وتعتمد كفاءة الاستخلاص على القدرة التناسقية للمذيب وعلى حامضية المحلول المائي التي تقرر تركيز المعقد الفلزي .
وتتبع قدرة التناسق التسلسل التالي :

Ketones > esters > alcohols > ethers

ان كثيراً من الفلزات يمكن ان تستخلص بشكل معقدات : الفلوريد . الكلوريد . البروميد . واليوديد او الثايوسيانات . ويوضح جدول (3 _ 4) كيف ان استخلاص بعض الفلزات على هيئة معقداتها الكلورية (chloro complexes) بثنائي اثيل الايثر تتباين مع تركيز الحامض . وبواسطة ضبط الحامضية وحالة التأكسد واختيار المذيب المناسب يمكن انجاز عمليات فصل مفيدة .

وعلى سبيل المثال ان عدد معقدات الفلوريد المتكونة انياً تكون قليلة مقارنة مع تلك المتضمنة الكلوريد لذا فالأختبار المناسب للايون (الأينوني) المعقد يمكن أخذه مؤشراً لقياس الأنتقائية . ان نظام تسلسل الانتقائية يمكن وضعه على الشكل التالي :

$$F^- > Br^- > I^- > Cl^- > SCN^-$$

يبين جدول (3_3) ايضاً انظمة اوكسونيوم مختلفة . ان استعمال انظمة الاكسونيوم واخرى غيركليتية يمكن ان تكون ذات فائدة حينما يتطلب ذلك استخلاص تراكيزعالية نسبياً لفلزات حيث ان ذوبانيتها في الطور العضوي كعامل محدد غير محتمل . ومن الناحية الاخرى فالكليتات الفلزية لها ذوبانية محدودة اكثر وهي اكثر ملائمة للعمل الذي يتطلب تحليل كميات متناهية في الصغر (tracelevel)

3 _ 2 _ 5 طرق الاستخلاص : (Methods of Extraction)

في معظم الحالات في الكيمياء التحليلية تواجه استعمالات متعددة لتقنية الاستخلاص بالمذيب لفصل المذاب المرغوب فيه من مواد اخرى مرافقة تتداخل في التقدير الكمي النهائي له . وينجز ذلك عادة بانتقال انتقائي لمادة من الطور المذابة فيه الى طور سائل آخر . واحياناً يمكن اجراء استخلاص انتقائي للعناصر المتداخلة وترك المادة المرغوب

يعتمد المدى الذي يطلب بلوغه في الحصول على فصل تام على طريقة القياس النهائية المستخدمة للتقدير. وهكذا فوجود كميات صغيرة لعناصر معينة قد لا تتداخل فيما لو تم اختيار طريقة مناسبة للقياس النهائي ولهذا يكون من الضروري الاخذ بنظر الاعتبار الطريقة التحليلية التي سترافق اختيار تقنية فصل معين بالاستخلاص . وفي حالة الاستخلاصات التي يقترب فيها عامل الاستخلاص من الواحد (unity) يكون من الضروري الاستعانة بطرق التوزع التي تعمل على توزيع . انتقال . وعملية اتحاد مختلف الاجزاء لمرات عديدة كافية لاتمام عملية الفصل وذلك بتطبيق طرق الاستخلاص المتكرر كما موضح ادناه . يمكن الاستفادة في مختبر التحليلية من ثلاثة انواع اساسية لأستخلاصات سائل – سائل :

النـــوع الاول – استخـــلاص بدفعـــة كلية : (Batch Extraction)

وهو ابسط الانواع ويتضمن استخلاص المذاب من طور سائل غير ممتزج وذلك بمجرد رج بسيط للطبقتين لحين حصول التوازن عندئذ تترك لفترة قصيرة لتستقر وتفصل .

النـــوع الثاني – استخـــلاص مستمـــر : (Contineons Extraction)

يتضمن اما استعمال انسياب مستمر (Contineous Flow) للمذيب غير الممتزج خلال المحلول الذي يحتوي على العينة او انسياب مستمر بالتيار المعاكس (Contineous Counter Current Flow). ففي عملية الاستخلاص المستمر تعاد دورة المذيب المستخدم اما بعملية التقطير او باضافة مذيب جديد من خزان .

النـــوع الثالـــث – استخلاص المـــواد الصلبـــة : (Extraction of Solids)

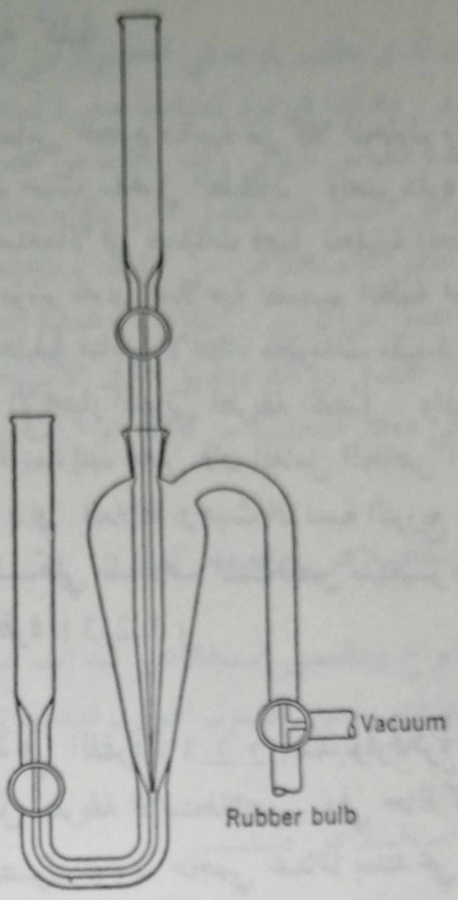
يعتمد الاستخلاص في هذه الحالة على قابلية الذوبان (اذابة انتقائية) للمذاب الموجود في عينة صلبة في مذيب معين .

