

Extraction

Εκχύλιση

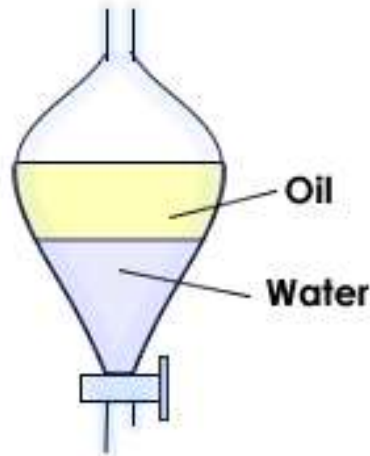
Extraction

Εκχύλιση Διαχωρισμός και απομόνωση μιας ουσίας από διάλυμα ή στερεό μίγμα με τη βοήθεια ενός διαλύτη (εκχυλιστής).

Τεχνικές εκχύλισης

- Εκχύλιση στερεών με υγρό (extraction)
- Εκχύλιση στερεής φάσης (solid phase extraction)
- Εκχύλιση υγρού ή στερεού διαλυμένου σε υγρό από άλλο υγρό (liquid–liquid extraction)

Liquid–liquid extraction



Liquid–liquid extraction (LLE) consists in transferring one (or more) solute(s) contained in a feed solution to another immiscible liquid (solvent).

The solvent that is enriched in solute(s) is called **extract**. The feed solution that is depleted in solute(s) is called **raffinate**.

Liquid–liquid extraction

Η παραλαβή οργανικών ουσιών από αιωρήματα, γίνεται με ανάμιξη του υδατικού μίγματος με ένα μη αναμιγνυόμενο με το νερό οργανικό διαλύτη (εκχυλιστικό μέσο), το προϊόν μεταφέρεται στην οργανική στοιβάδα και μπορεί να ανακτηθεί με την απομάκρυνση του διαλύτη.

Η ανάμιξη των δύο φάσεων γίνεται σε διαχωριστικό χωνί, όπου αναταράσσονται, έτσι ώστε να έλθουν σε στενή επαφή και να αποκατασταθεί ισορροπία των διαλυμένων ουσιών στις δύο φάσεις, οπότε και διαχωρίζονται.

Επιλογή Διαλύτη ως Εκχυλιστικού (1)

- Να μην αντιδρά με την εκχυλιζόμενη ουσία.
- Η διαλυτότητα της ουσίας στο εκχυλιστικό μέσο όσο το δυνατόν μεγαλύτερη.
- Πλήρης διαχωρισμός των δύο στοιβάδων μετά από την ανακίνηση.
 - Να διαφέρουν στην πυκνότητα
 - $d_{\text{οργαν}} \neq d_{\text{υδατ.}}$

Επιλογή Διαλύτη ως Εκχυλιστικού (2)

– Παραδείγματα πυκνότητας διαλυτών:

CHCl_3 $d = 1,50 \text{ g/cm}^3$

CCl_4 $d = 1,59 \text{ g/cm}^3$

H_2O $d = 1,00 \text{ g/cm}^3$

Βενζόλιο $d = 0,88 \text{ g/cm}^3$

Αιθέρας $d = 0,71 \text{ g/cm}^3$

Επιλογή Διαλύτη ως Εκχυλιστικού (3)

- Η ουσία να ανακτάται εύκολα από το εκχυλιστικό μέσο.
 - Με ζέση (π.χ. Αιθέρας) ή επανεκχύλιση με H_2O
- Όχι τάση σχηματισμού γαλακτώματος
- Όχι τοξικός ή εύφλεκτος
- Να είναι οπτικά διαφανής για φασματοφωτομετρικές μετρήσεις

Liquid–liquid extraction

Η γενική αρχή στην οποία στηρίζεται η εκχύλιση είναι ο γνωστός νόμος κατανομής του Nernst, σύμφωνα με τον οποίο **ο λόγος των συγκεντρώσεων μιας ουσίας διαλυμένης σε δύο μη αναμιγνυόμενες υγρές φάσεις A και B, στην κατάσταση ισορροπίας, είναι σταθερός, για μια δεδομένη θερμοκρασία.**

συντελεστής κατανομής

$$K = \frac{C_A}{C_B}$$

χαρακτηριστική σταθερά για τη δεδομένη ένωση και το ζεύγος των διαλυτών σε μια δεδομένη θερμοκρασία.

