EXTRAKCE

Pracovní postup	Druh fáze	Mechanismus extrakčního procesu			
		rozpustnost	*adsorpce*	*výměna iontů*	*tenze par*
jednostupňový	pevná l./kapalina	srážení elektrodepozice **extrakce**	x	x	x
	kapalina/kapalina	**extrakce**	x	x	x
	kapalina/plyn	x	x	x	destilace
	pevná l./plyn	x	x	x	sublimace
mnohostupňový	pevná l./kapalina	**SLE, SPE**	**SPE**	**SPE**	x
	kapalina/kapalina	kontinuální **LLE**	x	x	x
	kapalina/plyn	kontinuální **GLE**	x	x	rektifikace
	pevná l./plyn	**SP(M)E**	**SP(M)E**	x	x
	pevná l./nadkritická tekutina	**SFE**	x	x	x

EXTRAKCE KAPALINOU

Princip extrakce: separační (dělící) proces, při kterém jsou v kontaktu **dvě vzájemně nemísitelné fáze**. Látky (analyty) se rozdělují mezi tyto fáze na základě různé **rozpustnosti** (rozdílných rozdělovacích koeficientů). Čím větší je rozdíl mezi rozdělovacími koeficienty látek, tím dokonalejší je jejich oddělení.

Cíl extrakce: selektivní až specifické oddělení analytu od ostatních složek vzorku nebo oddělení nežádoucích látek ze vzorku

Metoda založena na dělení složky mezi 2 fáze:

1. **pevnou a kapalnou**
2. **dvě kapalné (kapaliny prakticky nemísitelné)**

Část vzorku, která přejde do druhé, obvykle organické fáze, je označena jako **extrakt**.

Část vzorku, která zůstane v původní fázi, je **rafinát**.

Důležitý parametr je **rozpustnost** látek v použitých fázích, podstatné jsou interakce mezi solutem a solventem.

5.10.2004 ©Jana Sobotníková

Při rozpouštění se uplatňují následující **typy interakcí**

1. disperzní interakce: jsou velmi slabé, uplatňují se při rozpouštění nepolárních látek v nepolárních rozpouštědlech, jejich zdrojem je rychlá změna okamžitých dipólů, které vznikají při pohybu elektronů v molekule
2. dipól-dipól interakce: jsou silnější, uplatňují se mezi molekulami s permanentní dipólem (voda), tato interakce vede k určité vzájemné orientaci molekul solventu a solut musí tyto síly překonat
3. indukční interakce: uplatňují se mezi nepolárními molekulami s π-elektrony a molekulami s permanentním dipólem, důsledkem je solvatace, např. hydratace
4. vodíkové můstky: jsou příkladem relativně velmi silné interakce, rozlišujeme intramolekulární a intermolekulární vodíkové můstky

VOLBA ROZPOUŠTĚDLA

1. **Liebigovo pravidlo**: Podobné se rozpouští v podobném.

2. **Semikvantitativní postup**:

parametr rozpustnosti δ (Hildebrand, model regulárních roztoků)

pro kapalné látky: $\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_{výp}}{V}}$ $\Delta H_{výp}$ - výparné teplo, V – molární objem

pro pevné látky: $\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_{tání}}{M}}$ $\Delta H_{tání}$ – teplo tání, M – molární hmotnost

Parametry rozpustnosti δ jsou tabelovány.

Látka se rozpouští v daném rozpouštědle tím lépe, čím jsou hodnoty δ pro látku a rozpouštědlo podobnější.

Parametr δ se skládá ze čtyř příspěvků, jejichž velikost vypovídá o typu interakce a selektivitě rozpouštědla. Je tak možné dále rozlišovat a posuzovat selektivitu rozpouštědel, majících podobné hodnoty celkového parametru δ.

5.10.2004 ©Jana Sobotníková

KLASIFIKACE EXTRAKCE kapalinou

a) podle způsobu provedení, b) podle zúčastněných fází, c) podle charakteru extrahovaných látek

a) podle způsobu provedení

1. **jednorázová extrakce – jednostupňová – statická**

- dochází k ustavení jedné rovnováhy mezi fázemi ⇒ roztřepání v dělicí nálevce
- vhodné v případě vysoké hodnoty rozdělovacího poměru, případně separačního faktoru (při dělení více látek)

2. **opakovaná extrakce - mnohostupňová - diskontinuální**

- proces ustavení rovnováhy se mnohokrát opakuje v oddělených krocích ⇒ několikanásobné roztřepávání v dělicí nálevce nebo extrakce podle Craiga
- složky s nízkou hodnotou rozdělovacích poměrů je obtížné převést do organické fáze i při vysoké hodnotě separačního faktoru – velká spotřeba rozpouštědla
- složky s nízkou hodnotou separačního faktoru - nutné použít protiproudnou (pohybuje se jen organická fáze nebo i vodná fáze proti sobě) nebo kontinuální extrakci

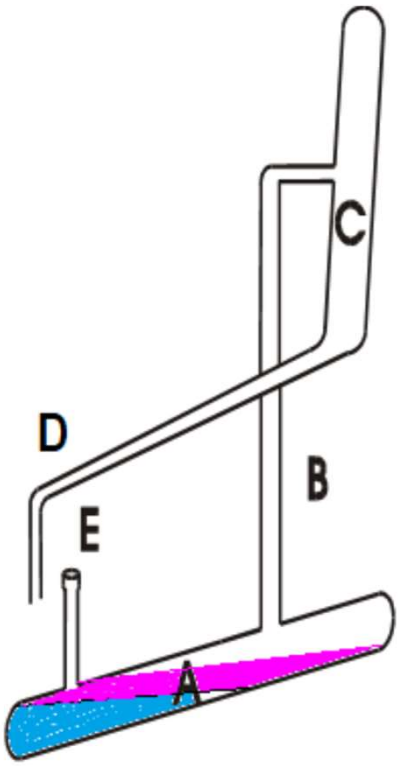
3. **opakovaná extrakce - kontinuální**

– fáze jsou při protiproudném pohybu v neustálém styku ⇒ extrakce v Soxhletově extraktoru či extraktorech LLE (na extrakci kapaliny kapalinou)

5.10.2004 ©Jana Sobotníková

PROTIPROUDNÝ CRAIGŮV EXTRAKTOR

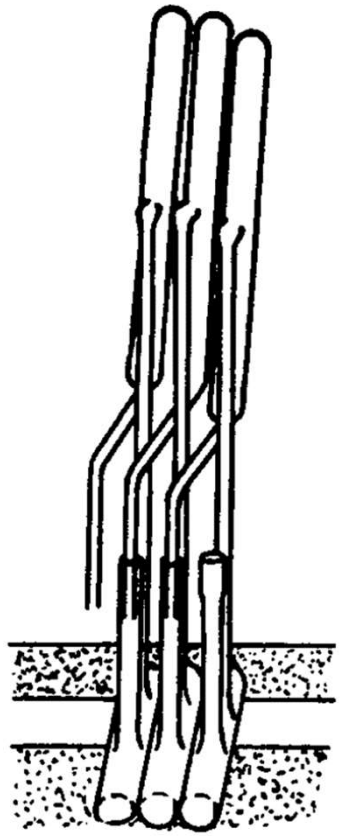
diskontinuální mnohostupňová extrakce



Otvorem E do zařízení vpravíme extrahovanou látku, její rozpouštědlo a extrakční činidlo.

