وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة القادسية
كلية العلوم
قسم علوم الكيمياء

دراسة نظرية عن طرق الفصل الحديثة

بحث مقدم

الى مجلس قسم كلية العلوم / جامعة القادسية كجزء من متطلبات نيل درجة البكالوريوس علوم في علوم الكيمياء

إعداد

سارة عباس كروش

إشراف

أ.م.د زينب طارق

1439 هـ 2018 م

بسم الله الرحمن الرحيم

أفمن كان مؤمناً كمن كان فاسقاً لا يستوون * أما الذين امنوا و عملوا الصالحات فلهم جنات المأوى نزلاً بما كانوا يعملون*

صدق الله العظيم
السجدة

الإهـــداء

الى

من هو مخرجي في شدتي ويجيبني عند دعوتي ... **ربي**

الى

من هو قدوتي في دنيتي واملي ورجائي ... **نبيي محمد**

الى

من هو معتقدي وشفيعي في اخرتي ... **أميري علي**

الى

من جعل حياته لي شنعة وأذاب سنين عمره لينير بها دربي ... **أبي**

الى

من سهرت الليالي وأسلبت مامعها فوق وجنتي ... **أمي**

الى

رفيق دربي ... **زوجي**

الى

من كان لي رمز الطموح والتفوق ... **أساتذتي**

الى

من هم ذخري وسندي في شدتي ... **إخوتي**

الى

من حفظوا اسراري وكانوا أقرب لي من قلبي ... **أصدقائي**

شكر و تقدير

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على رسول الله (صل الله عليه واله وسلم) وبعد . . .

فإن اللسان ليعجز عن ان يلهج بالشكر والعرفان والامتنان الى أصحاب الأيادي البيضاء الذين أسدوا لنا العون والتوجيه والنصح والارشاد والتعليم , فيا رسل العلم ودعاة الخلق الرفيع لكم منا الوفاء إجلالاً وهيبةً ,فإذا نطقنا ففي القلب لكم إكبار وثناء , وإذا كتبنا ففي المسطور لكم دعاء وشكر فإلى كل من أبدع وعلم ونصح ووهب حياته لرفع العلم ومكن له في النفوس إليكم أيها الإجلاء مشرفاً (الدكتورة زينب طارق) وأساتذة وزملاء ومخلصين نقدم لكم كل تقدير وثناء .

المقدمـــة

تتالف الطرق التحليلية من عدة خطوات تضمن اختيار مكان النموذج , وتحضير النموذج , التحليل , الحسابات وتقييم النتائج احصائيا وكل خطوة لها علاقة مباشرة بالضبط والدقة وحساسية الطريقة التحليلة من بين تلك الخطوات فان خطوة تحضير النموذج هي الخطوة الاكثر استهلاكا للوقت , حيث تشير نتائج الدراسات الى ان اكثر من 60% من وقت التحليل تقضي في خطوة تحضير النموذج .

ان خطوة تحضير النموذج لها هدفين رئيسين هما تنظيف النموذج واغناءه فعملية تنظيف النموذج تنجز بواسطة عزل المادة المراد تحليلها من مكونات المنشأ التي من الممكن ان تتداخل في تعينها واغناءها وهذا امر ضروري جدا في التحليل الالي .

ان اهم الخصائص المثالية لتقنية تحضير النماذج هي :

1- ادنى فقدان للنموذج واعلى استرجاع للمادة المحللة .

2- حذف او الاقلال لأي مكونات متحدة بنسب عالية .

3- ان تكون طريقة سهلة , سريعة ورخيصة .

4- ممكن استخدامها مع الاجهزة التحليلية .

5- ان تكون متوافقة مع الكيمييياء الخضراء .

تعتبر طريقة الاستخلاص من الطرق المتبعة في خطوة تحضير النماذج وفيما يلي استعراض بعض الطرق الكلاسيكية وبعض الطرق الحديثة .

الاستخلاص بالمذيب Solvent Extraction

تعتمد عمليات الاستخلاص سائل – سائل على توزيع او انتقال جزيئات المذيب (solute) طورين سائلين لا يمتزجان مع بعضهما البعض ولا يؤثر او يتأثر احدهما بالأخر . وهذه التوزيع يخضع لعملية توازن ديناميكي , ويتم الوصول الى حالة التوازن عند تساوي الطاقة الحرة (free energy) المادة المذابة في كلا الطورين او تساوي الجهد الكيميائي (chemical potential) للمكون في كلا الطورين ان العامل المحرك والاساس في تفعيل عملية الفصل بالاستخلاص بالمذيب هي طاقة الذوبان في كلا الطورين وكذلك ثابت التوزيع بين الطورين ويجب ان يتم اختيار المذيب على اساس حقائق علمية تحقق حالة الفصل الامثل ويخضع هذا التوازن لمعادلة نيرنست الخاصة (nernest equation)

$$\text{Ln}=\frac{x}{x} = \frac{\mu 2 - \mu 1}{RT} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1\text{-}1)$$

X1= التركيز المولاري للمذاب في الطور الاول (الخفيف) .

