمية المحلول الغاسل محددة لأن زيادتها قد تؤدي الى فقدان من كمية الراسب بسبب الذوبانية بدل من أزالة الأيونات الملوثة الممتزة.
- أن عمليات الغسل تكون مؤثرة في أزالة وتقليل التلوث بالأمتزاز السطحي ولا يوجد لها تأثير يذكر على الأنواع الاخرى من التلوث.

من التقنيات المهمة في عمليات الغسل هي:

* أن كمية المحلول الغاسل يجب أن لا تملأ ورقة الترشيح الحاوية على الراسب، والأفضل أن يصل جميع المحلول الغاسل الى حدود منتصف أو أكثر بقليل من ورقة الترشيح.

* الغسل يتم على عدة مرات بنفس الكمية من المحلول الغاسل، يكون عادة أكفأ من أستخدام المحلول دفعة واحدة.

أن كفاءة عملية الغسل المثالية تخضع للمعادلة التقريبية التالية:

$$X_n / X_o = U/ (U+V)^n$$

X_o= كمية الشوائب قبل الغسل.

X_n= كمية الشوائب بعد n مرة من الغسلات.

U= مل حجم محلول الغسل المتبقي مع الراسب.

V= مل حجم المحلول الغاسل.

ولغرض الحصول على أفضل النتائج يجب أن تكون U على أصغر مايمكن وأستخدام كميات صغيرة من المحلول الغاسل لعدة مرات. ولكن يجب التذكر دائما أن الدفعات الأولى فقط تكون كفؤة في أزالة الشوائب لذا فمحلول الغسل الكلي ينبغي أن يكون بحجم معقول مناسب.

أختيار محاليل الغسيل

أن عملية أختيار محلول الغسيل تعتمد على عوامل كثيرة منها : ذوبانية الراسب وخواصه الكيميائية وأحتمالية عودة الحالة الغروية وطبيعة الشوائب المطلوب أزالتها وغير ذلك.

تعليل: لا يستخدم الماء بصورة عامة لغسل الرواسب ؟

جواب: لأنه يساعد على عودة الحالة الغروية للراسب من جهة، ومن جهة أخرى فأنه يزيد من الخسارة في كمية كثير من الرواسب بسبب الذوبانية، أذا أستخدم بدون أيون مشترك.

مكتبة الامانى
النسخة الاصلية

ما الشروط الواجب توفرها في محاليل الغسيل للرواسب؟ أو محاليل الغسيل المثالية هي التي تحقق الشروط التالية:

أ- لا تأثيرلها على ذوبانية الراسب ولكنها تساعد في ذوبان المواد الغريبة.

ب- أن لا يعيد الراسب للحالة الغروية أو شبه الغروية (الشبغرة) ولا يساعد على تشتت دقائق الراسب المتكتلة بل يساعد على تبادل الأيونات الغريبة التي يصعب أزالتها بالحرق.

ج- أن لا يكون مركبات متطايرة مع الراسب أو مركبات ذائبة. وأذا كان للمحلول الغاسل تأثير كيميائي على الشوائب فيجب أن تكون نواتج تفاعله مع الشوائب مركبات ذائبة أو سهلة التطاير.

د- ينبغي أن يكون سهل التطاير في درجات حرارة التجفيف.

ه- يجب أن لا يحوي على مواد يمكن أن تتداخل في عمليات التحليل الأخرى التي يمكن أجراؤها على الراشح.

أصناف أو أنواع محاليل الغسيل

1- محاليل تمنع عودة الحالة الغروية للرواسب

ظاهرة عودة الحالة الغروية ظاهرة مألوفة للرواسب الجيلاتينية ولكنها نادرة للرواسب البلورية .

سلبيات عودة الحالة الغروية: أن عودة الحالة الغروية أو تشتت دقائق الراسب لها مردودات سيئة كثيرة فجزء من الدقائق الغروية المتشتتة تنفذ من ورقة الترشيح مما يودي الى خطأ كبير في وزن الراسب، كما أن ترشيح الرواسب الغروية يكون صعبا ويستغرق وقت طويل.

وعلى هذا فمحلول الغسيل يجب أن يحوي على الكتروليت مناسب، خاصة أذا كانت طبيعة الراسب غروية. وهذا الألكتروليت يجب أن لايتفاعل مع الراسب ولايزيد من ذوبانيته كما ينبغي وأن يكون سهل التطاير في درجات حرارة التجفيف. كمثال على ذلك أستخدام محلول مخفف من نترات الأمونيوم لغسل راسب هيدروكسيد الحديديك (أوكسيد الحديد المائي). او أستخدام محلول 1% حامض النتريك لغسل راسب كلوريد الفضة.

مكتبة الاماني
النسخة الاصلية

ان أستخدام مثل هذه الألكتروليتات كمحاليل غسل تكتسب أهمية خاصة في أمكانية تحويل الأيونات الملوثة الممتزة على سطح الراسب الى مركبات متطايرة.

2- محاليل تقلل من ذوبانية الراسب

يفضل أن يحوي المحلول الغاسل على أيون مشترك مع الراسب بتركيز معتدل لغرض تقليل ذوبانية الراسب.

ان أختيار الأيون المشترك يجب أن يتم بعناية وبشكل مدروس، ففي كثير من الحالات تؤدي الزيادة من الأيون المشترك الى تكوين معقدات ذائبة. وفي حالة أخرى وخاصة في الرواسب الغروية يحصل أمتزاز لهذا الأيون المشترك من قبل سطح الراسب.

وعلى اية حال فاستخدام الماء المقطر لغسل راسب أوكزالات الكالسيوم مثلا يؤدي الى ذوبان 0.7 ملغم من الراسب في كل 100 مل ماء الغسل. بينما تنخفض هذه الذوبانية بشكل كبير جدا عند أستخدام بنفس الحجم من أوكزالات الأمونيوم كمحلول غسل بدل الماء.

هنالك محاليل أخرى غير الايون المشترك تقلل من ذوبانية الرواسب مثل الأيثانول يستخدم في غسل راسب كبريتات الرصاص والرواسب المشابهة فذوبانية راسب كبريتات الرصاص في الماء هي 4.2 ملغم لكل 100 مل، بينما ذوبانيته في نفس الحجم من الأيثانول هي كمية يمكن أهمالها (50% ايثانول + 50% ماء). وكذلك يمكن أستخدام حامض الكبريتيك المخفف كمحلول غسل ناجح لرواسب الكبريتات.

3- محاليل تمنع التحلل المائي لأملاح الحومض والقواعد الضعيفة

أذا كان الراسب ملح لحامض ضعيف فهنالك خطر من التحلل المائي عند غسل الراسب بالماء المقطر. أحد نواتج التحلل المائي هذا يكون قاعدة عادة، ولذا فلغرض الحد من هذه الظاهرة يفضل أن يكون محلول الغسيل قاعديا.

كمثال: راسب $Mg(NH_4)PO_4$ يميل الى التحلل مكونا فوسفات حامضية HPO_4^{2-} وأيونات الهيدروكسيد. ولغرض الحد من هذا التحلل يغسل الراسب بمحلول أمونيا مخفف.

أعادة الترسيب

أذا كان التلوث بسبب الأمتزاز السطحي كبيرا أو أذا كان التلوث بطرق الترسيب المشارك الاخرى أو بسبب الترسيب اللاحق فعملية الغسل ستكون محدودة الفائدة. وفي هذه الحالة يلجأ المحلل الكيميائي الى أذابة الراسب وأعادة الترسيب مرة أخرى.

فلو كانت الشوائب الممتزة هي 100/1 مثلا من كميتها في المحلول الأم فعند ترشيح الراسب وأذابته بنفس كمية محلول الأم الأصلية فتركيز الشوائب في المحلول الجديد ستكون بنسبة 100/1 من التركيز الأصلي. ومن المعلوم أن كمية الأمتزاز تزداد بزيادة تركيز المواد الممتزة في المحلول وتنقص بنقصانها (معادلة هنري وفروينديلش) هذا يعني أن أعادة الترسيب سيؤدي الى خفض نسبة التلوث بشكل كبير. هذا من ناحية، ومن ناحية أخرى فلا يوجد حل أو طريقة معالجة للتلوث بالترسيب اللاحق سوى عملية أذابة الراسب وأعادة ترسيبه مع تجنب بقاء الراسب (فترة تتيح لعمليات الترسيب اللاحق) فترة طويلة مع المحلول الأم.

أن عملية أعادة الترسيب هي أخر ما يلجأ اليها المحلل الكيميائي لغرض معالجة التلوث ؟ لأن العملية تجابه صعوبات كثيرة منها عامل الزمن وأيجاد مذيب مناسب للراسب وخطر ضياع كمية مؤثرة من الراسب بسبب عمليات الأذابة والترسيب والغسل والترشيح الأضافية.

الترسيب من المحاليل المتجانسة

س/ ماالغرض من أجراء عملية الترسيب من محاليل متجانسة؟

ج/ الغرض تحقيق شيئين مهمين هما:

1- تجنب تكون مراكز فوق اشباع موضعية عالية عند أضافة العامل المرسب (على الرغم من أستخدام محاليل مخففة وأضافة بطيئة وتحريك مستمر). أن

تكون مثل هذه المراكز يؤدي الى زيادة عدد النوى الأولية. وهذا يقود الى نمو بلوري ردئ والحصيلة هي بلورات صغيرة مع أحتمالية كبيرة لحصول فجوات داخلية ونسبة عالية من التلوث.

2- التخلص من عمليات التلوث للراسب (الترسيب المشارك) وخاصة عند ترسيب الهيدروكسيدات وتجنب تكون مراكز pH موضعية عالية عند نقاط تماس المحلول مع العامل المرسب -أمونيا- مثلا الأمر الذي يؤدي الى ترسب هيدروكسيد فلزات ينبغي أن تبقى ذائبة في المحلول.

تعرف عملية الترسيب من محلول (نظام) متجانس بأنها: العملية التي يتم خلالها خلق أو توليد العامل المرسب، توليدا بطيئا في داخل المحلول عن طريق تفاعل كيمياني مناسب.

الأمثلة على ذلك كثيرة منها:

1- ترسيب الطائفة الثانية في التحليل النوعي على شكل كبريتيدات

يتم عن طريق تولد العامل المرسب – أيون الكبريتيد $S^{=}$- من التحلل المائي للثايوأسيت أمايد.

$$CH_3C{=}S\text{-}NH_2 + H_2O \longrightarrow CH_3C{=}O\text{-}O^- + H_2S + NH_4^+$$

$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^=$$

وهذه الطريقة تستخدم في الوقت الحاضر بشكل واسع كبديل عن أستخدام كبريتيد الهيدروجين H_2S السام والكريه الرائحة.

2- ترسيب هيدروكسيد الألمنيوم وهيدروكسيد الحديديك

حيث يتم توليد العامل المرسب – الأمونيا عن طريق التحلل المائي لليوريا عند 100°C.

$$3H_2O + CO(NH_2)_2 \longrightarrow CO_2(g)\uparrow + 2NH_4OH$$

وبفعل أيون الأمونيوم المنظم فيمكن السيطرة على حدود pH المحلول بحدود 7.5 وهو pH ملائم لترسيب الحديديك أو الألمنيوم لكنه يمنع ترسب أيونات المغنيسيوم على شكل هيدروكسيد.

3- ترسيب كبريتات القلويات الترابية

وخاصة كبريتات الفلزات العالية الذوبان في الماء مثل: كبريتات الكالسيوم وكبريتات الرصاص، حيث يفضل أن يجري الترسيب في محيط كحولي.

