

ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ

Εργαστήριο Οργανικής Χημείας



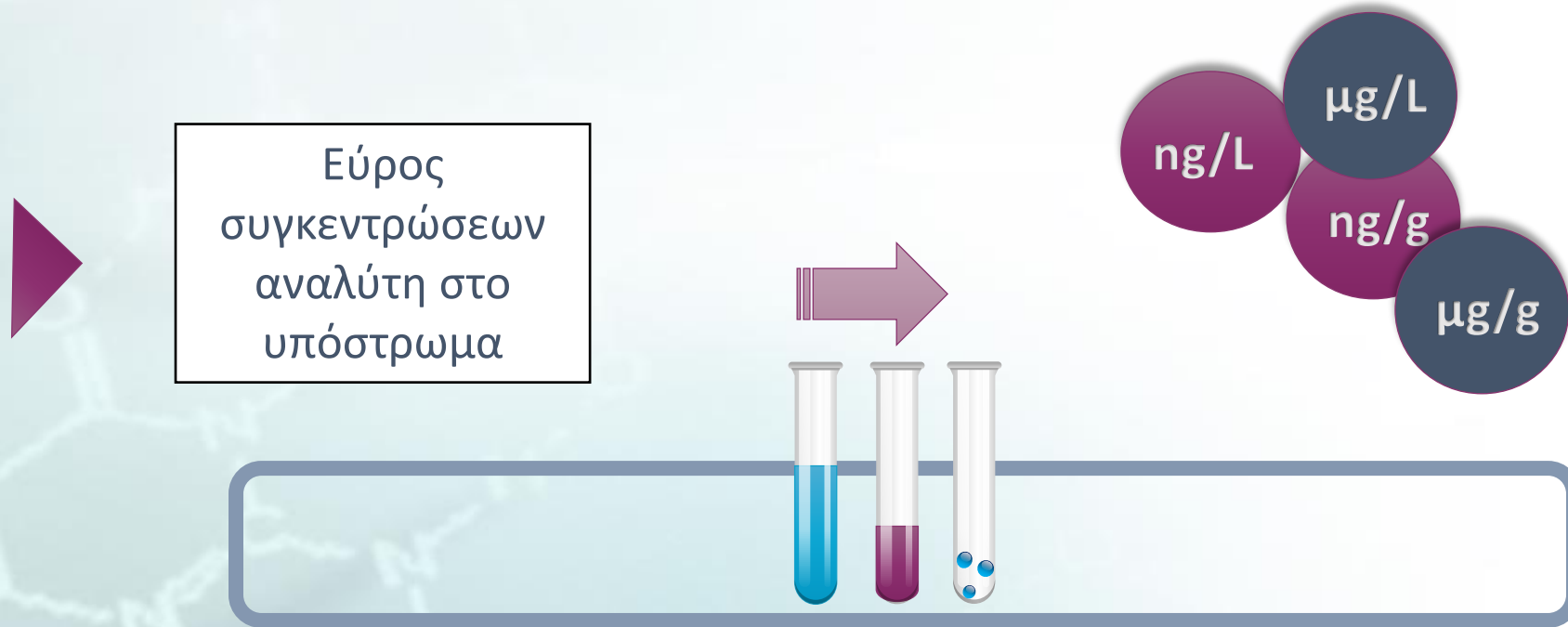
Εισαγωγή

3^ο Εργαστήριο Εκχύλιση Υγρού-Υγρού

Δρ Καψή Μαργαρίτα, Χημικός

Ηράκλειο 2023-2024

Που αποσκοπεί η εκχύλιση;

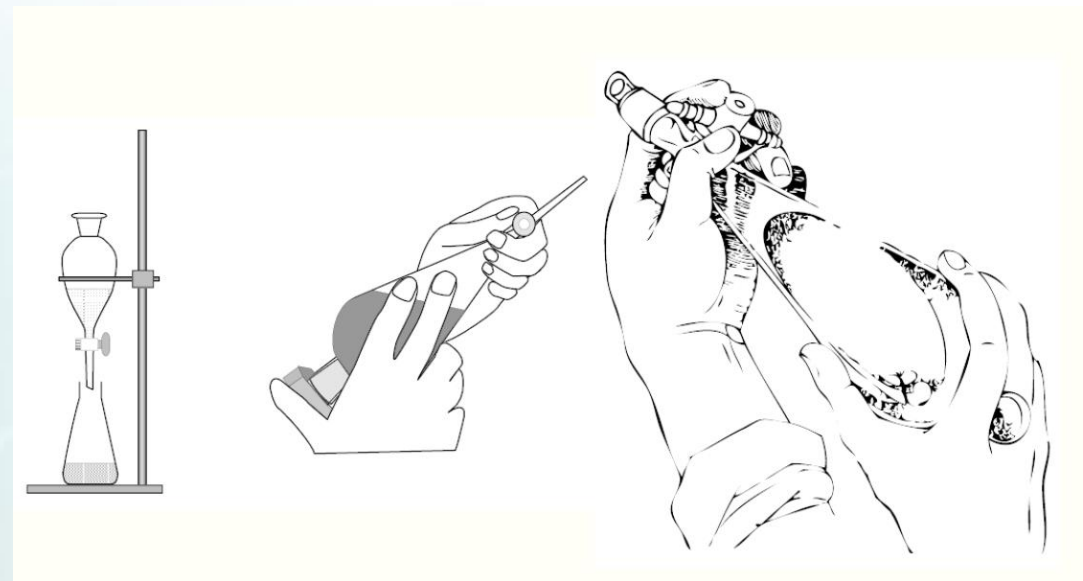
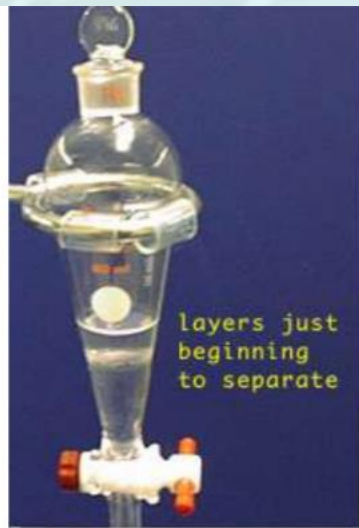