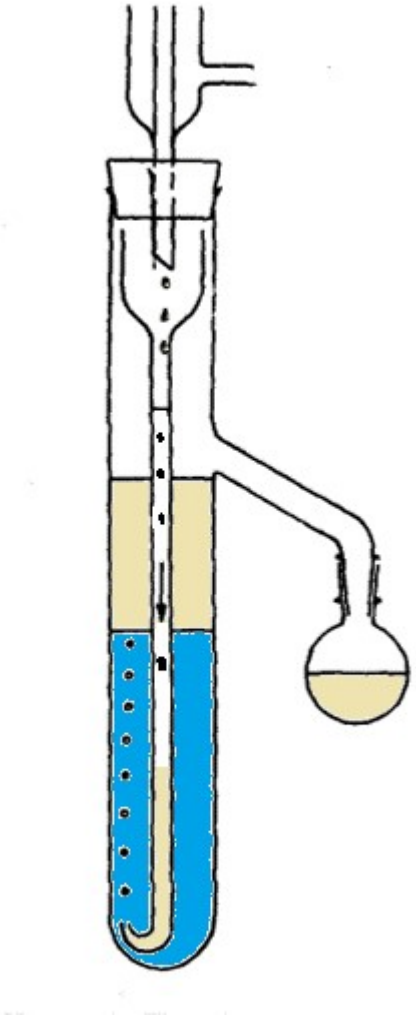
V prostoru A probíhá vlastní protřepávání. Fáze se navzájem promíchávají kýváním.

Poté extraktor vychýlíme o více než 90° doleva a lehčí fáze přeteče trubicí B do oddělení C a při vrácení extraktoru do původní polohy přeteče trubicí D do otvoru E dalšího členu, který v prostoru A již obsahuje těžší fázi.

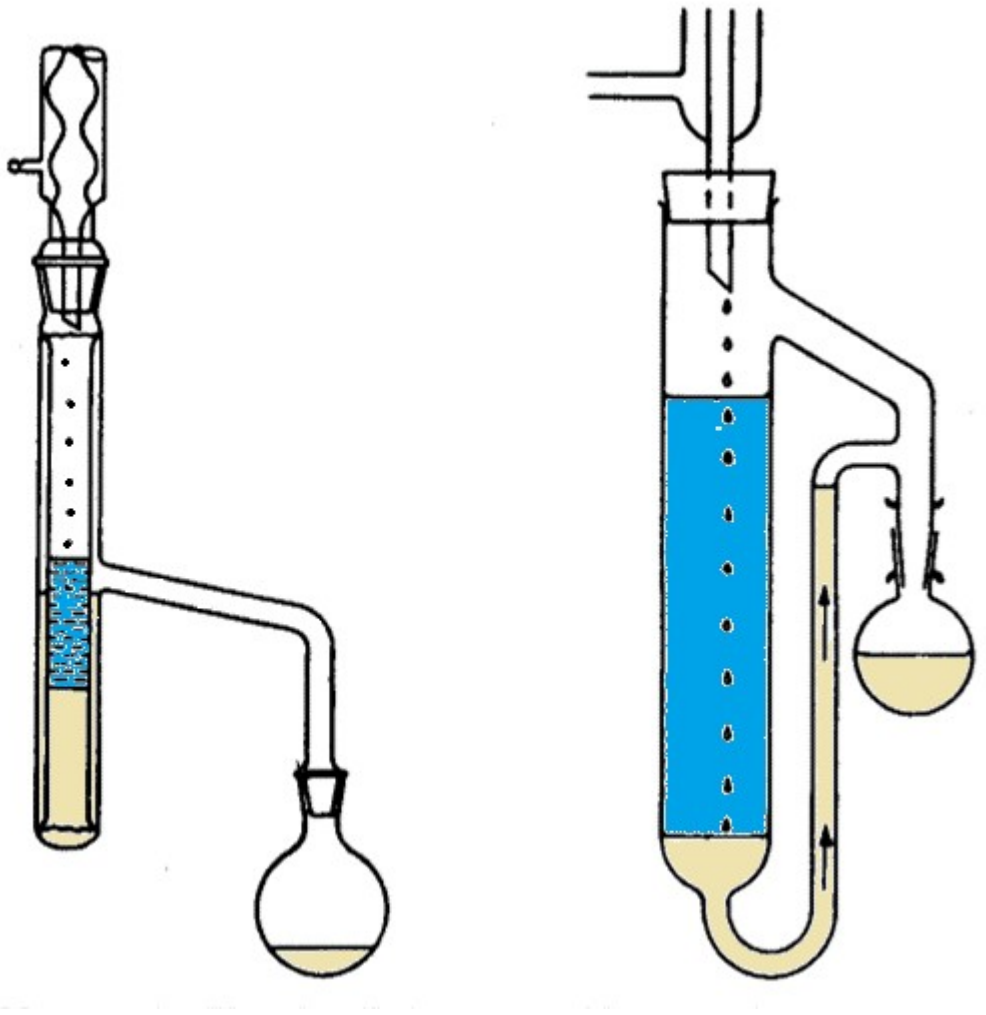


5.10.2004 ©Jana Sobotníková

KONTINUÁLNÍ EXTRAKTORY PRO L-L



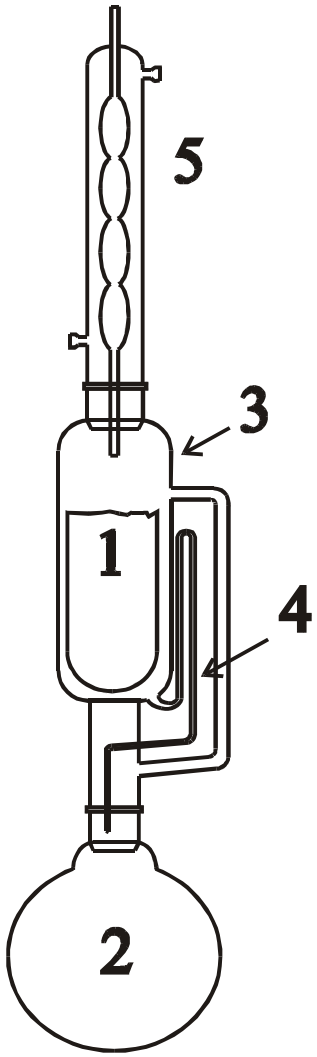
Extraktor pro rozpouštědla
lehčí než voda



Extraktor pro rozpouštědla těžší než voda

5.10.2004 ©Jana Sobotníková

SOXHLETŮV EXTRAKTOR



zařízení pro kontinuální extrakci tuhé látky kapalinou, používáme zejména k dělení organických látek

Do střední části (3) přístroje vkládáme papírovou extrakční patronu, která má válcový tvar a kulaté dno a kterou naplníme vzorkem. Baňku (2) naplníme vhodným rozpouštědlem, v němž se dobře rozpouští složka, kterou chceme oddělit. Baňku zahříváme k varu rozpouštědla a jeho páry stoupají postranní trubičkou kolem střední části extraktoru do chladiče (5), kde kondenzují. Rozpouštědlo kape na vzorek obsažený v papírové patroně. Střední část extraktoru se postupně plní zkondenzovaným rozpouštědlem, jehož hladina stoupá i v tenké přepadové trubičce (4). Stoupne-li hladina rozpouštědla ve střední části extraktoru k nejvyšší části přepadové trubičky, přeteče roztok do destilační baňky, z níž těkavé rozpouštědlo znovu destilujeme.

Nakonec získáme roztok jedné nebo více složek v destilační baňce, z níž po ukončené extrakci rozpouštědlo vydestilujeme. V baňce tak zůstane jen izolovaná složka, popř. složky.

5.10.2004 ©Jana Sobotníková

b) podle zúčastněných fází

1. **plyn - kapalina** (GLE, gas-liquid extraction, headspace metoda)

   extrakce těkavých látek plynem z kapaliny, používáme v plynové chromatografii pro nakoncentrování těkavých složek vzorku

2. **kapalina - kapalina** (LLE, liquid-liquid extraction)

   z analytického hlediska nejdůležitější, vytlačována extrakcí pevnou fází (SPE)

3. **pevná fáze – kapalina** SLE (solid-liquid extraction, selektivní rozpouštění, loužení), SPE (solid-phase extraction, extrakce kapalného vzorku na pevné stacionární fázi)

   extrakce v biologii, biochemii, organické chemii (pevné organické materiály za tepla organickými rozpouštědly např. alkaloidy, hormony a barviva) a anorganické chemii (rozpustné anorganické soli z tavenin horkou vodou), půdní výluhy

c) podle charakteru extrahovaných látek (LLE)

1. extrakce **organických látek**
2. extrakce **anorganických látek ve formě kovových chelátů**
3. extrakce **anorganických látek ve formě iontových asociátů**

Proces LLE lze rozdělit do třech po sobě jdoucích kroků:

1. **vytvoření extrahovatelné formy** sledované látky - úprava vzorku
2. **ustavení rozdělovací rovnováhy** - vlastní extrakce
3. **izolace extrahované látky** z organické fáze – reextrakce zpět do vodné fáze, odpaření extrakčního rozpouštědla

1. Vytvoření extrahovatelné formy sledované látky

ORGANICKÉ LÁTKY

- lze přímo extrahovat vhodně zvoleným organickým rozpouštědlem

Polarita rozpouštědla musí přibližně odpovídat polaritě extrahované látky.