ويمكن تحقيق هذه الأغراض عن طريق تحضير العامل المرسب – أيون الكبريتات $SO_4^{=}$ في داخل المحلول عن طريق التحلل المائي لمركباتها العضوية:

$$(CH_3)_2SO_4 + 2H_2O \dashrightarrow 2CH_3OH + SO_4^{=}$$

Dimethyl sulfate

4- ترسيب الفوسفات

يمكن تحضير أيون الفوسفات أو حامض الفوسفوريك بنفس الطريقة، حيث يستخدم لترسيب الفوسفات:

$$3H_2O + (C_2H_5)_3PO_4 \dashrightarrow 3C_2H_5OH + H_3PO_4$$

5- ترسيب الأوكزالات

أ- ترسيب اوكزالات المغنسيوم والكالسيوم والثوريوم يمكن أن يتم عن طريق توليد العامل المرسب – الأوكزالات – من تحلل أوكزالات الأثيل Diethyl oxalate.

$$(C_2H_5)_2C_2O_4 + 2H_2O \dashrightarrow 2C_2H_5OH + 2H^+ + C_2O_4^{2-}$$

س/ يفضل الداي أثيل أوكزالات على الداي مثيل أوكزالات لماذا؟

ج/ بسبب السرعة البطيئة للتحلل.

ب- يمكن أن تستخدم اليوريا لغرض رفع pH المحاليل الحامضية التي تحوي على ايون البايأوكزالات $HC_2O_4^-$ مولدة أيونات الأوكزالات بصورة بطيئة.

والطريقة صالحة لترسيب اوكزالات الكالسيوم. والطريقة صالحة لترسيب أوكزالات الكالسيوم.

$$H_2O + CO(NH_3)_2 + 2HC_2O^-_4 \rightarrow 2NH_4^+ + CO_2 + 2C_2O_4^{-2}$$

عملية حرق الراسب

بعد الأنتهاء من ترشيح الراسب وقبل أجراء عملية الوزن النهائية، يسخن الراسب أو يحرق بدرجة حرارة معينة تختلف أو يعين مقدارها حسب الغرض المطلوب. فبعض الرواسب تحرق لغرض تحويل صيغتها الترسيبة الى صيغة وزنية. أضافة الى ذلك فالرواسب تحوي كميات غير معروفة من الماء، قد تكون ملتصقة بها خارجيا أو موجودة معها بشكل من الأشكال. وقبل وزن الراسب يجب التخلص من هذا الماء عن طريق تسخين الراسب أو حرقه، ودرجة التسخين أو الحرق تعتمد في هذه الحالة على نوع وشكل تواجد الماء مع الراسب.

أنواع الماء المرتبط بالراسب (أشكال تواجد الماء مع الراسب)

1- ماء ممتز Adsorbed water: على السطح الخارجي للراسب بكميات تعتمد على الرطوبة الجوية.

2- ماء مكتنى Occluded water: وهذا الماء يحويه الراسب عادة في الفجوات الداخلية الموجودة ضمن البلورة (المحلول الصلب).

3- ماء الأمتزاز الداخلي: ويكون هذا عادة قد أمتز خلال عملية النمو البلوري، وتزداد كميته في الرواسب الجيلاتينية مثل Hydrous oxide. فهيدروكسيد الألمنيوم مثلا هو في الواقع أوكسيد مائي $Al_2O_3.xH_2O$ كمية الماء الموجودة فيه غير معروفة، فيجب حرقه للتخلص من هذا الماء وتحويله من هذه الصيغة الى صيغة ثابتة صالحة للوزن.

4- ماء أساسي موجود مع الراسب بسبب التميؤ أو التبلور: كما هو الحال مع راسب اوكزالات الكالسيوم المائية $CaC_2O_4.H_2O$ أو $Mg(NH_4)PO_4.6H_2O$.

طرائق الفصل

يعتبر النموذج المهيأ للتحليل بصورة عامة نظام ذو طور واحد كما أن المعلومات المطلوب معرفتها عن الأنموذج لا يمكن أن تكون تامه الا بعد تحليل هذا الأنموذج . وفي كثير من الأحيان ولغرض أعطاء معلومات مفصلة عن مكون ما من مكونات الأنموذج وليكن (A_1) مثلا يصادف المحلل الكيميائي صعوبات تحليلية بسبب تداخل بعض مكونات الأنموذج الأخرى مثل (A_2، A_3، ----- A_n). لهذا السبب ولعجز طرق القياس عن أعطاء المعلومات عن المكون (A_1) بوجود المكونات (A_2، A_3، ----- A_n)، يلجأ المحلل الكيميائي عادة الى أستخدام طرائق أضافية أخرى لغرض التخلص من هذه التداخلات.

أن أهم الطرائق التي تؤدي الى تحقيق هذا الغرض هي:

أ- طرائق المسك أو الحجب Masking Agent

ب- طرائق الفصل Separation Method

أ- **المواسك أو عوامل الحجب:** تتلخص بأستخدام المواسك Maskin Agent (عوامل الحجب) التي تعيق تداخل المكونات الأخرى (A_2، A_3، ----- A_n) ولاتؤثر على فاعلية طريقة التحليل تجاه المكون المطلوب (A_1). والطرائق الى ذلك متعددة كأستخدام كواشف تكون معقدات مع المكونات غير المرغوب بها، وهذه المعقدات تمنع أو تعيق تداخل المكون مع المكون غير المرغوب فيه. وأختيار هذه الكواشف يتم بصورة دقيقة حيث يجب أن نكون أنتقائية للمكونات (A_2، A_3، ----- A_n) فقط دون المكون (A_1).

مثال على ذلك: في التحليل اليودومتري للنحاس يمكن مسك أو حجب أيونات الحديديك الثلاثية وجعلها غير فعالة أزاء اليود عن طريق تكوين معقد بينها وبين أيونات الفلوريد أو الفوسفات. وكلا الأيونين الفلوريد والفوسفات لايعيق أكسدة اليوديد من قبل أيونات النحاسيك الثنائية.

مثال أخر: تداخل أيون الحديديك الثلاثي (Fe^{+3}) عند التقدير اللوني للمنغنيز (Mn^{+2}) على شكل برمنكنات (MnO_4^-) حيث يمكن منع هذا التداخل بأضافة

مكتبة الاماني
استنساخ - طباعة - هدايا

أيون الفوسفات (PO_4^{-3}) لغرض تكوين معقد مع أيون الحديد الثلاثي لا يؤثر على طريقة التقدير.

ب- **طرائق الفصل:** هذه الطريقة تضع المحلل الكيميائي أمام مهمة تحويل النظام ذو الطور الواحد الى نظام ذي عدة أطوار، حيث يكون المكون المطلوب A_1 متواجدا جهد الأمكان بصورة كاملة في أحد هذه الأطوار والمكونات المشوشة A_2، A_n-----A_3 تكون متواجدة في طور اخر. ولغرض تحقيق هذه المهمة توجد عدة أمكانات يمكن تلخيصها بالمخطط (6-1):

حيث يبين المخطط أن النظام رقم I ذو الطور الواحد والذي يحوي المكون A_1 المراد تحليله وأعطاء معلومات عنه يمكن أن يحول الى نظام أخر ذو طورين، يحوي أحدهما على المكون A_1 والأخر على المكونات المشوشة A_2، A_n-----A_3. وهذا التحويل يتم أما بصورة مباشرة كما في (2) حيث ينشأ الطور الجديد نتيجة لتفاعل كيميائي مثلا كما في عمليات الترسيب حيث ينشأ طور جديد صلب نتيجة لتفاعل كيميائي، وهذا الطور الجديد الصلب يحوي على الأغلب المكون A_1 ، كذلك طرائق التقطير والتطاير والتبلور كلها تؤدي الى نشؤ طور جديد بصورة مباشرة.

أو يمكن أن يتم هذا التحويل (نشؤ طور ثاني جديد) بصورة غير مباشرة كما في (2) حيث يضاف طور مساعد جديد (طور رقم II من أضافة المادة B) يكون على تماس مع الطور رقم I. ويجري أختيار هذا الطور المساعد بحيث يكون قليل الأمتزاج مع الطور رقم I ولا يتأثر أو يتأثر به أو يتفاعل معه ولكنه يؤدي عند حصول حالة الأتزان الى أنتقال أكبر كمية من المكون A_1 الى الطور رقم II وبقاء أكبر كمية من المشوشات A_2، A_n-----A_3 في الطور رقم I وبالعكس. ويمكن أن تعاد هذه العملية عدة مرات أذا كان الأنتقال للمكون A_1 قليلا. أن هاتين الطريقتين المباشرة وغير المباشرة تخضع لقوانين الثرموديناميك وتعتمد على نشؤ حالة توازن بين الطورين.

نظام I = طور I
يحتوي على المكونات
$(A_n$-----$، A_2، A_1)$
↓

طرائق فصل تعتمد على التأثيرات الحركية
↓
تأثير أحد الحقول
(حقل كهربائي، قوة جذب،
طرد مركزي)
↓

$(A_n$ ----- $، A_3، A_2)$
A_1

طرائق فصل تعتمد على قوانين
الثرموديناميك
↓
(1) نشوء طور جديد بطريق مباشر
طرائق الترسيب، التبلور، التطاير، التقطير.

طور II يحوي A_1
طور I يحوي $(A_2، A_3$ ----- $A_n)$

(2) طريق غير مباشر
بأضافة المادة(B) كطور مساعد وتشمل طرائق
الأستخلاص السائلي، التوزيع المتعدد، التبادل
الأيوني، الأمتزاز، الأمتصاص.

طور BA_1 = II
طور I يحوي $(A_2، A_3$ ----- $A_n)$

↓
طرائق التركيد

طرائق الكروماتوغرافيا وطرائق الديلزة

مخطط رقم (6-1)

كما يمكن أستغلال الفرق في الطاقة الحركية أو الفرق في كتلة دقائق المكونة A_1 عن دقائق المكونات A_2، A_3-----A_n لغرض أتمام عمليات الفصل. حيث يمكن الأستفادة من الأختلاف في الجاذبية أو القوة الطاردة أو تكوين حقل كهربائي، والواقع فلا توجد حدود فاصلة بين الطرائق التي تعتمد على الأختلافات في الطاقة الحركية لمكونات الأنموذج وتلك الطرائق التي تعتمد على قوانين الثرموديناميك فعند مناقشة الأسس النظرية لطرائق الكروماتوغرافيا مثلا يجب الأخذ بنظر الأعتبار الطرائق الديناميكية والطرائق الحركية معا. وعلى الرغم من وجود الحدود الفاصلة الدقيقة هذه ألا أن التصنيف الوارد في المخطط السابق يعد أقرب الى الواقع العلمي من المحاولات الأخرى. ومن هذه المحاولات تصنيف طرائق الفصل حسب طبيعة الأطوار التي يمكن أن تنشأ أو تضاف خلال أجراء عملية الفصل والطرائق أو الوسائل التي تستخدم لفصل هذه الأطوار. والجدول رقم (6-1) يضم أكثر طرائق الفصل شيوعا مصنفة حسب هذه القاعدة.

طرائق الفصل التي تعتمد على التوازنات الثرموديناميكية

عند أتباع الطرائق المؤشرة في 1و2 (شكل 6-1) لغرض فصل مكون ما مثل (A_1) ستتوزع كميته الأصليه (m_o) أثناء عملية الفصل بين طورين.

وعملية التوزع هذه هي عملية ديناميكية حيث يستمر أنتقال دقائق المكون (A_1) من الطور الأول الى الطور الثاني وبالعكس الى حين نشوء حالة التوازن بين الطورين.

