

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده علوم پایه

مرکز همدان

پایان نامه

برای دریافت مدرک کارشناسی ارشد

رشته شیمی تجزیه

گروه شیمی

عنوان پایان نامه :

اندازه گیری مقادیر جزئی ویتامین B₁ (تیامین هیدروکلراید) در مواد دارویی به روش استخراج-اسپکتروفتومتری بر اساس تشکیل زوج یون

دانشجو:

نادیه بادکیو

استاد راهنما:

دکتر علی یگانه فعال

استاد راهنمای همکار:

دکتر علی دانشفر

استاد مشاور:

پروفسور سیدجواد صابونچی

بهمن ۱۳۹۰

تاریخ :
شماره :



استان همدان
بسمه تعالی

صور تجلسه دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

جلسه دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد خانم نادیه بادکیو دانشجوی رشته شیمی (گرایش تجزیه) به شماره دانشجویی ۸۷۰۰۰۴۰۶۲ تحت عنوان: « اندازه گیری مقادیر جزیبی ویتامین B₁ (تیامین هیدروکلراید) در موارد دارویی به روش استخراج - اسپکتروفتومتری براساس تشکیل زوج یون» با حضور هیأت داوران در روز شنبه مورخ ۹۰/۱۱/۲۹ ساعت ۱۳ درمحل سالن دفاع (ساختمان جدید آموزشی) دانشگاه پیام نور همدان برگزارشد و پس از بررسی پایان نامه مذکور با نمره ۱۹/۹۲ و با حروف نوزده ونودودو صدم تمام با درجه عالی مورد تأیید واقع شد.

اعضا هیأت داوران

| ردیف | نام و نام خانوادگی | هیأت داوران | مرتبہ دانشگاهی | دانشگاه / موسسه | امضاء |
|------|-------------------------------|--|----------------|--------------------------|-------|
| ۱ | دکتر علی یگانه فعال | استاد راهنما | استادیار | دانشگاه پیام نور قم | |
| ۲ | دکتر علی دانشفر | استاد راهنمای همکار | دانشیار | دانشگاه ایلام | |
| ۳ | دکتر سید جواد سیدزاده صابونچی | استاد مشاور | استاد | دانشگاه بوعلی سینا همدان | |
| ۴ | دکتر اسماعیل تماری | استاد داور داخلی | استادیار | دانشگاه پیام نور همدان | |
| ۵ | دکتر رضا تبارکی | استاد داور خارجی | استادیار | دانشگاه ایلام | |
| ۶ | دکتر عباس امینی منش | نماینده گروه و مدیر گروه علوم پایه استان همدان | استادیار | دانشگاه پیام نور همدان | |

قدردانی:

بسیار خوشحالم که توفیقی به من عنایت شد تا بتوانم در حله‌ی اول، مراحل شکر و سپاس خود را نسبت به خداوندی که لطف و بخشش همیشه قرین راهم بوده است ربه جای آورم.

در مرتبه‌ی دوم، شکر از کسانی نمایم که در رسیدن به اهدافم بهره، واسطه‌ی این فیض شده‌اند. با ائمتان سیکران از مساعدت های بی دریغ و شکر خالصانه خدمت، دوست و بهکار خوبم جناب مهندس صبح شیری که با سه‌ی صدر، مراد انجام این مهم یاری نمود.

با سپاس فراوان از رهنمود های بی شائبه‌ی اساتید راهنمای بزرگوارم آقایان دکتر علی دانشفر و دکتر علی یگانه و مشاور کرامی جناب آقای پر فزور جواد صابونچی و درود فراوان به محضر این بزرگواران که چراغ روشنگر راه من بودند. از استاد گرانقدرم، جناب آقای دکتر اسماعیل تباری کمال شکر را دارم که این پایان نامه جبران گوشه‌ای از زحمات ایشان می باشد. با شکر از مادر و تمامی خواهر و برادرانم به پاس ایثار و کرمای امید بخش وجودشان.

با سپاس فراوان از عاظمه‌ی سرشار و وجود پر مهر دحترم، پانیز، که مرا همیشه یار و یاور است.

تقدیم:

«به روح پرفتوح پدرم که یادش امید

:

زندگی پر از دردم می بخشد»

چکیده:

بیان موضوع: اندازه‌گیری مقادیر جزئی ویتامین B₁ (تیامین هیدروکلراید) در مواد دارویی به روش استخراج-اسپکتروفتومتری بر اساس تشکیل زوج یون.

هدف: تعیین شرایط بهینه و اندازه‌گیری مقادیر جزئی ویتامین B₁ (تیامین هیدروکلراید) در مواد دارویی.

