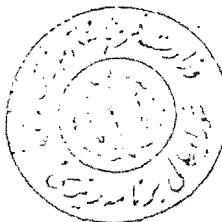


روشهای فیزیکی و شیمیائی جدا ساری

۶۲



تعداد واحد	: (۲+۱)
نوع واحد	: نظری - عملی
پیشناه	: شیمی تجزیه پیشرفت

صرفصل درمن : ۲ واحد نظری (۳۴ ساعت) ، یک واحد عملی (۳۴ ساعت)

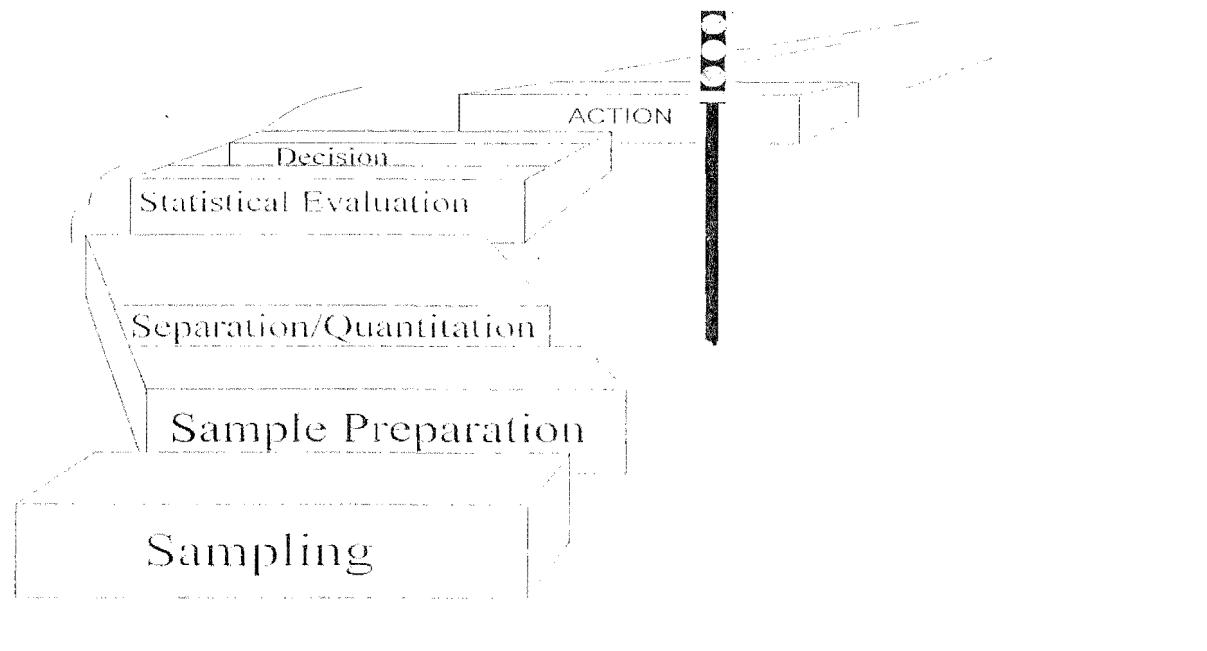
تفطیر جزء بجزء - سربلیمه کردن - استخراج مایع - مایع، همراه  
کننده های آلی مهدیشی ، سلولزی ، و کربن فعال در جدا ساری و کاربرد تجزیه ای  
آنها در صنایع پویا ، نساجی و کاغذها و راکتورهای هست ای ، روشهای متکی بر  
الله کردن الکتریکی - روشهای دیگر جدا ساری بیتلوریک - ذوب ناخود ،  
شناور ساری ( Floatation ) - جدا ساری با تشکیل کف - نفوذ حرارت  
جداساری با تشکیل کلاسترات و روشهای مشابه - روشهای غشایی -  
دیوالیز والکترو دیوالیز -

E. W. Berg, "Phys. & Chem. Methods of Separation"  
Mc Graw - Hill

J. A. Dean, "Chem. Separation Methods",  
Van Nostrand corp.

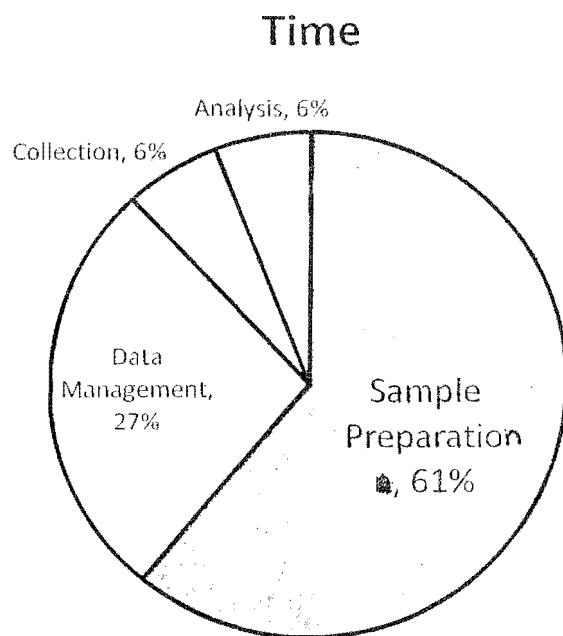
Peter, Hayes, Hieftie, "Chem. Separation and  
Meamements", Saunders.

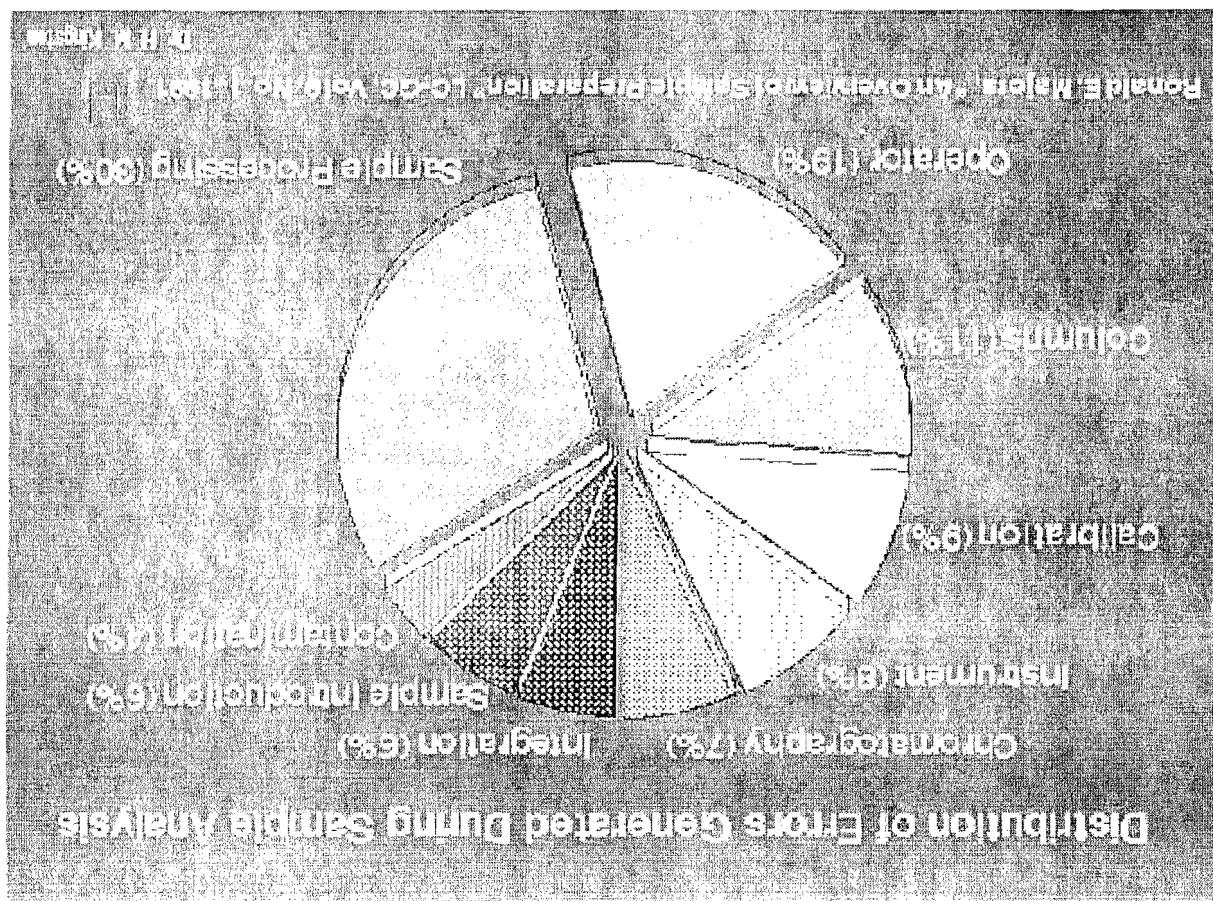
## Steps in Chemical Analysis



### Distribution of Time Analytical Chemists Spend on Sample Analysis

Ref: R. E. Majors, LC-GC, Vol. 9; No. 1; 1991





1

### Selenium and Tellurium

-ates, ites, or ides + H ( $\text{NaBH}_4$ )

