

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

روش های فیزیکی و شیمیایی
جداسازی

دکتر حمیدرضا رجبی

SEPERATION: (جداسازی)

○ جداسازی : فرآیندی است که طی آن یک مخلوط حداقل به دو جزء با ترکیب مختلف تقسیم می شود .

○ تعریف دیگر : انتقال یک دسته از ترکیبات هدف به صورت کمی از سایر ترکیباتی که به طور مشابه رفتار می کنند.

اهداف جداسازی :

- ◉ 1) **Purification** (خالص سازی)
- ◉ 2) **Isolation** (جداسازی دسته ای ترکیبات)
- ◉ 3) **ClassiFication** (طبقه بندی ترکیبات)
- ◉ 4) **Preconcentration** (پیش تغلیظ)
- ◉ 5) **Solvent Exchang** (تعویض یا تبادل حلال)
- ◉ 6) **Matrix Removal** (حذف بافت)

◉ 1) Purification (خالص سازی) :

□ مثلاً منتول موجود در نعنا یا تیمول موجود در آویشن را از بافت آن بیرون بکشیم .

□ در این هدف هم بافت ساده تر می شود و هم ماده خالص تر می شود.

□ خالص سازی : نسبت مولی یا کسر مولی گونه هدف از نسبت کل بافت به طور تدریجی افزایش پیدا می کند.

◉ 2) Isolation (جداسازی دسته ای ترکیبات)

□ مثلاً ویتامین های گروه B را از بقیه ویتامین ها جدا کنیم

□ اگر خالص سازی (Purification) بخواهیم انجام دهیم قبل از آن Isolation انجام می دهیم.

◉ 3) ClassiFication (طبقه بندی ترکیبات)

□ ترکیبات را طبقه بندی می کنیم مثل:

- ترکیبات فنولی
- ترکیبات استری
- ترکیبات آلکانوئیدی

◎ 4) Preconcentration (پیش تغلیظ)

- افزایش غلظت گونه با حفظ ثابت بودن تعداد مول‌ها
- پیش تغلیظ برای رسیدن غلظت محلول به حد تشخیص دستگاه انجام می‌گیرد

- $C=n/v$

- غلیظ سازی: یکی از دلایل انجام آن این است که غلظت گونه را در محدوده تشخیص دستگاه قرار بدهیم

⊙ **Preconcentration Factor (PF)** (فاكتور پيش تغليظ)

➤ $PF = C_2/C_1 = V_1/V_2$

❖ Exm:

100ml	0.5ppm		$C_1V_1 = C_2V_2$
2ml	? ppm		$C_2 = 25\text{ppm}$

$$PF = 100 \text{ ml} / 2\text{ml} = 50$$

◉ 5) Solvent Exchang (تعویض یا تبادل حلال)

- تعویض یا تبادل حلال انتقال گونه هدف از یک حلال به حلال دیگر
- اساس کار استخراج مایع مایع است.

▪ دلایل استفاده از تبادل حلال:

➤ ملاحظات ایمنی و سلامت

➤ ملاحظات دستگاهی: مثلاً دستگاه با محیط آبی بهتر کوپل می شود

◉ 6) Matrix Removal (حذف بافت)

ساده (آب)
پيچيده (خون، خاک}

هدف: ساده سازی بافت قبل از فرایند استخراج و اندازه گیری

اگر ساده سازی بافت انجام ندهیم باعث مزاحمت گونه می شود و در اندازه گیری ما مزاحمت و خطا ایجاد می کند

هدف جداسازی از منظر دیگر:

- Analytical (تجزیه ای) (کیفی) شناسایی
- (کمی) اندازه گیری
- Preparative (تهیه ای) کارفرآوری

□ خلوص گونه دائما افزایش می یابد.

1/2%



0/5%



عصاره تام

%0/2

• تیمول در نعنا:

و.....

- هدف: رسیدن به درصد بازیابی بالاتر آنالیت از بافت گونه

❖ تست کیفی برای شناسایی

- شناسایی AgNO_3 در آب شهری و آب مقطر





فصل دوم

SEPARATION INVOLDING PHASE CHANGE

◎ Volatilization (تبخیر)

در فرایند بخارسازی یا فرارسازی یک نمونه جامد یا مایع داریم که باید تبدیل به گاز شود برای این کار گرمای مستقیم می‌دهیم مثل نیترات آمونیوم که گرما می‌دهیم و به گاز نیتروژن و بخار آب تبدیل می‌شود.

یا با استفاده از اسیدهای قوی این کار را انجام می‌دهیم که تبدیل به اسیدهای ضعیف‌تر از خودش شود.

یا با استفاده از بازهای ضعیف این کار را انجام می‌دهیم که تبدیل به بازهای قوی‌تر از خودش شود.

- در سنجش CO_2 گازی که با استفاده از اسید قوی CaCO_3
- مقدار CO_2 آزاد شده معادل مقدار CaCO_3 بود که داشتیم.



CO_2

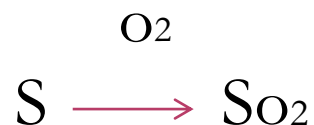


مقدار NH_3 آزاد شده معادل مقدار NH_4 بود که داشتیم.



➤ اکسیداسیون

• از سوزاندن گوگرد گاز SO_2 آزاد می شود.



➤ احیا



Carbon (inorganic)

Carbonates (except the alkali metals) -----> $MO + CO_2$

Carbonates and bicarbonates + strong acid (HCl) -----> CO_2

Cyanides + strong acid (H_2SO_4) -----> HCN

Sulfur

Sulfites and bisulfites + strong acid ($HClO_4$) -----> SO_2

Acid soluble sulfides + strong acid ($HClO_4$) -----> H_2S

Nitrogen

Nitrates and nitrites + strong acid (H_2SO_4 , $HClO_4$) -----> NO_2

NH_4^+ + strong base (KOH) -----> NH_3

Fluorine

F^- + strong acid (H_2SO_4 , $HClO_4$) -----> HF

F^- + Si + H_2SO_4 -----> $SiF_4 + H_2SiF_6$

F^- + B + $HClO_4$ -----> BF_3

Boron

$H_3BO_3 + HF + HClO_4$ -----> BF_3

$H_3BO_3 + CH_3OH + HCl$ -----> $(CH_3)_3BO_3$

- در دستگاه اتمی کوره فلز آرسنیک را مستقیم نمی‌توانیم بخوانیم
چون حساسیت بالایی دارد پس احیا می‌کنیم و تبدیل به هیتريد آن می‌کنیم
بعد اندازه‌گیری می‌کنیم
مثال‌های دیگر فلزات سنگین (جیوه و آرسنیک)
- یکی از روش‌های جداسازی تبدیل ترکیب مادر به ترکیب بخاری آن است.
- مقدار رسوب تشکیل شده Na_2CO_3 معادل مقدار CO_2 اولیه است.
- دستگاه اندازه‌گیری CO_2 هم اندازه CO_2 را اندازه می‌گیرد هم استاندارد کردن NaOH
- دستگاه بعدی برای برانگیخته کردن عناصر آنها به صورت بخار در می‌آوریم بدون شعله و عناصر نور را جذب می‌کند و برانگیخته می‌شوند برای مواردی مناسب است که بخواهیم بدون شعله کارمان را انجام دهیم.

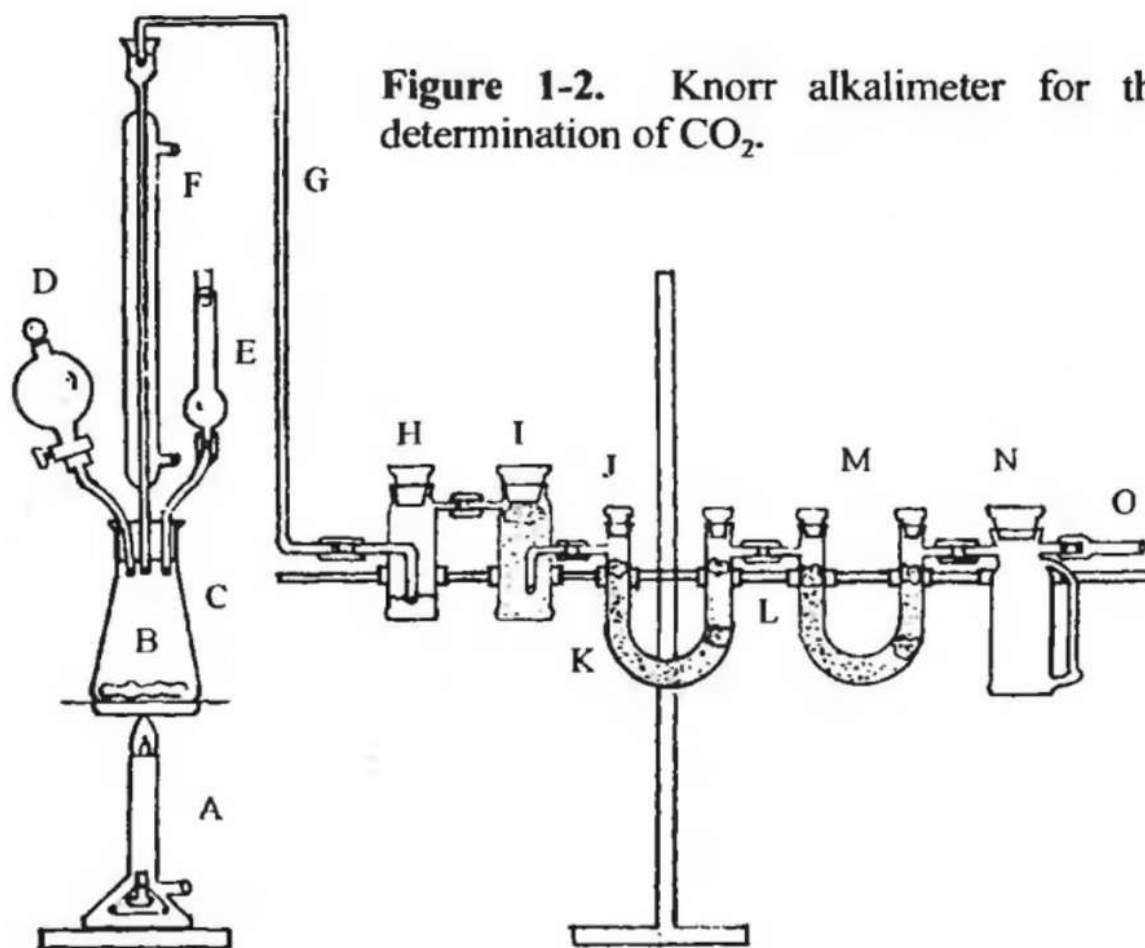
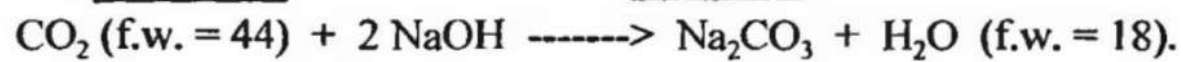


Figure 1-2. Knorr alkalimeter for the determination of CO_2 .



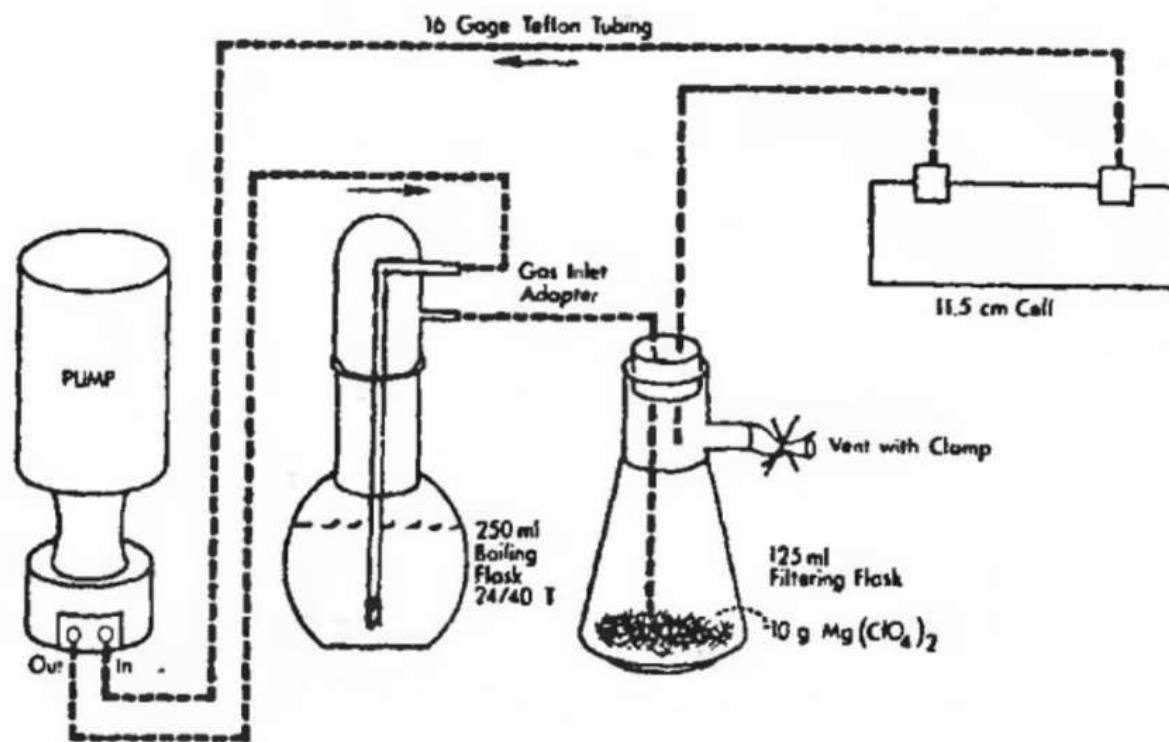


Figure 1-3. Apparatus for flameless atomic absorption analysis.
 (Courtesy - *Official Methods of Analysis*, 16th Ed., 1, chapter 9, p. 20, 1995, Arlington, VA)

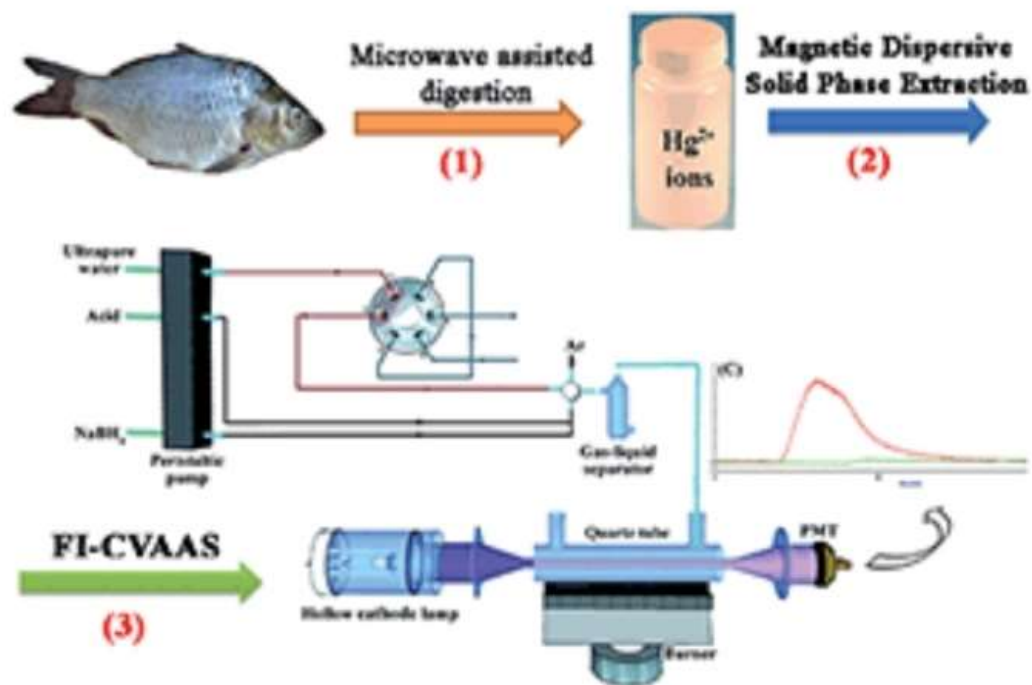
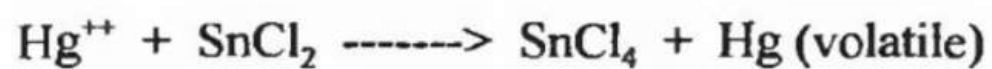
● ماهی‌های محتوی Hg بالایی هستند از طریق پساب‌های کارخانه‌ها و.... یا Hg معدنی کوه‌ها که از رود وارد آب میشود.

- ترکیب مثل متیل مرکوری CH_3Hg از جیوه خطرناک تر است

- جیوه باعث مسمومیت سرطان و عقیم شدن در مردان می‌شود ماهی‌های کوچک محتوی Hg کمتر هستند.

- گوشت ماهی را در اسید حل کنیم حاوی Hg است اندازه‌گیری مستقیم ندارد چون حساسیت بالایی دارد پس:





- وقتی وارد دستگاه شود نور که به ذرات گازی جیوه برخورد و ذرات برانگیخته می شود.

➤ اندازه گیری آرسنیک As و Se

- آرسنیک در صنایع شیشه سازی رنگ چرم نساجی استفاده می شود بیشتر سمی هستند و اندازه گیری آن حائز اهمیت است.
- سلنیوم در صنایع شیشه سازی استفاده می شود برای بدن انسان هم نیاز است سمی نیست اما اندازه گیری آن حائز اهمیت است.
- عناصر As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn با NaBH_4 احیا می شوند.
- احیا بدون شعله.... < تولید هیدرید.... < بخارات تولید شده سرد است



- هدف شعله ← چون محلول داریم بخار می شود.
- در دستگاه بعد گاز حامل (N₂، He، Ar) از N₂ ارزانتر است استفاده می شود تا گاز های تولید شده در ظرف را با خود به بیرون ببرد.
- As³⁺ و As⁵⁺ با Zn و H₂SO₄ باعث هیدرید آن می شود.
- یا Se⁶⁺ و So⁴⁺ با Zn و H₂SO₄ باعث هیدرید آن می شود.

NaBH₄

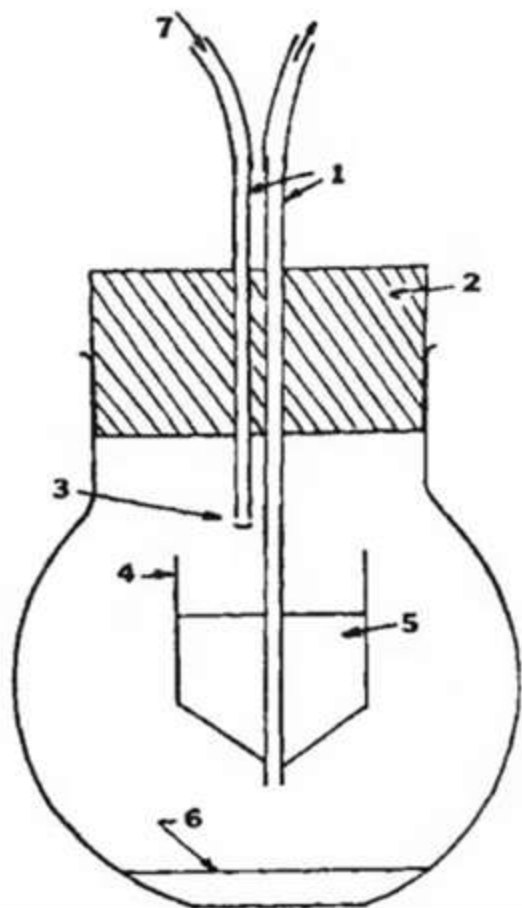
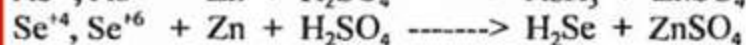


Figure 1-4. Hydride generator. (1) Polyethylene tubing; (2) rubber stopper; (3) flame-sealed polyethylene tubing with holes punched in one end; (4) reagent cup; (5) sodium borohydride solution; (6) sample solution; (7) nitrogen inlet.

The hydrogen can be generated either by adding acid to Zn metal or the newer method of using a sodium borohydride solution. The borohydride is preferred because it is easier to handle, and the reaction appears to go better.



or



◉ داده های بدون شعله Flameless

Mg/L $\longrightarrow$ PPm

Mg/ml $\longrightarrow$ ppb

Mg/ml $\longrightarrow$ ppb

- مکانیسم تولید بخار آن هم با هیدرید انجام می شود .
- برای ماهی هم از ppb استفاده می کنیم چون اندازه گیری خیلی حساسی است.

روش های جداسازی:

◉ Zone melting : (ناحیه ای) ذوب منطقه ای

□ پروسه ای که با استفاده از آن فاز جامد را به فاز مایع تبدیل می کنیم انواع مختلفی دارد که به دو دسته Zone refining و Zone leveling تقسیم می شوند.

➤ Normal Freezing:

- مثلاً وقتی آب را در فریزر قرار می دهیم از املاح موجود در محلول ناخالصی به صورت ته نشین قرار می گیرند، موقع منجمد شدن مولکول های آب کریستال تشکیل می دهند. مثلاً شش وجهی و ناخالصی ها اجازه ورود پیدا نمی کنند.
- در طول انجماد فاز مایع شبکه بلور تشکیل می دهد، اما ناخالصی است . از ساختار بلور طرد می شود مثلاً ساکاروز و شکر موجود در شربت و فروکتوز در آبمیوه

- در این روش انجماد معمولی ، ذرات ناخالصی طرد شده و ذرات خالص آب در شبکه کریستالی می مانند.
- این روش انجماد برای خالص سازی نرمال است که عملاً مقدار ناخالصی در یخ کم می شود.
- اگر بخواهیم سرعت انجماد سریع شود، ذرات ناخالصی فرصت فرار از شبکه بلور را ندارند پس سرعت انجماد با خلوص رابطه دارد هر چقدر سرعت بیشتر خلوص کمتر می شود.

Normal Freezing

$$C = kC_o(1 - g)^{k-1}$$

where C = solute concentration in the solid; C_o = original average concentration of the solute; g = fraction of the original solution; k = distribution coefficient; $C_{solid}/C_{liquid} > 1$ if solute rises that is frozen; the m.p of the solvent; <1 if it lowers the m.p.

C : غلظت آنالیت در فاز جامد

C_o : غلظت اولیه

K : ثابت توزیع (پخش)

g : کسری از محلول اولیه (نسبت جامد و مایع اولیه را نشان میدهد)

• اگر C مایع / جامد بزرگتر از عدد ۱ باشد یعنی حل شونده دچار انجماد شده است و Melting point حلال زیر عدد ۱ است.

$C_{\text{solid}} / C_{\text{liquid}} > 1 \longrightarrow \text{منجمد شده} \longrightarrow \text{mp} \uparrow$
 $\longrightarrow$ صعود نقطه ی انجماد

$C / C_0 < 1 \longrightarrow \text{mp} \downarrow \longrightarrow$ نقطه ی انجماد کاهش پیدا میکند

⊙ گاهی اوقات حضور حل شونده باعث کاهش نقطه انجماد و گاهی اوقات باعث صعود نقطه انجماد می شود.

❖ مثال : غلظت جامد حل شده در لیوان آب پرتقال که ۱۰ درصد منجمد شده اگر $K = 0.05$ و $C_0 = 0.094 \text{ M}$

• اگر جواب نهایی را تقسیم بر سی کنیم درصد آن به دست می آید.

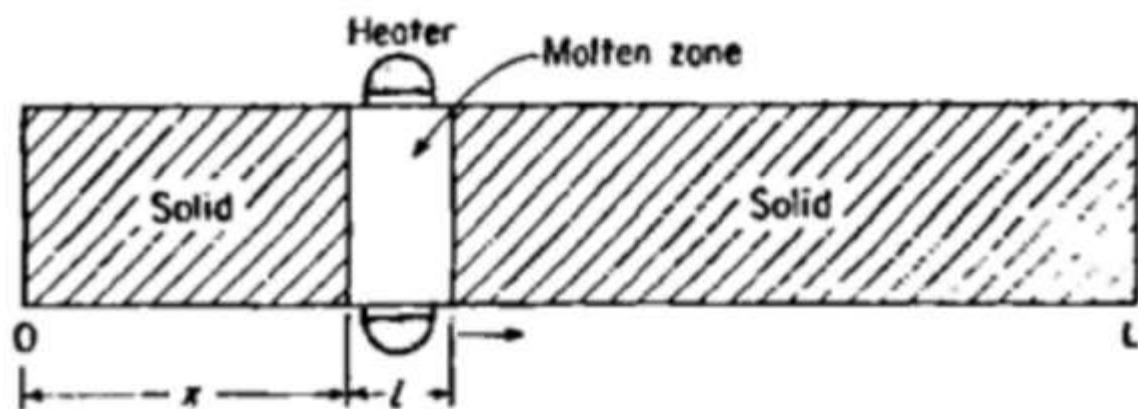
◎ **Zone refining** : پالایش ناحیه ای (منطقه ای)

□ یک قسمت از مفتولی را با انرژی خیلی بالا مثل (منبع انرژی نور یا شعله یا....) ذوب کرده و مایع می کنیم و قسمت مایع شده را به سمت جلو هدایت کرده و پشت سر آن منجمد می شود و خالص تر می شود. چون کل منطقه را داغ نمی کنند و کم کم داغ شده و جلو می رود پالایش منطقه ای گفته می شوند.

□ با افزایش دما فاز جامد تبدیل به مایع می شود با همین روش ژرمانیوم و..... تهیه می کنند.

$$C/C_o = 1 - (1 - k)e^{-k \times l/H}$$

Zone refining



◉ وقتی از X به سمت Y میرویم، کسر مولی X کمتر و کسر مولی Y بیشتر میشود، در هر کسر مولی نقطه انجماد یا ذوب مخلوط بدست می آوریم.

- اگر بخواهیم از یک ترکیب ناخالص به یک ترکیب خالص برسیم نقطه ذوب آن هم تغییر می کند.
- در این روش ناخالصی ها از فاز جامد وارد فاز مایع می شوند و در آخر مفتول جمع می شوند. و تکه آخر مفتول را برش می دهیم.

❖ مثال: چقدر از غلظت اولیه بعد از یک بار عبور باقی می ماند؟

◉ Zone leveling:

- عکس روش Zone refining

- به صورت آمرانه جز خارجی را وارد شبکه می کنیم، ناخالصی را وارد بافت می کنیم (قسمت جامد)

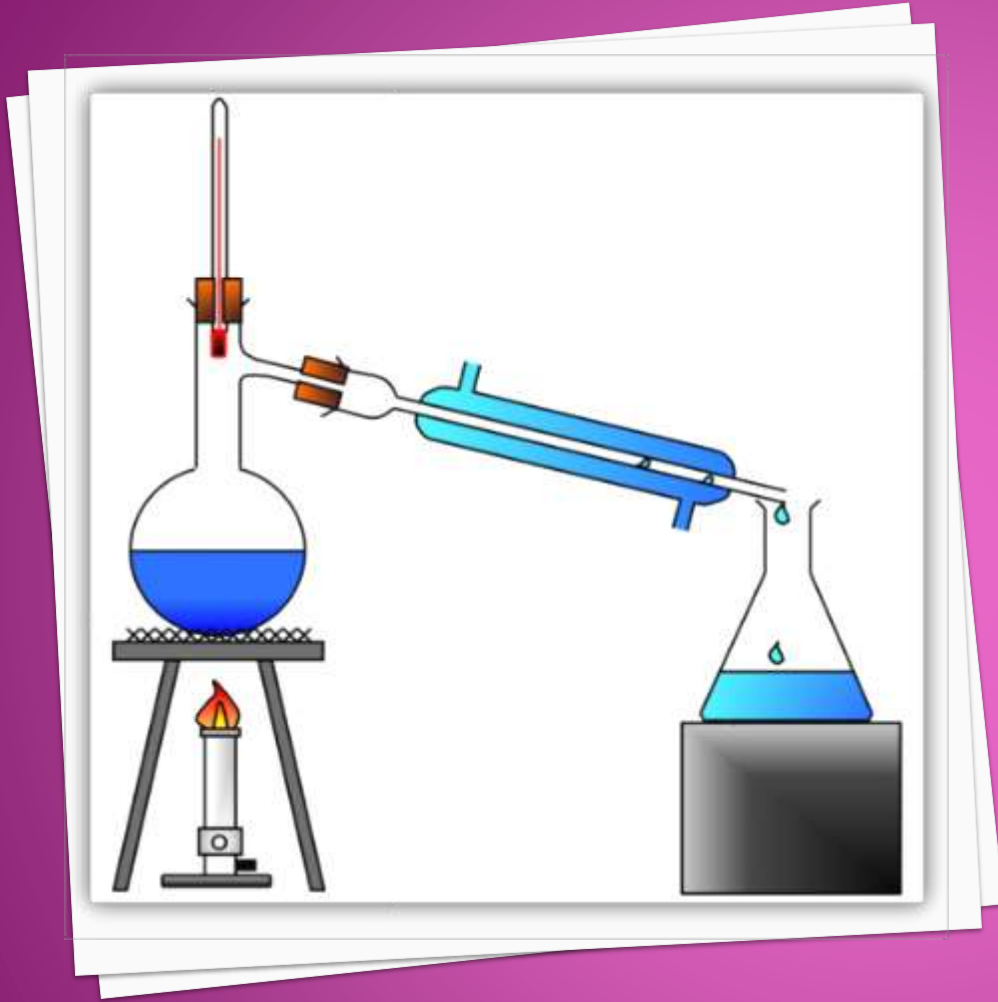
- بستگی به سرعت رفت و برگشت دارد که چقدر سریع المان مایع کننده را جابجا می کنیم ، هر چقدر سرعت بیشتر پخش شدن به صورت همگن تر و ملایم تر چون مقداری از ناخالصی ها جا می مانند.

Zone leveling

$$\frac{C_f}{C_o} = \frac{1}{1 + \frac{L}{L} \left(\frac{1}{k} - 1 \right)}$$

- طول میله: h
- طول ناحیه جذب: L
- غلظت نهایی گونه در ناحیه یکنواخت شده: C_f

● غلظت نهایی یک میله 90 cm با ناحیه مذاب 8ml که دارای 15ppm آرسنیک است غلظت اولیه را حساب کنید اگر بدانیم $k \approx 0.1$ است؟



فصل سوم

◎ Distillation : (تقطیر)

□ تقطیر یک روش قدیمی و سنتی برای جداسازی به شرط اینکه اختلاف نقطه جوش آنها ۱۰۰ باشد.

□ تقطیر ساده برای جداسازی مخلوط به شرط اینکه $\Delta_{tb}=100$

□ مثلاً در فرایند گلابگیری

□ تقطیر از دو عملیات تشکیل شده (۱) تبخیر Boiling

(۲) میعان Condensation

ترکیبات فرار از فشار بخار بالایی برخوردارند bp پایینی دارند.

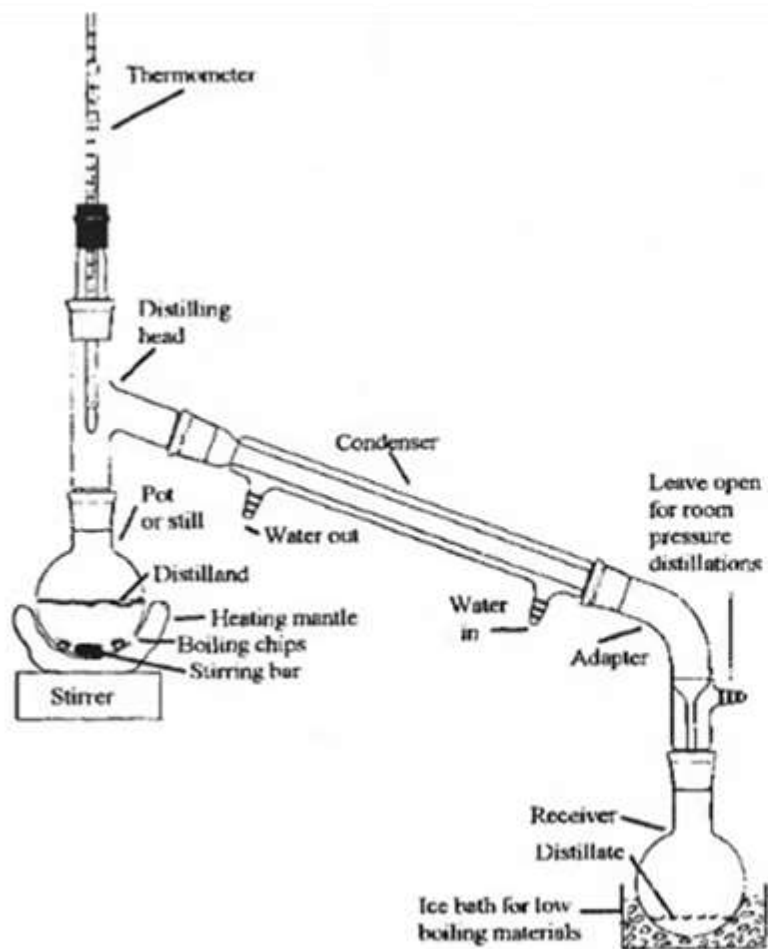


Figure 3-5. Apparatus for a simple distillation.

