الأسس العامـة لطرق الفصل

General

١ ـ الهدف وابعاد الفصل : (Purpose and Scope of Separation)

بسبب التوسع الحاصل في جميع تقنيات الفصل الكيميائية والفيزيائية أصبح من الصعب تحديد تفاصيل تطوراتها المتزايدة . الا ان طرق الفصل هذه تعتمد على عدد محدود من القواعد الأساسية . في محاولة لأجراء تحليل معين تستلزم من الكيميائي البحث عن أبسط الطرق . ومثالياً كل التحليلات تجرى مباشرة على العينة الاصلية ولكن عملياً يتطلب التحليل خطوات فصل مسبقة وخصوصا اذا رافقتها مادة أو اكثر تتداخل في القياسات النهائية . وفي الآونة الأخيرة تحول الاهتمام بصورة ملموسة من الطرق التقليدية في الفصل كالترسيب والتقطير الى طرق حديثة كالأستخلاص بالمذيب وأنواع الكروماتوغرافيا والتبادل الأيوني وغيرها . يعمل حالياً العديد من الباحثين بهمة خصوصاً في حقل كروماتوغرافيا الغاز وبهذا يكون عطاؤهم ذا أهمية من الناحيتين النظرية والعلمية للفصل . لسرعة أجراء المعاملة الكيميائية المسبقة للمتداخلات جعلها تفضل على الأزالة بالطرق الفيزيائية . يستلزم عادة تحليل خليط من المواد تختلف قليلا في صفاتها الى الفصل المسبق للمواد غير المرغوب فيها وعلى سبيل المثال فأن تقدير الكبريتات بالترسيب مع الباريوم يعتبر فصلاً بحد ذاته . والترسيب المشارك (coprecipitation) للحديد الثلاثي يمكن ازالته بسهولة أكثر بعملية التعقيد (complexa ion) بمادة حاجبة (masking agent) وذلك باضافة مواد كالترترات (tartrate)

تطبق كل طرق التحليل بصورة مثالية على العينة الأصلية مباشرة الا انه عمليـــاً تتطلب نوعاً من المعاملة الأولية تكون ضرورية لجعل المادة المراد تحليلها قابلة للقياس يمكن بعض الأحيان أجراء مرحلة ماقبل التحليل بأضافة مواد كيميائية معينة تمنع تأثيـر تداخل مكونات العينة في مجرى التفاعل الأصلي وبهذا يسمح لأنجاز خطوة القيـاس بصورة ناجحة . على كل حال تحتاج معظم المخاليط الى فصل فيزيائي (physical separation) للمكون المراد تقديره من تداخل مواد مرافقة أخرى قبل انجاز القياس الذي يعتمد عليه .

تتضمن طرق الفصل الفيزيائية ازالة فعلية لمكون او أكثر للعينة المطلوب تحليلها من محيط التفاعل .

كان فصل المواد في البداية يتم تقريباً بلا استثناء بواسطة عمليات التطاير (volatilization) . والتقطير (distillation) والترسيب (precipitation)

الا ان التطورات الحديثة والتي تشمل الاستخلاص بالمذيب (solvent extraction) والتبادل الايوني (ion exchange) والكروماتوغرافيا (chromatography) قد قدمت للمحلل اساليب فصل متطورة وفعالة . وبشكل عام فمعظم طرق الفصل تشمل عملية فصل ميكانيكية (mechanical separation) التي خلالها يمكن عزل طور واحد (one phase) فيزيائياً عن الآخر . حيث ان هذه العملية عادة يسبقها خطوة تكوين طور (phase formation) او انتقال المكونات مابين الاطوار (phase-transfer reaction) . واحياناً يتطلب نظام تحليـل مكون من اطوار فصل المادة المرغوب بها من المكونات المتداخلة (interferences) الاخرى بمجرد اجراء عملية فصل ميكانيكية . يمكن انجاز الفصل الفيزيائي بعمليات مثـل : السكب التدريجـي (decantation) والترشيح (filtration) والنخل (sieving) . قبل عملية الفصل الميكانيكي للاطوار المعنية من الضروري عادة الحصول على توزيع مكونات عينة باجراء فصل اما بعملية تكوين طور او انتقال طور . فتفاعل تكوين طور يتضمن انتاج طور جديد متميز عن الطور الاصلي الذي تكون منه . يزال راسب كلوريد الفضة (طور صلب) فيزيائياً من المحلول (طور سائل) بعملية الترشيح . وهناك تفاعلات تكوين طور اخرى كالتطاير (volatilization) والتسامي (sublimation) والفصل الكهربائي (electroseparation)