-ates, ites, or ides +  $\text{Cl}_2$

### Arsenic

$\text{AsO}_2^{-3}$ ,  $\text{AsO}_3^{-3}$ ,  $\text{AsO}_4^{-3}$  + Zn +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (or  $\text{NaBH}_4$ )  
+  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$

----->  $\text{H}_2\text{Se}$  or  $\text{H}_2\text{Te}$

----->  $\text{SeCl}_2$  or  $\text{TeCl}_2$  +  $\text{TeCl}_4$

### Antimony

$\text{SbO}_3^{-3}$ ,  $\text{SbO}_4^{-3}$  +  $\text{HCl} + \text{HClO}_4$   
+ Zn +  $\text{H}_2\text{SO}_4$

----->  $\text{SbCl}_3$

----->  $\text{SbH}_3$

### Silicon

Silicates + HF +  $\text{H}_2\text{SO}_4$

----->  $\text{SiF}_4$

### Chromium

Chromates, chromites +  $\text{HCl} + \text{HClO}_4$

----->  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$

### Mercury

$\text{Hg}^{++}$  +  $\text{SnCl}_2$

----->  $\text{Hg} + \text{SnCl}_4$

$\text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$

----->  $\text{HgCl}_2$

### Halogens (F, Cl, Br, I)

$X_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$

----->  $\text{HX}$

### Phosphorus

$\text{PO}_3^{-3}$ ,  $\text{PO}_4^{-3}$  + Zn +  $\text{H}_2\text{SO}_4$

----->  $\text{PH}_3$

### Osmium

Osmates +  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$

----->  $\text{OsO}_4$

### Rhenium

Rhenates and perthenates +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$

----->  $\text{Re}_2\text{O}_7$

### Gold

Aurates +  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$

----->  $\text{AuCl}_4$

### Oxidation

Sulfides +  $\text{O}_2$

----->  $\text{SO}_2$

### Reduction by hydrogen

Oxides of inactive metals +  $\text{H}_2$

----->  $\text{H}_2\text{O}$  (steam) + M or weigh the metal residue

$\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ , He, Ne, Ar, Kr, and Xe all can be volatilized from their surroundings by gentle heating.

### Organic compounds

Convert to  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  and absorb each one;  $\text{CO}_2$  on NaOH coated on asbestos (*Ascarite*) and  $\text{H}_2\text{O}$  on  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  (*Anhydronite*).



### Carbon (inorganic)

Carbonates (except the alkali metals)

----->  $\text{MO} + \text{CO}_2$

Carbonates and bicarbonates + strong acid ( $\text{HCl}$ )

----->  $\text{CO}_2$

Cyanides + strong acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

-----> HCN

### Sulfur

Sulfites and bisulfites + strong acid ( $\text{HClO}_4$ )

----->  $\text{SO}_2$

Acid soluble sulfides + strong acid ( $\text{HClO}_4$ )

----->  $\text{H}_2\text{S}$

### Nitrogen

Nitrates and nitrites + strong acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ )

----->  $\text{NO}_2$

$\text{NH}_4^+$  + strong base ( $\text{KOH}$ )

----->  $\text{NH}_3$

### Fluorine

$\text{F}^-$  + strong acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ )

-----> HF

$\text{F}^-$  + Si +  $\text{H}_2\text{SO}_4$

----->  $\text{SiF}_4 + \text{H}_2\text{SiF}_6$

$\text{F}^-$  + B +  $\text{HClO}_4$

----->  $\text{BF}_3$

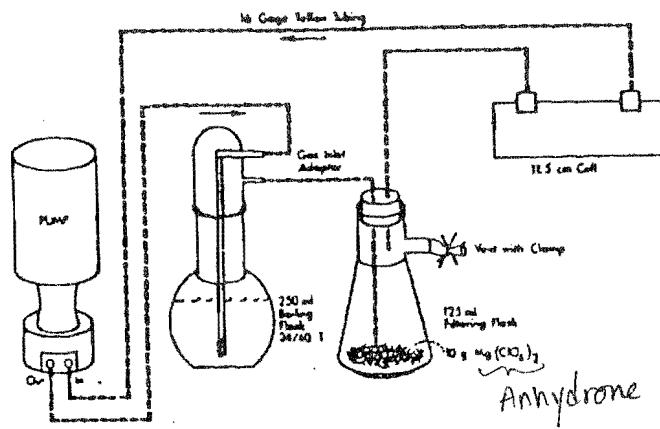
### Boron

$\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{HF} + \text{HClO}_4$

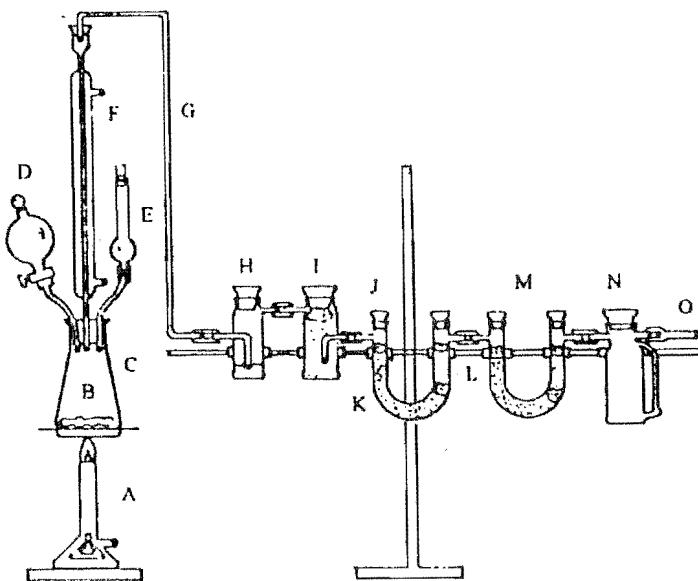
----->  $\text{BF}_3$

$\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$

----->  $(\text{CH}_3)_3\text{BO}_3$

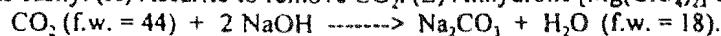


Apparatus for flameless atomic absorption analysis.

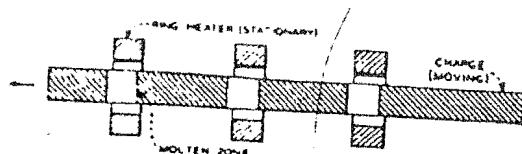


Knorr alkalimeter for the determination of CO<sub>2</sub>.

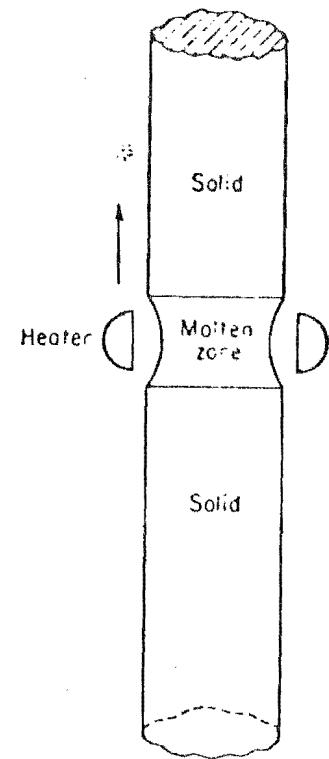
A gentle suction is applied to draw the gas in the desired direction. (A) Bunsen burner. (B) Sample. (C) Wide mouth Erlenmeyer reaction flask. (D) HCl reservoir. (E) Drying tube filled with Ascarite (NaOH on asbestos) to remove CO<sub>2</sub>. (F) Condenser to remove large amounts of water. (G) Z-shaped connecting tube. (H) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> scrubber to remove water, but let the weaker acid gases pass through. (I) CuSO<sub>4</sub> to remove HCl. (J) U tube for CO<sub>2</sub> absorption. Caution; soft glass breaks easily. (K) Ascarite to remove CO<sub>2</sub>. (L) Anhydron [Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] to absorb water.



