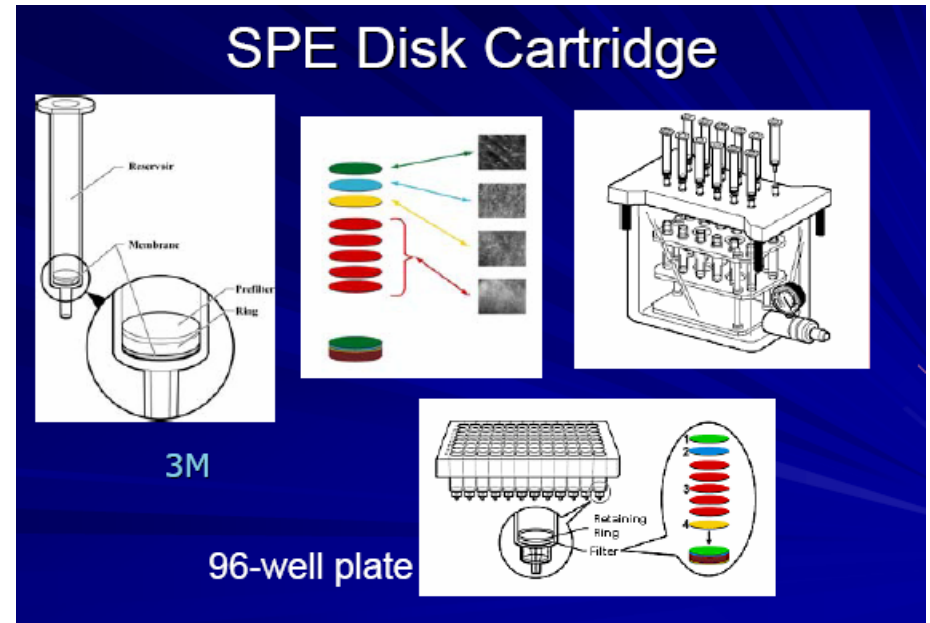
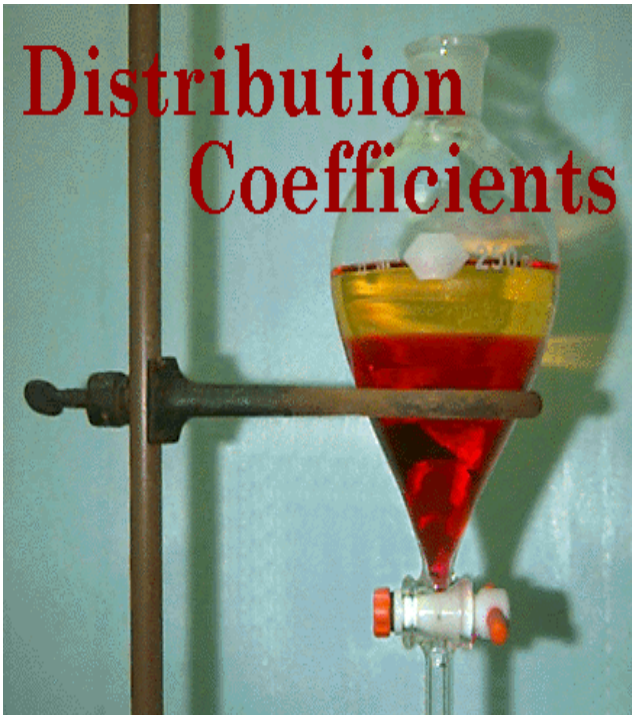


ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ



Οι περισσότερες τεχνικές της χημικής ανάλυσης απαιτούν το διαχωρισμό της προς προσδιορισμό ουσίας (αναλυτής-analyte) από ένα μίγμα διαφορετικών συστατικών τα οποία παρεμποδίζουν την ανάλυση (παρεμποδιστές-interferents). Ο διαχωρισμός ενός αναλύτη από ένα παρεμποδιστή μπορεί να επιτευχθεί εφόσον υπάρχει τουλάχιστον μια σημαντική διαφορά στις φυσικές ή χημικές τους ιδιότητες.