روش تحقیق: این روش براساس تشکیل زوج یون بین تیامین و رنگ متیل تیمول بلو در محیط بافری انجام شده که شرایط استخراج بهینه گردیده است. زوج یون حاصل از فاز آبی به فاز آلی کلروفرم استخراج گردید و سپس اختلاف جذب آن نسبت به شاهد که فاقد نمونه بود به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis در طول موج ۴۸۷ نانومتر اندازه‌گیری شد.

یافته‌ها: پارامترهای مختلف مانند pH، حجم بافر، حجم حلال آلی، غلظت رنگ، زمان تشکیل زوج یون و اثر سایر یون‌ها مورد بررسی قرار گرفت. منحنی کالیبراسیون در محدوده ۰/۰۹۰-۹/۲۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر رسم شد. ضریب همبستگی ۰/۹۹۸، حد تشخیص ۰/۰۵۶ میکروگرم بر میلی لیتر و انحراف استاندارد نسبی برای غلظت‌های ۳ و ۵/۵ میکروگرم بر میلی لیتر به ترتیب ۳/۶۷٪ و ۴/۳۸٪ گزارش می‌شود.

واژگان کلیدی: متیل تیمول بلو، تیامین هیدروکلراید، اسپکتروفتومتری، زوج - یون.

فصل اول: مقدمه و تئوری

| | |
|---|----|
| ۱-۱- مقدمه | ۲ |
| ۱-۱-۱- استخراج با حلال | ۲ |
| ۲-۱- استخراج مایع- مایع | ۲ |
| ۳-۱- روابط توزیع | ۳ |
| ۴-۱- ضریب تقسیم | ۴ |
| ۵-۱- نسبت توزیع | ۵ |
| ۶-۱- شرایط کامل شدن استخراج | ۵ |
| ۷-۱- گزینش پذیری یک استخراج | ۶ |
| ۸-۱- انواع روشهای استخراج | ۷ |
| ۱-۸-۱- استخراج منفصل | ۷ |
| ۲-۸-۱- استخراج پیوسته | ۸ |
| ۹-۱- طبقه‌بندی استخراج مایع- مایع | ۸ |
| ۱-۹-۱- استخراج کننده‌های بی‌اثر | ۸ |
| ۲-۹-۱- استخراج کننده‌های اسیدی | ۹ |
| ۱-۲-۹-۱- سیستم‌های کی‌لیت کننده | ۹ |
| ۲-۲-۹-۱- تعویض کننده‌های یونی و سیستم‌های اونیوم | ۱۰ |
| ۳-۹-۱- استخراج کننده‌های بازی | ۱۲ |
| ۴-۹-۱- استخراج کننده‌های سولواته کننده | ۱۳ |
| ۱-۱۰-۱- طبقه‌بندی فرایند استخراج براساس مکانیسم | ۱۳ |
| ۱-۱۱-۱- طبقه‌بندی استخراج براساس جنس ماده استخراج شونده | ۱۴ |
| ۱-۱۱-۱- ترکیبات مولکولی یا گونه‌های کروالانسی بدون بار | ۱۵ |
| ۲-۱۱-۱- گونه‌های الکترووالانس بدون بار | ۱۶ |
| ۱-۱۲-۱- استخراج جفت یون | ۱۷ |
| ۱-۱۳-۱- سیستم دوفازی آبی (ATPS) | ۱۹ |
| ۱-۱۴-۱- اساس سیستم‌های دوفازی آبی | ۲۱ |
| ۱-۱۵-۱- سیستم‌های پلی اتیلن گلیکول- دکستران | ۲۳ |

- ۱۶-۱- مزایای سیستم‌های دوفازی آبی ۲۳
- ۱۷-۱- ویتامین (B₁) ۲۴
- ۱-۱۷-۱- عملکرد تیامین در بدن ۲۵
- ۲-۱۷-۱- متابولیسم و دفع ۲۵
- ۳-۱۷-۱- منابع غذایی تیامین ۲۵
- ۱۸-۱- متیل تیمول بلو ۲۶
- ۱۹-۱- مروری بر تحقیقات انجام شده به منظور جداسازی و تعیین غلظت تیامین ۲۷
- ۲۰-۱- سوربیک اسید ۲۸
- ۲۱-۱- مروری بر تحقیقات انجام شده به منظور جداسازی و تعیین غلظت سوربیک اسید ۳۰