X2= التركيز المولاري للمذاب في الطور الثاني (الثقيل) .

μ1= الجهد الكيميائي القياسي لمذاب في الطور الاول .

μ2= الجهد الكيميائي القياسي لمذاب في الطور الثاني .

R= ثابت الغازات العام .

T= درجة الحرارة المطلقة .

وبطبيعة الحال فان المادة المذابة تميل في الانتقال بصورة تلقائية من الطور الاعلى جهد كيميائي الى الطور الاقل جهد كيميائي عندما يكون كلا الطورين تحت نفس ظروف التفاعل حتى يتم الوصول الى حالة التوازن ومن معادلة (1-1) فان:

$$\frac{\boldsymbol{x1}}{\boldsymbol{x2}} = exp5\ \frac{[-\Delta\ \mu]}{RT} = Kd \ldots\ldots\ldots (2-1)$$

حيث Kd هو معامل التوزيع (Distribution cofficient) وتصح هذه المعادلة فقط عندما تكون الاصناف الكيميائية للمادة المذابة لها نفس التركيب الجزيئي في كلا الطوريين وهو امر صعب ونادر عند اجراء عمليات الفصل بالاستخلاص بالمذيب ولهذا السبب يستعاض عن معامل التوزيع (kd) بنسبة التوزي (Distribution Ratio) وذلك بسبب حدوث عمليات اتحاد او تجمع جزيئي او تفكك او تكوين معقدات وغيرها, وإضافة الى التراكيز المولارية يمكن ان تستخدم التراكيز التي تعتمد على كتلة المذاب في كل طور وعلى هذا الاساس يمكن كتابة معادلة نيرست بالشكل التالي :

$$D = \frac{(CA)1}{(CA)2} \dots\dots\dots (3-1)$$

حيث ان النسبة بين التراكز المذاب بشكل تواجده في الطور رقم (1) الخفيف الى تركيز المكون بكل اشكال تواجده في الطور رقم (2) الثقيل تكون عادة كمية ثابتة تحت الظروف نفسها من درجة الحرارة ومدى معين من التراكيز القليلة عادة وبالتالي يمكن كتابة المعادلة اعلاه (1-3) بالشكل التالي :

$$D = \frac{C1}{C2} \dots\dots\dots (4-1)$$

وفقا لذوبانية المركبات النشطة بيولوجيا هناك عدد كبير من المذيبات العضوية وغير العضوية القطبية وغير القطبية لأداء عمليات استخلاص جيدة كذلك عند مزج هذه المحاليل مع بعضها نحصل على اعلى كفاءة استخلاص .

اذا كان اهتمامنا بتركيز حول المواد الدهنية , فالمذيبات العضوية التي نختارها هي المذيبات الغير قطبية , ابتداء من تلك التي تكون ذات قطبية منخفضة جدا مثل الهكسان الى تلك التي هي اقل والتي تكون فير قطبية مثل الكلورد فورم وثنائي كلورد ميثان مثلا المذيبات الغير قطبية مثل الهكسان الحلقي , التولوين ,البنزين , الايثر , الكلوروفورم وخلال الاثيل تستخدم الاستخلاص فلوريدات الكومارين , الاحماض الدهنية , الفلا فونويدات , على العكس من ذلك اذا كانت المركبات محبة للماء سوف يقع الاختيار على المذيبات القطبية مثل الاسيتون والايثانول و الميثانول وحتى الماء .

في حقيقة الامر ان الاسيتون و الاسيتون تريل , البيوتانول , والبروبانول هي مذيبات تستخدم لاستخلاص اللكثينات , الفلافونول , الفلوريدات و الفينة لات المتعددة .

ان احد اهما محاسن هذه الطريقة هو استخدام معدات بسيطة وتكلفتها محدودة .

الاستخلاص باستخدام المايكروييف
Micro wave - Assisted Extrac HON

الاستخلاص بمساعدة المايكرويف هي طريقة استخلاص تعتمد على استخدام طاقة اشعة المايكروييف الناتجة من تعامد المجالين الكهربائي والمغناطيسي مولدا بذلك اشعاع كهرومغناطيسي بتردد يتراوح بين (300-0.3 GH) عندما تمر اشعة المايكروييف خلال المادة ويتفاعل معها سوف يكون هناك توليد كمية من الحرارة والتي تعتمد على شدة امتصاص الطاقة من قبل المادة وتبديل الحرارة الناتجة .

يمكن تصنيف هذه التقنية وفقا الى الضغط التي تعمل من خلاله اذا كان الضغط اعلى من الضغط الجوي يدعى(النظام المغلق) او اقل من الضغط الجوي يـــــــــــــدعى (بالنظام المفتوح).