Polarita je kvantitativně popsána **relativní permitivitou rozpouštědla.**

Nepolární rozpouštědla mají nízkou permitivitu (benzen ε_r = 2,30), polární rozpouštědla se blíží svou permitivitou vodě (ε_r = 100).

Rozpouštědla seřazená podle rostoucí polarity tvoří tzv. **eluotropní řadu**.
Rozpouštědla umístěná v eluotropní řadě blízko sebe jsou **dobře mísitelná**, rozpouštědla z protilehlých konců jsou **nemísitelná**.

Nepolární organické látky extrahujeme nepolárními rozpouštědly (s vodou málo mísitelná).

Vhodné rozpouštědlo pro extrakci **polárních organických látek** je často mísitelné s vodou (roste s rostoucí polaritou rozpouštědla), což ztěžuje proces extrakce. Organickou polární látku je tedy nutno převést do **lépe extrahovatelné formy**.

Lze využít:

a) **vedlejší asociační reakce** (dimerizace, polymerace) a **disociační děje**
- ovlivněny vlastnostmi vodné fáze jako pH, iontová síla, teplota

b) **chemické reakce s vhodným činidlem**

5.10.2004 ©Jana Sobotníková

Eluotropní řada rozpouštědel

Rozpouštědlo	Relativní permitivita ε_r	Rozpustnost ve vodě (g/l)
Pentan	1,84	0,04
Hexan	1,90	0,14
Cyklohexan	2,00	0,10
Tetrachlormethan	2,20	0,80
Benzen	2,30	1,80
Toluen	2,40	0,47
Sirouhlík	2,60	2,20
Diethylether	4,30	74,2
Chloroform	4,80	10,0
Octan ethylnatý	6,00	86,0
Tetrahydrofuran	7,60	mísitelný
Pyridin	12,4	mísitelný
Isopropylalkohol	19,9	mísitelný
Aceton	20,7	mísitelný
Ethanol	24,3	mísitelný
Methanol	32,6	mísitelný
Acetonitril	37,5	mísitelný
voda	100,0	

5.10.2004 ©Jana Sobotníková

ANORGANICKÉ LÁTKY (vytvoření extrahovatelné formy sledované látky)

ionty nepřecházejí do nepolárních rozpouštědel, je nutné je **převést** chemickou reakcí s vhodným chelatačním činidlem na nenabité látky – nepolární **komplexy** ⇒ stabilní cheláty cyklického tvaru

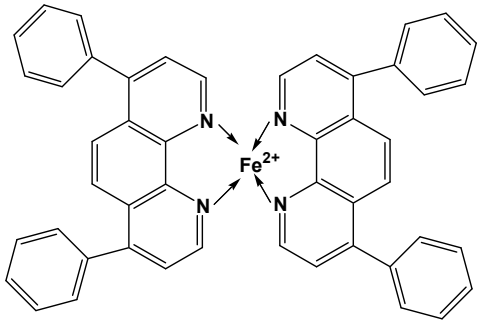
Stabilita chelátů roste:

- s rostoucím počtem kruhů ve struktuře
- s rostoucím nábojem a zmenšujícím se poloměrem kovového iontu
- s rostoucí bazicitou donorové skupiny

Chelatační činidla: často selektivní pro určitý druh iontu

- acetylaceton, dithizon (difenylthiokarbazon), kyselina salicylová, kupferon (N-nitrosofenylhydroxylamin), 8-chinolinol

chelát železa s 1,10-fenanthrolinem



Vzniklý komplex **(chelát)** může být:

- **nenabitý** – přímá extrakce do nepolární organické fáze
- **nabitý** – asociace s opačně nabitým iontem pomocí elektrostatické interakce

  ⇒ nenabitý komplex = iontový asociát, který přechází přes fázové rozhraní a lze ho extrahovat polárnějšími organickými rozpouštědly

2. Ustavení rozdělovací rovnováhy

I. ZÁKON FÁZÍ

Rozdělení látky mezi dvě heterogenní fáze se řídí **Gibbsovým zákonem fází**:

$$f + v = s + 2$$

Extrakce: 2 fáze (plynnou zanedbáme), dělení 1 složky - systém má 1 stupeň volnosti (při konstantním tlaku a teplotě). Určením koncentrace složky v jedné fázi je určena i její koncentrace ve fázi druhé.

Mezi koncentracemi rozpuštěné látky v obou fázích existuje definovaný vztah, který je kvantitativně popsán zákonem rozdělovací rovnováhy.

II. ZÁKON ROZDĚLOVACÍ ROVNOVÁHY

- zpřesnění popisu procesu rozdělování (platí Gibbsův zákon)
- poměr koncentrací rozpuštěné látky ve 2 rozpouštědlech je při stejné teplotě neměnný a nezávislý na celkové koncentraci
- aproximace, z termodynamického hlediska není zcela správná, problém s chemickými reakcemi extrahované složky (disociace, asociace)

Rozdělovací rovnováha je kvantitativně popsána **rozdělovací (distribuční) konstantou**

$$K_{D,A} = \frac{(a_A)_{org.}}{(a_A)_{aq.}}$$ termodynamická

$$K'_{D,A} = \frac{[A]_{org.}}{[A]_{aq.}}$$ koncentrační

a **rozdělovacím poměrem**

$$D_{c,A} = \frac{(c_A)_{org.}}{(c_A)_{aq.}}$$ koncentrační

$$D_{m,A} = \frac{(m_A)_{org.}}{(m_A)_{aq.}}$$ hmotnostní

III. TERMODYNAMICKÉ ODVOZENÍ ZÁKONA ROZDĚLOVACÍ ROVNOVÁHY

- zobecnění pro pevné a kapalné látky: NERNST

dělící proces: hnací silou je rozdíl koncentrací složky v jedné a ve druhé fázi → snaha dospět do rovnováhy

Distribuce složky mezi 2 nemísitelné fáze → v rovnováze platí:

$$\Delta G_{T,p} = 0$$

rovnováha při extrakci → rovnost chemických potenciálů složky A v obou fázích: $\mu_{A,aq} = \mu_{A,org}$

$$\mu^{\circ}_{A,aq} + RT \ln a_{A,aq} = \mu^{\circ}_{A,org} + RT \ln a_{A,org}$$

$$\frac{a_{A,org}}{a_{A,aq}} = \exp\left[\frac{\mu^{\circ}_{A,aq} - \mu^{\circ}_{A,org}}{RT}\right]$$

za konst. T a p : μ° = konst. → $\Delta\mu^{\circ}$ = konst.

zředěné roztoky $a_A = [A]$ (γ=1), nemísitelná rozpouštědla, konst. T →

$$K'_{D,A} = \frac{[A]_{org.}}{[A]_{aq.}}$$

rozdělovací konstanta/
Nernstův rozdělovací koeficient

Nernstův rozdělovací koeficient $k_r \approx K_D$

$$k_r = \frac{(a_A)_{org.}}{(a_A)_{aq.}}$$

ve zřeď. roztocích $$k_r' = \frac{[A]_{org.}}{[A]_{aq.}}$$

látka A v obou fázích ve stejné formě (stejná molekula)

Nernstův rozdělovací zákon: poměr aktivit, resp. koncentrací extrahované složky v obou fázích je při konst. T a p konstantní.