فصل دوم: کارهای تجربی

- ۱-۲- اندازه‌گیری مقادیر جزئی ویتامین B₁ در مواد دارویی ۳۲
- ۱-۱-۲- مقدمه ۳۲
- ۲-۲- دستگاه‌ها ۳۲
- ۳-۲- مواد مورد استفاده ۳۲
- ۴-۲- تهیه محلول‌ها ۳۲
- ۱-۴-۲- تهیه محلول متیل تیمول بلو ۳۲
- ۲-۴-۲- تهیه محلول تیامین ۳۳
- ۳-۴-۲- تهیه محلول‌های بافر ۳۳
- ۵-۲- واکنش مورد بررسی ۳۴
- ۶-۲- طیف جزیی متیل تیمول بلو ۳۴
- ۷-۲- بررسی اثر عوامل مختلف بر میزان استخراج ۳۵
- ۱-۷-۲- بررسی اثر pH ۳۶
- ۲-۷-۲- بررسی اثر حجم بافر pH=۷ ۳۷
- ۳-۷-۲- بررسی اثر غلظت متیل تیمول بلو ۳۸
- ۴-۷-۲- انتخاب بهترین حجم حلال مصرفی ۴۰
- ۵-۷-۲- بررسی اثر زمان تشکیل زوج یون در بالن حجمی ۴۲
- ۶-۷-۲- بررسی زمان تعادل در درون قیف ۴۳
- ۷-۷-۲- بررسی اثر زمان بهم‌زدن ۴۳
- ۸-۷-۲- بررسی اثر نمک سدیم کلرید ۴۵

| | |
|----|--|
| ۴۶ | ۸-۲- رسم منحنی کالیبراسیون |
| ۴۸ | ۹-۲- ارقام شایستگی |
| ۴۸ | ۱-۹-۲- محدوده خطی |
| ۴۸ | ۲-۹-۲- ضریب همبستگی |
| ۴۸ | ۳-۹-۲- حد تشخیص (LOD) |
| ۴۹ | ۴-۹-۲- انحراف استاندارد نسبی روش (RSD) یا تکرارپذیری روش |
| ۵۱ | ۱۰-۲- بررسی اثر مزاحمت کاتیون‌ها و آنیون‌ها |
| ۵۳ | ۱۱-۲- اندازه‌گیری مقادیر جزئی سوربیک اسید در نمونه‌های غذایی به روش ATPS |
| ۵۳ | ۱-۱۱-۲- مقدمه |
| ۵۳ | ۱۲-۲- دستگاه‌ها |
| ۵۳ | ۱۳-۲- مواد مورد استفاده |
| ۵۳ | ۱-۱۳-۲- تهیه محلول سوربیک اسید |
| ۵۴ | ۱۴-۲- طیف جذبی سوربیک اسید |
| ۵۴ | ۱۵-۲- بررسی اثر عوامل مختلف بر میزان استخراج |
| ۵۵ | ۱-۱۵-۲- بررسی اثر مقدار پلی اتیلن گلیکول (PEG) |
| ۵۶ | ۲-۱۵-۲- بررسی اثر مقدار پلی اتیلن گلیکول ۴۰۰۰ |
| ۵۸ | ۳-۱۵-۲- بررسی اثر نوع نمک |
| ۵۹ | ۴-۱۵-۲- بررسی اثر مقدار نمک سدیم سولفات |
| ۶۱ | ۵-۱۵-۲- بررسی اثر pH |
| ۶۲ | ۶-۱۵-۲- بررسی اثر دما |
| ۶۴ | ۷-۱۵-۲- بررسی اثر زمان سانتریفیوژ |
| ۶۴ | ۱۶-۲- رسم منحنی کالیبراسیون |
| ۶۶ | ۱۷-۲- ارقام شایستگی |
| ۶۶ | ۱-۱۷-۲- محدوده خطی |
| ۶۶ | ۲-۱۷-۲- ضریب همبستگی |
| ۶۷ | ۳-۱۷-۲- حد تشخیص |
| ۶۸ | ۴-۱۷-۲- بررسی صحت، دقت و انحراف استاندارد نسبی |
| ۷۱ | ۱۸-۲- بررسی اثر مزاحمت کاتیون‌ها و آنیون‌ها |

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

| | |
|----|--|
| ۷۴ | ۳-۱- تعیین تیامین در نمونه های حقیقی |
| ۷۴ | ۳-۱-۱- آماده سازی نمونه |
| ۷۴ | ۳-۲- اندازه گیری مقدار تیامین در نمونه حقیقی |
| ۷۶ | ۳-۳- نتیجه گیری بخش اول |
| ۷۷ | ۳-۴- تعیین سوربیک اسید در نمونه حقیقی |
| ۷۷ | ۳-۴-۱- آماده سازی نمونه |
| ۷۸ | ۳-۴-۲- اندازه گیری مقدار سوربیک اسید در نمونه حقیقی به روش افزایش استاندارد..... |
| ۷۹ | ۳-۵- نتیجه گیری بخش دوم |
| ۸۰ | منابع |
| ۸۸ | چکیده لاتین |