وبقدر مايتعلق الامر بالاواني المستعملة بالاستخلاص فانه يوجد أنواع قليلة اساسية . وعلى اي حال فقد اجري على هذه التصاميم الاساسية تحـــويـــرات متعـــددة بحيث جاءت هذه نتيجة لرغبة الـكيميائي لتحسين جهاز خاص لمشكلته . الخاصة . ولنتناول هذه الطرق بشيء من التفصيل :

اولاً – الاستخلاص بدفعة كلية

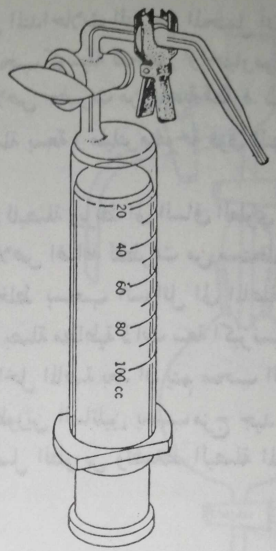
في هذه الطريقة يوضع في تماس حجوم مناسبة من كلا المحلول والمذيب وتجري عملية الفصل لحين حصول توازن حيث تنفصل الطبقتان . وتعتبر هذه ابسط طريقة استخلاص وهي من اكثر الانواع استعمالاً في عمليات فصل تحليلية وتعتبر كذلك عملية استكشافية اولية تستعمل لاعطاء مؤشر لمدى صلاحية تصميم انظمة استخلاص معينة لاغراض دراسة او اجراء عملية تحليلية مناسبة لاعطاء معلومات مفيدة عن توزيع كمية المذاب التي ستستخدم كدليل في الاختيار النهائي لطريقة الفصل . واذا كان اساساً لم يستخلص اياً من العناصر المتداخلة بمذيب معين فان العامل الخاص الذي يؤخذ بنظر الاعتبار هو استخلاص تام للمذاب ذي العلاقة .وحيث ان نسبة التوزيع هي نسبة تركيزية فان الجزء الحقيقي من المجموع الكلي للمذاب المستخلص سيتغير مع نسبة حجوم المذيب وتم توضيح ذلك تحت فقرة (3_2_2) .

يبدو واضحاً من المعالجة المبينة في الفقرة (3_2_2) عند توفر فكرة اولية لقيمة نسبة التورع يصبح ممكناً استخدام امثل لطريقة الاستخلاص . وفي حالة كون نسبة التوزيع غير معروفة فمن الممكن ببساطة حصول توازن حجمي عندما يستدعي ذلك استخدام حجوم متساوية من المحلول والمذيب المستخلص وتقدير تركيز المذاب في الطورين . من المحتمل الاستفادة عن عمليات الاستخلاص بدفعة كلية عندما تكون نسبة التوزيع كبيرة لأنه في مثل هذه الحالات سينجز عدد استخلاصات قليلة ذات تأثير فصل كمي . الاداة الاعتيادية المستعملة للاستخلاص بدفعة كلية هي قمع فصل . وان اختيار اي واحد من الانواع الكثيرة المتوفرة منها هي مسألة تخضع للمفاضلة الشخصية . وعلى اي حال فان نوع سكوب المخروطي Squibb Pear shaped type الاكثر ملائمة لاستخلاصات تحليلية متعددة . وهناك مستخلص مفيد آخر يسمى سحاحة وزن مغلقة زجاجية (glass stoppered weighing burret) مدرجة لقراءة الحجوم في عملية الاستخلاص من سائل الى سائل أخف . من الضروري عند استعمال قمع فصل ازالة السائل الاثقل من القمع بعد كل استخلاص قبل ازالة المذيب المستخلص كما عليه الحال في استخلاصات ايثر الايثلي . ان هذه الازالة الثنائية من الممكن تجنبها باستعمال الاداة المبينة في شكل (3_5) التي تعطي فصل نظيف لدرجة مرضية للاطوار وتطبق على معظم انواع المذيبات الاخف من الماء المستعملة لاستخلاص محاليل مائية . ان حجرة الاستخلاص المخروطية مرتبطة عند القعر خلال سداد شعري الى انبوبة جانبية ومرتبطة قمة الحجرة خلال سداد



شكل (3_5) المستخلص الدقيق بدفعة وكلية Batch microextractor.