- Απομόνωση και παραλαβή αναλύτη
- Καθαρισμός δείγματος (παρεμποδίσσεις) με σκοπό να βελτιωθεί η ευαισθησία και η εκλεκτικότητα της μεθόδου
- Εκλεκτική προσυγκέντρωση του αναλύτη
- Τροποποίηση του υποστρώματος ώστε να είναι συμβατό με ενόργανη διάταξη ανάλυσης

Διαχωριστική χοάνη



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΥΓΡΟΥ-ΥΓΡΟΥ

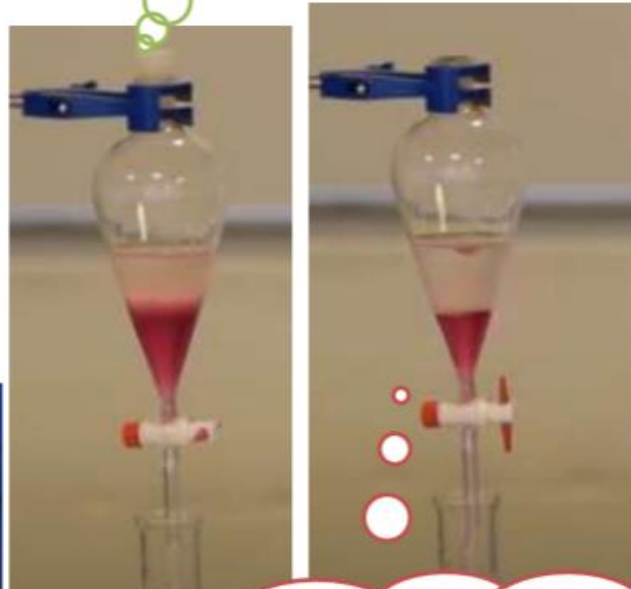


Στην Υγρή – Υγρή Εκχύλιση
χρησιμοποιείται η
διαχωριστική γοάνη



<https://www.youtube.com/watch?v=L13QUwqKwIU>

Κλειστό πώμα όσο
περιμένουμε να
διαχωριστούν οι φάσεις



Ανοικτό πώμα όταν
παραλαμβάνουμε
την κάτω φάση

13

Απομακρύνεται το νερό από την οργανική φάση με
άμεση επαφή της με ένα ανόργανο ξηραντικό μέσο
άνυδρο $MgSO_4$ ή **άνυδρο Na_2SO_4** .