فهرست جداول

| | |
|-------------|------------|
| عنوان | صفحه |
|-------------|------------|

فصل اول

| | |
|----|--|
| ۲۲ | جدول (۱-۱) سیستم های پلیمری دوفازی آبی |
|----|--|

فصل دوم

| | |
|----|---|
| ۳۶ | جدول (۱-۲) تغییرات شدت جذب با pH مختلف بر حسب نوع بافر |
| ۳۸ | جدول (۲-۲) تغییرات جذب بر حسب نوع بافر با pH=۷ |
| ۳۹ | جدول (۳-۲) تغییرات جذب بر حسب حجم رنگ متیل تیمول بلو |
| ۴۱ | جدول (۴-۲) تغییرات جذب بر حسب حجم حلال استخراج کننده |
| ۴۲ | جدول (۵-۲) تغییرات جذب بر حسب زمان بر روی تشکیل زوج یون |
| ۴۴ | جدول (۶-۲) تغییرات جذب بر حسب زمان بهم زدن |
| ۴۵ | جدول (۷-۲) تغییرات جذب با افزایش محلول نمک طعام ۲٪ مولار در حجم های مختلف |
| ۴۷ | جدول (۸-۲) تغییرات جذب بر حسب تغییرات غلظت تیامین |
| ۴۹ | جدول (۹-۲) جذب شاهد در ده بار آزمایش نسبت به حلال کلروفورم |
| ۵۰ | جدول (۱۰-۲) غلظت های محاسبه شده برای ده بار اندازه گیری تیامین |
| ۵۱ | جدول (۱۱-۲) غلظت های محاسبه شده برای یازده بار اندازه گیری در غلظت ۵/۵ میکرو گرم بر میلی لیتر |
| ۵۲ | جدول (۱۲-۲) بررسی اثر مزاحمت کاتیونها و آنیونها |

- جدول (۲-۱۳) تغییرات جذب برحسب نوع پلی اتیلن گلیکول..... ۵۶
- جدول (۲-۱۴) تغییرات جذب برحسب مقدار پلی اتیلن گلیکول..... ۵۷
- جدول (۲-۱۵) تغییرات جذب برحسب نوع نمک..... ۵۹
- جدول (۲-۱۶) تغییرات جذب برحسب مقدار سدیم سولفات..... ۶۰
- جدول (۲-۱۷) تغییرات جذب برحسب pH های مختلف..... ۶۲
- جدول (۲-۱۸) تغییرات جذب برحسب دماهای مختلف..... ۶۳
- جدول (۲-۱۹) تغییرات جذب برحسب تغییرات غلظت سوربیک اسید..... ۶۵
- جدول (۲-۲۰) جذب شاهد در یازده آزمایش نسبت به پلی اتیلن گلیکول (۴۰۰۰)..... ۶۸
- جدول (۲-۲۱) غلظتهای محاسبه شده برای سه بار اندازه گیری سوربیک اسید در روز اول..... ۶۹
- جدول (۲-۲۲) غلظتهای محاسبه شده برای سه بار اندازه گیری سوربیک اسید در روز دوم..... ۷۰
- جدول (۲-۲۳) غلظتهای محاسبه شده برای اندازه گیری سوربیک اسید در روز سوم..... ۷۰
- جدول (۲-۲۴) بررسی دقت روش استخراج سوربیک اسید در ۳ اندازه گیری متوالی..... ۷۱
- جدول (۲-۲۵) بررسی اثر مزاحمت کاتیونها و آنیونها..... ۷۲

فصل سوم

- جدول (۳-۱) اندازه گیری در نمونه حقیقی به صورت قرص ۱۰۰ میلی گرمی از شرکت جالینوس..... ۷۵
- جدول (۳-۲) اندازه گیری در نمونه حقیقی به صورت قرص ۳۰۰ میلی گرمی از شرکت داروسازی تهران شیمی..... ۷۶
- جدول (۳-۳) اندازه گیری در نمونه حقیقی آب پرتقال و زردآلو با استفاده از افزایش استاندارد.. ۷۸

فهرست اشکال

عنوان..... صفحه

فصل اول

- شکل (۱-۱) (III) به فاز آلی..... ۱۱
- شکل (۲-۱) ساختار تیامین..... ۲۵
- شکل (۳-۱) ساختمان متیل تیمول بلو..... ۲۶
- شکل (۴-۱) ساختار سوربیک..... ۲۹