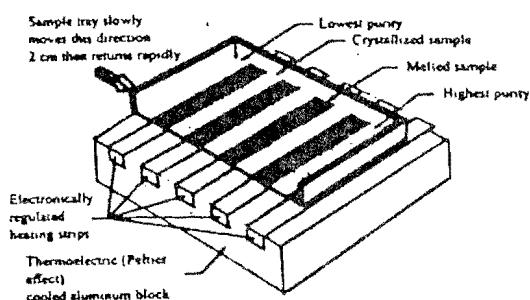
(M) Backup absorption tube. (N) Drying tower to remove any water vapor backing up from the aspirator. (O) To a water aspirator to draw the CO<sub>2</sub> through the system.



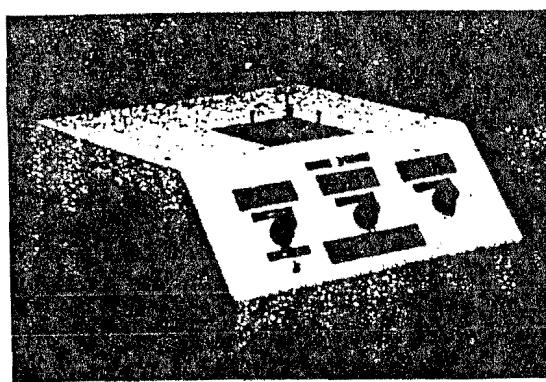
A 3-stage fixed heater with moveable charge.



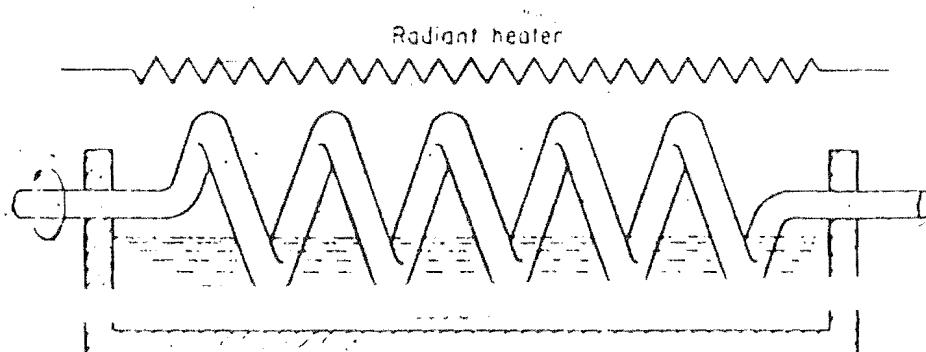
Floating-zone technique which produces a molten zone held in place by surface tension.



Purifier 10 zone refiner mechanism.  
(Courtesy - Design Scientific, Inc., Gainesville, GA)

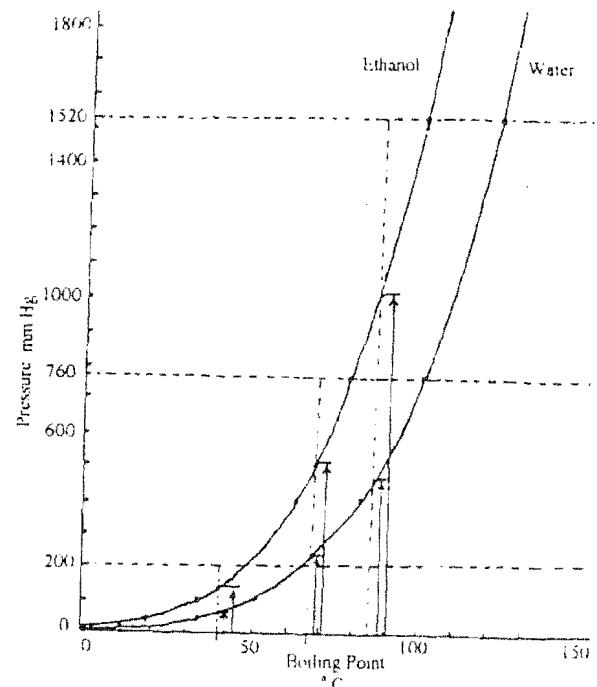
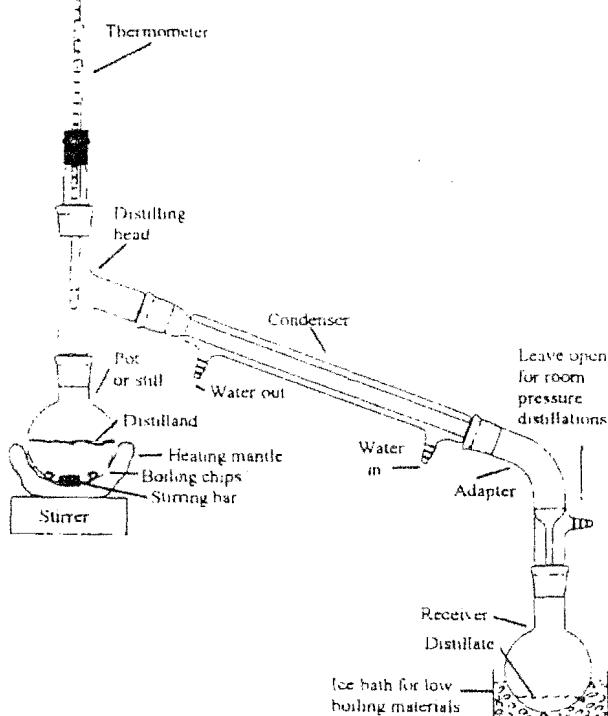
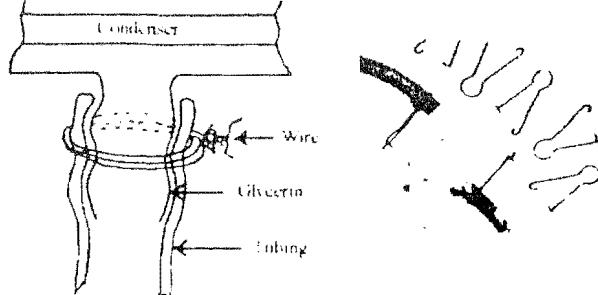


Purifier 10 zone refiner.  
(Courtesy - Design Scientific, Inc., Gainesville, GA)



Helical tube container for zone refining

Connecting tubing to a condenser.  
 Wire (left). Commercial clamp (right).  
 (Courtesy - Ace Glass Co., Vineland, NJ)



A plot of vapor pressure vs. temperature for water and ethanol.