×

Rozdělovací poměr $P \approx D_c$

$$P = \frac{(c_A)_{org.}}{(c_A)_{aq.}}$$

různé formy A v obou rozpouštědlech - rovnováhy

- disociace
- asociace, dimerizace

$P \neq$ konst.
P = f(celkové množství rozpuštěné látky A)

celková (analytická) koncentrace A (všech forem) v obou rozpouštědlech

ROZDĚLOVACÍ ROVNOVÁHA PŘI EXTRAKCI Z KAPALINY DO KAPALINY

Platí, že částice, která má přejít přes fázové rozhraní z vodné do organické fáze, musí být elektroneutrální.

Tato podmínka je naplněna odlišným způsobem pro organické a anorganické látky.

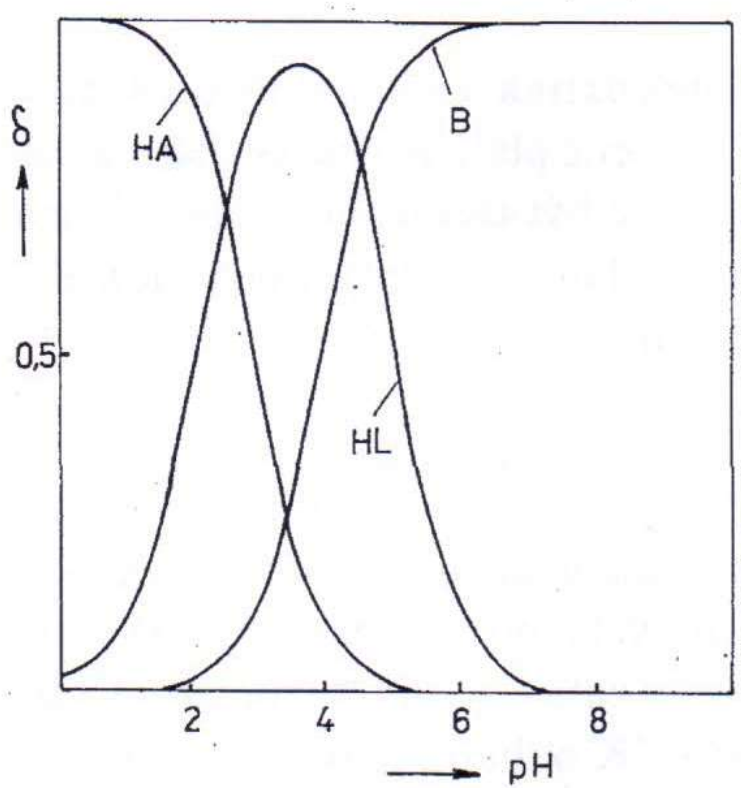
EXTRAKCE ORGANICKÝCH LÁTEK

- Pokud složka není protolyt a nedochází k sekundárním rovnováhám, splňuje podmínku elektroneutrality → pro dosažení dobrého výtěžku extrakce je nutno nalézt rozpouštědlo, v němž se daná látka snadno rozpouští a zároveň je rozpouštědlo téměř nemísitelné s vodnou fází. Odhad distribuční konstanty se provede na základě srovnání rozpustnosti látky v obou fázích.

- Pokud dochází k sekundárním rovnováhám, je situace složitější. Může dojít např. k disociaci ve vodné fázi nebo polymeraci v organické fázi. Pak je třeba zajistit takové experimentální podmínky, při kterých je látka v nedisociované (elektroneutrální) formě a je možné dosažení maximálního možného výtěžku.

PROTOLYT – organická látka je kyselina nebo zásada

je třeba nalézt vhodné rozmezí pH vodné fáze, při kterém je dosažen maximální možný výtěžek → **distribuční diagram** (grafické vyjádření závislosti distribučního koeficientu na pH)



Distribuční diagram kyseliny HA (pK_a = 3), zásady B (pK_a = 4) a amfolytu HL (pK_{a1} = 2, pK_{a2} = 5)

- pro extrakci je vhodná oblast pH, kde δ má maximální hodnotu a nemění se

Extrakce kyseliny octové – dimerizace v organické fázi

dělení mezi benzen/voda

ionizace HAc ve vodné fázi zanedbatelná, zcela monomerní $c_{aq} = [CH_3COOH]_{aq}$

HAc dimerizuje v benzenu $2\ CH_3COOH \Leftrightarrow (CH_3COOH)_2$

dimerizační konstanta $K'_{dim} = \frac{[(CH_3COOH)_2]_B}{[(CH_3COOH)]^2_B}$

celková koncentrace HAc v benzenu $c_B = [monomer]_B + 2[dimer]_B$

exp. zjištěno $[dimer]_B \gg [monomer]_B$ tzn. $c_B = 2\,[dimer]_B = 2K'_{dim} \cdot [monomer]^2_B$

Rozdělovací rovnováha se ustavuje mezi stejnými molekulárními formami.

$$K'_D = k_r = \frac{[CH_3COOH]_B}{[CH_3COOH]_{aq}} = \frac{\sqrt{\frac{c_B}{2K'_{dim}}}}{c_{aq}}$$

Nernstův rozdělovací koeficient

vyjádření pomocí koncentrace monomeru v obou rozpouštědlech

$$D_c = P = \frac{c_B}{c_{aq}}$$

Rozdělovací poměr

vyjádření pomocí celkové koncentrace HAc v obou rozpouštědlech

$$D_c = K'_D + 2\,\frac{(K'_D)^2}{K'_{dim}} \cdot c_{aq}$$

Extrakce pyridinu – protonizace ve vodné fázi

slabá báze, extrakce z vodné do organické fáze

Distribuční konstanta K_D je poměr aktivit, resp. koncentrací pyridinu jako báze v obou fázích. $K'_D = \frac{[B]_{org}}{[B]_{aq}}$

Rozdělovací poměr D_c je poměr celkových koncentrací pyridinu v obou fázích. $D_c = \frac{c_{org}}{c_{aq}}$

V organické fázi nedochází ke vzájemné interakci mezi molekulami pyridinu a platí: $c_{B,org} = [B]_{org}$

Ve vodné fázi dochází k protonizaci pyridinu (B): $c_{B,aq} = [B]_{aq} + [BH^+]_{aq}$

$B + H^+ \rightarrow BH^+$ $\qquad \beta'_{py} = \frac{[BH^+]_{aq}}{[B]_{aq}[H^+]_{aq}}$ protonizační konstanta pyridinu

$$D_C = \frac{[B]_{org}}{[B]_{aq} + [BH^+]_{aq}} = \frac{[B]_{org}}{[B]_{aq} + \beta'_{py}([B]_{aq}[H^+]_{aq})} = \frac{K'_D}{1 + \beta'_{py}[H^+]_{aq}}$$

$$D_C = \frac{K'_D}{1 + \beta'_{py}[H^+]_{aq}} = K'_D \left(1 + \beta'_{py}[H^+]_{aq}\right)^{-1} = K'_D + \frac{K'_D}{\beta'_{py}[H^+]_{aq}}$$

Závislost D_c na $\frac{1}{[H^+]_{aq}}$ je přímková, ze směrnice a úseku lze vypočítat protonizační konstantu pyridinu.

Extrakce kyseliny benzoové – disociace + polymerace

extrakce z vodné fáze do benzenu: 2 vedlejší reakce

1. disociace kyseliny ve vodné fázi

$$RCOOH + H_2O \leftrightarrow RCOO^- + H_3O^+ \qquad K'_a = \frac{[H_3O^+]\ [RCOO^-]}{[RCOOH]}$$

2. dimerizace kyseliny v organické fázi

$$2\ RCOOH \leftrightarrow (RCOOH)_2 \qquad K'_{dim} = \frac{[(RCOOH)_2]_{org}}{[(RCOOH)]^2_{org}}$$

$$D_C = \frac{[RCOOH]_{org} + 2[(RCOOH)_2]_{org}}{[RCOOH]_{aq} + [RCOO^-]_{aq}}$$

Koncentraci aniontu a dimeru vyjádříme pomocí disociační a dimerizační konstanty:

$$[RCOO^-]_{aq} = \frac{K'_a[RCOOH]_{aq}}{[H_3O^+]_{aq}} \qquad [(RCOOH)_2]_{org} = K'_{dim}[RCOOH]^2_{org}$$

Po dosazení a úpravě: $D_C = K'_D \dfrac{1 + 2K'_{dim}[RCOOH]_{org}}{1 + \dfrac{K'_a}{[H_3O^+]_{aq}}}$ $\qquad K'_D = \dfrac{[RCOOH]_{org}}{[RCOOH]_{aq}}$

ROZDĚLOVACÍ ROVNOVÁHA PŘI EXTRAKCI Z KAPALINY DO KAPALINY

Platí, že částice, která má přejít přes fázové rozhraní z vodné do organické fáze, musí být elektroneutrální.

