

#### 4.a. Určení rozdělovacího koeficientu v extrakční soustavě



V extrakčních soustavách jsou nejdůležitější tři složky: primární rozpouštědlo (často voda), extrahovaná látka a extrakční rozpouštědlo. Má-li být extrakce úspěšná, musí složky vykazovat vhodné vlastnosti. Vzájemná mísitelnost rozpouštědel musí být zanedbatelná a rozpustnost extrahované látky v extrakčním rozpouštědle co největší.

Po přidání extrakčního rozpouštědla k primárnímu rozpouštědлу s rozpouštěnou extrahovanou látkou dochází k vytvoření rovnováhy dvou kapalných fází: fáze bohaté na primární rozpouštědlo (vodná fáze) a fáze bohaté na extrakční rozpouštědlo (obvykle organická fáze). Rychlost ustavení rovnováhy je úměrná velikosti mezifázového povrchu, který můžeme zvýšit intenzivním mícháním. Výtěžek extrakce závisí na složení koexistujících fází v extrakční rovnováze, které můžeme odečíst například z fázového diagramu sledované extrakční tříslučkové soustavy. V praxi se rozdělení extrahované složky popisuje jednodušeji - rozdělovacím koeficientem extrakce:

$$K_{Ex} = \frac{c_{Ex}}{c_V} = \frac{\frac{m_0 - m_1}{V_{Ex}}}{\frac{m_1}{V_V}} = \frac{x_{ex}}{x_V} \cdot \frac{V_V}{V_{Ex}} \quad (4.1.)$$

kde symbol  $c_{Ex}$  (resp.  $x_{Ex}$ ) je rovnovážná koncentrace extrahované látky ve fázi o objemu  $V_{Ex}$  bohaté na extrakční rozpouštědlo vyjádřená v [g/l] (resp. molárním zlomkem).  $c_V$  (resp.  $x_V$ ) je rovnovážná koncentrace extrahované látky ve fázi o objemu  $V_V$  bohaté na primární rozpouštědlo vyjádřená v [g/l] (resp. molárním zlomkem). Celková hmotnost extrahované látky v extrakční soustavě je rovna hmotnosti extrahované látky rozpuštěné původně jen v primárním rozpouštědle (v původní vodné fázi) a je označena jako  $m_0$ .  $m_1$  je hmotnost extrahované látky v primárním rozpouštědle (ve vodní fázi) po extrakci. Množství extrahované látky přešlé do organické fáze je proto v souladu se zákonem zachování hmoty rovno  $m_0 - m_1$ . Konstanta  $K_{Ex}$  je závislá na teplotě, tlaku a celkovém složení extrakční soustavy. Závislost na celkovém složení soustavy se pro nízké obsahy extrahované látky v praxi často zanedbává. Toto zjednodušení však neplatí pro soustavy, ve kterých se složky účastní reakčních rovnováh (asociace, disociace, dimerizace, ...).

Z výrazu (4.1.) plyne, že po extrakci zůstane ve vodní fázi zbytek extrahované látky v množství:

$$m_1 = \frac{m_0 V_V}{(V_V + K_{Ex} V_{Ex})} \quad (4.2.)$$

Přidáme-li k oddělené ochuzené vodné fázi opět čisté extrakční rozpouštědlo proces ustavení extrakční rovnováhy se zopakuje. Je-li vzájemná mísitelnost vodné a organické fáze a vlastní molární objem extrahované látky v obou fázích zanedbatelné, můžeme pro  $n$ -násobnou extrakci stejným množstvím organického rozpouštědla odvodit výraz:

$$m_n = \frac{m_{n-1} V_V}{(V_V + K_{Ex} V_{Ex})} = m_0 \left[ \frac{V_V}{(V_V + K_{Ex} V_{Ex})} \right]^n \quad (4.3.)$$