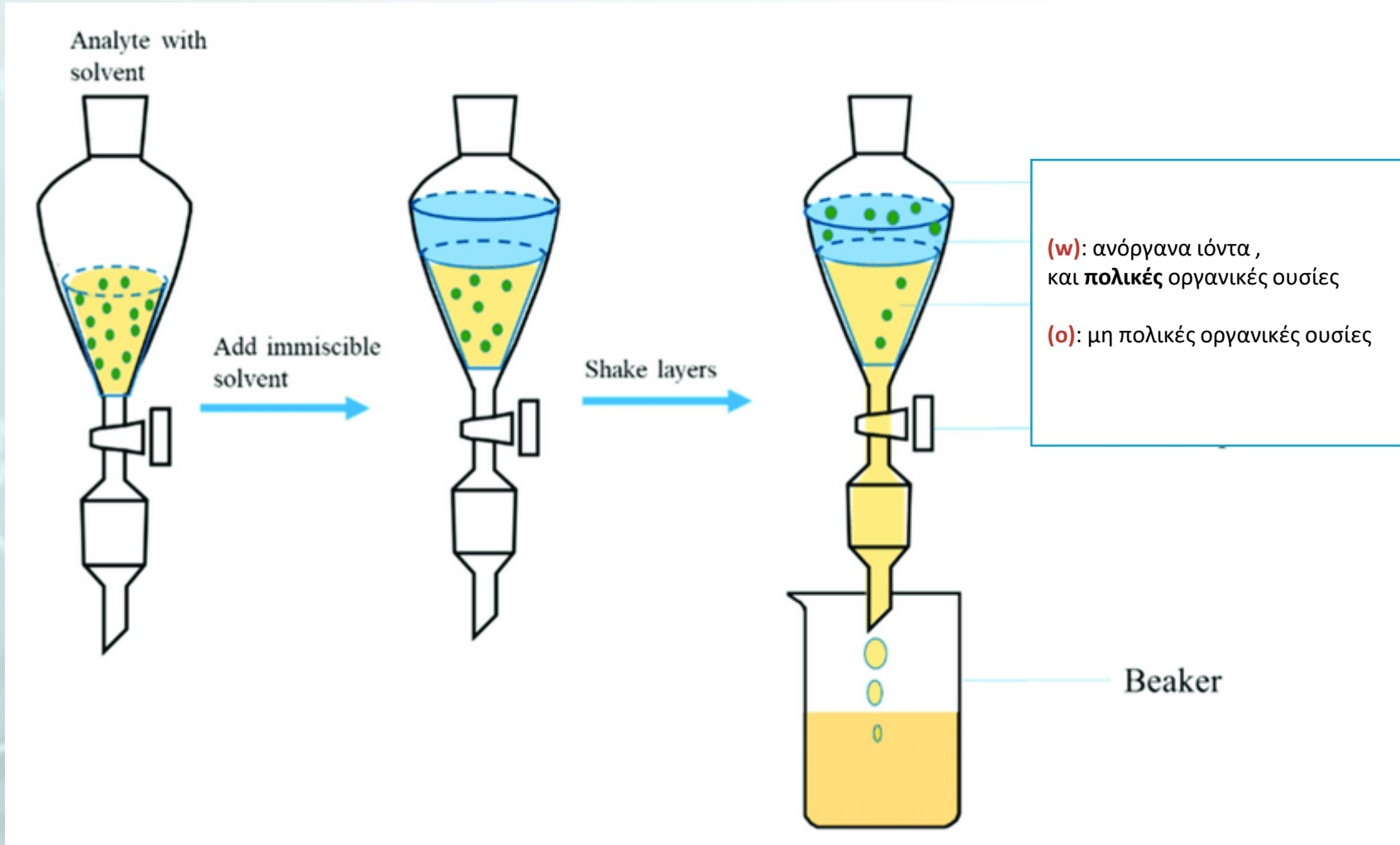
ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΑ



Γαλάκτωμα είναι ένα κολλοειδές αιώρημα ενός υγρού σε ένα άλλο.

- Σταγονίδια οργανικών συνήθως διαλυτών συγκρατούνται σε διασπορά σε υδατικά διαλύματα μετά από έντονη ανατάραξη και δημιουργούν γαλακτώματα.
- Γαλακτώματα δημιουργούνται και όταν υπάρχουν στο διάλυμα κολλώδεις ουσίες ή ουσίες με μεγάλο ιξώδες.

Εκχύλιση Υγρού-υγρού (Liquid-Liquid extraction LLE)



Οργανικοί δ.τες

- Χλωροφόρμιο- CHCl_3
- Τετραχλωράνρακας- CCl_4
- Βενζόλιο- C_6H_6
- Εξάνιο- C_6H_{14}

Κ συντελεστής κατανομής

$$K = \frac{[C_{\text{organic}}]_{\text{equilibrium}}}{[C_{\text{water}}]_{\text{equilibrium}}}$$

Σημασία;

Σταθερός για κάθε δ.ο.