EXTRAKCE ANORGANICKÝCH LÁTEK

Anorganické látky jsou obvykle iontové povahy. Pro jejich převedení přes fázové rozhraní do organické fáze je třeba odstranit jejich náboj.

Odstranění náboje anorganických je dosaženo tvorbou:

elektroneutrálního chelátu

iontového asociátu

Extrakce kovových chelátů

V ideální extrakční soustavě probíhají následující děje a nedochází k vedlejším reakcím extrahované částice (kovu) s prostředím.

Disociace chelatačního činidla $HL \Leftrightarrow L^- + H^+$

Disociační konstanta chelatačního činidla $K_a = \frac{[H^+]_{aq}[L^-]_{aq}}{[HL]_{aq}}$ (1)

Distribuce činidla mezi vodnou a organickou fází $HL \Leftrightarrow HL_{org}$

Distribuční konstanta chelatačního činidla $K_{D,č} = \frac{[HL]_{org}}{[HL]_{aq}}$ (2)

Tvorba chelátu

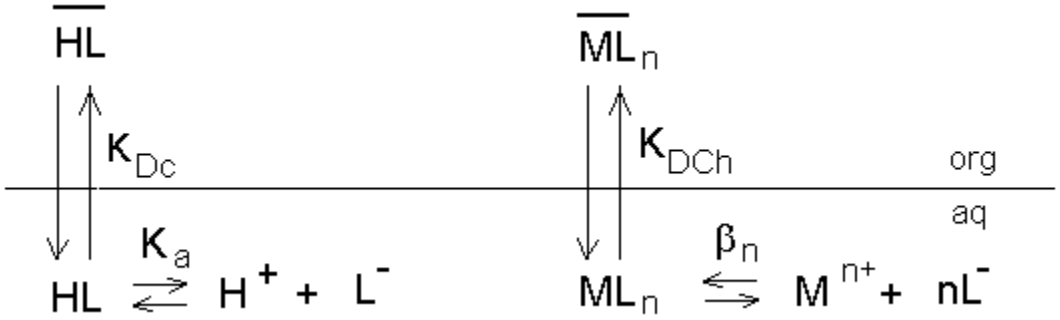
$M^{n+} + n\,L^- \Leftrightarrow ML_n$

Konstanta stability chelátu $\beta_n = \frac{[ML_n]_{aq}}{[M^{n+}]_{aq}[L^-]^n_{aq}}$ (3)

5.10.2004 ©Jana Sobotníková

Extrakce chelátu

$(ML_n)_{aq} \Leftrightarrow (ML_n)_{org}$



Distribuční konstanta chelátu $$K_{D,Ch} = \frac{[ML_n]_{org}}{[ML_n]_{aq}} \qquad (4)$$

Rozdělovací poměr kovu $$D_{C(M)} = \frac{c_{M,org}}{c_{M,aq}}$$

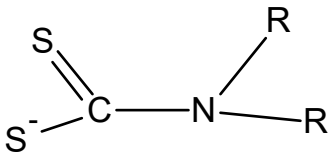
V ideální extrakční soustavě $$D_{C(M)} = \frac{[ML_n]_{org}}{[M^{n+}]_{aq}}$$

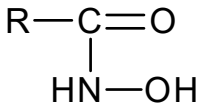
Dosazením z rovnic 1 až 4:

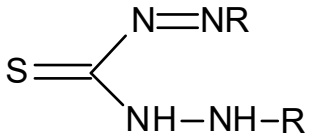
$$D_{c(M)} = \frac{K_{D,Ch}\,\beta_n\,K_a{}^n\,[\mathrm{HL}]^n{}_{org}}{(K_{D,č})^n[\mathrm{H}^+]^n{}_{aq}} = K_{ex}\left(\frac{[\mathrm{HL}]_{org}}{[\mathrm{H}^+]_{aq}}\right)^n \qquad (5)$$

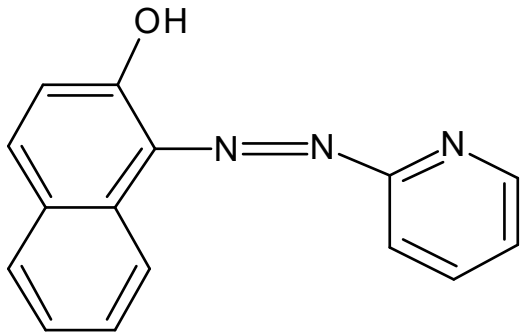
Konstanta K_{ex} je extrakční konstanta a je rovnovážnou konstantou dvoufázové reakce: $$(M^{n+})_{aq} + n(HL)_{org} \Leftrightarrow (ML_n)_{org} + n\,(H^+)_{aq}$$

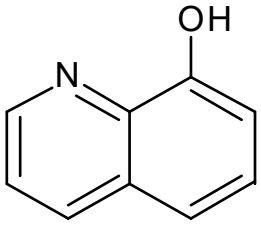
CHELATAČNÍ ČINIDLA

1. dithiokarbamáty 

2. β-diketony $R_1—CO—CH_2—CO—R_2$
3. hydroxamové kyseliny 

4. diarylthiokarbazony 

5. azosloučeniny 

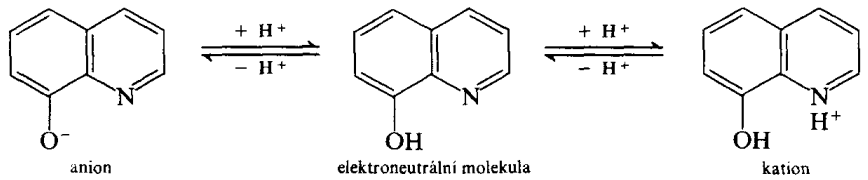
6. deriváty 8-chinolinolu 

5.10.2004 ©Jana Sobotníková

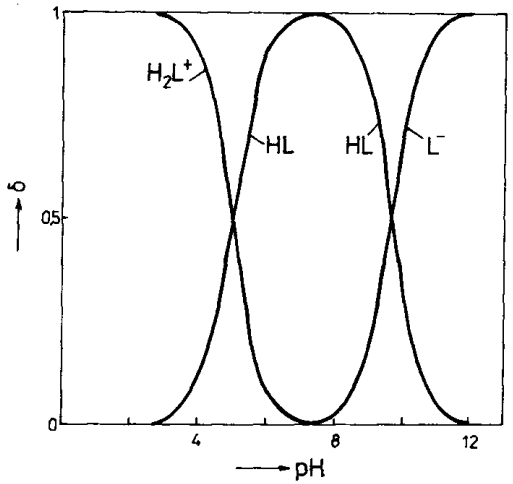
8-hydroxychinolin (8-chinolinol, oxin)

vytváří s 60 různými kovy za vhodných podmínek pH nenabité komplexy, rozpustné v benzenu nebo chloroformu

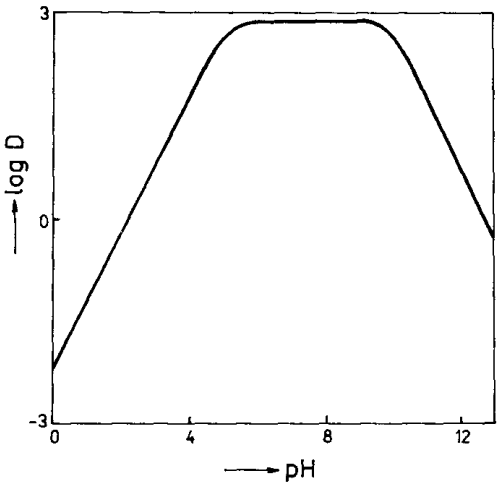
komplexy mají formu: $Fe^{3+}L_3$, $Al^{3+}L_3$, $Mn^{2+}L_2$, $Ag^{+}L$



Zjednodušeně



Závislost podílu δ jednotlivých forem 8-chinolinolu (HL) na pH



Závislost rozdělovacího poměru D_c 8-chinolinolu na pH

Extrakce iontových asociátů

Iontové asociáty jsou aglomeráty opačně nabitých iontů, interakce má elektrostatickou povahu:

$$A^+ + B^- \leftrightarrow \{A^+, B^-\} \leftrightarrow \{A^+, H_2O, B^-\}$$

Kvantitativní popis rozdělovací rovnováhy je mnohem složitější než u extrakce chelátů, uplatňuje se zde solvatace iontů ve vodné a organické fázi, distribuce kovu je řízena mnoha rovnováhami.