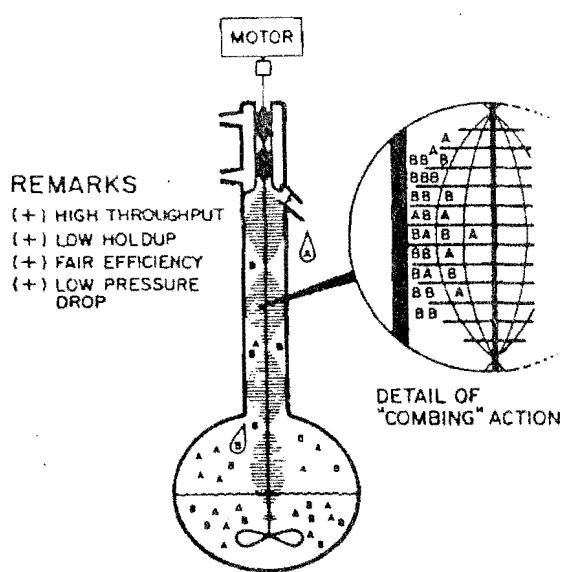
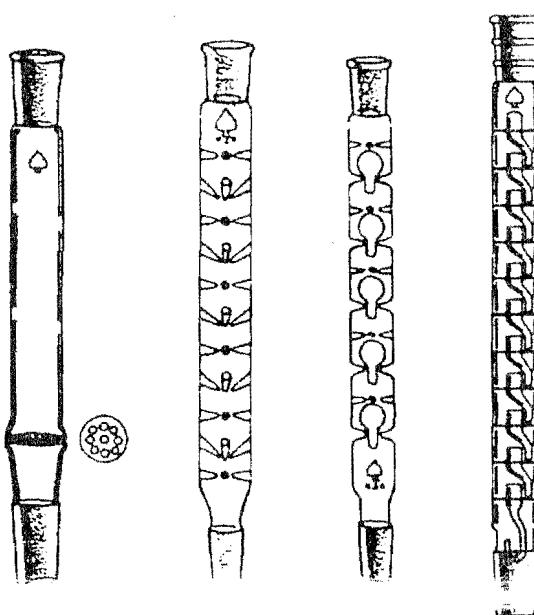
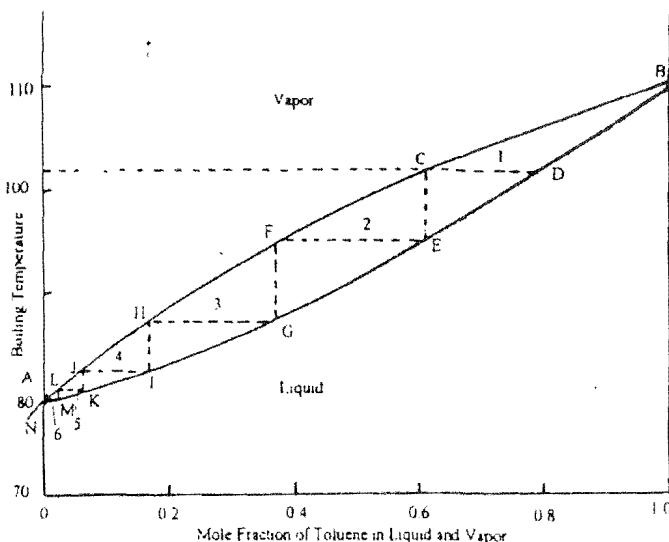


Diagram illustrating the principle of a metal mesh spinning band column.



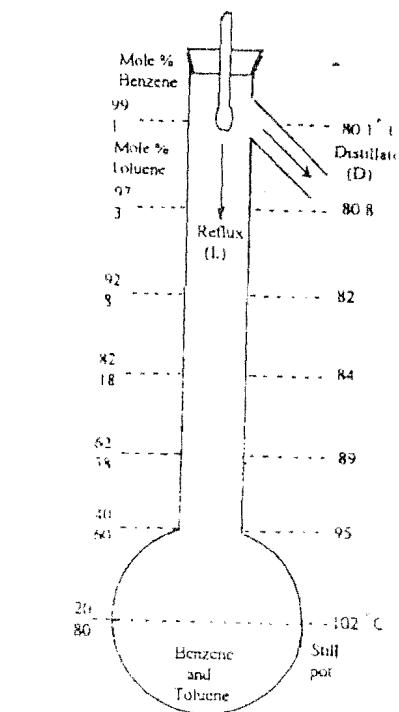
Several distilling columns shown from left to right: Hemptle, Vigreux, Snyder, Perforated plate.



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

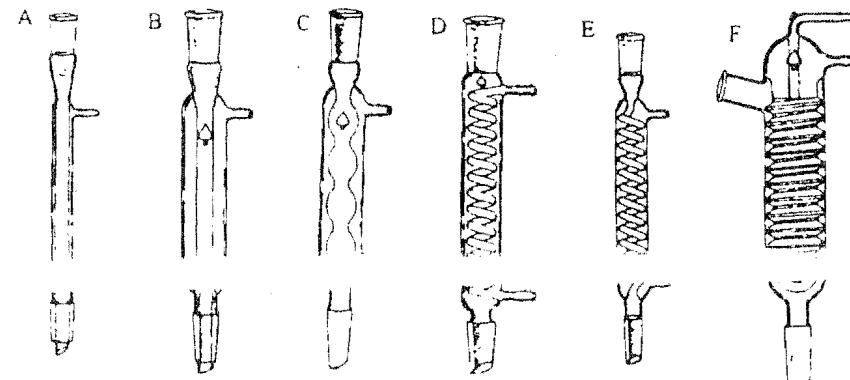
Relationship between the number of theoretical plates and the difference in boiling point for a good separation  
(Courtesy: K. Wiberg- *Laboratory Technique in Organic Chemistry*, McGraw-Hill, NY, 1960)

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

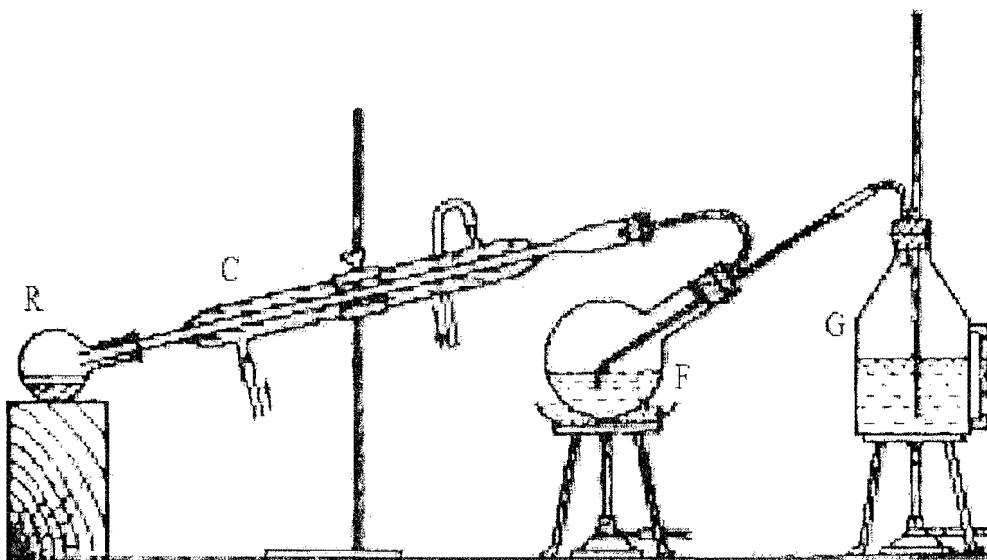
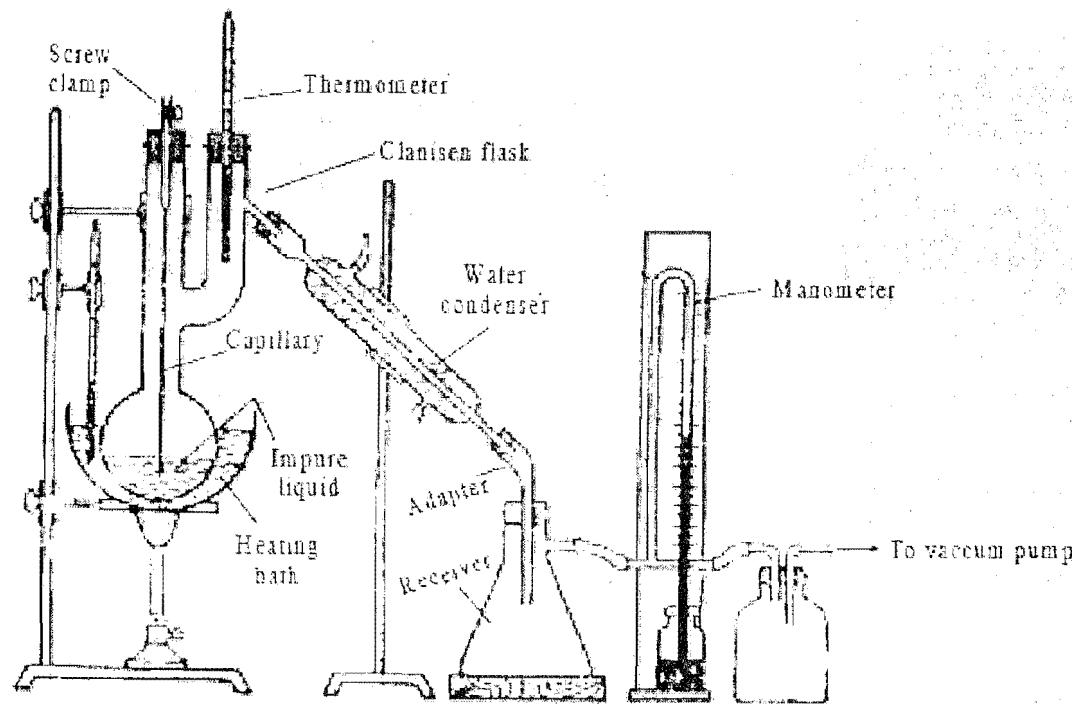


Composition changes in a distillation column.