عند نشؤ حالة التوازن ستكون كمية المكون (A_1) في الطور الأول مساوية الى (m_I) وفي الطور الثاني مساوية الى (m_{II}) ويعبر عن هذه العلاقة بين هذه الكميات في الطورين كالآتي:

$$m_{II} / (m_I + m_{II}) = m_{II} / m_o$$

حيث :- m_I كتلة المكون في الطور الأول.

m_{II} كتلة المكون في الطور الثاني.

m_o الكتلة الأصلية وتساوي ($m_{II} + m_I$).

مكتبة الاماني
النسخة الاصلية

أن هذا التوزيع بين الطورين يعد مقياسا لمدى فاعلية الفصل المطلوب (Separation Effect). وعند ثبوت درجة الحرارة فأن أحتمالية بقاء المكون (A_1) في الطور الأول أو أنتقاله الى الطور الثاني تتوقف على عدة متغيرات هي حجم الأطوار والقوى المؤثرة بين الدقائق في كل طور من الأطوار وعدد مرات التوزيع بين الأطوار. ويمكن تمثيلها بالمعادلة التالية:

$$\mathbf{m_{II}/(m_I+ m_{II}) = f\,(w_1,w_2;\ v_1,v_2;\ n) = S}$$

حيث:

(w_1,w_2): القوى المؤثرة بين الدقائق في الطورين الأول والثاني على التوالي.
(v_1,v_2): حجم الطور الأول والثاني على التوالي.
(n): عدد مرات (أو خطوات) التوزيع، حيث تتوقف قيمتها وكذلك حجم الأطوار على أختيار طريقة العمل.

أما القوى المؤثرة في الطور الأول فتقررها على الأغلب طبيعة النموذج وعلى هذه القوى والقوى المؤثرة بين الدقائق في الطور الثاني تتوقف أحتمالية أنتقال الدقائق أو توزعها بين الطورين عند ثبوت المتغيرات الأخرى (أي v_1، v_2، n).

وكمثال للقوى المؤثرة المهمة في عمليات الفصل هي حاصل الأذابة، قانون التوزيع لنيرنست، التبادل الأيوني وأيزوثيرمات الأمتزاز وغيرها.

ويمكن أن تؤثر أكثر من قوة واحدة على فاعلية طريقة الفصل المختارة. وهذا التأثير قد يكون بأتجاه واحد أو أكثر، بتعبير أخر قد تكون هذه القوى فاعلة في فصل المكون(A_1) لحد بعيد ولكنها في نفس الوقت تؤدي الى فصل جزء من المكون غير المرغوب به (A_2) مثلا. لذا فأن الأختيار النظري لطرائق الفصل وتحديد العوامل المؤثرة ($w_1,w_2;\ v_1,v_2;$ n) لايمكن أن يستغني عن الخبرة والتجربة التي يمتلكها المحلل الكيميائي. كما أن المعالجات النظرية وخاصة طرائق الكروماتوغرافيا لاتعطي دائما تصورا حسابيا دقيقا كما يمكن أن تتمخض عنه طريقة العمل.

وفي طرائق الفصل التي تعتمد نشوء حالة أتزان، لا يمكن أن يكون هنالك فصل تام 100% في الواقع العملي. ولغرض الوصول الى ما يقرب من الفصل التام يجب أن تتوفر الشروط التالية :

الشرط الأول: هو أن لا يزيد ما يتبقى من المكون (A_1) في الطور الأول على 0.1% (0.001). ويمكن تمثيل ذلك بالمعادلة التالية:-

$$1 \geq m_{1,2} / (m_{1,1} + m_{1,2}) = S_1 \geq 0.999$$

حيث: $m_{1,1}$ و $m_{1,2}$ هي كمية (A_1) في الطور رقم (1) والطور الثاني رقم (2) على التوالي.
S_1 (Separation) فتمثل مقدار أسترجاع (A_1) من الطور (1).

الشرط الثاني: هوعدم جواز أنتقال أكثر من 0.1% من المكون المشوش (A_2) أو أي مشوش آخر الى الطور رقم (2) ويمكن تمثيل ذلك بالمعادلة التالية :-

$$1 \geq m_{2,1} / m_{2,2} + m_{2,1} = R \geq 0.999$$

حيث: $m_{2,2}$ و $m_{2,1}$ هي تمثل كمية (A_2) في الطور (1) و (2) على التوالي.
R (Retention) تمثل مقدار الأستبقاء وتسمى أيضا عامل الأعاقة أو الأحتجاز Retardation factor.

الشرط الثالث: أن تخضع النسبة بين كمية المكون (A_1) وكمية المكون (A_2) في الطور رقم (2) الى العلاقة التالية:-

$$m_{2,2} / m_{1,2} \leq 0.001$$

القوى المؤثرة بين الدقائق:

أن القوى المؤثرة بين الدقائق في كل طور من الأطوار تتوقف على عوامل عديدة مثل حاصل الأذابة، التوزيع، التبادل الأيوني و الأمتزاز وغيرها.

أ- **قوى التشتت Dispersion Forces** وهي قوى غير قطبية كأن يكون المذاب مادة غير قطبية والمذيب مادة غير قطبية أيضا فالذوبان هنا يعتمد على الأنتشار أي أنتشار دقائق المذاب بين دقائق المذيب.

ب- **قوى الأستقطاب Orientation Forces** تنشأهذه القوى عند أمتلاك المذاب والمذيب دايبول ثابت.

ج- **قوى الحث Induction Forces** عندما يمتلك أحد المكونات دايبول ثابت قد يؤدي الى خلق دايبول في دقائق المكون الآخر عن طريق الحث.

د- **قوى كيميائية Chemical Forces** وتشمل :-

1- المقدرة على بناء شبكه أيونية.

2- تكوين أواصر هيدروجنية.

3- تكوين معقدات.

4- حصول تفاعلات أكسدة وأختزال.

مثال: يعتمد الفصل بالترسيب على أمكانية أحد المكونات عادة (A_1) على بناء شبكة أيونية أي نشوء طور صلب جديد يحوي على المكون (A_1) دون المكونات الأخرى.

أن فصل (A_1) عن المكونات الأخرى (A_2، A_3-----A_n) بهذه الطريقة (طريقة الترسيب أو المقدرة على بناء شبكة أيونية) يتطلب وجود عامل مرسب أنتقائي للمكون (A_1) أو ينبغي أن يكون هنالك أختلاف في حاصل أذابة الراسب الذي يكونه (A_1) عن حاصل أذابة الرواسب التي تكونها مكونات النموذج الأخرى.

مكتبة الاماني
استنساخ - طباعة - هدايا

تقنيات الفصل بطرائق غير مباشرة

تعرفنا سابقا أن الطرائق المباشرة في الفصل تتم بأن يحول النظام ذو الطور الواحد والذي يحوي على المكون المراد فصله الى نظامين يحوي أحدهما على هذا المكون والأخر على المكونات المشوشة. وهذا التحويل يتم في طرائق الترسيب مثلا بصورة مباشرة حيث أن الطور الواحد وبسبب وجود قوى كيميائية كما في بناء شبكة أيونية، يحول الى طورين، أحدهما الطور الصلب (أي الراسب المتكون نتيجة للتفاعل الكيميائي)، وهذا الطور يحوي أعتياديا على المكون المطلوب فصله بدرجة معينة من النقاوة وبالطبع يعتمد على قوانين الثرموديناميك وبخاصة على حاصل أذابة الراسب المتكون، في كثير من الحالات لاي لايمكن أعتماد طرائق الترسيب لغرض فصل مكون ما عن مجموعة من المكونات أو تنقيتها من الشوائب، خاصة أذا كان المكون متواجدا بتراكيز ضئيلة وكما أن طرائق الترسيب تعد من الطرائق البطيئة والطويلة.

لهذه الأسباب وغيرها يلجأ المحلل الكيميائي الى أستخدام طرائق الفصل غير المباشرة والتي تؤدي الى نشوء حالة أتزان بين طورين لايمتزجان مع بعضهما البعض، والمقصود بالطرائق غير المباشرة هو أن المحلل الكيميائي يستخدم طور ثانيا مساعدا يضيفه للطور الأول. وهذا هو الأختلاف الأساسي بين الطرائق المباشرة وغير المباشرة، ففي الأولى ينشأ الطور الأول نتيجة لتفاعل كيميائي مثلا والذي يؤدي الى تحول الطور الواحد (عادة طور سائل) الى طورين، طور صلب (الراسب مثلا) وطور سائل في عمليات الترسيب.

مثلا: عند وجود مادتين A و B متواجدتين في نفس الطور (محلول مائي مثلا) وليكن طور رقم I وأريد فصلهما عن بعضهما فيجب أضافة طور ثاني مناسب وليكن طور رقم II تؤدي أضافته الى الطور الأول لتسهيل عملية فصل المكون المطلوب عن المكونات الأخرى المتواجدة في الطور رقم I.

أن من شروط الطور رقم II المضاف هو عدم أمتزاجه مع الطور رقم I. فأن المادة A والمادة B ستتوزعان بين الطورين غير المتجانسين بصورة غير متساوية. أن توزع المادتين غير المتساوي بين هذين الطورين سيؤدي الى

مكتبة الاماني
النسخة الاصلية

فصل المكونين عن بعضهما أو على الأقل فصل جزء كبير من المكون A عن الجزء الأكبر من المكون B.

الأستخلاص بالمذيب Solvent Extraction

الأستخلاص يعني بالمفهوم الواسع تقنيتين هما أستخلاص صلب – سائل والتي يطلق عليها أسم الأذابة الأنتقائية Selective Dissolution، حيث يعامل النموذج الصلب بسائل معين (مذيب أنتقائي) يذيب أحد المكونات دون المكونات الأخرى للنموذج، والأخرى تسمى تقنية أستخلاص سائل – سائل (الأستخلاص بالمذيب) التي تعتمد على توزع المذاب بين طورين سائلين لايمتزجان ولا يتأثران مع بعضهما البعض، وهذا التوزع يخضع لعملية أتزان. وتنشأ حالة الأتزان عند تساوي الطاقة الحرة Free Energy للمادة المذابة في كلا الطورين. وأن توزع أحد المكونات وبالتالي ثابت الأتزان بين طورين سائلين لايمتزجان مع بعضهما يعتمد على عدة عوامل منها ذوبانية ذلك المكون في كل طور من هذه الأطوار.

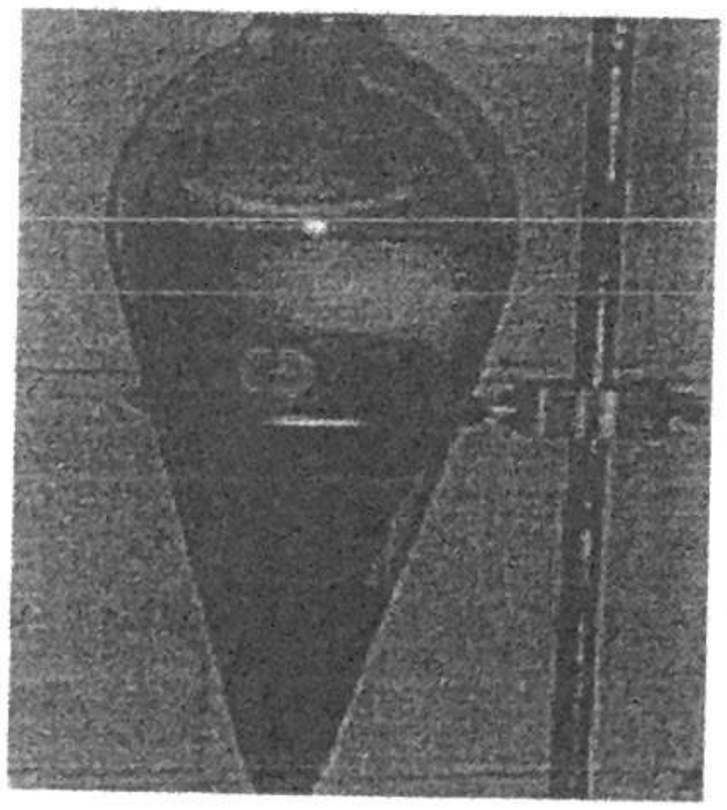
مثال على ذلك: أستخلاص الجزيئات البسيطة غيرالقطبية مثل جزيئة اليود . لغرض فصل أو أستخلاص اليود من محلول مائي (علما أنه قليل الذوبان في الماء وجيد الذوبان في المذيبات العضوية غير القطبية)، يجب أختيار طور مساعد يضاف الى الطور المائي (المذاب فيه اليود). ويتم أختيار هذا الطور المساعد بحيث لا يمتزج مع الماء من جهة وتكون ذوبانية اليود فيه جيدة من جهة أخرى. لذلك تم أختيار رابع كلوريد الكاربون كطور مساعد لأنه مذيب غير قطبي وقليل الأمتزاج مع الماء.

