

المحاضرة الثانية

تقنية الفصل بالاستخلاص سائل – سائل

Liquid-Liquid Extraction

الخلاصة Summary:

سندرس تقنية الفصل بالاستخلاص سائل – سائل نظراً لأهميتها في المختبرات البيئية، السريرية والصناعية. يتجزأ المذاب في الاستخلاص سائل- سائل بين طورين غير قابلين للمزج، وبعد الاستخلاص فإنه يتواجد بالطورين، وتتحدد كفاءة الاستخلاص سائل- سائل بثابت توازن المذاب المتجزئ بين الطورين. لذا سنتعرف على معاملات التجزئة ونسب التوزع، كما سندرس العوامل تؤثر على كفاءة الاستخلاص بأي من التفاعلات الثانوية المتضمنة للمذاب مثل توازنات حمض- أساس وتشكل المعقدات.

2-2 الاستخلاص سائل- سائل Liquid-Liquid Extraction

يعد الاستخلاص سائل – سائل واحداً من أكثر تقنيات الفصل أهمية المستخدم في المختبرات البيئية، السريرية والصناعية. وهناك مثالان عن التحليل البيئي يستخدمان لتوضيح أهمية مثل هذا الاستخلاص. إن مزودي مياه الشرب للجمهور يراقبون المياه دورياً من أجل التحري عن ثلاثي هالوميثان ($CHCl_3$, $CHBrCl_2$, $CHBr_3$ و $CHBr_2Cl$) بسبب الشك بسرطنتها، وقبل تحليلها بالكروماتوغرافيا الغازية يتم فصل ثلاثي هالوميثان من قالبها المائي بالاستخلاص سائل- سائل باستخدام البننان كمذيب. وفي المثال الثاني لاستخدام الاستخلاص سائل- سائل 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 فسفورية بالرشاحة مع ايتز البترول قبل تحليلها بالكروماتوغرافيا الغازية.

يتجزأ المذاب في الاستخلاص سائل- سائل بين طورين غير قابلين للمزج، وفي معظم الحالات يكون أحد الطورين مائياً والطور الثاني عبارة عن مذيب عضوي مثل ثنائي ايتل ايتز أو الكلوروفورم. وبسبب كون الأطوار غير قابلة للمزج فإنها تشكل طبقتين مع طور أكثف يكون في القاع. يوجد المذاب في البداية في أحد

الأطوار وبعد الاستخلاص فإنه يتواجد بالطورين، وتتحدد كفاءة الاستخلاص سائل- سائل بثابت توازن المذاب المتجزئ بين الطورين. كما تتأثر كفاءة الاستخلاص بأي من التفاعلات الثانوية المتضمنة للمذاب مثل توازنات حمض- أساس وتشكل المعقدات.

2-2-1 معاملات التجزئة ونسب التوزيع Partition Coefficients and Distribution ratios

وجدنا فيما سبق أن تجزئة مذاب بين طورين توصف بمعامل التجزئة، فإذا كان المذاب بداية في الطور المائي واستخلص في الطور العضوي:

$$S_{aq} \rightleftharpoons S_{org}$$

يكون معامل التجزئة معطياً بالعلاقة:

$$K_D = \frac{[S_{org}]}{[S_{aq}]}$$

إن القيمة المرتفعة لـ K_D تشير إلى أن استخلاص المذاب في الطور العضوي يكون مشجعاً ولتقييم كفاءة الاستخلاص يجب النظر إلى التركيز الكلي للمذاب في كل طور، لذلك نعرف نسبة التوزيع، D ، الممثلة لنسبة التركيز الكلي في كل طور:

$$D = \frac{[S_{org}]_{tot}}{[S_{aq}]_{tot}}$$

عند وجود مذاب بصيغة واحدة فقط في كل طور، فإن معامل التجزئة ونسبة التوزيع تكون متماثلة، وإذا كان المذاب متواجداً بأكثر من صيغة واحدة في أحد الطورين يأخذ كل من K_D و D قيماً مختلفة. فمثلاً لنفرض أن مذاباً موجود بصيغتين بالطور المائي A و B، فإن صيغة واحدة فقط ولتكن A تتجزأ بين الطورين وبالتالي:

$$D = \frac{[S_{org}]_A}{[S_{aq}]_A + [S_{aq}]_B} \leq K_D = \frac{[S_{org}]_A}{[S_{aq}]_A}$$

ويكون هذا التمييز بين K_D و D هاماً لأن معامل التجزئة عبارة عن ثابت توازن له قيمة ثابتة من أجل تجزئة مذاب بين طورين، بينما تتغير قيمة نسبة التوزيع مع ظروف المحلول إذا تغيرت المقادير النسبية

لصيغة A و B . فإذا عُرفت تفاعلات التوازن التي تحدث في كل طور وبين الطورين يمكن اشتقاق علاقة جبرية تربط بين K_D و D .