Column packing materials. From left to right: Glass beads. Raschig rings. Berl saddles. Protruded metal.



Condensers:  
(A) West. (B) Liebig. (C)  
Allihn. (D) Coiled. (E)

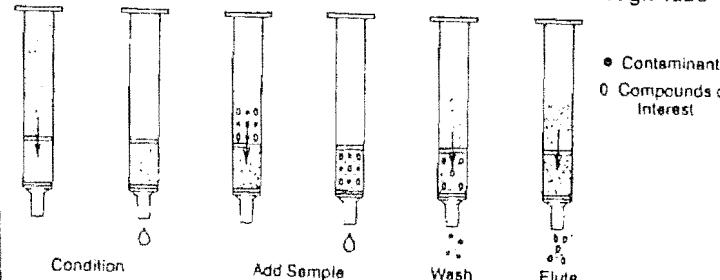


*Figure 2.22 Steam distillation apparatus*

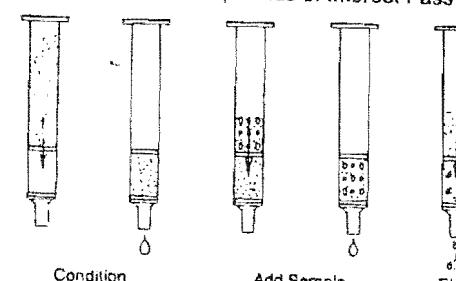
solid phase and recommended uses

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

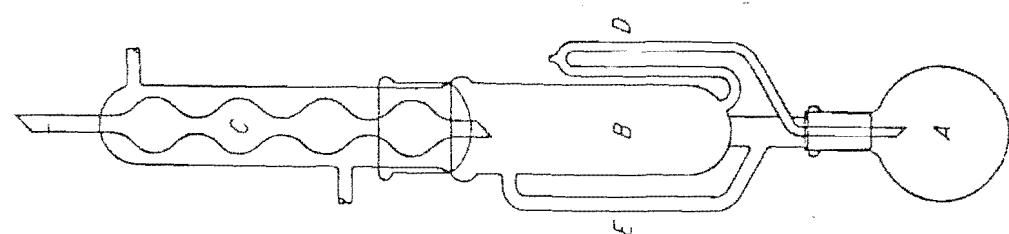
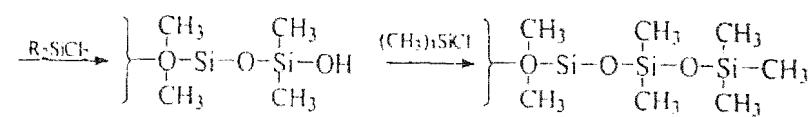
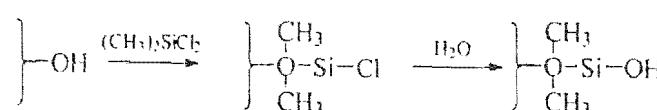
Retain Compounds of Interest and Let Impurities Pass through Tube



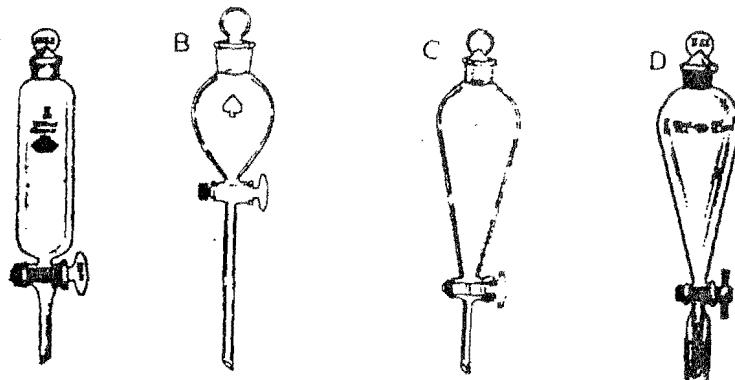
Retain Impurities and Let Compounds of Interest Pass through Tube



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

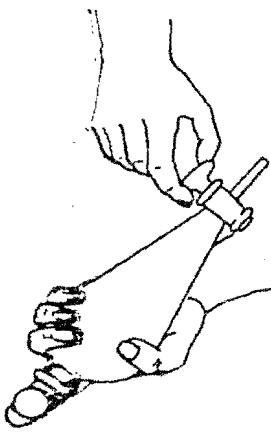


A volatile solvent is introduced to the flask *A*, and the solid sample is placed in *B*. It is customary to encase the sample in a cloth, paper, or asbestos bag or thimble to prevent some of the solid being carried over with the solvent. The solvent is vaporized, and the vapors pass through the side arm *E* and are condensed in the condenser *C*. The condensate drips onto the sample and finally immerses it. When sufficient solvent has accumulated in the extraction chamber, it is automatically filtered and siphoned through tube *D*. Dissolved solutes are concentrated in *A* as the solvent is recycled through the system. This is an intermittent type of multiple extraction on a batch sample.

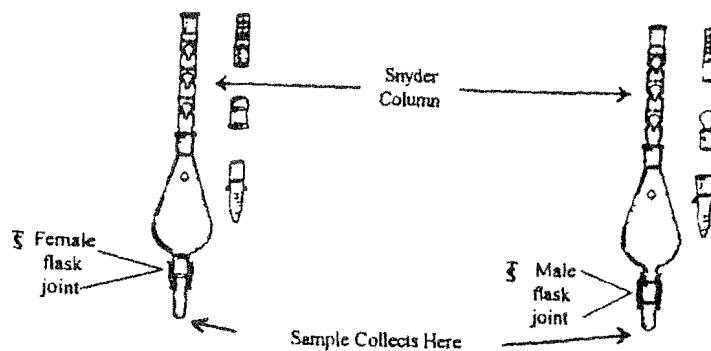


(8)  
Various types of separatory funnels. (A) Cylindrical. (B) Globe. (C) Pear. (D) Standard taper bottom.

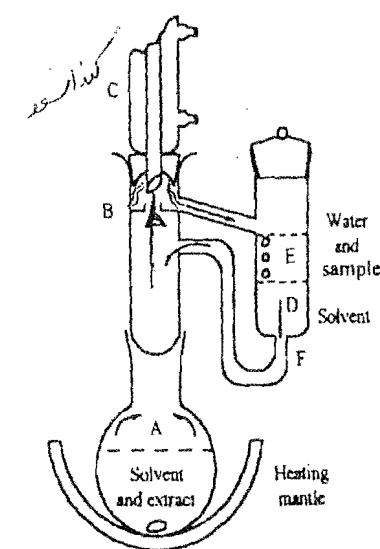
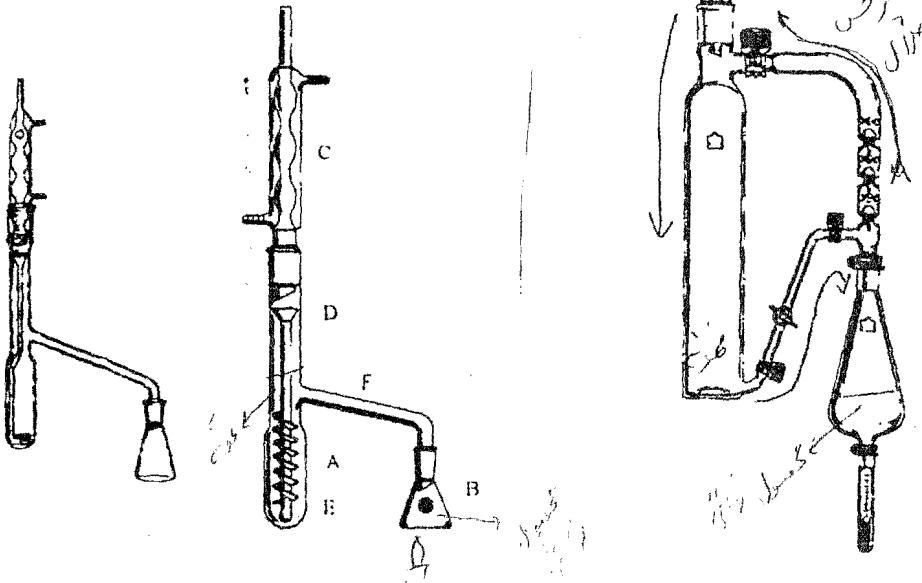
(Courtesy - Ace Glass Co., Vineland, NJ)