اما تفاعل انتقال طور (phase transfer reaction) فيحصل خلاله انتقال مكونات مابين الطور المحتوي على مكونات العينة المطلوب تحليلها وطور ثان يوضع بتماس مع الاول مثل استخلاص الحديد (III) من محلول مائي يحتوي على حامض الهيدروكلوريك بواسطة الايثر كمذيب . تنجز عملية الاستخلاص برج الطورين السائلين معاً في قمع فصل وبتم العزل النهائي للحديد المفصول بمجرد سحب طبقة الماء من طبقة الايثر . هناك عدد من تفاعلات انتقال طور تتضمن بصورة عامة الامتصاص (absorption) والامتزاز (adsorption) والتبادل الايوني (ion-exchange) والكروماتوغرافيا (chromatography)

2 ـ 1 ـ 2 تصنيف طرق الفصل: (Classification of Separation Methods)

بين جدول (1 ـ 1) قائمة لمختلف انواع طرق الفصل المستخدمة في الكيمياء التحليلية بالوقت الحاضر كالتطاير والترسيب والترسيب الكهربائي والاصناف الاخرى من طرق التوزع (partition methods) وستشمل الفصول التالية تفاصيل لبعض هذه الطرق .

1 ـ 3 المتداخلات : (Interferences)

قد يوجد قياسات تحليلية خاصة (specific) حقيقية لمادة واحدة . وعموما يتأثر تقدير تركيز مادة بمشاركة مواد اخرى مرافقة . ولذلك فازالة تأثير المتداخلات تعتبر في الغالب القاعدة في التحليل الكمي الاستثنائي .

هناك طريقتان شائعتان لمعاملة المتداخلات عند اجراء تحليل كيميائي .

الاولى : الحجب الكيميائي : (chemical masking)

يمكن تسهيل عملية الفصل باضافة كواشف تعقيد (complexing reagents) تتفاعل بانتقائية مع المادة المتداخلة لمنع تفاعلات غير المرغوب فيها بحيث لا يؤثر ذلك على عملية الفصل ذاتها . وعلى سبيل المثال عند التقدير اليوديدي (iodometry) للنحاس بوجود الحديد (III) يمكن حجب تفاعل الحديد الثلاثي مع اليوديد

جدول (١ -١٠) طرق الفصل

الاسم	أنواع الفصل المتضمنة تكوين طور		
	الطور الاصلي	الالطوار النهائية	مثال
التطاير	صلب	صلب غاز	ازالة الماء من $BaCl_2\ 2H_2o$ بالتسخين .يسمح بطرد البخار .
	سائل	سائل غاز	ازالة الامونيا من محلولها المائي بالتسخين .تجمع الامونيا وتقاس .
الترسيب	سائل	سائل صلب	تكوين راسب $BaSO_4$ باضافة H_2SO_4 الى محلول $BaCl_2$ ويتم الفصل بالترشيح .
الترسيب الكهربائي	سائل	سائل صلب	طلي Cu كهربائيا من محلول Cu^{2+} المائي ويتم الفصل بازالة قطب من المحلول

الاسم	أنواع الفصل المتضمنة مكونات بين الاطوار		
	الطور الاصلي	الطور المضاف	مثال
الاستخلاص	سائل	سائل	ازالة اليود (I_2) من محلول مائي برجة مع $CHCl_3$
الامتصاص	غاز	سائل	ازالة غازات حامضية مثل CO_2 من الهواء بامرارها خلال محلول KOH
الذوبان	صلب	سائل	ازالة دهن من مواد غذائية بالايثر
الكروماتوغرافيا	غاز	سائل	كروماتوغرافيا الغاز (gas chromatography)
	سائل	سائل	كروماتوغرافيا التوزع partition chromatography

بتكوين معقد مستقر مع الفلوريد أو أيون الفوسفات وكذلك بحجب تداخل الحديد (III) في التقدير اللوني للمنغنيز (كبرمنكنات) وذلك بادخال ايون الفوسفات وتدعى الكواشف التي تمنع التداخل بهذه الطريقة بعوامل الحجب (masking agents)

يتم اجراء الحجب الكيميائي باحد الاساليب التالية :

1 ـ ضبط الاس الهيدروجيني (pH) : يترسب كل من الحديد الثلاثي والمنغنيز والكوبلت من محاليلها القلوية كأكاسيد مائية (hydrous oxides) ولكن عند pH مقدارها 3 يترسب الحديد فقط .