ذي ثلاث فتحات اما الى خط تفريغ اوالى بصلة مطاطية خلال مُوَصل كروي (ground joint) . وعند القمة يمر قمع فصل ضيق ذي ساق شعري يتصل بقعر حجرة الاستخلاص . يوضع المذيب والسائل في الانبوبة الجانبية وتسحب الى فجوة الأستخلاص بالتفريغ وتخلط بتيار هواء . يدار السداد ذي الفتحات الثلاثة لوقف التفريغ وعندئذ تفصل الاطوار . ان الضغط على البصلة المطاطية يعمل على دفع السوائل الى الانبوبة الجانبية . ويغلق السداد عندما تصل نقطة التلامس اليه . ويفتح السداد العلوي لقمع الفصل حيث يدفع طور المذيب اليه عندئذ يغلق هذا السداد لحفظ المذيب وبعد ذلك تعاد عملية الفصل . وبعد الاستخلاص النهائي يرفع قمع الفصل الحاوي على طور المذيب . ان هذا المستخلص صمم للعمل بحجوم صغيرة ولكن بالامكان احياناً تطبيقه على حجوم اكبر . هناك مستخلص بسيط آخر يمكن بواسطته تجنب انتقال الطور المائي عند الاستخلاص مع مذيب اقل كثافة من الطور المائي كما مبين في شكل (3_6) . يتركب هذا الجهاز من محقنة ذات نهاية جانبية (eccentric tip) ملتحم بها سداد وانبوب ذي فتحة خارجية .



شكل (3_6) مستخلص محقني للمذيبات ذات الكثافة الواطئة

(Syringe Extractor for Solvents of low density.

توفر التوصيلة الكروية مرونة اعظم وتسمح بالاستخلاص بمذيبات اكثر كثافة من الماء وقد اقترح استخدام محقنة مثبتة بصورة مناسبة عندئذ يدخل الطور المائي ويوضع المحلول في أناء ذي قعر مدبب بارز وبعدئذ يسحب الى المحقنة . وبالأمكان سحب الطور المائي بماصة الى داخل اسطوانة المحقنة التي تمسك بوضع افقي تقريباً . يجب اتخاذ عناية كافية لتجنب ادخال هذا المحلول الى النهاية الشعرية خلال ادخال الكابس وبعد ذلك يسحب المذيب العضوي من خلال الانبوبة الخارجية بسحب الكابس الى الخارج حيث يسمح ايضاً بدخول بعض الهواء الى الداخل ثم يغلق السداد وعندئذ ترج المحقنة وتمسك كما مبين في شكل (3_6) . وبعد فصل الاطوار يدفع الطور الى الخارج خلال الانبوب الخارجي . ان النهاية المدببة الجانبية تبقى عند القمة بحيث لايحتجز اي جزء من الطور السائل عندئذ يسحب مذيب عضوي اكثر من خلال النهاية المفرغة وهكذا تنقل محتويات النهاية المدببة مرة ثانية الى المحقنة وتنجز استخلاصات اضافية اخرى كالسابق . تستخدم نفس الطريقة للاستخلاص بمذيبات اكثف كما هو الحال مع مذيبات خفيفة ماعدا تدوير الانبوبة الخارجية بالاتجاه المعاكس للحالة المبينة سابقاً . وتقلب المحقنة بكاملها لتسمح بسحب المذيب الكثيف للعبور الى الخارج خلال الانبوبة الخارجية .

ان استعمال الفصل في تحليل الاختبار الموضعي (spot test analysis) تعطي طريقة

او وسيلة مناسبة لفصل ايون معين عن المتداخلات التي من المحتمل أن تبرهن على قيمتها بشكل مشابه الى استعمال عوامل الحجب كوسيلة لفحص او اختبار موضعي . لقـد ابتكر كاريتون (Cariton) ماصة أستخلاص حضرت من ماصة قطارة شعرية اذ يتكون جهاز الاستخلاص في نهاية شعرية مع بصلة بسعة 3 ملليتر منفوخة فوق النهاية الشعرية تماماً .

يربط ساق علوي الى الجزء العلوي للبصلة ويربط الى الساق العلوي بصلة مطاطية ذات سعة 10 ملليتر. يتضمن عملياً الاستخلاص اضافة لقطرات من مستخلص الى قطرة او اكثر من محلول تحت الاختبار . يتم الخلط بسحب السوائل الى الماصة ثم طردها وتكرار العملية بسرعة عدة مرات وبأستعمال بصلة مطاطية ذات سعة اكبر نسبياً من سعة الماصة . فتسحب كمية كبيرة من الهواء الى داخل الماصة بعد ان يتم سحب السوائل الى الاعلى . ان ادخـال فقاعات الهواء خلال الطورين السائلين يسبب مزج جيد للطبقتين . وبعد الانتهاء من الاستخلاص يسمح بفصل الطورين وتضغط البصلة المطاطية لغاية اكمال ازالة الطور السفلي .

يمكن اجراء عمليات فصل بكفاءة باستعمال جهاز المستخلص هذا لعديد من المواد خلال عشر الى عشرين ثانية . أن الأستخلاص بالدفعة الـكلية للمعقدات الفلزية العضوية تنجز بصورة أفضل بقمع فصل عنـد استخدام مذيب أثقل من الماء كالـكلوروفورم .

لقد وجد أن تصميم خاص لقمع معكوس كما هو موضح في شكل (3 _ 7) مناسب لأستخلاص يتضمن كبفيرون (Cupferon) باستخدام أيثر الأثيلي كمذيب .