عند أضافة (CCl_4) الى الطور المائي المذاب به اليود وخلط الطورين سوية بواسطة الرج (تجري العملية عادة بأستخدام قمع فصل خاص لهذا الغرض)، سيتوزع اليود بين الطورين حتى تنشأ حالة أتزان، ويمكن تمثيل هذه الحالة كما يلي :

$$I_{2(w)} \Longleftrightarrow I_{2(CCl4)}$$

$$\frac{C_{I2(w)}}{C_{I2(ccl4)}} = \text{كمية ثابتة}$$

أي أن: تركيز اليود في الطور المائي/تركيزه في الطور العضوي= كمية ثابتة



وبعد الرج يترك المحلول ليستقر فينفصل الطورين عن بعضهما (الطور الخفيف في الأعلى والطور الثقيل في الأسفل) وبسبب الذوبانية الجيدة لليود في رابع كلوريد الكاربون نجد أن معظم اليود أنتقل من الطور المائي إلى الطور العضوي.

معامل التوزيع Distribution (or Partition) Coefficient

أن عملية توزع جزيئات المكون A بين الطور رقم I والطور رقم II (الطوران لايمتزجان مع بعضهما)، هي عملية ديناميكية حيث هنالك أنتقال مستمر لجزيئات المكون A من الطور الأول الى الطور الثاني وبالعكس. وتنشأ حالة الأتزان أذا تساوت الطاقة الحرة في كلا الطورين، اي أذا تساوى الجهد الكيميائي للمكون في الطور الأول والجهد الكيميائي في الطور الثاني.

ويمكن أيجاد الجهد الكيميائي للمكون A المذاب في الطور الأول μ_1 وجهده الكيميائي عند ذوبانه في الطور الثاني μ_2 من الصيغة الخاصة لمعادلة نيرنست (Nernst equation). ففي المحاليل المخففة فأن:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ lnX_1$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ lnX_2$$

حيث:

X_1 وX_2 هي التراكيز المولارية في الطور I والطور II.

μ_1^0 و μ_2^0 هي الجهد الكيميائي القياسي في كل طور.

وعند التوازن فأن $\mu_1 = \mu_2$:

$$\mu_1^0 + RT\ lnX_1 = \mu_2^0 + RT\ lnX_2$$

وعند أعادة ترتيب المعادلتين أعلاه نحصل على:

$$\ln \frac{X1}{X2} = \frac{\mu02-\mu01}{RT}$$

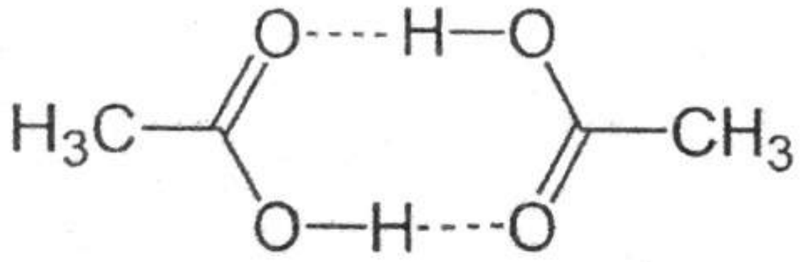
$$\frac{X1}{X2} = \exp.\left(\frac{-\Delta\mu0}{RT}\right) = K_d$$

حيث: K_d هو معامل التوزيع. وتصح هذه المعادلة عندما تكون دقائق المكون على نفس الحالة الجزيئية في الطورين. ولكن وجود المذاب على نفس الحالة الجزيئية في الطورين صعب ونادر عند أجراء عمليات الفصل بالأستخلاص، وذلك بسبب حصول عمليات أتحاد أو تفكك أو تكوين معقدات وغيرها.

مثال1: الحومض الكاربوكسيلية مثل حامض الخليك تتواجد في الطور المائي بشكل حامض متفكك وغير متفكك:

$$CH_3COOH \Longleftrightarrow CH_3COO^- + H^+$$

بينما يتواجد في البنزول على شكل دايمر Dimer(كجزيئة ثنائية).



مثال2: جزئة اليود البسيطة هي جزيئة غير قطبية وذوبانيتها في الماء تكون شحيحة وتستخلص عادة بواسطة CCl_4 على شكل I_2 ولكن عند أضافة أيون اليوديد (على شكل محلول يوديد البوتاسيوم مثلا) فسوف يتكون أيون معقد كما يلي:

$$I_2 + I^- \Longleftrightarrow I_3^-$$

أن تكون هذا المعقد سيكون في صالح زيادة الذوبانية في الطور المائي طبعا. كذلك الحال مع يوديد الزئبقيك مثلا:

$$HgI_2 + I^- \rightleftharpoons HgI_3^-$$
$$HgI_3^- + I^- \rightleftharpoons HgI_4^{-2}$$

أي زيادة في الذوبانية في الطور المائي بسبب تكون المعقد HgI_4^{-2} في حين يستخلص يوديد الزئبقيك على شكل HgI_2 في المذيب العضوي المناسب.

لكل هذه الأسباب يستعاض عن معامل التوزيع (K_d) بما يسمى نسبة التوزيع Distribution Ratio (D).

$$D = (C_A)_I / (C_A)_{II}$$

$$D = \frac{\text{كتلة أو تركيز المذاب (وبكل أشكال تواجده) في الطور الأول}}{\text{كتلة أو تركيز المذاب (وبكل أشكال تواجده) في الطور الثاني}}$$

وأضافة للتراكيز المولارية يمكن أستخدام التراكيز التي تعبر عن الكتلة.

$$D = [I_2]_o / [I_2]_o + [I^-_3]_{aq}$$

بينما معامل التوزيع:

$$Kd = [\ A\ ]_1 \ / \ [\ A\ ]_2$$

[ ]: تركيز مولاري.

ومعامل التوزيع Kd يكون مساويا لنسبة التوزيع D عندما تكون دقائق المكون A على نفس الحالة الجزيئية في الطورين.

$$\text{أي أن : } K_d = \frac{\text{كتلة أو تركيز المكون A في الطور الأول}}{\text{كتلة أو تركيز لنفس الصنف في الطور الثاني}}$$

وهو مساو عادة للطاقة الحرة اللازمة لنقل مول واحد من A من طور الى طور أخر (من الطور المائي مثلا الى الطور العضوي). وبالنسبة لجزيئة اليود واليوديد فأن:

$$D = K_d / (1 + K_f\ [I^-])$$

K_f هي ثابت تكوين المعقد.

فائدة: في كثير من الأدبيات تعتبر نسبة التوزيع D هي:

تركيز المذاب في الطور العضوي

D = ----------

تركيز المذاب في الطور المائي

ألا أننا في هذا الفصل سنعتبر أن نسبة التوزيع D:

تركيز المذاب في الطور الخفيف

D= ----------

تركيز المذاب في الطور الثقيل

ألا أذا أشير الى عكس ذلك.

كفاءة الفصل بأستخلاص سائل – سائل

$$m_{II} / m_0 = f (w_1, w_2 , v_1, v_2, n) = S$$

$$m_0 = (m_I + m_{II})$$

حيث أن:

m_{II} هي كتلة المذاب A في الطور رقم II و m_I هي كتلة المذاب A في الطور رقم I. والعوامل المذكورة في المعادلة هي:

w_1 و w_2: هي القوى المؤثرة بين الدقائق في الطور الأول والطور الثاني على التوالي.

v_1 و v_2: حجم الطور الأول والثاني على التوالي.

n: عدد مرات أعادة عمليات الفصل أو التوزيع.

من المعادلة أعلاه سنوضح تأثير كل عامل على كفاءة الأستخلاص في طرائق الأستخلاص بالمذيب:

س/ أيهما أكفأ في فصل مادة ما بطرائق الأستخلاص بالمذيب، الأستخلاص لمرة واحدة بحجم كبير من الطور الثاني، أم تجزئة هذه الكمية وأجراء

الأستخلاص بعدة مرات، وماهو تأثير أعادة الأستخلاص (n) من المرات على كفاءة الأسخلاص ؟

لغرض الجابة على كل هذه الأسئلة نرجع الى معادلة نسبة التوزيع

$$D = C_1 / C_2$$

وبما أن التركيز= الكتلة / الحجم

وبعد عدة معادلات وتعويضات نحصل على المعادلة الأتية:

$$X_n / X_0 = m_n / m_o = (DV_1 / DV_1 + V_2)^n$$

هذا اذا كانت المادة مذابة أصلا في الطور الخفيف وبذلك نستخدم معادلة الطور الخفيف.

أما أذا كانت المادة مذابة في الطور الثقيل فتستخدم المعادلة التالية:

$$X_n / X_0 = m_n / m_o = (V_2 / DV_1 + V_2)^n$$

حيث: V_1, V_2: حجم الطور الخفيف والثقيل على التوالي.

m_0, X_0: كتلة وتركيز المذاب الأصلية قبل أجراء الأستخلاص.

m_n, X_n: كتلة وتركيز المذاب المتبقية بعد أجراء الأستخلاص.

D: نسبة التوزيع.

n: عدد مرات الأستخلاص.

وكما تعلمنا سابقا أن نسبة التوزيع تساوي:

تركيز المادة المذابة في الطور الخفيف

D= ----------

تركيز المادة المذابة في الطور الثقيل

أما أذا كانت D = ---------- تركيز المذاب في الطور العضوي

تركيز المذاب في الطور المائي

وأن المادة (المكون) مذابة أصلا في الطور المائي بغض النظر عن كون الطور خفيف ام ثقيل فيجب أستخدام معادلة الطور الثقيل ويمكن كتابة المعادلة بالشكل التالي:

$$m_n / m_o = (V_w / DV_o + V_w)^n$$

حيث: V_o مل هو حجم الطور العضوي.

V_w مل هو حجم الطور المائي.

m_n كتلة المادة المتبقية في الطور المائي بعد n مرة من الأستخلاص.

m_o كتلة أو كمية المادة الأصلية المذابة في الطور المائي قبل أجراء عملية الأستخلاص.

أمثلة حول حجم الأطوار وأعادة عملية الأستخلاص:

مثال1: كم هي النسبة المئوية لكلوريد الحديديك $FeCl_3$ (مذاب في طور مائي يحوي HCl) الذي يمكن أن تستخلص بأستخدام الداي أثيل أيثر (طور خفيف) لمرتين ؟ علما بأن في كل مرة أستخلاص يستخدم من الأيثر حجم مساو لحجم الماء (الماء طور ثقيل) وأن نسبة التوزيع D= 9.