Pro výtěžek po  $n$ -násobné extrakci platí:

$$\pi_n = \frac{m_0 - m_n}{m_0} = 1 - \left[ \frac{V_V}{(V_V + K_{Ex} V_{Ex})} \right]^n \quad (4.4.)$$

z čehož plyne, že je-li  $K_{Ex}$  konstantou, pak  $n$ -krát opakovaný přídavek organického extrahovadla  $V_{Ex}$  vede k většímu výtěžku nežli jednostupňová extrakce extrakčním rozpouštědlem v množství  $n \cdot V_{Ex}$ . Celkový výtěžek extrakce můžeme uvádět i v procentech  $\pi = 100\pi_n$



**ÚKOL:** Stanovte rozdělovací koeficient extrahované látky ve zvolené extrakční soustavě (voda–o-nitroanilin-benzen nebo voda-metylenová modř-amylalkohol). Ověřte správnost vztahu (4.3.) pro případ dvoustupňové extrakce. Srovnajte výtěžek jednonásobné extrakce s dvojnásobnou za použití stejného celkového množství extrahovadla.



**POTŘEBY A CHEMIKÁLIE:** zásobní vodný roztok extrahované látky ( $0,5 \text{ g/dm}^3$  o-nitroanilin resp.  $4 \cdot 10^{-2} \text{ g/dm}^3$  methylenová modř), extrahovadlo (benzen resp. amylalkohol), stojánek na zkumavky, 9 zkumavek se zátkami, 1 dělená pipeta ( $5 \text{ cm}^3$ ), 1 dělená pipeta ( $10 \text{ cm}^3$ ), injekční stříkačka s dlouhou jehlou nebo hadičkou, 1 odměrka ( $100 \text{ cm}^3$ ), 5 odměrek ( $25 \text{ cm}^3$ ), spektrofotometr, stříčka naplněná ethanolem na oplach. Nejméně 3ks běžných elektrických míchadel, nebo míchadlo s rotačním diskem na alespoň 10 zkumavek.



**POSTUP:** Z časových důvodů zvolíme toto pořadí:

- Vytvoření extrakční rovnováhy.** Do 9 zkumavek nebo dělicích nálevek pipetujeme postupně 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5 a  $5 \text{ cm}^3$  zásobního primárního vodného roztoku extrahované látky (metylenové modři resp. o-nitroanilinu) a doplníme vodou na objem  $10 \text{ cm}^3$  (vznikne extrakční soustava 1-9). Pak přidáme do každé z nich  $10 \text{ cm}^3$  extrahovadla (amylalkohol resp. benzen). Do čtvrté dělicí nálevky pipetujeme  $10 \text{ cm}^3$  primárního zásobního roztoku a  $2,5 \text{ cm}^3$  extrahovadla (extrakční soustava n2). Obsah zkumavek s metylenovou modří mícháme alespoň 15 minut (s o-nitroanilínem 30 minut). Dbáme, aby teplota extrakce proběhla za konstantní teploty.
- Dělení směsi.** Po míchání necháme z extrakčních směsí vydělit čirou organickou a vodní fází. Injekční stříkačkou odstraníme vrchní fází bohatou na extrakční rozpouštědlo. Extrahovaná látka se získává z fáze bohatého na extrakční rozpouštědlo (horní organická fáze). Zde k analýze však použijeme fází primárního rozpouštědla bohatého na vodu (spodní vodní fáze), kterou si ponecháváme v označené zkumavce. Organickou horní fází vylijeme do příslušné lahve na odpad směsných organických rozpouštědel (resp. odpad benzenu).
- Měření postupné extrakce.** Z extrakční soustavy n2 odsajeme horní organickou fází injekční stříkačkou a vylijeme ji do láhve na odpad. Pak přidáme opět  $2,5 \text{ cm}^3$  extrahovadla a extrakci se separací zopakujeme za stejných podmínek podruhé.
- Sestrojení kalibračního grafu.** Do  $100 \text{ cm}^3$  odměrky si připravíme vhodně zředěný zásobní vodní roztok extrahované látky tak, aby jeho absorpance při sledované vlnové délce byla v intervalu 0,7-1,0 (tj. metylenovou modř 5-krát, o-nitroanilin zředíme 20-krát). Z tohoto nového zásobního roztoku odpipetujeme postupně 2,5; 5; 10; 15;  $20 \text{ cm}^3$  do pěti  $25 \text{ cm}^3$  odměrek a doplníme vodou. Změříme spektrofotometrem absorpance těchto roztoků a nového

zásobního roztoku při vlnové délce odpovídající maximální hodnotě absorbance vodného roztoku extrahované látky (metylenová modř 660 nm, o-nitroanilin 420 nm).