Separatory funnel pouring technique.  
Courtesy - R.J. Oullette, C.A. Conn, J.S. Swenton, S. Marcus, *Introductory Experimental Chemistry*, Harper & Row, New York, 1975.



A Kuderr concentrator.  
(Courtesy - Ace Glass Co.)

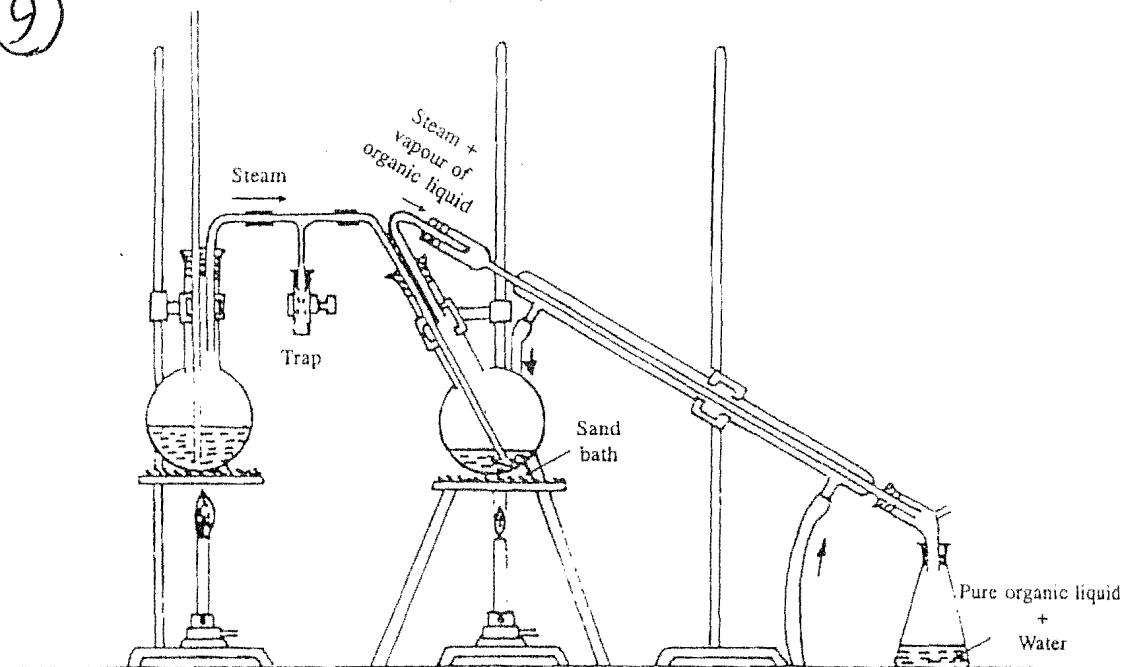


A continuous solvent-heavier-than-water extractor.

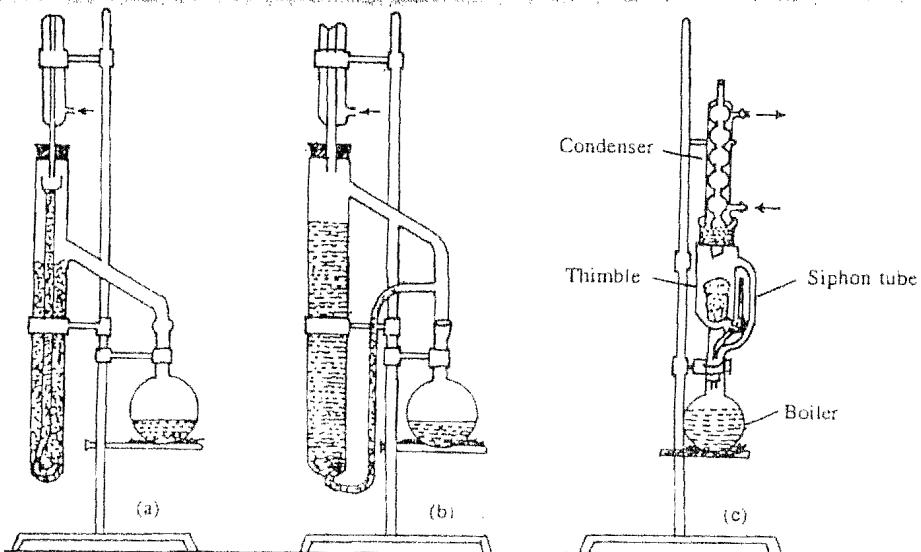
vents lighter than water.  
Courtesy - Ace Glass Co., Vineland, NJ and Lab Glass Co., Vineland, NJ

Continuous heavier-than-water extractor with built-in concentrator.  
(Courtesy - Kontes Glass Inc., Vineland, NJ)

9

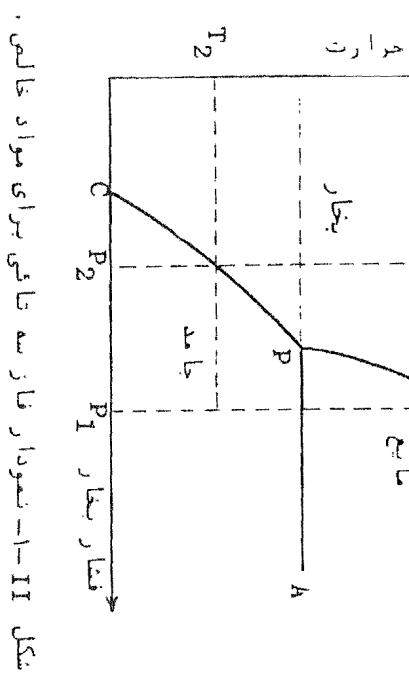


Steam distillation apparatus



Continuous extraction apparatus. (a) Extraction with solvents lighter than water, (b) Extraction with solvents heavier than water and (c) Soxhlet extraction apparatus for solids.

نقطه نشا نکر شرایطی است که در آن هر سه حالت ماده، یعنی جامد، مایع و بخار در کنار همدیگر در حال تعادل حضور ارزند.



II-1-1 اساس.