ΒΑΣΗ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ	ΤΕΧΝΙΚΗ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ
ΜΕΓΕΘΟΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	ΦΙΛΤΡΑΡΙΣΜΑ
	ΔΙΑΛΥΣΗ
	ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΠΟΚΛΕΙΣΜΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ
ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ & ΜΑΖΑ	ΦΥΓΟΚΕΝΤΡΙΣΗ
ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ	ΚΑΛΥΠΤΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ
ΑΛΛΑΓΗ ΦΥΣΙΚΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ	ΑΠΟΣΤΑΞΗ
	ΕΞΑΧΝΩΣΗ
	ΑΝΑΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ
ΑΛΛΑΓΗ ΧΗΜΙΚΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ	ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗ
	ΙΟΝΤΑΛΛΑΓΗ
	ΗΛΕΚΤΡΟΕΝΑΠΟΘΕΣΗ
	ΕΞΑΤΜΙΣΗ
ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΜΕΤΑΞΥ ΦΑΣΕΩΝ	ΕΚΧΥΛΙΣΗ
	ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ

ΑΝΑΚΤΗΣΗ

- Το κλάσμα του αναλύτη ή της παρεμποδίζουσας ουσίας που παραμένει στο δ/μα μετά το διαχωρισμό ονομάζεται συντελεστής ανάκτησης R_A :

$$R_A = \frac{Q_A}{(Q_A)_o}$$

όπου $(Q_A)_o$ είναι η ποσότητα του A στο δείγμα που υποβλήθηκε στην επεξεργασία διαχωρισμού και

Q_A είναι η ποσότητα του A που ανακτήθηκε

Ο όρος $100 R_A$ παρέχει την εκατοστιαία ανάκτηση του συστατικού A.

ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ Ή ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ S

- Ο βαθμός διαχωρισμού δυο συστατικών A και B εκφράζεται με το συντελεστή διαχωρισμού ή εμπλουτισμού S. Ο συντελεστής διαχωρισμού $S_{B/A}$ για το ανεπιθύμητο συστατικό B, σε σχέση με το A, ορίζεται ως η σχετική μεταβολή στο λόγο της ποσότητας του B προς την ποσότητα του A, την οποία προκαλεί ο διαχωρισμός, δηλαδή

$$S_{B/A} = \frac{Q_B/Q_A}{(Q_B)_o/(Q_A)_o} = \frac{R_B}{R_A}$$

όπου Q_A, Q_B : οι ποσότητες των A και B που ανακτώνται και $(Q_A)_o, (Q_B)_o$: οι αρχικές ποσότητες των A και B στο δείγμα

Ο διαχωρισμός είναι επιτυχής όταν οι τιμές του συντελεστή διαχωρισμού είναι μικρές

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

- Μια ανάλυση προσδιορισμού της συγκέντρωσης Cu παρεμποδίζεται από τον περιεχόμενο Zn. Ένα δείγμα που περιέχει Cu σε συγκέντρωση 128,6 ppm υποβλήθηκε σε μια τεχνική διαχωρισμού για την απομάκρυνση του Zn και η συγκέντρωση που μετρήθηκε μετά το διαχωρισμό στο διάλυμα ήταν 127,2 ppm. Όταν ένα άλλο δείγμα που περιείχε Zn 134,9 ppm υποβλήθηκε στην ίδια τεχνική διαχωρισμού η συγκέντρωση που μετρήθηκε μετά το διαχωρισμό βρέθηκε 4,3 ppm. Να υπολογιστούν οι ανακτήσεις των Cu & Zn και ο συντελεστής διαχωρισμού τους με την τεχνική διαχωρισμού που ακολουθήθηκε.

ΣΦΑΛΜΑΤΑ ΟΦΕΙΛΟΜΕΝΑ ΣΤΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟ

■ $X_A = \kappa_A Q_A$ (1)

■ $X_B = \kappa_B Q_B$ (2)

■ $X = X_A + X_B = \kappa_A Q_A + \kappa_B Q_B$ (3)

■ $X_o = (\kappa_A Q_A)_o$ (4)

■ Το οφειλόμενο στο διαχωρισμό σφάλμα (E) δίνεται από τη σχέση: $E = X - X_o$ (5)

■ ενώ το οφειλόμενο στο διαχωρισμό σχετικό σφάλμα (E_r) δίνεται από τη σχέση:

$E_r = (X - X_o)/X_o$ (6)

$$E_r = \frac{\kappa_A Q_A + \kappa_B Q_B - \kappa_A (Q_A)_o}{\kappa_A (Q_A)_o} = (R_A - 1) + \frac{\kappa_B (Q_B)_o}{\kappa_A (Q_A)_o} R_B$$

ΣΦΑΛΜΑΤΑ ΟΦΕΙΛΟΜΕΝΑ ΣΤΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟ

$$E_r = (R_A - 1) + \frac{\kappa_B (Q_B)_O}{\kappa_A (Q_A)_O} R_B$$

Ο διαχωρισμός του προσδιοριζόμενου συστατικού A από το ανεπιθύμητο συστατικό B είναι τόσο περισσότερο επιτυχής:

• Όσο πλησιέστερα στη μονάδα βρίσκεται ο συντελεστής ανακτήσεως R_A ,

• Όσο μικρότερη είναι η τιμή του λόγου $\frac{(Q_B)_O}{(Q_A)_O}$

• Όσο μικρότερος είναι ο συντελεστής ανάκτησης R_B

• Όσο μικρότερος είναι ο λόγος κ_B/κ_A (σχετική ευαισθησία της μέτρησης X)