□ برای اینکه برخورد بخارات بیشتر باشد و سنگین تر شوند و سریع تر به مایع تبدیل شوند لوله مارپیچی در این فرایند استفاده می کنیم اطراف این لوله را هم خنک کننده قرار می دهیم.



❖ مثال دیگر تهیه آب شیرین از آب دریا

□ اختلاف جوش نمک و آب بالای ۱۰۰ است پس از تقدیر ساده استفاده می کنیم گرما که به اب بدیم، اب بخار می شود میعان که اتفاق بیفتد آب بدون نمک داریم اما آب آشامیدنی نیست، املاحی که در آب وجود داشته فرار بودند و در آب می مانند، پس می توانیم دوباره تقطیر کنیم مثل گلاب دو آتیشه.

□ تبخیر آب دریا که نمک باقی می ماند تقطیر نیست، تقطیر زمانی است که این آب به ابر تبدیل شود و دوباره برگردد.

⊙ آنتالپی تبخیر مولی:



- مقدار گرمای لازم برای تبدیل یک مول آب مایع به بخار
- $\Delta H_v > 0$ غالباً مثبت است یعنی فرایند گرماگیر است.
- برعکس زمانی است که آب گازی (بخار) به آب مایع تبدیل می شود ΔH_c که گرمازا هم هست.

⊙ فشار بخار $P = F/A$

□ تعداد ضربه‌هایی که به سطح وارد می‌شود.

□ به نیروی وارد شده از سوی مولکول‌های بخار به سطح مایع گفته می‌شود.

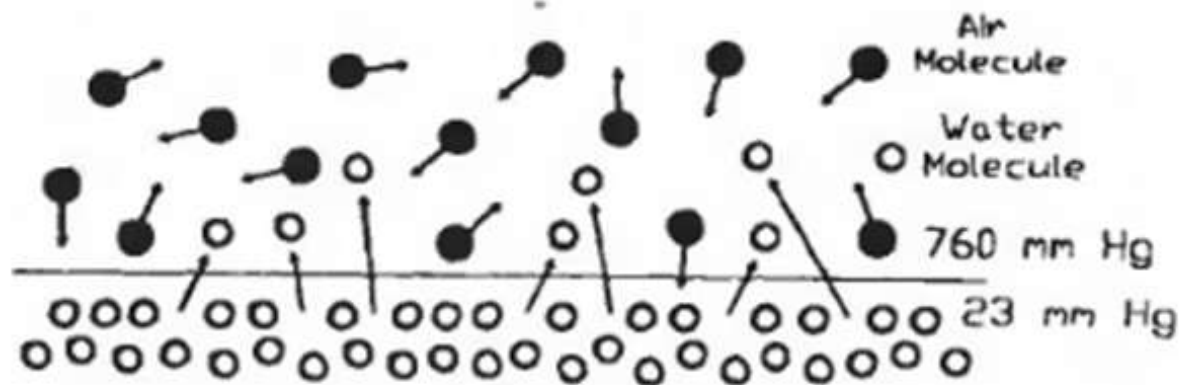
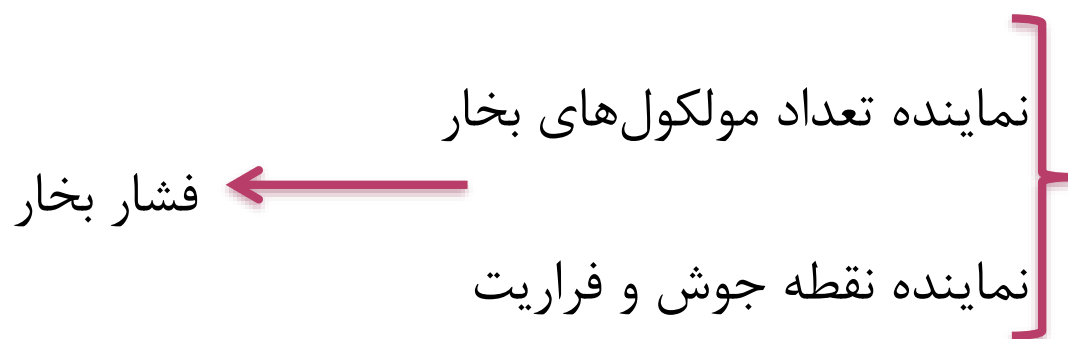


Figure 3-3. Diagrammatic form of a liquid surface.

Boiling point نقطه جوش

- زمانی که فشار بخار برابر با فشار اتمسفر اتمسفر شود این دما و این نقطه را دمای جوش یا نقطه جوش می‌گوییم.
- هرچه قدر $b.p$ یک مایع بیشتر مثل (آب) فشار بخار آن کمتر یعنی دیر جوش‌تر است.
- هر چه قدر $b.p$ یک مایع کمتر مثل (استون) فشار بخار آن بیشتر یعنی زود جوش‌تر است.



⊙ رسم نمودار برای سه ترکیب: استون، الکل، آب

- برای داشتن فشار بخار ثابت استون دمای ۳۴ الکل ۷۸ و آب دمای ۱۰۰ را نیاز دارند.

- ترتیب فشار بخار: استون < الکل < آب
- ترتیب نقطه جوش: آب < الکل < استون

□ در فشار بخار ثابت مثلاً 0/5 atm

- استون‌های کمتری نیاز دارد تا به این فشار بخار برسد بعد الکل و بعد از آن آب

□ در دمای ثابت :

- فشار بخار استون < الکل < آب

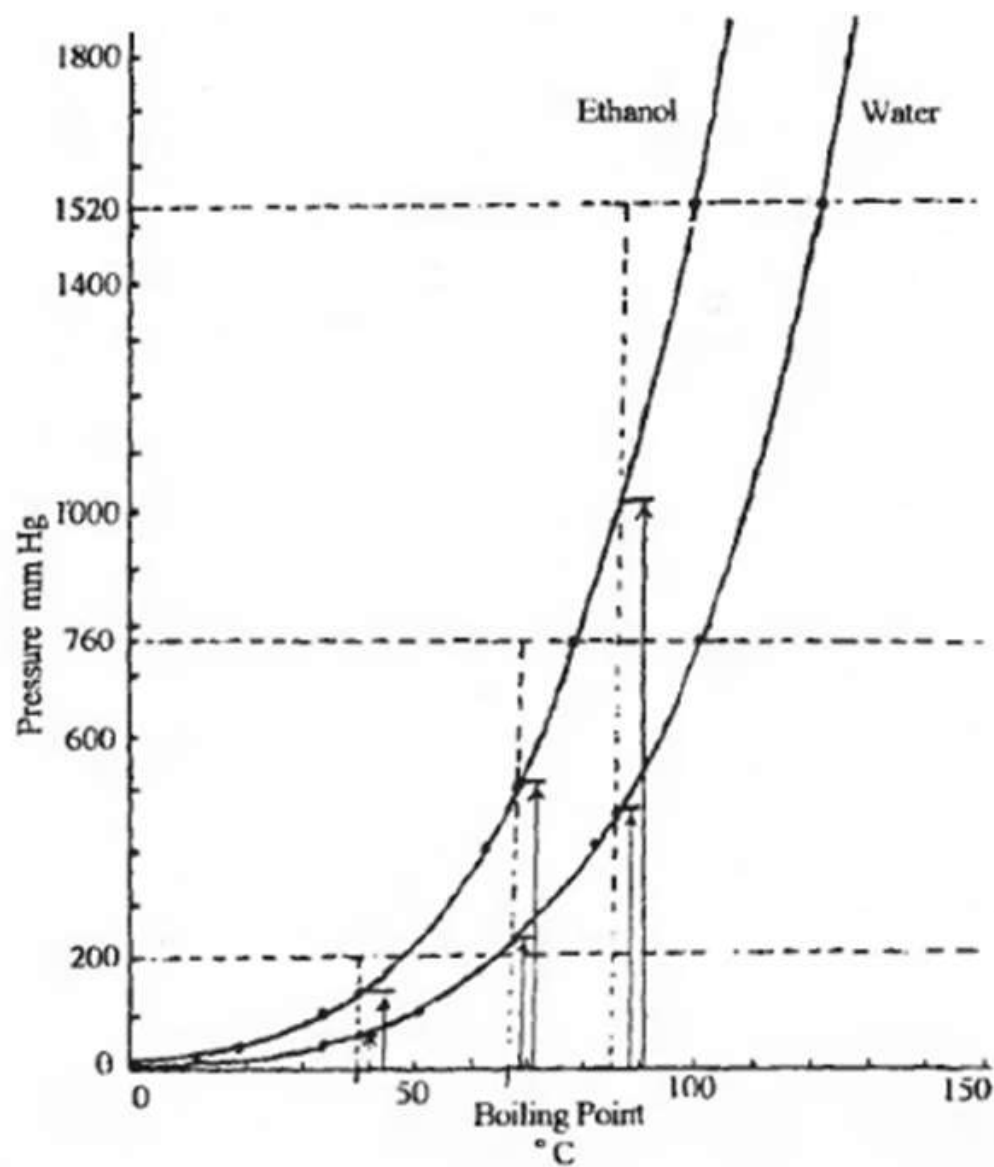


Figure 3-4. A plot of vapor pressure vs. temperature for water and ethanol.

سوال؟

■ حالا برای چی استتون فشار بخوره بیشتری دارد یا چرا آب جوش تر است؟

■ بخار پیوند مولکولی آب تعداد و غدد پیوند مولکولی بیشتری دارد

◉ سوال؟

- تمام مولکول‌های یک لیوان آب با همدیگر بخار می‌شوند؟
- دو دانشمند به نام ماکسول و بولتسمن به این سوال پاسخ دادند.
- انرژی مطلق نداریم، توزیع انرژی داریم، تک انرژی نداریم
- اگر دما را بالا ببریم جمعیت پر انرژی تر می‌شوند منحنی پهن تر می‌شود مولکول‌ها فرصت تجربه انرژی ماکسیموم را می‌گیرند.
- با افزایش دمای سیستم انرژی کمتری برای جوش محلول نیاز است.

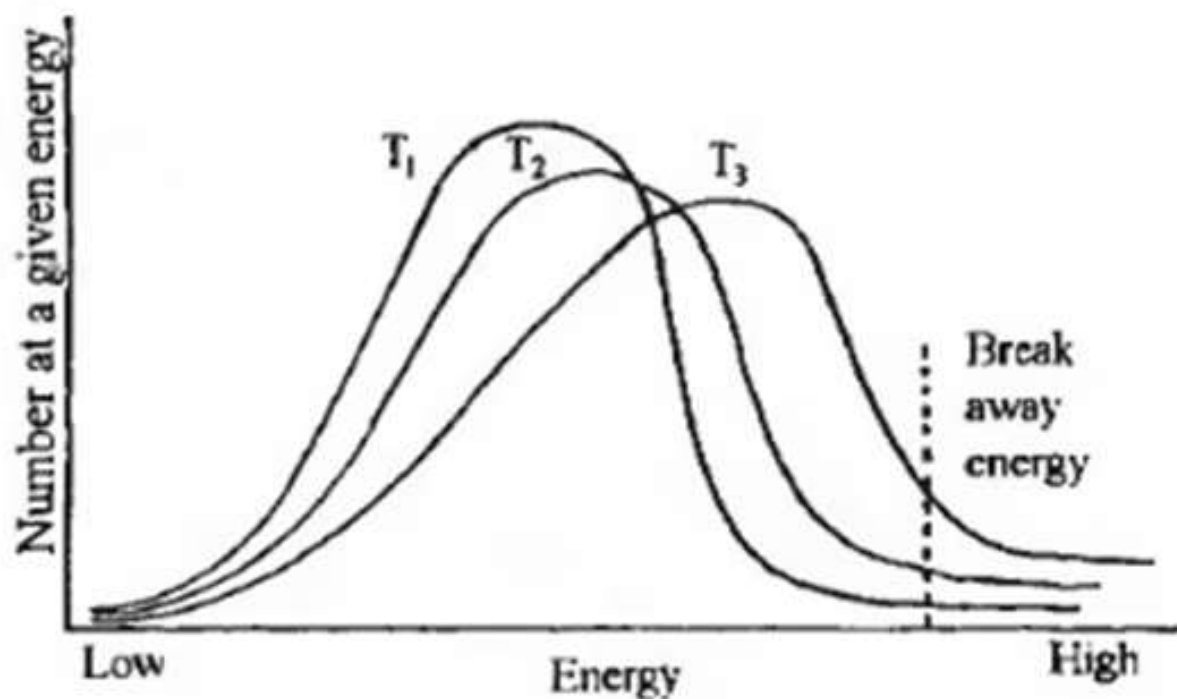
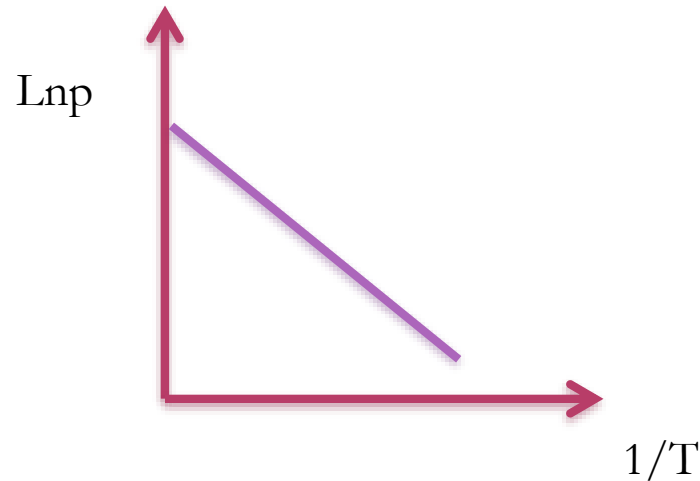


Figure 3-1. The energy distribution of molecules (approximate) at various temperatures ($T_1 > T_2, T_3$).

⊙ رابطه کلازیرس - کلاپیرون

• بین دما و فشار بخار و ΔH رابطه برقرار کرد:

- $\ln p = -\Delta H_v / RT + C$
- $\text{Slope} = -\Delta H_v / R$



◎ $\Delta H_v =$ بازه هایی کوچک

$$\begin{aligned} \text{Ln} p_1 &= -\Delta H_v / R (1/T_1) + C \\ \text{Ln} p_2 &= -\Delta H_v / R (1/T_2) + C \end{aligned} \longrightarrow$$

$$\text{Ln}(p_2/p_1) = \Delta H_v / R (T_2 - T_1 / T_1 * T_2)$$

با توجه به این معادله اگر دما و فشار بخار را داشته باشیم می توانیم ΔH_v را بدست آوریم.

این معادله نشان می دهد که $\text{Ln} p$ با $1/T$ رابطه مستقیم دارد $\longleftarrow$ هر چه دما $\uparrow$ $\longleftarrow$ فشار بخار $\uparrow$

⊙ قانون دالتون (فشار بخار جزئی):

قانون دالتون می گوید که هر گازی در یک سیستم به همان صورتی که به تنهایی عمل می کرد رفتار خواهد کرد بنابراین، فشار کلی یک سیستم مجموع تمام فشار های سیستم است که به هم اضافه می شوند.

- زمانی کل محلول به جوش می آید و فرایند تبخیر برای کل مجموعه رخ می دهد که باید فشار اتمسفر برابر مجموع فشار بخار شود.
- مثلاً اگر سه فشار بخار داشته باشیم هر سه در کل ترکیب تاثیر دارند.

$$P_{\text{Total}} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

◎ قانون گیپس:

- درجه آزادی: تعداد متغیرهایی که دست خود ماست.

این قانون می گوید: در یک سیستم چند درجه آزادی (متغیرهایی که می توانید تغییر دهید) دارید. اگر تعداد اجزاء را C تعداد فازها را P و دما و فشار را در نظر بگیریم، خواهیم داشت:

$$F = C - P + 2 \quad (2-3)$$

مثال محاسباتی

تعداد درجات آزادی یک بشر بنزن و تولوئن که روی نیمکت قرار داده شده است، چقدر می باشد؟

پاسخ

دما و فشار = ۲ (بخار و مایع) $P = ۲$ (بنزن و تولوئن) $C = ۲$

$$F = ۲ - ۲ + ۲ = ۲$$

فشار ثابت است. بنابراین، ترکیب فقط با دما تغییر خواهد کرد.

◎ قانون راولت:

- فشار یک جز برابر کسر مولی در فشار جزئی آن

$$P_{\text{حلال}} = X_{\text{حلال}} \times P^0_{\text{حلال}}$$

در اینجا P فشار جزء است. P^0 فشار ماده خالص و X جزء مولی آن می باشد.

- هر محلولی مخلوط است ولی هر مخلوطی محلول نیست.
- جایی که فشار بخار یک اتمسفر یا 760 میلی‌متر می‌رسد ————— نقطه جوش
- هر چقدر دما افزایش فشار بخار افزایش رابطه به صورت نمایی هست نه خطی
- در دمای ثابت فشار بخار جز فرار بیشتر است الکل بیشتر از آب
- طبق نمودار فشار بخار ثابت مثلاً اتانول در همان..... نشان دهنده برهمکنش‌های بین مولکولی ذرات مولکول‌های آب برای اینکه به آنها برسد فشار بخار بیشتری احتیاج دارند.

□ وقتی مخلوطی داشته باشیم که نتوانیم با تقطیر ساده انجام دهیم مثل بنزن و تولوئن سراغ تقطیر جز به جز می‌رویم.

▪ بنزین و تولوئن را در ظرف می‌ریزیم اگر با تقطیر ساده جداسازی کردیم هر دو با هم تبخیر می‌شوند و جداسازی رخ نمی‌دهد، در این روش دما را روی پایه مثلاً ۱۰۵ قرار می‌دهیم.

▪ اولین تفاوت دو تقطیر در این روش از برج تقطیر استفاده می‌کنیم هر چقدر از این ستون بالا تر برویم سرد شده و دما پایین می‌آید بنابراین جزئی که فراتر باشد بیشتر بالا می‌رود یعنی بنزین و تولوئن زیاد بالا نمی‌رود.

➤ هر چقدر بالاتر می‌رویم خلوص بنزین بیشتر شده و از ظرف خارج می‌شود.

➤ به تدریج مخلوط پایینی در ظرف نسبت به تولوئن غنی‌تر نسبت به بنزن فقیرتر

➤ به تدریج ظرف جمع‌آوری و ستون تقطیر نسبت به بنزین غنی‌تر و نسبت به تولوئن فقیرتر

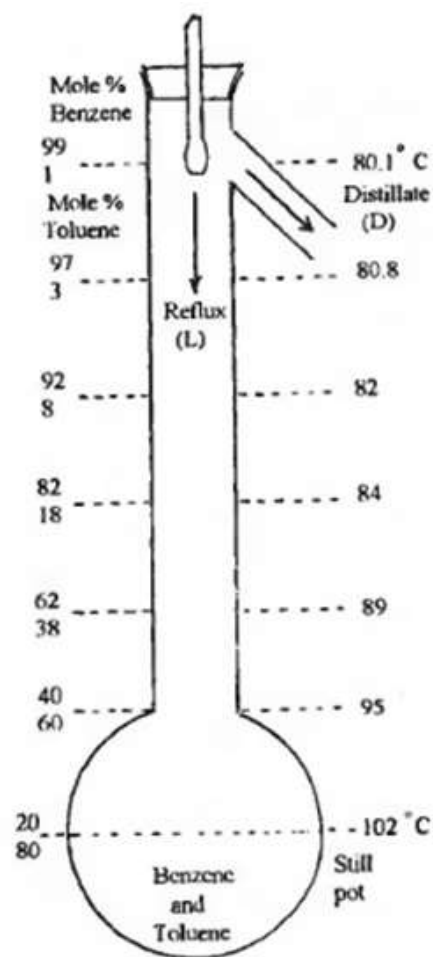


Figure 3-10. Composition changes in a distillation column.

Table 3-2. Relationship between the number of theoretical plates and the difference in boiling point for a good separation (Courtesy- K. Wiberg- *Laboratory Technique in Organic Chemistry*, McGraw-Hill, NY, 1960)

Number of plates	Difference in b.p. °C
0	215
1	108
2	72
3	54
4	43
5	36
10	20
15	13
20	10
30	7
50	4
100	2

مثال محاسباتی

فشار بخار از ۱۵ میلی لیتر بنزن ($P^0 = ۸۶ \text{ torr}$ و $d = ۰/۸۷۸ \text{ g/mL}$ و $f.w. = ۷۸/۱ \text{ gr/mol}$ در دمای ۲۵°C) و ۲۵ میلی لیتر تولوئن ($P^0 = ۳۶ \text{ torr}$, $d = ۰/۸۶۶ \text{ g/mL}$ $f.w. = ۹۲/۱ \text{ gr/mol}$) در دمای ۲۵°C چقدر خواهد بود؟

$$N(\text{بنزن}) = \frac{۱۵ \text{ mL} \times ۰/۸۷۸ \text{ g/mL}}{۷۸/۱ \text{ g/mol}} = ۰/۱۶۹ \text{ moles} \quad \text{پاسخ}$$

$$N(\text{تولوئن}) = \frac{۲۵ \text{ mL} \times ۰/۸۶۶ \text{ g/mL}}{۹۲/۱ \text{ g/mol}} = ۰/۲۳۵ \text{ moles}$$

$$X(\text{بنزن}) = \frac{۰/۱۶۹}{۰/۱۶۹ + ۰/۲۳۵} = ۰/۴۱۸ \quad X(\text{تولوئن}) = ۱/۰۰۰ - ۰/۴۱۸ = ۰/۵۸۲$$

$$P(\text{تولوئن}) = ۰/۵۸۲ \times ۳۲ \text{ torr} = ۱۹ \text{ torr}$$

$$P(\text{بنزن}) = ۰/۴۱۸ \times ۸۶ \text{ torr} = ۳۶ \text{ torr}$$

$$p_t = ۳۶ \text{ torr} + ۱۹ \text{ torr} = ۵۵ \text{ torr}$$

⊙ منحنی فشار بخار بر حسب کسر مولی : (در دمای ثابت)

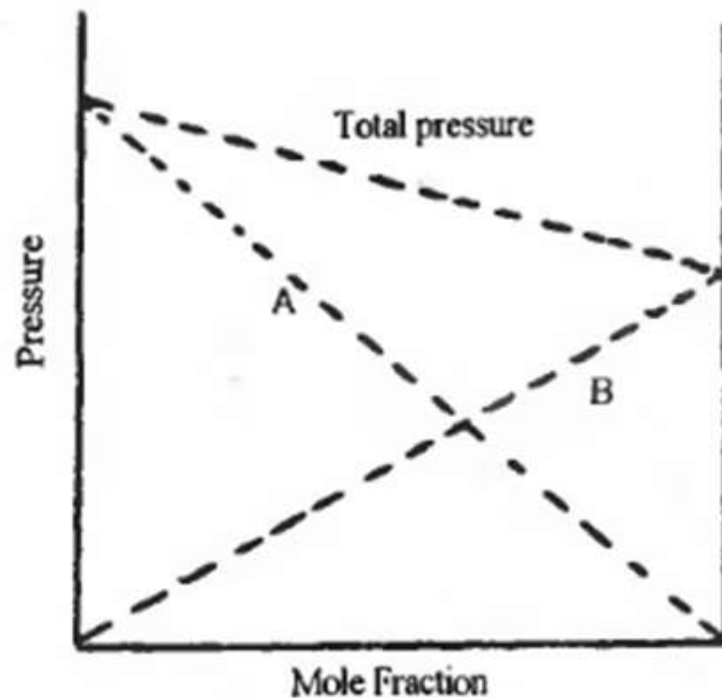


Figure 3-6. Theoretical vapor pressure curve at constant temperature.

● چه زمانی انحراف مثبت داریم؟

• زمانی که بعد از اختلاط (مخلوط شدن A,B) فشار بخار آنها بالاتر از A به تنهایی و B به تنهایی میباشد.

وقتی آب و استون را مخلوط می کنیم (هر کدام فشار بخار جدا دارند) پیوند های ساخته شده سست تر ، بنابراین زودتر به جوش می آیند و بخار می شوند. و فشار بخار بیشتری پیدا می کنند.

نقطه جوش مخلوط کمتر از نقطه جوش هر کدام از اجزاء

$A \dots B > A \dots A \quad A \dots B > B \dots B$

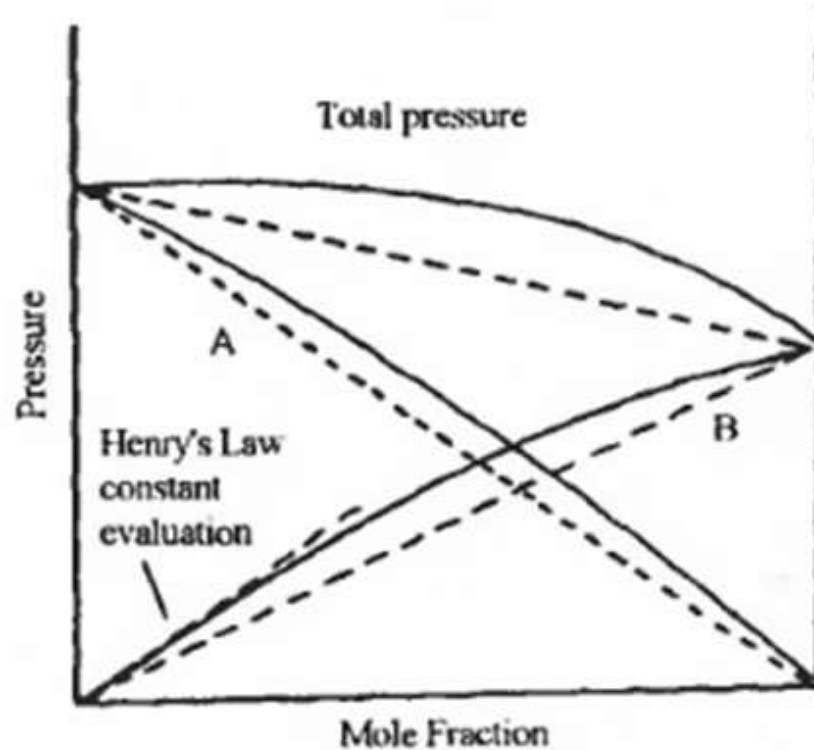


Figure 3-7. Actual vapor pressure curve at constant temperature.

- وقتی نتیجه اختلاط باعث بی نظمی بیشتر شود، نقطه جوش $\downarrow$ فشار بخار $\uparrow$
 $\leftarrow$ انحراف مثبت

❖ چرا زمانی انحراف منفی داریم؟

- ساختار منظم تر $\leftarrow$ پیوند های بین A,B محکم تر و پر دوام تر $\leftarrow$
 بیشتر برای جوش $\leftarrow$ فشار بخار $\downarrow$

$$A \dots B > A \dots A, B \dots B$$

$$A \dots B < A \dots A, B \dots B$$

○ منحنی تجمعی مایع بخار انجام شده بنزن و تولوئن:

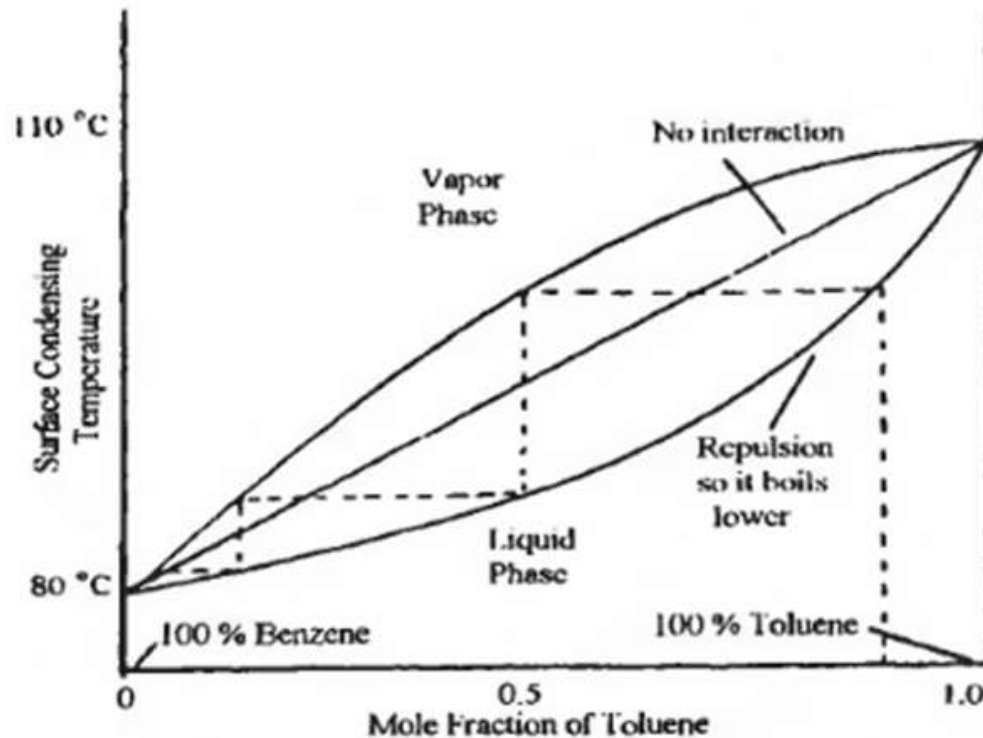


Figure 3-8. A combined liquid-vapor curve.

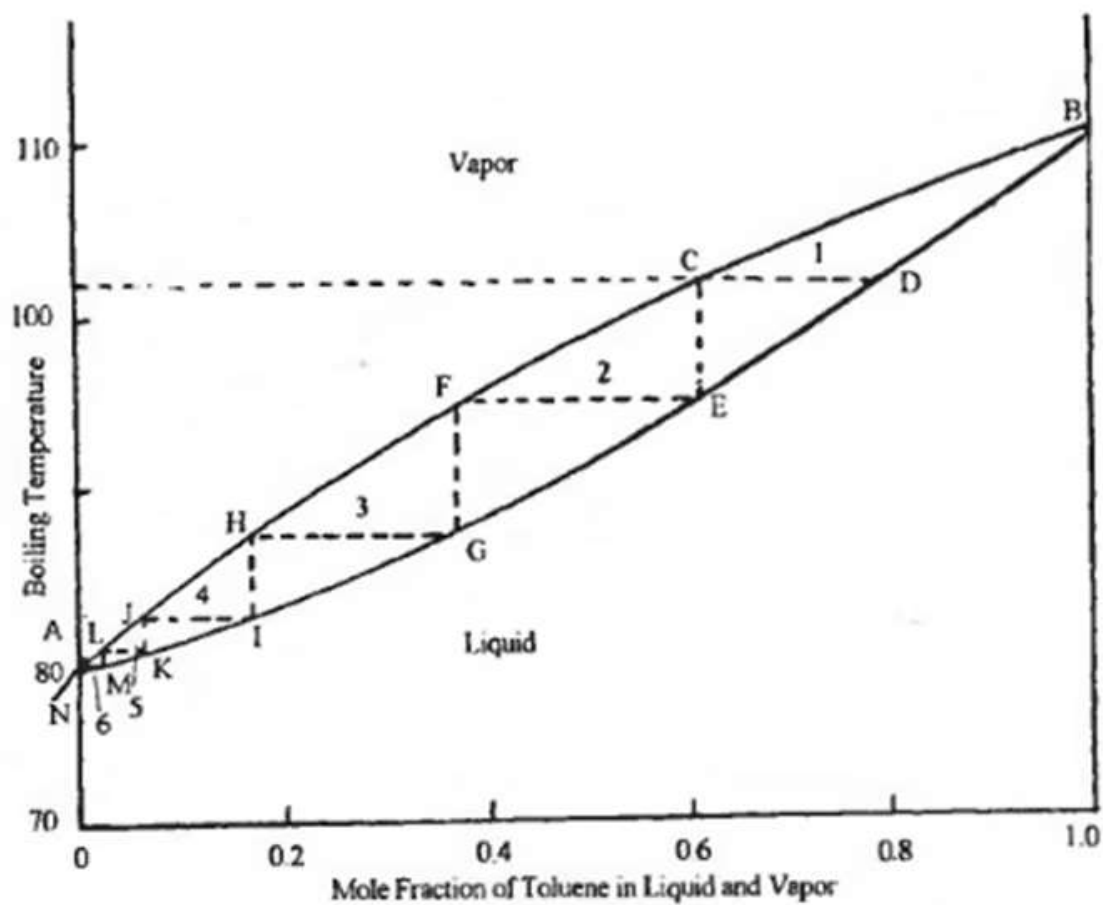


Figure 3-9. Boiling point - composition diagram for a mixture of benzene and toluene at 760 torr pressure.