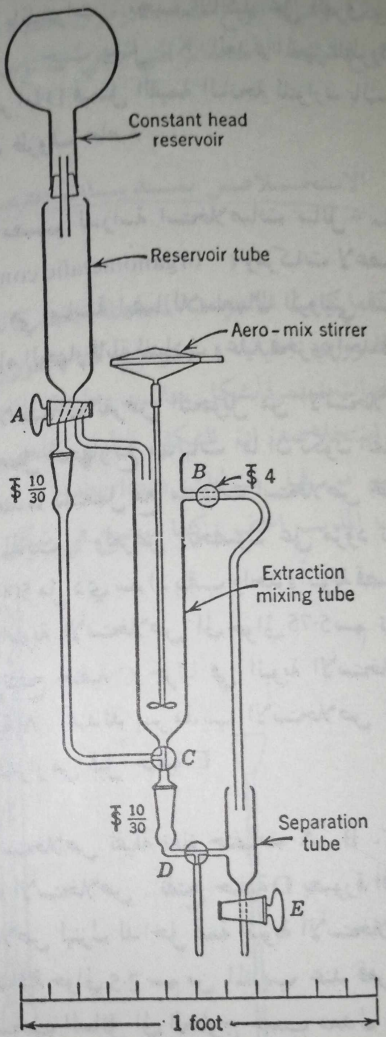
أن المحلول المائي يدفع الى الأعلى بوساطة الزئبق وبمساعدة بصلة لحفظ المستوى غير مبينة في الشكل . وتسحب طبقة الأيثر الى الأعلى . في الأستخلاصات الدقيقة يمكن سحب طبقات الأيثر بماصة . وعند انجاز استخلاص بدفعة كلياً يصبح تتابع بعض خطوات بسيطة ذات أهمية في فصل الأطوار لغرض استرجاع أو تهيئة العينة لمرحلة القياس والتقدير النهائي لها . تتخصر معظم الأواني المستخلصة أو أقماع الفصل فـي نهايتها وتستعمل بسهولة نسبياً بمجرد ترك طوري السائلين لتستقر بعد عملية الرج . وهذه تستغرق فترة قصيرة بحدود بضع دقائق ماعدا الحالات التي يحصل فيها مستحلبات (emulsions) اذ تستلزم استعمال كميات محدودة من الأطوار . لذا ينبغي ملاحظة حصول تغييرات في الأطوار بسبب الذوبان المتبادل للمذيبات أن الأستخلاص وعملية

ثانيا – الاستخلاص المستمر :

تطبق عملية الاستخلاص المستمر بالاخص عندما تكون نسبة التوزيع صغيرة نسبياً. ويتطلب ذلك عدداً كبيراً من استخلاصات بدفعة كلية لتحدث تأثير فصل كمي. تصمم معظم أجهزة الأستخلاص المستمر على نفس القاعدة العامة التي تتضمن تقطير المذيب المستخلص من دورق غليان وتكثيفه ثم امراره بأستمرارخلال المحلول المطلوب استخلاصه . ان السائل المستخلص يفصل ويتدفق ثانيةً في دورق الأستلام حيث يتبخر مرةً أخرى وتعاد دورته في حين يبقى المذاب المستخلص في دورق الأستلام . عندما لايكون تقطير المذيب سهلاً فمن المفيد العمل على تجهيز مستمر لمذيب جديد من خزان . أن الكفاءة العالية في الأستخلاص المستمر تعتمد على لزوجة الأطوار وعوامل أخرى تؤثر على معدل سرعة الوصول الى حالة توازن مثل قيمة نسبة التوزيع والحجوم النسبية للطورين . من الوسائل العملية لزيادة كفاءة الأستخلاص هي ضمان تماس مستمر لأكبر مساحة ممكنة مابين الطورين . وحيثما يمرر المذيب المستخلص خلال المحلول المراد استخلاصه يستعمل قدر الأمكان أقراص زجاجية مفتتة . حلقات صغيرة ومحركات مروحية (baffles) لغرض جلب الطبقتين غير الممتزجتين الى أقرب تماس ممكن بينهما .

من الممكن تقييم كفاءة عمليات الأستخلاص المستمر بالطريقة المصممة من قبل بيويك (Bewick) وكرا (Currah) وبيمش (Beamish) التي تقارن فيها قيم حجم نصف الأستخلاص (half extraction volume, V) . ان هذا الحجم بالمليليتر من مذيب مستخلص يلزم لخفض كمية المكون المستخلص الى نصف قيمته السابقة .

ويمكن الحصول على هذه القيمة بالصيغة التالية وذلك باستعمال المستخلص المبين في شكل (3 8) . حيث تسحب مجموعة أجزاء من المستخلص وتقدر كمية المكون المستخلص في كلٍ منها . ويرسم لوغاريتم هذه القيم مقابل عدد الأجزاء (أو الحجم بالمليلترات) للمذيب المستخلص . حيث يمكن الحصول على خط مستقيم ويختار الآن نقطتان على جزء الخط الأفقي بحيث تكون قيمة المكون المستخلص المطابقة لأحدهم تساوي نصف القيمة المطابقة للآخر . وأختلاف قيم المحاور الأفقية (abscissas) المناظرة محولة الى مليلترات من المذيب يعطي قيمة حجم نصف الأستخلاص . وهذه القيمة تجعل المقارنة العددية ممكنة للظروف المتغيرة في الأستخلاصات المستمرة. ويمكن



شكل (3 _ 8) المستخلص المستمر للحصول على حجوم انصاف الاستخلاص

Continuous extractor for obtaining "half extraction volumes"; *C* and *D* are ⅋ three-way stop-cocks.