### III فصل دوم تصعید

اغلب جامدات در اثر حرارت ابتدا ذوب شده بهای تبدیل

می شوند که با بالا رفتن درجه حرارت، مایع حاصل جوشیده و تبخیر می گردد. ولی ترکیبات جامدی نیز یافت می شوند که می توانند قبیل از ذوب و تبدیل شدن بهای تبخیر شوند چنین حالتی را بهام تصعید می نامند. بطور کل وقتی فشار بخاریک ترکیب جامد در زیر نقطه ذوب آن، با فشار محبیط عمل (مثلًا فشار رجو) برا بر شود، بدینه تصعید اتفاق می افتد. از نظر تئوری، احتمالی که می توانند بدون متلاشی شدن تبخیر شوند، در درجه حرارت و فشار معین نیز قابل تصعید می باشند، و این بدان علت است که فشار بخاریک ماده تایی فشار محیط است. در صورتیکه نقطه ذوب بیک جسم جامد مستغل از فشار می باشد. شرایط لازم برای اجرای تصعید، از مطالعه دقیق نظردار میگرد، بنام نقطه تصعید می نامند. این نقطه همانند نقطه ذوب با شرایط لازم برای اجرای تصعید، از مطالعه دقیق نظردار میگرد، بنام نقطه کنده یک جسم است و نظری نقطه جوش، نقطه تصعید نیز از حضور سایر بخارها مناصر شده و بعد از این با فشار تغییر می نماید. درجه حرارتی که در آن محصول تصعید به عقدار قابل ملاحظه می شود بیان شد. بطرز شایعی منحنی BP فشار نشان دهد، تغییرات نقطه جوش می دهد. بطرز شایعی منحنی CP فشار بود و خط شرایطی را نشان می دهد که در آن جامد بحسب فشار بود و درجه حرارت تصعید نماید می شود. این درجه حرارت و فشار سیستم تعیین هندسی دستگاه تصعید را نشان می باشد. نقطه P که در آن منحنی هایی و بخار درحال تعادل می باشد. نقطه P می کنندن قطع می کنندن نقطه می شود. این فشار بخار همدیگر را قطع می کنندن کا هشت فشار را بر دمای تصعید بنشان

Figure 2.77 Fractional distillation

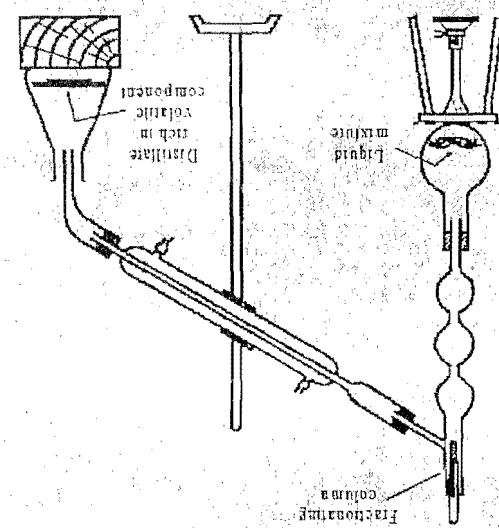


Figure 2.78 (a) Distillation assembly

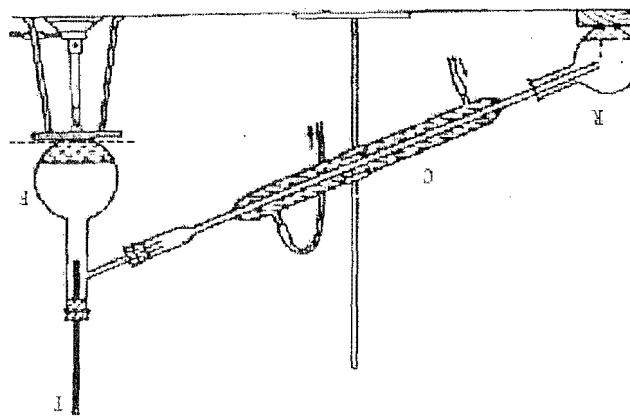


Figure 2.79 Set-up of sublimation under reduced pressure

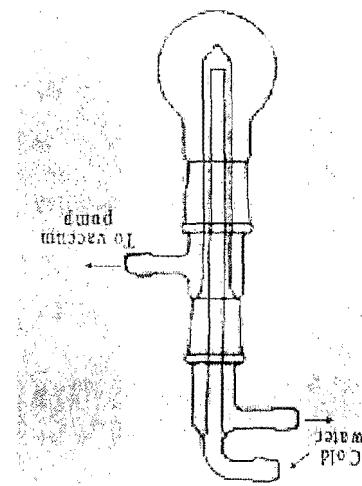
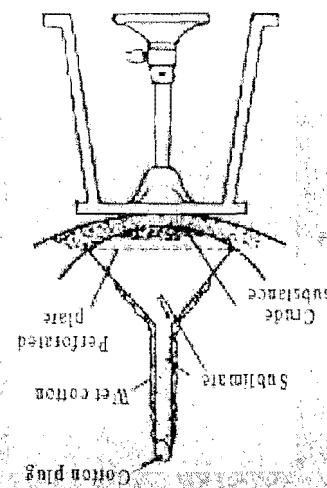


Figure 2.80 Sublimation set-up



تعهد

جدول II - ۱ - تأثیر کاهش فشار بر درجه حرارت تصعید (۷)

حرودی آسرد  $\rightarrow$   
درجه حرارت تصعید

حرودی آسرد  $\rightarrow$   
درجه حرارت تصعید

نموده ای	نقطه ذوب.	ترکیب
از یک دستگاه تصعید	در جفاستگار ۷۶ میلی متر جیوه / ۵ میلی متر جیوه	
ساده	۲۱۵	آنتراسین
	۱۳۲	اوره
	۱۱۹	عدویم
	۷۹	غفالین
	۱۲۰	اسید بنزوئیک
	۱۲۴	نفتول
	۴۳ - ۴۵	
	۴۳ - ۴۸	
	۲۳ - ۲۵	
	۴۹ - ۵۲	
	۲۸ - ۳۱	

حرارت

درجه حرارت تصعید (در جفاستگار)	نقطه ذوب.	ترکیب
۱۱۵	۲۲ - ۲۹	آنتراسین
۱۳۲	۵۹ - ۶۱	اوره
۱۱۹	۴۳ - ۴۵	عدویم
۷۹	۳۶ - ۳۸	غفالین
۱۲۰	۴۳ - ۴۸	اسید بنزوئیک
۱۲۴	۴۳ - ۴۵	نفتول
۴۹ - ۵۲		
۲۸ - ۳۱		

نمود و یا این تکلیک را با تغییر تدزیجی دمای ظرف تراکم موجود در بالای دستگاه تصعید و تبدیل تدزیجی بخار حاصل به جامد، در درجه حرارت

های متفاوت، بحرانه اجراء در آورد. برای بالا بردن سرعیت تصعید، باید سطح جامد، حتی الامکان بزرگ و فاصله جسم تصعید شوند و قسمت متراتکم سازندۀ دستگاه تصعید پاندازه کافی کوتاه باشد.

روش عملی دم برای تصعید اجسام، شامل عبور دادن یک گاز از ابر بعمیان حامل از بالای جسم تصعید شونده است. زیرا در این قسمت متراتکم سازندۀ دستگاه تصعید می شوند و وجود دارد که شکل (II - ۲) طرح یکی از دستگاه های اجرائی متفاوت وجود دارد که شکل (II - ۱) امکان جدای ساری جامداتی که بیکمل دستگاه های از نوع تصعید را انسان می هد. باید مذکور شد که بیکمل دستگاه های از نوع نموده شده در شکل (II - ۱) امکان جدای ساری جامداتی که نثار بخار آنها از یکدیگر باندازه کافی متفاوت است، وجود دارد. زیرا بخلاف تغییر نسبی توان بسادگی کارائی جدا سازی را با بروگشت دادن محمول تعظیم در خلاف جهت بخار افزایش داد. برای اجرای تصعید جزو بجزر وجود اخلاف کافی در تعاط تصعید جامدات و یا تغاط تراکم بخارات - آزمایشی که از بالای جسم آزمایشی، بخار حاصل از تصعید از بالای جسم شرایط تصعید جسم جامد فراهم می آید.

دستگاه نموده شده در شکل (II - ۳)، برای شمعه کشش تصعید در فشار بخار جامدات تشكیل دهنده یک مخلوط در درجه حرارت مرد نظر موجود باشد، در این صورت می توان بالا بردن تدزیجی درجه حرارت جدا سازی مخلوط جامدات تصعید شونده با فشار بخار نزدیک بهم، یکدیگر در ظرف تصعید، به تکلیک تشكیل دهنده های یک محلوط جامد اقدام

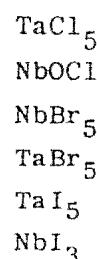
مثال ۱ - هیدروکسی آنتراکینون را می توان از ۲ - هیدروکسی آنتراکینون با تصحیح آن در ۱۳ درجه سانتیگراد و فشار ۹۰۰ میلیمتر جمود حدا نمود و بدنبال آن ۲ - هیدروکسی آنتراکینون در ۱۸۰ درجه سانتیگراد قابل تصحیح می باشد . بطرز مشابه می توان مخلوط آسید بنزوئیک و ساکارین را با تصحیح آسید بنزوئیک در ۵ درجه سانتیگراد و فشار یک متر جمود از یکدیگر جدا ساخت . ساکارین نیز در همان فشار در ۱۵ درجه تصحیح می کردد . تصحیح جزء بجزء در خلا، بیشتر در تخلیص وجود اسارتی مواد دارویی بکار می رود .