◉ ارتباط بین تعداد بشقابک و نقطه جوش:

- تعداد بشقابک با طول ستون رابطه مستقیم دارد.
- اگر اختلاف نقطه جوش ۲۱۵ باشد نیاز به بشقابک نداریم، یعنی ستون تقطیر نداریم
- اگر اختلاف نقطه جوش ۱۰۰ باشد ۱ بشقابک
- اگر اختلاف نقطه جوش ۷۲ باشد ۲ بشقابک
- اگر اختلاف نقطه جوش ۲ باشد ۱۰۰ بشقابک نیاز داریم، یعنی طول ستون باید بیشتر باشد.

◉ $N = L/H$

◉ N = تعداد بشقابک

◉ L = طول ستون

◉ H = پهنای موثر (عرض موثر)

□ هر چقدر H ↑ ← N ↓ و بلعکس

□ برای تفکیک بهتر N ↑ ← L ↑ ← H ↓

□ هر بشقابک یک نمادی است از تعادل شیمیایی مثلا ۲۰ بشقابک یعنی تعادل شیمیایی داریم.

⊙ اگر تعداد بشقابک ۱ باشد نزدیک $0/3$ وارد فاز بخار می شود

⊙ اگر تعداد بشقابک ۵ باشد در فاز محلول خیلی فاز باقی نمی ماند.

⊙ اگر تعداد بشقابک ۳۹ باشد در فاز محلول تعادل صورت میگیرد.

⊙ هر چقدر تعداد بشقابک بیشتر گونه A بهتر تقطیر شده و وارد فاز بخار می شود.

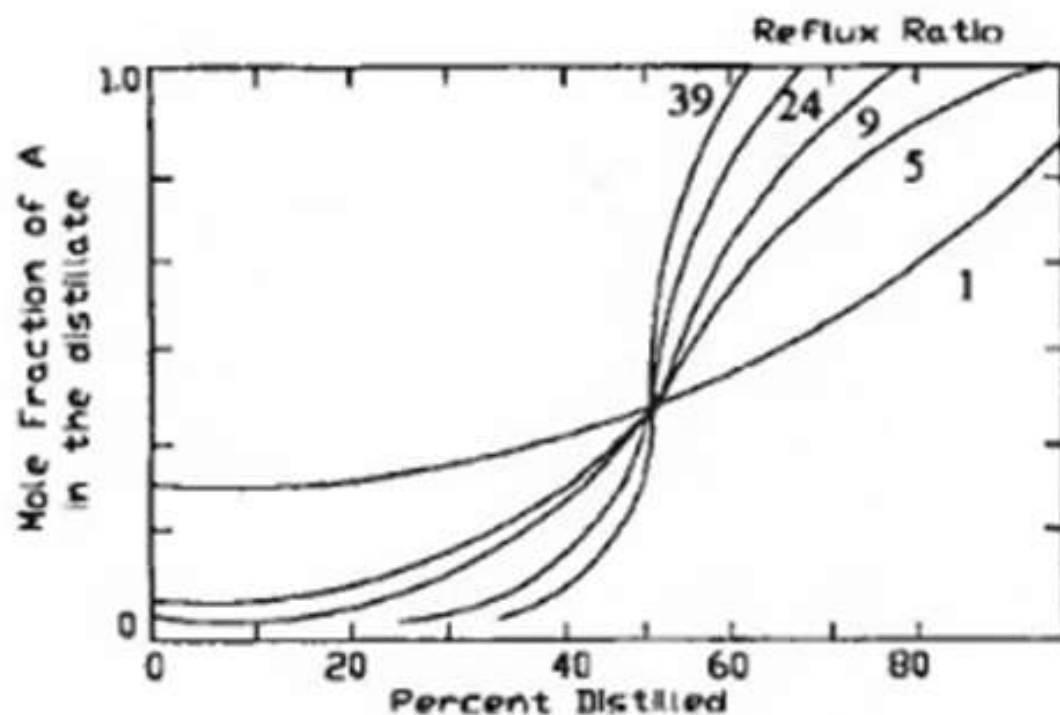


Figure 3-11. The effect of the number of plates on a separation of an equimolar mixture.

◉ فراریت:

- در تقطیر جزء به جزء ترکیبات نفتی، آنهایی فراریت کمتری دارند و نقطه جوش بیشتری دارند، در پایین باقی می ماند.

$$V = \frac{y(\text{جزء مول در فاز بخار})}{x(\text{جزء مولی در فاز مایع})}$$

$$V_1 = \frac{y_1}{x_1} \qquad V_2 = \frac{y_2}{x_2} \qquad (۳-۵)$$

$$\frac{y_1}{y_2} = \alpha \frac{x_1}{x_2} \quad \text{یا به عبارتی} \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{y_1 x_2}{y_2 x_1} = \alpha = \text{قابلیت تبخیر نسبی}$$

$$x_2 = 1 - x_1 \quad \text{و} \quad y_2 = 1 - y_1$$

بنابر این

$$\frac{y_1}{1 - y_1} = \alpha \frac{x_1}{1 - x_1}$$

(۳-۶)

$$\alpha = \frac{P_1^0}{P_2^0}$$

P^0 = فشار بخار ماده خالص

Relative volatilitiy

فراریت نسبی

$$P_1 = X_1 P_1^0$$

X = جزء مولی

برای گاز های ایده آل $V_1 = P_1$

$$\alpha = \frac{P_1^0 X_2}{P_2^0 X_1}$$

(۳-۷)

$$\frac{\Delta H}{T} = 21 \text{ cal / deg mole } (87/8 \text{ J/deg mol}) \quad (3-8)$$

$$\log \frac{P_1}{P_2} = \frac{-\Delta H(T_2 - T_1)}{2.3R(T_2 \times T_1)} \quad (3-9) \text{ و با استفاده از معادله کلاپیرن؛}$$

$$\log \alpha = \frac{8.9(T_2 - T_1)}{(T_2 + T_1)} \quad (3-10) \text{ معادله روزن را بدست می آوریم}$$

مثال محاسباتی

نقطه جوش ۱- هگزانول و ۲ هگزانول به ترتیب ۱۵۷ و ۱۴۰ درجه سانتی گراد است، مقدار α برای این مخلوط بر مبنای معادله روزن چقدر است.

پاسخ

$$\log \alpha = \frac{8.9[(273 + 157) - (273 + 140)]}{[(273 + 157) + (273 + 140)]}$$

$$\log \alpha = \frac{151/3}{843} = 0.1795$$

$$\alpha = 1/51$$

$$\frac{Y_1}{1-Y_1} = \alpha \frac{X_1}{1-X_1}$$

$$\frac{Y_1}{1-Y_1} = \alpha \frac{Y_s}{1-Y_s} = \alpha^2 \frac{X_s}{1-X_s}$$

$$\frac{Y_2}{1-Y_2} = \alpha^3 \frac{X_s}{1-X_s}$$

$$\frac{Y_2}{1-Y_2} = \alpha^3 \frac{X_s}{1-X_s}$$

$$\frac{Y_n}{1-Y_n} = \alpha^{n+1} \frac{X_s}{1-X_s} \quad (3-12)$$

فاكتور تغليظ = $n+1$

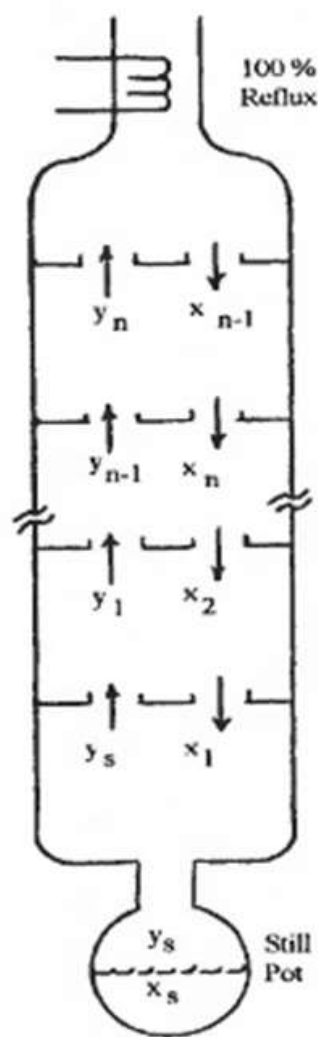


Figure 3-12. Diagram of a distillation column for total reflux. (Courtesy - E.W. Berg, *Physical and Chemical Methods of Separation*, McGraw-Hill, New York, NY, 1963)

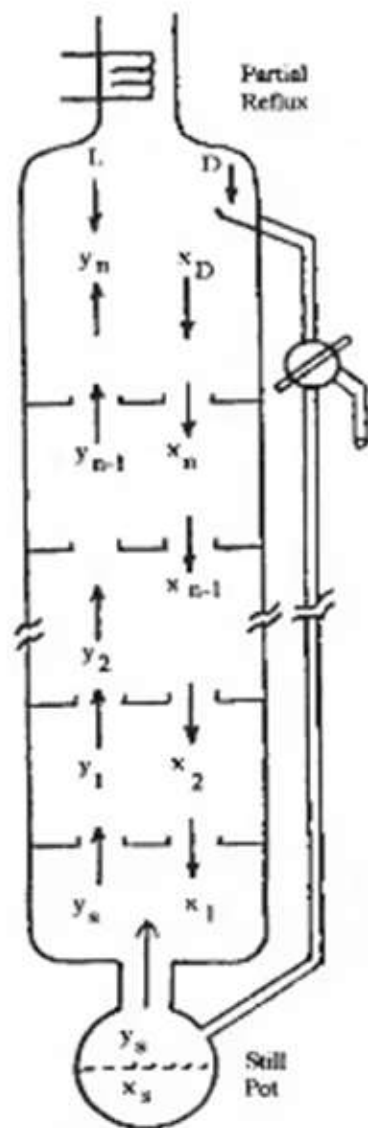


Figure 3-13. Diagram of a distillation column for partial reflux.

(Courtesy - E.W. Berg, *Physical and Chemical Methods of Separation*, McGraw-Hill, New York, NY, 1963)

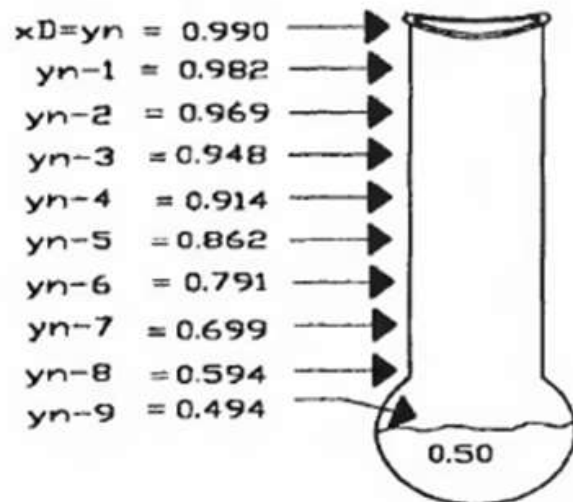


Figure 3-14. The plate - mole fraction distribution for the example calculation.

Table 3-3. The number of plates required to get a 99 % mole fraction separation depending upon the boiling point difference between two liquids

Boiling Point Difference °C	Number of Plates
15-20	10
8-12	25
5-10	45
3-5	80
2	150

وسایل حرارتی



Figure 3-17. Various types of heating mantles.

(Courtesy - Ace Glass Co., Vineland, NJ)



Figure 3-19. Various types of steam baths. Left: Multiple port, water heater attached. Right: Single port, variable size, requires steam source.
(Courtesy - Fisher Scientific Co., Pittsburgh, PA)

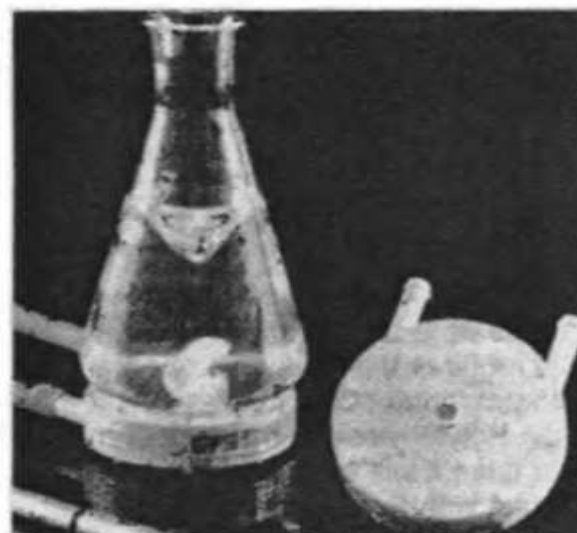


Figure 3-20. An air- or water-driven magnetic stirrer.

(Courtesy - G F S Chemical Co., Columbus, OH)

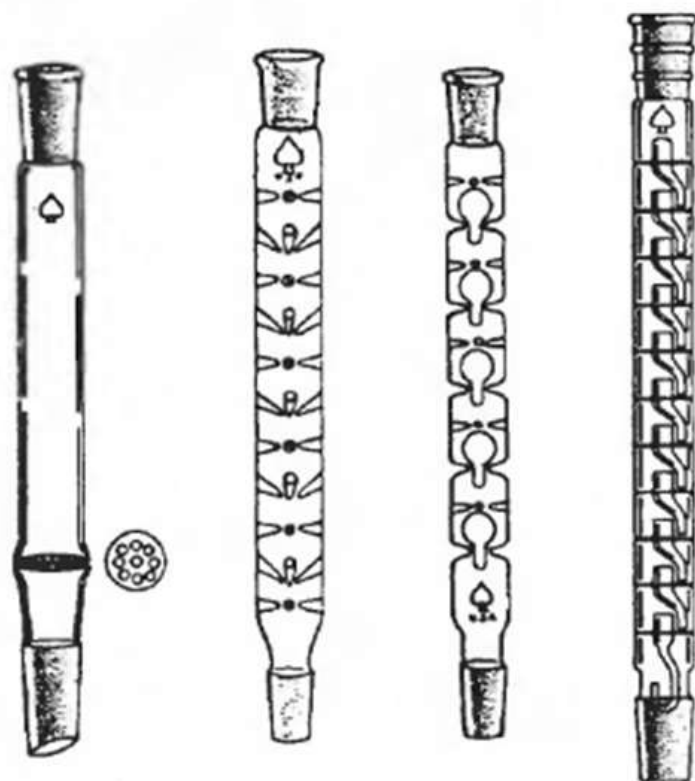


Figure 3-22. Several distilling columns shown from left to right: Hemple. Vigreux. Snyder. Perforated plate.
(Courtesy - Ace Glass Co., Vineland, NJ)

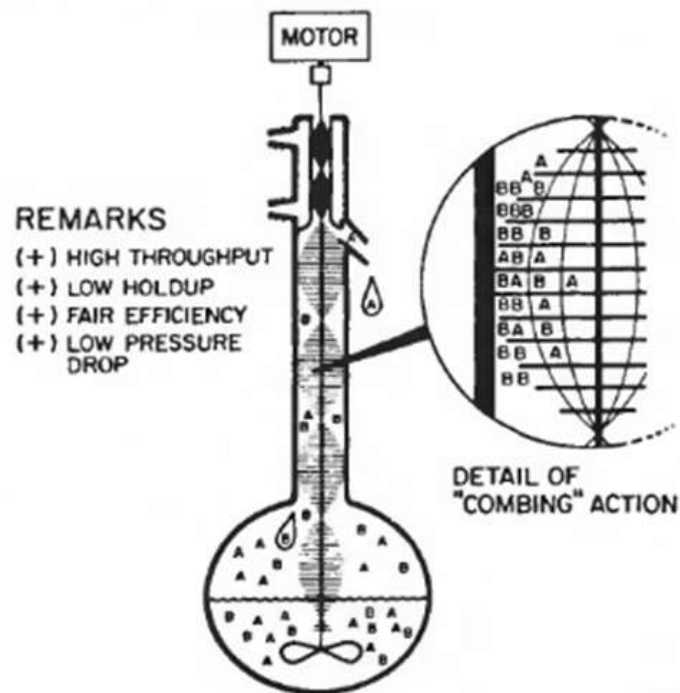
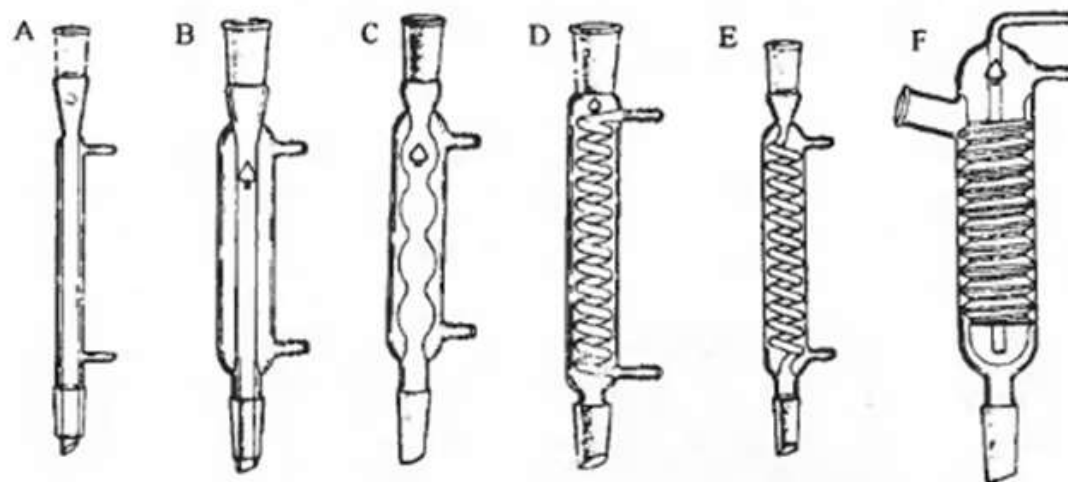
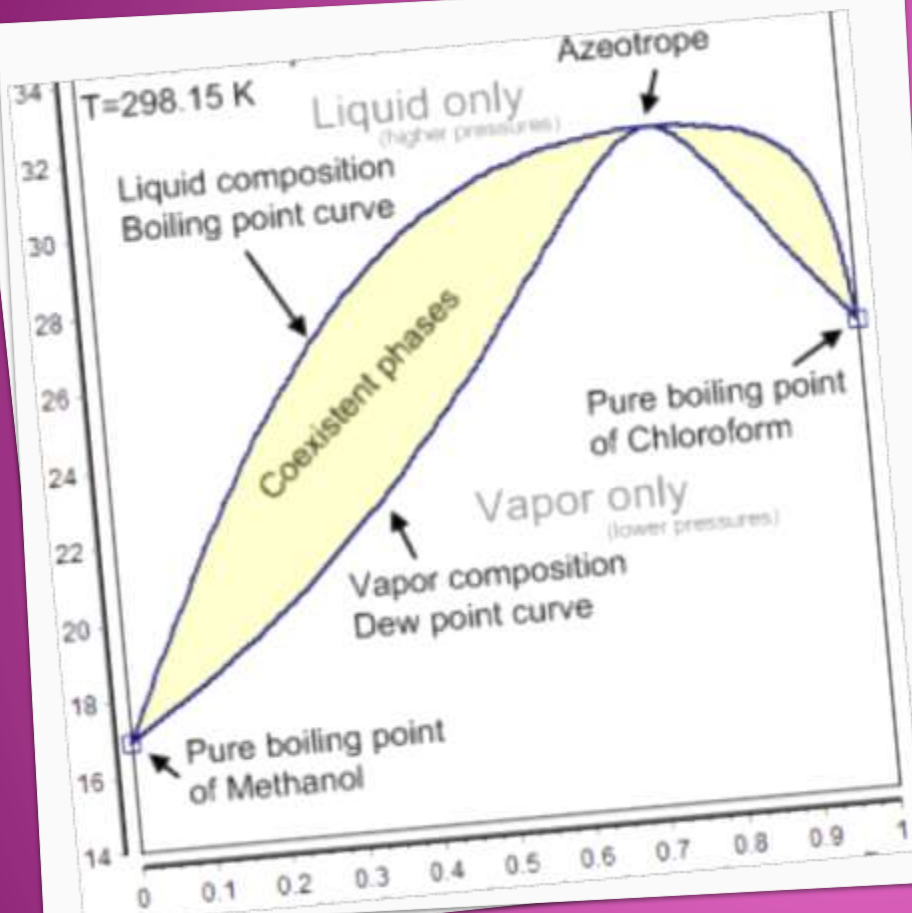


Figure 3-23. Diagram illustrating the principle of a metal mesh spinning band column.
(Courtesy - R.W. Yost, Distillation Primer, *American Laboratory*, Jan., 1974)

Figure 3-27. Condensers:
(A) West. (B) Liebig. (C)
Allihn. (D) Coiled. (E)
Graham. (F) Friedrichs.
(Courtesy - Ace Glass Co.,
Vineland, NJ)



فصل چہارم



AZEOTROIC AND EXTRACTIVE DISTILLATION

○ تقطیر آزوتروپی:

- دو نوع تقطیر رایج داریم :

آزوتروپی
استخراجی

آزوتروپ (همجوش):

- گاهی اوقات مخلوطی که در بالن تقطیر داریم تا ۱۰۰ درصد نمیتوان تلغیظ کرد چون هرچه مثلاً دمای اتانول را بالا ببریم هر دو ترکیب (آب و اتانول) با هم به جوش می آیند. پس اتانول را بیشتر از ۹۶ درصد نمیتوان تلغیظ کرد.

➤ شکل آزوتروپ معضلی در جداسازی است

➤ هر چقدر تقطیر را دوباره انجام دهیم خلوص درصد بیشتر نمی‌شود ، چون دو ترکیب با هم به جوش می‌رسند یا در نقطه جوش بالاتر از اجزا یا در نقطه جوش پایین‌تر از نقطه جوش اجزا به جوش می‌آیند.

□ دو نوع آزوتروپ داریم:

- گاهی اوقات آزوتروپ تشکیل شده فشار بخار بالاتری در نقطه جوش پایین دارد یعنی آزوتروپ با نقطه جوش $\min$
- گاهی اوقات آزوتروپ تشکیل شده فشار بخار کمی دارد در نقطه جوش بالا یعنی آزوتروپ با نقطه جوش $\max$

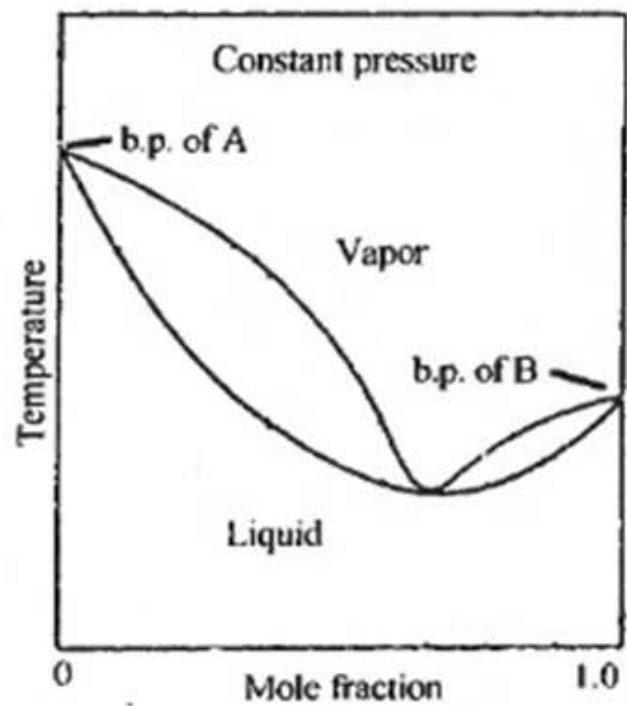


Figure 4-2. A minimum boiling point azeotrope.

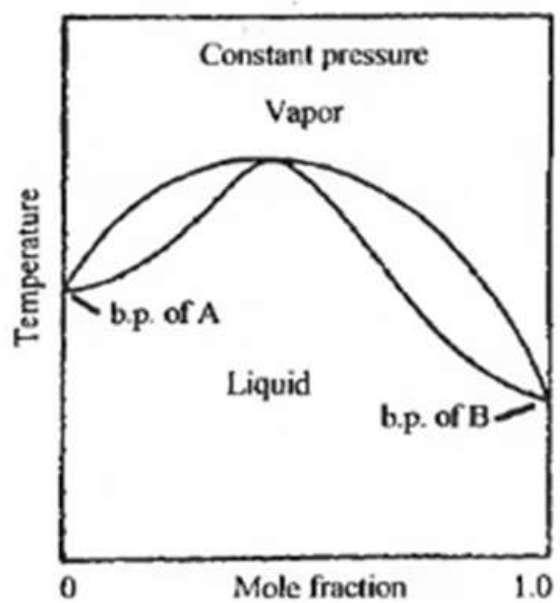


Figure 4-3. A maximum boiling point azeotrope.

Table 4-1. Some binary azeotropic systems containing water

A component	B component	B.P.°C	B.P.°C	Weight % A
Water		100		
	Trichloroethylene	86.4	73.6	5.4
	2-Chloroethanol	128.7	97.8	57.7
	Iodoethane	70.	66.	3.5
	Methylallylamine	78.7	78.4	4.1
	Nitrobenzene	211.	98.6	88.
	Butyl vinyl ether	93.8	76.7	11.5
	Diisopropylamine	84.	74.1	9.2
	Triethylamine	89.4	75.	10.
	Styrene	145.	93.	
	m-Xylene	139.	92.	35.8
	Butyl ether	142.6	92.9	28.
	Ethyl hexyl ether	143.	92.9	29.

Table 4-2. Some binary system azeotropes (weight %; b.p. °C)

A Component	Weight %	B.P.	B Component	Weight %	B.P.	B.P. Azeotrope
Ethanol	53.	78.3	1,3-Butadiene	47.	-4.5	74.5
Nitromethane	56.5	101.1	Dioxane	43.5	101.3	100.5
Methanol	22.3	64.7	2-Methylfuran	77.7	63.1	51.5
Acetic acid	30.4	118.5	3-Picoline	69.6	144.	152.5
Acetamide	23.	221.2	Camphor	77.	209.1	199.8
Acetone	61.	56.3	2-Propanol	39.	69.0	54.2
2-Butanone	30.	79.0	Butyl nitrite	70.	78.2	76.7
Ethyl acetate	71.	77.2	Butyl nitrite	29.	78.2	76.2
Butyl amine	60.	77.8	Cyclohexane	40.	80.7	76.5
Pyridine	45.	115.5	3-Pentanol	55.	116.0	117.4
Cyclohexanone	65.	156.7	Cumene	35.	152.8	152.

Table 4-3. Some ternary azeotropic systems

A	B	C	Weight %			B.P.°C
			A	B	C	
HBr	Water	Chlorobenzene	10.4	11.0	78.6	105.
HF	Water	Ethanol	30.	10.	60.	103.
Water	CCl ₄	t-Butanol	3.1	85.	11.9	64.7
Water	CHCl ₃	Acetone	40.	57.6	38.4	60.4
Water	Formic acid	m-Xylene	10.6	40.4	49.	97.5
Water	Trichloroethylene	Acetonitrile	6.4	73.1	20.5	67.
Water	Acetonitrile	Benzene	8.2	23.3	68.5	66.
Water	Ethanol	Ethyl chloroacetate	17.5	61.7	20.8	81.3
Water	Ethanol	Acetal	11.4	27.6	61.0	77.8
Water	Ethanol	Triethylamine	9.	13.	78.	74.7
Water	Propanol	Ethoxypropoxymethane	17.6	22.9	59.6	83.8
Water	Butanol	Butyl chloroacetate	41.8	50.3	7.9	93.1
Water	2-Butanol	Isobutyl chloroacetate	33.6	53.1	13.3	90.2
Water	Isoamyl alcohol	Isoamyl chloroacetate	46.2	47.3	6.5	95.4
CHCl ₃	Methanol	Acetone	47.	23.	30.	57.5

◎ علت تشکیل آزوتروپ:

- به دلیل اینکه کسر مولی در فاز مایع و بخار برابر میشوند به عبارتی اشباع می شوند.

راه های شکستن آزوتروپ:

1. **تشکیل آزوتروپ جدید** Form a new Azeotrop
2. **اضافه کردن نمک** Add a salt
3. **تغییر فشار** Changing press

➤ **روش ۱):** یک افزودنی به مخلوط آزوتروپ اضافه می کنیم باعث شکسته شدن آزوتروپ اول و تشکیل آزوتروپ ثانویه می شود. مثلاً اتانول ۹۵ درصد داریم و به آن بنزن اضافه می کنیم .

۴۷٪ بنزن ، ۱۸/۵٪ اتانول و ۷۵٪ آب

Bp:65c

● **روش (۲):** آب حلال قطبی الکترولیت را بیشتر دوست دارد تا غیر الکترولیت پس با NaCl واکنش می دهد تا Co_2 ، با واکنش نمک با آب پیوند نمکی تشکیل می شود و جزئی فرارتر آزاد میشود.

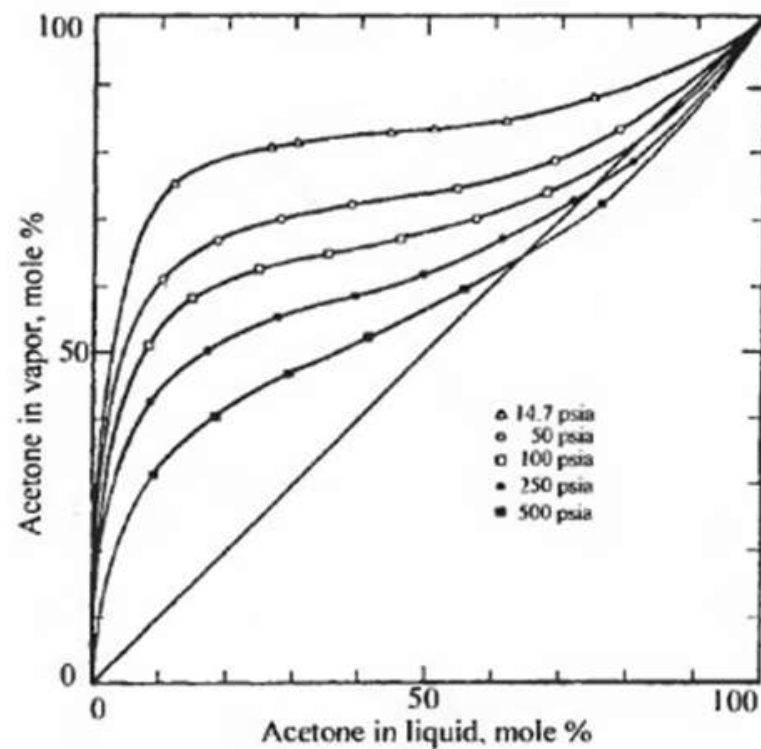
• به مخلوطی که داریم (آب و اتانول) مثلاً به جای بنزین KNO_3 یا NaCl اضافه یا K_2Co_3 میکنیم

● **روش (۳):** با داشتن کسر مولی مشخص می کنیم کدام فشار مناسب تر است .

• با افزایش فشار درصد استون در فاز لیکوئید یا مایع افزایش پیدا می کند پس تاثیر منفی دارد.

• اگر فشار کاهش پیدا کند راحت تر وارد فاز بخار می شود. (برای بعضی جاها افزایش فشار مناسب است)

Figure 4-5. Vapor-liquid equilibria for the acetone-water system at several pressures.
(Courtesy - R.E. Kirk and D.F. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 3, John Wiley & Sons, NY 1980)



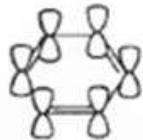
● تقطیر استخراجی :

- هم فرایند استخراج داریم هم تقطیر. برای زمانی که نقاط جوش خیلی به هم نزدیک باشند مثل بنزن و سیکلوهگزان آزوتروپ هم تشکیل می‌دهد.
- سیکلوهگزان به دو فرم قایقی و صندلی هست اما بنزن پیوند پای غیر مستقر دارد.

by distillation.

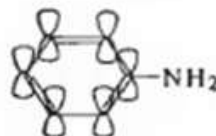


Cyclohexane
(no pi bonds)



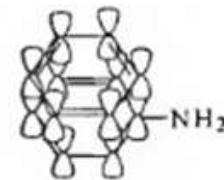
Benzene
(pi bonds shown)

+



Aniline
(pi bonds shown)

→



Proposed Complex

➤ فرقاشان این است که: پیوند پای باعث اختلاف نقطه جوش می شود.

