Mühazirə 8

**Ekstraksiya və onun kimyəvi analizdə tətbiqi**

Ekstraksiya dedikdə mürəkkəb qarışığın ayrı-ayrı tərkib hissələrinin hər hansı bir həlledicidə seçici olaraq həll etməklə ayrılması başa düşülür. Analiz edilən maddə qarışığı aqreqat halına görə müxtəlif ola bilər. Əgər maddə qarışığı bərkdirsə, buna bərk maye sistemində ekstraksiya deyilir. Maddə qarışığı məhlul halında isə buna maye-maye sistemində ekstraksiya deyilir. Bu məhlul üzərinə su ilə qarışmayan üzvi həlledici əlavə edilir. Həll olan maddə su fazasından üzvi həlledici fazasına keçir. Bu cür ekstraksiya maye-maye ekstraksiya adlanır.

 Maye ekstraksiya prosesi nəzəriyyəsi (məhlullar, fazalar arası tarazlıq) maddənin bir fazadan digər fazaya diffuziyası qanunlarına əsaslanır. Maddənin bir fazadan maye ekstraksiya üsulu ilə digərinə keçirilməsi sistemin termodinamiki parametrlərindən, qarşılıqlı təsir xarakterindən asılıdır. Ekstarksiyanın şəraiti müxtəlif cür olur. Bəzi halda maye ekstraksiya kimyəvi reaksiya ilə müşaiyət olunur. Kimyəvi reaksiya ilə müşaiyət olunan maye ekstraksiya üsulunda maddənin sulu məhlulu üzərinə hər hansı kimyəvi reaktivin üzvi həlledicidə məhlulu əlavə edilərək müəyyən bir reaksiya məhsulu alınır ki, buda su ilə qarışmayan üzvi həlledici təbəqəsinə keçir. Ən çox metal kationları ilə üzvi reaktiv arasında gedən kompleks əmələ gəlmə reaksiyasından istifadə olunur.

 Kimyəvi reaksiyasız maye ekstraksiya üsulunda isə proses maddənin həm suda, həm də üzvi həlledicidə həllolma qabiliyyətinə əsaslanır. Maddənin sulu məhlulu üzərinə su ilə qarışmayan hər hansı üzvi həlledici əlavə etdikdə maddə su qarışmayan hər hansı üzvi həlledici mühitində paylanır. Bu zaman diffuziya nəticəsində maddə bir-biri ilə qarışmayan həlledicilərdə bir mühitdən digər mühitə keçir. Bu proses 2 tərəflidir. Belə ki, maddənin müəyyən molekulları digər tərəfədə keçir. Maddənin bir-birində qarışmayan 2 mayenin sərhəd təbəqəsindən o biri tərəfə keçməsi diffuziya nəticəsində olur. Diffuziya 2 cür olur.

1. Konvektiv və 2) molekulyar diffuziya

 Konvektiv diffuziya zamanı maddə 1 fazanın dərin qatlarında səthə keçir. Bu isə mayeni çalxalamaqla əldə edilir.

 Molekulyar diffuziya zamanı bir mühitin səthində olan maddə 2 fazanın arasındakı çox nazik sərhəd təbəəqdən o biri fazaya keçir. Maddənin fazalar arasında paylanması müəyyən bir çərçivə daxilində olur. Elə 1 vaxt çatır ki, maddənin 1 mühitdən digərinə keçməsi əksinə gedən prosesə bərabər olur. Yəni kimyəvi tarazlıq yaranır. Hər bir tarazlıq növü müəyyən bir kimyəvi sabitlə xarakterizə olunur. Bu tarazlığı xarakterizə edən kəmiyyət – paylanma əmsalı maddənin üzvi həlledicidəki qatılığının həmin maddənin sudakı qatılığına olan nisbətinə bərabərdir.



Termodinamiki tarazlıqdan istifadə etsək



Maddəni su mühitindən üzvi həlledici mühitinə keçməsi paylanma əmsalının qiymətindən asılıdır. E >1 isə maddə su → üzvi həlledici mühitinə çox;

E < 1 isə su → üzvi h.e. mühitinə az

E...=1 isə maddənin qatılığı hər 2 fazada bərabərdir

1890-cı ildə Nernst paylnma qanununu təklif edib. Kəmiyyəti isə paylanma əmsalıdır.