Stabilita iontového asociátu je určována parametry – **relativní permitivita prostředí, náboj a poloměr obou iontů, teplota**.

Prostředí, v němž mají asociáty vznikat, má mít malou relativní permitivitu. Relativní permitivita vody je velká, proto se snižuje přídavkem elektrolytů (zvýšení iontové síly) a organických rozpouštědel. Koncentrace iontových asociátů ve vodné fázi je nízká a asociát velmi snadno přechází do organické fáze s menší relativní permitivitou. Tím se posune rovnováha ve prospěch další tvorby iontového asociátu ve vodné fázi.

K podpoření rozpustnosti asociátu v organické fázi je vhodné, aby kation nebo anion asociátu obsahoval organickou molekulu.

5.10.2004 ©Jana Sobotníková

1. Extrakce aminy

- kovové ionty nejprve poskytnou aniontový komplex, např.:

$$Fe^{3+} + 4\ Cl^- \leftrightarrow [FeCl_4]^-$$

- v kyselém prostředí vzniká iontový asociát s alifatickým aminem (>15C):

$$[FeCl_4]^- + H^+ + \overline{R_3N} \leftrightarrow \{\overline{R_3NH^+,\ FeCl_4^-}\}$$

- nejčastěji se používají vysokomolekulární terciální aminy, např.,

trioktylamin TOA → **kapalné měniče iontů**

2. Extrakce solvátů

- kovový kation nebo proton je solvatován vhodným činidlem: kyslíkatá rozpouštědla s =CO skupinou (alkoholy, ketony, ethery, estery) nebo organofosforová s =PO skupinou (tributylfosfát, trioktylfosfinoxid)
- solvatovaný kationt tvoří iontový asociát s „obyčejným" nebo komplexním aniontem
- často asociovány i molekuly vody – neznámá struktura extrahované částice

Extrakce vodného roztoku železa v přítomnosti HCl diethyletherem

Fe^{3+} se extrahuje z 6M HCl ve formě $\{H(H_2O)_xS_y^+, FeCl_4^-\}$

Nejznámějším činidlem tvořícím extrahovatelné a stechiometricky definované solváty s kovy (aktinoidy) je tributylfosfát $(C_4H_9O)_3P{=}O$

$$UO_2^{2+} + 2NO_3^- + 2\,TBP \leftrightarrow \{UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP\}_{org}$$

3. Extrakce pomocí oniových solí

- extrakce působením arsoniových R_4As^+ nebo fosfoniových R_4P^+ ve vodě rozpustných solí (např. chlorid tetrafenylarsonia)
- s extrahovaným aniontem vzniká ve vodě nerozpustná sraženina
- sraženinu lze extrahovat vhodným organickým rozpouštědlem

Extrakce iontových asociátů slouží pro dělení látek ve větším množství, ne pro stopovou analýzu.

- přítomnost extrahované složky ve formě hydratovaného kationtu → extrakční rozpouštědlo musí při extrakci solvátu vytěsnit molekuly vody koordinované kolem kationtu → rozpouštědlo musí být bazičtější než voda a využívá se i přídavek silného elektrolytu (vysolovací činidlo)
- částečná rozpustnost organického rozpouštědla ve vodě snižuje relativní permitivitu původní vodné fáze → podpora tvorby iontového asociátu

VOLBA ROZPOUŠTĚDEL

- důležitá pro úspěšnou extrakci (podobná polarita s analytem)
- minimální mísitelnost použitých fází
- vzájemné sycení rozpouštědel před extrakcí
- rychlost ustavení rozdělovací rovnováhy
- rozpustnost vzorku a následná reextrakce
- tvorba emulze s vodnými roztoky (odstranění ohřátím, ochlazením, centrifugací, filtrací, změnou pH, přídavkem elektrolytu či dalšího rozpouštědla)
- jedovatost a hořlavost, cena, čistota

3. Izolace extrahované látky z organické fáze

- v případech, kdy není možné provést stanovení oddělené látky přímo v organické fázi, např. u spektrofotometrických metod.

Převedení do vodné fáze:

a) **odpaření těkavého organického rozpouštědla** (vodní lázeň, vakuum)

b) **reextrakce** (přídavek vodného roztoku minerálních kyselin)

5.10.2004 ©Jana Sobotníková

ÚČINNOST EXTRAKCE

- udáváme jako procentuální podíl látky *E* (%), který se vyextrahoval do organické fáze, tzv. procentuální výtěžek extrakce

$$E(\%) = \frac{100 \cdot D_{c,A}}{D_{c,A} + \frac{V_{aq.}}{V_{org.}}} = \frac{100 \cdot D_{c,A}}{D_{c,A} + \frac{1}{\beta}}$$

Čím je *V*org. větší, tím je extrakce účinnější. Poměr objemů organické a vodné fáze $\frac{V_{org.}}{V_{aq.}}$ se označuje jako **fázový poměr β.**

Výtěžek extrakce

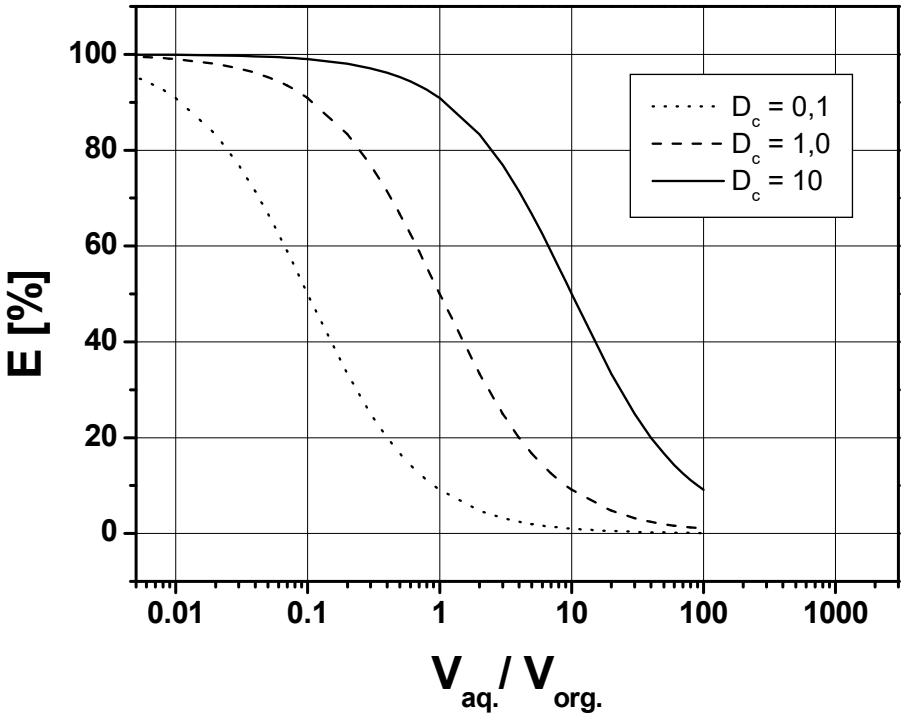
$$R_{(A)} = \frac{(n_A)_{org}}{(n_A)_{org} + (n_A)_{aq}} = \frac{(c_A)_{org} V_{org}}{(c_A)_{org} V_{org} + (c_A)_{aq} V_{aq}} = \frac{\beta D_{C(A)}}{\beta D_{C(A)} + 1}$$