من هذه القيمة تقييم المدى توزيع المذاب بين طورين سائلين خلال الأستخلاص المستمر أن حجم نصف الأستخلاص (v) من الممكن أن يستعمل للحصول على معامل التوزع K_D من العلاقـــة : –

$$K_D = \frac{0{\cdot}693\ w}{V}$$

حيث تمثل $K_{''}$ نسبة تركيز المذاب في المذيب المستخلص الى تركيز المذاب في المحلول الأصلي . وتمثل لنا حجم المحلول الأصلي بالمليلترات . يجب التأكيد على الفرق بين معامل التوزع ($K_{''}$) ونسبة التوزع (D) . حيث يمثل $K_{''}$ العدد المميز للظروف الممكن اعادتها بسهولة للاستخلاص المستمر أما D فيمثل القيمة الناتجة للتوازن بالنسبة الى عبور المكون المذاب بين الطورين تحت ظروف خاصة .

أن الجهاز الموضح بشكل (3 8) مصمم لدراسة استخلاصات سائل-سائل المستمرة لمركبات فلزية عضوية (organometalic compounds) ومركبات لاعضوية مع مختلف مذيبات غير ممتزجة . كذلك هي مناسبة أيضا للاستعمال الروتيني في عمليات الفصل التحليلية القياسية . أن أقسام الجهاز قابلة للتبادل وعليه فجزء واحد فقط وهو أنبوبة الأستخلاص بالخلط تحتاج للاستبدال لغرض التحويل من الأستخلاص لحجم كبير الى صغير لسائل . ممكن أن يستعمل الجهاز مع مذيبات أما أن تكون أثقل أو أخف من السائل المطلوب استخلاصه . وعندما يستعمل مع مذيبات استخلاص خفيفة تملأ أنابيب التسليم العمودية والخزان بالمذيب . ولغرض الحصول على مزود ثابت للمذيب في أنبوبة الخزن يثبت دورق سعة (500 مل ذي سداد بثقب واحد وأنبوبة قصيرة . يقاس المحلول المراد استخلاصه بداخل أنبوبة الأستخلاص الى حوالي 5.75 سم تحت أنبوبة الخروج عند B . يبدأ التحريك . وتفتح حنفية C جزئيا في أنبوبة الأستخلاص وينظم معدل جريان المذيب بواسطة حنفية A . عندئذ يمر مذيب الأستخلاص خلال حنفية B . وتضبط الأزالة من أنبوبة الأستقرار من قبل حنفية E .

عند استعمال الجهاز مع مذيبات استخلاص ثقيلة تغلق حنفيات A . B . C وE ويقاس المحلول المراد استخلاصه في انبوبة الأستخلاص . تفتح حنفية D بصورة أفقية . يبدأ عمل المحرك ويسمح لمذيب الأستخلاص لينزل لداخل قمة أنبوبة الأستخلاص تفتح حنفية) جزئيا عندما تجمع طبقة صافية حوالي 2.5 سم من المذيب عند قعر أنبوبة الأستخلاص (extraction tube) ويسحب السائل الى الخارج حسب معدل السرعة اللازمة . ينظم معدل جريان المذيب من قبل A . وتستعمل حنفية E لقياس المستخلص في الوعاء المطلوب . لقد استعمل هذا الجهاز لقياس حجوم نصف الأستخلاص لتقويم الأستخلاص المستمر كما موضح أعلاه .

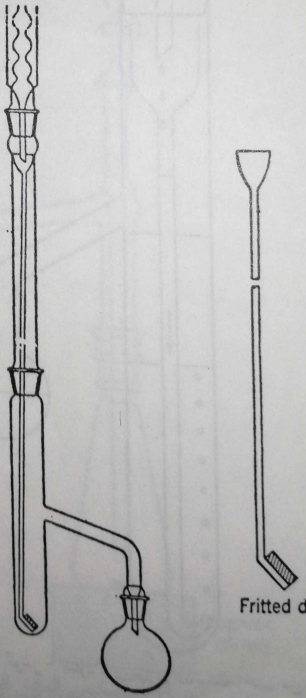
أن معامل التوزع لنظام معين يقترب من نسبة التوزع الى حد كبير اذا كانت قمة الأخير

واطئة . وهناك انواع متعددة وطرق خاصة كثيرة للاستخلاص المستمر وفيما يلي بعض الأنواع شائعة الأستعمال التي ينبغي أن تؤخذ بنظر الأعتبار :

أ- الاستخلاص بمذيبات خفيفة

(Extraction with Light Solvents)

كلما كانت الادوات المستعملة ابسط كانت مفضلة في الاعمال التحليلية . ويكون من الضروري احياناً استرجاع كلا الطورين بخطوات كيميائيةلاحقة . يمكن تهيئة مستخلصات مستمرة أبشكل يتناسب وطبيعة المذيب فيما اذا كان اثقل او اخف من الطور المراد استخلاصه . ان الشكل الطولي المحور لمستخلص فرادريك (Fradrick) والمصمم من قبل هبرلنك (Heberling) وفارمن (Furman) هو مثال على النوع السابق (المذيب اخف) كما موضح في شكل (3 9)



شكل (3 ـ 9) المستخلص المستمر باستخدام مذيبات اخف من الماء .