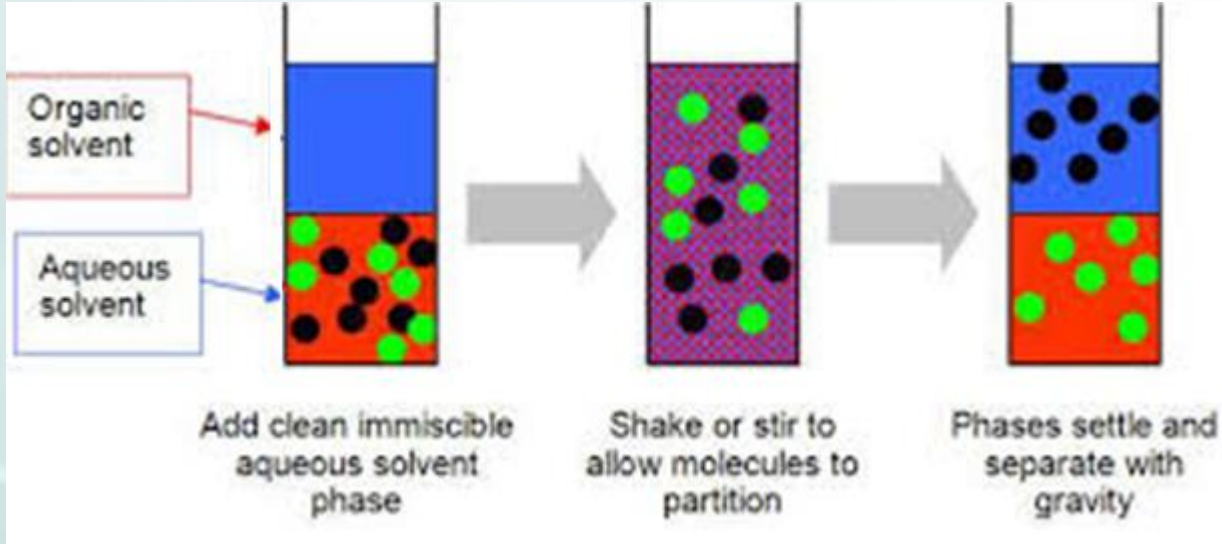
Εξαρτάται από φύση δ.των

Προϋποθέσεις χρήσης ενός διαλύτη ως εκχυλιστικό μέσο

- ✓ Να **μην αντιδρά** με την εκχυλιζόμενη ουσία
- ✓ Να έχει όσο το δυνατόν **μεγαλύτερη διαφορά στην πυκνότητα** από την άλλη φάση
- ✓ Να έχει **χαμηλό σημείο βρασμού**
- ✓ Να **διαλύει ισχυρά** την εκχυλιζόμενη ουσία αλλά όχι τις προσμίξεις
- ✓ Να είναι **οπτικά διαφανής**
- ✓ Να είναι **οικονομικός**
- ✓ Να είναι τέτοιος ώστε **να μην σχηματίζει γαλάκτωμα** με την άλλη φάση



Ισορροπία κατανομής-Συντελεστής κατανομής



Διαδοχικές εκχυλίσεων ή μία και μόνο εκχύλιση;;

Κ συντελεστής κατανομής

$$K = \frac{[C_{\text{organic}}]_{\text{equilibrium}}}{[C_{\text{water}}]_{\text{equilibrium}}}$$

** Κατά συνθήκη*

[C_{organic}] & [C_{water}] οι συγκεντρώσεις (g/L) ουσίας A στους διαλύτες 1 και 2, σε Κ.Ι

Ισορροπία κατανομής-Συντελεστής κατανομής

Έστω ότι έχουμε v ml ενός υδατικού διαλύματος, το οποίο περιέχει w_0 gr διαλυμένης ουσίας, η οποία θα εκχυλιστεί σε οργανικό διαλύτη με διαδοχικές εκχυλίσεις με όγκο s κάθε φορά.

Εάν το βάρος της ουσίας που παραμένει στην υδατική φάση μετά την 1η εκχύλιση είναι w_1 , τότε η συγκέντρωσή της είναι $\frac{w_1}{v}$ στην υδατική φάση και $\frac{w_0 - w_1}{s}$ στην οργανική φάση, τότε:

Μετά την πρώτη εκχύλιση:

$$K = \frac{w_1 / v}{(w_0 - w_1) / s} \Rightarrow w_1 = w_0 \frac{Kv}{Kv + s}$$

Μετά τη δεύτερη εκχύλιση:
η ποσότητα που παραμένει στην υδατική φάση θα είναι w_2

$$K = \frac{w_2 / v}{(w_1 - w_2) / s} \text{ και } w_2 = w_1 \frac{Kv}{Kv + s} \quad w_2 = w_0 \left(\frac{Kv}{Kv + s} \right)^2$$

Μετά τη νιοστή εκχύλιση:

$$w_n = w_0 \left(\frac{Kv}{Kv + s} \right)^n$$

IMPORTANT

Είναι προφανές ότι για αποτελεσματικότερη μεταφορά της ουσίας κατά την εκχύλιση, η ποσότητα w_n (ποσότητα που παραμένει στην υδατική φάση) πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερη, το οποίο σύμφωνα με την εξίσωση (12.4) προκύπτει αν ο αριθμός n είναι μεγάλος. Με άλλα λόγια, τα καλύτερα αποτελέσματα λαμβάνονται με διαίρεση της αρχικής ποσότητας του εκχυλιστικού μέσου σε πολλούς μικρούς όγκους και πραγματοποίηση πολλών διαδοχικών εκχυλίσεων, παρά χρησιμοποίηση ολόκληρου του αρχικού όγκου σε μια και μόνο εκχύλιση.

Για παράδειγμα, ας εξεταστεί η περίπτωση όπου μια εκχύλιση γίνεται με συντελεστή κατανομής 0,1 και το σύστημα αποτελείται από 5,0 g οργανικής ουσίας διαλυμένης σε 100 mL νερό (διαλύτης 1). Θα συγκρίνουμε την αποτελεσματικότητα τριών εκχυλίσεων με 50 mL διαιθυλαιθέρα (διαλύτης 2) κάθε φορά, σε σχέση με μια εκχύλιση με 150 mL διαιθυλαιθέρα. Λύνοντας την εξίσωση (12.4) για $n = 1$ και $n = 3$ έχουμε:

Για $n = 1$:

$$w_1 = 5,0 \left(\frac{0,1 \times 100}{0,1 \times 100 + 150} \right) = 0,3125 \text{ g}$$

οργανικής ουσίας παραμένουν στην υδατική φάση.