الحل: المادة مذابة في الماء أي في الطور الثقيل ولذا تنطبق المعادلة التالية:

$$m_n / m_o = (V_2 / DV_1 + V_2)^n$$

وبما أن: $V_2 = V_1$ وأن $n = 2$

$$m_n / m_o = (1 / D + 1)^2 = (1 / 9 + 1)^2 = 1/ 100 = 0.01$$

0.01*100=1% نسبة المادة المتبقية في الطور المائي بعدعمليتي أستخلاص

∴ نسبة المادة المستخلصة بالأيثر هي: 100 -1 = 99 = % 99

س/ كم هي النسبة المئوية للأستخلاص بعد عملية أستخلاص واحدة؟

$$m_n / m_o = (1 / D + 1) = (1 / 9 + 1) = 1/ 10 = 0.1$$

0.1 * 10=10% نسبة المادة المتبقية في الطور المائي بعدعمليتي أستخلاص

مكتبة الامانى
استنساخ - طباعة - هدايا

- نسبة المادة المستخلصة بالأيثر هي: 100 -10 = 90 = % 90

Or: % E = 100 D / D + 1

% E = 100 * 9 / 9 + 1 = 900 / 10 = % 90

مثال 2: 20 مل من الماء تحوي على حامض البيوتريك بتركيز 0.002M أستخلص الحامض بأستخدام 10مل من الداي أيثر (طور خفيف)، بعدعملية أستخلاص واحدة بقيت في الطور المائي 0.0005M من حامض البيوتيريك:

A - كم هي نسبة التوزيع D B- كم هي النسبة المئوية للأستخلاص ؟

الحل: أ- بما أن حامض البيوتيريك مذاب أصلا في الطور الثقيل (الماء) لذا نستخدم المعادلة التالية للمساعدة في الحل:

$$X_n / X_0 = (V_2 / DV_1+V_2)^n$$

$V_1 = 10$ مل ، $V_2 = 20$ مل

$$X_n / X_0 = (20 / D10 + 20)^1$$

وبما أن $X_n = 0.0005M$ و $X_0 = 0.002M$

$$0.0005 / 0.002 = (20 / D10 + 20)^1$$

ومنها فأن $D = 6$

ب-

$$X_n / X_0 = (V_2 / DV_1+V_2)^n \quad \leftarrow \quad D = \frac{\quad}{\quad}$$

$$X_n / X_0 = (20 / 6*10 + 20)^1 = 20 / 80 = 1/4$$

- نسبة المتبقي = 1/4 * 100 = 25% ونسبة المستخلص = 75%.

س/ كم هي نسبة المستخلص بعد عمليتي أستخلاص.

$$X_n / X_0 = (V_2 / DV_1+V_2)^n$$

$$X_n / X_0 = (20 / 6*10 + 20)^2 = (20 / 80)^2 = (1/4)^2 = 1/16$$

- نسبة المتبقي = 1/16 * 100 = 6.25% ونسبة المستخلص = 93.75%.

مثال3: 50 مل من الماء تحوي 0.1 غم من اليود المطلوب:

A- معرفة كمية اليود المتبقية في المحلول المائي بعد عملية أستخلاص واحدة بأستخدام 25مل من رابع كلوريد الكاربون (طور ثقيل).

B- بعد ثلاث عمليات استخلاص بأستخدام 8.33مل من رابع كلوريد الكاربون في كل مرة. علما أن D= $\frac{1}{85}$ على أساس D = التركيز في الطور الخفيف/ التركيز في الطور الثقيل.

الحل: نظرا لأن اليود مذاب في الطور الخفيف فنستخدم المعادلة التالية للمساعدة في الحل حيث أن:

$$m_n / m_o = (DV_1 / DV_1 + V_2)^n$$

$V_1 = 50$ مل ، $V_2 = 25$ مل ، $D = \frac{1}{85}$ ، $m_o = 0.1$ غم.

$$m_n = 0.1 \left(\frac{50}{85} / \frac{50}{85} + 25\right)^1 = 0.0023 \text{ gm} = 2.3 \times 10^{-3} \text{ gm}$$

ب- بعد ثلاث عمليات أستخلاص تكون:

$$m_n = 0.1 \left(\frac{50}{85} / \frac{50}{85} + 8.33\right)^3 = 0.000029 \text{ gm} = 2.9 \times 10^{-5} \text{ gm}$$

يكاد يكون الأستخلاص تاما. من هذا المثال يتضح أن الأستخلاص عدة مرات هو أكفأ من الأستخلاص لمرة واحدة (بنفس الحجم طبعا).

مثال4: اذا كانت نسبة التوزيع المادة A هي $D_A = 10$ وأن نسبة التوزيع المادة B هي $D_B = 0.1$ في نظام أستخلاص يكون فيه $V_1 = V_2$ والمادتين مذابتين أصلا في الطور الثقيل، فكم ستكون نسبة أستخلاص المادتين بعد عملية أستخلاص واحدة وبعد عمليتي أستخلاص.

الحل: بما أن المادتين مذابتين أصلا في الطور الثقيل فيجب أستخدام المعادلة التالية لحل هذا المثال، حيث:

$$m_n / m_o = (V_2 / DV_1 + V_2)^n$$

وبما أن: $V_2 = V_1$

أ- عند الأستخلاص لمرة واحدة فأن n =1 وبالنسبة للمادة A فأن:

$$m_{nA} / m_{oA} = (1 / D + 1) = (1 / 10 + 1) = 1/ 11 = 0.091$$

الكمية المتبقية من A في الطور الثقيل

اي أن : ---------- = 100*0.091 = %9.1

كمية A الأصلية قبل الأستخلاص

- كمية المادة المستخلصة من A

---------- = %100 - % 9.1 = % 90.9

كمية A الأصلية قبل الأستخلاص

أما بالنسبة للمادة B فأن:

$$m_{nB} / m_{oB} = (1 / D + 1) = (1 / 0.1 + 1) = 1/ 1.1 = 0. 909$$

الكمية المتبقية من B في الطور الثقيل

اي أن : ---------- = 100*0.909 = %90.9

كمية B الأصلية قبل الأستخلاص

اي أن نسبة أستخلاصه = %100- 90.9 % = %9.1

ب- أما بعد عمليتي أستخلاص أي n =2 فأن:

$$m_{nA} / m_{oA} = (1 / D + 1)^n = (1 / 10 + 1)^2 = 1/ 121 = 0.00826$$

الكمية المتبقية من A في الطور الثقيل

اي أن :---------- = 100*0.0082=%0.82

كمية A الأصلية قبل الأستخلاص

وعليه فأن الكمية المستخلصة من A هي 99.17 %. وعلى الرغم من كفاءة الفصل هذه ألا أن ما يستخلص من B سيكون كبيرا أيضا، حيث:

$$m_{nB} / m_{oB} = (1 / D + 1)^n = (1/ 0.1+1)^2 = (1/ 1.1)^2 = 0.826$$

كمية المتبقي من B

أي أن : ---------- = 100 * 0.826 = % 82.6

الكمية الأصلية من B

أي أن نسبة ما يستخلص من B = 17.4 %. هذا يعني كفاءة فصل عالية بالنسبة للمادة A ولكن في نفس الوقت أنتقائية Selectivity واطئة، وذلك لأن أستخلاص المكون غير المرغوب به B سيزداد هو الأخر.

معامل الفصل

أن تكرار عمليات الأستخلاص لا يكون ناجحا ألا أذا كانت نسبة التوزيع للمكون الأول اكبر بكثير من نسبة التوزيع للمكون الثاني. ويستخدم معامل الفصل α كمقياس لأمكانية فصل المكونين A و B.

$$\alpha = D_A / D_B$$

ومن المتفق عليه أن توضع نسبة التوزيع الأكبر في البسط أي: $D_A > D_B$ أن الأختيار المناسب لأنظمة الفصل وتعديل حجوم الأطوار هي من الشروط المهمة لجعل قيمة معامل الفصل α أكبر ما يمكن.

يمكن الحصول على أحسن فصل عن طريق التحكم فى حجم الطور الأول والثاني وللحصول على افضل نسبة لهذين الحجمين من العلاقة التالية: والتي تسمى معادلة Bush

$$\frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{1}{D_A D_B}\right)^{1/2}$$

وبالطبع للوصول الى طريقة فصل نوعية Specific خاص بالمكون (A) دون المكونات الأخرى هو أمر غير ممكن من الناحية العملية. ولكن المحلل الكيمياتي يطمح الى أيجاد الشروط الملائمة للحصول على أعلى أنتقائية

ممكنة. ومن هذه الشروط، التحكم بالعوامل الأخرى المؤثرة على الأتزان في عمليات الفصل، كالدالة الحامضية، أو أستخدام عوامل حجب أو المسك وغيرها.

النسبة المئوية للأستخلاص

يرمز للنسبة المئوية للأستخلاص بالحرف E. ولغرض أيجاد قيمة %E لمادة مذابة في الطور المائي بعد أستخلاصها لمرة واحدة فأن:

$$\text{النسبة المئوية للأستخلاص} = \frac{\text{الكمية التي أنتقلت الى الطور العضوي}}{\text{الكمية الكلية في الطور العضوي والمائي}} \times 100$$

أي أن:

$$\%E = \frac{Co\,Vo}{CoVo+CwVw} \times 100$$

حيث ان: C_o تركيز المادة في الطور العضوي.

C_w تركيز المادة في الطور المائي.

V_o , V_w حجم الطور العضوي والمائي على التوالي.

وعند قسمة البسط والمقام للطرف الأيمن من المعادلة على C_w وبما أن $D=C_o/C_w$ فان:

$$\%E = \frac{D\,Vo}{DVo + Vw} \times 100$$

$$\text{Or} \quad \%E = \frac{D}{D + Vw/Vo} \times 100$$

وعند أستخدام حجوم متساوية من الطورين فأن:

$$\%E = \frac{100\,D}{D+1}$$

وتصح هذه المعادلات في حالة أجراء عملية أستخلاص لمرة واحدة فقط وأن نسبة التوزيع تساوي التركيز في الطور العضوي على المائي. ومن المفيد ان نذكر أن الفصل يعتبر تاما أذا كانت نسبة الأستخلاص 99.9% وهذا يتطلب أن تكون قيمة D = 1000 أو أكثر عندما $V_w = V_o$ وأجراء عملية أستخلاص واحدة.

مكتبة الامانى
النسخة الاصلية

2- القوى المؤثرة بين الدقائق في الطورين:

أنظمة الأستخلاص

تمت مناقشة تأثير حجوم الأطوار وعدد مرات الأستخلاص على كفاءة الفصل، أما القوى المؤثرة بين الدقائق في كل طور من الأطوار فتتوقف على عدة عوامل منها الذوبانية وحاصل الأذابة والتوزيع.

وبصورة عامة يمكن أجمال هذه القوى بما يلي:

1- أمتلاك المذاب أو المذيب أو كليهما دايبول ثابت.

2- أمكانية خلق دايبول في دقائق مكون عن طريق الحث(induced dipole) بسبب أمتلاك المكون الأخرعلى دايبول ثابت.

3- كما أن هنالك قوى غير قوى الأستقطاب تؤثر هي الأخرى على الذوبانية مثل قوى التشتت Dispersion.

4- يضاف الى كل ذلك قوى كيميائية، كالمقدرة على بناء شبكة أيونية، أو تكوين أواصر هيدروجنية، أو تكوين معقدات، أو حصول تفاعلات أكسدة أو أختزال.

وتبعا لهذة القوى فمن الممكن تصنيف أنظمة الأستخلاص (بصورة غير دقيقة) الى صنفين أو نظامين:

أ- النظام الأول هو أستخلاص الجزيئات البسيطة بأستخدام مذيبات خاملة. والقوى المؤثرة هنا هي قوى فيزيائية على الأغلب، على الرغم من ان دور القوى الكيميائية (كتكوين الأواصر الهيدروجنية) ينبغي أن لا يستهان بها.

