

#### 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:

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

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 soustavu, ve kterých se složky účastní reakčních rovnováh (asociace, disociace, dimerizace, atp.).

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 závislost rozdělovacího koeficient extrahované látky ve zvolené extrakční soustavě voda-methylenová modř-amylalkohol na koncentraci  $c_v$ . Srovnajte teoretický výtěžek jednonásobné extrakce s dvojnásobnou extrakcí za použití stejného celkového množství extrahovadla (ve vztahu (4.3.) použijte průměrnou experimentálně zjištěnou hodnotu  $K_{Ex}$ ). Tyto výsledky porovnejte s výtěžkem experimentálně provedené dvoustupňové extrakce.



**POTŘEBY A CHEMIKÁLIE:** zásobní vodný roztok extrahované látky (methylenová modř  $4 \cdot 10^{-2} \text{ g/dm}^3$ ), extrahovadlo (amylalkohol), stojánek na zkumavky, po 1ks dělené pipety: 1, 2, 5 a 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, 9 teflonových zkumavek se zátkami (jsou vhodnější, nežli dělicí nálevky pro svůj odpudivý povrchem k vodě i amylalkoholu).



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

- 1. Vytvoření extrakční rovnováhy.** Do 9 teflonových zkumavek pipetujeme postupně 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5; 1,75; 2,0; 2,5 a 3,0  $\text{cm}^3$  zásobního primárního vodného roztoku methylenové modři a doplníme vodou na objem 5  $\text{cm}^3$  (vznikne extrakční soustava 1-9). Pak přidáme do každé z nich 5  $\text{cm}^3$  extrahovadla tj. amylalkoholu. Do 10-té zkumavky pipetujeme 5  $\text{cm}^3$  methylenové modři a 2,5  $\text{cm}^3$  amylalkoholu (extrakční soustava n2). Obsah zkumavek s methylenovou modří mícháme alespoň 20 minut.
- 2. Dělení směsi.** Po míchání necháme z extrakčních směsí vydělit čistou organickou a vodní fází. Injekční stříkačkou odstraníme vrchní fázi bohatou na extrakční rozpouštědlo tj. amylalkohol. Extrahovaná látka se získává z fáze bohatého na extrakční rozpouštědlo (horní organická fáze). Zde k analýze však použijeme fázi primárního rozpouštědla bohatého na vodu (spodní vodní fáze), kterou si ponecháváme v označené zkumavce. Organickou horní fázi vylijeme do příslušné lahve na pro ekologickou likvidaci odpadů rozpouštědel.
- 3. Měření postupné extrakce.** Z extrakční soustavy n2 odsajeme horní organickou fázi 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.
- 4. Sestrojení kalibračního grafu.** Do 100  $\text{cm}^3$  odměrky si připravíme zásobní vodní roztok extrahované látky (methylenové modři) ve zředění vodou 1:1. Z tohoto nového zásobního roztoku odpipetujeme postupně 2,5; 5; 10; 15; 20  $\text{cm}^3$  do pěti 25  $\text{cm}^3$  odměrných baněk a doplníme vodou. Změříme spektrofotometrem absorbanci těchto roztoků i nového zásobního roztoku při vlnové délce odpovídající maximální hodnotě absorbance vodného roztoku extrahované látky (methylenová modř 660 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.



**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  $c_v$ . **Teoretický výpočet:** výtěžku pro 1-násobnou extrakci  $\pi_1$  s 5 ml a 2-násobnou extrakci  $\pi_2$  s 2-krát 2,5 ml extrahovadla. **Dále pro experiment n2:** Vypočtená hmotnost  $m_2$ , koncentrace  $c_2$  a experimentální výtěžek po 2-násobné extrakci  $\pi_2$ .

### 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)