2-2-2 الاستخلاص سائل- سائل بدون تفاعلات ثانوية:

في الصيغة البسيطة للاستخلاص سائل- سائل يكون التفاعل الوحيد الذي يؤثر بكفاءة الاستخلاص هو تجزئة المذاب بين الطورين شكل (2-8).



شكل (2-8) مخطط لاستخلاص سائل- سائل بسيط بدون تفاعلات ثانوية

وفي هذه الحالة يكون معامل التجزئة ونسبة التوزع متساوية:

$$D = \frac{[S_{org}]_{tot}}{[S_{aq}]_{tot}} = \frac{[S_{org}]}{[S_{aq}]} \dots \dots (2 - 2)$$

ويتطلب مبدأ حفظ الكتلة أن تكون مولات المذاب الموجودة في البداية في أحد الأطوار مساوية للمولات المدمجة للمذاب في الطور المائي والعضوي بعد الاستخلاص أي أن:

$$(Moles\ aq)_0 = (moles\ aq)_1 + (moles\ org)_1 \dots \dots (3 - 2)$$

حيث تشير الأدلة خارج الأقواس إلى عدد مرات الاستخلاص، ويكون تركيز S في الطور المائي بعد الاستخلاص من الشكل:

$$[S_{aq}] = \frac{(moles\ aq)_1}{V_{aq}} \dots \dots (4 - 2)$$

أما تركيز S بالطور العضوي فيكون من الشكل :

$$[S_{org}] = \frac{(moles\ org)_1}{V_{org}} \dots \dots (5-2)$$

حيث V_{org} و V_{aq} حجمي الطورين المائي والعضوي على الترتيب. وبحل المعادلة (2-3) من أجل (moles org)₁ والتعويض في المعادلة (2-5) نحصل على:

$$[S_{org}] = \frac{(moles\ aq)_0 - (moles\ aq)_1}{V_{org}} \dots \dots (6 - 2)$$

نعوض المعادلة (2-4) والمعادلة (2-5) في المعادلة (2-2) نحصل على:

$$D = \frac{\{(moles\ aq)_0 - (moles\ aq)_1\}/V_{org}}{(moles\ aq)_1/V_{aq}}$$

$$D = \frac{(moles\ aq)_0 V_{aq} - (moles\ aq)_1 V_{aq}}{(moles\ aq)_1 V_{org}}$$

وبالترتيب والحل من أجل كسر (جزء) المذاب المتبقي في الطور المائي بعد استخلاص واحد نحصل على:

$$(q_{aq})_1 = \frac{(moles\ aq)_1}{(moles\ aq)_0} = \frac{V_{aq}}{DV_{org} + V_{aq}} \dots (7 - 2)$$

ويكون كسر المذاب الموجود في الطور العضوي بعد استخلاص واحد معطياً بالعلاقة:

$$(q_{org})_1 = \frac{(moles\ org)_1}{(moles\ org)_0} = 1 - (q_{aq})_1 = \frac{DV_{org}}{DV_{org} + V_{aq}}$$

ويبين المثال التالي كيفية استخدام المعادلة (2-7) في حساب كفاءة استخلاص بسيط سائل- سائل.

مثال (2-2): مذاب S يأخذ فيه K_D القيمة 5.00 بين الماء والكلوروفورم وقد استخلص 50.00mL من عينة

تركيز مذابها في محلول مائي 0.050M مع 15.00ml من الكلوروفورم والمطلوب:

- 1- ما هي كفاءة الاستخلاص لهذا الفصل
- 2- احسب التركيز النهائي للمذاب في كل طور
- 3- ما هو حجم الكلوروفورم اللازم لاستخلاص 99.9% من المذاب وفسر النتيجة الحاصلة.