➤ آنیلین اضافه می کنیم که با بنزن برهم کنش می دهد تشکیل پیوند پای- پای باعث تشکیل ترکیب مستحکم تری می شود پس اول استخراج انجام می دهیم بعد تقطیر.

➤ جز سومی که اضافه می شود به عنوان حلال کاربرد دارد و باعث ایجاد اختلاف در فراریت اجزا می شود.

➤ **عیب** : خلوص بالا نمی رود اما خلوص قابل قبول با حجم بالا می دهد.

➤ تقطیر استخراجی موثرتر است تا تقطیر آزوتروپی تقطیر آزوتروپی خلوص خیلی بالایی دارد.

➤ کاربردی‌تر از تقطیر آزوتروپی تقطیر استخراجی هست.

➤ در زمانی که مقدار زیادی حلال در دسترس باشد ارتباط فازی اهمیتی ندارد و برقرار نیست.

➤ فرایند گرمایی کمتری نیاز دارد چون حلال‌ها نقاط جوش پایینی دارند.

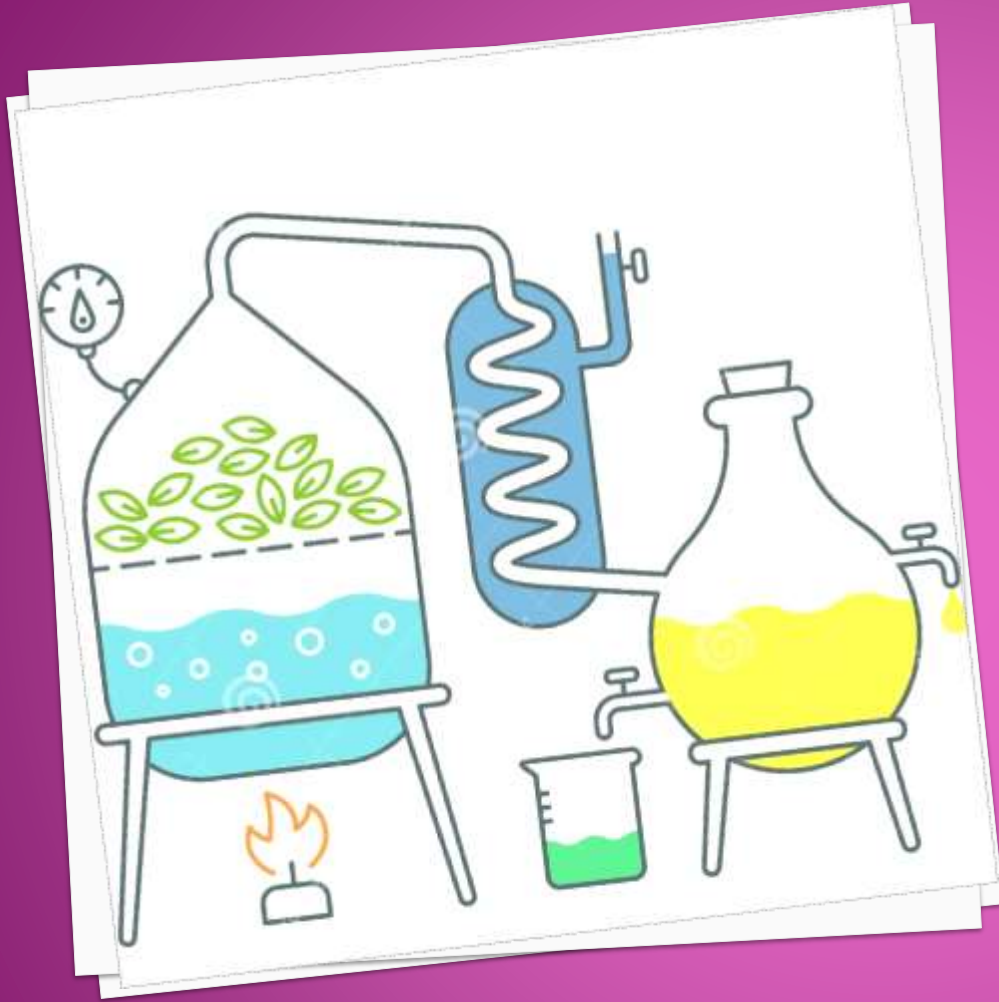
➤ برای زمانی که بخواهیم موادی با خلوص قابل قبولی در حجم زیاد داشته باشیم از این روش استفاده می‌کنیم (استخراجی)

➤ آذوتروپی زمانی استفاده می‌شود که بخواهیم خلوص بالا داشته باشیم مثل اتانول ۱۰۰ درصد

➤ یا جداسازی استون از متانول با افزایش آب به عنوان حلال

➤ تهیه 98.99% HNO_3 درصد

⊙ چرا از سولفوریک اسید استفاده میکنیم؟ چون حالت نمگیر و آبگیر است.



فصل پنجم

تقطیر با بخار و حلال‌های غیر قابل امتزاج:

- اگر ترکیباتی که داریم به هر دلیلی در نقطه جوش نرمال خودشان دچار تخریب شوند تقصیر را در شرایط کم تنش‌تر انجام می‌دهیم.
- یکی از این روش‌ها تقطیر در خلاء و دیگری تقطیر با بخار که روش ساده‌تری است.
- آب رایج‌ترین حلال در این روش است چون قابل در دسترس‌تر فراوان‌تر ارزان‌تر و برای جداسازی ترکیبات روغنی بهترین گزینه است.
- مثلاً بخواهیم ترکیبات فرار گل را بگیریم وقتی بافت گیاهی یا دارویی باشد نمی‌توانیم گرمای مستقیم دهیم چون باعث تبخیر بافت می‌شود یا ترکیب نابود می‌شود پس از حلال مستقیم استفاده نمی‌کنیم.

➤ ظرف حلال را گرما می‌دهیم ظرف نمونه هم نباید سرد باشد چون بخار حلال که وارد ظرف می‌شود میعان می‌شود پس یکم دمایش باید بالا باشد وقتی بخار حلال وارد ظرف نمونه می‌شود ترکیبات فرار را با خودش حمل می‌کند و یک سطح روغنی تشکیل می‌دهد که دوفازی است ظرف آخر باید در حمام یخ باشد که محلول را وادار به میعان کند.

➤ مثلاً می‌خواهیم روغن ماهی را اندازه‌گیری کنیم یا اندازه‌گیری روغن لیمو یا روغن دارچین از این روش استفاده می‌کنیم.

➤ رابطه دالتون برای این روش استفاده می‌کنیم.

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{P_a}{P_b} \quad (5-1)$$

$$P_a + P_b = P_{atmospheric}$$

در اینجا

$$\frac{\text{وزن a}}{\text{وزن b}} = \frac{P_a \times M_a}{P_b \times M_b}$$

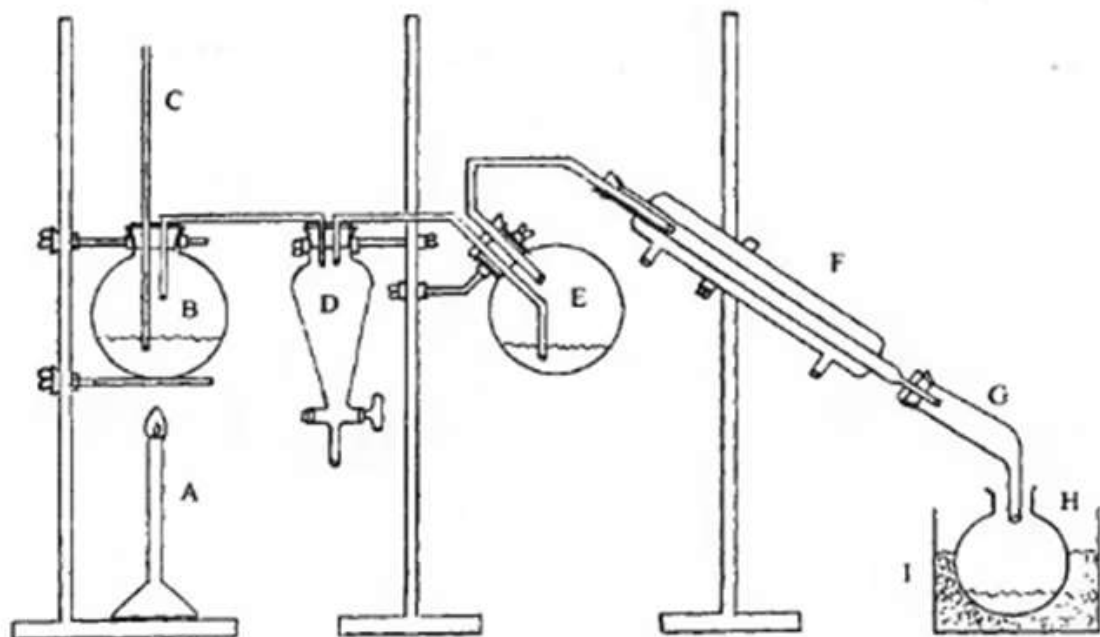


Figure 5-1. A steam distillation apparatus.

◉ تقطیر حلال های غیر قابل امتزاج

- در این روش حلال های غیر قطبی استفاده می شود از ترکیبات آلی و حلال های آلی مثلاً درصد آب موجود در پرتقال پوست گرفته شده، یا در مواد غذایی از این روش استفاده می کنند مثلاً بنزن تولوئن و حلال هایی که غیر قابل امتزاج با آب باشند فراریت بالایی داشته باشند.
- اگر حلال سنگین تر از آب باشد که حلال سنگین پایین می ماند بقیه برای حلال هایی که سبک تر از آب هستند استفاده می شوند کاربرد این روش برای اندازه گیری آب در مواد غذایی هست.
- از حلال بنزن استفاده می کنیم چون نقطه جوش پایینی دارد عیبی که دارد بنزین سرطان زاست پس می توان از تولوئن استفاده شود.

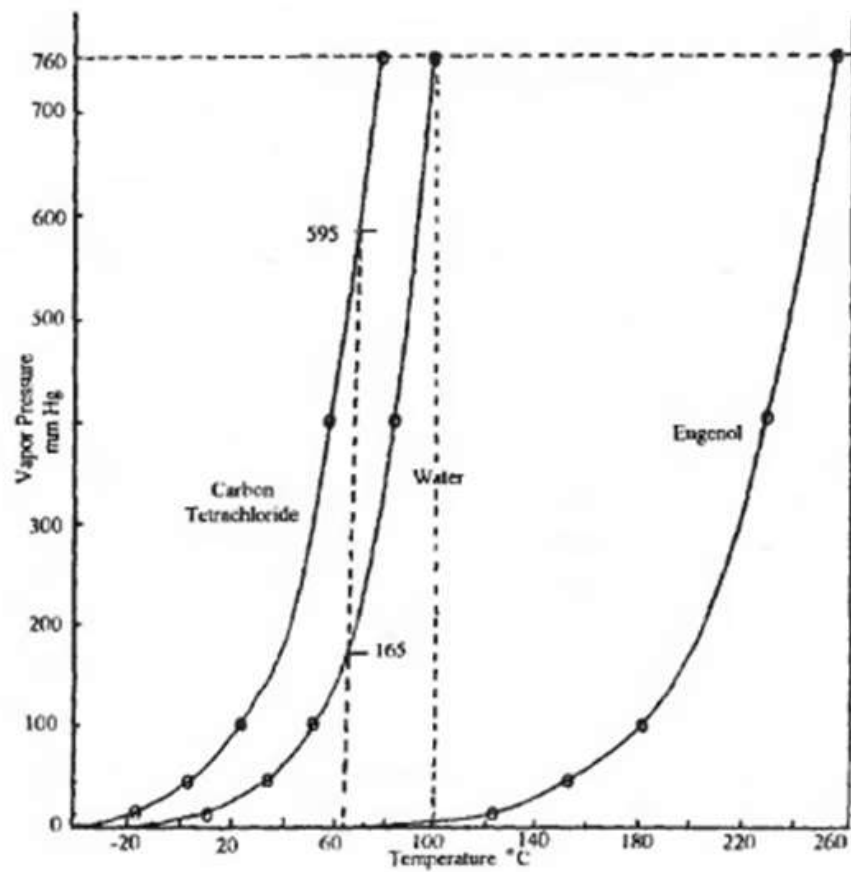


Figure 5-2. Vapor pressure-temperature diagram for water, carbon tetrachloride, and eugenol.

مثال محاسباتی

نسبت وزنی آب (f.w.= ۱۸) به CCl_4 (f.w.= ۱۵۴) که در طی فرایند تقطیر با بخار جمع آوری می شود، چقدر است؟ به شکل ۲-۵ رجوع کنید و آنقدر در طی محور x حرکت کنید که مجموع فشار آنها ۷۶۰ تور شود.

پاسخ

$$\frac{\text{وزن } \text{H}_2\text{O}}{\text{وزن } \text{CCl}_4} = \frac{210 \times 18}{550 \times 154} = 0.446 = \frac{1}{22.4}$$

جزء تقطیر شده حاوی ۹۵/۵ درصد وزنی CCl_4 است.

مثال محاسباتی

طی تقطیر با بخار گل میخک، ایوجنول ($f.w. = 164$) جمع آوری می شود. اگر ۱۰٪ گرم از آب هم جمع آوری شود، چند گرم از ایوجنول (روغن گل میخک) برای یک تقطیر با کارایی ۱۰۰ درصد مورد انتظار است.

پاسخ

برای داده های فشار بخار به شکل ۲-۵ رجوع کنید. در طول محور x ، حرکت کنید تا مجموع فشارها برابر با ۷۶۰ تور شود.

$$\frac{10.0g \text{ of } H_2O}{xg \text{ of Eugenol}} = \frac{755 \times 18}{5 \times 164}$$

$$X = 0.60g \text{ Eugenol}$$

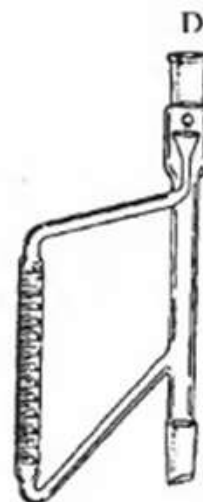


Figure 5-3. Types of traps used to collect water: (A) Dean-Stark. (B) Bidwell-Sterling. (C) Barrett. (D) Solvent heavier than water.
(Courtesy - Ace Glass Co., Vineland, NJ)

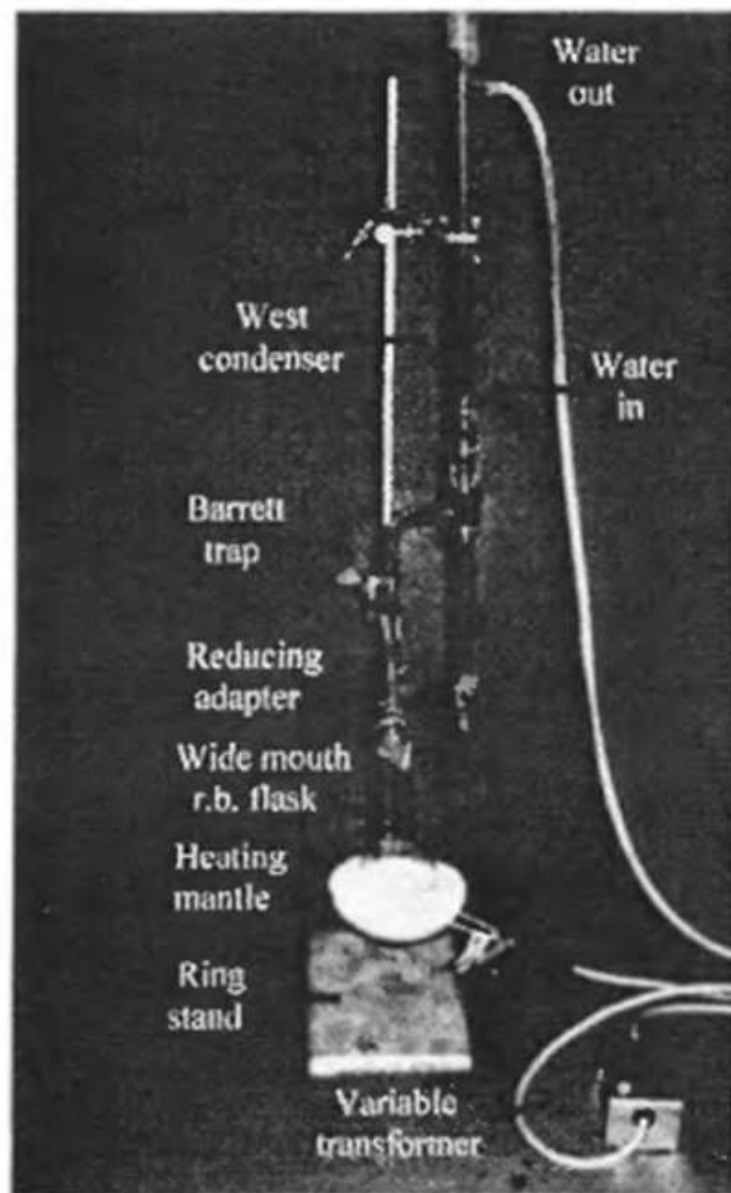


Figure 5-4. Apparatus for an immiscible solvent distillation.



فصل ششم:

تقطیر در خلاء

- ◉ دو تا تکنیک داریم برای ترکیباتی که در دمای جوش نرمال تخریب می‌شوند:
- آیا امکانش هست آبی سرد باشد اما جوش بخورد بله فشار را کاهش کاهش داده دیگر نیاز نیست حتماً در دمای ۱۰۰ باشد زمانی که مواد دارویی غذایی و گوشت یا بافت گیاهی سر و کار داریم از این وکیوم هه. استفاده می‌کنیم .
- گاهی ممکن است در این تقطیر..... از مونومر ها تبدیل به پلیمر میشوند. یا با بقیه ترکیب ها برهمکنش دهند یا تفکیک شوند. چون فشار را بالا بردیم اینجا نقطه جوش نداریم.
- اگر اختلاف نقطه جوش در اتمسفر پایین باشد اگر فشار را کاهش دهیم اختلاف نقطه جوش آنها افزایش پیدا می‌کند و شرایط بهتری ایجاد می‌کند که جداسازی بهتری صورت گیرد مثلاً در فشار ۷۶۰ torr اختلاف نقطه جوش دو ترکیب ۲۳۱.۹ torr شده در فشار ۵ atm اختلاف نقطه جوش آنها ۸۱ شده

➤ دو نمودار فشار بخار کم بین نقطه جوش دونمودار فاصله می افتد)
وکیوم پمپ ها حذف میشود.

➤ وقتی نخواهیم دما را بالا ببریم از تقطیر در خلا استفاده میکنیم.

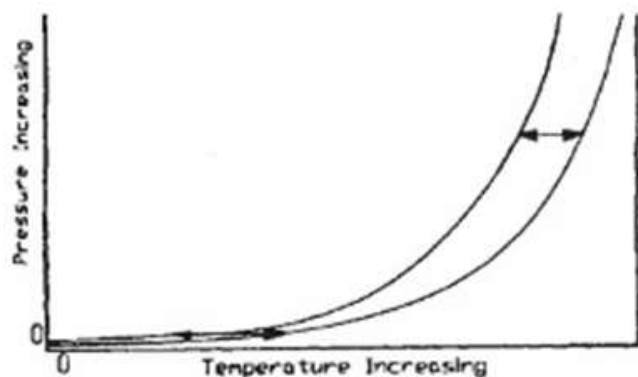


Figure 6-1. Changes in boiling point differences with reduced pressure.

Table 6-1. Boiling point changes with pressure for m-nitrotoluene

Pressure, torr	(kPa)	B.P. °C
760	101.3	231.9
100	13.3	156.9
40	5.3	130.7
20	2.66	112.6
10	1.33	96.0
5	0.67	81.0
1	0.133	50.2



فصل هشتم:

خشک کردن انجماد _ لیوفلیزاسیون

➤ آب موجود در بافت را تصعید می کنیم اول آب موجود در باغ را به صورت آبی جامد می کنیم در دمای خیلی پایین بعد از جامد به بخار تبدیل می کنیم با کاهش فشار به پمپ خلا وصل می کنیم تا 0.75 torr یا 100 pa

➤ به جای آب که بخواهیم حمام یخ درست کنیم از ایزوپروپانول استفاده می کنیم چون آب در صفر درجه می بندد و ما می خواهیم دما را تا منفی ۸۰ ببریم.

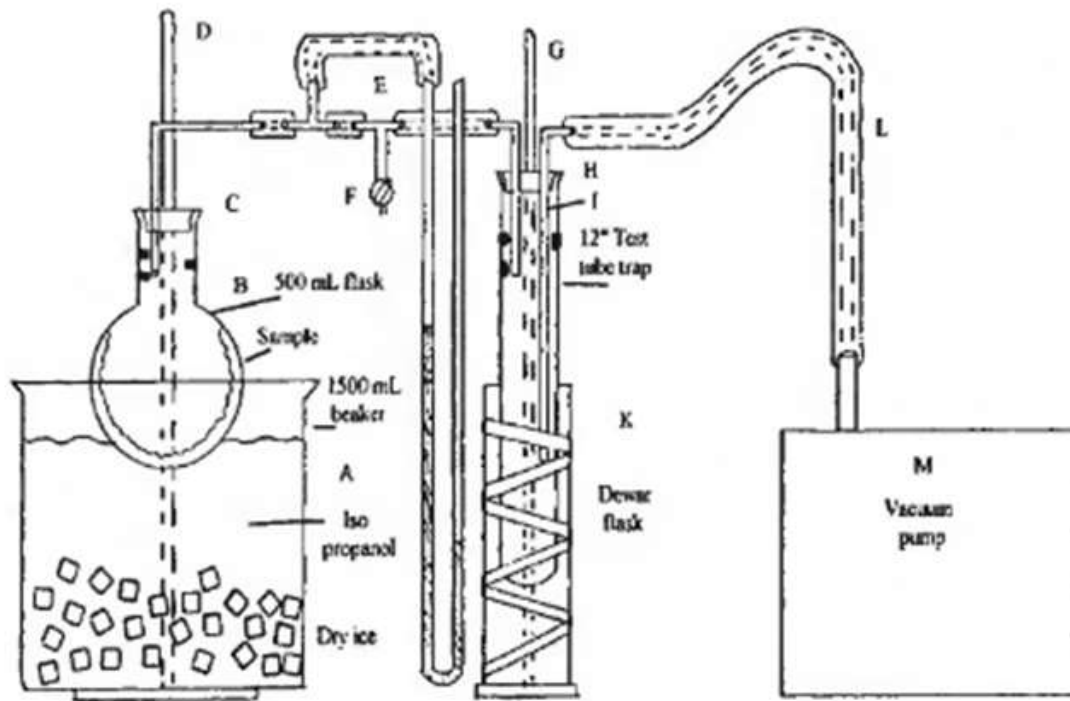


Figure 8-9. Simple freeze-drying apparatus.



فصل نهیم:

EXTRACTION: GENERAL CONCEPTS

➤ Liquid-Liquid Extraction اسخراج مایع – مایع

□ **جداسازی:** فرآیندی که طی آن اجزای یک مخلوط چند جزئی حداقل به دو جزء به صورت مجزا تبدیل شود.

□ **آنالیت:** گونه هدف

□ **نمونه:** بافت حاوی آنالیت

□ استخراج: انتقال انتخابی گونه از یک بافت به بافت دیگر

- استخراج لزوماً به معنای جداسازی نیست.
- زمانی که گونه از یک فاز مایع به فاز مایع دیگر منتقل می‌شود معمولاً فاز اول آبی و فاز دوم آلی است.
- برای انتقال $Fe^{(3+)}$ به فاز آلی باید گونه را آبگریز کنیم تا عمل انتقال صورت بگیرد.

◎ قانون توزیع:

- $A_{(aq)} \leftrightarrow A_{(org)}$
- $K_D = [A]_{(org)} / [A]_{(aq)}$

- فرمول گفته شده در بالا بشرطی صادق است که سیستم اشباع نباشد و در آن K_D وابسته به دما است. این پارامتر برای مقایسه استخراج استفاده می شود.
- هر چه میزان K_D بیشتر باشد غلظت A در فاز آلی بیشتر می شود، پس استخراج بهتری صورت گرفته است که سبب می شود انتقال فاز بهتر صورت بگیرد. انتقال A تا زمانی اتفاق می افتد که سیستم اشباع نباشد. گاهی ممکن است بجای K_D از D استفاده می شود. زمانی که ماهیت گونه A در دو فاز یکسان باشد $K_D = D$ خواهد بود
- تفاوت K_D , D چیست؟ K_D غلظت تعادلی است اما D فرمالیته است C_{org} یا C_{aq} غلظت کل است اما $[A]_{org}$ یا $[A]_{aq}$ غلظت تعادلی پس از رفت و برگشت (به هم زدن محلول) است.

- تفاوت D , K_D چیست؟ K_D غلظت تعادلی است اما D فرمالیته است C_{org} یا C_{aq} غلظت کل است اما $[A]_{org}$ یا $[A]_{aq}$ غلظت تعادلی پس از رفت و برگشت (به هم زدن محلول) است.

- ریسک D کمتر است زمانی که ماهیت گونه A در دوفاز یکسان باشد $K_D = D$ خواهد بود.

- هر چقدر K_D $[A]_{org}$ استخراج
- ماهیت انتقال وابسته به حلالیت است حلالیت تعیین کننده ی انتقال گونه است .

- K_D تابع دما
 نوع حلال (قطبیت، ویسکوزیته، دانسته، ضریب شکست)

➤ $D = C_{org} / C_{aq}$

• D:نسبت توزیع K_D :ضریب ثابت توزیع

⊙ درصد استخراج:

با $R(\%)$ نشان می دهند و براساس وزن است.

$$R(\%) = \frac{W_{org}}{W_{aq} + W_{org}} \times 100 \rightarrow R(\%) = \left(\frac{C V_{org}}{C V_{aq} + C V_{org}} \times 100 \right) \div C_{aq} \rightarrow$$

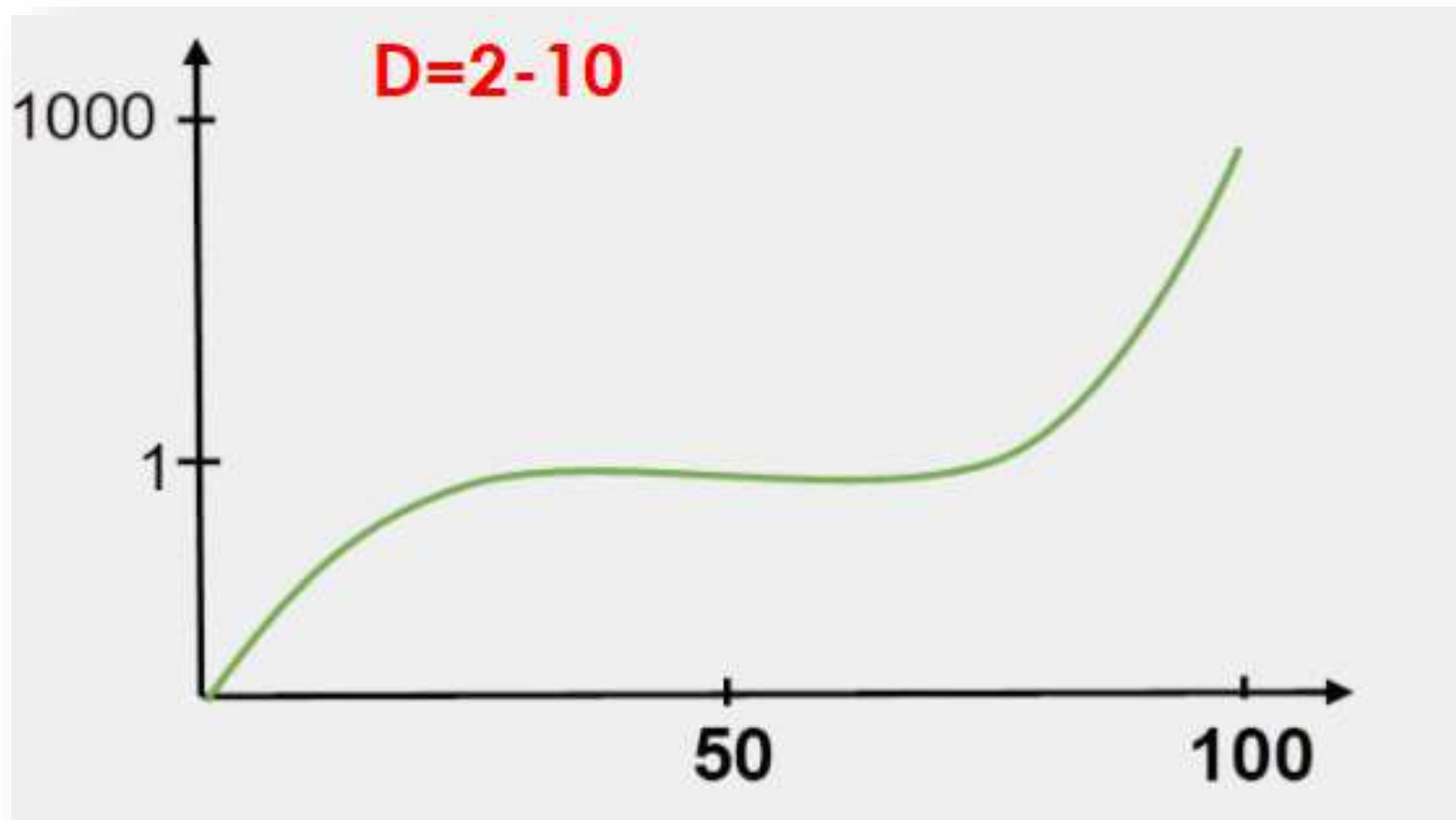
$$R(\%) = \frac{D V_{org}}{V_{aq} + D V_{org}} \times 100 \rightarrow R(\%) = \frac{D}{D + \frac{V_{aq}}{V_{org}}} \times 100 \quad \text{if} \quad V_{org} = V_{aq}$$

$$\rightarrow R = \frac{D}{D + 1} \times 100$$

❖ استخراج ۵۰٪ را استخراج نیمه عمر می گویند.

با افزایش نسبت توزیع، درصد استخراج نیز افزایش می یابد اما این افزایش بصورت خطی نیست و رابطه نمایی دارد.

❖ وقتی مقدار D کم باشد میزان فاز آبی بیشتر است پس برای استخراج با درصد بالا باید D بزرگ باشد اما از جایی دیگر هرچه D زیاد شود دیگر درصد استخراج تغییر نمی کند و در محدوده ای نیز نسبت توزیع ثابت است.



EXTRACTION: استخراج



بعد از مخلوط، $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$
بین دو لایه بخش می شود.



بعد از ۸ مرحله استخراج، $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$
از فاز آبی حذف می شود.

Liquid- liquid extraction (LLE)

Org/aq

◎ Extraction Requirements

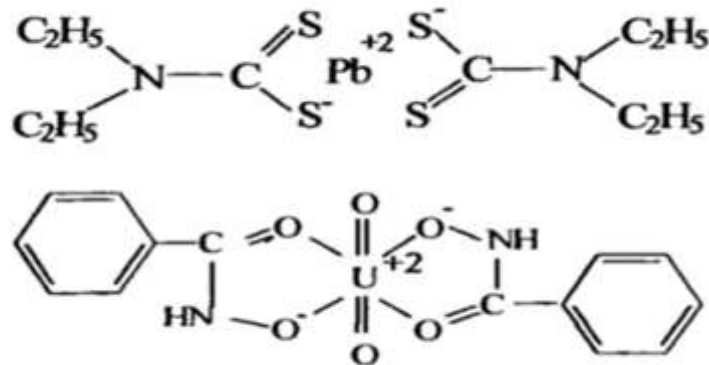
➤ تشکیل کمپلکس

➤ استخراج با استفاده از تشکیل زوج یون

➤ مکانیسم ترکیبی

➤ استفاده از مایسلها

◉ Complex formation: (تشکیل کمپلکس)



- با تشکیل کمپلکس بدون بار گونه یونی تمایل بیشتری برای انتقال از فاز آبی به فاز آلی پیدا می کند.

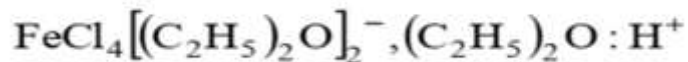
- هرچه کمپلکس پایدارتر (قویتر یعنی K_f بزرگتر) باشد استخراج به فاز آلی بیشتر است.
- این روش، با انحلال لیگاند مناسب در حلال آلی و افزودن آن به فاز آبی انجام می شود.
- با تشکیل کمپلکس در فاز آلی، گونه استخراج می شود. چون کمپلکس در فاز آبی نامحلول است.