Για $n = 3$:

$$w_3 = 5,0 \left(\frac{0,1 \times 100}{0,1 \times 100 + 50} \right)^3 = 0,0231 \text{ g}$$

οργανικής ουσίας παραμένουν στην υδατική φάση.

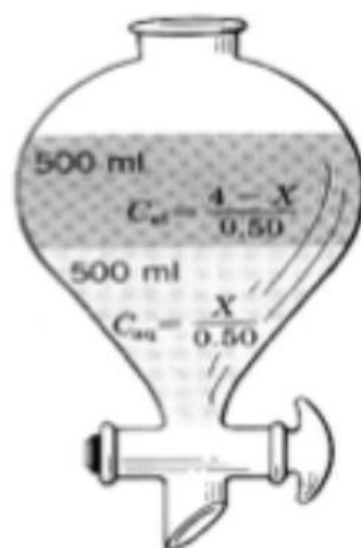
Η διαφορά στα παραπάνω αποτελέσματα αντιπροσωπεύει περίπου 5,8 % της αρχικής ποσότητας, η οποία πέρασε στην οργανική φάση μετά από τρεις εκχυλίσεις ενώ θα παρέμενε στην υδατική φάση αν γινόταν μόνο μια εκχύλιση με το συνολικό όγκο του εκχυλιστικού μέσου. Σε περιπτώσεις όπου η εκχυλιζόμενη ουσία βρίσκεται σε μικρές ποσότητες ή έχει μεγάλο κόστος, αυτή η διαφορά μπορεί να είναι καθοριστικής σημασίας.

Πρόβλημα: Εκχύλιση 4g βουτυρικού οξέος από 500ml νερού, με 500ml διαιθυλαιθέρα. 1) Πόσα gr ουσίας θα εκχυλιστούν με μία εκχύλιση των 500ml διαιθυλαιθέρα και 2) πόσα gr ουσίας θα εκχυλιστούν με δύο εκχυλίσεις των 250ml διαιθυλαιθέρα κάθε φορά? Δίνεται: $K = \frac{C_{\text{αιθέρα}}}{C_{\text{νερό}}} = 3$ (25°C)

Μία εκχύλιση με 500 ml αιθέρα:

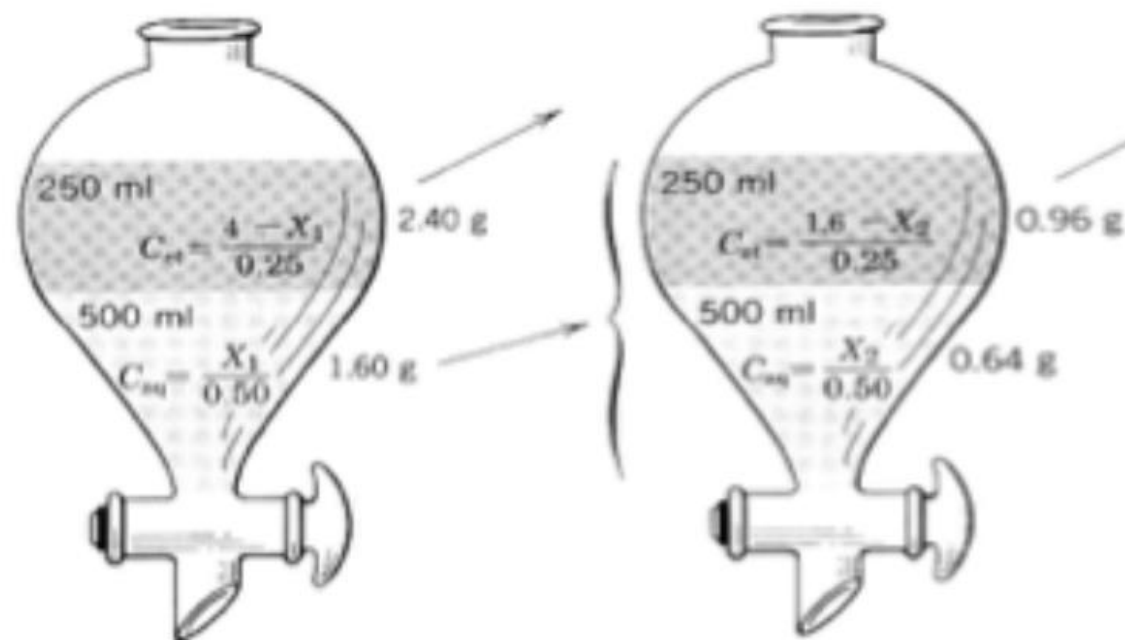
$$K = \frac{C_{\text{αιθ}}}{C_{\text{νερό}}} = 3 \Rightarrow \frac{(4-x)/0.5}{x/0.5} = 3 \Rightarrow x = 1$$

ΜΙΑ ΕΚΧΥΛΙΣΗ



3 g βουτυρικού οξέος εκχυλίζονται στο στρώμα του αιθέρα, ενώ 1 g παραμένει στο στρώμα του νερού.