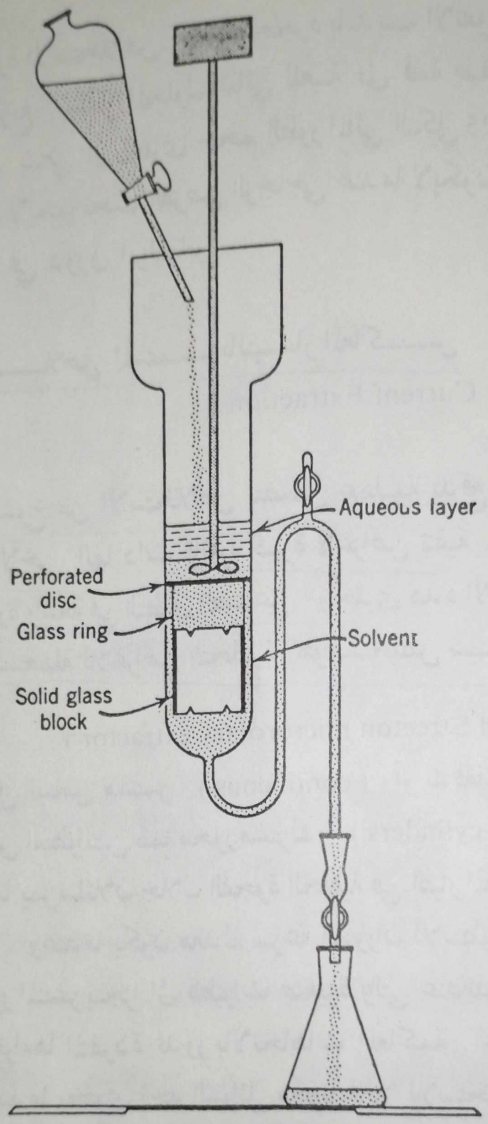
مغناطيسي محركاً للمحلول ثم يثبت الدورق على المحرك المغناطيسي . (magnetic stirrer) . يثبت عمود الفصل بالدورق ويوصل بالخزان (قمع الفصل) عند المفصل الكروي يضاف الماء خلال قمع الفصل حتى يصل الحجم في الدورق المخروطي الى نهاية انبوبة التوصيل الجانبية . يحرك القضيب المغناطيسي ثم يملاء الخزان بالمذيب وينظم جريانه عبر حنفية قمع الفصل . ويمر المستخلص خلال الذراع الجانبي ويجمع في دورق ارلنماير . يستعمل جهاز الاستخلاص هذا في استخلاص الحوامض والقواعد العضوية ذات العلاقة بفحص املاح هذه الحوامض والقواعد .

ب- الاستخلاص بالمذيبات الثقيلة :
(Extraction with Heavy Solvents)

ان العديد من الاستخلاصات المستمرة المستعملة لاغراض الفصل تتضمن استعمال مذيب عضوي اثقل من الطور المائي المراد استخلاصه . يمكن تكييف العديد من اجهزة الاستخلاص المبينة سابقاً لغرض الاستفادة منها تحت هذه الظروف وعليه فجهاز الاستخلاص الموضح بشكل (3 - 12) مشابه الى مستخلص فارمن ماعدا استبدال الانبوبة القمعية بانبوبة اسطوانية يكثف المذيب الاثقل داخل المستخلص ويعبر خلال الطور المطلوب استخلاصه وثم يجري الى القسم العلوي من المستخلص حيث يعبر خلال الفتحة الجانبية ويكون جاهزاً لانتزاع مذاب جديد واعادة دورة الاستخلاص من جديد . ان شكل (3 - 13) هو مستخلص ورلي (wehrli extractor) للمذيبات الاثقل من الماء يمثل تطويراً آخر ويعمل على استرجاع المذيب المحتوي على المذاب المستخلص الى دورق التقطير خلال الانبوبة الضيقة تاركاً قعر حجرة المستخلص .

يبين شكل (3 - 14) مستخلص دقيق (microextractor) يستعمل مع مذيبات اثقل من الماء وهو جهاز مرافق لذلك الموضح في شكل (3 - 15) ان عمل الجهاز واضح حيث ترجع المادة المستخلصة خلال الذراع الجانبي .

ان فائدة هذا المستخلص هي التقليل من الخسارات عند استعمال حجوم صغيرة .
هناك جهاز استخلاص آخر مع مذيبات اثقل من الماء والتي لايمكن تقطيرها بسهولة هو جهاز شمول (Schmall eatractor) وجماعته الموضح في شكل (3 - 16) . ويتضمن هذا الجهاز استطوانة استخلاص متسعة عند القمة . وتلحم انبوبة توصيل شعرية



شكل (3_16) مستخلص شمول للمذيبات الاثقل من الماء .

Schmall extractor for solvents heavier than water.

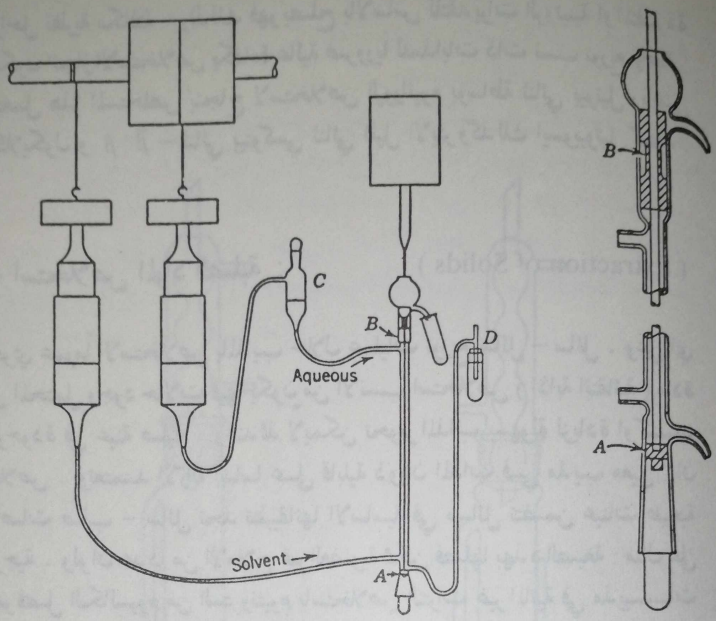
بشكل حرف U الى قعر اسطوانة الاستخلاص . يوجد عند الانحناء العلوي لانبوب التوصيل حنفية تسمح بتنظيم جريان المذيب .