الحل:

نعلم أنه من أجل استخلاص بسيط سائل- سائل تكون نسبة التوزيع D ومعامل التجزئة K_D متماثلة.

1- يعطى كسر المذاب المتبقي في الطور المائي بعد الاستخلاص بالعلاقة:

$$(q_{aq})_1 = \frac{V_{aq}}{DV_{org} + V_{aq}} = \frac{50.00mL}{(5.00)(15.00mL) + 50.00mL}$$

$$= 0.400$$

وبالتالي فإن الكسر الموجود من المذاب في الطور العضوي يساوي:

$$(q_{org})_1 = 1 - (q_{aq})_1 = 1 - 0.400 = 0.600$$

وتكون كفاءة الاستخلاص هي النسبة المئوية للمذاب المنقولة بنجاح من الطور الابتدائي إلى

الطور المستخلص، لهذا فإن كفاءة الفصل تساوي 60%.

2- إن مولات المذاب الموجودة في الطور المائي قبل الاستخلاص هي:

$$(Moles\ aq)_0 = [S_{aq}] \times V_{aq} = \frac{0.05\ mol}{L} \times 0.05000\ L = 0.0025\ mol$$

وبما أن 40.0 % من المذاب بقيت في الطور المائي و 60.0 % استخلصت في الطور العضوي، فإن مولات المذاب في كل طور بعد الاستخلاص تحسب بالشكل التالي:

$$(Moles\ aq)_1 = 0.0025\ mol \times (0.400) = 0.001\ mol$$

$$(moles\ org)_1 = (moles\ aq)_0 - (moles\ aq)_1$$

$$= 0.0025\ mol - 0.0010\ mol = 0.0015\ mol$$

ويكون تركيز المذاب في كل طور وفق التالي:

$$[S_{aq}]_1 = \frac{(moles\ aq)_1}{V_{aq}} = \frac{0.0010\ mol}{0.0500\ L} = 0.020\ M$$

$$[S_{org}]_1 = \frac{(moles\ org)_1}{V_{org}} = \frac{0.0015\ mol}{0.01500\ L} = 0.10\ M$$

3- ومن أجل استخلاص 99.9% من المذاب يجب أن يكون :

$(q_{aq})_1 = 0.001$ وبحل المعادلة (2-7) من أجل V_{org} وإجراء الاستبدالات المناسبة نحصل

على:

$$V_{org} = \frac{V_{aq} - (q_{aq})V_{aq}}{(q_{aq})_1 D} = \frac{50.00\ mL - (0.001)(50.00\ mL)}{(0.001)(5.00)} = 9990\ mL$$

من الواضح في هذا الجواب أن عملية استخلاص واحدة ليست معقولة تحت هذه الشروط لأن حجم الطور العضوي اللازم كبير جداً وغير مناسب لهذه العملية.

وهكذا نجد من المثال السابق أن استخلاصاً واحداً يقود إلى كفاءة استخلاص مقدارها 60% فقط، فإذا أُجري استخلاص ثانٍ فإن كسر (جزء) المذاب المتبقي في الطور المائي $(q_{aq})_2$ يعطى بالعلاقة:

$$(q_{aq})_2 = \frac{(moles\ aq)_2}{(moles\ aq)_1} = \frac{V_{aq}}{DV_{org} + V_{aq}}$$

فإذا كانت حجوم الطبقات المائية والعضوية هي نفسها من أجل كلا الاستخلاصين فإن الكسر التراكمي للمذاب المتبقي في الطبقة المائية بعد عمليتي استخلاص $(Q_{aq})_2$ يساوي:

$$(Q_{aq})_2 = \frac{(moles\ aq)_2}{(moles\ aq)_0} = (q_{aq})_1 (q_{aq})_2 = \left(\frac{V_{aq}}{DV_{org} + V_{aq}} \right)^2$$

وفي الحالة العامة من أجل n عملية استخلاص متماثلة فإن كسر المذاب المتبقي في الطور المائي بعد آخر استخلاص يعطى بالعلاقة:

$$(Q_{aq})_n = \left(\frac{V_{aq}}{DV_{org} + V_{aq}} \right)^n \dots \dots (8 - 2)$$

مثال (2-3): عيّن ما يلي من الاستخلاص المعطى في المثال السابق (2-2):

- 1- كفاءة الاستخلاص من اثنين وثلاث عمليات استخلاص.
- 2- عدد عمليات الاستخلاص اللازمة للحصول على 99.9% من المذاب المستخلص.