$$\boxed{R_{(A)} = \frac{D_{C(A)}}{D_{C(A)} + \frac{1}{\beta}}}$$

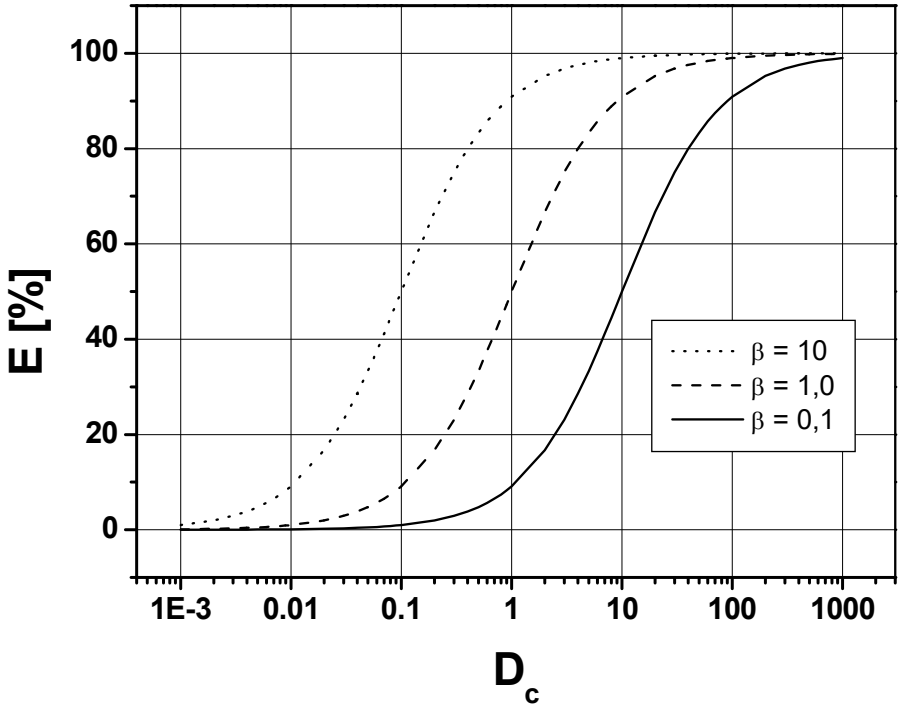
Množství složky *A* v organické fázi je závislé na rozdělovacím poměru a na poměru objemů obou fází.

5.10.2004 ©Jana Sobotníková

Závislost výtěžku extrakce *E* na poměru $V_{aq.}$ / $V_{org.}$



Závislost výtěžku extrakce *E* na rozdělovacím poměru D_c



$$E(\%) = \frac{100 \cdot D_{c,A}}{D_{c,A} + \frac{V_{aq.}}{V_{org.}}}$$

5.10.2004 ©Jana Sobotníková

Pokud extrakci opakujeme s čerstvou organickou fází a zachováme objemový poměr obou fází, získáme výtěžek

po 2. extrakci $$R_{2(A)} = R_{(A)}(1 - R_{(A)})$$

po 3. extrakci $$R_{3(A)} = R_{(A)}(1 - R_{(A)})^2$$

po n-té extrakci $$R_{n(A)} = R_{(A)}(1 - R_{(A)})^{n-1}$$

po n-té extrakci je celkový výtěžek $$\sum_{i=1}^{n} R_{i(A)} = 1 - (1 - R_{(A)})^n$$

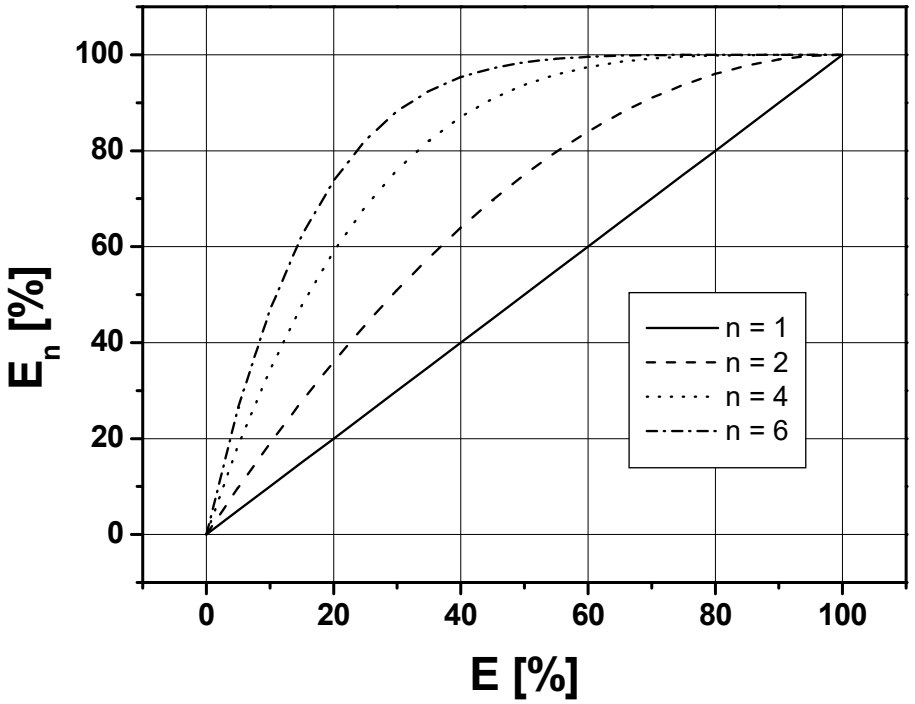
Celková účinnost po *n* opakovaných extrakcích

udává výsledný procentový obsah extrahované látky ve spojených extraktech

$$E_n\,(\%) = 100\left[1 - \left(\frac{100 - E}{100}\right)^n\right]$$

$$E\,(\%) = \frac{100 \cdot D_{c,A}}{D_{c,A} + \frac{V_{aq.}}{V_{org.}}}$$

Závislost výtěžku n-stupňové extrakce E_n na E a n



Počet extrakcí nutných
k dosažení výsledné účinnosti E_n

$$n = \frac{\log\left(\frac{100 - E_n}{100}\right)}{\log\left(\frac{100 - E}{100}\right)}$$

K dosažení 100% extrakce sledované látky by bylo zapotřebí nekonečně mnoho kroků. S rostoucím n se E_n asymptoticky blíží 100 % $\Rightarrow$ 100% extrakce nelze dosáhnout

V praxi se volí experimentální podmínky tak, aby nebylo třeba opakovat extrakci více jak třikrát až čtyřikrát (99,9% výtěžek).

5.10.2004 ©Jana Sobotníková

Příklad 1

$$E\,(\%) = \frac{100 \cdot D_{c,A}}{D_{c,A} + \frac{V_{aq.}}{V_{org.}}}$$

- $D_c = 2$, $V_{org} = V_{aq} = 1$ $\quad E = 100 \cdot 2/(2+1) = 66{,}6\ \%$

- když rozdělíme původní V_{org} na dvě poloviny a provedeme dvě extrakce: $Dc = 2$, $V_{aq}/V_{org} = 2$

1. extrakce $\quad E = 100 \cdot 2/(2+2) = 50\ \%$

2. extrakce $\quad$ vyextrahujeme 50 % ze zbylých 50 % , tj. 25 %

Ve spojených extraktech máme po 2 extrakcích 50 + 25 = 75 % analytu.