ان نهاية انبوبة التوصيل لها مفصل زجاجي يمكن ان يثبت عليه حنفية . يدخل قطعة زجاجية بعنايه داخل اسطوانة الاستخلاص يوضع على قمتها حلقة زجاجية ثم يليها قرص زجاجي اوخزفي مثقب . يتحرك محرك ميكانيكي داخل حجرة الاستخلاص ويسمح له بالدوران حوالي انج واحد فوق القرص المثقب . ان قمع الفصل يعمل خزاناً ويمتد خلال

القمة المتسعة لحجرة الاستخلاص . تملأ الحجرة بالمذيب الاثقل من الماء الى مستوى مساوٍ لارتفاع انبوبة التفريغ . ينتقل المحلول المائي للعينة الى قمة طبقة المذيب ويشغل المحرك مباشرة بعد ذلك . ينبغي ان يتعدى حجم الطور المائي الكلي 25 مليلتر وسطح المذيب الملامس يجب ان لايمتد تحت القرص الزجاجي عندما لايكون المحرك في حالة حركة وبجمع المستخلص في دورق ايرلنماير .

جـ- الاستخلاص المستمر بالتيار المعاكس :
(Contineous Counter Current Extraction)

ان هذا النوع من الاستخلاص يتضمن عملية يدفع بها الطوران السائلان احدهما عكس الآخر . انها ذات فائدة كبيرة لاغراض تنقية . فصل . وعزل مواد كما انها تستعمل بصورة واسعة في النطاق الصناعي واحدى هذه الامثلة لاجهزة مستخلصات بالتيار المعاكس المستعملة للاغراض التحليلية هو مستخلص سبنس وستريتون الدوار الدقيق (شكل 3 _ 17) (S pence and Streeton microrotary extractor) الذي بامكانه العمل على اساس مستمر (contineous) أو بدفعة كلية واحدة (batch) . يتضمن المستخلص اسطوانتين لهما محور مشترك (two coaxil cylinders) الداخلية منها تدور . عندما يمر سائلان خلال الفجوة الحلقية في التيار المعاكس . يحصل تدفقات في الطور المستمر . وعندما يكون معدل سرعة الدوران للاسطوانة الداخلية كبيرا بدرجة كافية . فان الطور المنتشر يتجزأ الى قطيرات صغيرة والتي عندئذ يبدو انها تشكل ازواجا متماثلة حيث اجزاءها المنفردة تدور بالاتجاهات المعاكسة . عندما يعمل عمود الفصل بهذه الطريقة وعندما يحتوي احد السوائل مكوناً قابلاً للاستخلاص بالآخر . يحصل اخيراً حالة توازن تمثل فيها كل دوامة متدفقة حالة استقرار ويمكن اعتبار عدد محدود من الدوامات المتدفقة مكافئة لمرحلة استخلاص نظرية واحدة . تزداد كفاءة الاستخلاص على المعيار الدقيق كلما يزداد قطر الاسطوانه الداخلي ويقل عرض الفراغ الحلقي يتكون المستخلص من محرك دوار كهربائي وجزء ساكن من انبوب زجاجي ذي ثقب منتظم مع انابيب جانبية للتزويد بمحلول مائي ومذيب ومستخلص والنتاج المنقى بالاذابة (raffinate) كما هو مبين في شكل (3 _ 17) . يستعمل حاملان من البوليثيلين B.A عند قعر وقمة الدوار . ان ضبط جريان مختلف السوائل الى داخل وخارج العمود بمعدل سرعة عدة مليلترات بالساعة ينجز بصورة ايجابية بواسطة ماصات كس



Continuous countercurrent micro rotary extractor: (*a*) layout of extractor; (*b*) details of extractor.

شكل (17.3) مستخلص سبنس وسترتيون الدوار الدقيق

(piston pipettes) ذات سعة حوالي 75 مليلتر . يستعمل اناء وسطي C لحجوم العينة بحدود 1 مليلتر ويمكن ازالته بالعملية المستمرة .

تزود ماصات المعايرة بالمغذي المائي (aqueous feed) والمغذي المذيب (solvent feed) على التوالي . ويترك العمود ليمتلىء بالطور المائي . وعندما تعمل الية ضبط الجريان يشتغل الدوار وتنظم السرعة لتعطي تدفقات ملحوظة كلما يرتفع المذيب في العمود. تتعدى السرعة المحيطية للدوار حوالي 60 سم لكل ثانية لمعظم المذيبات. بعد تشغيل الدوار من الضروري ضبط مستوى السطح البيني (interface level) الى نقطة تقع مباشرة فوق موقع المغذي المائي بوساطة رفع او خفض وعاء جمع الناتج المنقى . D . ولوان جهاز الاستخلاص هذا لايعوض عن القمع الفصل الاعتيادي في حالة اجراء الفصل باستخلاصات بدفعة كلية بسيطة . ولكن له فائدة امكانية العمل بالتيار المعاكس.