الحل:

1- يعطى كسر المذاب المتبقي في الطور المائي بعد عمليتي استخلاص:

$$(Q_{aq})_2 = \left[\frac{50.00\text{mL}}{(5.00)(15.00\text{mL}) + 50.00\text{mL}} \right]^2 = 0.160 = 16\%$$

وبعد ثلاث عمليات استخلاص:

$$(Q_{aq})_3 = \left[\frac{50.00\text{mL}}{(5.00)(15.00\text{mL}) + 50.00\text{mL}} \right]^3 = 0.064 = 6.4\%$$

وهكذا نجد أن كفاءة الاستخلاص بعد عمليتي استخلاص تساوي 84% وبعد ثلاث عمليات استخلاص تساوي 93.6%

2- لتعيين العدد الأصغري من عمليات الاستخلاص اللازم للحصول على كفاءة استخلاص 99.9% نضع

$(Q_{aq})_n$ (تساوي 0.001 ونحسب n من المعادلة (2-8))

$$0.001 = \left[\frac{50.00mL}{(5.00)(15.00mL) + 50.00mL} \right]^n$$

$$10^{-3} = (0.400)^n$$

وبأخذ لوغريتم الطرفين نجد:

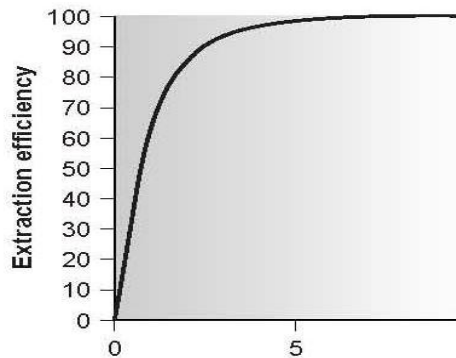
$$-3 \log 10 = n \log 0.400$$

$$-3 = -n \times 0.3979$$

$$n = 3/0.3979 = 7.54$$

وهكذا فإن العدد الأصغري لعمليات الاستخلاص اللازمة يساوي 8.

إن الملاحظة الهامة التي يمكن استنتاجها من المثالين (2-2) و(2-3) هي أن كفاءة استخلاص مقدارها 99.9% يمكن الحصول عليها مع مذيب أقل باستخدام الاستخلاص المتعدد. فقد تطلب الحصول على هذه الكفاءة بالاستخلاص البسيط استعمال 9990mL من المذيب العضوي، بينما مع ثمان عمليات استخلاص باستخدام أجزاء من المذيب مقدار الواحد منها 15mL يقود إلى استهلاك 120mL. وعلى الرغم من أن كفاءة الاستخلاص تزداد بشكل مثير مع عدد قليل من عمليات الاستخلاص المتعددة الأولى فإن التأثير ينخفض بسرعة بازدياد عدد عمليات الاستخلاص شكل (2-9).

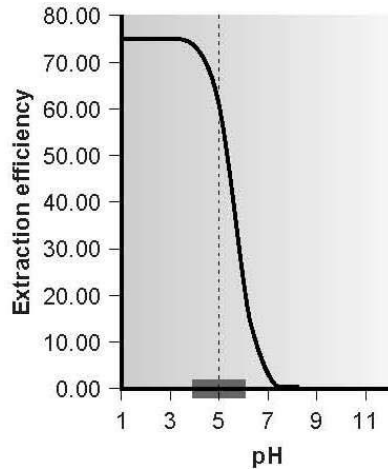


شكل (2-9) التمثيل البياني لكفاءة الاستخلاص بدلالة عدد عمليات الاستخلاص سائل- سائل

في معظم الحالات لا يكون الربح كبيراً بكفاءة الاستخلاص بعد خمس أوست عمليات استخلاص ففي المثال (3-2) نجد الحاجة لخمس عمليات استخلاص لبلوغ كفاءة 99% وأن ثلاث عمليات استخلاص إضافية تزيد كفاءة الاستخلاص بمقدار 0.9%.