⊙ Ion pairing: (زوج یون)

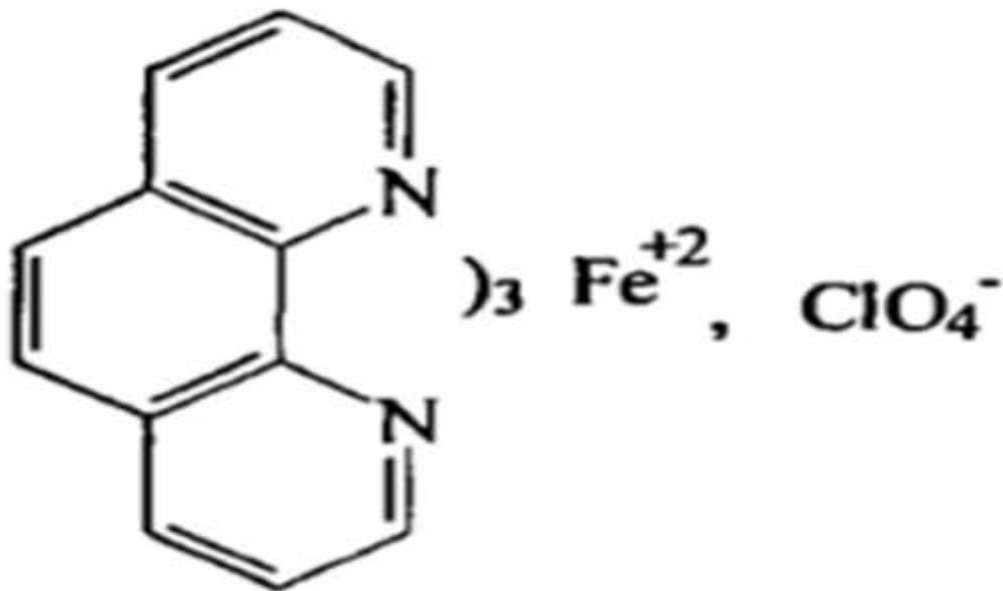
- M^+A^- Ion Pair $\gg \gg$ Extraction to Org solvent.

• برای استخراج aq (ReO_4^-) از یک ترکیب مثبت استفاده می شود.

- $(Ph_4As^+Cl^-)_{org} + (ReO_4^-)_{aq} \rightarrow (Ph_4As^+ReO_4^-)_{org} + Cl^-_{aq}$



⊙ **Mixed mechanism:** (مکانیسم ترکیبی)
ion pairing + complexation



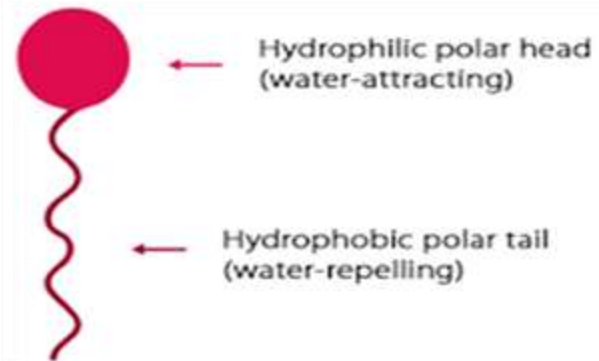
◎ **Micelle formation:**(استفاده از مایسلها)

➤ مجموعه ای است که از واحدهای سازنده ای به نام سورفکتانت (surface active agent: ماده فعال سطحی) تشکیل می شوند.

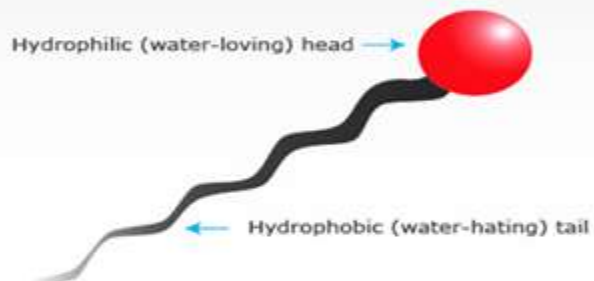
➤ سورفکتانت دارای یک دم آبگریز و یک سر آبدوست هستند.

➤ از تجمع چندین سورفکتانت (< 50) مایسل تشکیل می شود که یک فرایند تعادلی است. (K_f)

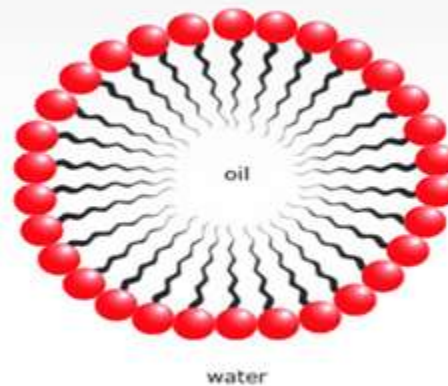
⊙ Sufactant



Surfactant



Surfactant-stabilised oil droplet



⊙ ضروریات استخراج

❖ تشکیل کمپلکس

- اگر یک یون فلزی بخواهد به فاز آلی منتقل شود بایستی بصورت خنثی تبدیل شود. برای تشکیل کمپلکس باید یک لیگاند اضافه شود.

- $PF = C_2 / C_1 = V_1 / V_2$

- PF : فاکتور پیش تغلیظ C_2 : غلظت گونه فاز دوم C_1 : غلظت گونه در فاز اول
 V_1 : حجم اولیه V_2 : حجم ثانویه (حلال استخراجی)

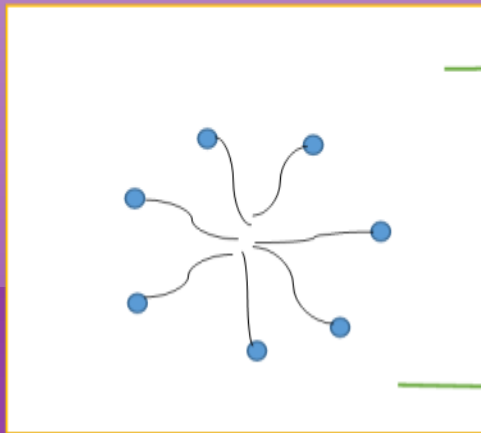
⊙ استخراج با استفاده از تشکیل زوج یون

● مکانیسم ترکیبی

- برای زوج یون بهتراست یون های مثبت و منفی هم اندازه باشد چون ممکن است بار مثبت یا منفی باقی بماند.

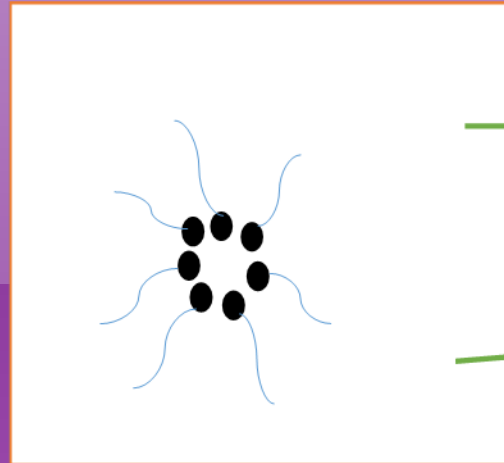
● استفاده از مایسلها

- تجمعاتی از واحدهای سازنده ای به نام سورفاکتنت (مواد فعال سطحی).
- **مواد فعال سطحی:** ترکیبات دوگانه دوستی هستند که هم آب دوست و هم آبگریز هستند. براساس قطبیتِ سرِسورفاکتنت آنها را نامگذاری می کنند.



حلال قطبی

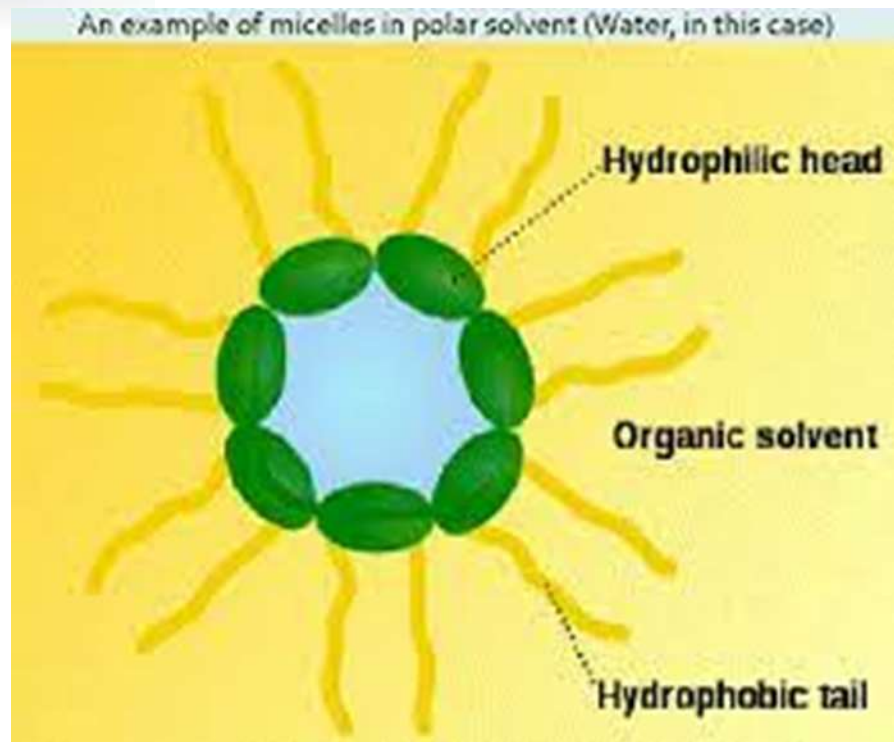
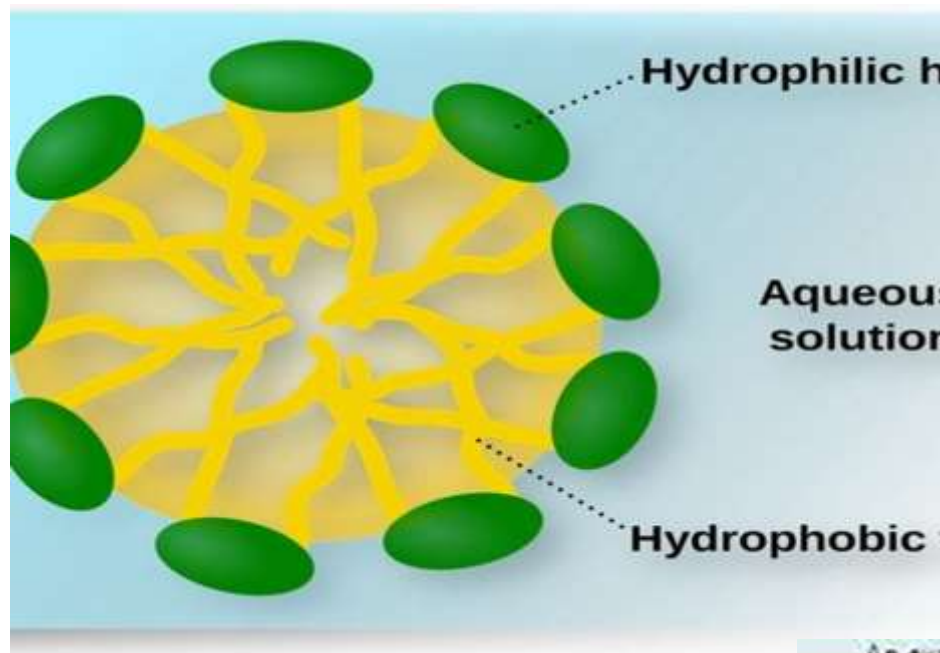
مایسل نرمال



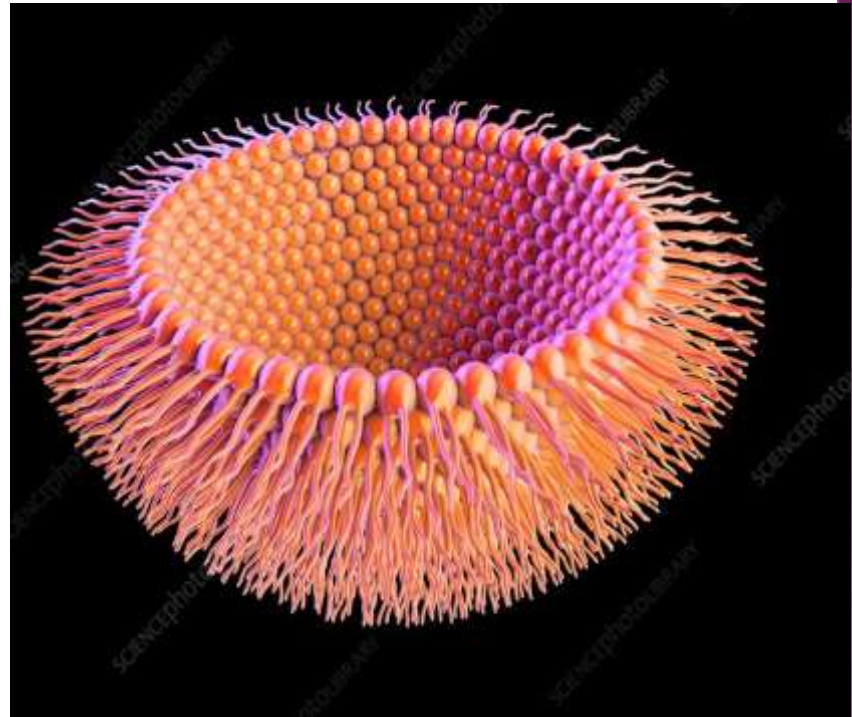
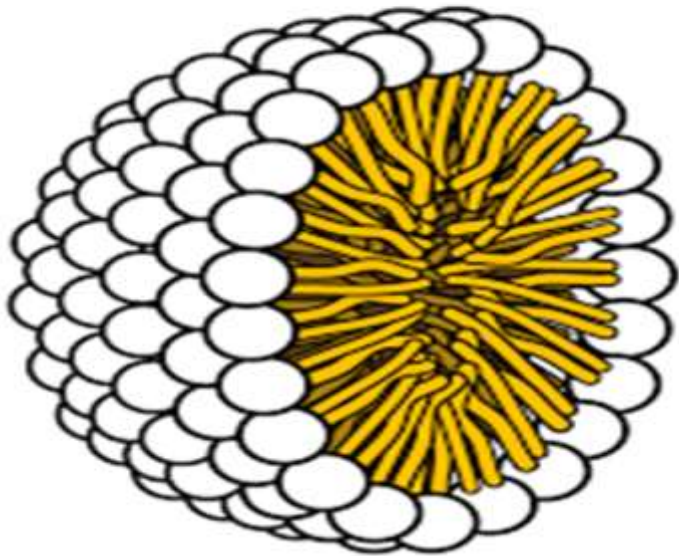
حلال غیر قطبی

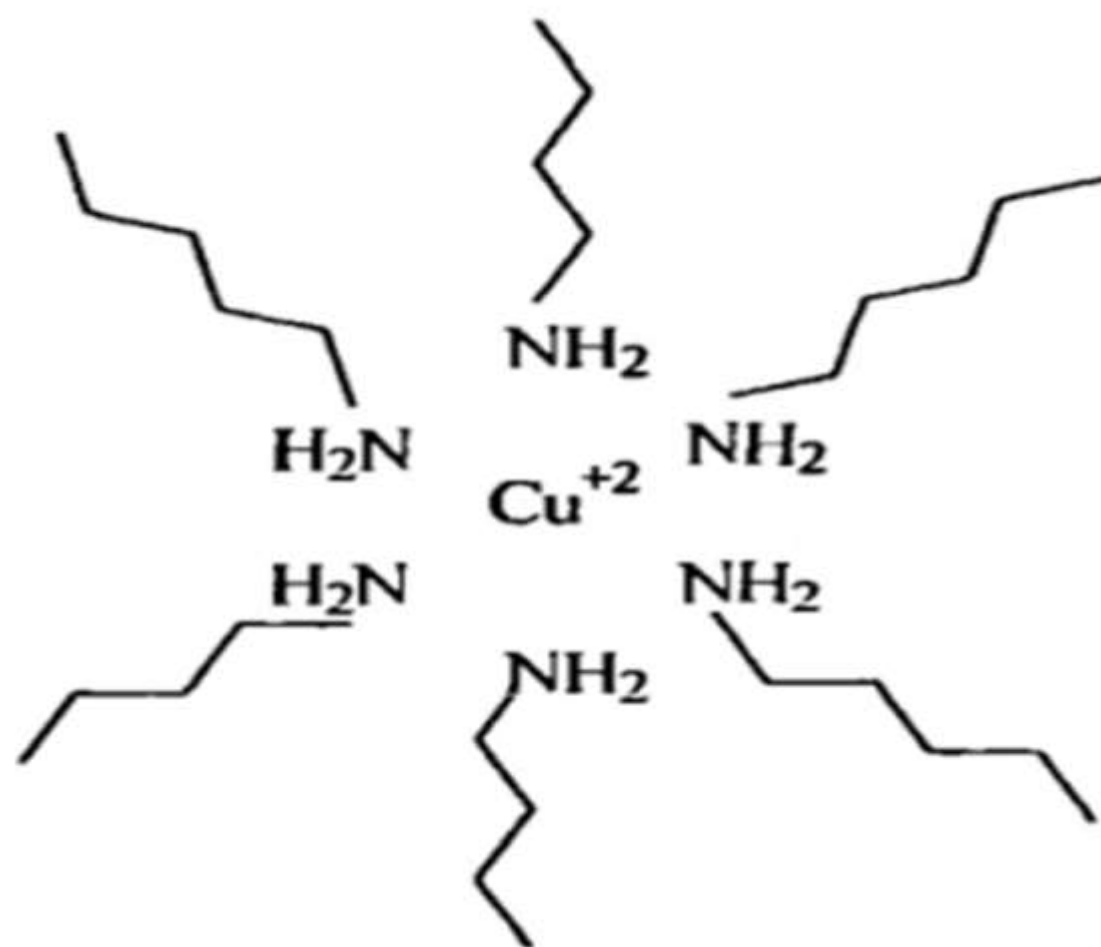
مایسل معکوس

✓ در شکل بالا (مایسل معکوس) اگرچه همگی سر مثبت دارند ولی چون حلال گریز هستند بار مثبت را تحمل می کنند.



A Micelle





DISTRIBUTION OF THE EXTRACTABLE SPECIES

◉ توزیع گونه های استخراج پذیر

- حلالیت به تنهایی دلیل خوبی برای پیشگویی استخراج نیست!



✓ ۱. حالت اشباع شدگی تجمعات یونی

- Solvating ability توانایی حلال پوشی
- Dielectric Constant عدد دهنده گی

✓ ۲. اثر حلال دوم روی حلال اول:

➤ دو حلالی که در هم حل نشوند (آب و اتر) مستقل از هم نیستند. به علت آنکه لایه ها غیر قابل امتزاجند عموماً فرض می شود که حلال ها بر روی هم اثری ندارند. با این وجود وقتی که غلظت گونه استخراج شونده کاملاً پایین باشد. حلالیت کم حلال در دیگری باعث تأثیر به سزایی در توزیع آن خواهد شد.

EXAMPLE

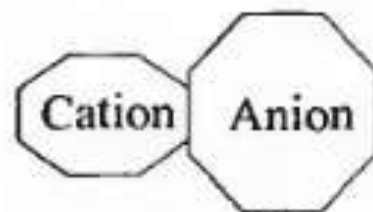
AgClO_4	= 85% in water	Expect a D nearly 1, yet you get a D of 100
	= 50% in toluene	

Mix together	= 100% in water	(May be due to a hydrated Ag salt insoluble in toluene.)
--------------	-----------------	--

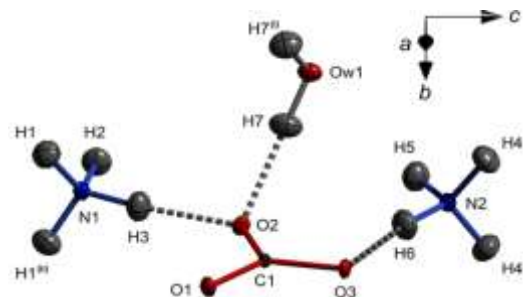
⦿ Electrostatic bonds:

- These bonds involve electrostatic forces, such as those between two ions, an ion and a dipole, or two dipoles. The ratio of the cation (r_c) to the anion (r_a) is called the radius ratio. As the ratio of the cation to anion decreases below 1, the lattice energy remains about the same at first and then decreases rapidly. Because the sum of the magnitudes of the solvation energies of the gaseous ions rise steadily (smaller r), a salt will tend to be more soluble as its radius ratio becomes smaller than 1.

$$\frac{r_c}{r_a} < 1$$



⊙ H-bonds:



- Generally, the solubility of a substance in water or alcohol is governed more by the ability of the substance to form H bonds than by its "polarity" as measured by dipole moment.

⊙ Chemical bonds:

- Chemical bonds include acid-base interactions. I_2 , extracts into mesitylene > xylene > benzene because of pi bonds and sigma bonds.



◎ Synergism:

- If the effect of two components in a mixture is greater than the sum of each component individually, the effect is called synergism. For example: One solvent extracts a certain amount of a compound, and another solvent extracts a certain amount. But a mixture of the solvents may cause a 10^2 to 10^3 increase. Synergism is very important with tributylphosphate extractions.

PERCENT EXTRACTION:

Equation 9-4 is used to calculate the percent of a compound that can be extracted if the D and the volume of each phase are known.

ie are known.

$$\% \text{ Extraction} = \frac{100 D}{D + V_w/V_o} \quad (9-4)$$

where: V_w = volume of water layer (lower). V_o = volume of organic layer (upper).

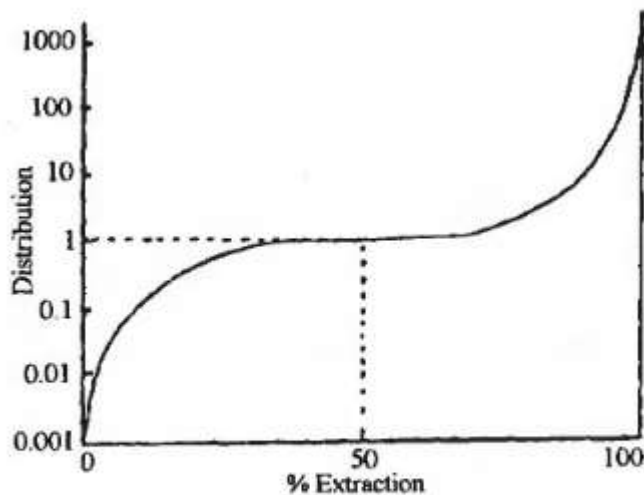


Figure 9-3. A plot of D vs % extraction

Figure 9-3 shows how the percent extraction varies with the distribution ratio. Notice that this is a log plot on the Y axis.

The effect of varying the amount of extraction solvent is presented in the following example calculation.

EXAMPLE CALCULATION

Iron forms a chelate that will extract into nitrobenzene with a D of 3. Ten mL of this solution is extracted with 5 mL of nitrobenzene. A second 10 mL aliquot is extracted with 15 mL of nitrobenzene. Does it make any difference what volume of extracting solvent is used?

ANSWER

Part A

$$\% = \frac{100 \times 3}{3 + 10/5} = 60 \%$$

Part B

$$\% = \frac{100 \times 3}{3 + 10/15} = 82 \%$$

Yes, it makes a difference, as you would expect. How advantage is taken of this is explained later involving equation 9-5 on 99

ANSWER

$$\% A = \frac{100 \times 1}{1 + 10/10} = 50\%$$

$$\% X = \frac{100 \times 100}{100 + 10/10} = 99.0\%$$

$$\% B = \frac{100 \times 10}{10 + 10/10} = 90.9\%$$

$$\% Y = \frac{100 \times 1000}{1000 + 10/10} = 99.9\%$$

B is not completely extracted,
but it is separating from A.
After three or four extractions, it
will be fairly well separated.

Both are almost completely extracted, and
no separation takes place. Even after a dozen
extractions, little separation will take place.

◎ BATCH EXTRACTIONS:

$$X = A \left(\frac{V_w}{2 D V_o + V_w} \right)^n$$

- A: amount of solute originally present.
- X: amount not extracted (Reminded) .

EXAMPLE CALCULATION

A fat is to be removed from a meat sample by an ether extraction. Three 30 mL extractions are recommended to remove 0.10 g of fat from 1.0 g of meat dispersed in 30 mL of water. Assume $D = 2$. Which is best, one 90-mL extraction or three 30-mL extractions?

ANSWER

For a single 90 mL extraction:

$$X = 0.1 \left(\frac{30}{[2 \times 90] + 30} \right)^1 = 0.014 \text{ g}$$

For three 30 mL extractions:

$$X = 0.1 \left(\frac{30}{[2 \times 30] + 30} \right)^3 = 0.0037 \text{ g}$$

almost a 4-fold improvement

◎ TECHNIQUES:

- The simplest type of extraction vessel is a separatory funnel; several types are shown in Figure 9-4. They are usually either cylindrical (A), globe shaped (B), or pear shaped (C, D). They may have either glass or plastic stoppers and stopcocks and may have a standard taper joint at the bottom. They usually are made of borosilicate glass, but the wine red colored "low actinic" also can be obtained for use with light-sensitive compounds.

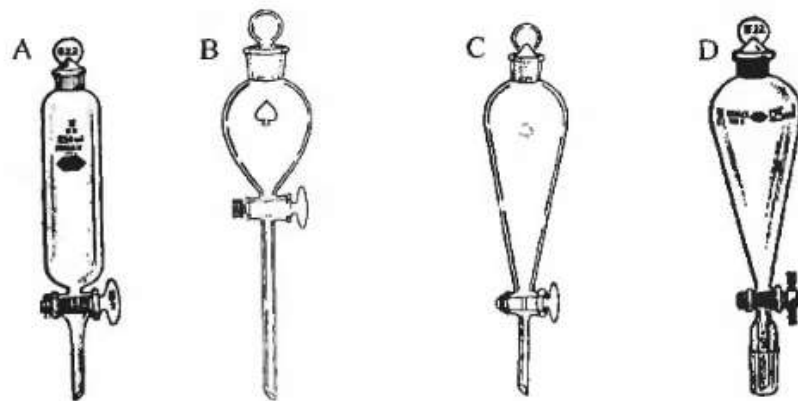


Figure 9-4. Various types of separatory funnels. (A) Cylindrical. (B) Globe. (C) Pear. (D) Standard taper bottom.

(Courtesy - Ace Glass Co., Vineland, NJ)

- The more common sizes can be obtained made from plastic (usually polypropylene). The usual capacities are from 30 mL to 2 L. Figure 9-5, p. 101, shows the proper way to hold a separatory funnel.
1. Separatory funnels should be rinsed with the extracting solvent before use.
 2. The funnel should be inverted by rotating your wrist. Vigorous shaking is not necessary to attain equilibrium and, in fact, may cause the formation of an emulsion, which will delay the final separation.
 3. When two immiscible liquids are mixed, there is still a small amount of each liquid that dissolves in the other, and the heat of solution that may develop can cause a pressure buildup. Figure 9-5 shows how this is vented safely.

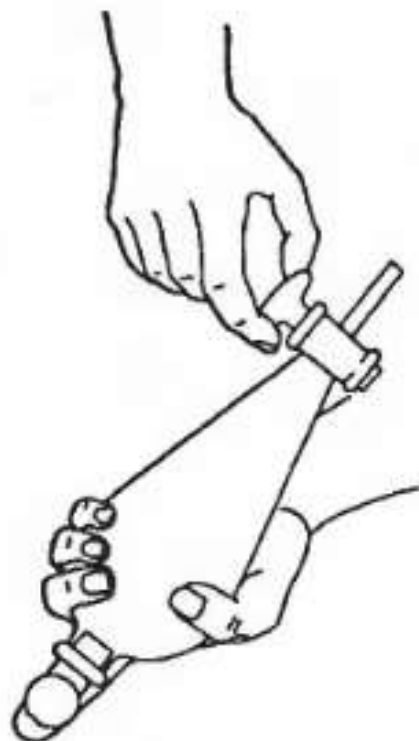


Figure 9-5. Separatory funnel venting technique.
(Courtesy - R.J. Oullette, C.A. Bonn, J.S. Swenton, S. Marcus, *Introductory Experimental Chemistry*, Harper & Row, New York, 1975)

◎ EXTRACTION TECHNIQUES:

□ Choice of solvent:

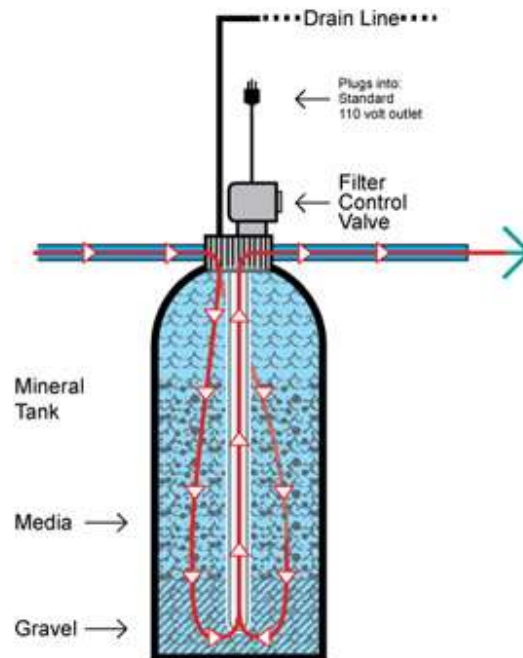
- a. Watch the density. Large density differences are desired.
- b. Because of cost, toxicity, flammability, or density you may want to mix solvents.

□ Stripping:

- Removal of the extracted solute from the organic layer is called stripping. It occurs if $D < 1$. Add a few mL of water to hold the solute and then evaporate off the solvent. You may need to add H_2SO_4 or HClO_4 , to remove the organic solvent in the water layer by evaporation. If the solvent is nonvolatile (boils higher than water), shake with strong acid solution to destroy the chelate, and the metal will go into the aqueous layer.

❑ Backwashing:

- Backwashing is used with batch extractions. The combined phases of several extractions are washed to remove impurities. Because the D of the impurities is usually much less than that of the metal extracted, this removes impurities much the same as reprecipitation.



❑ Emulsions:

- Emulsion formation depends on viscosity, density difference, and drop size. To prevent, reduce, or break emulsions refer to Chapter 5, p. 51.



- a. Invert the layers slowly; do not shake vigorously.
- b. Use centrifugation for small volumes. It is the best and fastest way.
- c. Use mixed solvents.
- d. Add neutral salts, which increase the density and change the surface tension.
- e. Use only a small amount of water with a large amount of organic solvent.
- f. Filter through a porous substance.
- g. Filter through phase separation paper (silicone treated).

◎ Use of masking and sequestering agents:

- A masking agent forms a complex (no rings) with the material to be extracted; a sequestering agent forms a chelate. Masking agents are charged complexes that do not extract. (See Chapter 40.)

A. Several cation masking agents that are used include: CN^- , tartrate, citrate, F^- , EDTA, SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. These are generally used with chelate extractions, because the more acidic pH's used with ion association systems will not allow the association to form.

➤ $\text{Al} + \text{Fe} + \text{oxine} \xrightarrow{\text{CN}^-, \text{KOH}} \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ and does not interfere.

➤ $\text{Ni} + \text{Co} + \text{Dimethylglyoxime}$

Add CN^- , then H_2O_2 , $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$

The Ni complex is destroyed by H_2O , or formaldehyde, but the Co complex is not.

B. For anion masking, EDTA forms anionic chelates/complexes with quite a number of metal ions, including the alkaline earths. F^- interferes with UO_2^{+2} extractions and can be removed by adding B or Al to mask the fluoride.

❖ Salting-out agents:

- a. Use ammonium salts, if possible, because these can be removed from the aqueous layer for work later on
- b. Al and Fe salts are strong salting-out agents because of their high charge, but they are difficult to remove.
- c. As charge increases, the salting-out effect increases, probably because more solvent molecules are involved.

◎ CONCENTRATORS:

- When trace quantities of materials are extracted, it is necessary to evaporate most of the solvent to concentrate the desired compound for further analysis. This can be difficult to do without losing the desired compound as well. The two most common ways of removing large volumes of solvent without appreciable loss of the desired compound are a Kuderna-Danish concentrator and a rotary evaporator. The former is preferred for low-boiling solvents ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, acetonitrile, acetone, methylene chloride), and the latter for higher-boiling solvents. A Kuderna-Danish concentrator is shown in Figure 9-6.

