

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 rozpouštědlu s rozpuštěnou 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 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-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 $4 \cdot 10^{-2} \text{ g/dm}^3$ methylenová modř, extrahovadlo amylalkohol, stojánek na zkumavky, 9 zkumavek teflonových se zátkami, po 1ks dělené pipety (1, 2, 5 a 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 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5; 1,75; 2,0; 2,5 a 3,0 cm^3 zásobního primárního vodného roztoku extrahované látky metylenové modři a doplníme vodou na objem 5 cm^3 (vznikne extrakční soustava 1-9). Pak přidáme do každé z nich 5 cm^3 extrahovadla tj. amylalkohol. Tj. v každé zkumavce bude celkový objem 10 cm^3 . Do 10-té zkumavky pipetujeme 5 cm^3 primárního zásobního roztoku a 2,5 cm^3 extrahovadla (extrakční soustava n2). Obsah zkumavek s metylenovou modří mícháme alespoň 20 minut, rychlost otáčení zvolíme 40 otáček za minutu. Dbáme, aby teplota extrakce proběhla za konstantní teploty.
- Dělení směsi.** Po míchání necháme z extrakčních směsí ve zkumavkách vydělit čirou organickou a vodní fázi. Injekční stříkačkou odstraníme vrchní fázi bohatou na extrakční rozpouštědlo. 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 odpad směsných organických rozpouštědel.
- 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 cm^3 extrahovadla a extrakci se separací zopakujeme za stejných podmínek podruhé.
- Sestrojení kalibračního grafu.** Do 100 cm^3 odměrné baňky si připravíme vhodně zředěný zásobní vodní roztok extrahované látky tak, aby jeho absorbance při sledované vlnové délce byla v intervalu 0,7-2,0 tj. metylenovou modř zředíme vodou 1:1. Z tohoto nového zásobního roztoku odpipetujeme postupně 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5; 15 cm^3 do šesti 25 cm^3 odměrných baněk 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).

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)