 Məhlullar nəzəriyyəsindən aydındır ki, maddəni həlledicidə həll etdikdə buna 1 cins qarışıq kimi yox, reaksiya gedən bir mühit kimi qəbul olunur. Maddəni həll edən zaman 1 kimyəvi prosses baş verir ki, maddə ionlara parçalana bilir. Bu da maddə ilə həlledici arasında kimyəvi reaksiya baş verməsi ilə nəticələnir. Yəni maddə kimyəvi dəyişikliyə məruz qalır. Belə halda yeni kəmiyyət meydana çıxır ki, buna paylama sabiti (p) deyilir.

 Paylanma ancaq eyni 1 formanın qatılıqlarının nisbəti nəzərdə tutulur. Yəni ya ionlaşmış formanın, ya da ionlaşmamış formanın paylanma əmsalı bütün formaların qatılıqlarının cəbri cəmini nəzərdə tutur.

Bunu CH3COOH misalda nəzərdən keçirək. CH3COOH su mühitində

CH3COOH ↔ CH3COO- +H+

HAc → H+ + Ac-

Üzvi həlledici fazasında yenə 2 forma mövcuddur. Birinci forma ionlaşmamış HAc. İkinci forma (HAc)2 dimer forması.

 

İonlaşmamış hər 2-sində var. Paylanma sabiti ionlaşmamış formaların qatılıqları nisbətinə bərabərdir.

 [Ionlaşmamış ]üz

[ionlaşmamış]su

EP-həm üzvi, həm də su fazasında olan ionların qatılıqlarının cəmini nəzərə alır.



Hər 2 fazada gedən proseslərin mahiyyətinə nəzər salaq:

Su fazasında: 

 

Üzvi fazada 

 

Hər 2 düsturdan istifadə edib üzvi həlledici formalarının qatılığını tapaq

  

 

Buradan görünür ki, paylanma əmsalının ədədi qiyməti həm su, həm də üzvi həlledici sahəsində baş verən reaksiyaların kimyəvi sabitləri ilə əlaqədardır. Ekstraksiya prosesi analitik kimya praktikası üçün çox əhəmiyyətlidir. Ən çox praktiki əhəmiyyəti olan daxili kompleks birləşmələrin su mühitindən üzvi həlledici mühitinə keçirilməsini xarakterizə edən paylanma əmsalınındır. Hər hansı bir liqand üzvi həlledici təbəqəsində həll edilir. (Liqandı HL ilə işarə edək). Burada 2 hal baş verir.

1) Ekstraksiya prosesi zamanı bunun h.e.-nin müəyyən bir hissəsi su mühitinə keçir və öz ionlarına dissosiasiya edir.

 *HL → H+ + L-*

2) Əmələ gələn liqand anionu su mühitində metal kationu ilə qarşılaşır, kompleks birləşmə əmələ gəlir. Həmin kompleks su mühitindən üzvi həlledici mühitinə keçir. Bununla yanaşı liqandın müəyyən hissəsi üzvi həlledici təbəqəsində sərbəst halda qalır. Bu halda kompleks birləşmənin 2 faza arasında paylanma əmsalının ədədi qiymətləri bu formalarda gedən kimyəvi proseslərin sabitlərindən asılıdır.

 *Men++ HL →MeLüz*

1. Liqand su ilə üzvi həlledici arasında paylanır.

 

2. Liqandın müəyyən hissəsi su mühitinə keçir və dis-ya edir.

 

3. Liqandın anionu metal kationları ilə birləşib kompleks birləşmə əmələ gətirir. Kompleks birləşmənin əmələ gəlmə sabiti.

 

4. Kompleks birləşmə su mühitindən üzvi həlledici mühitinə keçir. Bu prosesin paylanma sabiti

 

Bu kəmiyyətləri nəzərə almaqla paylanma əmsalını belə yazmaq olar

 =

Paylanma əmsalı ədədi qiymətcə 3 kəmiyyətdən asılıdır.

1. Liqandın ionlaşma sabitindən

2. Liqandın üzvi həlledicidə qatılığından

3. Mühitin pH-ından

Ekstraksiyanın gedişinə yuxarıdakı amillərdən başqa üzvi həlledici təbəqənin həcmi və ekstraksiyaların sayı təsir göstərir.

   

 

Maddənin müxtəlif həlledici təbəqəsində olan liqandların miqdarının bir-birinə nisbəti ekstraksiya ədədi adlanir.

 yəni  olarsa, onda 

Su fazasındakı maddənin ümumi miqdarı msu = 1 olduqda

 

Ümumi miqdar  olar

Bir dəfə ekstraksiya apardıqdan sonra su mühitində qalan maddənin miqdarı

 

2 dəfə ekstraksiyadan sonra

 

 

 

n dəfə ekstraksiya etdikdən sonra üzvi həlledici mühitinə keçən maddənin miqdarı aşağdakı kimi olur.