فصل دوم

- شکل (۱-۲) طیف جذبی متیل تیمول بلو نسبت به شاهد..... ۳۵
- شکل (۲-۲) اثر بافرهای مختلف pH مختلف..... ۳۷

- شکل (۳-۲) اثر حجم بافر با $\text{pH} = 7$ بر روی استخراج ۳۸
- شکل (۴-۲) منحنی تغییرات جذب بر حسب حجم رنگ متیل تیمول بلو ۴۰
- شکل (۵-۲) منحنی تغییرات جذب بر حسب حجم حلال مصرفی (کلروفرم) برای استخراج ... ۴۱
- شکل (۶-۲) اثر زمان بر روی تشکیل زوج یون بر اختلاف جذب نمونه و شاهد ۴۳
- شکل (۷-۲) اثر زمان بهم زدن بر اختلاف جذب نمونه و شاهد برای استخراج تیامین ۴۴
- شکل (۸-۲) بررسی اثر حجم محلول نمک طعام ۲٪ مولار در حجم‌های مختلف ۴۶
- شکل (۹-۲) تغییرات جذب بر حسب تغییر غلظت تیامین ۴۷
- شکل (۱۰-۲) طیف جذبی سوربیک اسید نمونه ۵۴
- شکل (۱۱-۲) اثر نوع پلی اتیلن گلیکول با جرم مختلف ۵۶
- شکل (۱۲-۲) اثر مقادیر مختلف پلی اتیلن گلیکول ۵۸
- شکل (۱۳-۲) اثر نوع نمک بر روی استخراج ۵۹
- شکل (۱۴-۲) اثر مقدار نمک سدیم سولفات بر روی استخراج ۶۱
- شکل (۱۵-۲) بررسی اثر pH های مختلف بر میزان استخراج ۶۲
- شکل (۱۶-۲) بررسی اثر دماهای مختلف بر میزان استخراج ۶۳
- شکل (۱۷-۲) تغییرات جذب بر حسب تغییر غلظت سوربیک اسید ۶۶

فصل اول

مقدمه و تئوری

۱-۱- مقدمه

۱-۱-۱- استخراج با حلال

استخراج با حلال یکی از قدیمی ترین روشهای مورد استفاده در علم جداسازی می باشد. به وضوح این روش در سالهای گذشته بعنوان یک روش جداسازی قوی شناخته شده است. یکی از اولین نمونه‌های استخراج در شیمی بوسیله پلوت^۱ در سال ۱۸۴۲ برای خالص سازی اورانیل نیترات با استفاده از استخراج محلولهای آبی در اتر انجام شد [۱].

این روش در سال ۱۸۶۷ برای جداسازی کبالت از نیکل، طلا از پلاتین و آهن از دیگر فلزات استفاده شده است. از هنگام کاربرد اولیه اترها برای استخراج فریک کلراید از محلول اسید هیدروکلریک سیستم استخراج پیشرفت بیشتری پیدا کرد [۲ و ۱].

استخراج مایع - مایع^۲ رایج ترین شکل استخراج با حلال است. روش استخراج با حلال در شیمی تجزیه، رادیوشیمی، صنایع شیمیایی نفت و گاز، صنعت داروسازی، فرآیند سوختهای هسته‌ای و اخیراً در بیشتر فرآیندهای هیدرومتالورژی توسعه یافته است. اساس استخراج مایع ف مایع توزیع^۳ نابرابر یک جسم بین دو حلال غیر قابل امتزاج است که در طی فرآیند استخراج، جسم مورد نظر که از پیش در یکی از حلالها (معمولاً آب) حل شده است، به حلال غیر قابل اختلاط دیگر (حلال آلی) انتقال می یابد [۳].

روش استخراج با حلال از دیرباز برای حذف مواد ناخواسته یا بدست آوردن مواد مورد توجه قرار گرفته است. از جمله مزایای استخراج مایع - مایع، سرعت، سادگی و قابلیت کاربرد برای مقادیر کم^۴ و گزینش پذیری زیاد این روش است [۴].

