

4.

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 soustava vykazovat vhodné fázové chování. Vzájemná mísitelnost rozpouštědel musí být zanedbatelná a rozpustnost extrahované látky v extrakčním rozpouštědle co největší.

Po přidání extrakčního rozpouštědla k primárnímu rozpouštědлу 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 $m_0 - m_1$. Extrakční koeficient K_{Ex} je závislý na teplotě, tlaku a celkovém složení extrakční soustavy. Závislost koeficientu 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 rovňovah (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. Jsou-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 mj. plyne, že je-li K_{Ex} konstantou, pak n -krát opakovaný přídavek organického extrahovadla V_{Ex}/n vede k většímu výtěžku nežli jednostupňová extrakce extrakčním rozpouštědlem v množství V_{Ex} . Výtěžek extrakce uvádíme v procentech: $\pi = 100\pi_n$.

? **ÚKOL:** Stanovte rozdělovací koeficient extrahované látky ve zvolené extrakční soustavě voda-methylenová modř-amylalkohol. Ověřte správnost vztahu (4.3.) pro případ dvoustupňové extrakce. Srovnajte výtěžek (v %) jednonásobné extrakce s dvojnásobnou za použití stejného celkového množství extrahovadla.



POTŘEBY A CHEMIKÁLIE: primární zásobní vodný roztok extrahované látky - $4 \cdot 10^{-2} \text{ g/dm}^3$ methylenová modř (CAS No 122965-43-9), extrahovadlo amylalkohol (CAS No 71-41-0), stojánek na zkumavky, 9 zkumavek teflonových se zátkami, po 1ks dělené pipety (1, 2, 5 a 10 cm³), injekční stříkačka s dlouhou jehlou nebo hadičkou, 1 odměrka (100 cm³), 5 odměrek (25 cm³), spektrofotometr, stříčka naplněná etanolem na oplach. Nejméně 3ks běžných elektrických míchadel, nebo jedno elektrické míchadlo s rotačním diskem na alespoň 10 zkumavek.



POSTUP: Z časových důvodů zvolíme toto pořadí:

- 1. 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 5,0 cm³ primárního zásobního vodného roztoku extrahované látky methylenové modři a doplníme vodou na objem 5 cm³ (vznikne extrakční soustava 1-9). Pak přidáme do každé zkumavky 5 cm³ extrahovadla (amylalkoholu). Tj. v každé zkumavce bude celkový objem 10 cm³. Do 10-té zkumavky pipetujeme 5 cm³ primárního zásobního roztoku a 2,5 cm³ extrahovadla (extrakční soustava n2). Obsah zkumavek s methylenovou modří mícháme alespoň 20 minut. Dbáme, aby extrakce proběhla za konstantní teploty.
- 2. Oddělení fází.** Po míchání necháme z extrakčních směsí ve zkumavkách vydělit čirou organickou a vodní fází. Injekční stříkačkou vždy 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). Vodní fáze si ponecháváme v označených zkumavkách 1-9. Organické (horní) fáze vylijeme do příslušné lahve na odpad směsných organických rozpouštědel.
- 3. 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 cm³ extrahovadla a extrakci se separací fází zopakujeme za stejných podmínek podruhé.

- 4. Sestrojení kalibračního grafu.** Do 100ml odměrné baňky napipetujeme 50ml zákl. barviva a doplníme vodou. Z tohoto nového zásobního roztoku odpipetujeme postupně 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5; a 15 cm^3 do šesti 25 cm^3 odměrných baněk, které rovněž doplníme vodou. Změříme spektrofotometrem absorbanci nového zásobního roztoku a připravených roztoků při vlnové délce odpovídající maximální hodnotě absorbance vodného roztoku extrahované látky (methylenová modř: 660 nm).
- 5. Změření absorbance vodné fáze po extrakci.** Objem ponechané vodní fáze ve všech zkumavkách (extrakce 1-9 a n2) zředíme vodou v poměru 1:1 (tj. faktor zředění = 2), abychom odstranili případný zákal, separované vodní fáze. Změříme absorbanci extrahované látky spektrometrem. Koncentraci extrahované látky ve vodní fázi zjistíme z kalibračního grafu. Veškeré nádoby po skončení práce propláchneme vodou a také etanolem na oplach.



Z koncentrací extrahované látky ve vodě před extrakcí c_0 a po ní c_V 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: Tabulka 1: objem použitého primárního roztoku, hodnoty koncentrace a absorbance pro kalibrační graf. **Kalibrační graf 1:** Závislost absorbance extrahované látky ve vodě na její koncentraci. **Tabulka 2:** Pro každou extrakční soustavu 1-9 a n2: výchozí koncentrace extrahované látky c_0 a její hmotnost m_0 ve vodní fázi před přidáním extrahovadla, faktor ředění vodní fáze po extrakci, absorbance po extrakci, koncentrace extrahované látky ve vodní fázi odečtené z kalibračního grafu, koncentrace c_V po extrakci, hmotnost extrahované látky ve vodní fázi m_1 a v organické fázi ($m_0 - m_1$) po extrakci, experimentální výtěžky extrakcí, pro experiment 1-9 hodnoty koeficientu K_{Ex} a jeho průměrná hodnota. **Graf 2:** Závislost koeficientu K_{Ex} na koncentraci c_0 . **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 s výtěžkem pokusu 9.