 

Bu düsturlar ekstraksiyanı düzgün aparmağa imkan verir.

 Ditizonun xloroformdakı məhlulu ilə neçə dəfə ekstraksiya etmək lazımdır ki, Cd2+ ionunun 99,99%-i üzvi həlledici təbəqəsinə keçsin.

E = 4 Vsu = 1 Vüz = 0,2 (1: 0,2=5)

Deməli üzvi həlledicinin həcmi suyun həcmindən 5 dəfə azdır.

Yəni 5Vüz = Vsu

 

O düsturdan istifadə edirik və maddənin su fazasındakı miqdarı 0,01 q olur.

 msu = 0,01 

  

 

 

Bəzən maye ekstraksiya üsulu ilə 2 maddənin qarışığını ayırmaq lazım ......Belə maddələri 1-1-indən ayırmaq üçün ayırma faktoru adlanan kəmiyyətdən istifadə edilir. (F)

  -ayrılan maddələrin paylanma əmsalının 1-1-inə nisbətidir.

Ayırma faktoru nə qədər çox olarsa maddələrin 1-1-indən ayrılması effektiv olar. Kimyəvi analizin təşkilində maddələrin 1-1-indən ayrılmasında ayrılma faktorunun ədədi qiyməti -əhəmiyyət kəsb edir. Əgər ayrılma faktorunun qiyməti müəyyən bir həlledicidə azdırsa onun ədədi qiymətini müvafiq bir həlledici seçməklə artırmaq olar. Maddələri bir-birindən tam ayrılması (təkrar ekstraksiya etməklə) prosesi üçün 2 üsul tətbiq etmək olar.

1) Çox mərhələli düz axınlı ekstraksiya. Bunun mahiyyəti su mühitində maddəni bir neçə dəfə ekstraksiya etməkdir. Bu üsuldan o zaman istifadə olunur ki, F-in qiyməti böyük olsun.

2) Çoxmərhələli əksaxınlı ekstraksiyada üzvi həlledicini yenidən distillə suyu ilə ekstraksiya edilir. Bu zaman maddənin hissəsi su mühitinə keçir. İlkin su mühitinə üzvi həlledici əlavə edilir.Üzvi həlledici (yeni su ilə).... ekstraklsiya edilir və təkrar olunur. Son zamanlar polibuferli ekstraksiya üsulu işlənir. Bu ekstraksiya prosesinin müəyyən mərhələsində pH-ın dəyişməyə.... əsaslanır. Ekstraksiya xüsusi qurğuda aparılır. Ekstraksiya məqsədilə işlədilən həlledicilərə aşağıdakı tələblər qoyulur.

1. Su ilə qarışmamalıdır.

2. Selektiv olmalıdır.

3. Onun həcmi təyin edilən maddənin həcmindən nisbətən çox olmalıdır.

4. ...Sıxlığı suyun sıxlığından maksimal dərəcədə fərqlənməlidir.

5. Özlülüyü çox olmamalı.

6. Tez alışan olmamalı.

7. Ucuz başa gəlməlidir.

Ekstraksiyada üzvi həlledici kimi, CHCl3, C6H6 və s. istifadə edilir.

 Üzvi reaktiv kimi: dimetil qlioksim, ditizon, 8-oksixinolindən və s. istifafdə edilir. Eyni reaktivin köməyi ilə kationlar qarışığını bir-birindən ayırmaq olar.

(Bi3+, Ni2+, Fe2+) qarışığını ditizonun CCl4-da məhlulu ilə ekstraksiya edilir.

pH=1 olduqda Bi3+ ekstraksiya olunur

pH=5 olduqda Ni2+ ekstraksiya olunur

pH=8 olduqda Fe2+ ekstraksiya olunur

Ekstraksiya aşağıdakı məqsədlər üçün tətbiq edilir.

1. İonları 1-1-dən ayırmaq üçün

2. Kationların və anionların vəsfi analizində

3. Miqdari analiz məqsədilə ekstraksionofotometrik analizdə -yəni maddə kompleks birləşmə şəklində su mühitindən üzvi həlledici mühitinə keçir və rəng intensivliyi öyrənilir.

4. Maye ekstraksiya üsulu əsasında, paylayıcı xromatoqrafiya üsulunda istifadə olunur.