ΔΥΟ ΕΚΧΥΛΙΣΕΙΣ



Δύο εκχυλίσεις με 2 x 250 ml αιθέρα:

1^η με 250 ml διαιθυλαιθέρα (αιθέρας):

$$K = \frac{C_{\text{αιθ}}}{C_{\text{νερ}}} = 3 \Rightarrow \frac{(4 - X_1)/0.25}{X_1/0.50} = 3 \Rightarrow X_1 = 1.60$$

$X_1 = 1.60$ g παραμένουν στη στοιβάδα του νερού και 2.40 g εκχυλίζονται στη στοιβάδα του αιθέρα.

$$K = \frac{C_{\text{αιθ}}}{C_{\text{νερ}}} = 3 \Rightarrow \frac{(1.6 - X_2)/0.25}{X_2/0.50} = 3 \Rightarrow X_2 = 0.64$$

$X_2 = 0.64$ g παραμένουν στη στοιβάδα του νερού και 0.96 g εκχυλίζονται στη στοιβάδα του αιθέρα. **Συνολικά: $2.40 + 0.96 = 3.36$ g** βουτυρικού οξέος εκχυλίζονται με τον αιθέρα με δύο εκχυλίσεις των 250ml (σύνολο 500 ml). Δηλαδή 0.36 g περισσότερα πήραμε με τις 2 διαδοχικές εκχυλίσεις (2x250 ml) σε σύγκριση με μία εκχύλιση των 500

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ: Για συγκεκριμένο όγκο εκχυλιστικού μέσου, η απόδοση της εκχύλισης ανεβαίνει αν πραγματοποιηθούν πολλές διαδοχικές εκχυλίσεις με ισάριθμα κλάσματα του, παρά μία μόνο εκχύλιση με όλον τον όγκο του!

Το εκχυλισθέν ποσοστό **%E** σε μια εκχύλιση

$$\%E = \frac{W_0 - W_n}{W_0} 100$$

w_0 : gr διαλυμένης ουσίας στην υδατική φάση **πριν την εκχύλιση**

w_n : gr διαλυμένης ουσίας που έμειναν στην υδατική φάση **μετά από n εκχυλίσεις**

Κατανομή του **σορβικού οξέος** $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCOOH}$ σε διφασικό σύστημα:
αιθέρα-νερού

1° Στάδιο

Πριν την εκχύλιση

Προσδιορίζεται το ποσό του σορβικού οξέος που υπάρχει σε **20 ml** διαλύματος οξέος



Με τη μέθοδο της **ογκομέτρησης** (με δείκτη **φαινολοφθαλεΐνη**) βρίσκουμε τον όγκο του **NaOH** που απαιτείται για την εξουδετέρωση των **20 ml** του **σορβικού οξέος**

$$n_{\text{οξέος}} = n_{\text{βάσης}}$$

$$n_{\text{οξέος}} = C_{\text{βάσης}} \cdot V_{\text{βάσης}}$$

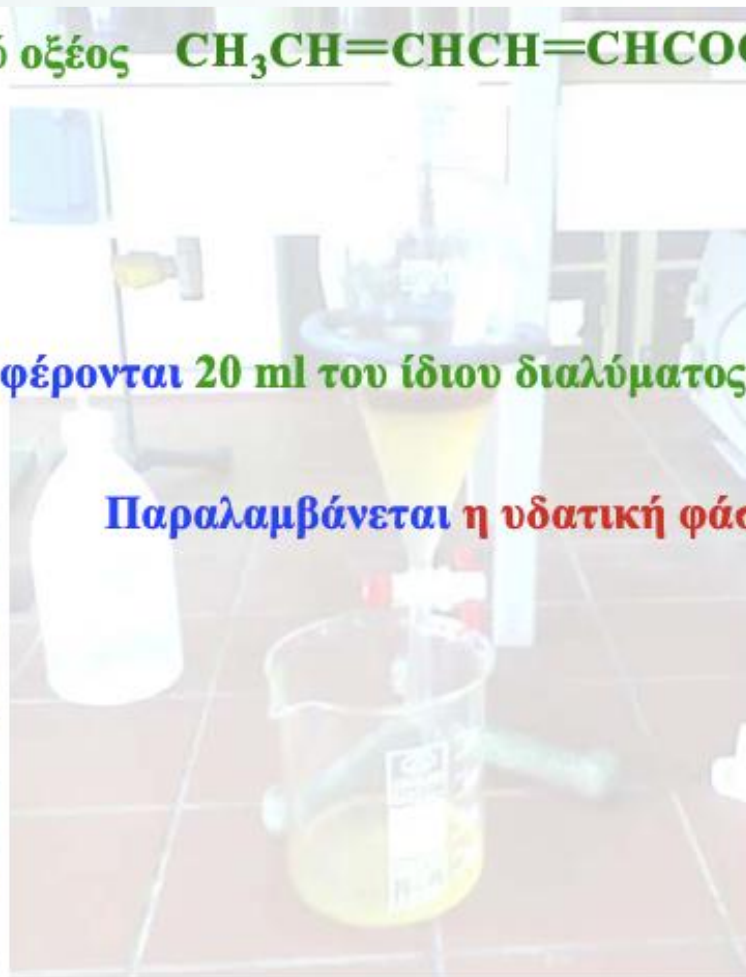
Κατανομή του **σορβικού οξέος** $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCOOH}$ σε διφασικό σύστημα:
αιθέρα-νερού