۱-۲- استخراج مایع - مایع

متداول ترین روش استخراج، استخراج مایع - مایع می باشد که براساس توزیع جسم حل شونده بین دو حلال غیر قابل امتزاج می باشد. که در آن جسم از یک حلال مایع به حلال دیگر انتقال می یابد این پدیده را توزیع (مایع - مایع) می نامند. که معمولاً دو مایع بکار رفته یکی از آنها

۱- Peligot

۲- Liquid-Liquid extraction

۳- Distribution

۴- Trace

آب و دیگری یک حلال آلی با قطبیت کم است که نقش استخراج کننده را ایفا می کند. جسم حل شونده که در هر دو فاز قابل حل باشد بین دو فاز در یک نسبت معین توزیع می شود. ماده استخراج کننده در استخراج مایع-مایع از طریق مکانیسم های مختلف نظیر تشکیل کی لیت، تشکیل جفت -یون، حلال پوشی، مبادله یون، تشکیل کمپلکس و غیره با جسم استخراج شونده وارد عمل می شود و محصول واکنش با عبور از فاز آبی به فاز آلی، از سایر مواد موجود در فاز جدا می شود. وقتی که پتانسیل شیمیایی جسم حل شونده در هر دو فاز یکسان باشد یک تعادل بدست می آید. روش های استخراج در هر دو سطح غلظتی ماکرو و بسیار کم دارای کاربرد می باشند. استخراج کننده ممکن است مایع یا جامد باشد که در صورت جامد بودن، آنرا در مایع مناسبی بنام رقیق کننده حل می کنند [۴].

طبقه بندی متنوعی برای سیستم های استخراج ساخته شده است. استخراج معمولاً در مدت چندین دقیقه و با استفاده از وسایل کاملاً ساده انجام می شود. اجزاء یک محلول می توانند بطور انتخابی از محلول آبی به حلال آلی و مجدداً از فاز آلی به آبی استخراج شوند. جداسازی مطلوب تحت تأثیر چندین پارامتر شیمیایی، از جمله pH، عامل پوشاننده^۱، حلال، قدرت یونی و عامل استخراج کننده می باشد [۴].

یک سیستم استخراج مفید برای میکرو-آنالیز ممکن است برای استفاده در مقیاس بزرگ مفید نباشد [۵].

۱-۳- روابط توزیع

مکانیسم تبادل مولکولهای جسم حل شونده از یک حلال مایع به حلال مایع دیگر را توزیع یا تقسیم مایع-مایع می گویند و از جسمی که توزیع آن مورد نظر است، به عنوان توزیع شونده نام می برند. کلروفرم، تتراکلریدکربن و دی کلرومتان، حلال های متداولی هستند که چگالی بیشتری از آب دارند و زیر لایه آبی قرار می گیرند و حلال های دیگر مانند دی اتیل اتر، هگزان، متیل ایزوبوتیل کتون، حلال های متداولی هستند که چگالی کمتری نسبت به آب دارند [۶].

۱-۴- ضریب تقسیم^۱

برای محلول های ایده آل ضریب تقسیم ماده A بین دو فاز بستگی به انرژی آزاد مورد نیاز برای انتقال یک مول ماده A از یک فاز به فاز دیگر دارد. اگر یک زوج محلول ایده آل بررسی شوند، پتانسیل شیمیایی جسم حل شونده تقسیم شده در دو فاز از روابط زیر بدست می آید [۶].

$$\mu_S = \mu_S^\circ + RT \ln N_S \quad (1-1)$$

$$\mu_M = \mu_M^\circ + RT \ln N_M \quad (2-1)$$

به ترتیب پتانسیل شیمیایی جسم حل شونده در فاز آبی و فاز استخراج کننده، μ_S و μ_M به ترتیب پتانسیل شیمیایی در حالت استاندارد، N_S و N_M کسر مولی جسم حل شونده در این فازها می باشد. در حالت تعادل، پتانسیل شیمیایی جسم حل شونده در دو فاز یکسان است [۷].

$$\mu_M^\circ + RT \ln N_M = \mu_S^\circ + RT \ln N_S \quad (3-1)$$

$$\ln \frac{N_S}{N_M} = \frac{(\mu_M^\circ - \mu_S^\circ)}{RT} \quad (4-1)$$

$$\frac{N_S}{N_M} = K_d = \exp\left(\frac{-\Delta\mu^0}{RT}\right) \quad (5-1)$$

اختلاف در پتانسیل شیمیایی استاندارد، به صورت کار مورد نیاز برای انتقال یک مول از جسم حل شونده از یک فاز به فاز دیگر توصیف می شود. وقتی که با محلول های رقیق کار می کنیم غلظت جایگزین کسر مولی جسم حل شونده می شود [۷].

در واقع ضریب تقسیم مقیاسی از حلالیت نسبی گونه های خاص در هر دو فاز می باشد و می تواند از اطلاعات حلالیت تخمین زده شود [۶].