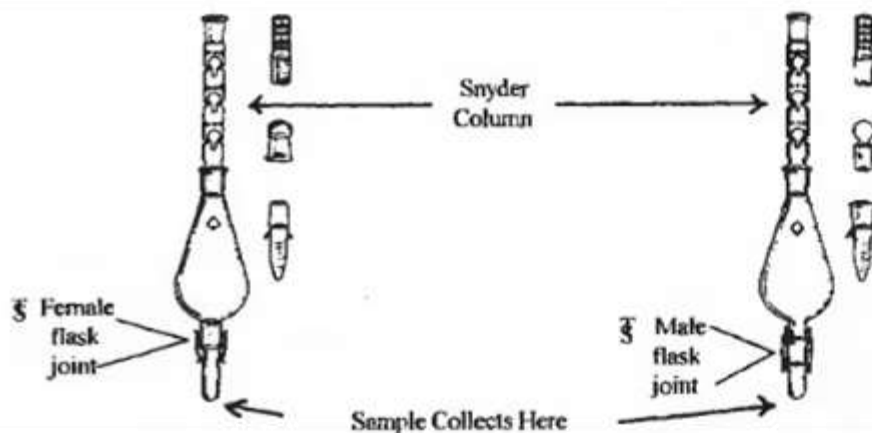


Figure 9-6. A Kuderna-Danish concentrator.

(Courtesy - Ace Glass Co., Vineland, NJ)

◉ **EXTRACTION P-VALUES:**

- This technique was developed primarily to help identify pesticides in foods. There is no reason why it could not be extended to other compounds found in foods or even other materials.
- Sometimes, the gas chromatographic retention times of two or more materials are so close that an identification is difficult, even if two different columns have been used. A thin layer chromatography separation (Chapter 22) then can be used, but this generally requires a lengthy cleanup and concentration because of the small (nanogram) samples involved. A much quicker method is the use of P-values. This method is based on the distribution of the pesticides between two immiscible phases.

- The procedure of Beroza and Bowman, Anal. Chem. 37, 291, 1965, which follows, shows how it is done. Assume a hexane-acetonitrile system. A 5.0 mL aliquot of the upper phase containing a given pesticide is analyzed by gas-liquid chromatography. To a second 5.0 mL aliquot in a graduated, glass-stoppered, 10.0 mL centrifuge tube is added an equal volume of lower phase, the tube is shaken for about 1 minute, and the upper phase is analyzed exactly like the first 5.0 mL aliquot. The ratio of the quantitative results of the second analysis to those of the first (peak areas or heights) is the P-value. This is the amount of the pesticide in the upper phase (second analysis) divided by the total amount of pesticide (first analysis). Table 9-1, p. 104, shows how valuable this can be; 0,0'-DDT and TDE have identical retention times.

- Aliquots of the equilibrated phases are measured with volumetric pipets, and the phase volume is noted before and after equilibration. Emulsions are separated by centrifugation. After the distribution, the upper phase is passed through a 2.5 cm layer of anhydrous Na_2SO_4 , to dry the solvent.
- The P-value is quite reproducible (± 0.02), providing the two phases are saturated with each other before distribution. Table 9-2 shows P-values of several insecticides (Beroza and Bowman).

Table 9-1. P-values of two insecticides having indistinguishable retention times
TDE = tetrachlorodiphenylethane)

Compound	Extraction Systems		
	Cyclohexane Methanol	Hexane 90% Dimethyl Sulfoxide	Isooctane 80% Dimethyl Formamide
<i>o,o'</i> -DDT	0.61	0.55	0.44
TDE	0.37	0.08	0.16

Table 9-2. P-values of several insecticides

Pesticide	Hexane Acetonitrile	Hexane 90 % Aq. Di- methyl Sulfoxide	Isooctane 85 % Aq. Di- methyl Formamide	Isooctane Dimethyl Formamide
Aldrin	0.73	0.89	0.86	0.38
Carbophenothion	0.21	0.35	0.27	0.04
Gamma Chlordane	0.40	0.45	0.48	0.14
<i>p,p'</i> -DDE	0.56	0.73	0.65	0.16
<i>o,o</i> -DDT	0.45	0.53	0.42	0.10
<i>p,p'</i> -DDT	0.38	0.40	0.36	0.08
Dieldrin	0.33	0.45	0.46	0.12
Endosulfan I	0.39	0.55	0.52	0.16
Endosulfan II	0.13	0.09	0.14	0.06
Endrin	0.35	0.52	0.51	0.15
Heptachlor	0.55	0.77	0.73	0.21
Heptachlor epoxide	0.29	0.35	0.39	0.10
I-Hydroxychlordane	0.07	0.03	0.06	0.03
Lindane	0.02	0.09	0.14	0.05
TDE	0.17	0.08	0.15	0.04
Telodrin	0.48	0.65	0.63	0.17



فصل دهم:

CONTINUOUS EXTRACTION

SOLVENT HEAVIER THAN WATER

◎ PRINCIPLES:

- Many materials have such low distribution ratios that neither separatory funnels nor the older, no longer commercially available, Craig apparatus are practical to use. What is needed is a continuous extraction with an apparatus that can be left unattended for long periods of time. Several different approaches are described in this chapter. To have a high efficiency in a continuous extraction, the following factors are beneficial:

- a. A large surface area of contact between the two phases.
 - b. A long contact time.
 - c. A high relative volume of extractant to solvent.
 - d. A high D
- With low D's, a large volume of extracting solvent is needed. However, it can be the same solvent used over and over, if it is evaporated from the extract between uses. A 50 mL sample may have 50 mL of extraction solvent initially employed for an actual ratio of 1:1. If however, the solvent is redistilled and reused 20 times, then the relative volume is 1,000 to 50 or a 20:1 ratio. A high D is desirable, but if you had a high D, then a continuous extraction probably would not be necessary.

⊙ Continuous Extractor Efficiencies

- The efficiency of continuous extractors is measured by the half extraction volume, determined as shown in Figure 10-1, p. 108. This is the volume of extracting solvent required to reduce the amount of the desired compound in the sample to one-half of its original concentration. A distribution factor, k , can be used to evaluate individual systems.

$$k = \frac{0.693 W}{V} \quad (10-1)$$

$$\text{where } k = \frac{\text{Concentration of solute in the extracting solvent}}{\text{Concentration of solute in the original solution}}$$

W = the original solution volume and V = the half extraction volume.

- Although k often is close to D , k is seldom equal to D because the extraction conditions for continuous extractions are not as easily defined or controlled as with a single extraction system, and in many cases, true equilibrium is not attained. k more often approaches D when D is small.

EXAMPLE CALCULATION

A comparison of two extractors is to be made. 50 mL of sample solution containing 5.0 mg of caffeine requires 900 mL of CCl_4 to reduce the concentration to 2.5 mg in extractor A. Extractor B requires 1275 mL of CCl_4 to reduce 6.0 mg to 3.0 mg in a 75 mL sample. Which extractor is best and what is the k for each system?

ANSWER

$$\text{Extractor A} \quad \frac{900 \text{ mL of extraction solvent}}{50 \text{ mL of original sample}} = 18 \text{ mL/mL}$$

$$\text{Extractor B} \quad \frac{1,275 \text{ mL of extraction solvent}}{75 \text{ mL of original sample}} = 17 \text{ mL/mL}$$

B is slightly better.

$$\text{Extractor A} \quad k = \frac{0.693 \times 50 \text{ mL}}{900 \text{ mL}} = 0.0385; \quad \text{Extractor B} \quad k = \frac{0.693 \times 75 \text{ mL}}{1,275 \text{ mL}} = 0.0407$$

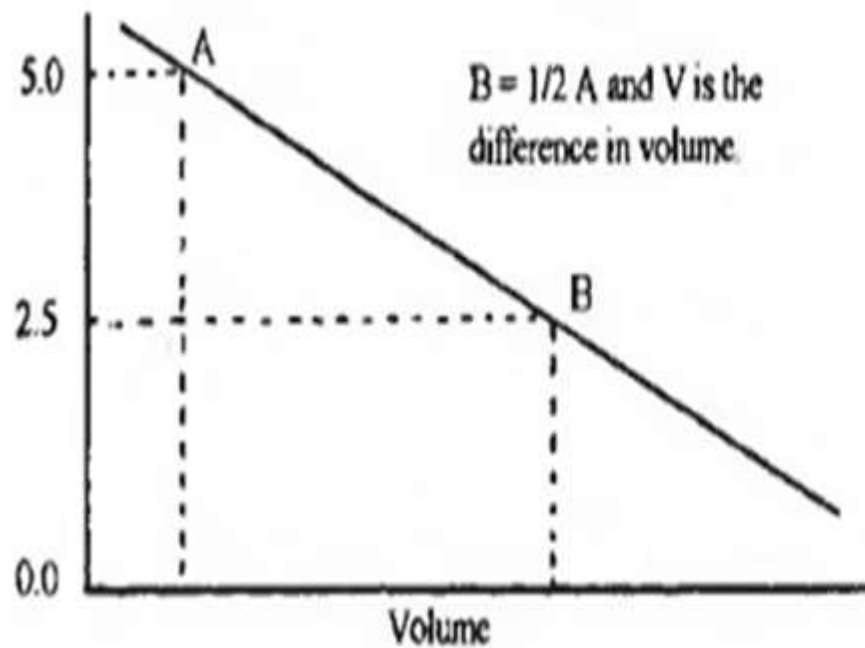


Figure 10-1. Diagram showing how the half extraction volume is determined.

TECHNIQUE

◉ Commercial Extractors:

- A true continuous extraction requires that fresh solvent continuously flow through the sample and that fresh sample be continuously flowing in the opposite direction. If the system is designed properly, the compound of interest will be completely extracted from the sample just as the sample reaches the end of the apparatus, and the extracting solvent will be saturated with the extracted compound when it reaches the end of the apparatus. Several such continuous countercurrent extractors are shown in Figure 10-2.

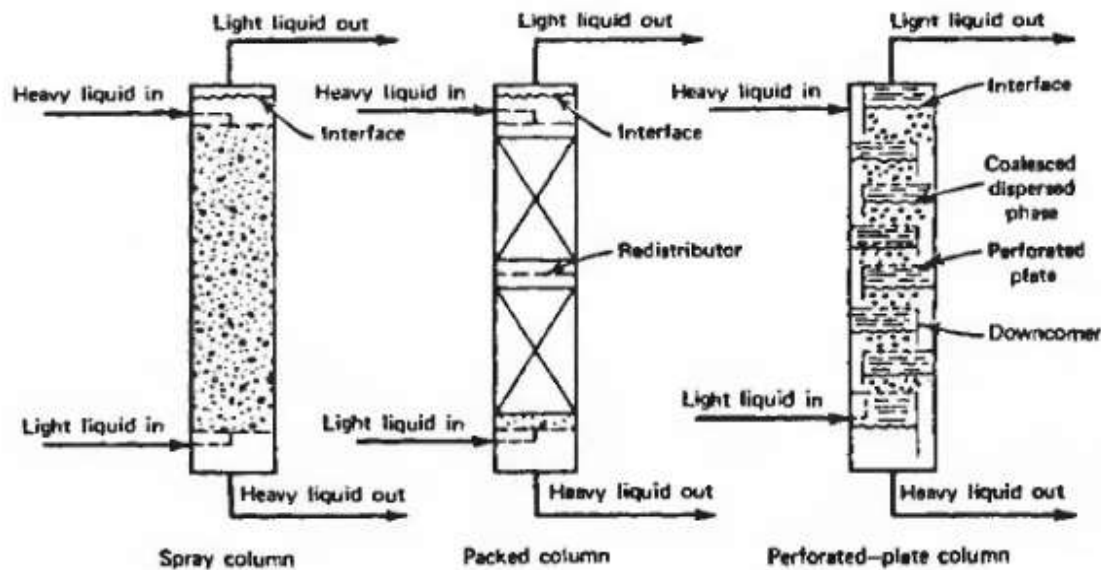


Figure 10-2. Continuous countercurrent extractors - unagitated.

(Courtesy - R.E. Kirk and D.F. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, New York, NY, 1980)

⊙ Laboratory-size Extractors:

- ❑ With low D 's, a large volume of extracting solvent is needed. However, it can be the same solvent used over and over. A typical laboratory-scale extractor for use with solvents heavier than water is shown in Figure 10-4.

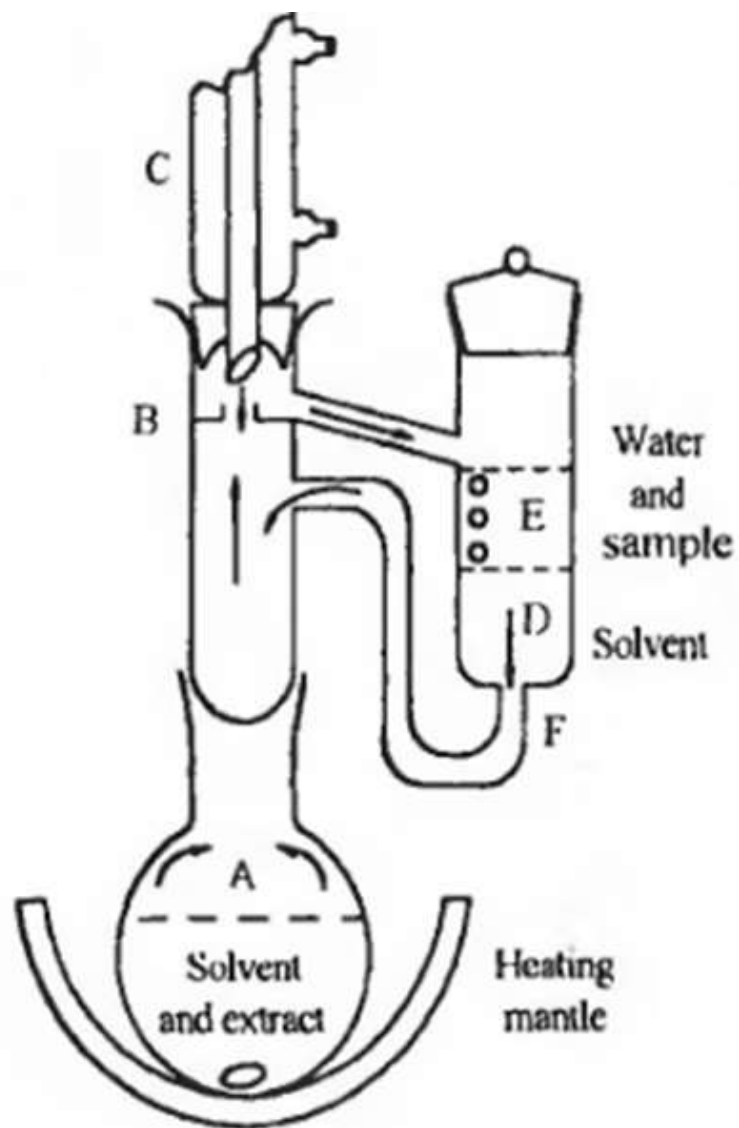


Figure 10-4. A continuous solvent-heavier-than-water extractor.

SOLVENT LIGHTER THAN WATER

THE SOXHLET EXTRACTOR

◉ PRINCIPLES:

- ❑ In ancient times, water was used to remove alkalies (KOH, NaOH) from wood ashes, a process known as lixiviation. Later on, the process for partially dissolving a solid material to remove a desired component was called leaching, a term still used by industry. Chemists prefer the term liquid-solid extraction to distinguish the process from liquid-liquid extraction.
- ❑ The major difficulties with a liquid-solid extraction were that the distribution ratios of the desired products were low; the process was slow; and large amounts of solvent were required, which then had to be removed. What was desired was an apparatus that could (1) hold finely divided solid particles so a large surface area could be exposed, (2)

- ❑ continuously pass solvent over those particles, and (3) somehow use a small amount of solvent over and over.
- ❑ The most convenient laboratory-size apparatus for liquid-solid extraction is the one developed by Franz Ritter von Soxhlet (socks-let), a German agricultural chemist (1848-1926). This is shown in Figure 10-10.
- ❑ This apparatus can be made in several sizes from 125 to 5000 mL. It is commercially available, costing from \$100 to \$800 for a complete glass portion of the apparatus/
- ❑ The apparatus consists of a heating device (A) and a solvent reservoir and extract flask (B), which will be a round-bottomed flask if a heating mantle is used, or a flat-bottomed Florence flask if a hot plate is used to supply the heat. The heating mantle's temperature is controlled by a variable transformer (C). An extraction chamber (D) is placed on top of B and contains a porous paper extraction thimble (E)

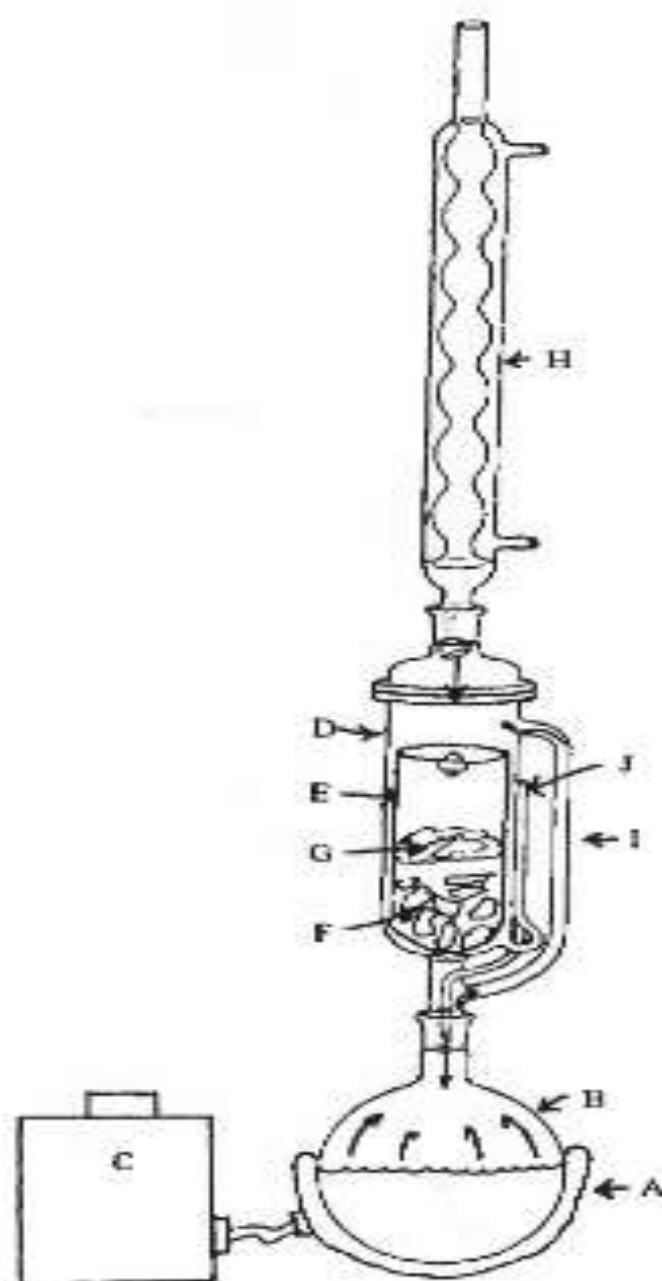


Figure 10-10. A Soxhlet extractor.
(Courtesy - Ace Glass Co., Vineland , NJ)

- ❑ Figure 10-11. Porous ceramic extraction thimbles are also available. The sample (F) is placed inside of the thimble and covered with a small amount of glass wool (G) to spread out the extraction solvent and reduce channeling during the extraction. A condenser, usually an Allihn type (H), is connected to the top of the extraction chamber. When the solvent is heated, it will go up the side arm (I), be condensed, and drop onto the sample. When the solvent level reaches (J), the solvent and the materials it has extracted then will siphon back into (A), leaving a few milliliters at the bottom of (D). The process then repeats itself. The solvent is distilled from the extracted material, so fresh solvent is always dripping onto the sample. After each cycle, the extract becomes a little more concentrated in the flask.

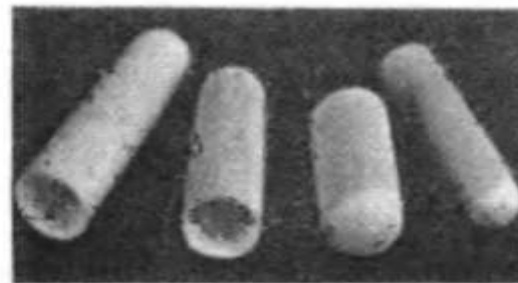


Figure 10-11. Extraction thimbles.
(Courtesy - Ace Glass Co., Vineland, NJ)

TECHNIQUES

1. Never fill the reservoir flask more than two-thirds full at the start. The expansion and boiling can cause spillover problems.
2. Place a plug of glass wool over the top of the sample after it has been placed in the thimble. This spreads out the dripping solvent for a more uniform extraction and also prevents some samples from floating.
3. Do the ether evaporation in a hood, so the dense ether fumes are drawn away from the hot plate. Rarely if high concentrations of the fumes come in contact with the heating coils, a fire may start. Have a fire extinguisher handy - just in case.

✓ مثال: جداسازی لاکتیک اسید از تخم مرغ گندیده

MICROWAVE-ASSISTED EXTRACTION

◎ PRINCIPLES:

- انرژی امواج ریز موج به گونه ای که باعث ایجاد گرما محیط می شود.
امواجی هستند که مواد داخل ظرف، داغ می شود اما خود ظرف داغ نمی شود.
در ماکروویو فقط با مولکول های قطبی سروکار داریم. وقتی که ممان دو قطبی تغییر کند مولکول ها به شدت دچار چرخش می شوند.
- مثلاً: در ظرف سوکسیلت 5-6 ساعت طول می کشد اما اگر در ماکروویو قرار دهیم 15min زمان می برد.
- با جذب تابش ماکروویو مولکول آب 5 هزار میلیارد دور خودش می چرخد پس سریعاً گرم میشود.
- امواج فراصوت و ماکروویو 39000 چرخش مولکولی دارند. شرطش این است که ممان دو قطبی تغییر کند.
- استون ها یک حلال غیر قطبی و تابش ماکروویو را جذب نمی کند، پس می توان به آن کمی اتانول اضافه کنیم.

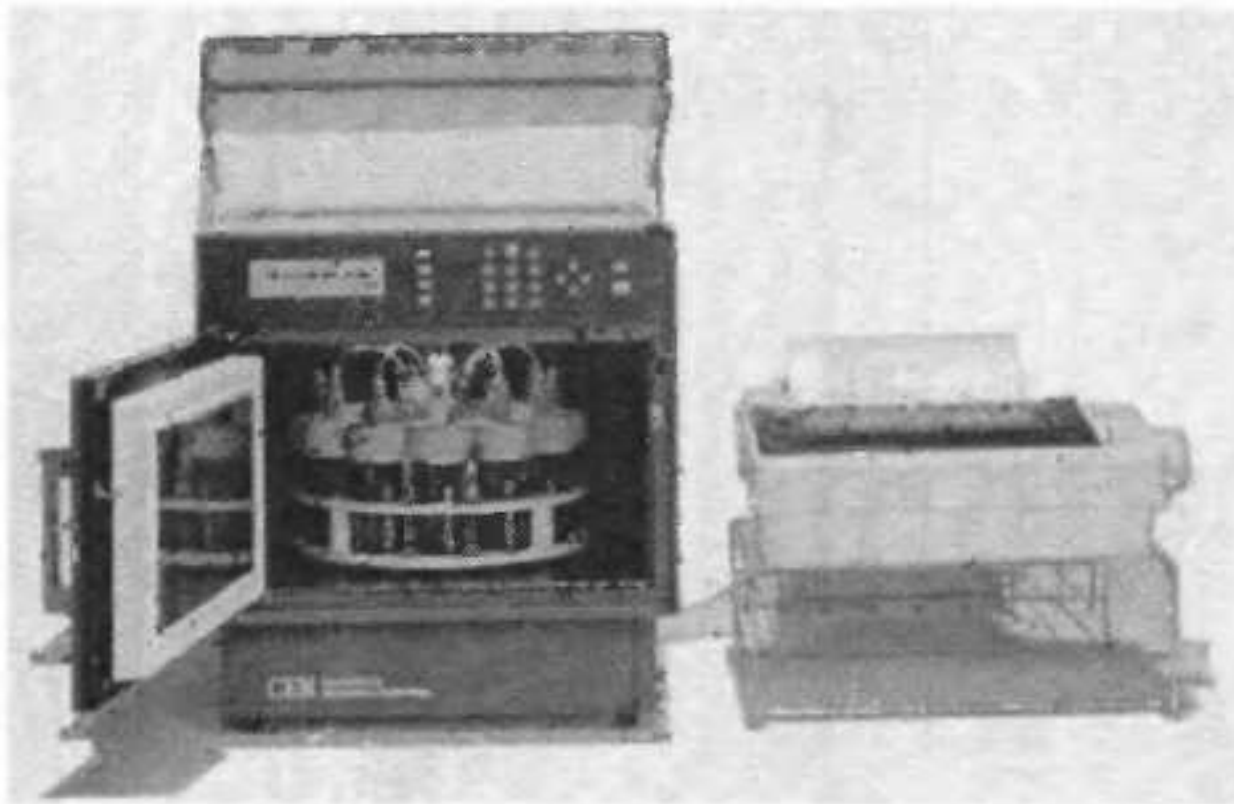
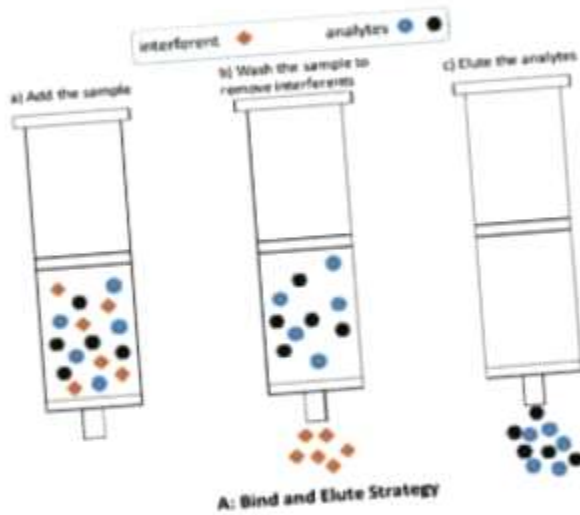


Figure 10-14. A CEM Co. model MES 1000 microwave extraction unit.
(Courtesy - CEM Co., Mathews, NC)

فصل دوازدهم:



SOLID PHASE EXTRACTION(SPE)

◉ Ultrasonic:

- با امواج تابشی فوتونی الکترو مغناطیس سروکار نداریم، بلکه با امواج فراصوت سروکار داریم.
- امواج فراصوت باعث می شوند که حباب های خیلی خیلی ریز از حلال و مولکول های هوا شروع به لرزش کنند.
- ✓ **مثال:** مولکول های هوا در ظرف مثلاً آب به هم میچسبند و بالا می آیند و منبسط می شوند به انفجار میرسند (میتراکنند) و تشکیل حباب میدهند. سرعت تولید حباب و انفجار خیلی بالا دارند. به صورت لحظه ای بازه بین 20kHz- 10MHz و دما 5000k در یک نانو ثانیه (10^9 s) و در فشار بسیار بالای 1800kpa
- ?: 5000k دمای خیلی بالایی است ولی چرا ما احساس گرما نمی کنیم و حلال همان لحظه بخار نمی شود؟
- چون 5000k که تولید می شود کوتاه استبه صورت نانو ثانیه است و علت دوم سرعت خنک شدن بسیار بسیار بالا است، یعنی به محضی که دما بالا میرود سریع خنک میشود. به همین خاطر تبخیر حلال را به صورت آنی نمی بینیم.

- با استفاده از فاز جامد استخراج از فاز مایع را انجام می دهیم. در این روش به جای اینکه حلال را در محلول لوله بریزیم، ذرات فاز جامد را به فاز آلی اضافه می کنیم ذرات آنالیت جذب جذب می شوند چرا؟ به دلیل گرادیان غلظتی دسته ای وسیعی از جاذب ها را می توانیم در این روش استفاده کنیم. جاذب های **selective** هم داریم. جاذب های سطحی اند که واکنش های فیزیکی انجام می دهند.

• آنیونی - کاتیونی - نیروهای واندروالس: Adsorption:

❖ sorption:

- اگر نفوذ در منافذ صورت گیرد ← جذب واکنش شیمیایی

◎ معایب روش استخراج مایع-مایع سنتی:

1. حجم بالای حلال آلی مصرفی
2. صرفه اقتصادی
3. زمان بر
4. معمولاً استخراج کامل نبود (بازده پایین)
5. مستلزم استفاده از حلال های آلی سمی و مخرب محیط زیست و گران قیمت است.
6. فاکتور تغلیظ بسیار پایین (نیاز به تغلیظ نمونه)
7. تکرارپذیر نبود
8. عدم گزینش پذیری
9. عدم استفاده مجدد از حلال مصرفی

- زمانی که با استفاده از ماده جامد استخراج کننده، آنالیت را از محلول آبی اولیه انتقال دهیم یا به عبارت دیگر استخراج از مایع به کمک یک ماده جامد.

◉ انواع روش های SPE:

1. Batch (Dispersive)
2. Disk
3. Column

SPC

پنجشنبه

خرداد



20 June 2013

۱۱ تیر ۱۳۹۲

۹۲، ۸، ۲۵

مجلس شورای اسلامی

در فرآیند SPC و پارامترهای مشخص بر بازدهی تأثیر ندارند، عبارتند از:

۱. Effect of K

در صحت‌های قبلی عنوان شد که K ضریب بازدهی نامیده می‌شود.
اگر K مقدار بزرگی باشد به این معنی است که بازدهی زیاد است (یعنی خیلی خوب در شون غلبه داشته می‌شود).
اگر K کوچک باشد به این معنی است که بازدهی ضعیف است. (اجزای بازدهی نمی‌شوند).

در مرحله adsorption یا loading باید کاری کنیم، مقدار K زیاد باشد (به صحت بی‌نیازی عمل کند).

در مرحله Elution یا desorption باید کاری کنیم، مقدار K به صحت کمتر عمل کند.



21 June 2013

۱۲ شعبان ۱۳۹۲

این ک بزرگ معنی است از طریق HSAB تأمین شود.
عنوان مثال، سطح جاذبی را فراهم کنیم، دارای گروه SH باشد
که برای غلظت های فلز Cu، Hg، Pd، Ag جدا جدا جدا.
حالا در مرحله desorption باید ک کوچک باشد بنابراین
سوزنده مناسبی که انتخاب می کنیم باید این توانایی را داشته باشد
که ک با حد قابل برساند.

معمولاً ک با گروه های دستکاری می کنند بین 4-8 باشد.

$k=4$ یعنی باستی معادل 4 هم ستون سوزنده را عبور دهد تا تست شود کامل شود.

◎ Batch SPE:

- ذرات فاز جامد در محلول حاوی آنالیت پخش می شود:
 - هم زدن (Stirring)
 - ورتکس (Vortex)
 - امواج فراصوت (Ultrasonic)
 - تکان دادن (Shaker)
- **نتیجه:** تشکیل یک سوسپانسیون (جامد در مایع)
- با گذشت زمان، مولکول (یون) های آنالیت بر سطح جایگاههای فعال ذرات جاذب جذب می شوند.
- پس از اختلاط نیاز به جداسازی جاذب غنی از آنالیت و محلول نمونه هستیم. (کاغذ صافی-سانتریفیوژ)







Procedure:

Adding extraction solvent in the presence of ultrasonic waves and formation of cloudy solution:



● SPE ستونی:

- به ستونهای آماده تجاری فاز جامد، **کارتريج** گفته می شود.





22 June 2013

۱۳ شعبان ۱۴۳۲

مرحله ۲: تعادل رساندن کارتریج

جهاز مرحله conditioning و بین مرحله میانی بنام

مرحله تعادل کارتریج (cartridge equilibration) داریم که در این مرحله (مرحله تعادلی) بعد از اینکه ستون را آماده کردیم، بالاخص برای ستون های غیر قطبی (یعنی آب خیلی خوب جذب نمی کند) از حلال های آلی مثل متانول و استونیتریل در مخلوط با آب برای مدتی کردن سطح کارتریج استفاده می کنیم. (برای فازهای جامد و به راحتی با آب خیس نمی خورند)

مرحله بعد از این مرحله، مرحله زدودن حلال آلی اضافه است که بعنوان مثال می آید مجدداً با آب می شوئید تا حلال های آلی موجود در فضاها و بناهایی را حذف کنند اما آکنای، در خلل و فرج ذرات کارتریج وجود دارند را حذف نمی کنند و فقط و فقط سولوات می کنند به این ترتیب کارتریج تعادل می رسد.