2° Στάδιο
Εκχύλιση

Σε διαχωριστική χοάνη φέρονται **20 ml** του ίδιου διαλύματος οξέος και **20 ml** αιθέρα



Παραλαμβάνεται η υδατική φάση σε κωνική φιάλη



Κατανομή του **σορβικού οξέος** $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCOOH}$ σε διφασικό σύστημα:
αιθέρα-νερού

3^ο Στάδιο

Μετά την εκχύλιση

Προσδιορίζεται το ποσό του **σορβικού οξέος** που υπάρχει στην **υδατική στιβάδα**

Με τη μέθοδο της **ογκομέτρησης** (με δείκτη **φαινολοφθαλεΐνη**) βρίσκουμε τον όγκο του **NaOH** που απαιτείται για την εξουδετέρωση του **σορβικού οξέος** της **υδατικής στιβάδας**

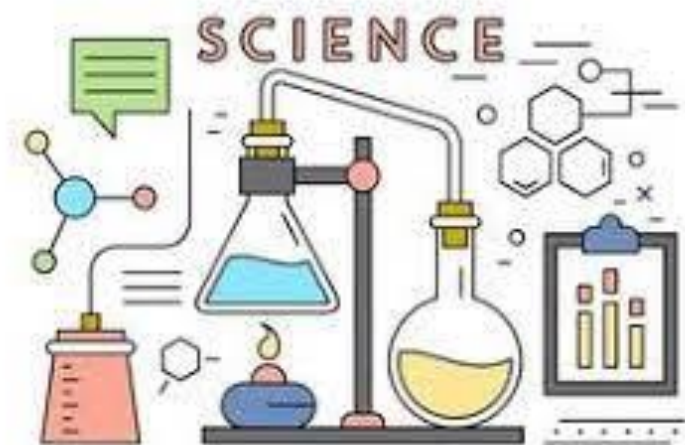


σορβικό οξύ
της υδατικής
φάσης

$$n_{\text{οξέος}} = n_{\text{βάσης}}$$

$$n_{\text{οξέος}} = C_{\text{βάσης}} \cdot V_{\text{βάσης}}$$

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

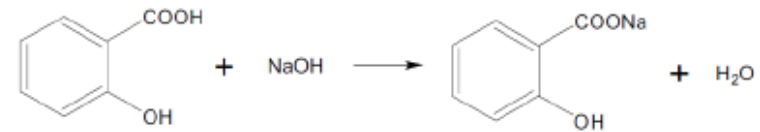


ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Πείραμα 12.1 Εκχύλιση σαλικυλικού οξέος από υδατικό διάλυμα σε n-εξάνιο

A. Προσδιορισμός της συγκέντρωσης άγνωστου υδατικού διαλύματος σαλικυλικού οξέος πριν την εκχύλιση

1. Σε κωνική φιάλη των 100 mL μεταφέρονται με σιφόνιο 20,0 mL αγνώστου υδατικού διαλύματος σαλικυλικού οξέος και μερικές σταγόνες δείκτη φαινολοφθαλεΐνης. Σε προχοΐδα μεταφέρεται πρότυπο διάλυμα NaOH 0,02 M και η αρχική ένδειξη καταγράφεται στον πίνακα αποτελεσμάτων. Γίνεται ογκομέτρηση του αγνώστου διαλύματος με το τελικό σημείο της ογκομέτρησης να καθορίζεται από την αλλαγή του χρώματος του διαλύματος. Η τελική ένδειξη καταγράφεται στον πίνακα αποτελεσμάτων.
2. Με βάση τον όγκο του αγνώστου διαλύματος, τον όγκο και τη συγκέντρωση του διαλύματος της βάσης που χρησιμοποιήθηκε και την εξίσωση της αντίδρασης εξουδετέρωσης του σαλικυλικού οξέος από NaOH, υπολογίζεται η συγκέντρωση του σαλικυλικού οξέος στο άγνωστο διάλυμα.