بعدة مراحل نظرية مكافئة . ولذلك فهو يصلح بالاساس للتقديرات الروتينية او المنفردة عندما يكون انجاز الاستخلاص بكفاءة عالية ضرورياً للمذابات ذات نسب توزيع واطئة . لقد أستعمل هذا المستخلص بنجاح لاستخلاص اليورانيوم بوساطة ثنائي بيوتيل رباعي اثيلين كلايكول و β ، β – ثنائي بيتوكسي ثنائي اثيل الايثر وكذلك ايسوبيوتيل كيتون .

ثالثاً – استخلاص المواد الصلبة : (Extraction of Solids)

يجري عموماً الاستخلاص بالمذيب خلال عمليات توزيع سائل – سائل . وعلى اي حال من المحتمل وجود حالات فيها يكون من الانسب استخلاص (اذابة انتقائية) مادة معينة موجودة في عينة صلبة . وعندئذ لايمكن تحوير المذاب بسهولة لزيادة اوكبت الاستخلاص . وتعتمد الازالة اساسا على قابلية ذوبان المذاب في مذيب معين . ان استخلاصات صلب – سائل تجد تطبيقاتها الاساسية في مسائل تتضمن عينات طبيعية اوبايولوجية . ولوان عدداً من الاملاح غير العضوية ممكن فصلها بهذه الصيغة . مثال على ذلك هوفصل الكالسيوم من السترونتيوم باستخلاص النترات غير المائية في مذيبات كالكحول المطلق والايثر الاثيلي . وفصل اخريشمل استخلاص المواد الصلبة هو فصل الصوديوم من البوتاسيوم باستخلاص بركلورات الصوديوم مع اسيتات الاثيل او بعض مذيبات اخرى مناسبة .

ان عملية استخلاص المواد الصلبة تتطلب غالباً وقتاً مناسباً باستثناء حالة كون المذاب المرغوب فيه يمتز فقط على سطح المادة الصلبة . وهكذا فالعملية المستمرة هي المفضلة الاكثر في الغالب . ولكون ان انتشار المذاب خلال المادة الصلبة عملية بطيئة . ومن الضروري طحن المادة بشكل ناعم لضمان حصول تماس داخلي مع المذيب . يمكن استعمال اداة مختبرية بسيطة لاستخلاص مادة صلبة مثل البيكر . تعامل فيه المادة الصلبة مع المذيب وبعدها تفصل المادة المستخلصة بعملية السكب . تستخدم هذه التقنية في اجهزة الاستخلاص المستمرة لمواد صلبة التي هي من صنف عملية تنقيع غير مستمر (discontineous infusion type) وتنقيع مستمر (Contineous infusion type) .

ان جهازسوكلت (Soxhlet) هو النموذج المعروف للنوع الاول كما موضح في شكل (3 _ 18) ويمثل شكل (3 _ 19) جهاز استخلاص بسيط للصنف الثاني .

لقد اجرى بات (Batt) والبر (Alber) دراسة شاملة لاستخلاص المواد الصلبة واستنتجا ان مستخلص سوكلت شبه الدقيق (Semimicro Soxhlet extractor) له عدة فوائد تفوق اجهزة الماكرو (macro apparatus) . ومن بين الاشياء الاخرى انها تحتاج زمن استخلاص اقصر . كما استنتجا ايضاً ان اصناف اجهزة الاستخلاص بالتنقيع المستمر تفوق النوع السيفوني (siphonic type)

3_2_6 تقنيات الاستخلاص : (Techniques in Extraction)

اولاً – اختيار المذيب : (Choice of Solvent)

ربما تعتبر قابلية استخلاص عنصر ما احد الاعتبارات الاكثر همية عند اختيار المذيب لطريقة استخلاص معينة . ان نسبة التوزيع لمذاب يجب ان تكون عالية عندما تحصل عملية الفصل بسرعة . وفي عين الوقت يفترض ان تكون نسب استخلاصات المذابات المرافقة الاخرى واطئة اذا تطلب التحليل انجاز فصل انتقائي .

تستلزم العملية التحليلية اللاحقة لعملية الفصل الاخذ بنظر الاعتبار سهولة استرجاع المذاب من المذيب اضافة الى قابلية ذوبان مذاب في مذيب . وهكذا فان درجة غليان مذيب او سهولة الانتزاع بكواشف كيميائية تدخل ضمن مواصفات اختيار المذيب عند توفر مجال للاختيار . وبالمثل . تؤخذ بنظر الاعتبار درجة الامتزاج (degree of miscibility) لطورين الكثافات النوعية النسبية . اللزوجة والميل لتكوين مستحلبات .

ومن وجهة نظر السلامة . فالتسمم وقابلية الالتهاب للمذيب العضوي من الواضح انهما يدخلان في الاختيار . يمكن بعض الاحيان الحصول على عدة صفات مرغوب فيها لمذيب باستعمال نظام مذيب مختلط (mixed solvent system) وهكذا مخاليط كحولات وايثر عادة تستعمل في استخلاص الثايوسيانات لعناصر مثل الكوبلت والحديد وغيرها . بالمثل يستعمل المزيج ثنائي بيوتوكسي رباعي اثيليل كلايكول وايثر لاستخلاص الثوريوم من محاليل النترات . وطريقة اخرى لتغيير التركيب لمذيب الاستخلاص هو استعمال مخففات عضوية (organic diluents) ، وعدة مركبات عضوية اخرى كالكيروسين وهيدروكاربونات مستعملة لتخفيف ثلاثي بيوتيل الفوسفات لاغراض