- Ο προσδιορισμός του στοιχείου A ($AB=55,85$) σε κράμα που περιέχει πλήθος στοιχείων, από τα οποία μόνο το στοιχείο B ($AB=95,94$) δρα παρεμποδιστικά, γίνεται φασματοφωτομετρικά, με προσθήκη του αντιδραστηρίου X σε διάλυμα του κράματος, οπότε σχηματίζονται οι ενώσεις AX_3 και BX_3 , με συντελεστές μοριακής απορροφητικότητας 2850 και 5650 αντιστοίχως. Η κατά βάρος αναλογία A:B είναι 20:1. α. Να βρεθεί το σχετικό σφάλμα αναλύσεως, εάν ο προσδιορισμός γίνει στο διάλυμα του κράματος; Β. Να βρεθεί το σχετικό σφάλμα αναλύσεως, εάν ο προσδιορισμός γίνει μετά το διαχωρισμό των A και B, με συντελεστή ανακτήσεως 0,99 για το A και 0,18 για το B;

Διαχωρισμοί που βασίζονται στην κατανομή μεταξύ φάσεων-Εκχύλιση

- Η πιο σημαντική κατηγορία των τεχνικών διαχωρισμού βασίζεται στην εκλεκτική κατανομή του αναλύτη ή της παρεμποδίζουσας ουσίας ανάμεσα σε δυο μη αναμιγνυόμενες φάσεις. Όταν μια φάση που περιέχει μια διαλυμένη ουσία Α, έλθει σε επαφή με μια δεύτερη φάση, τότε η διαλυμένη ουσία κατανέμεται ανάμεσα στις δύο φάσεις:



- Η σταθερά ισορροπίας για την παραπάνω αντίδραση δίνεται από τη σχέση:

- $K_D = [A_{\text{φάση 2}}] / [A_{\text{φάση 1}}]$

- και ονομάζεται **σταθερά κατανομής ή συντελεστής κατανομής**.

Εκχύλιση Υγρού-Υγρού (Liquid-Liquid Extraction)



- Η εκχύλιση υγρού-υγρού βασίζεται στην κατανομή μιας διαλυμένης ουσίας μεταξύ δυο υγρών, τα οποία πρακτικώς δεν αναμιγνύονται μεταξύ τους. Η ουσία κατανέμεται μεταξύ των δυο υγρών φάσεων κατά ορισμένη αναλογία και αποκαθίσταται ισορροπία, όταν η ελεύθερη ενέργεια της διαλυμένης ουσίας είναι η ίδια και στις δύο φάσεις.
- $K_D = [A_{\text{φάση 2}}] / [A_{\text{φάση 1}}]$

ΚΥΡΙΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ ΜΙΑΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΥΓΡΟΥ-ΥΓΡΟΥ

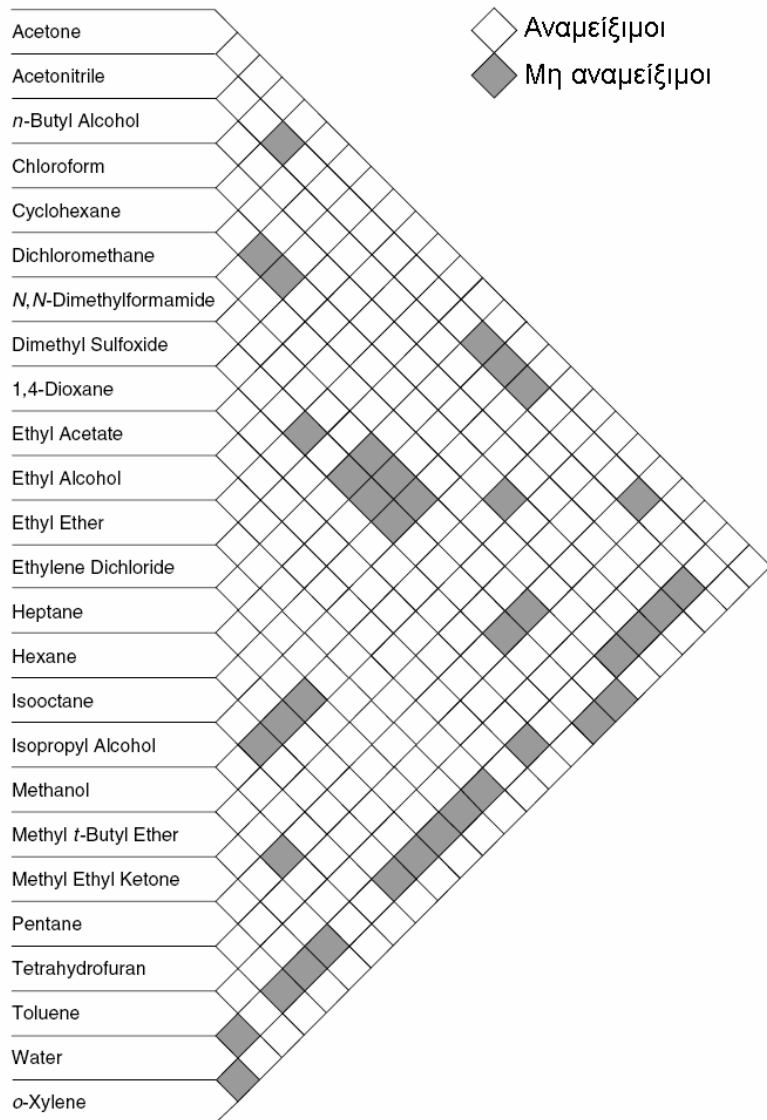
- Η ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ
- Η ΙΟΝΙΚΗ ΙΣΧΥΣ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ
- ΤΟ pH ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Η ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ

- Δεν θα πρέπει να αντιδρά με την προς εκχύλιση ουσία
- Δεν θα πρέπει να είναι τοξικός και εύφλεκτος
- Θα πρέπει να είναι οπτικά διαφανής ώστε να είναι δυνατές οι φασματοφωτομετρικές μετρήσεις σε επόμενα στάδια
- Η διαλυτότητα της εκχυλιζόμενης ουσίας στο διαλύτη εκχύλισης πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ενώ η διαλυτότητα των συνυπαρχουσών ανεπιθύμητων ουσιών πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερη

Η ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ

- Μετά την ανακίνηση οι 2 στοιβάδες θα πρέπει να διαχωρίζονται γρήγορα:
 - Αναμειξιμότητα των δυο φάσεων,
 - Πυκνότητες των δυο διαλυτών των 2 φάσεων
 - Αμοιβαία διαλυτότητα
- Οι 2 φάσεις δεν θα πρέπει να παρουσιάζουν τάση σχηματισμού γαλακτωμάτων
- Η ουσία που εκχυλίζεται πρέπει να ανακτάται εύκολα από τον διαλύτη εκχύλισης (είτε με απομάκρυνση του διαλύτη ή με επανεκχύλιση της ουσίας σε νερό)



Η ακετόνη, το ακετονιτρίλιο, διμέθυλο ακεταμίδιο, N,N διμεθυλοφορμαμίδιο, διμεθυλοσουλφοξίδιο, αιθανόλη, Ισοπροπανόλη, πυριδίνη, τετραϋδροφουράνιο κ.α. είναι διαλυτά με το νερό

ΚΥΡΙΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ ΜΙΑΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΥΓΡΟΥ-ΥΓΡΟΥ

- **Η ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ**
- **Η ΙΟΝΙΚΗ ΙΣΧΥΣ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ**
 - Εάν η συγκέντρωση ενός υδατικού δ/τος αυξηθεί σε ανόργανα άλατα αυξηθεί πάρα πολύ, η διαλυτότητα ενός μη ηλεκτρολύτη μειώνεται (salting out effect).
- **ΤΟ pH ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (επηρεάζει την εκχύλιση των ασθενών οξέων ή βάσεων)**

ΣΤΑΘΕΡΑ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΚΑΙ ΛΟΓΟΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ

- Η σταθερά κατανομής περιγράφει την κατανομή ουσίας μεταξύ δυο διαλυτών που δεν αναμιγνύονται.
- Γενικά, $K_D = C_2 / C_1$ όταν η διαλυμένη ουσία βρίσκεται με την ίδια μορφή.

Λόγος Κατανομής (αν πραγματοποιείται διάσπαση, πολυμερισμός ή συμπλοκοποίηση).

$$D = C_{\text{org}} / C_{\text{aq}}$$

$$W_n = [V_{aq} / (D * V_{org} + V_{aq})]^n * W_0$$

- W_n ποσότητα ουσίας που παραμένει στην υδατική στιβάδα μετά από n εκχυλίσεις
- W_0 αρχική ποσότητα της ουσίας στην υδατική φάση
- V_{aq} , V_{org} όγκος υδατικής και οργανικής φάσης σε mL

$$\% E = \frac{100 D}{D + (V_1 / V_2)}$$

Για δεδομένο όγκο εκχυλιστικού μέσου αποτελεσματικότερη είναι η πολλαπλή εκχύλιση με μικρές ποσότητες παρά μια μόνο εκχύλιση με ολόκληρη την ποσότητα.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 1

- 20,0 mL υδατικού διαλύματος βουτυρικού οξέος 0,100 M ανακινείται με 10,0 mL αιθέρα. Μετά το διαχωρισμό των φάσεων προσδιορίζεται μέσω ογκομετρήσεως ότι παραμένουν στην υδατική στιβάδα 0,500 mmol βουτυρικού οξέος. Να υπολογιστούν ο λόγος κατανομής και το ποσοστό βουτυρικού οξέος το οποίο εκχυλίστηκε.