2 ـ التحكم بحالة التأكسد : (Control of oxidation state) يترسب كل من الالمنيوم والكروم الثلاثي (اكاسيد مائية) من محلول قلوي ولكن عند أكسدة الكروم الثلاثي الى كرومات سيترسب الالمنيوم فقط .

3 ـ تكوين ايونات معقدة : (Formation of complex ions) يكون كل من ايونات الكلوريد واليوديد رواسب عند اضافة نترات الفضة ولكن بوجود هيدروكسيد الامونيوم سيترسب يوديد الفضة فقط حيث يعمل الهيدروكسيد على اذابة راسب كلوريد الفضة مكوناً معقد الامونيا الذائب $[Ag(NH_3)_2^+]$ الأكثر استقراراً .

يفهم من هذا ان تأثير الحجب يجعل الفصل الفيزيائي غير ضروري . وعلى هذا الاساس نجد ان كلاً من الحديد الثلاثي والنحاس الثنائي يتفاعل مع ايون اليوديد لينتج اليود (I_2) كمياً . وعند اضافة الفلوريد يتحول الحديد الى معقد الفلوريد الذائب وبهذا لا يتفاعل مع أيون اليوديد . بينما يمكن للنحاس ان يستمر في تفاعله مع ايون اليوديد دون تداخل الحديد . ولذا يمكن تقدير كمية النحاس حجمياً .

تعتبر هذه الوسائل التي نوقشت آنفاً كخطوات تحضيرية تسبق عمليات القياس .

الثانية : الازالة الفيزيائية : (physical isolation)

تشمل عملية الازالة الفيزيائية للمادة المرغوبة في طورمنفصل الخطوات التالية :

1 ـ تكوين نظام طورين (two – phase system) احدهما يحتوي على المتداخلات والاخر على المادة المرغوبة .

2 ـ فصل ميكانيكي للطورين .

3 ـ استبقاء كمي للطورالذي يحتوي المادة ذات الاهتمام .

بعض الطرق العامة لانجاز الخطوة الاولى تتضمن :

أ - تحويل المتداخل او المادة المطلوب تعيينها الى حالة صلبة باضافة مرسب انتقائي .
ب - استخلاص احد المكونات من محلول الخليط بمذيب غير ممتزج
ج - تبخير المتداخل او المادة ذات الاهتمام بالتسخين

يتضمن الفصل الميكانيكي مثلا فصل كلوريد الفضة (طور صلب) عن محلول (طور سائل) بالترشيح .

4 ا الأخطاء الناجمة عن عملية الفصل
(The Frrors Resulting from Separation Process)

لكون طرق الفصل بصورة عامة تستند على عمليات توازن فيترتب على ذلك استحالة الوصول الى فصل تام للمتداخلات عن المادة المرغوبة . وفي احسن الاحوال فان الفصل سيقلل تركيز المتداخلات الى الحد المسموح به . ومشكلة اضافية تتعلق في وجوب جعل الفقدان من المكون المبحوث عنه خلال عملية الفصل اقل من الخطأ المسموح به في التحليل . ولذلك يتطلب اخذ عاملين بنظر الاعتبار في اي فصل وهما . اتمام استعادة المكون المطلوب تقديره ودرجة فصل المكون غير المرغوب . يمكن التعبير عن هذه العوامل جبريا بصيغة نسب الاسترجاع (recovery ratios) او نسب التوزع (partition or distribution ratios, R) . وعلى سبيل المثال . اذا اعتبرنا كمية المكون المطلوب استرجاع (X) بعملية فصل بدفعه كليه واحد (batch extraction) و كمية العينة الاصلية . فان نسبة الاسترجاع تعطى كما يلي :

$$R_c = \frac{x}{x_o} \quad \ldots (1\ 1)$$

من الواضح ان هذه النسبة يجب ان تكون اقرب مايمكن من ا
ومن الممكن كتابة نسبة توزع مشابهة للمكون غير المرغوب :

$$R_c = \frac{y}{y_o} \quad \ldots (1\ 2)$$