ب- النظام الثاني فهو الذي يعتمد على التفاعلات الكيميائية لتكوين جزيئات قابلة للأستخلاص.

أ- أستخلاص جزيئات بسيطة بمذيب عضوي

نظام الأستخلاص هذا يعتمد على توزيع الجزيئات البسيطة مثل جزيئة اليود I_2 بين طورين أحدهما مائي والأخر عضوي غير قطبي لايمتزج مع الطور المائي من جهة، ولايوجد تأثير متبادل يذكر بين الطورين من جهة أخرى.

مكتبة الامانى
استنساخ - طباعة - تجليد

أن أختلاف ذوبانية الجزيئة في الطورين هي التي ستحدد نسبة توزيعها على الأغلب. وبما أن جزيئات مثل اليود هي جزيئات تساهمية فستكون ذوبانيتها في الطور العضوي أعلى عادة.

*أن التأثير المتبادل بين جزيئات المذيب العضوي هو أقل من ذلك التأثير الموجود بين جزيئات الماء، هذا يعني أن الطاقة في الطور العضوي تكون أقل مما هي عليه في الطور المائي، الأمر الذي يجعل الطور العضوي مهيأ لأستقبال مثل هذه الجزيئات (وخاصة اذا كانت جزيئات كبيرة) أكثر من الطور المائي.

*أن نسبة التوزيع بين الطور العضوي والمائي تزداد لصالح الجزيئات الكبيرة (تقل الذوبانية في الطور المائي كلما كانت الجزيئة كبيرة)، فمثلا نسبة توزيع الأنيلين بين الماء والبنزول هي 10 بينما نسبة توزيع 2-Naphthylamine هي 280.

*تزداد ذوبانيتها الغازات الخاملة من الهليوم He الى الزينون Xe في المذيب العضوي بزيادة الوزن الذري (حجم الجزيئة).

*زيادة طول السلسلة الكاربونية يؤدي الى زيادة معامل التوزيع بمقدار 4 تقريبا لكل مجموعة CH_2 جديدة تضاف الى السلسلة.

*وجود الذرات الهالوجينية يؤدي الى زيادة أستخلاص المذاب من قبل الطور العضوي.

★ (أذا: تزداد قيمة D ل*صالح الجزيئات الكبيرة *زيادة طول السلسة الكاربونية *وجود ذرة هالوجين *زيادة الوزن الذري للغازات الخاملة).

★ *** تنخفض نسبة التوزيع في الطور العضوي لصالح الطور المائي في الحالات التالية: وجود مجاميع مثل OH- في الكحولات و COOH- في الحوامض الكاربونية بسبب تكوينها أواصر هيدروجينية مع جزيئات الماء.

جدول (9-1): يبين نسبة التوزيع بين الداي أثيل أيثر والماء.

المركب	D = Co/Cw
$(CH_3CH_2CH_2CH_2I)$ Butyl Iodide	$3x10^3$
$(CH_3CH_2CH_2CH_3)$ n-Butane	$2x10^2$
$(CH_3CH_2CH_2CH_2OH)$ n-Butanol	7.4
$(CH_3CH_2CH_2COOH)$ n-Buteric acid	6.5

ب- النظام الذي يعتمد على التفاعلات الكيميائية :

أن الأملاح اللاعضوية المتمياة Hydrated inorganic salts لها قابلية ذوبان في الماء أكبر من قابلية ذوبانها في المذيبات العضوية مثل البنزين والكلوروفورم وغيرها.

بينما المركبات العضوية تكون أكثر ذوبانا في المذيبات العضوية وأقل ذوبانا في الماء، ما لم تكن حاوية على مجاميع محبة للماء (سامحة للماء مثل مجاميع الهيدروكسيل والكاربوكسيل والسلفونيك وغيرها) بصورة كافية.

ومن الممكن تخفيض ذوبانية الأملاح اللاعضوية، عن طريق تفاعلها مع الكواشف العضوية وتكوين مركبات أو جزيئات جديدة مع الكاشف العضوي، أن من خاصية هذه الكواشف هو طرد (أو أحلال محل) جزيئة الماء المتحدة مع الأيونات الفلزية، والتي هي أحد أسباب أرتفاع قابلية الذوبان في الماء.

أن هذه الخاصية لكثير من الكواشف االعضوية تقود الى تكوين مركبات أو بالأحرى معقدات مع الأيونات الفلزية والمعقدات غير المشحونة المتكونة من الكواشف العضوية والكاتيونات تكون على الأغلب سهلة الذوبان في المذيبات العضوية وصعبة الذوبان في الماء (قوى التشتت).

أن تكوين هذه المعقدات يتم بطريقتين:

1- أتحاد أيوني Ion Association: وفيه تتكون المعقدات من أتحاد مجموعة أيونية تضم الأيونات اللأعضوية مع مجموعة أيونية معاكسة لها بالشحنة تضم الكاشف العضوي. والمعقدات المتكونة تكون غير مشحونة، وسهلة الذوبان في المذيبات العضوية. تسمى المعقدات الناتجة عن هذا الأتحاد

بالأزواج الأيونية. هنالك نوعان مهمان من هذه المعقدات بالنسبة للأستخلاص بالمذيب:

أ- النوع الأول يكون فيه الفلز في مجموعة الأنيون والكاشف العضوي في مجموعة الكاتيون. وهذه الأزواج الأيونية تنتج عادة عند أتحاد كاشف يحوي على أيون عضوي كبير مثل Tetraphenylarsonium مع أيون فلزي مثل البورينات Perrehnat حيث يتكون المعقد Tetraphenylarsonium perrehnat

$[(C_6H_5)_4As]^+ (ReO_4)^-$

ب- النوع الثاني يقع الفلز في المجموعة الموجبة للزوج الأيوني. في هذه المعقدات تشترك جزيئات المذيب أحيانا في تكوين الزوج الأيوني. مثال عند أستخلاص نترات اليورانيل $UO_2(NO_3)_2$ بواسطة الكحول الأيزوبيوتيلي يتكون المعقد $[UO_2(Bu^i\ OH)_6]\ (NO_3)_2$ والتي تشترك جزيئات المذيب في تكوينه.

2- المعقدات الناتجة عن طريق تكوين أواصر تناسقية بين الكاشف العضوي وأيون الفلز: وهذا الطريق يقود الى تكوين معقدات مخلبية Chelation. وفي هذه المعقدات يتعاضد Coordinate الأيون الفلزي المركزي مع كاشف عضوي متعدد القاعدة لتكوين معقد حلقي (مخلبي) مستقر. يسمى الكاشف العضوي الذي يساهم في تكوين المعقدات بالعضيدة (Ligand). وهنالك الكثير من الكواشف العضوية التي تعمل كليكاندات لتكوين معقدات حلقية مثل: أسيتونات الأسيتيل Acetylacetonate أو الكوبفرون Cupferron حيث يكون مع الحديد مثلا المعقد الحلقي Ferric Cupferrate وهنالك أمثلة لكواشف عضوية كثيرة لها مثل هذه الخاصية مثل الداي ثيازون والداي مثيل كلايوكسيم والداي فنيل كاربازون و 8-hydroxyquinoline وغيرها.

☆ أن المعقدات المخلبية أو الحلقية تكون عادة عالية الأستقرار في الطور المائي الأمر الذي يسهل عملية الأستخلاص، حيث كلما ازداد أستقرار المعقد قلت ذوبانيته في الطور المائي، هذا يعني زيادة في كفاءة الأستخلاص.

تأثير الدالة الحامضية pH على النسبة المئوية للأستخلاص E

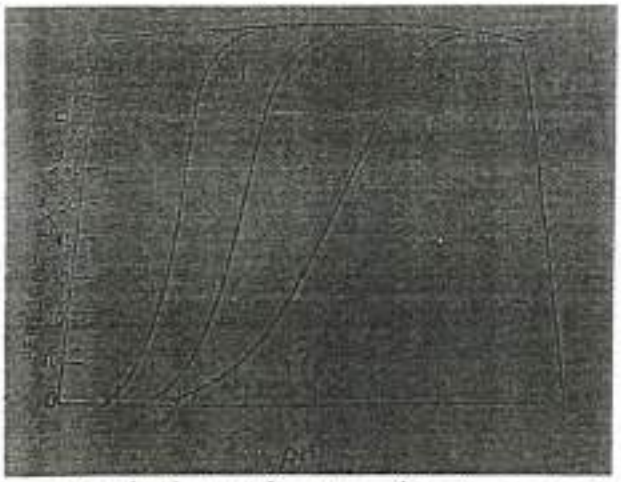
أن النسبة المئوية لأستخلاص أيون الفلز المذاب الذي تكافؤه n تتأثر بالدالة الحامضية حسب المعادلة التالية:

$$\mathbf{Log\ K^{*} + n\ pH = log\ E - log\ (100-E)}$$

حيث: E = النسبة المئوية لأستخلاص أيون الفلز المذاب الذي تكافؤه =n.

K^{*} = تمثل ثوابت تفكك المعقد والكاشف ونسبة توزيعهم بين الطورين العضوي والمائي.

عند رسم E مقابل pH المحلول نحصل على منحني بشكل حرف S وأن أنحدار هذا المنحني يعتمد على قيمة تكافؤ العنصر n كما في الشكل (9-1):



الشكل رقم (9-1): العلاقة بين النسبة المئوية للأستخلاص و pH.

والجدول (9-2) يبين أفضل pH لأستخلاص بعض الأيونات الفلزية بوجود كاشف الدايثيازون كعامل تعقيد والكلوروفورم كمذيب عضوي:

جدول رقم (9-2): أفضل دالة حامضية لأستخلاص بعض الأيونات.

أيون الفلز	CuII	HgII	Ag	Sn	Co	Ni	Zn
أحسن pH للأستخلاص	1	1-2	1-2	6-9	7-9	8	8.5-11

واضح من الجدول (9-2) أن السيطرة على pH المحلول (باستخدام محلول منظم مثلا) تتيح أستخلاص الأيونات التي تقع ضمن حدود هذه المنطقة من ال pH مضافا لها أيونات الفلزات التي يمكن أن تستخلص بمحلول له pH أوطأ. وعلى هذا فهنالك أمكانية فصل مجموعة النحاس والزئبق والفضة (pH واطئ 1-2) عن المجموعة الأخرى في الجدول (pH عال 6-11) والعكس غير صحيح أي في pH = 7 مثلا يستخلص كل من الكوبلت والقصدير أضافة الى الفضة والزئبق والنحاس. كما أن أستخدام عوامل الحجب (المسك) يساعد في جعل طريقة الفصل أنتقائية.

★ س/ كيف يمكن أستخلاص النحاس الثنائي والزئبق الثنائي أذا كانت الدالة الحامضية لكليهما بحدود (1-2) أي كيف يمكن السيطرة على عملية الأستخلاص لكل أيون على حدة؟

ج/ في pH = 2 يستخلص النحاس الثنائي والزئبق الثنائي على شكل دايثيازونات في رابع كلوريد الكاربون ولكن عند أضافة محلول EDTA الى هذا النظام فسيحصل تنافس بين EDTA من جهة والدايثيازون من جهة أخرى على أيوني الزئبق والنحاس. وبما أن معقد EDTA مع الزئبق هو أضعف من معقد الزئبق مع الدايثيازون والعكس صحيح بالنسبة للنحاس حيث أن معقده مع EDTA هو الأقوى فالنتيجة سيبقى هو الأقوى فالنتيجة سيبقى النحاس على شكل معقد مع EDTA ذائب في الطور المائي بينما يكون الزئبق معقدا مع الدايثيازون ذائب في رابع كلوريد الكاربون.

K_{ex} لمعقد الدايثيازون مع الزئبق = 10^{27} ومع النحاس = 10^{10} (K_f معقد الزئبق مع EDTA= $10^{21.9}$ ومع النحاس $10^{18.8}$) هذا يعني أن العملية تؤدي الى أستخلاص الزئبق دون النحاس.