هدف از مرحله ۲ تعادل رساندن این است که به نحوی شرایط را فراهم کنیم که قابلیت به دست آوردن با قدرت بیشتری به جاذب بچسبند.

عجم بركي breakthrough

عالمسجم حجم است، ما چو توانيم خروج در ستون load كنيم. عبارت دكلر، حجم بارگيري خروجي كرنيز.

تكميل شده است. Release از 1 دكلر است.

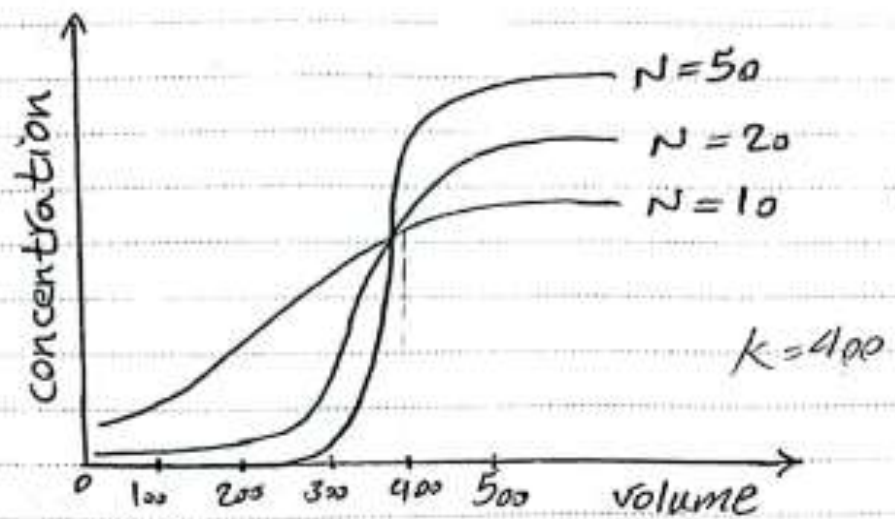
نيز.

2. تاثير حجم استستون كاراي ستون



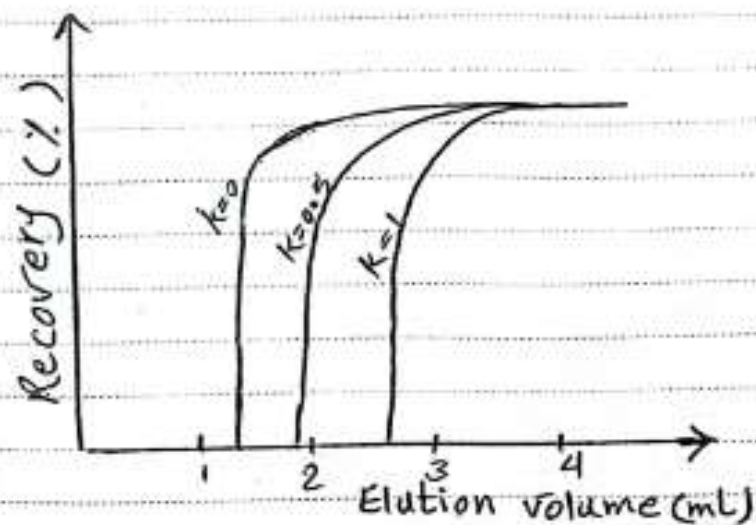
23 June 2013

۱۲ شعبان ۱۳۹۲



هرچه كاراي كاراي بيستر باشد،
نسبي در غلظت هاي بالاتري اخذ
خواهد كرد و از حجم بيستري براي
سستن مواد مزاحم مي توانيم
استفاده كنيم.

(شكل 2-12)



هرچه K بیشتر باشد (بازداری محکمتر باشد)
 حجم نمونه بیشتری لازم دارد (یا اینکه از
 حلال های نمونه غلیظتر استفاده کنیم)
 زمانی که K کوچک باشد حجم های کمتری از
 حلال نیاز است تا به ریکاوری زیادی برسیم

- بطور تجربی معمولاً K بین 500 - 100 است این به این معنی است برای تغلیظ مقادیر
 ناچیز نمونه باید حجم اولیه را زیاد کنیم (حجم زیادی از نمونه استفاده شود)
 بعنوان مثال اگر $K=500$ باشد و حجم مرده ستون (یعنی حجمی که در ستون می ماند) 1 mL
 باشد باید 501 mL از حلال عبور دهیم تا نمونه بیرون بیاید.

$$K = \frac{V_r - V_0}{V_0}$$

V_0 : حجم مرده
 V_r : حجم نگهداری شده

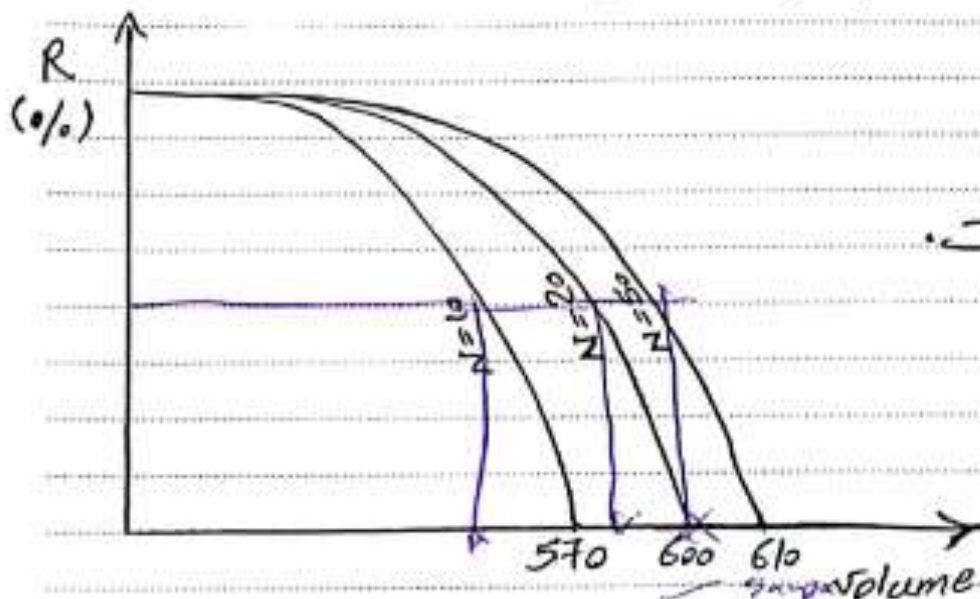
Retention

۳. تاثیر پهنایی های تئوری

۳

۱۵ تیر ۱۳۹۲

24 June 2013



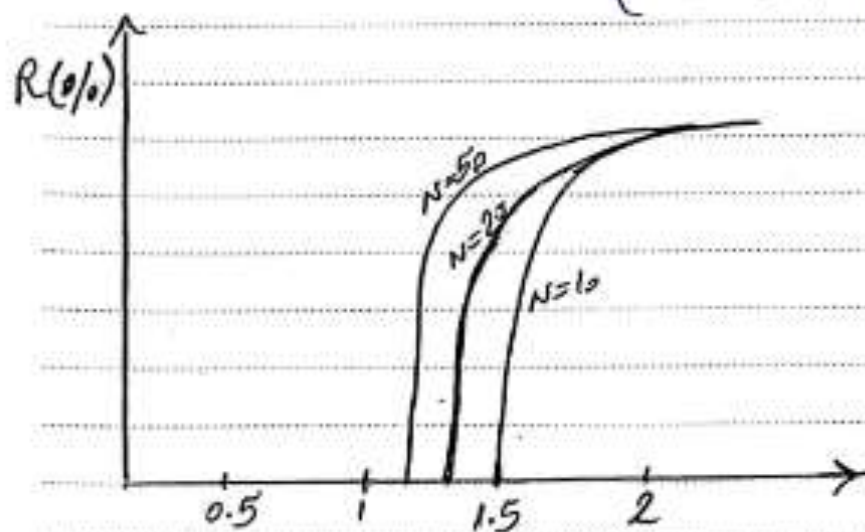
هر چه N بیشتر باشد، R هم بیشتر است.

N : تعداد پهنایی های تئوری

$R(\%)$: درصد ریزایی

N در N راه

جمع هر دو کمتر از منفی است و این را می توانیم



زمانی که کارایی ستون زیاد باشد ($R \uparrow$)

از حجم های کوچکی می توانیم استفاده کنیم.

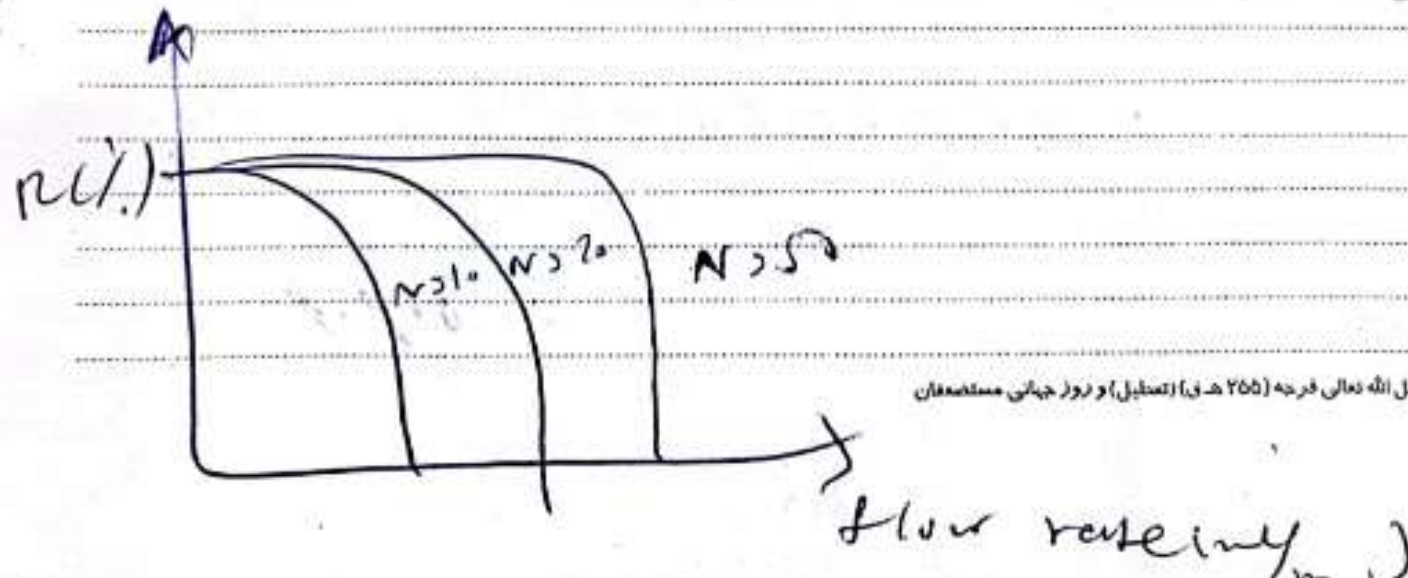
اما اگر کارایی ستون خوب نباشد مجبوریم از

حجم سوزنده بیشتری استفاده کنیم.

Elution Volume (ml)

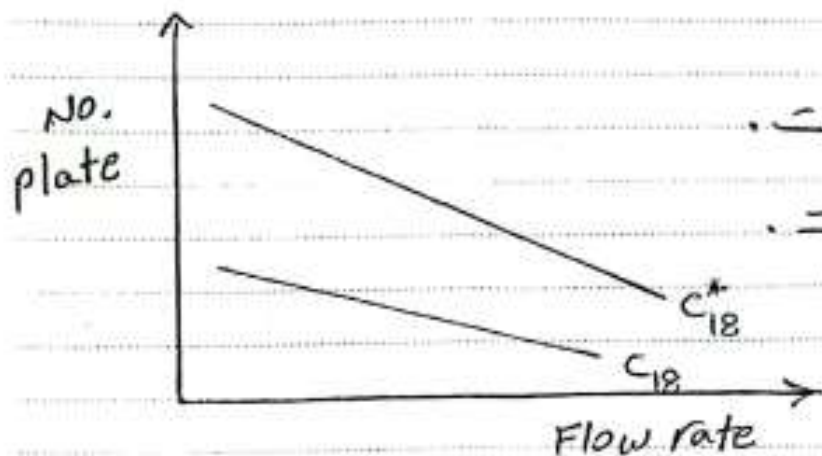
۴. تأثیر سرعت جریان Flow rate effect

سرعت جریان، هم در مرحله loading و هم در مرحله Elution باید optimum شود چرا که مقاومت در برابر انتقال جرم، کارایی ستون را تحت تأثیر قرار می دهد. زیرا در سرعت های بالای جریان معمولاً تعداد صفحات تئوری کاهش پیدا می کند.



معنای مثال و کارای دستور بصورت شما یک در زیر نشان

کاره کرده است :



سایز ذرات C_{18} بین ۵۵-۱۰۵ μm است .

و سایز ذرات C_{18}^* بین ۳۷-۵۵ μm است .

این شکل با این نشان می دهد ، اندازه ذرات پر شده ستون بر تعداد بستاب های ستوری تأثیر ندارد . همانطور که قبلاً اشاره کردیم با کاهش سایز ، نسبت سطح به حجم افزایش پیدا می کند (یعنی حجم ستون زیاد می شود) سطح تماس ، زیاد شود ، بستری بیشتری برای انتقال جرم فراهم می شود . موقتاً ، سایز ذرات کوچکتر می شود ، انتقال جرم ضعیف تر صورت می گیرد .
 این بطور مستقیم با تعداد بستاب ها مرتبط خواهد بود .

و در مدت ۲ ساعت می‌تواند کار را تمام کرده و رانده صاف کند /
 بنابراین سرعت جریان با سیسک و نوع‌ای بهینه شود، اینترلین ذرات با جاذب (در مرحله ۱)
 (loading) و همچنین انتقال جرم از جاذب به سیسک (در مرحله ۲ Elution) در نظر
 گرفته شود.

اگر سرعت جریان زیاد باشد، یک مقداری در ستون باقی می‌ماند و کارایی خوبی نخواهد داشت.

5. تأثیر اندازه و نوع تریج Effect of cartridge size

سرعت جریان، سرعت خطی و همچنین مربع قطر داخلی ستون رابطه دارد. به این صورت:

$$F = A \cdot u$$

Flow rate : F
 سطح (cm²) : A
 سرعت خطی (cm/min) : u

هر چه قطر داخلی کوچکتر باشد مجبوریم، سرعت جریان را به
 گونه ای کاهش دهیم تا سرعت خطر مناسب را داشته باشیم.

- تفاوت های بنیادین در روش های ستونی و روش های Batch است:

• در روش های ستونی می توانیم سرعت جریان را تغییر دهیم اما در Batch اصلاً سرعت جریان
 نداریم بلکه سرعت چرخش داریم.

• روش های ستونی جوامع گرانتره زمین است اما در روش های Batch فقط حرکت دمای داریم.

• در ستون حجم بالای ما می توانیم load کنیم. اگر بخواهیم کار Batch انجام دهیم به میزان
 حجم نون باید ظرف داشته باشیم.

• از طرف دیگر در روش Batch تعداد مراحل بیشتر است و در روش Batch در هر مرحله

باید ساینده بیشتری و هدف کردن انجام داد.

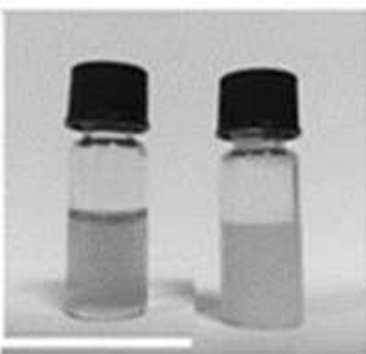
- قابل اتصال به نوک سرنگ: فیلتر سر سرنگی
- برای زمانی که سوسپانسیون که درست کردیم ماده جامد پشت کاغذ صافی بماند و داخل سرنگ نرود.



◎ Magnetic Solid Phase Extraction:

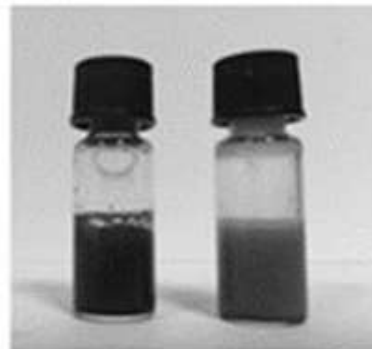
□ در سال های اخیر یک نوع روش بچ مبتنی بر ذرات فاز جامد مغناطیسی پیشنهاد شده است که در این روش پس از جذب آنالیت بر روی فاز مغناطیسی، میتوانیم آنرا از محلول با استفاده از یک آهنربای معمولی جدا کنیم.

■ گاهی هم با آهنربا جداسازی صورت میگیرد مثلا Fe_3O_4 برای نمونه استفاده میشود، آهنربا که قرار دهیم جذب سطحی میشوند.

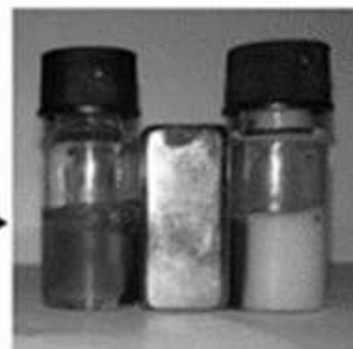


Samples

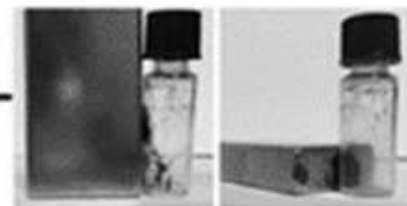
Extraction
Mixing with
 Fe_3O_4 NPs



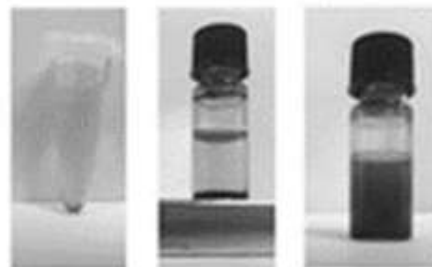
Separation



Magnetic
separation



Elution



HPLC
(Filtration)



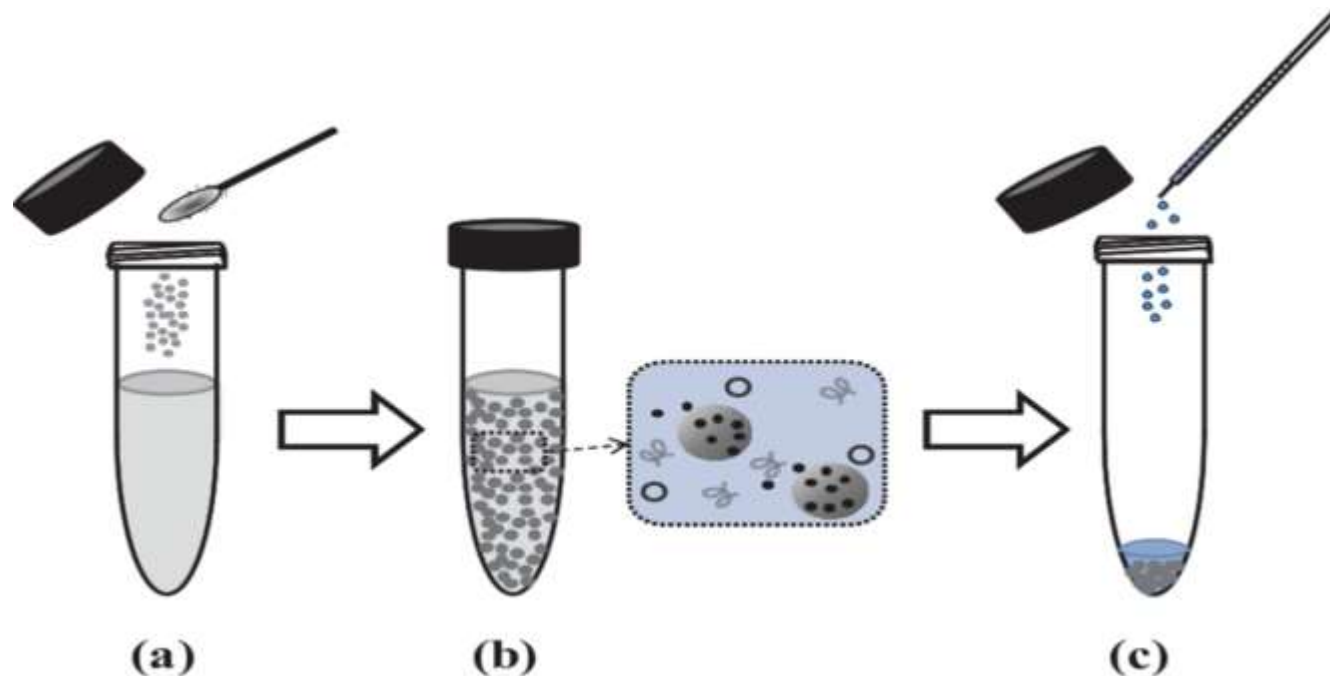
Analysis

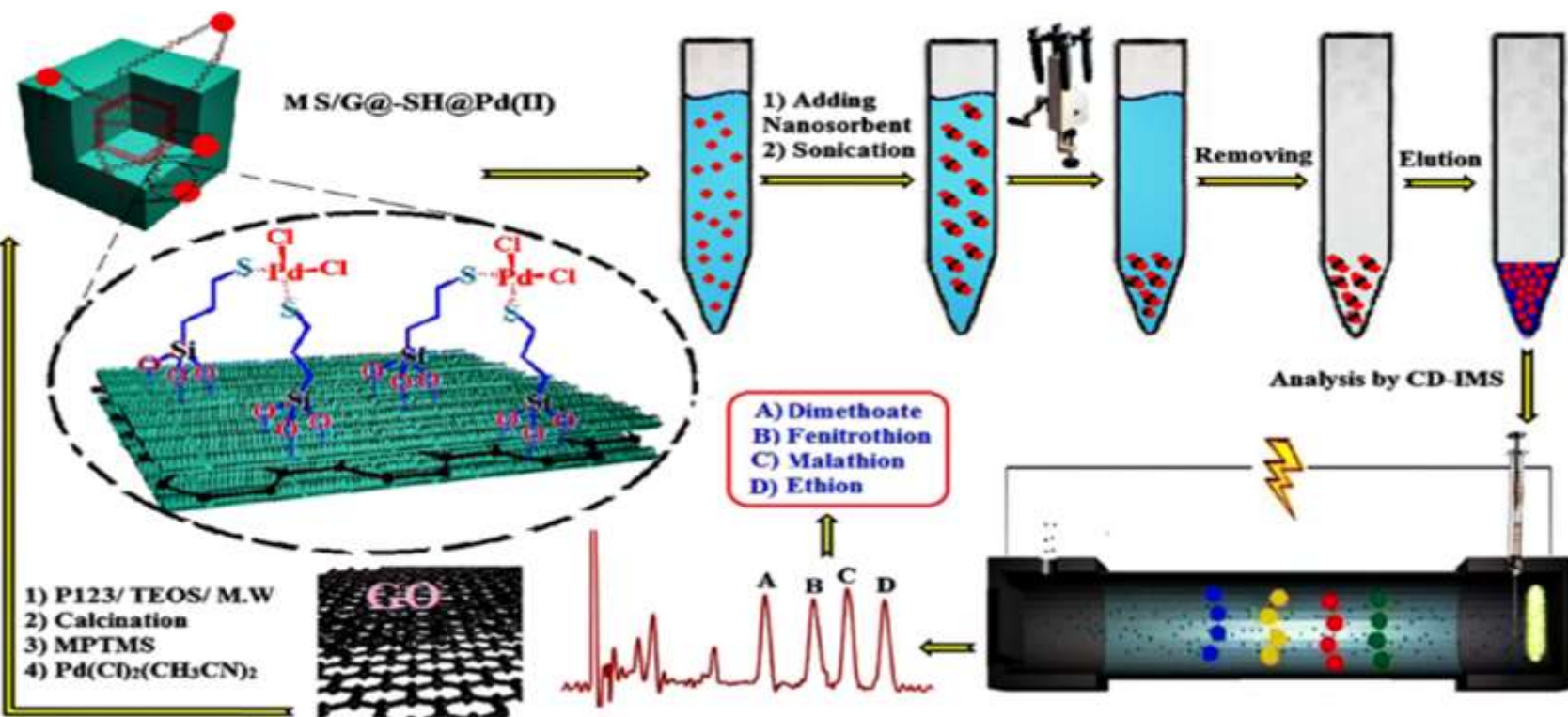
Desorption

◉ Nanosorbents (نانوجاذب ها) :

□ در سال های اخیر یک نوع جاذب هایی با ابعاد نانومتری و یا نانوساختار استفاده شده است که بدلیل **سطح مقطع بالای** جاذب باعث:

- افزایش **راندمان** جذب
- افزایش **سرعت** جذب و واجذب
- افزایش **ظرفیت** جذب





◎ انواع روشهای جاذب:

1. حالت پخشی
2. ساختن بستر توسط فاز جامد (صفحه ای)
3. ستونی

○ حالت پخشی:

- فاز جامد را به فاز آنالیت (محلول رنگی) افزوده و هم زده تا بر هم کنش اتفاق افتد سپس حاصل را دو قسمت کرده که یکی محلول بی رنگ و دیگری ذرات جامد حاوی آنالیت است.

○ صفحه ای:

- مانند صافی که درون آن خلل و فرج است.
- محلول رنگی وارده، جذب جاذب شده و محلول بی رنگ خارج می شود.

○ ستونی:

- ابتدا کاغذ صافی پایین قرار داده می شود و سپس جامد پر می شود و دوباره کاغذ صافی قرار داده می شود. در نهایت محلول بی رنگ خارج می شود.
- (*) به دلیل خصوصیات ذرات جاذب هر جامدی نمی تواند به عنوان فاز جامد باشد.

◎ مزایای روش SPE:

1. فاکتور پیش تغلیظ بهبود می یابد (Preconcentration Factor)

مثال: اگر ۱۰۰ سی سی محلول نمونه را از ستون عبور دهیم و در مرحله وا جذب با ۲ سی سی حلال بشوییم ← فاکتور تغلیظ ۵۰ می شود.

$$50 = 100 / 2 \text{ حجم فاز آبی به حجم فاز حلال (فاز شوینده)}$$

فاکتور تغلیظ: نسبت دوتا حجم به هم یا نسبت دوغلظت به هم

$$V_1/V_2 \text{ or } C_{\text{اولیه}}/C_{\text{بعد از پیش تغلیظ}}$$

2. قابلیت اتوماتیک شدن (اتصال به دستگاه دیگر)

ستونی که درست کردیم را به دستگاه GC یا HPLC یا UV متصل کنیم

3. گزینش پذیری خوب

4. حلال و سمیت کمتر (حجم کمتر و امکان استفاده مجدد)

◎ خصوصیات ذرات جاذب:

1. تخلخل بالا
(*) هرچه تخلخل بیشتر، سرعت و ظرفیت جذب نیز بیشتر می شود (زودتر به تعادل می رسد).
- ✓ همیشه جذب محلول نیست، جذب گاز هم داریم (جاذب گاز) مثل: کاتالیزور ماشین یا در یخچال ذغال قرار میگیرد برای گرفتن بو (گاز)
(*) با کاهش سایز ذرات، مساحت سطح افزایش می یابد به همین دلیل از نانو ذرات استفاده می شود.
2. جذب سطحی برگشت پذیر باشد (هم بگیرد هم پس دهد)
(*) کربن و ترکیبات سیلیکات جذب خوبی دارند.
3. خلوص بالا
(*) خود جاذب منبع آلودگی نباشد، منبع ناخالصی برای جذب نباشد
5. پایداری شیمیایی و حرارتی
(*) با اسید غلیظ بشوئیم یا با باز قوی بشوئیم ماده نباید ناپایدار باشد و حل نشود یا از حلال ارگانیک استفاده کنیم نکته شسته شود .
6. تماس سطحی خوب با محلول نمونه (عامل دار کردن با ترکیبات مختلف یا کاهش اندازه ذرات جاذب)
7. بازیابی با درصد بالا
(*) ریکاوری خوبی داشته باشیم با بهینه سازی پارامتر ها میتوان ارتقا بخشید.

● دلایل استفاده از روشهای SPE:

1. بدلیل بهبود گزینش پذیری و رفع مزاحمت گونه های با رفتار یا ساختار مشابه

2. نیاز به پیش تغلیظ نمونه: ممکن است غلظت سم در نمونه بحدی کم باشد که دستگاه نتواند آن را اندازه گیری کند.

27 June 2013 ۱۸ شعبان ۱۴۳۴

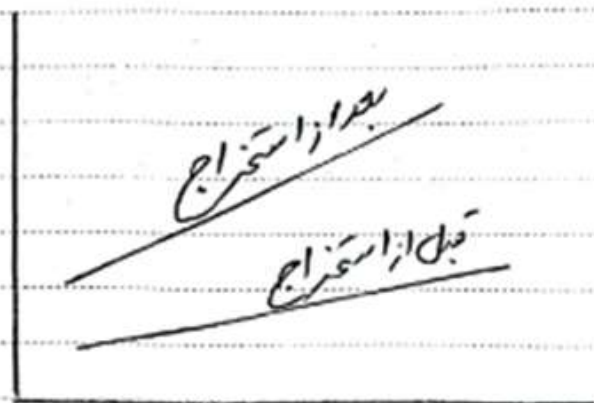
فاکتور پیش تغلیظ (P.F) preconcentration factor

جسم قبل از استخراج (۱) نسبت به حجم بعد از استخراج (۲) یا غلظت بعد از استخراج (۲) به غلظت قبل از استخراج (۱) فاکتور پیش تغلیظ می گویند.

$$P.F = \frac{V_1}{V_2} = \frac{C_2}{C_1}$$

Enhancement factor

نسبت بین سیگنال نور فلورسانس قبل از تغلیظ (یا استخراج) و سیگنال نور فلورسانس بعد از استخراج با بنام فاکتور بهبود می‌نمایند.



$$\frac{S_2}{S_1}$$

(SPME)

◎ مراحل کلی استخراج فاز جامد:

1. آماده سازی فاز جامد Preparation/ Conditioning (عادت سازی یا شرطی سازی فاز جامد)

2. بارگذاری (جذب / پیش تغلیظ) Loading, Adsorption, Preconcentration

3. شستشو (آبکشی) Washing

(*) هدف این است که گونه هایی که به صورت non selective یا non specific از سطح جاذب شستشو (واجذب) شوند دیگر روی ستون باقی نمانند

1. شویش (واجذب / عاری سازی)

Elution, Desorption, Stripping, Leaching, Removal

○ آماده سازی فاز جامد :Preparation/ Conditioning

1. کنترل اندازه ذرات (پودر کردن)

2. رفع ناخالصی جاذب

(*) خود فاز ساکن منبع آلودگی و مزاحمت برای ما نباشد.

3. پر کردن ستون

4. تنظیم pH

(*) جاذب در یک بازه خاصی از pH فعال باشد و stable باشد و pH را کنترل کنیم زیر ۲ یا بالای ۹ محدودیت استفاده داریم پس حتما رزینی که استفاده می شود یا پلیمری که استفاده میکنیم باید کنترل pH شود

5. عامل دار یا فعال کردن جاذب

(*) جاذب به عنوان مثال قرار است فلزات نرم را به دام بندازد باید روی جاذب گروه های عاملی نرم بگذاریم. اگر دنبال فلزات سخت باشیم باید گروه های عاملی سخت روی جاذب قرار دهیم.

🎯 هدف: اندازه گیری سم در نمونه آب چاه؟

1. آماده سازی:

شامل: ۱ - استفاده از یک حلال حدواسط ۲ - فعال سازی گروههای عاملی ۳ - افزایش سطح تماس بین بستر و نمونه ۴ - فراهم کردن آرایش گروههای عاملی روی سطح جاذب برای برهمکنش با آنالیت

2. بارگذاری

در این مرحله باید آب درون لوله تزریق شود و سم جذب جامد می شود و محلول بدون آنالیت (با آنالیت کمتر) خارج می شود.

(*) جاذب باید گزینش پذیر (Selective) باشد تا بتواند بیشتر (نه فقط) ماده اصلی را جذب کند.

• اگر سرعت بارگزاری نمونه تند باشد :

آنالیت فرصت کافی برای جذب بر روی جاذب را ندارد پس درصد جذب کاهش پیدا می کند پس نتیجه این است که هر چقدر هم که شویش موفق باشد، درصد بازیابی پایین می آید.

آنالیت فرصت برهمکنش با جایگاه های فعال ما پیدا نمی کند (زمان کافی برای تماس ایجاد نشود) . پس مرحله اصلی که loading است از ۱۰۰ مولکول ممکن است ۸۰ مولکول بارگزاری شود ۲۰ مولکول به خاطر سرعت بالا رد شود. و دیگر مرحله بعدی یعنی Elution هر چقدر موفق باشد باز هم به ۱۰۰٪ recovery نخواهیم رسید.