2-2-3 الاستخلاص سائل- سائل المتضمن توازنات حمض- أساس:

وجدنا أنه في الاستخلاص البسيط تكون نسبة التوزع ومعامل التجزئة متساوية، أي أن نسبة التوزع لا تتأثر بأي تغيير في تركيب الطور المائي أو العضوي. أما إذا شارك المذاب بتفاعل توازني مع أحد الأطوار فإن نسبة التوزع ومعامل التجزئة قد لا تبقى متماثلة. فمثلاً يبين الشكل (2-10) التوازنات الحاصلة عند استخلاص محلول مائي يحوي حمضاً ضعيفاً HA جزئياً في الصيغة في طور عضوي أي لا تكون فيه الأنواع الأيونية منحلّة.



شكل (2-10) التمثيل البياني لكفاءة الاستخلاص بدلالة pH الطور المائي لاستخلاص سائل- سائل لحمض ضعيف.

ففي هذه الحالة يعطى معامل التجزئة ونسبة التوزع بالمعادلتين التاليتين:

$$K_D = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{aq}} \dots \dots (9 - 2)$$

$$D = \frac{[HA_{org}]_{tot}}{[HA_{aq}]_{tot}} = \frac{[HA_{org}]}{[HA_{aq}] + [A_{aq}^-]} \dots \dots (10 - 2)$$

وبما أن وضع التوازن لحمض-أساس يتعلق بالـ pH فيجب أن تتعلق نسبة التوزع أيضاً بالـ pH. ومن أجل اشتقاق معادلة من أجل D تظهر هذا الارتباط نبدأ مع ثابت تفكك الحمض الضعيف HA:

$$K_a = \frac{[H_3O_{aq}^+][A_{aq}^-]}{[HA_{aq}]} \dots \dots (11 - 2)$$

ومنه نجد:

$$[A_{aq}^-] = \frac{K_a[HA_{aq}]}{[H_3O_{aq}^+]}$$

نعوض قيمة $[A_{aq}^-]$ في المعادلة (2-10) فنحصل على:

$$D = \frac{[HA_{org}]}{[HA_{aq}] + (K_a[HA_{aq}]/[H_3O_{aq}^+])}$$

وبإخراج $[HA_{aq}]$ خارج قوس في مقام الكسر السابق نجد:

$$D = \frac{[HA_{org}]}{[HA_{aq}]\{1 + (K_a/[H_3O_{aq}^+])\}}$$

وبالتعويض عن قيمة $[HA_{org}]$ بما يساويها من المعادلة (2-10) نحصل على العلاقة:

$$D = \frac{K_D}{1 + (K_a/[H_3O_{aq}^+])} \quad (12 - 2)$$

التي تعطي العلاقة المطلوبة التي تربط بين نسبة التوزع و pH المحلول المائي.

مثال (2-4): ليكن الحمض الضعيف HA كمذاب ثابت تفككه $K_a=1.00 \times 10^{-5}$ ومعامل تجزئته بين الماء والبنزن يساوي 3.00. احسب كفاءة الاستخلاص عند وقاية 50.00mL من المحلول المائي للحمض تركيزه 0.025M على pH=3.00 وعلى pH=7.00.

الحل: عند وقاية المحلول في pH=3.00 يكون $[H_3O^+] = 1.00 \times 10^{-3} M$ وتكون نسبة التوزع:

$$D = \frac{(3.00)(1.00 \times 10^{-3})}{1.00 \times 10^{-3} + 1.00 \times 10^{-5}} = 2.97$$

ويكون كسر المذاب المتبقي في الطور المائي:

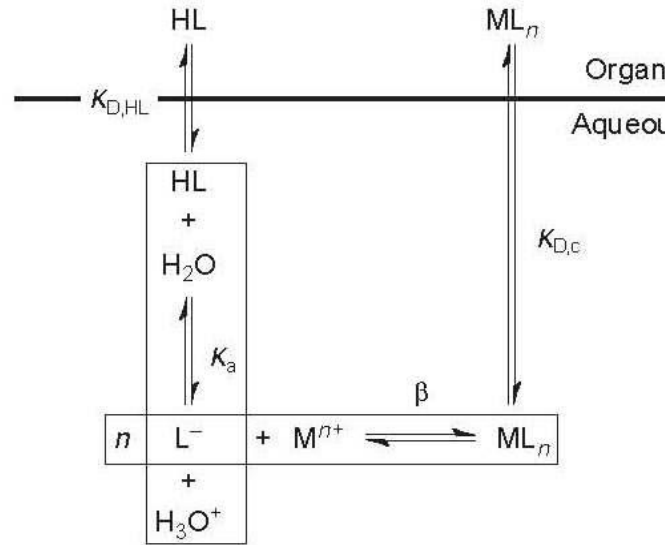
$$(Q_{aq})_1 = \frac{50.00}{(2.97)(50.00mL) + 50.00mL} = 0.252 = 25\%$$