فيما يتعلق بالنظام المغلق يتم ضغط درجة الحرارة فوق درجة غليان المذيب ويكون الضغط تحت السيطرة لتجنب حدوث التطور المفرط والمفاجئ , ومن خلال النظام المغلق يمكننا ان نقوم بالاستخلاص المايكروييف ذو الضغط العالي الذي يستخدم الضغط المرتفع ودرجة الحرارة من اجل تغير قدرة المذيب وتأثير طاقة الاشعاع معه وتجنب بذلك استخدام كميات كبيرة من مذيبات الاستخلاص .

حجم الاناء ايضا عامل مهم وحرج لان الناء الصغير يؤدي الى زيادة الضغط الداخلي وهذا يعني تفكك جزيئات المركبات ذات الحساسية العالية .

من اهم فوائد الاستخلاص المايكرويفي مقارنة بعمليات الاستخلاص الكلاسيكية هي انها لا تستغرق وقت طويل وذات جودة عالية كما انها اقل كلفة من استخلاص السوائل الفوق حرجة واسرع من الاستخلاص بواسطة الموجات الفوق الصوتية .

من ناحية اخرى تظهر هذه التقنية بعض العيوب وهي انها اكثر تكلفة من الاستخلاص بواسطة الموجات فوق الصوتية وانها ليست صديقة للبيئة بسبب استخدام المذيبات العضوية وغير مناسبة للمركبات التي تتحسس للحرارة لان التشعيع يمكن ان ينشط التفاعلات الكيميائية وبالتالي فقدان النواتج المركزية المرغوبة وايضا تكون هذه التقنية غير فعالة عندما يكون المذيب غير قطبي لأنه لا يمتص الطاقة من المصدر

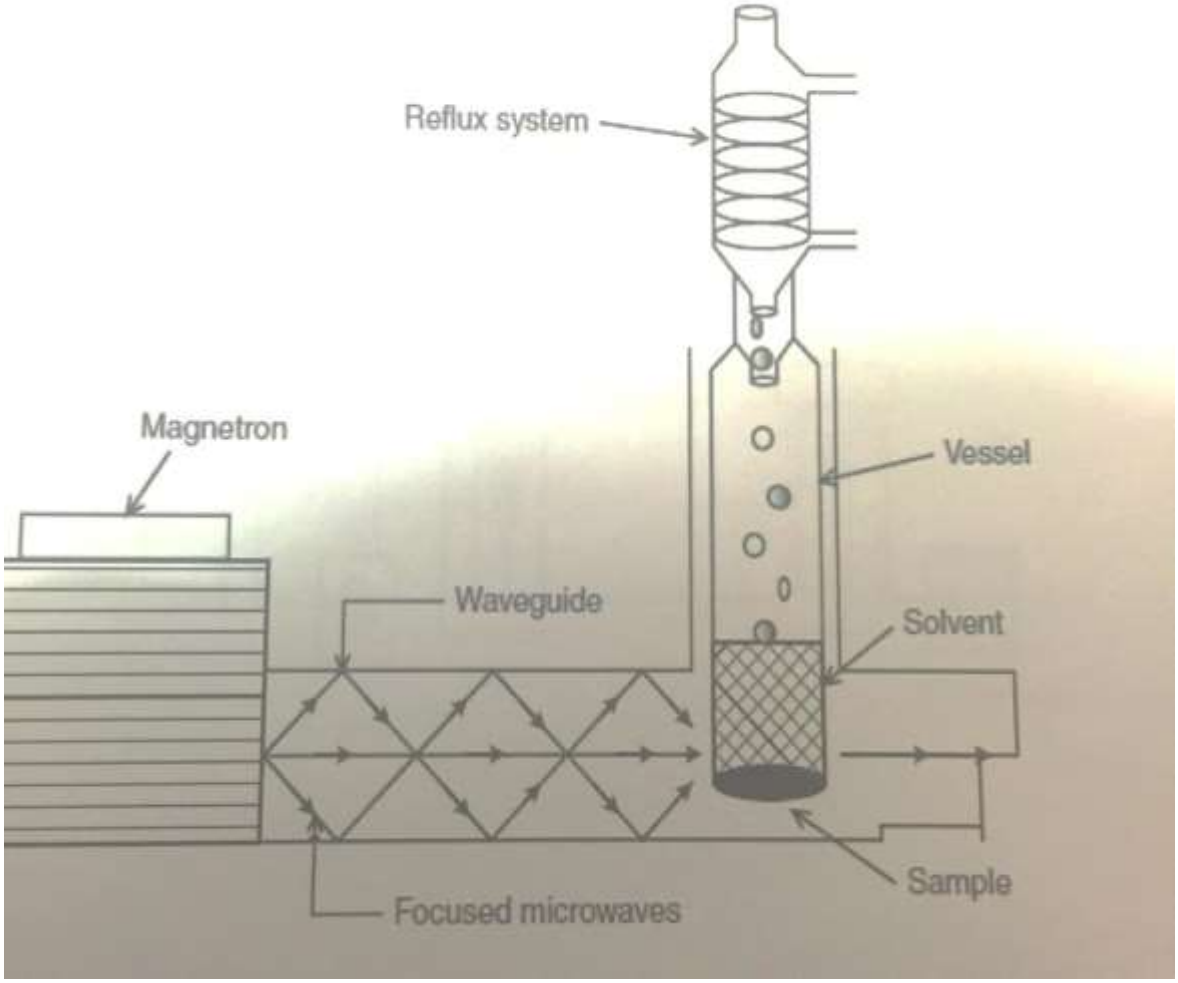
اما في حالة الجزيئات التي تتاثر بالحرارة هناك حاجة الى ظروف اقل حدة وبالتالي فان الاختيار يقع على النظام المفتوح . بمساعدة الاستخلاص المايكر ويفي الذي يسمح للحد من الوصول الى نقطة غليان المذيب