- když zvětšíme objem V_{org} dvakrát a provedeme 1 extrakci

$D_c = 2$, $V_{aq}/V_{org} = 1/2$ $\qquad E = 100 \cdot 2/(2+1/2) = 80{,}0\ \%$

Zvětšení účinnosti extrakce: rozdělit objem organické fáze na více částí a extrakci vodné fáze opakovat, poté výsledné extrakty spojit

Účinnější je dvojnásobná (opakovaná) extrakce vždy s poloviční (rozděleným) objemem organické fáze nebo extrakce větším objemem organické fáze v porovnání s objemem vodné fáze.

5.10.2004 ©Jana Sobotníková

Příklad 2

Látku X extrahujeme třemi stejnými podíly organické fáze, přičemž platí $D_c = 5$ a $V_{aq} = V_{org}$. Jaký bude výtěžek látky X ve spojených extraktech? Kolik bude třeba extrakcí, abychom dosáhli výtěžku 99,9 %?

$$E\,(\%) = \frac{100 \cdot D_{c,A}}{D_{c,A} + \frac{V_{aq.}}{V_{org.}}}$$

- po jedné extrakci: $E = 100 \cdot 5/(5+1) = 83{,}3$ %

$$E_n\,(\%) = 100\left[1 - \left(\frac{100 - E}{100}\right)^n\right]$$

- po třech extrakcích $E_3 = 100\{1-[(100-83{,}3)/100]^3\} = 99{,}5$ %

- počet extrakcí potřebných pro dosažení $E_n = 99{,}9$ %

$$n = \log\,[(100-99{,}9)/100]/\log\,[(100-83{,}3)/100] = 3{,}85$$

$$n = \frac{\log\,(\frac{100 - E_n}{100})}{\log\,(\frac{100 - E}{100})}$$

$\Rightarrow$ extrakci je třeba opakovat 4x

5.10.2004 ©Jana Sobotníková

Pro dělení dvou složek je důležitý separační faktor α (účinnost dělení)

$$\alpha = \frac{D_{C(A)}}{D_{C(B)}}$$

$$\frac{R_{(A)}}{R_{(B)}} = \frac{D_{C(A)}}{D_{C(B)}} \frac{(\beta D_{C(B)} + 1)}{(\beta D_{C(A)} + 1)} = \alpha \frac{(\beta D_{C(B)} + 1)}{(\beta D_{C(A)} + 1)}$$

α je vždy >1, v čitateli větší hodnota - konvence

Dělení 2 látek

- nutná vysoká hodnota α (opakované/kontinuální dělení, změna D_c vedlejšími reakcemi)
- navíc musí být splněna podmínka

$$D_{C(A)} D_{C(B)} \approx 1$$

Proč tato podmínka?

Při extrakci látek s $D_{C(A)} = 10^6$ a $D_{C(B)} = 1$ a při $\beta = 1$, se složka A kvantitativně extrahuje, ale složka B se extrahuje také, a to z 50 %, proto je třeba splnit zmíněnou podmínku.

PŘÍKLADY APLIKACÍ LLE

Oddělení Fe od V a Cr a jeho spektrofotometrické stanovení

Fe (II) tvoří intenzivní červený chelát s 4,7-difenylfenanthrolinem, který se dá extrahovat do organické fáze a spektrofotometricky stanovit při 533 nm. 10 μg Fe vedle až 1 mg V a Cr, specifické pro Fe^{2+}, Fe^{3+} předem redukovat.

Oddělení Zn od Cu a Ni a jeho spektrofotometrické stanovení

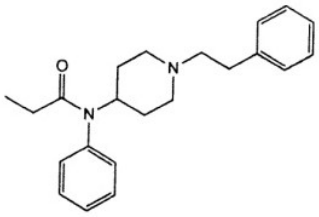
Zn tvoří s difenylthiokarbazonem (dithizonem) červený chelát, který se dá extrahovat do organické fáze a spektrofotometricky stanovit při 540 nm. Pro zabránění chelatace s jinými kovy se musí přidat maskovací činidla, která tvorbou konkurenčních chelátů zabrání reakci s dithizonem. Např. KCN maskuje Co, Ni a Pb, thiosíran Cu, Hg, Au, Ag, Bi, Pb a Cd.

Oddělení Ni od Cu a jeho spektrofotometrické stanovení

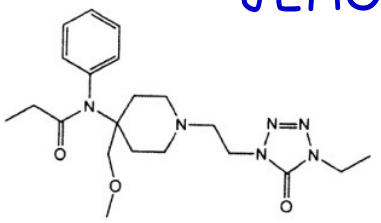
Cu^{2+} a Ni^{2+} tvoří barevné aminokomplexy. Pokud je chceme oddělit a stanovit pouze jeden z nich, využijeme reakce s dithizonem. Oba kovy tvoří nenabité komplexy, které se však liší stabilitou – v kyselém prostředí je stabilní pouze komplex Cu-dithizon, komplex Ni-dithizon je zcela disociovaný. Takto můžeme oddělit Cu-komplex extrakcí chloroformem a spektrofotometricky stanovit, nebo ve vodné fázi stanovit Ni.

5.10.2004 ©Jana Sobotníková

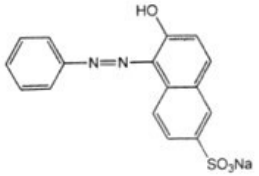
EXTRAKČNĚ- SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENÍ FENTANYLU A JEHO DERIVÁTŮ



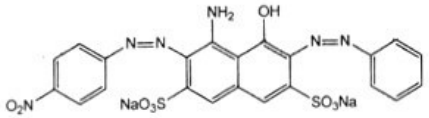
fentanyl



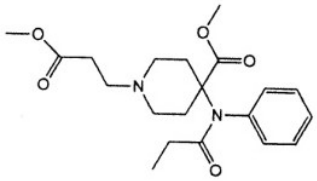
alfentanil



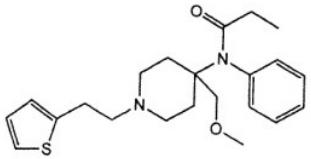
Strukturní vzorec činidla kroceinová oranž



Strukturní vzorec činidla amidočerň



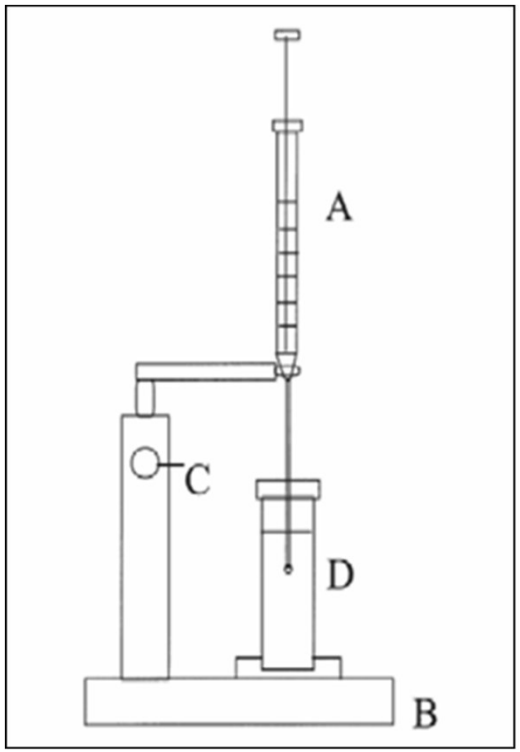
remifentanil



sufentanil

- fentanyl a jeho deriváty jsou opioidní analgetika s vyššími účinky než morfin
- tvoří barevné iontové asociáty s kyselými dusíkatými barvivy
- asociáty ve stechiometrickém poměru analyt:barvivo 2:1 (amidočerň) a 1:1 (kroceinová oranž)
- extrakce do chloroformu a spektrofotometrické stanovení při 485 nm (kroceinová oranž) a 626 nm (amidočerň)

- metoda stanovení vypracována v Brně na Univerzitě obrany (R. Jelínková, E. Halámek a Z. Kobliha, Extrakčně-spektrofotometrické stanovení fentanylu a jeho derivátů, Ústav ochrany proti zbraním hromadného ničení, Univerzita obrany Brno, Vyškov, Chem. Listy 109, 135-139, 2015)

5.10.2004 ©Jana Sobotníková

Mikroextrakce na kapce/do kapky