وبالتالي فإن كفاءة الاستخلاص تساوي 75%. وعند إجراء الحسابات في pH=7.00 تكون كفاءة الاستخلاص 3% فقط.

وكما هو متوقع تكون كفاءة الاستخلاص أفضل عند pH أكثر حمضية عندما يكون HA هو النوع المسيطر في الطور المائي ويوضح الشكل (10-2) كفاءة الاستخلاص بدلالة الـ pH لهذا النظام، لاحظ أن كفاءة الاستخلاص أكبر في pH أكثر حموضة من pK_a الحمض الضعيف وتتنخفض بصورة جوهريّة عند pH أكثر قلوية.

2-2-4 الاستخلاص سائل – سائل يتضمن مخلفات معدنية:

يمثل الاستخلاص الانتقائي للأيونات المعدنية باستخدام عامل تمخّلب واحد من أكثر التطبيقات شيوعاً للاستخلاص سائل- سائل. ولسوء الحظ فإن العديد من عوامل التمثّلب لها ذوبانية محدودة في الماء أو تكون عرضة للحلمهة أو الأكسدة بأوكسجين الهواء في المحاليل المائية. من أجل هذه الأسباب يضاف عامل التمثّلب إلى المذيب العضوي بدلاً من الطور المائي، ويستخلص عامل التمثّلب في الطور المائي حيث يتفاعل مع الأيون المعدني المدروس ليشكل معقد مرتبطة – معدن ثابت، ثم يستخلص بعدئذ المعقد الناتج في الطور العضوي. ويلخص الشكل (11-2) التوازنات المعنية بهذا النظام.



شكل (11-2) مخطط توازنات الاستخلاص سائل- سائل لأيون معدني بمخّلب معدني

فإذا كان تركيز المرتبطة أكبر بكثير من تركيز الأيون المعدني المدروس، فإن نسبة التوزيع تعطى بالعلاقة:

$$D = \frac{\beta K_{D,C} K_a^n C_L^n}{K_{D,L}^n [H_3O_{aq}^+]^n + \beta K_a^n C_L^n} \dots \dots (13 - 2)$$

حيث C_L التركيز الابتدائي للمرتبطة في الطور العضوي قبل الاستخلاص، وإن نسبة التوزع المحسوبة من العلاقة (2-13) يمكن أن تعوض في المعادلة (2-8) لتعيين كفاءة الاستخلاص لأيون معدني M^{2+} من محلول مائي بمذيب عضوي، باستخدام عامل ممتزج، HL، الذي أذيب في المذيب العضوي. فإذا كانت معاملات تجزئة عامل التمتزج $K_{D,L}$ ومعقد المرتبطة - معدن $K_{D,C}$ هي على التوالي 1.0×10^4 و 7.0×10^4 وكان ثابت تفكك الحمض $K_a = 5.0 \times 10^{-5}$ وثابت تشكل المعقد مساوياً $\beta = 2.5 \times 10^{16}$ و $n=2$ فاحسب كفاءة استخلاص 100mL من محلول الأيون M^{2+} تركيزه $1.0 \times 10^{-6} M$ المستخلص مع 10.0mL من مذيب عضوي ذي التركيز $0.1 mM$ بالعامل الممتزج الخاضع لوقاية عند $pH=1.00$ وكرر الحساب من أجل $pH=3.00$.