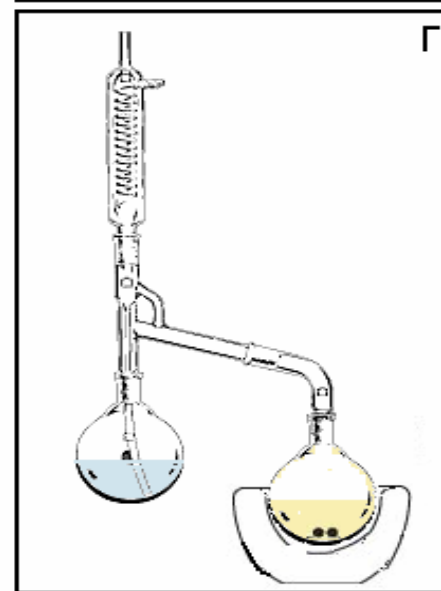
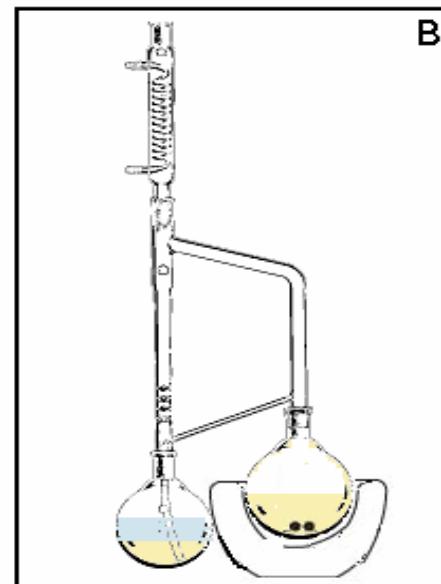
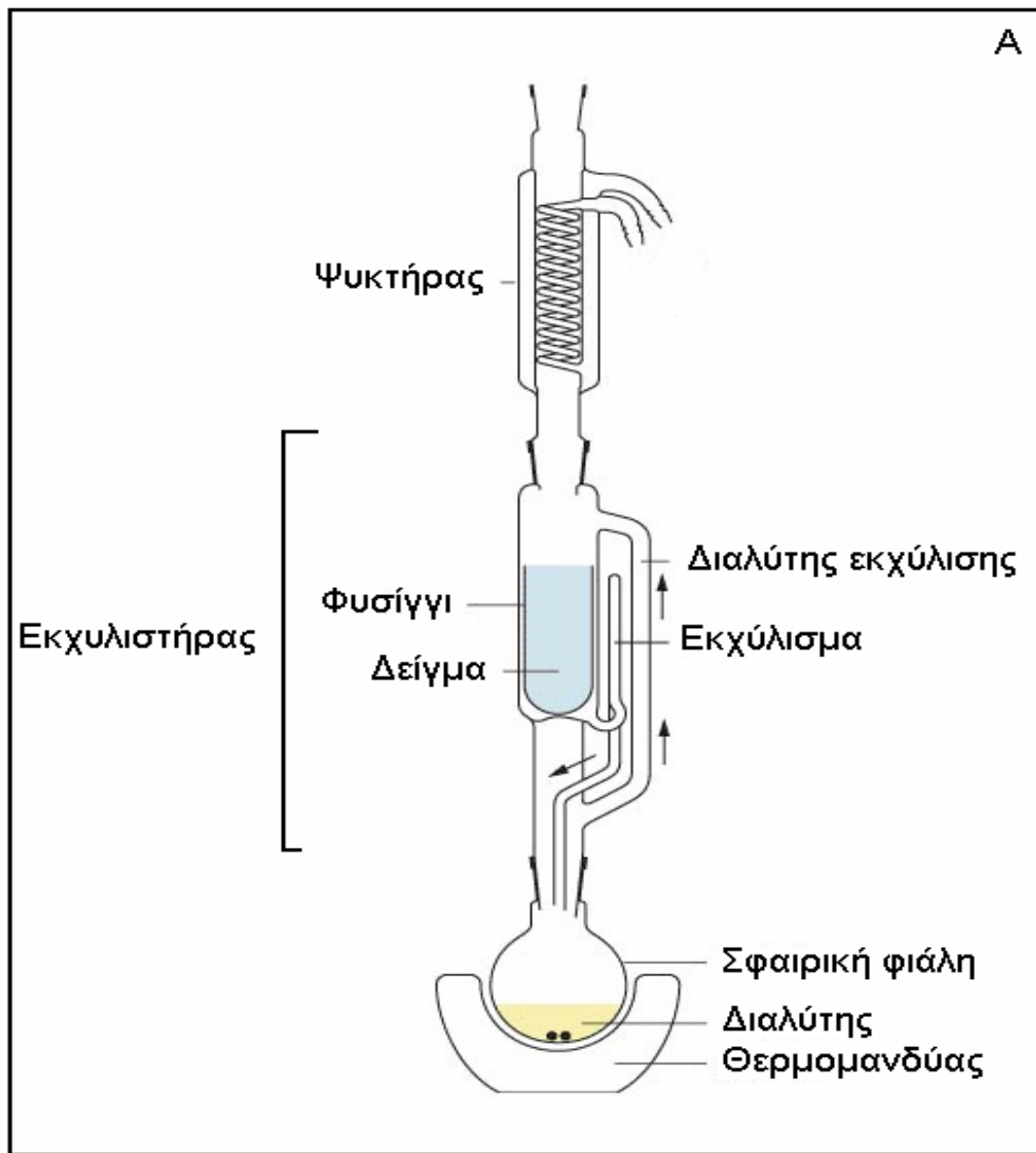
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 2