تقنيات الأستخلاص

هنالك طريقتين مهمتين تستخدمان في الأستخلاص السائلي: الطريقة الأولى هي الطريقة البسيطة والطريقة أو التقنية الثانية هي طريقة الأستخلاص المستمر.

مكتبة الاماني
النسخة الاصلية

1- الطريقة البسيطة: وهي التقنية التي تعتمد على أستخدام كميات أو دفعات صغيرة (Batch Extraction) من المذيب العضوي بعملية أستخلاص واحدة أو بضعة عمليات. وتستخدم هذه الطريقة بشكل واسع في عمليات الأستخلاص بالمذيب ويكون أستخدامها ناجحا عندما تختلف نسبة توزيع المكونات المطلوب فصلها أختلافا كبيرا. وأن عدة أستخلاصات كفيلة بفصل المذاب المطلوب عن بقية المواد المذابة بنسبة عالية. أما أذا كان الفرق بين نسبة توزيع المكونات ليس كبيرا لدرجة كافية فيمكن زيادة أنتقائية الفصل عن طريق السيطرة على حامضية المحلول أو أستخدام مواسك.

وتجري هذه العملية عادة باستخدام قمع الفصل الأعتيادي حيث المحلول الحاوي على المكونات المذابة (عادة محلول مائي) في داخل هذا القمع بحجم معين ثم يضاف حجم معين من المذيب العضوي لوحده أو مذابا فيه كاشف عضوي أذا تطلب الأمر تكوين معقدات. وربما يتطلب الأمر ضبط الدالة الحامضية للمحلول أو أستخدام عوامل حجب حسب طريقة الفصل المختارة.

ثم يرج القمع بشكل جيد لغرض مزج الطورين وأتاحة الفرصة لحصول تماس جيد بين دقائق كل منهما. ويستمر المزج عادة حتى حصول حالة التوازن وهذا يتطلب على الأقل دقيقة أو دقيقتين من الرج المستمر.

ثم يترك القمع ساكنا لغرض الترکيد حيث ينفصل الطوران عن بعضهما البعض بعد فترة زمنية قصيرة. وعند أنتهاء العملية وفصل الطورين تجري أحيانا عمليات أخرى منها: الغسل العكسي والأسترداد وأستكمال التحليل.

2- طريقة الأستخلاص المستمر Continuous Extraction:

تستخدم هذه الطريقة بصورة عامة لغرض أستخلاص المواد التي لها نسبة توزيع (أو معامل توزيع) واطئة حيث تعجز الدفعات الصغيرة من تحقيق هذا الغرض بسبب فقدان كميات لا يستهان بها من المادة المطلوبة نتيجة لأعادة الأستخلاص لعشرات أو مئات من المرات للحصول على نقاوة عالية وتعتبر طريقة كفوة.

مكتبة الاماني
استنساخ - طباعة - مدارية

أسئلة الفصل التاسع

9-1/ نسبة توزيع المكون X بين رابع كلوريد الكاربون والماء هي 19. أحسب تركيز X المتبقي في الطور المائي بعد معاملة 50 مل من 0.1 M من X (على أنها لا تتفكك ولا تتحد) مع:

أ- (50) مل من رابع كلوريد الكاربون.
ب- مرتا أستخلاص كل مرة 25 مل من رابع كلوريد الكاربون.
ج- خمس مرات كل مرة مع 10 مل من رابع كلوريد الكاربون.

9-2/ نسبة توزيع المادة Y هي 7 بين hexanol -2 والماء. ما هو تركيز Y المتبقي في الطور المائي أذا أستخلصت 20 مل من 0.01 M من المادة Y مع: أ- مرتان كل مرة مع 10 مل من الكحول.
ب- خمس مرات كل مرة مع 4 مل من الكحول.

9-3/ كم هو حجم الكحول اللازم لأنقاص تركيز Y (في السؤال السابق) في الطور المائي الى أقل من 10^{-4} M اذا أستخلصت 50 مل من 0.1 M من المادة Y في عملية أستخلاص واحدة.

9-4/ ماهو السبب في كون الكحول المثيلي جيد الذوبان في الماء بينما الكحول الأميلي ردئ الذوبان في الماء؟

9-5/ ما هو السبب في عدم صلاحية الكحول الأثيلي لأستخلاص اليود من الطور المائي؟

9-6/ ما هو السبب في الأستعاضة عن معامل التوزيع عن نسبة التوزيع؟

9-7/ لبتر من الماء يحتوي على 1.2 غم من اليود (الماء طور خفيف) أستخلص اليود بأستخدام كبريتيد الكاربون (طور ثقيل). واذا كانت نسبة التوزيع $\frac{1}{588}$ فكم هي كمية اليود المتبقية في الطور المائي في:

9-17/ من محلول حامض HCl أستخلص % 99 من الحديد الثلاثي بواسطة الأيثر. أحسب نسبة التوزيع ($\frac{\text{طور عضوي}}{\text{طور مائي}}$) اذا علمت أن حجم الأيثر المستخدم هو ضعف حجم الطور المائي المحمض؟

9-18/ بعد أيجاد نسبة توزيع الحديد الثلاثي بين الأيثر والماء في السؤال السابق . أحسب عدد مليغرامات Fe^{3+} التي تبقى في الطور المائي (محمض بحامض HCl) عند معالجة 50 مل من محلول HCl المائي الذي يحوي على 0.25 غم من Fe^{3+} مع 150 مل من الأيثر بعملية أستخلاص واحدة وبعمليتي أستخلاص.

9-20/ 25 مل من حامض عضوي ضعيف تركيزه 0.2 M خفف الى 50 مل بواسطة حامض البركلوريك (2N) وأستخلص بمذيب عضوي مناسب حيث وجد أن الطور العضوي لا يحوي على أيونات وأن التركيز فيه يساوي 0.0612 M. أحسب معامل التوزيع لهذا الحامض.

الكروماتوغرافياChromatography

الكروماتوغرافيا:

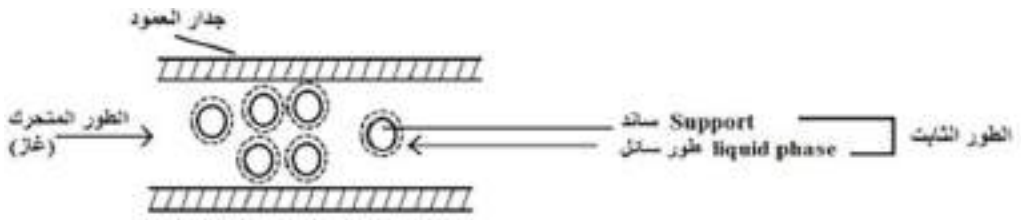
هي طريقة لفصل وتنقية المواد الكيميائية من مزائجها.

نشأت فكرة الكروماتوغرافيا على يد العالم الروسي تسويت سنة1901 م عندما حاول فصل الصبغات النباتية الملونة ، ولهذا أعطاها اسم الكروماتوغرافي (كلمة chroma باللغة اللاتينية معناها لون) والآن تُتبع هذه الطريقة بنجاح في فصل جميع المواد غير الملونة من مزائجها سواء الصلبة أو السائلة أو الغازية.

وتعتمد على توزع المواد في مزائجها بين طورين:

1) الطور المتحرك (Mobile phase): وهو يمارس فعل الطرد والتحريك, إما أن يكون سائل (الكروماتوغرافيا السائلة) أو غاز (الكرماتوغرافيا الغازية).

2) الطور الساكن (Stationary phase): وهو يمارس فعل الاحتجاز والتأخير,إما أن يكون مادة صلبة عارية أو مغطاة بطبقة من مادة بوليميرية تعطيها صفة ساكنة كالسيليكا او الألومينا (اوكسيد الألمنيوم).



أنواع التحليل الكروماتوغرافي:

ويمكن تقسيم التحليل الكروماتوغرافي حسب نوع القوى المسؤولة عن الفصل التي تتوقف بدورها على الطور الساكن المستخدم إلى ثلاثة أنواع:

أ- كروماتوغرافيا الإدمصاص (الإمتزاز)Adsorption :

ويقصد به التحليل الكروماتوغرافي عن طريق الإدمصاص على السطح, والطور الساكن هنا مادة صلبة عارية.

ب- كروماتوغرافيا التوزيعPartition :

ويقصد به التحليل الكروماتوغرافي عن طريق الاختلاف في انحلالية المادة المراد فصلها مابين الطورين الساكن والمتحرك، ويشترط في الطور الساكن أن يكون سائل مشرّب أو مطعم على مادة صلبة.

ج- كروماتوغرافيا التبادل الأيونيIon-exchange Chromatography: IEC :

ويقصد به التحليل الكروماتوغرافي عن طريق تبادل الأيونات بين المادة المراد فصلها وبين أيونات السطح الذي يُحدث عملية التبادل وهي مادة كيميائية راتنجية ويمثل الطور الساكن.

طرق الفصل الكروموتوغرافيا:

ومن أدوات الفصل نستخدم الورقة والطبقة الرقيقة والعمود , وتؤدي إلى نشوء فئات من طرق الكروموتوغرافيا:

1- الكروماتوغرافيا المستوية: Plane

*كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقةTLC

سميت بـTLC اختصار ل Thin Layer Chromatograph وتستخدم بهدف فصل مواد المزيج لمعرفة ألوانه لكن لا نحصل على مادة اللون بشكل محسوس.

حيث يوجد على الطرف الخلفي لصفيحة ال TLC معدن ألومنيوم أو حديد أومغطاة بالسيليكا وهو الطور الساكن.

*الكروماتوغرافيا الورقيةPC

يتألف الطور الساكن من صفيحة من الورق، حيث أُستخدم ورق الترشيح العادي في عمليات الفصل الكروماتوغرافي يمكن أن تكون بنية الورق من السيللوز أو الورق المعالج كيميائيًا, يتدفق الطور المتحرك السائل في شعريات الورقة مسببةً الفصل الكروماتوغرافي.

ومن فوائد هذه الطريقة بقاء المناطق المفصولة على الورقة ذاتها، حيث يمكن التعرف عليها أو استخلاصها.

يمكن اختيار شكل النسيج المكون للورقة وسماكتها حسب طبيعة المواد المراد فصلها، أما أبعاد الورقة المستخدمة فهي عادة 1,5-2,5 سم عرضًا و 25-30 سم طولاً.

وطريقة الفصل مشابهة لل TLC لكنها تحتاج لوقت أطول نوعا ما.

2- الكروماتوغرافيا العمود: Column

*الكروماتوغرافيا السائلةLC

أ: كروماتوغرافيا سائل- سائل. LLC

ب: كروماتوغرافيا سائل- صلب. LSC

تختلف الكروماتوغرافيا السائلة عن الطرق الأخرى بأن الطور الساكن مؤلف من مادة خاملة مثل السيليكا أو البولي سيتارين المحتوي على مكونات أيونية مثل مجموعات الكربوكسيل أو مجموعات الأمونيوم , حيث يمكن أن تتبادل المكونات الأولية في العينة المارة في العمود مع المكونات الأيونية في الطور الساكن مؤدية إلى فصلها عن مكونات العينة الأخرى, يستعمل في كروموتوغرافيا العمود عادة الزجاج لدعم الطور الصلب.

3- الكروموتوغرافيا الغازيةGC

تعد هذه التقنية وسيلة تحليلة مهمة لتحليل المواد الغذائية , وتكتسب أهميتها في دراسة تركيب الحوامض الدهنية في الدهون والزيوت.