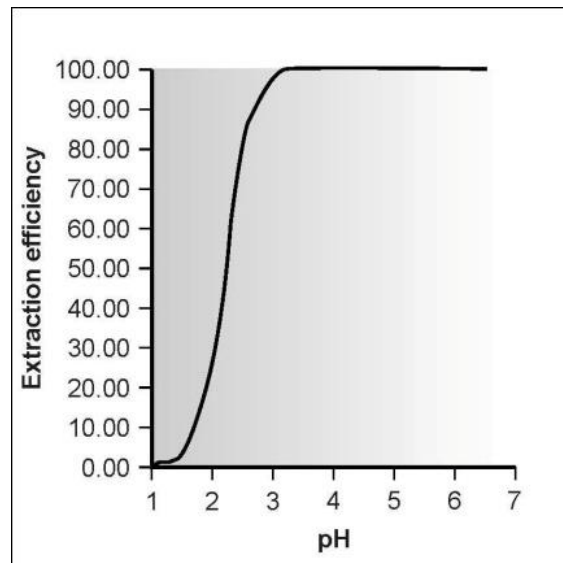
الحل: عند $pH=1.00$ يكون تركيز الهيدرونيوم $[H_3O^+] = 0.10 M$ وتحسب نسبة التوزع كمايلي:

$$D = \frac{(2.5 \times 10^{16})(7.0 \times 10^4)(5.0 \times 10^{-5})^2(1.0 \times 10^{-4})^2}{(1.0 \times 10^4)^2(0.10)^2 + (2.5 \times 10^{16})(5.0 \times 10^{-5})^2(1.0 \times 10^{-4})^2} = 0.0438$$

ويحسب الكسر المتبقي من الأيون المعدني في الطور المائي بالشكل :

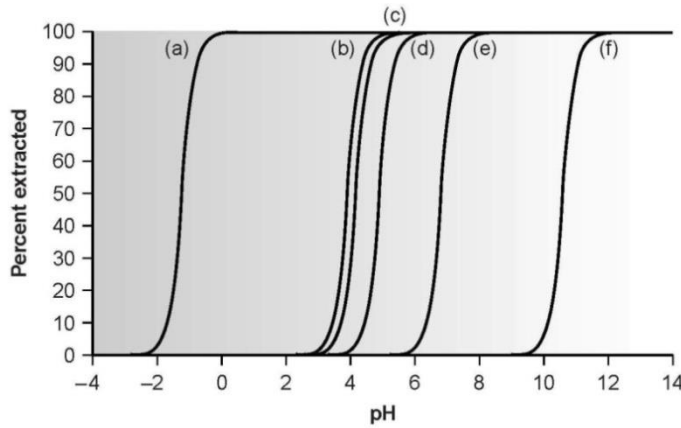
$$(Q_{aq})_1 = \frac{100.0mL}{(0.0438)(10.00mL) + 10.0mL} = 0.996$$

أي أنه عند $pH=1.00$ يستخلص 0.4% فقط من الأيون المعدني، أما عند $pH=3$ فإن إعادة الحساب يبين أن كفاءة الاستخلاص تصبح 97.8%، ويتضمن الشكل (2-12) التمثيل البياني لكفاءة الاستخلاص بدلالة pH الطور المائي.



شكل (2-12) التمثيل البياني لكفاءة الاستخلاص بدلالة pH الطور المائي

تضمن إحدى محاسن استخدام عامل التخلب في الانتقائية العالية التي يمنحها لاستخلاص الأيونات المعدنية، وكما هو مبين في المثال (2-7) والشكل (2-12) فإن كفاءة استخلاص أيون معدني ثنائي التكافؤ تزداد من حوالي 0%-100% فوق مجال وحدتين فقط من وحدات الـ pH، بالإضافة إلى أن ثابت تشكل معقد مرتبطة- معدن مع عامل مخلب كمرتبطة يتغير بصورة جوهريّة بين الأيونات المعدنية، وتنشأ بالنتيجة اختلافات واضحة في الـ pH الذي تمارس فيه الأيونات المختلفة ارتفاعاً في كفاءة الاستخلاص من 0% إلى 100% كما هو مبين بالشكل (2-13).



شكل (2-13) كفاءة الاستخلاص بدلالة pH الطور المائي لاستخلاص أيونات معدنية مختارة باستخدام الديتيزون كمرتبطة في CCl_4 كمنيب: (a) Cu^{2+} , (b) Co^{2+} , (c) Ni^{2+} , (d) Sn^{2+} , (e) Pb^{2+} , (f) Cd^{2+} .