• اگر سرعت بارگزاری نمونه کند باشد:

جاذب ما که استفاده کردیم آنالیت فرصت جذب سطحی پیدا میکند ولی در ادامه باعث میشود نفوذ طولی و عرضی اتفاق افتد و وارد خلل و فرج ، منافذ ، گونه های عاملی داخلی تر نفوذ کند. و عیب تلقی میشود. چون وقتی فرصت نفوذ عمقی پیدا کند شستن آن سخت تر می شود و در مرحله واجذب مجبور هستیم از حلال قوی تر استفاده کنیم ، از حجم بیشتر حلال استفاده کنیم ، و زمان طولانی تری برای شستشو صرف کنیم.

○ دو عیب دیگر:

1. آنالیز طولانی می شود

2. نفوذ طولی و عرضی اتفاق می افتد و گونه ها فرصت نفوذ عمقی تر به منافذ جاذب را پیدا کرده و واجذب سخت می شود از طرفی این اتفاق سبب پهن شدن پیک واجذب می شود

- در 5ml شویش بهتر اما محلول رقیق تر $\leftarrow PF$ ↓ PF=20
- در 1ml شویش کمتر اما محلول غلیظ تر $\leftarrow PF$ ↑ PF=100
- پهن شدگی پیک مطلوب ما نیست چون باعث همپوشانی پیک ها باهمدیگر میشوند.
- یکی از علت های پهن شدگی پیک همین نفوذ عمقی است.

3. شستشو

در این مرحله مزاحمت ها حذف می شوند و مقداری از آنالیت از بین می رود؛ پس باید از محلول ملایم (از نظر شویش خیلی قوی نباشد) استفاده شود تا بتواند مزاحمت ها را از بین ببرد و فقط ماده اصلی روی ستون باشد.

آیا در مرحله washing احتمال این هست که بخشی از آنالیت از بین رود؟

بله مقداری از آنالیت همراه مزاحمت از بین میرود.

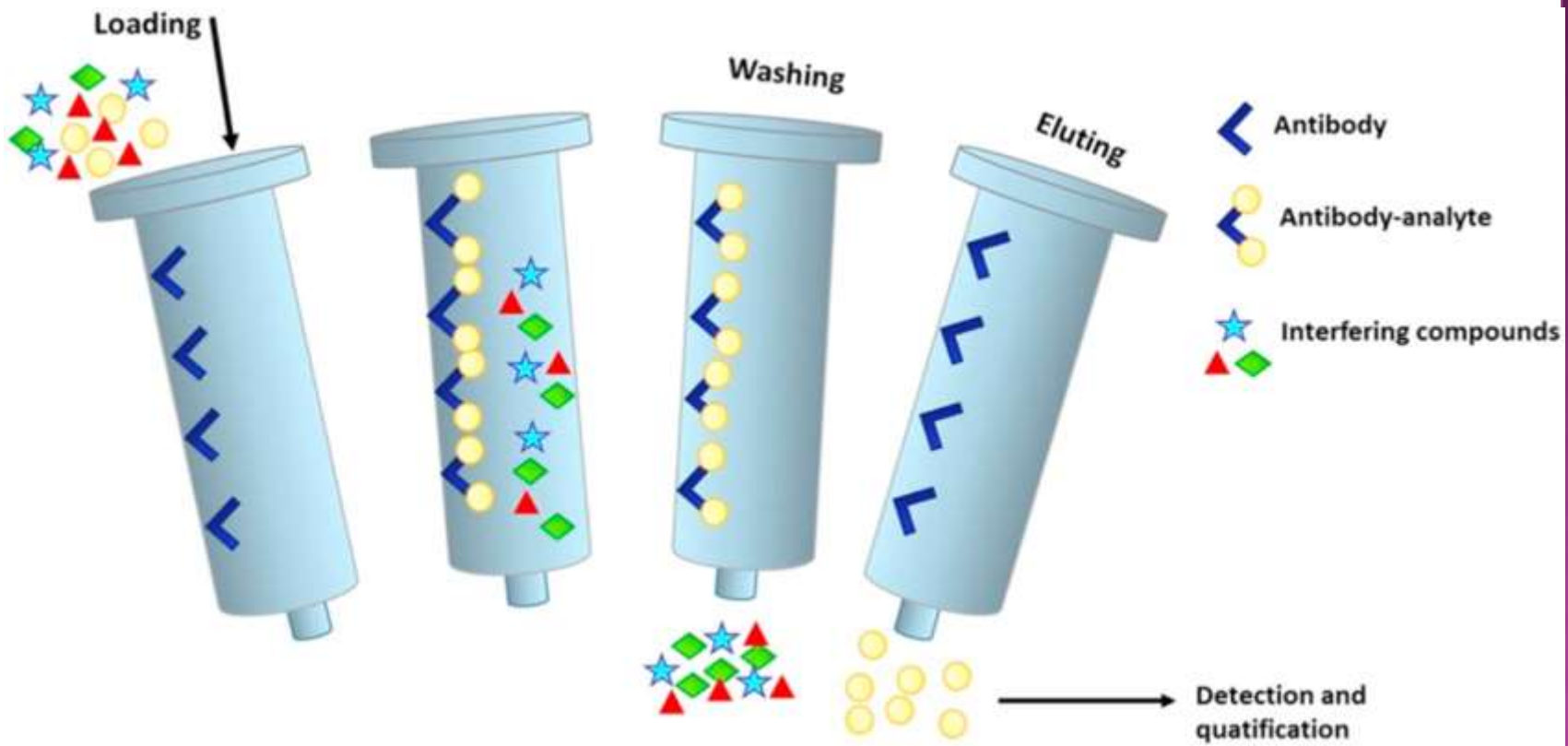
4. واجذب

شوینده ای که خیلی قویتر از محلول شستشو است مانند کلروفرم یا اتانول استفاده می شود. (برای ترکیبات یونی از اسید های قوی استفاده میشود). انتقال صورت گرفته و پس از واجذب ماده برای آنالیز فرستاده می شود.

(*) تغلیظ برای آنالیت تعریف می شود.

(*) هرچه حجم حلال شویشی بیشتر باشد مرحله شویش موفق تر است اما تغلیظ نمونه کمتر اتفاق می افتد.

$$PF = V_1(aq) / V_2 (org)$$



◉ فاکتور ظرفیت جاذب Q: Adsorption Capacity, Capacity Factor

(*) مقدار ماده جذب شده به ازای ۱ گرم جاذب. (میلی گرم پرگرم)

✓ مقایسه اسفنج با دستمال کاغذی

(*) با کاهش سایز ذرات مقدار Q افزایش می یابد.

? چرا از نانو زوربیت ها استفاده میکنیم؟

✓ به خاطر افزایش سطح موثر و بهبود خواص سطحی

□ در جاذب به دنبال موارد زیر هستیم:

1. فاکتور ظرفیت جاذب را بالا ببریم

(*) بعضی وقت ها با کاهش سایز انجام پذیر است و بعضی وقت ها عامل دار کردن یعنی همیشه رفتن به سمت نانو لزوما باعث بهبود کار نمی شود. و بلعکس ممکن است اتفاق افتد و عامل دار کردن باعث کاهش فاکتور ظرفیت شود.

? از چه تکنیکی استفاده کنیم که سطح موثر را اندازه گیری کنیم یا فاکتور ظرفیت را بدست آوریم؟

✓ در چند آزمایش 1gr, 1gr از جاذب (مثلا زغال) را در چند بشر قرار دهیم در ادامه غلظت مختلف از نمونه (آموکسی سیلین) با حجم های متفاوت به این بشر ها منتقل می کنیم بعد از بهم خوردن به آن زمان کافی می دهیم (مثلا ۲۴ الی ۴۸ ساعت) وقتی به تعادل رسید صاف کرده ، مابقی نمونه که جذب نشده را اندازه گیری میکنیم و از غلظت نمونه کسر میکنیم

✓ روش دیگر به نام آیزوترم یا ایزوترم های جذب سطحی وجود دارد با مدل های جذب سطحی مختلف بر اساس الگویی که دارند داده های تجربی آنها را با یکی از این مدل ها تست میکنند و میخواهند بدانند با کدام یک از این مدل ها سازگار اند. از مدل لانگمویر تبعیت میکنند در فرمول لانگمویر روابط که هست فاکتور ظرفیت داده میشود.

➤ دستگاه BET: کار این دستگاه این است که سطح ویژه را حساب کند (مساحت سطح را اندازه گیری میکند).

➤ دستگاه DLS: بار سطحی جاذب را با آن متوجه شویم.

کار این دستگاه این است که تشخیص دهد روی جاذب بار + یا - است در چه PH؟ پتانسیل بار صفر $5/2$ است یعنی در زیر $PH\ 5/2$ بار جاذب + است یعنی در $5/2$ بار جاذب خنثی است و بالای $5/2$ بار منفی خواهیم داشت. (برای باز داری کاتیون ها موثر است)

2. سینتیک جذب و واجذب مناسب

یعنی گونه ما با سرعت معقول جذب مناسب داشته باشد. نه خیلی کند که زمان آنالیز را کوتاه کند و رفتار جذبی به گونه ای باشد که واجذب آن خوب باشد. این سنتیک هم در جذب و هم در واجذب مهم است.

3. استفاده از نانوذرات برای بهبود انتخاب گری و ظرفیت جذب

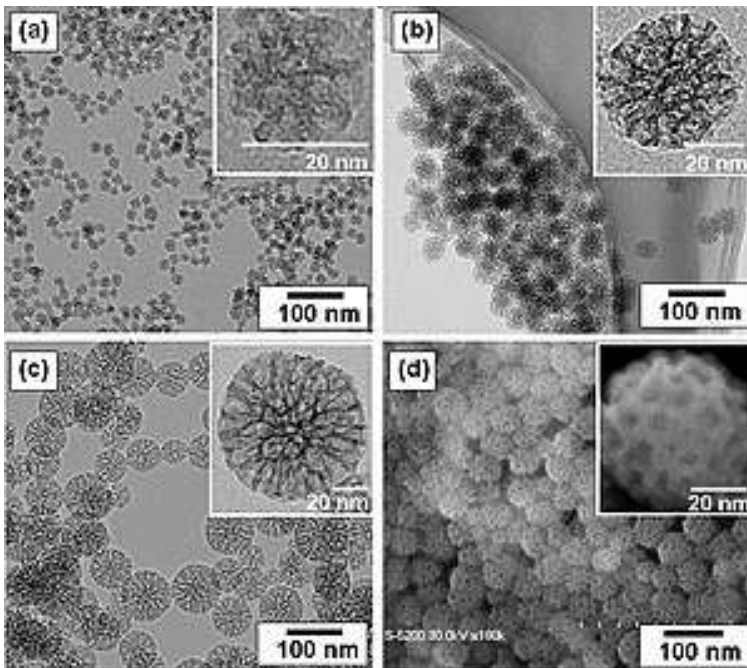
به خاطر برهمکنش انتخابگر سطحی که دارند

4. بهبود پایداری و استفاده مجدد از ذرات

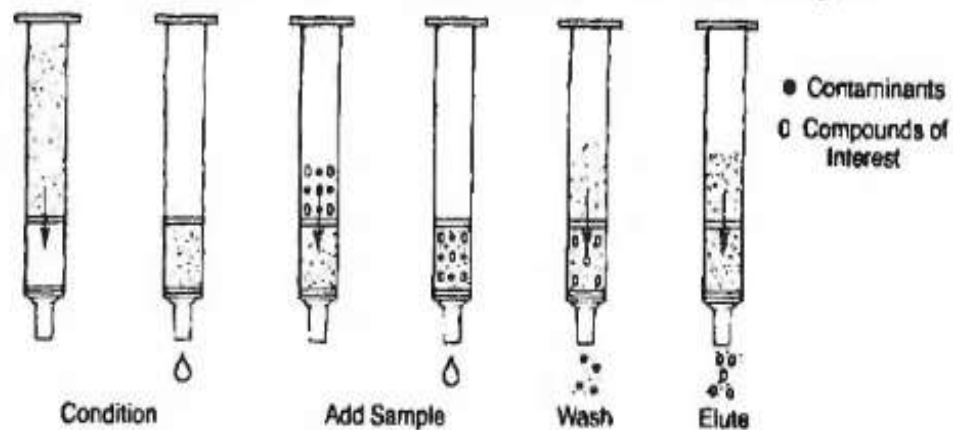
(*) جاذب ما یکبار مصرف نباشد. هر چقدر مدت زمان استفاده طولانی تر بهتر است.

□ خطرات استفاده از نانو ذرات:

■ ***احتمال عبور از منافذ پوستی، استنشاق و بر اثر برهمکنش باعث تغییر سائز شوند و سطح وسیعی را ایجاد نمایند.***



Retain Compounds of Interest and Let Impurities Pass through Tube



Retain Impurities and Let Compounds of Interest Pass through Tube

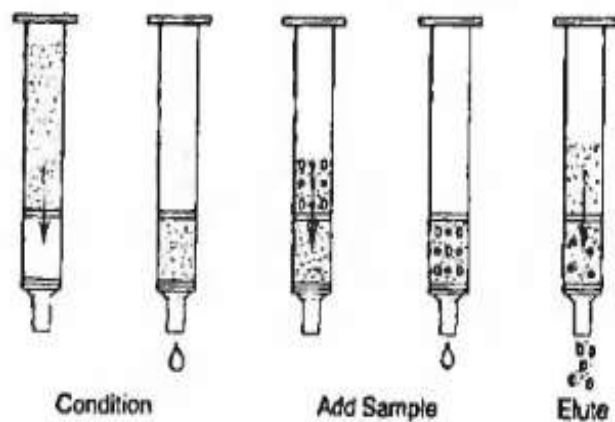


Figure 12-1. A summary of the solid phase extraction process. (Courtesy - Supelco, Inc., Bellefonte, PA)

? استخراج از فاز جامد است یا به فاز جامد است؟

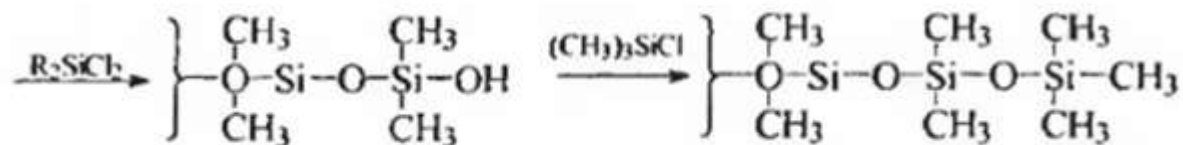
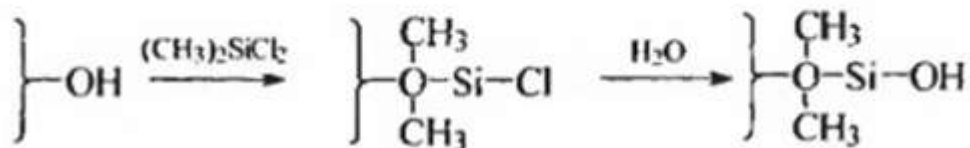
هر دو دسته درست است، ما در هر دو مرحله loading, desorption ما استخراج داریم یک بار استخراج از فاز آبی به فاز جامد در مرحله loading و دوم استخراج از فاز جامد به فاز آلی و معمولاً در مرحله Elution جزء مراحل ذاتی استخراج در نظر میگیرند نظر آنهایی که میگویند استخراج به فاز جامد بیشتر است. فاعل اصلی جاذب است و با جامد ما توانستیم آنالیت را از محلول استخراج کنیم .

◉ فرآیند end – capping (مسدود کردن انتها) :

- در اینجا جاذبی داریم که این جاذب گروه انتهایی OH دارد. گفته شد conditioning آماده سازی فاز جامد با $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ آن را سیلان دار میکنند. یعنی OH که قطبی بود الان یک گروه با قطبیت کمتر روی آن نشست بعد H_2O میزنند و OH را به انتهای زنجیر منتقل میکنند. پس با ایجاد استخلاف CH_3 ها روی جاذب بار جاذب را کم کردیم و قطبیت را کاهش دادیم. پس به سمت غیر قطبی رفته است.

آیا میشود بیشتر از این غیر قطبی تر شود؟

end – capping برای زمانی مناسب است که از یک ستون غر قطبی استفاده کنیم میتوانیم با مسدود کردن گروه OH انتهایی جاذب را از فاز قطبی به فاز غیر قطبی تغییر دهیم.



● مقایسه بین SPE , HPLC:

- در روش استخراج فاز جامد، از ذرات بلوری استفاده می شود و اندازه ذرات بین (۴۰-۸۰ میکرومتر) است. در حالی که در HPLC سائز ذرات بین (۳-۱۰ میکرومتر) است.
- در HPLC به ازای هر ستون ۳۰ سانتی متری حدود ۱۵۰۰۰ بشقابک تئوری تخمین زده می شود. در حالی که در SPE به ازای این ۳۰ سانتی متر بین ۱۰-۵۰ بشقابک تخمین زده میشود.
- تعداد بشقابک های بیشتر در HPLC باعث میشود که بتوانیم در HPLC اجزای یک دسته از ترکیبات را از هم جدا کنیم. (مثلا جدا کردن چند ویتامین از هم یا جدا کردن چند آمینو اسید از هم). در حالی که در SPE غالبا میتوانیم دو دسته متفاوت از هم جدا کنیم.
- در HPLC تمام مراحل پیوسته است . پس احتمال آلودگی ستون کمتر است.

- جذاب است که تعیین کننده نوع روش SPE ما خواهد بود.
- برای جداسازی ترکیبات فنولی از ستون های شماره (2) استفاده می کنیم.

Table 12-1. Solid phase extraction phases and recommended uses
(Courtesy - Supelco, Inc., Bellefonte, PA)

Tube Group	Tube Type	Phase	Polarity Classification of Compound for Extraction
1	LC-8 LC-18 LC-Ph LC-CN	Octyl-bonded silica Octadecyl-bonded silica Phenyl-bonded silica Cyanopropyl-bonded silica	Nonpolar to moderately polar compounds
2	LC-CN LC-Si LC-Diol LC-Florisil LC-NH ₂	Silica gel (no phase) Diol-bonded silica Magnesium silicate Aminopropyl-bonded silica	Polar compounds
3	LC-CN LC-NH ₂ LC-SCX LC-SAX LC-WCX	 Sulfonic acid-bonded silica (strong cation exchanger) Quaternary amine-bonded silica (strong anion exchanger) Weak cation exchanger (proprietary)	Carbohydrates, cations Carbohydrates, weak anions, organic acids Strong cations, organic bases Strong anions, organic acids Weak cations

● انواع روشهای SPE:

1. روش فاز نرمال (Normal Phase)
2. روش فاز برگشتی (معکوس) (Reverse Phase)
3. روش تبادل (مبادله یا تعویض) یون (Ion Exchange)

□ روش فاز نرمال:

- در این روش جاذب قطبی (گروه های OH, COOH, SH, NH₂,... است.
- پس برای جداسازی ترکیبات قطبی مناسب است.

□ روش فاز برگشتی (معکوس)

- جاذب غیر قطبی (زنجیرهای کربنی طویل و گروه های غیرقطبی) و ذرات آب گریز هستند.
- پس برای جداسازی روغن های گیاهی ، پلیمر های آلی و سیلیکاتها مناسب است.

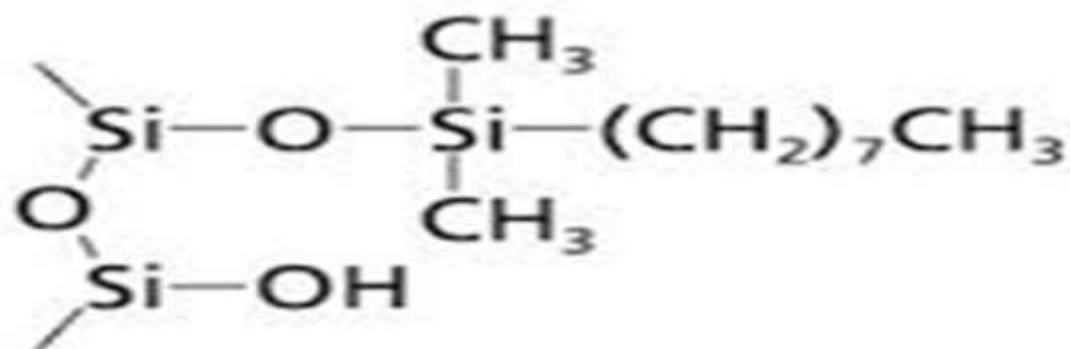
□ روش تبادل یونی

- جاذب دارای گروه های مبادله کننده کاتیونی یا آنیونی است که برای استخراج ترکیبات یونی استفاده می شود و کاربرد معروف آن برای تصفیه آب است.
- یون های روی رزین با یون های روی آنالیت معاوضه می شود.

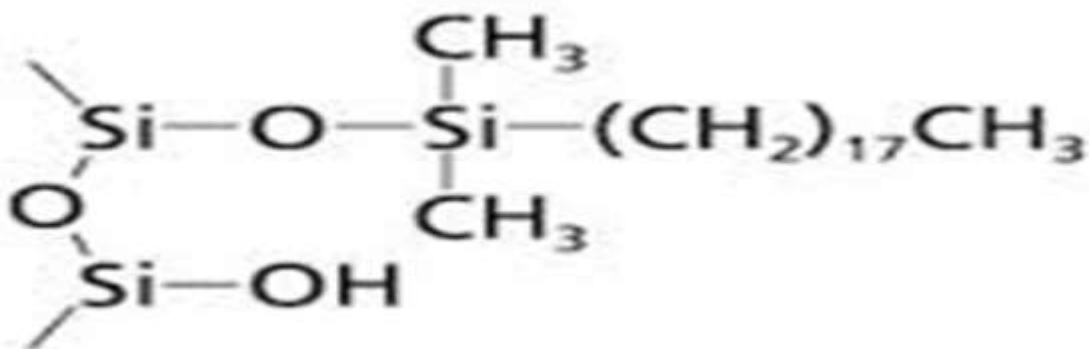
◎ انواع روش های پر کردن ستون:

1. **Dry packing**: ستونی داریم بعد از گذاشتن کاغذ صافی یا پشم شیشه ته ستون، ذرات جاذب جامد را به صورت پودری (مثل خاکشیر) درون آن بریزیم و بعد حلال بی اثر مثل (آب و استون) عبور دهیم .
2. **wet packing**: جاذب را (مثل شربت خاکشیر) به صورت دوغاب درست می کنند و از ستون عبور می دهند. به علت بحث گرانش که هست ، فقط حلال می تواند عبور کند ذرات پرکننده نمی توانند از کاغذ صافی انتهایی عبور کنند.و ذرات جاذب روی هم انباشته شوند و حلال از ته ستون عبور میکند .روش دوغابی چون ته نشین شدن به صورت تدریجی است و با جریان حلال اتفاق می افتد ، روش بسیار موثر تری است برای پر کردن.

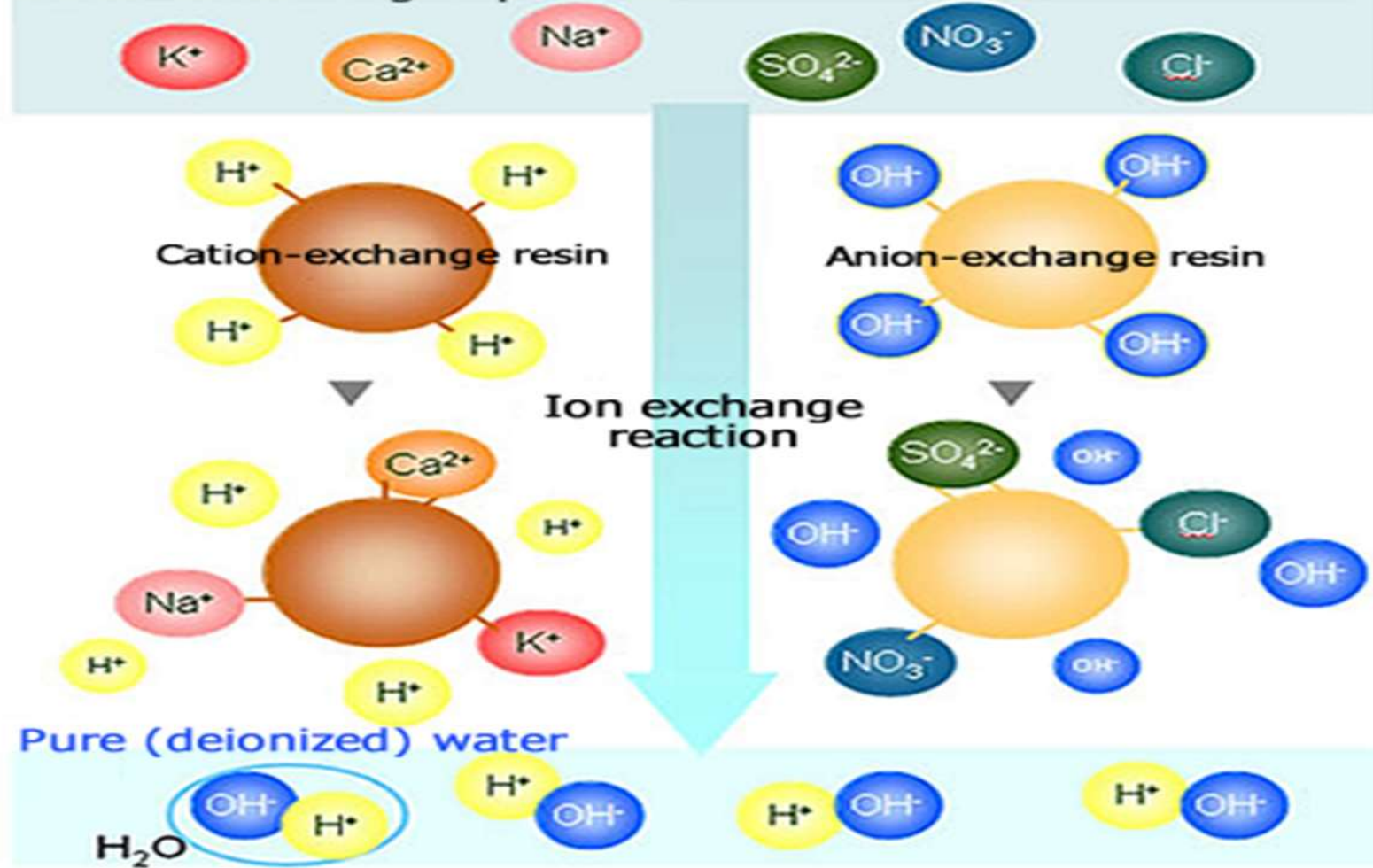
**C8
Column**



**C18
Column**

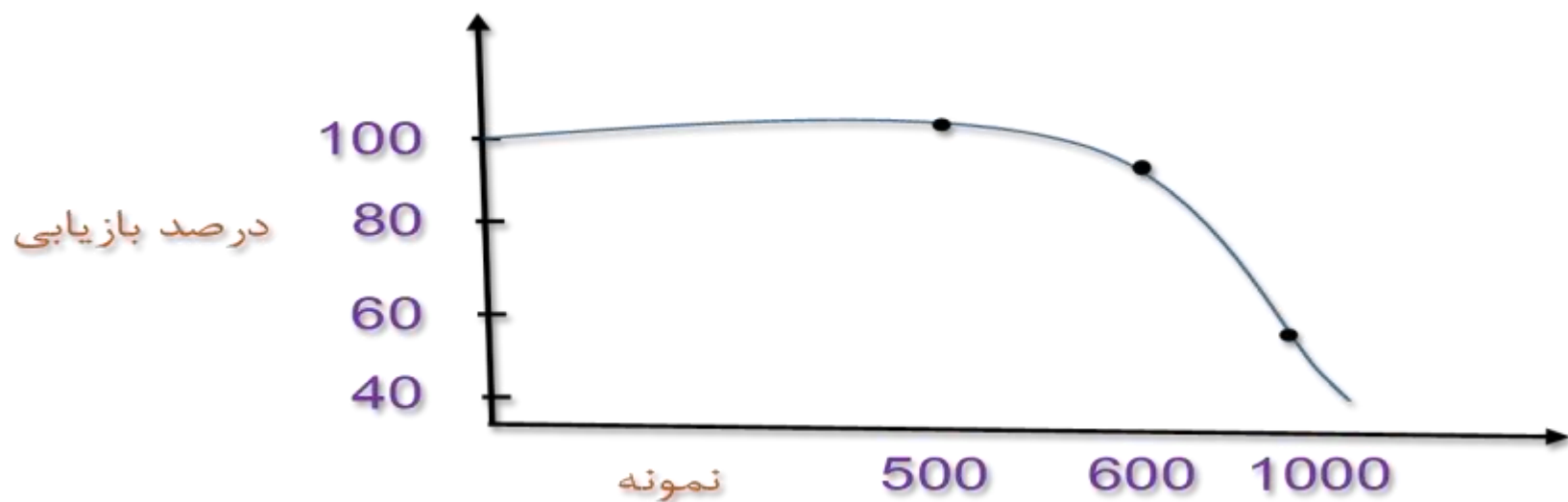


Water containing impurities



● حجم نشتی (سرریز یا رسوخ) Breakthrough volume:

- ماکسیمم حجمی از فاز آبی که ما می توانیم روی جاذب یا ستون SPE بارگزاری کنیم به شرطی که درصد استخراج زیر ۹۵٪ نشود
- ۹۵٪ در اینجا قرار داد است.



● کاربرد های حجم سرریز:

- در یک آزمایش اگر برای شخص اول حجم رسوخ بدست آمده 100ml باشد و برای شخص دوم حجم رسوخ 250ml باشد.
- اگر شخص اول $V_{org}=2\text{ml}$ استفاده کرده باشد و شخص دوم $V_{org}=4\text{ml}$ استفاده کرده باشد. در هر دو غلظت ماده اولیه 0.01ppm بوده است. در محلول شستشو غلظت آنالیت در کدام یک از این دو روش بیشتر است؟
- $PF = V_1/V_2 \longrightarrow 100/2=50 \longrightarrow C_2=0.5$
- $PF = 250/4=62.5 \longrightarrow C_2=0.625$ در این روش حلال بیشتر
- استفاده شده و فاکتور تغلیظ بهتری است.
- برای داشتن فاکتور تغلیظ بالا $\longleftarrow$ حجم فاز آبی $\uparrow$ $\longleftarrow$ حجم شوینده $\downarrow$

$$PF = V_1^{\uparrow} / V_2^{\downarrow}$$

◉ کاربرد جداسازی و تغلیظ برای آنالیز گونه های زیر با استفاده از تکنیکهای:

□ یونهای فلزی:

- (جذب اتمی - نشر اتمی - پلاسما القایی جفت شده، الکترودهای یون گزین)

□ مولکولها :

- (اسپکتروسکپی ماورابنفش-مرئی، فلوئورسانس، سنسورهای الکتروشیمیایی، کروماتوگرافی گازی، HPLC)
- هم قطبی و هم غیر قطبی

● مزایای SPE:

1. سریعتر نسبت به LLE
2. قابلیت ارتقاء گزینش پذیری
- (*) مثلاً زغال فعال هیچ گزینش پذیری ندارد آن را با عامل دار کردن آن را گزینش پذیر کنیم.
3. فاکتور تغلیظ مناسب
- (*) نسبت به استخراج مایع - مایع بهتر است چون در اینجا حجم حلال بالایی استفاده میشود.
4. حجم حلال آلی مصرفی کمتر از LLE
5. - امکان پیش تغلیظ همزمان چندین گونه
6. امکان استفاده چندین باره از جاذب از طریق احیاء آن
7. تنوع زیاد جاذبها
8. قابلیت اتوماتیک کردن و اتصال به سایر تکنیکها

⊙ معایب و محدودیت های SPE:

1. حجم نسبتا بالای حلال آلی مصرفی (کمتر از LLE)

(*) (گران، مضر شخص، محیط زیست، آتش زا، سمیت)

2. فاکتور تغلیظ بعضا پایین است.

3. زمان کمی طولانی است.

❖ ظهور تکنیک جدیدی بنام میکرواستخراج فاز جامد (SPME) در سال ۱۹۹۰ توسط

SOLID PHASE MICROEXTRACTION (SPME)

Who Discovered SPME?



- Solid Phase Microextraction was invented in 1990 by Dr. Janusz Pawliszyn and his colleagues from the University of Waterloo in Canada.
- He invented this technique to “address the need for a fast, solvent-free, and field compatible sample preparation method”, which faster and more efficient is the name of the game in industry.



JPS

JP Scientific Ltd.