- 1,000 g ουσίας A περιέχονται σε 100 mL υδατικού διαλύματος. Να υπολογιστούν η ποσότητα της A η οποία παραμένει στην υδατική φάση μετά από εκχύλιση με 90 mL οργανικής φάσεως και το ποσοστό της A το οποίο εκχυλίζεται
 - α. σε ένα στάδιο
 - β. σε τρία στάδια χρησιμοποιώντας 30,0 mL οργανικής φάσεως κάθε φορά.
- Ο λόγος κατανομής δίνεται ίσος με 10,0.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 3

- Διάλυμα το οποίο περιέχει 0,134 g ιωδίου σε 10,0 mL CCl_4 ανακινείται με 100 mL ύδατος. Μετά την αποκατάσταση ισορροπίας βρίσκεται, ότι η υδατική στιβάδα περιέχει 0,0140 g ιωδίου.
- α. Να υπολογιστεί ο συντελεστής κατανομής K_D .
- β. Πόσα g ιωδίου παραμένουν στην υδατική στιβάδα, εάν η αρχική συγκέντρωση ιωδίου σε υδατικό διάλυμα A ($[I_2]_0$) είναι $1,00 \times 10^{-3}$ M και 100 mL του διαλύματος εκχυλιστούν δύο φορές, με 50 mL CCl_4 την καθεμία; (ABI=127)
- γ. Εάν 100 mL υδατικού διαλύματος ιωδίου $1,00 \times 10^{-3}$ M εκχυλιστούν με CCl_4 n φορές, καθεμία με 50 mL, ποια είναι η ελάχιστη τιμή του n, ώστε να παραμείνουν στην υδατική στιβάδα 0,0066 mg ιωδίου;
- δ. Πόσα mL CCl_4 απαιτούνται με την απομάκρυνση του ιωδίου κατά 99,9 % από 100 mL διαλύματος ιωδίου $1,00 \times 10^{-3}$ M, σε μία εκχύλιση;

ΕΚΧΥΛΙΣΗ SOXHLET

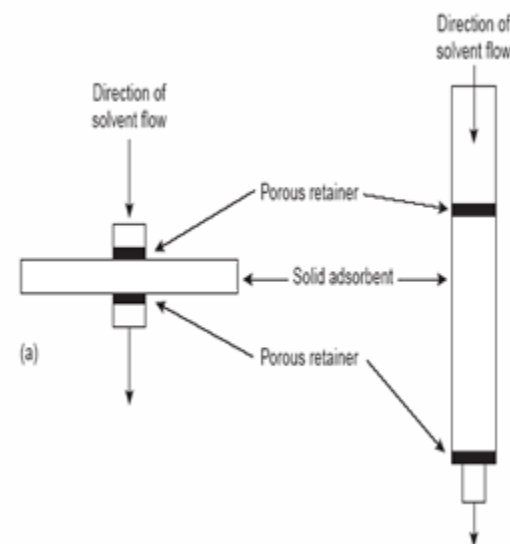


ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΔΙΑ ΤΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΦΑΣΗΣ (Solid Phase Extraction-SPE)