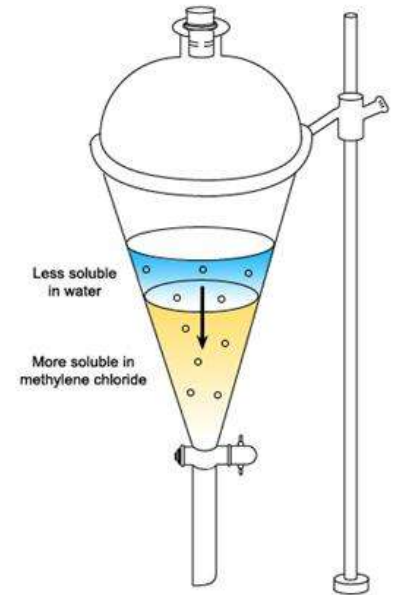
Η σχέση αυτή ισχύει **για μικρές συγκεντρώσεις** (ιδανικές συνθήκες) και όταν **η διαλυμένη ουσία δεν υφίσταται καμιά αλλαγή κατά την διάλυσή της** έχει δηλ. την ίδια φυσικοχημική σύσταση και στις δύο φάσεις.

Liquid–liquid extraction

Το κλάσμα της διαλυμένης ουσίας, S , που παραμένει στο διαλύτη A όγκου V_A μετά από εκχύλιση με διαλύτη B όγκου V_B , δίνεται από την σχέση:

$$S = \frac{1}{1 + \frac{V_B}{V_A} K}$$

Για $K > 100$ \longrightarrow μια μόνο εκχύλιση
Για $K < 100$ \longrightarrow πολλαπλές εκχυλίσεις



Liquid–liquid extraction

Ας θεωρήσουμε V_A ml υδατικού διαλύματος το οποίο περιέχει w_0 g διαλυμένης ουσίας και εκχυλίζεται επανειλημμένως με V_b ml οργανικού διαλύτη κάθε φορά.

Αν κατά την πρώτη εκχύλιση παρέμειναν w_1 g της ουσίας στην υδατική στοιβάδα τότε στην οργανική στοιβάδα θα υπάρχουν $w_0 - w_1$ g διαλυμένης ουσίας και ο συντελεστής κατανομής θα είναι:

$$K = \frac{\frac{w_1}{V_A}}{\frac{(w_0 - w_1)}{V_b}} \longrightarrow w_1 = w_0 \frac{K \cdot V_A}{K \cdot V_A + V_b}$$

Liquid–liquid extraction

Αν υποθέσουμε ότι κατά την δεύτερη εκχύλιση με την ίδια ποσότητα διαλύτη (V_b) παρέμειναν w_2 g ουσίας στην υδατική στοιβάδα, τότε θα ισχύει η σχέση:

$$K = \frac{\frac{w_2}{V_A}}{\frac{(w_1 - w_2)}{V_b}} \longrightarrow w_2 = w_1 \frac{K \cdot V_A}{K \cdot V_A + V_b}$$
$$w_2 = w_0 \frac{(K \cdot V_A)^2}{(K \cdot V_A + V_b)^2}$$

Liquid–liquid extraction

Μετά την χιλιοστή εκχύλιση, θα παραμένουν στην υδατική στοιβάδα w_x g:

$$w_x = w_0 \cdot \left(\frac{K \cdot V_A}{K \cdot V_A + V_b} \right)^x$$

Για να είναι το w_x όσο μικρότερο γίνεται, πρέπει:

- να είναι το x μεγάλο και
- το V_b μικρό

δεδομένου ότι τα K και V_A είναι σταθερά.

Είναι προτιμότερο να γίνονται περισσότερες εκχυλίσεις με μικρότερες ποσότητες διαλύτη από ότι μια με μεγάλη ποσότητα.

Liquid–liquid extraction

Πρακτικά, μια οργανική ουσία σε ένα σύστημα νερού/ οργανικού διαλύτη με $K > 4$, παραλαμβάνεται, κατά το μεγαλύτερο ποσοστό της, με δύο ή τρεις εκχυλίσεις.

Σημαντική βοήθεια στην παραλαβή από το νερό είναι η προσθήκη στην υδατική στοιβάδα ενός ανόργανου άλατος π.χ. NaCl.

Η προσθήκη αυτή έχει πολλές φορές σαν αποτέλεσμα την δραματική μείωση της διαλυτότητας της οργανικής ουσίας στο νερό και την διευκόλυνση της παραλαβής της από τον οργανικό διαλύτη. Η διαδικασία αυτή λέγεται **εξαλάτωση (salting out)**.