B. Απλή εκχύλιση του σαλικυλικού οξέος σε εξάνιο

1. Σε διαχωριστική χοάνη των 250 mL τοποθετούνται 20,0 mL αγνώστου διαλύματος σαλικυλικού οξέος και 20 mL εξανίου.
2. Η χοάνη πωματίζεται, αναστρέφεται με προσοχή (σχήμα 12.2) και ανακινείται ελαφρά μερικές φορές. Μέσω της στρόφιγγας γίνεται εκτόνωση των ατμών που δημιουργούνται. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται όσες φορές απαιτηθούν ώστε να μη γίνεται πλέον αισθητή εκτόνωση ατμών.
3. Με προσοχή, η διαχωριστική χοάνη αναταράσσεται έντονα για ένα λεπτό περίπου και κατόπιν τοποθετείται στο δακτύλιο στήριξης και αφήνεται σε ηρεμία ώστε να γίνει ο διαχωρισμός των δύο φάσεων.
4. Το πόμα απομακρύνεται και με προσεκτική χρήση της στρόφιγγας η υδατική φάση μεταφέρεται ποσοτικά σε καθαρή κωνική φιάλη των 100 mL. Προστίθενται μερικές σταγόνες δείκτη φαινολοφθαλεΐνης. Το διάλυμα ογκομετρείται με το πρότυπο διάλυμα NaOH, όπως στο βήμα 1 της διαδικασίας A. Η αρχική και η τελική ένδειξη της προχοΐδας καταγράφονται στον πίνακα αποτελεσμάτων και ο όγκος του πρότυπου διαλύματος που απαιτήθηκε κατά την ογκομέτρηση υπολογίζεται

με ακρίβεια. Υπολογίζεται η συγκέντρωση του σαλικυλικού οξέος στην υδατική φάση μετά την εκχύλιση, και έμμεσα, η συγκέντρωση του σαλικυλικού οξέος στο εξάνιο. Υπολογίζεται ο συντελεστής κατανομής για το σύστημα σαλικυλικό οξύ – νερό – εξάνιο.

5. Η διαχωριστική χοάνη απομακρύνεται από την βάση στήριξης, η οργανική φάση απορρίπτεται στο δοχείο αποβλήτων που έχει υποδείξει ο υπεύθυνος του εργαστηρίου, και η χοάνη ξεπλύνεται με απιονισμένο νερό. Κατόπιν η διαχωριστική χοάνη τοποθετείται ξανά στο δακτύλιο στήριξης για την επόμενη διαδικασία.

Γ. Διπλή εκχύλιση του σαλικυλικού οξέος σε εξάνιο

1. Στη διαχωριστική χοάνη τοποθετούνται 20,0 mL άγνωστου διαλύματος σαλικυλικού οξέος και **10 mL** εξανίου.
2. Επαναλαμβάνονται τα βήματα 2 και 3 της διαδικασίας Β.
3. Η υδατική φάση μεταφέρεται σε κωνική φιάλη των 100 mL όπως στο βήμα 4 παραπάνω. Η οργανική φάση απομακρύνεται ποσοτικά από τη διαχωριστική χοάνη και απορρίπτεται στο δοχείο αποβλήτων που έχει υποδείξει ο υπεύθυνος του εργαστηρίου.
4. Η χοάνη τοποθετείται ξανά στη βάση στήριξης, βεβαιώνεται ότι η στρόφιγγα είναι κλειστή και με προσοχή μεταφέρεται σε αυτή η υδατική φάση που φυλάχτηκε στη κωνική φιάλη στο βήμα 3 και 10 mL εξανίου.
5. Επαναλαμβάνονται τα βήματα 2 και 3 της διαδικασίας Β.
6. Η υδατική φάση μεταφέρεται ποσοτικά μέσω της στρόφιγγας σε καθαρή κωνική φιάλη των 100 mL. Προστίθενται μερικές σταγόνες φαινολοφθαλεΐνης και γίνεται ογκομέτρηση με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,020 N. Ο όγκος του πρότυπου διαλύματος που απαιτήθηκε κατά την ογκομέτρηση καταγράφεται με ακρίβεια. Υπολογίζεται η συγκέντρωση του σαλικυλικού οξέος στην υδατική φάση μετά την εκχύλιση.

Μετρήσεις Πειραματικού Μέρους Α, Β και Γ

	ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ Α	ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ Β	ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ Γ
Αρχική ένδειξη προχοϊδας (mL)			
Τελική ένδειξη προχοϊδας (mL)			
Όγκος πρότυπου δ/τος NaOH για την ογκομέτρηση, (mL)			
Συγκέντρωση αγνώστου δ/τος σαλικυλικού οξέος (M)			
Συγκέντρωση σαλικυλικού οξέος στην υδατική φάση (M)			
Συγκέντρωση σαλικυλικού οξέος στην οργανική φάση (M)			
Συντελεστής κατανομής			

ΑΣΚΗΣΗ ΑΝΑΦΟΡΑΣ

20 mL υδατικού διαλύματος βουτυρικού οξέος (C_3H_7COOH) 0.10 M εκχυλίζονται με 10 mL αιθέρα. Μετά το διαχωρισμό των στοιβάδων, προσδιορίστηκε με τιτλοδότηση ότι στην υδατική φάση είχε παραμείνει 0,5 mmol βουτυρικού οξέος. Να υπολογιστεί ο συντελεστής κατανομής K και το ποσοστό βουτυρικού οξέος (%E) που εκχυλίστηκε στον αιθέρα.

Δίνονται οι ατομικές μάζες: $A_{rC}=12$, $A_{rH}=1$, $A_{rO}=16$.



Ευχαριστώ πολύ για την προσοχή σας !

Καλό εξάμηνο!