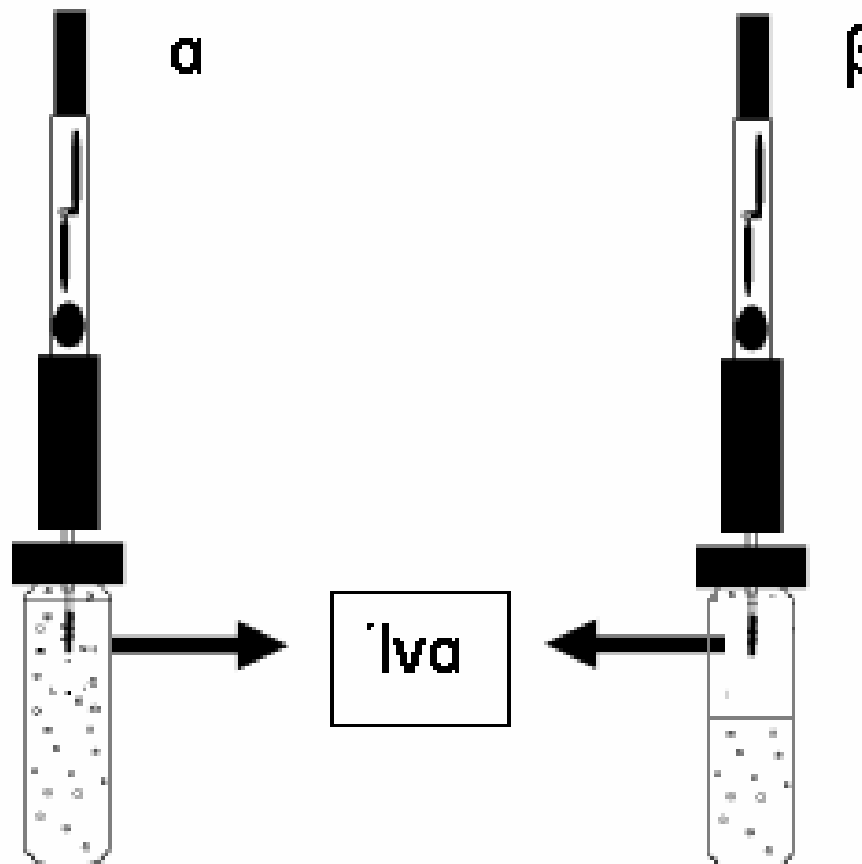
- Η εκχύλιση δια της στερεάς φάσης χρησιμοποιείται για την άμεση εκχύλιση των οργανικών ενώσεων από υγρά δείγματα αλλά αποτελεί και βασική τεχνική καθαρισμού των εκχυλισμάτων οργανικού διαλύτη πριν από το ποσοτικό προσδιορισμό των αναλυτών. Η SPE βασίζεται στην θεωρία της χρωματογραφίας προσρόφησης.

ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΔΙΑ ΤΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΦΑΣΗΣ (Solid Phase Extraction-SPE)