فيما يخص المركبات التي تكون عرصة للاكسدة فقد تم تطويرها بالاستخلاص بواسطة المواجات المايكرويفية المحمية من قبل تلانتروجين والتي تحمل تحت الغاز الخامل المضغوط .

اما بالنسبة للمركبات النشطة بايلوجيا والتي تكون عرضة للتحلل المائي من الزيوت الاساسية يتم استخلاصها بالاستخلاص المايكرويفي لتجنب فقدان هذه النواتج بالاضافة الى ذلك ممكن ربط هذه التقنية مع تقنية الاستخلاص بالموجات فوق الصوتية للحد من عدد مرات الاسخلاص وتقليل كميات المذيب المستخدمة مما يودي الى تحسين الناتج وهناك طريقة اخرى والتي تساهم بكسب الوقت هو الاسخلاص بمساعدة المايكرويف الديناميكي الذي يعمل بشكل مستمر وتلقائي .

اختيار المذيب يعتمد على قدرتة على امتصاص اشعاع المايكرويف مثل الايثانول و الميثانول والماء والسوائل الايونية عند درجة جرارة الغرفة هي افصل المذيبات المستخدمة في الاستخلاص المايكرويفي .

هناك عامل مهم اخر لتحسين كفاءة الاستخلاص المايكروييف هو النسبة بين المذيب والصلب واذا كانت كمية المذيب كبيرة الى الحد الذي تمتص كل الطاقة بحيث تنتج كفاءة استخلاص عالية بينما اذا كانت النسبة قليلة فان كمية المذيب غير كافية


Reflux system
Magnetron
Vessel
Waveguide
Solvent
Sample
Focused microwaves

الاستخلاص بواسطة الموجات فوق الصوتية
UhraSound - Assisted Extraction

تلقى الاستخلاص بواسطة الموجات فوق الصوتية اهتماما كبيرا في الاونة الاخيرة وذلك للتغلب على عيوب ومضار طرق الاستخلاص بالمذيبات الكلاسيكية مثل هدر الوقت وقلة النواتج المستحصلة عليها متلك الطرق .

تستند هذه الطريقة على انتاج الموجات الفوق صوتية ونفاذيتها خلال المذيبات مما ينتج عن ذلك تولد بغازات مستمرة للسائل تعمل على تحسين نقل الكتل وبالتالي تحسين سرعة انتقال واستخلاص المواد خلال جدران الخلايا وبالتالي فان كمية اكبر من المذيبات يمكن ان تدخل الى الانسجة ،،،،، لاستخلاص المواد البايولوجية .

اختيار المذيب مهم جدا في التقنية لان خواص الفيزيائية مثل القطبية , اللزوجة , الضغط البخاري , والشد السطحي سوف تؤاثر على عملية الاستخلاص .

الايثانول , الميثانول , والهكسان تستخدم بكثرة في هذه التقنية وبعض الاحيان يضاف الماء الى الايثانول ولكن كميته يجب ان تكون قليلة لان ذلك يسبب في نقصان في كفاءة الاستخلاص بسبب تولد الجذور الحرة الناتجة من التفكك الفوق صوتي للماء.