يتكون الطور الغازي (المتحرك) غالبا من غاز خامل يمكن أن يكون الهيدروجين أو الهيليوم أو الآزوت ويسمى الغاز الحامل وينساب الغاز عبر عمود في درجة حرارة معينة تتراوح بين 60م إلى أكثر من 200م لكي يتحول إلى أبخرة ويتم فصلها.

الصفات التي يجب توفرها في المادة المراد فصلها بالكروماتوغرافيا الغازية:

1 .أن تكون قابلة للتطاير في درجة حرارة العمود.

2. أن تكون المادة ثابتة حراريًا لا تتفكك في درجة حرارة العمود.

كفاءة الفصل الكروماتوكرافي

هناك نظريتان تناولت تفسير اهم العوامل التي تزيد كفاءة الفصل التحليلي وهي:

1 -نظرية الصفائحPlate Theory

2 -نظرية السرعة Rate Theory

اولا /// نظرية الصفائح

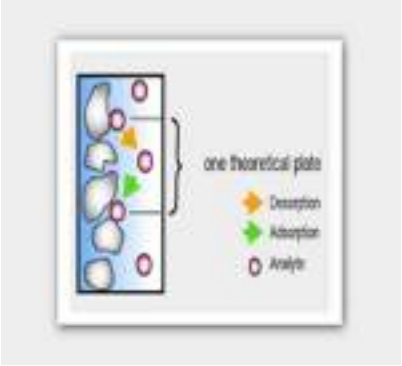
تتضمن النظرية ان العمود الكروماتوغرافي يحتوي على عدد كبير من القطع المتشابهة او الصفائح النظرية وفي كل منها يتم التوازن.

وقد افترضت النظرية ان العملية الكروماتوغرافيا هي عملية مستمرة وليس عمليات متقطعة وكلما زادت عدد الصفائح النظرية كانت الذروات اضيق وقريبة للوصول الى السلوك المثالي وبالتالي وبالتالي زيادة كفاءة الفصل .

وهناك طريقتان لزيادة كفاءة الفصل ممن خلال:

1 -زيادة طول العمود.

2- زيادة عدد الصفائح النظرية في وحدة واحدة من طول العمود.



ثانيا // نظرية السرعةRate Theory

تقترح ان مكونات النموذج تنتقل الى طريق الوسط الكرماتوكرافي بسرع مختلفة. والحقيقة فالمكونات تنتقل على الطو الساكن بمساعدة الطور المتحرك الذي يسير على الطور الساكن بسرعة ثابتة. لذا فان اختلاف سرعة انتقال المكونات عن بعضها البعض تعبرعن الفترة الزمنية التي يحتفظ فيها الطور الساكن لكل مكون من المكونات عند نفس النقطة. فأذا كانت فترة استبقاء احدى المكونين أطول من فترة استبقاء المكون الأخر, فيستم خروج المكون ذو فترة الأستبقاء الأقل اولا من عمود الفصل, وبالتالي يتم فصل المكونين عن بعض .

ان كفاءة الفصل بموجب هذه النظرية تعتمد على مدى ميل احد الأطوار للأحتفاظ بالمكون, بسبب ذوبان المكون في ذلك الطور او امتزازه او تبادله.

ويمكن حساب عدد هذه الصفائح النظرية N من منحني التدفق في كروماتوكرافيا الأعمدة حيث :

$$N = 16\left(V_{\max/}/W\right)^2$$

W = عرض المنحني (الحزمة).

V max= الحجم الأعظم.

H= عدد الصفائح.

ويمكن حساب عدد هذه الصفائح النظرية N من زمن الأحتجاز او الأستبقاء حيث:

$$N = 16\left(t_{\mathrm{R}/}/W\right)^2$$

tR = زمن أستبقاء المكون في الطور الساكن .

كما يمكن أيجاد أرتفاع الصفيحة الواحدة من معرفة طول العمود حيث :

$$H = L/N$$

H= الأرتفاع المكافئ للصفيحة الواحدة.

L= طول العمود.

N= عدد الصفائح.

ويمكن حساب عدد الصفائح الكلية من ايجاد متوسط الصفائح حيث :

N(mean) =N1 + N2 /2

مثال/ عن رسم منحني التدفق لفصل أيون الكلوريد عن البروميد بالتبادل الأيوني، وجد أنVmax= 106mL و W= 55 mL، كم عدد صفائح العمود؟

وكم أرتفاع الصفيحة الواحدة أذا كان طول عامود الراتنج 6 cm؟ وكم تتوقع عرض موجة البروميد أذا كانت V max =244mL؟

الحل/

$$N = 16(V_{\max}/W)^2$$

$$= 16\ (106 / 55)^2 = 60$$

$$H = L/N = 6cm / 60 = 0.1\ cm$$

ولحساب عرض موجة البروميد فأن:

$$N = 16(V_{\max}/W)^2$$

$$60 = 16\ (244)^2 / W^2$$

$$60 = 16 * 59536 / W^2$$

$$W^2 = 952576 /60 = 15876$$

$$W = 126\ mL$$

تغيير وتحليل الشكل الكرماتوكرافي

من الكروماتوكرام في الكروماتوكرافيا يمكن الحصول على مايلي:

1- معلومات نوعية Qualitative information

2- معلومات كمية Quantitative information

من المعلومات النوعية يمكن التعرف على المادة المحللة من خلال معرفة زمن الاحتجاز لها حيث تحقن عينة من المجهول, ثم تحقن عينة من المحلول القياسي (Standard) فاذا ظهر الأثنان نفس ال tR تكون المادة نفسها وهذه الطريقة تعطي نسبة تأكد بمقدار 95% ولمزيد من التأكيد نغير ظروف التحليل مثل الطور الثابت وسرعة الطور المتحرك فاذا حصلنا أيضا على نفس tR تكون نسبة التأكد 99%.

أما المعلومات الكمية والتي تعني التحليل الكمي وهي طريقة تحديد كمية المادة من خلال مساحة القمة او ارتفاع القمة. ويمكن تحديد تركيز المادة او نسبتها المئوية حيث

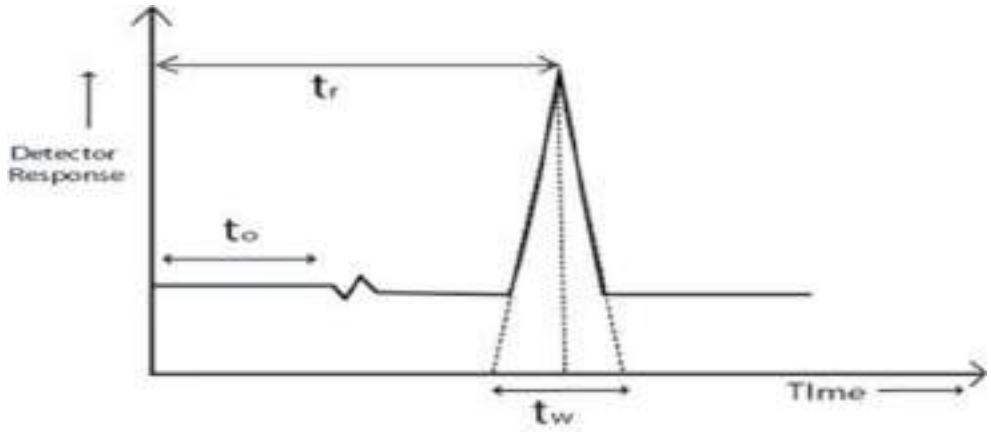
$$A = \frac{1}{2} hW$$

A: مساحة القمة (Area)

h: ارتفاع القمة (Height)

W: عرض القمة (Width)

وهناك عدة طرق لحساب مساحة القمة من خلال الطرق التكاملية.



درجة الفصل او التفريقية (Rs) Resolution

أن درجة فصل مكونين الواحد عن الأخر هي واحدة من مشاكل طرائق الفصل الكروماتوكرافي والتبادل الأيوني. وفي التطبيقات العملية يجب ان تكون منحنيات الفصل غير متداخلة. حيث عند فصل المكون A عن المكون B، فان درجة فصل المكونيين عن بعضهما هي التي تقرر تداخل المنحنيات او عدمها وهو مانطلق عليه مصطلح التفريقية Resolution.

التفريقية وزمن الأحتجاز Resolution & Retention Time

حيث يمكن ايجاد قيمة Rs عند معرفة زمن الأستبقاء أو الأحتجاز الزمني Retention Time للمكونات.

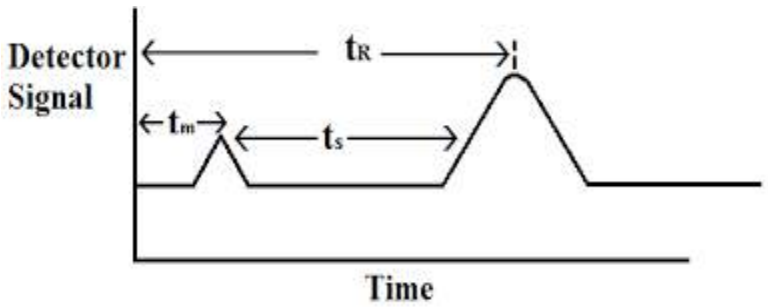
$$R_s = 2\Delta\, t_R / w_1 + w_2$$

حيث ΔtR هو الفرق الزمني بين وصول كل من المكونين 1 و 2 الى نهاية العمود حيث تساوي (t_2-t_1)، حيث أن t_2 هو زمن احتجاز المكون الثاني، و t_1 هو زمن احتجاز المكون الأول.

أما w_1 وw_2 فتعين من منحنيات التدفق.

أذا كانت Rs=1 فنسبة تلوث المكون رقم 2 بالمكون 1 هي بحدود 2% في التبادل الايوني، أما أذا كانت Rs=1.5 فنسبة التلوث هي 0.3% فقط. وفي الواقع العملي فتفريقية مقدارها 1.5 تعني فصل تام تقريبا.

ويعرف زمن او فترة الأحتجاز بأنه الفترة الزمنية الكلية التي يحتجز فيها المكون داخل العمود خلال عملية الفصل. أو هي الفترة التي تمثل الوقت اللازم لتدفق المكون وأخراجه الى خارج العمود.



مثال/ في عملية فصل كروماتوكرافي لكل من حامض أستيل سالسيليك وحامض السالسيليك (كروماتوكرافيا السائل) أظهرت منحنيات التدفق المعطيات التالية:

زمن أحتجاز حامض السالسيليك t_2= 8.92 دقيقة.

زمن أحتجاز حامض الأستيل السالسيليك t_1= 7.42 دقيقة.

أحسب درجة التفريق، علما بأن w_1 = 0.87 دقيقة وw_2 = 0.91 دقيقة.

هل ان Rs تكفي لفصل المركبين؟

الحل/

$$R_s = 2\left(t_{R_2} - t_{R_1}\right)/w_1 + w_2$$

Rs = 2(8.92 – 7.42) / 0.87 + 0.91 =1.69

بما أن Rs > 1 أذن يحصل فصل.

ما اهمية الكروماتوكرافيا:

تستخدم الكروماتوغرافيا في الكثير من المجالات, منها:

1 -الطب: فحص الدم, الادرار وغيرها... ويمكن التعرف على الوضع الصحي للمريض من خلال (فحص الكوليسترول والهيموجلوبين مثلا)...

2 -الادوية: من المهم معرفة مكونات الادوية وكمياتها بشكل دقيق جدا, حتى لا تؤثر سلبا على المريض, او تمنع او تؤخر من علاجهم...

3 -صناعة الاغذية: حيث يتم التعرف على المواد المكونة للاغذية, وهو امر مهم لمعرفة كمية البروتينات والدهنيات والفيتامينات وغيرها...

4- البيئة: حيث يمكن من خلالها فحص تلوث الهواء, الماء والتربة...