**5. Změření absorbance vodné fáze po extrakci.** Spektrometrem změříme absorbanci extrahované látky ve vodní fázi ponechané ve všech zkumavkách (extrakce 1-9 a n2). Koncentraci extrahované látky ve vodní fázi po extrakci zjistíme z kalibračního grafu. Veškeré nádoby po skončení práce propláchneme vodou a ethanolem na oplach ze stříčky.



Z koncentrací extrahované látky ve vodě před extrakcí a po ní v soustavách 1-9 při jednostupňové extrakci vypočteme hmotnosti  $m_0$  a  $m_1$  ve fázích bohatých na vodu. Z těchto hodnot hmotnosti a objemů  $V_{Ex}$  a  $V_V$  vypočítáme rovnovážné koncentrace extrahované látky ve fázích bohatých na extrahovadlo  $c_{Ex}$ ,  $c_V$  a rozdělovací koeficienty extrakcí  $K_{Ex}$  podle vztahu (4.1.). Dle vztahu (4.3.) vypočítáme hodnotu  $m_2$  s použitím průměrného rozdělovacího koeficientu extrakce zjištěného z pokusů 1-9 a objemů použitých v extrakční soustavě n2. Vypočtenou hodnotu  $m_2$  použijeme k výpočtu zbytkové koncentrace extrahované látky ve vodní fázi  $c_2$ . Tuto vypočtenou hodnotu porovnáme s hodnotou naměřenou experimentálně pro extrakci n2. Dle vztahu (4.4.) vypočteme výtěžek 2-násobné extrakce pro  $n=2$  a srovnáme jej s výtěžkem extrakce, který bychom dostali, pokud bychom použili totéž množství extrahovadla jen pro extrakci jednostupňovou  $n=1$ .



**PROTOKOL: Kalibrační graf 1:** Závislost absorbance extrahované látky ve vodní fázi na její koncentraci. **Tabulka 1:** Pro každou extrakční soustavu 1-9 a n2: výchozí koncentrace extrahované látky a její hmotnost  $m_0$  ve vodní fázi před přidáním extrahovadla, hodnoty absorbance a koncentrace extrahované látky ve vodní fázi odečtené z kalibračního grafu po extrakci, hmotnost extrahované látky ve vodní fázi  $m_1$  a v organické fázi ( $m_0 - m_1$ ) po extrakci, hodnoty koeficientu  $K_{Ex}$  (pro experiment 1-9) a jeho průměrná hodnota. **Graf 1:** Závislost koeficientu  $K_{Ex}$  na koncentraci  $c_V$ . **Dále pro experiment n2 (s použitím průměrného  $K_{Ex}$ ):** Vypočtená hmotnost  $m_2$  a koncentrace  $c_2$ . Teoretický výpočet výtěžku pro 1-násobnou extrakci s 5ml a dvojnásobnou extrakci s 2-krát 2.5ml extrahovadla. Srovnání experimentálního a vypočteného výtěžku pro 2-násobnou extrakci.

## ORIENTAČNÍ ZNAČKY:



Úvod k skupině laboratorních úloh



Teorie a vztahy k vyhodnocení úlohy



Úkol (otázka na níž odpovídá závěr laboratorní úlohy)



Přístroje, potřeby a chemikálie potřebné k provedení úlohy



Důležitá informace nebo upozornění



Pracovní postup



Způsob vyhodnocení



Co nezapomenout uvést v protokolu (viz obecná osnova v kap. 13)