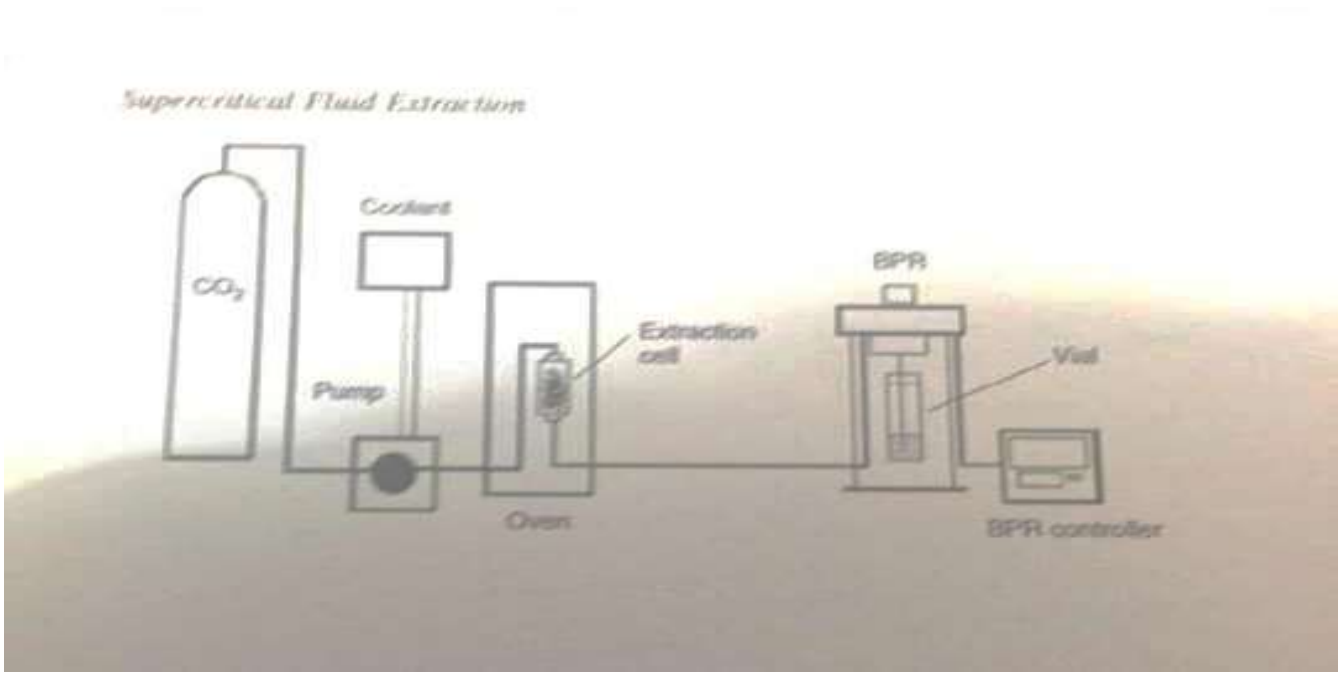
من العوامل الاخرى المؤثرة على الاستخلاص بطريقة الموجات فوق الصوتية هي التردد والقدرة التي عادة تتراوح بين 100 -8000 w و 20 -100 KHZ .

اما عيوب هذه الطريقة فهي تأكل محولات الطاقة واستبدالها المستمر لتجنب انخفاض الطاقة المرسلة

ومع ذلك فان الاستخلاص باستخدام الموجات فوق الصوتية اقل تكلفة من تقنيات الاستخلاص التقليدي فانه يمكن اعطاء كميات عالية من النواتج دون استغراق وقت طويل وبدون استخدام كميات كبيرة من المذيبات وللحصول على اداء افضل يمكن دمج تقنية الاستخلاص باستخدام الموجات الفوق صوتية مع تقنيات اخرى مثل تقنية الاستخلاص باستخدام السوائل فوق الحرجة .

الاستخلاص باستخدام السوائل فوق الحرجة
Super Critical Fluid Extraction

الاستخلاص باستخدام السوائل فوق الحرجة تقنية جديدة تستخدم بصورة خاصة لاستخلاص الزيوت من النباتات هذه التقنية تعتمد على استخدام ثنائي اوكسيد الكاربون في طور فوق الحرج عند ضغط واطي ودرجة حرارة واطئة.
(32c,74bar) في هذه الحالة CO2 يكون غير قطبي ومشابه الى ـــ ولهذا فهو يعتبر مستخلص جيد لاستخلاص المركبات المحبة للدهون (Lipophilic) بالاضافة الى ذلك فان CO2 الفوق حرج هو غير سام , غير ملتهب , رخيص الثمن , سهل الازالة في نهاية العملية فهو صديق للبيئة يعمل عند درجات حرارة منخفضة ومن الممكن الحصول على نواتج عالية النسبة من المركبات الحساسة للحرارة مثل (terpenoids ,terpenes) وهي مهمة للعمل في درجات الحرارة المنخفضة وذلك لتجنب تفكك المواد في حالة كون المواد المراد استخلاصها مواد قطبية يمكن اضافة نسب قليلة من الماء او الايثانول بنسب (HO-5) لزيادة جودة الاستخلاص



جهاز استخلاص السوائل فوق الحرجة

استخلاص الطور الصلب

و هي طريقة استخلاص تستخدم طور صلب و طور سائل لفصل نوع واحد من المادة المحللة من المحللول النموذج و هي بصورة عامة تستخدم لتنظيف النموذج قبل استعماله في طرق الكروموتوغرافيا او الطرق التحليلية الاخرى و ذلك لاغناء المادة المراد تحليلها في النموذج.

ان اساس استخلاص الطورالصلب هو مشابه لاساس استخلاص سائل – سائل و هو يتضمن توزيع المذاب بين طورين فقط بدلا من الطورين الغير ممتزجين في استخلاص سائل – سائل فأن استخلاص صلب – سائل يتضمن التوزيع بين سائل (يتضمن المذيب ع المادة المراد تحليلها) وطور صلب (طور ماص).

حيث تتضمن تنقية استخلاص صلب – سائل تركيز و تنقية المادة المحللة من المحلول بواسطة الامتصاص على الطور الصلب و من ثم تنقية المستخلص بعد الاستخلاص .