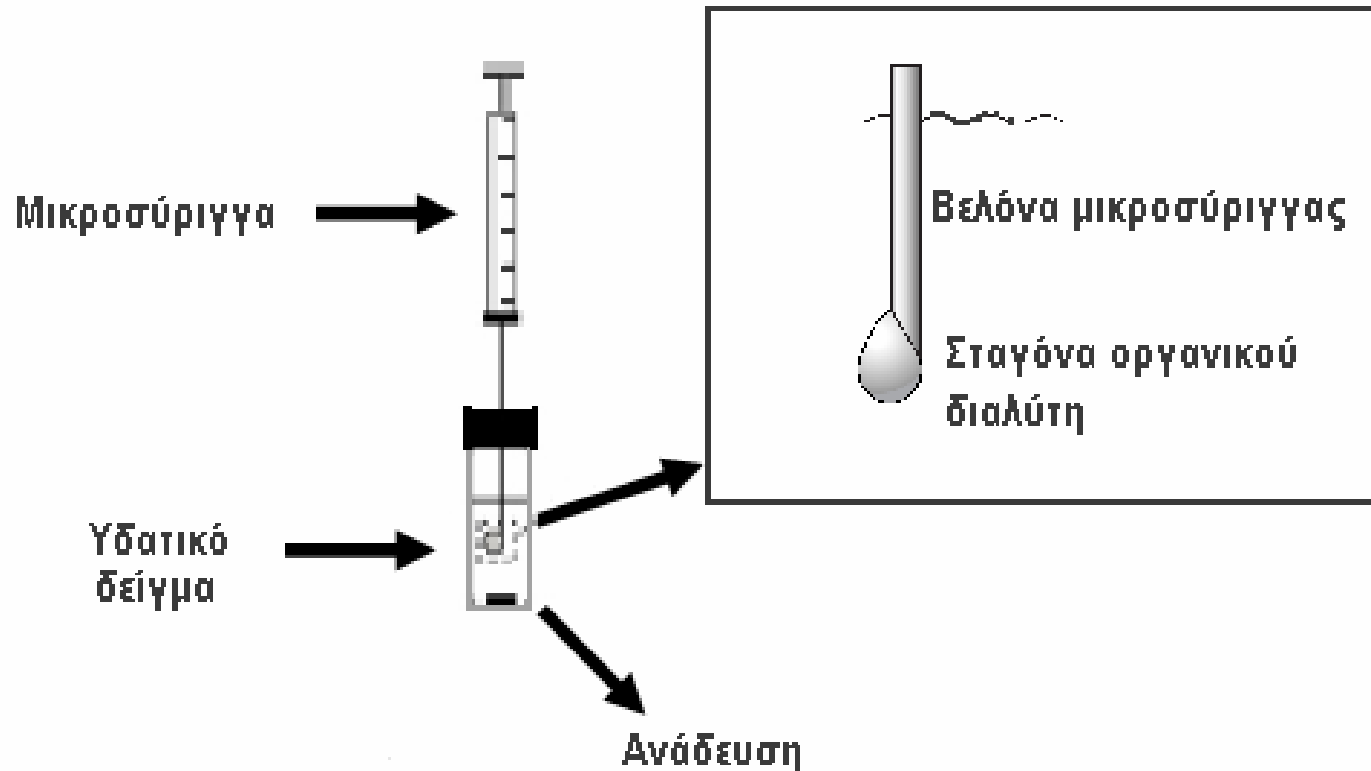
Το χρωματογραφικό σύστημα αποτελείται από μια στατική φάση (προσροφητικό υλικό) και μια κινητή φάση (διαλύτης έκλουσης). Η στατική φάση είναι ένα στερεό υλικό επιφανειακά ενεργό και η κινητή ένας οργανικός διαλύτης ή μίγμα αυτών. Ο διαχωρισμός των ενώσεων στηρίζεται στη διαφορετική προσρόφηση των ουσιών πάνω στην επιφάνεια του προσροφητικού. Η κατακράτηση των ενώσεων επιτυγχάνεται με ισχυρές, ωστόσο αντιστρεπτές αλληλεπιδράσεις, εφόσον μετά την εκχύλιση οι ενώσεις μεταφέρονται σε κάποιο οργανικό διαλύτη, για τον οποίο ο συντελεστής διάχυσης της προς εκχύλιση ένωσης είναι μεγαλύτερος.



ΜΙΚΡΟΕΚΧΥΛΙΣΗ ΔΙΑ ΤΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΦΑΣΗΣ



ΜΙΚΡΟΕΚΧΥΛΙΣΗ ΥΓΡΟΥ-ΥΓΡΟΥ



Ασκήσεις

- Ο λόγος κατανομής της φαρμακευτικής ουσίας A μεταξύ τολουολίου και ύδατος είναι 4,70. Αν 100mL υδατικού διαλύματος της ουσίας A εκχυλισθούν α) μια φορά με 120mL τολουολίου και β) διαδοχικά τέσσερις φορές με 30mL κάθε φορά, ποιο ποσοστό της ουσίας A εκχυλίζεται σε κάθε περίπτωση;

Ασκήσεις

- Πόσες διαδοχικές εκχυλίσεις απαιτούνται με 5 ml αιθέρα κάθε φορά, για την εκχύλιση 5 ml υδατικού διαλύματος, που περιέχει 0,04 gr φαρμακευτικής ουσίας A, ώστε να εκχυλισθούν 99,9% της ουσίας A, εάν ο λόγος κατανομής είναι 9; Ποιο βάρος της ουσίας A απομακρύνεται με κάθε εκχύλιση;

Ασκήσεις

- Η μοριακή απορροφητικότητα της καφεΐνης σε $\lambda=273$ nm είναι 7768 και $10331 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ σε ύδωρ και χλωροφόρμιο, αντίστοιχα. $7,0$ mg καφεΐνης διαλύθηκαν σε 100 mL ύδατος και εκχυλίσθηκαν μία φορά με $50,0$ mL χλωροφορμίου. Εάν η απορρόφηση, που μετρήθηκε στο παραπάνω μήκος κύματος, ήταν $0,535$ σε κυψελίδα $10,00$ mm για την υδατική φάση και $1,20$ σε κυψελίδα $2,00$ mm για τη χλωροφορμιακή φάση, να υπολογισθεί ο συντελεστής κατανομής της καφεΐνης στο σύστημα χλωροφόρμιο / ύδωρ.

Ασκήσεις

- 100 mL υδατικού διαλύματος 0,1000 M ασθενούς οξέος HA εκχυλίζονται με 25,0 mL αιθέρα. Μετά την εκχύλιση, για την ογκομέτρηση 25,0 mL της υδατικής φάσεως καταναλώθηκαν 10,00 mL NaOH 0,1000 M. Να υπολογισθεί ο λόγος κατανομής του οξέος στο σύστημα αιθέρας / ύδωρ.