تصحیح ساده هم چنین شیوه ای مذکور برای تخلیص ترکیبات معدنی نظیر، ید، کوکرد، آسید ارسیک و کلوروها، حیوه، میزیم، کلسیم، کادمیم، روی، نقره، منکنز، لیمیم و الومبیم می باشد .

کاربرد تصحیح جزء بجزء برای جدا سازی اجسام غیرآلی بوسعت ترکیبات آلی نیست معذ لک می توان چند مثال نیز در این زمینه ارائه کرد :

- جدا سازی نیوبیوم از تاتال پس از حرارت دادن مخلوط  $Ta_2O_5$  و  $Nb_2O_5$  در حضور هالوژنور آلمینیم در یک لوله سربمه و تبدیل آنها به هالوژنورهای واپسخه بکمل تصحیح امکان بذیر است . درجه حرارت تصحیح در خلا، برای هالوژنورهای واپسخه به سرخ رسرا می باشد .

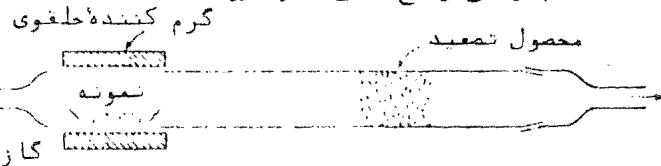
۱۵ درجه سانتی گراد



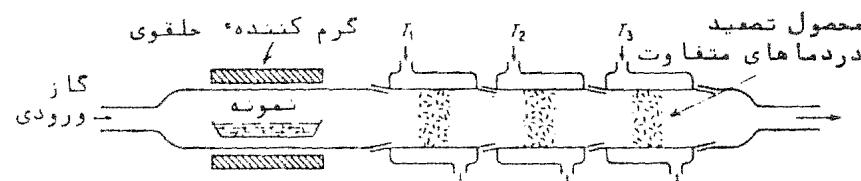
غیر فرار در فشار اتمسفر

هم چنین از تصحیح نوبتی برای غنی ساختن سرومور زیر کوئین هافنیم استفاده می گردد . برخی از شلاتهای فلزی بوزیر شلاتهای واپسخه به بتادی کتونها و ۸ - هیدروکسی کینولئین فرار بود و می تواند و سه مناسبی برای جدا ساری انتخابی کاتیونها فلزی از یکدیگر باشد .

برقرار ساختن یک گرید یا انحرافاتی در طول لوله، متراکم کننده و یا تثبیت درجه حرارت در قسمتهای مختلف لوله به ترتیب نزولی ، مطابق شکل (II - ۴) می باشد . بدینه است که کم فرار ترین جسم در گرید متراکم قسمت لوله (لوله با دمای  $T_1$ ) متراکم می شود، در صورتیکه فرار ترین جسم در کم حرارت ترین قسمت لوله (لوله با دمای  $T_3$ ) به جامد تبدیل می گردد . دستگاهی از نوع طرح شکل (II - ۴) برای جدا سازی کمی مخلوط های چهارتائی و پنج تائی بکار می رود .



شکل II - ۴ - تصحیح کننده، کشی افقی با متراکم کننده ای که بوسیله، هوا خنک می شود .

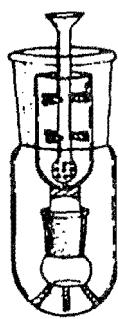


شکل II - ۳ - تصحیح کننده، کشی افقی با سطوح متراکم کننده با دمای های متفاوت  $T_1$ ،  $T_2$  و  $T_3$  .

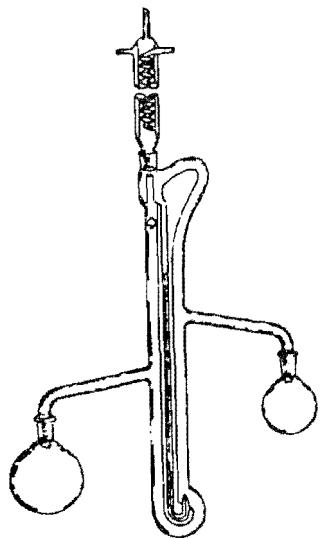
#### ۳-۲- کاربرد .

تعداد مواد آلی که بروش تصحیح تخلیص می شوند نسبتاً محدود است ولی مثالهای متعددی را می توان در این دورد ارائه نمود . مثلاً نفتالین، آنتراسن، آسید بنزوئیک، آسید سالیسیک، کامفر، بتائ- نفتل، هگزاکلرواتان، ساکارین، آستانیلید، D-L آلانین، اغلب آلفا آسید های آمینه، اوره، کافئین، یدوفرم، هگزامتیلن تترآمین، کینین، کومارین، باربیتال، کلسترول، آسید آستیل سالیسیلیک، آتروپین، آنیدرید فتالیک، آسید لریک، آسید میرستیک، آسید پالمیتیک، آسید استئاریک، کینون و... جزو ترکیباتی هستند که بکمل تصحیح می توان آنها را تخلیص نمود .

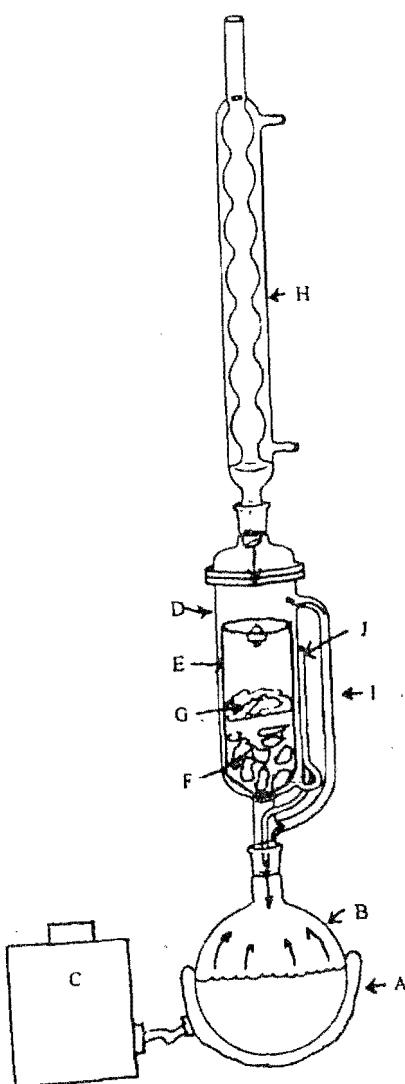
ترکیباتی که در فشارهای پائین تر تصحیح می شوند، بسیار متشوه و سفت، سه فته ترین جدا سازی ها را می توان بکمل این شیوه انجام داد .



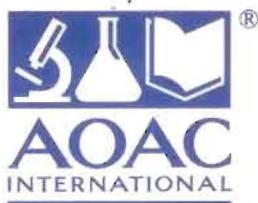
Microscale  
continuous extractor for  
solvents lighter than water.  
(Courtesy - Lab Glass Inc.,  
Vineland, NJ )



Solvent heavier -  
solvent lighter continuous  
extractor.  
(Courtesy - Ace Glass Co., Vineland NJ)



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



*The Scientific Association Dedicated to Analytical Excellence®*

July 24, 2000

Dr. Massoud Kaykhaii  
Ferdowsi University  
Asrar Street, University Avenue  
Mashhad 91384  
Iran

Dear Dr. Kaykhaii;

In reference to your recent electronic mail message I am enclosing copies of the publications you requested. For your convenience I have also included a membership application and brochure. If my office or I can be of any further assistance to you please feel free to contact us at the addresses below.

Sincerely,

Michael J. Smith  
Chief Financial Officer

Enclosures:

The Membership Matrix  
*Inside Laboratory Management*  
*Journal of AOAC INTERNATIONAL*  
Individual Member Prospectus and Application