طريقة العمل لاستخلاص الطور الصلب تتضمن بصورة عامة بحمل المحلول الى الطور الصلب ثم طرد المكونات غير المرغوب بها ثم غسل المادة المراد تحليلها بمذيب آخر و تجميعه في انبوب التجميع .

و بصورة عامة يتألف استخلاص الطور الصلب من اربع خطوات

1- التكيف Conditioning

قبل البدء بعملية استخلاص النموذج يجب ان يهيأ مكان وضع المادة الماصة و يجب ان توضع في سطح فعال بتماس مع محلول النموذج المتهيأ الاكثر شيوعاً و تتم بواسطة مرور حجم صغير من الميثانول او الاسيتونتريل خلال انبوب استخلاص الطور الصلب ,بعض تلك المذيبات العضوية تمتز على السطح الجسيمات الماصة . و بذلك تصنع سطح محب للماء بدون هذه المعالجة فأن سطح الكثير من المواد الممتصة تكون غير محبة للماء تصبح غير قليلة التأثير بحلول النموذج المحب للماء .

السوائل القطبية تجري بقنوات صغيرة خلال الطور الصلب بدون وجود التماس السطحي المناسب . و أن عملية (التكيف) تساعد ايضاً على لفظ اي شوائب عضوية ممتزة على الطور الصلب .

2- الامتزاز Adsoiption

النموذج السائل يمر خلال اداة الاستخلاص للطور الصلب بواسطة الضغط باستخدام مضخة لان سرعة الجريان يجب ان تكون ثابتة قدر الامكان و ان سرعة الجريان و ابعاد انبوب الامتصاص يجب ان تعتمد على حجم الجسيمات للمستخلص الصلب .

الجسيمات الصغيرة من الاعمدة المعياة بجسيمات كبيرة لذلك فأن استخدام الاعمدة الصغيرة ذات حجم جسيمات صغير هو المفضل في استخلاص الطور الصلب . هي اكثر كفاءة

1- الغسل Washing

النموذج الاكثر شيوعاً في استخلاص الطور الصلب هو استخلاص المركبات العضوية ن المحاليل المائية للنموذج . الغرض من خطوة الغسل هي ازالة الاملاح و المواد الغير مستخلصة بصورة كاملة قدر الامكان بدون استرداد اي كمية من المادة المراد استخلاصها .

الماء هو محلول الغسل الاكثر ملائمة لهذه العملية لكن بعض المذيبات تبقى متعلقة بالعمود الخاص بالاستخلاص بالطور الصلب عند غسلها بالماء فقط, في مثل هذه الحالات يستعمل الماء الحاوي على (10-20%) من المذيب العضوي كمحلول غسل و بالطبع فأن محلول الغسل الافضل يجب ان لا يحتوي على نسبة عالية من المذيب العضوي كي لا يتسبب في لفظ المادة المحللة ن العمود.

الاستخلاص المايكروي السائل التشتتي

هي تقنية حديثة من تقنيات الاستخلاص اكتشفت عام 2006 وهو عبارة عن نظام ثلاثي المذيبات يتالف من محلول النموذج المائي مذيب الاستخلاص ومذيب التشتت .

مذيب الاستخلاص يجب ان يكون غير ممتزج مع المحلول المائي للنموذج اما مذيب التشتت يجب ان يكون ذائب في مذيب الاستخلاص وفي المحلول المائي للنموذج .

هذه التقنية استخدمت في البداية لفصل واغناء المركبات العضوية مثل الهيدروكاربونات الاروماتية المتعددة الحلقة (PAH) والكلوروبنزين وايضا استخدمت في تقدي مركبات العضوية والمركبات اللاعضوية الاخرى .

تتكون تقنية الاستخلاص المايكروي السائل التشتتي من خطوتين كما في الشكل (3)

أ- إضافة مزيج من مذيب الاستخلاص والمذيب التشتتي الى المحلول المائي الحاوي على المادة المراد تحليلها . كمية مذيب الاستخلاص المستخدمة تتكون حوالي من 1-3% من حجم المزيد الكلي في هذه الخطوة فأن مذيب الاستخلاص سوف يتشتت في المحلول المائي للنموذج بشكل قطرات متناهية الصغر

حيث يتركز النموذج في هذه الخطوة سيصبح المحلول مضبب وان خطوة الاتزان سوف تحصل بسرعه بسبب المساحة السطحية الكثيرة بين مذيب الاستخلاص والمذيب المائي للنموذج لذلك فان الاستخلاص سيعتمد بصورة كلية على الزمن .
ب- الطرد المركزي للمحلول المضبب :
بعد اكتمال عملية الاستخلاص المايكروي فان عملية الطرد المركزي هي خطوة ضرورية لفصل طور عامل الاستخلاص ومن ثم تقديره باستخدام احدى التقنيات التحليلية

المذيب العضوي المستخدم على اساس الكثافة الذي يجب ان يكون اكثر كثافة من الماء ومن هذه المذيبات الكلوروبنزين , الكلوروفورم , ورابع كلوريد الكاربون ورابع كلوريد الاثلين .