مثال (2-5): اشرح باستخدام الشكل (2-13) كيف يمكن فصل مزيج من الأيونات Cu^{2+} , Pb^{2+} و Cd^{2+} في مزيج مائي بالاستخلاص مع الديتيزون في CCl_4 .

الحل: من الشكل (2-13) نجد أن الفصل الكمي لـ Cu^{2+} عن بقية الأيونات يتم عند وقاية المحلول في pH أقل من 5.5 وبعد إتمام الاستخلاص يتم وقاية المحلول عند pH حوالي 9.5 ويتبع ذلك الاستخلاص الانتقائي للرماس Pb^{2+} فيتبقى أخيراً Cd^{2+} .

يصادف الاستخلاص سائل- سائل بصورة مألوفة مع استخدام بيروليدين ثنائيثيو كاربامات الأومونيوم (APDC) كعامل مخلب في تحليل الأيونات المعدنية في عينات مائية، حيث تخلط العينة مع APDC ويستخلص المعقد الناتج في متيل ايزو بوتيل كيتون (MIBK) قبل التحليل.

تمارين عامة لنهاية الفصل الثاني

1- يستخدم السيانيد CN^- كعامل حجب للأيونات المعدنية بصورة متكررة، لكن فعالية السيانيد كعامل حجب تكون أفضل بصورة عامة في المحاليل القلوية، اشرح سبب هذه التبعية للـ pH؟

2- ليكن المذاب S نسبة توزعه بين الماء والايتر 7.5، احسب كفاءة الاستخلاص عند استخلاص 50.0mL من عينة مائية لـ S مع 50.0mL من الايتر وذلك استخدام:

(أ) جزء واحد من الايتر مقداره 50.0mL

(ب) جزأين مقدار كل منهما 25.0mL

(ت) أربعة أجزاء حجم كل منها 12.5mL

(ث) خمسة أجزاء حجم كل منها 10.0mL

وذلك بفرض أن المذاب لا يدخل بأي تفاعل ثانوي.

الأجوبة: (أ) 88.2%؛ (ب) 95.7%؛ (ت) 98.5%؛ (ث) 99.0%

3- احسب حجم الايتر اللازم لاستخلاص 99.9% من المذاب في التمرين (3) عند إجراء استخلاص واحد وعملياتي استخلاص وثلاثة عمليات استخلاص.

الأجوبة: 6600mL لاستخلاص واحد؛ 408mL لعملياتي استخلاص؛ 123.2mL لثلاث عمليات استخلاص.

4- احسب نسبة التوزيع لمذاب إذا استخلص 99% منه في عينة حجمها 50.0mL مع جزء واحد من مذيب عضوي حجمه 50.0mL ثم كرر الحساب عند استخدام جزأين من المذيب حجم كل منهما 25.0mL.

الأجوبة: 99.0 عند استخدام 50.0mL ؛ 18.0 عند استخدام 25.0mL

5- ليكن الحمض الضعيف HA ثابت تفككه $K_a = 1.0 \times 10^{-5}$ ومعامل تجزئته بين الماء ومذيب عضوي $K_D = 1200$ ، احسب pH العينة اللازم لاستخلاص 99.9% على الأقل من الحمض الضعيف بمرحلة واحدة من 50.0mL من الماء باستخدام 50.0mL من المذيب العضوي.

الجواب: $pH < 4.3$

6- احسب عدد عمليات الاستخلاص في التمرين (6) اللازمة إذا كان pH العينة لا ينخفض عن 7.0
 الجواب: 3.

7- لتكن معطيات استخلاص Cu^{2+} في CCl_4 مع الديتيزون وفق التالي: $\beta= 5 \times 10^{22}$; $K_{D,C}=7 \times 10^4$;
 $n=2$; $K_{D,HL}= 1.1 \times 10^4$; $K_{a,HL}= 3 \times 10^{-5}$ فاحسب كفاءة استخلاص 100mL من محلول النحاس المائي
 تركيزه $1.0 \times 10^{-7} M$ الموجود في محلول 1M من HCl والمستخلص مع 10mL من CCl_4 يحوي HL
 تركيزه $4.0 \times 10^{-4} M$.
 الجواب: 99.7%

إضافات مدرس المقرر