۱- Partition coefficient

۱-۵- نسبت توزیع^۱

نسبت توزیع یک جسم بین یک فاز آبی و یک فاز آلی به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$D = \frac{[A]_o}{[A]_a} \quad (6-1)$$

$[A]$ نشان دهنده غلظت کل جسم حل شونده A در همه شکل‌های شیمیایی در فاز آلی و مخرج کسر غلظت کل A در همه شکل‌های شیمیایی در فاز آبی است. غلظت کل در هر فاز از طریق روش‌های آزمایشگاهی تعیین می‌شود. برای سیستم‌هایی که گونه‌های توزیع شده در هر دو فاز شکل‌های یکسانی دارند $K \approx D$ می‌باشد و دقیقاً $K_d = D \left(\frac{\gamma_{org}}{\gamma_{aq}} \right)$ ، γ_{org} و γ_{aq} به ترتیب بیانگر ضریب فعالیت^۲ گونه توزیع شونده در فاز آلی و فاز آبی می‌باشند [۷].

۱-۶- شرایط کامل شدن استخراج

عوامل اصلی کامل شدن استخراج نه تنها به مقدار نسبت توزیع بلکه به نسبت حجم فازها $\left(\frac{V_o}{V_a} \right)$ و تعداد دفعات استخراج انجام شده نیز بستگی دارد. فقط وقتی که نسبت توزیع بزرگ است احتمال حذف یک مقدار کمی از جسم حل شونده در یک بار استخراج وجود دارد. غلظت جسم حل شونده (C) در فاز آبی بعد از یک تعادل با استفاده از حجم فاز آبی (V_a)، حجم فاز آلی (V_o) و غلظت در فاز آلی (C_o) از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$C = C_o \left[\frac{V}{(DV_o + V_a)} \right] = C_o \left[\frac{1}{1 + D(V_o/V_a)} \right] \quad (7-1)$$

برای کامل تر شدن استخراج می‌توان از تکرار روش استخراج منفصل یا پیوسته استفاده نمود. بعد از n مرتبه استخراج، غلظت جسم حل شونده باقیمانده در فاز آبی (C_n) بصورت زیر بدست می‌آید:

۱- Distribution ratio

۲- Activity Coefficient

$$C_n = C_o \left[\frac{V_a}{(DV_o + V_a)} \right]^n \quad (8-1)$$

اگر نسبت توزیع (D) افزایش و نسبت حجم فارها نیز $(\frac{V_o}{V_a})$ افزایش پیدا کند میزان کامل شدن استخراج بیشتر می شود [۷].

استخراج زمانی بهتراست که به جای یک مقدار مشخص از فاز آلی چندین دفعه بخش‌های کوچکی از فاز استخراج کننده بکار گرفته شود. و در این حالت حجم کل باید برابر حجم تعداد دفعات باشد. برای نسبت حجمی واحد از یک فاز، مخرج کسر به مقدار $D+1$ کاهش یافته و به صورت زیر تغییر می‌یابد:

$$C = C_o \left[\frac{1}{1+D} \right] \quad (9-1)$$

رابطه بین درصد استخراج شده (%E) و نسبت توزیع بصورت زیر است:

$$\%E = 100 \cdot \frac{D}{D+1} \quad (10-1)$$

وقتی که درصد استخراج شده نزدیک به ۱۰۰٪ شود نسبت توزیع به سمت بی‌نهایت می‌رود. برای درصد استخراج در دامنه ۹۹-۱۰۰ درصد نسبت توزیع از ۹۹ تا بی‌نهایت تغییر خواهد کرد. مقادیر معنی دار D معمولاً به ۱۰۰۰۰ یا کمتر محدود می‌شود. اگر D بزرگتر از 10^4 و حجم فاز آبی ده برابر حجم فاز آلی باشد میزان درصد استخراج (%E) بیشتر از ۹۹/۹ درصد است. [۷].

۷-۱- گزینش پذیری یک استخراج

میزان جداسازی بستگی به اختلاف در نسبت توزیع اجزاء گوناگون بین دو فاز مایع دارد. اگر $D_1 \neq D_2$ باشد احتمال جداسازی اجزاء وجود دارد. و اگر نسبت‌های D_1 و D_2 برابر باشند باید تغییر شرایط ایجاد کرد تا مقادیر D با هم متفاوت باشند. [۶ و ۷].