اما مذيب التشتت يجب ان يكون ممتزج مع الماء مثل الاسيتون والميثانول والاسيتونتريل , هي عادة تستخدم كمذيبات تشتت .

بعض فوائد هذه الطريقة المثبتة ادناه :

1- بسيطة , سريعة , رخيصة .

2- لها معامل تركيز عالي .

3- استيعادية عالية للمادة المراد تحليلها .

4- تحتاج الى حجوم قليلة من النموذج .

5- تستخدم حجوم قليلة من المذيبات العضوية .

6- من السهولة دمجها مع طرق الالية .

العوامل المؤثرة على الاستخلاص المايكروي سائل – سائل التشتي :

كما في الطرق الاخرى فأن الاستخلاص المايكروي سائل – سائل التشتي تؤثر عليه عوامل عديدة لزيادة الحساسية ودقة الطريقة , وهذ العوامل تتضمن :

1- **نوع وحجم مذيب الاستخلاص** :

يعتبر مذيب الاستخلاص من العوامل المهمة في تقنية الاستخلاص المايكروي السائل . فأن مذيب الاستخلاص في هذه الطريقة يجب ان كون غير ممتزج مع الماء ويجب ان يكون مذيب جيد للنموذج المراد تحليله . ان ذوبانية مذيب الاستخلاص في الماء هي ذات علاقة عكسية مع استقرارية العالق المضبب.
حجم مذيب الاستخلاص هو مهم ايضا بسبب ان زيادة حجم مذيب الاستخلاص . فان كمية النموذج المستخلص ستزداد لكن عند الوصول الى الاستيعادية فأن حجم مذيب الاستخلاص سيؤدي الى نقصان كمية الاشارة التحليلية وذلك بسبب التخفيف وبالتالي يؤدي الى اختزال عامل الاغناء , مذيب الاستخلاص يجب ان يكون اكثر كثافة من الماء ومن هذه المذيبات رابع كلوريد الاثلين ورابع كلوريد الكاربون .

2- **نوع وحجم مذيب التشتت** :

مذيبات التشتت عادة هي مذيبات قطبية مثل الاسيتون , الاسيتونتريل والميثانول.

مذيب التشتت يعمل كجسر بين الاطوار الغير ممتزجة . ان دور مذيب التشتت المثالي هو تكوين قطرات صغيرة من مذيب الاستخلاص وتشتت طور الاستخلاص في حجم النموذج
ان زيادة حجم مذيب التشتت يؤدي الى زيادة طور الترسيب لذلك يجب ان يضبط حجم مذيب التشتت للحصول على اعلى اشارة تحليله .

3- **درجة حرارة الاستخلاص وزمن الاستخلاص** :

درجة الحرارة عامل مهم جدا في جميع انظمة الاتزان لكن في الاستخلاص المايكروي التشتتي فأن درجة الحرارة عامل حرج جدا لان نقطة غليان مذيب الاستخلاص ومذيب التشتت تعتبر عملية مقيدة .
اما بالنسبة لزمن الاستخلاص فأن من الواضح بأن الزمن يؤثر بشكل كبير على كفاءة الاستخلاص المايكروي التشتتي فأن الزمن عامل غير مهم بسبب النحاس السطحي العالي بين النموذج والقطرات الصغيرة لمذيب الاستخلاص لذلك فأن معظم الدراسات تؤكد بان الزمن لاتأثير له على كفاءة الاستخلاص في هذه التقنية

4- **إضافة الاملاح** :

بصورة مشابه الى تقنيات الاستخلاص فأن إضافة الاملاح اللاعضوية تؤدي الى زيادة كمية النموذج المستخلص لكن من هذه التقنية ان إضافة الملح تؤدي الى زيادة حجم الطور المترسب ايضا .

5- **تعقيد الايونات الفلزية قبل عملية الاستخلاص** :

ان عملية استخلاص الايونات الفلزية بواسطة المذيبات العضوية تحتاج الى تحويلها الى صيغة مناسبة لذلك فان اختيار كواشف تعقيد مناسبة وتهيئة ظروف تعقيد مثل PH المحلول تركيز الكاشف العضوي وغيرها من الظروف يجب ان تضبط لغرض ضمان تحويل الايونات الفلزية الى مركبات عضوية فلزية قابلة للاستخلاص بالمذيب العضوي.

