

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 tříložkové soustavy. V praxi se rozdělení extrahované složky popisuje jednodušeji - rozdělovacím koeficientem extrakce:

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

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 rozpouštěné 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 soustavu, 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:

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

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 cm^3), 1 dělená pipeta (10 cm^3), injekční stříkačka s dlouhou jehlou nebo hadičkou, 1 odměrka (100 cm^3), 5 odměrek (25 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 cm^3 zásobního primárního vodného roztoku extrahované látky (metylenové modři resp. o-nitroanilinu) a doplníme vodou na objem 10 cm^3 (vznikne extrakční soustava 1-9). Pak přidáme do každé z nich 10 cm^3 extrahovadla (amylalkohol resp. benzen). Do čtvrté dělicí nálevky pipetujeme 10 cm^3 primárního zásobního roztoku a 2.5 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 lahve na odpad. Pak přidáme opět 2.5 cm^3 extrahovadla a extrakci se separací zopakujeme za stejných podmínek podruhé.
- Sestrojení kalibračního grafu.** Do 100 cm^3 odměrky si připravíme vhodně zředěný zásobní vodní roztok extrahované látky tak, aby jeho absorbance 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 cm^3 do pěti 25 cm^3 odměrek a doplníme vodou. Změříme spektrofotometrem absorbanci 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)