اندازه جداسازی دو ماده توسط فاکتور جداسازی α بصورت زیر تعریف می‌شود:

$$\alpha = \frac{D_1}{D_2} \quad (11-1)$$

معمولاً در استخراج با حلال مقدار D بزرگتر را در صورت کسر قرار می دهند. همواره سعی بر این است که فاکتور جداسازی تا حد امکان بزرگ باشد. که این کار با انتخاب صحیح سیستم های استخراج و تنظیم حجم فازها امکان پذیر است. بهترین جداسازی با تنظیم نسبت های حجمی بر طبق معادله بوش - دنسن^۱ بصورت زیر بدست می آید.

$$\frac{V_o}{V_a} = \frac{1}{\sqrt{D_1 D_2}} \quad (12-1)$$

رای مثال اگر $D_1 = 10$ و $D_2 = 0.1$ باشد با یک بار استخراج $90/9$ درصد در جزء اول و $9/1$ درصد از جزء دوم انتقال می یابد. در دومین استخراج از همان محلول آبی مقدار کل جزء اول استخراج شده پیش از $99/2$ درصد بوده اما جزء دوم تا $17/4$ درصد افزایش می یابد. تنها وقتی که یکی از نسبت های توزیع نسبتاً بزرگ و دیگری خیلی کوچک باشد یک جداسازی تقریباً کامل با سرعت و به آسانی انجام می شود. اگر فاکتور جداسازی بزرگ باشد اما نسبت توزیع کوچک باشد برای این که استخراج هر دو جزء انجام شود لازم است که به وسیله پارامترهای شیمیایی مانند pH، یا عامل پوشاننده، از استخراج یکی از اجزاء جلوگیری کرد. وقتی که فاکتور جداسازی نزدیک به یک شود، لازم است که از روش های توزیع با جریان مخالف^۲ استفاده شود [۷].

۸-۱- انواع روشهای استخراج

۸-۱-۱- استخراج منفصل^۳

در استخراج منفصل تعداد مراحل تعادل کمی برای انتقال کامل اجزاء مورد نظر لازم می باشد. استخراج منفصل زمانی استفاده می شود که نسبت توزیع بزرگی برای جسم حل شونده مورد نظر به آسانی قابل دسترس باشد. برای مثال، اگر نسبت توزیع بیشتر از ۴ باشد ۳ بار استخراج برای انتقال ۹۹ درصد از ماده کافی است. معادله (۱۲-۱) نسبت های حجمی مورد نیاز را تعیین می کند [۸].

۱- Bush - Densen

۲- Counter current

۳- Batch Extraction

۱-۸-۲- استخراج پیوسته^۱

وقتی که نسبت توزیع پایین بوده اما فاکتور جداسازی بزرگ باشد از روشهای استخراج پیوسته استفاده می شود. در این روش یک جریان پیوسته از فاز حلال غیرقابل امتزاج فاز استخراج کننده از میان محلول حاوی گونه استخراج شونده عبور می کند و جسم حل شونده بطور پیوسته به فاز استخراج کننده انتقال می یابد. کارایی استخراج بستگی به عواملی از جمله نسبت تقسیم، ویسکوزیته فازها، حجم نسبی فازها، سطح تماس بین فازها و سرعت نسبی فازها دارد. وقتی که ماده استخراج کننده از میان محلول عبور می کند بهم زدن و حضور موانع در مسیر حرکت فازها باعث مؤثرتر و نزدیکتر شدن دو فاز می شود. در استخراج پیوسته مرحله تقطیر حلال استخراج کننده، میعان حلال استخراج کننده و عبور حلال مایع شده از میان محلول حاوی گونه استخراج شونده باید انجام گیرد. در بعضی مواقع حلال استخراج کننده سبکتر یا سنگین تر از حلال مایع استخراج شونده است. [۸ و ۹].

۱-۹- طبقه بندی استخراج مایع - مایع

براساس نوع استخراج کننده می توان استخراج را به چهار دسته تقسیم بندی کرد:

- ۱- استخراج کننده های بی اثر
- ۲- استخراج کننده های اسیدی
- ۳- استخراج کننده های بازی
- ۴- استخراج کننده های سولواته کننده [۹].

۱-۹-۱- استخراج کننده های بی اثر

این سیستم ساده است و استخراج کننده ها می توانند گونه های غیر قطبی را استخراج کنند. توزیع بین حلال بی اثر و آب بر اساس توزیع فیزیکی مولکولها استوار است. هیدروکربنهای آلیفاتیک غیر قطبی، هالوکربن ها، هیدروکربنهای آروماتیک و هیدروکربنهای ایجاد کننده پیوند هیدروژنی نظیر کلروفرم در ردیف حلالهای بی اثر قرار دارند. این حلالها که فاقد اتم دهنده الکترون هستند با کاتیونهای فلزی و یون هیدروژن پیوند کئوردیناسیون ایجاد نکرده و آنها را

^۱- Continuous Extraction