الاستخلاص بنقطة الغيمة Cloud point extraction

وهو اسلوب فصل يسخدم لفصل واستخلاص العناصر والمركبات العضوية المختلفة المبدأ الاساس لهذه التقنية يستند على النموذج الغير محب للماء (Hydro phoblc) بين مواد نشطة سطحيا غير ايونية تدعى (Surfactant) وبين الطور المائي عند ارتفاع درجة الحرارة لمحلول فوق درجة الحرارة الحرجة التي تسمى درجة حرارة الغيمة (cloud temperature) ان الجسيمات الغير محبة للماء تكون في موقع تماس مع المواد النشطة سطحيا تنفصل وتتركز في حجم صغير جدا يتراوح مابين (0.2- 0.5 ml)

تصنف المواد النشطة سطحيا الى :

1- Anionic Surfactants

2- Cationic Surfactant

3- Non- Ionic Surfactant

4- Zwitterionic Surfactants

المركبات النشطة سطحيا تعمل على تقليل التوتر السطحي للسائل الذي يتم اذابته فيه وهذه العوامل عادة تكون عبارة عن مركبات عضوية محبة للجهتين اي بمعنى ان تتكون من ذيول (tails) كاره للماء والذي تكون عبارة عن سلسلة هايدرو كوربونية او حلقة روماتية تعمل على تقليل الذوبان في الماء اما الرؤوس (heads) تكون محبة للماء بسبب وجود مجاميع الكتروفيلية او مجاميع متاينة وذات تأثير معاكس .

فوائد الاستخلاص بنقطة الغيمة

ان استخدام انظمة المواد النشطة سطحيا في الاستخلاص بنقطة الغيمة كبديل لطرق الاستخلاص التقليدية مثل استخلاص الطور السائل واستخلاص الطور الصلب له فوائد كثيرة منها :

1- الكلفة المنخفضة فهو يستعمل ادوات مختبرية بسيطة واقتصادي في الاستهلاك الكيميائي .

2- ذو طريقة عملية بسيطة فهو لايتطالب مهارة شخصية .

3- له كفاءة عالية ويعطي عامل تركيز عالي جدا لمختلف النماذج العضوية واللاعضوية مع استرجاع عالي بسبب صغر حجم الطور الغني (0.2-0.5 ml) الذي يحصل عليه باستعمال تقنية الاستخلاص بنقطة الغيمة مقارنة بتلك الحجوم التي يحصل عليها من تقنيات الفصل الاخرى .

4- طريقة امنة وخضراء واقل سمية من طرق الاستخلاص الاخرى وذلك بسبب استخدام الكميات القليلة من المواد السطحية التي تكون غير قابلة للاشتعال وقليلة التطاير مما يقلل المخاطر خلال عملية الاستخلاص .

5- ممكن ربطها مع انظمة الجريان بصورة تلقائية .

6- لها حد كشف واطىء وهي تعطي عامل اغناء عالي الذي يحسن من حساسية نظام الكشف .

7- يمكن تطبيقها لكثير من النماذج الايونات الفلزية والمركبات العضوية ذات الطبيعة المختلفة بالاضافة الى تطبيقها في التحليل الانتواعي Speciation analysis .

References المصادر

1-C.L.& PAWLISZYN , J.(1990) . Solid Phase Microextraction with Thermal Desorption.

Analytical Chemistry, Vol 62,PP.2145-2148

2- P.X, Teixeira,L.S.G.& Lemos , V.A (2009) .A Procedure for Determination of Cobalt in Water Samples after Dispersive liquid-liquid Microextraction.

Microchemical.Journal,Vol 93,PP220-224 .

3- M.S, Dadfarnia , S.& Shabani , A.M.H. (2009) . Solidified Floating Organic Drop

Microextraction (SFODME) for Simultaneous Separation\ Preconcentration and Determination of Cobalt and Nickel by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS) .Journal of Hazardous Materials , VOL 166,PP.291-296.

4-A. Zeini Jahromi , E,Assdi , Y.& Milani Hosseini , M.R.(2007) . Monitoring of Selenium in Water Samples using Dispersive liquid – liquid Microextraction Followed by Iridium – modified Tube Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometery. Microchemical Journal , Vol 87,PP.6-12.

5-P.&Hadjmohammadi,M.R.(2007) . Cloud Point Extractione Using NDTT Reagent

For preconccentration Determination ofCopper in some Environmental Water

Samples by flame Atomic Absorption Spectroscopy. Acta chimica Slovenica, vol 54,pp. 805-810.

M., Arbab-Zavar, M.H.& Nazari,S.(2003). Determination of Arsenic by .

6- Atomic Absorption Spectrometry using Headspace Liquid phase Microextraction after in situ Hydride Generation . Journal of Analytical Atomic Spectrometry , Vol 18,pp.1279-1282.

7-R.Rodriguez –Gonzalo , E., Moreno –Cordero , B., perez- pavon, J. L., Garcia pinto , C.& Fernandez Laespada, C.E.(2000) . Surfactant Cloud point Extraction and preconcentration of Organic Compounds prior to Chromatography and Capillary Electrophoresis . Journal of Chromatography A, Vol 902,pp.251-265

8-J & Teo, K.C.(2001) . Determination of Cadmium, Copper , Lead and Zinc in Water

Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry after Cloud point Extraction . Analytica Chimica Acta, Vol 450,pp.215-222 Constantine , D.s.(2002) . Micelle-mediatet Extraction as a Tool for Separation