



Pracownia studencka
Katedry Analizy Środowiska

Instrukcja do ćwiczeń laboratoryjnych

Ćwiczenie nr 1

WYZNACZANIE WSPÓŁCZYNNIKA PODZIAŁU *n*-OKTANOL/WODA DLA KWASU OCTOWEGO

Chemiczne zagrożenia środowiska

Gdańsk, 2010

1. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Potencjał rozprzestrzeniania się związku chemicznego w środowisku oraz jego aktywność biologiczna wiąże się w sposób bezpośredni z jego cechami fizykochemicznymi (tj. właściwości elektronowe, steryczne, potencjał tworzenia wiązań wodorowych i inne). Jednak najbardziej użytecznym parametrem w przewidywaniu rozprzestrzeniania się potencjalnego zanieczyszczenia w środowisku, a także prognozowania jego aktywności toksycznej jest lipofilowość - parametr będący wypadkową kilku takich cech. Lipofilowość charakteryzuje powinowactwo związku chemicznego do fazy lipidowej i wodnej, a jej miarą jest stosunek równowagowych stężeń rozpuszczonej substancji w układzie dwufazowym, składającym się z dwóch niemieszających się rozpuszczalników. Zgodnie z prawem Nernsta, w warunkach równowagi termodynamicznej, w stałej temperaturze i przy stałym ciśnieniu, stosunek stężeń (a dokładniej aktywności) rozpuszczonej substancji w obu takich rozpuszczalnikach jest wielkością stałą, zwaną współczynnikiem podziału. Należy zaznaczyć, iż wartość współczynnika podziału nie zależy od aktywności substancji rozpuszczonej, jest natomiast cechą charakterystyczną dla danego układu dwóch rozpuszczalników i jednej substancji rozpuszczonej, zależną od temperatury i ciśnienia. Praktyczne znaczenie lipofilowości polega na możliwości przewidywania, w jakim stopniu dany związek będzie miał tendencję do gromadzenia się w tkankach organizmów żywych. Im bardziej substancja jest lipofilowa, tym większa jest tendencja do jej gromadzenia w organizmie (bioakumulacji) i przenoszenia się wzdłuż łańcuchów pokarmowych (biomagnifikacji).

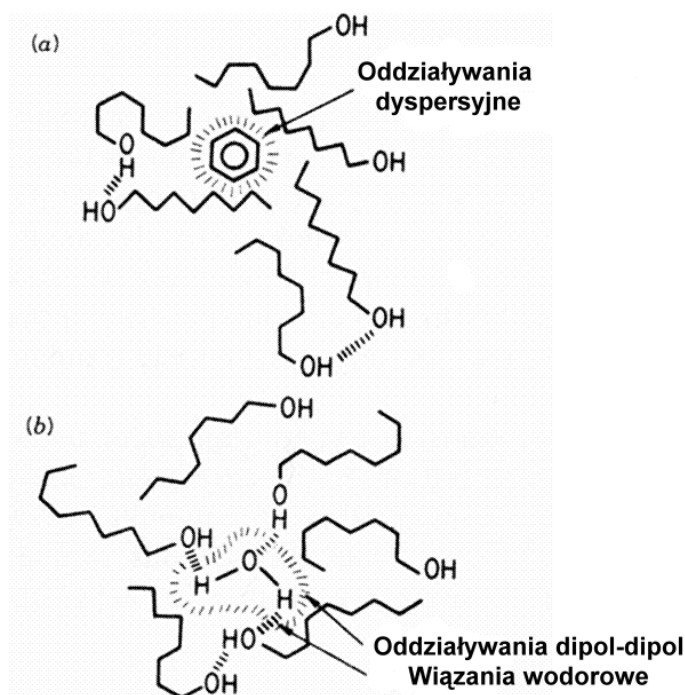
Przyjęto, że rozpuszczalnikami najlepiej odwzorowującymi układ faz polarnych i niepolarnych w ustroju biologicznym oraz środowisku naturalnym są *n*-oktanol i woda. Rozpuszczalniki te po zmieszaniu tworzą dwie rozseparowane fazy, przy czym ze względu na wzajemną częściową rozpuszczalność jest to układ zawierający oktanol nasycony wodą (2,3 mol/L) oraz wodę nasyconą oktanołem (4,5 x10⁻³ mol/L). Współczynnik podziału *P* jest wyrażany ilorazem dwóch stężeń substancji rozpuszczonej:

$$P = \frac{C_{okt}}{C_w} \quad (1)$$

gdzie: C_{okt} (mol/L) stężenie molowe substancji w oktanolu a C_w (mol/L) stężenie molowe substancji w wodzie.

Współczynnik taki mierzy się w 25°C, przy stężeniu substancji badanej nie wyższym niż 0,01 mol/L. W takim układzie, jeżeli większa ilość cząsteczek badanego związku chemicznego znajdzie się w fazie oktanolowej, to mamy do czynienia ze związkiem lipofilowym

(hydrofobowym). Jeżeli zaś większość pozostanie w fazie wodnej, będzie to związek lipofobowy (hydrofilowy). W fazie oktanolowej, dominującymi staną się oddziaływania dyspersyjne pomiędzy hydrofobowymi fragmentami cząsteczki rozpuszczonego związku a łańcuchem alkilowym *n*-oktanolu, podczas gdy nieco mniejsze znaczenie odgrywać tu będą oddziaływania dipol-dipol czy wiązania wodorowe z grupą hydroksylową alkoholu. Wynika stąd jednak, iż *n*-oktanol posiada zarówno właściwości lipo- jak i hydrofilowe, a cechą taką nazywa się amfifilowością. Zjawisko to przedstawiono schematycznie na rysunku 1, gdzie uwidoczniono cząsteczkę rozpuszczonego benzenu w *n*-oktanolu (oddziaływania dyspersyjne), w którym równocześnie rozpuszczona jest woda (oddziaływania dipol-dipol i wiązania wodorowe). W fazie wodnej z kolei, występować będą niemal wyłącznie wiązania wodorowe oraz oddziaływania dipol-dipol pomiędzy polarnymi fragmentami cząsteczki związku rozpuszczonego a wodą.

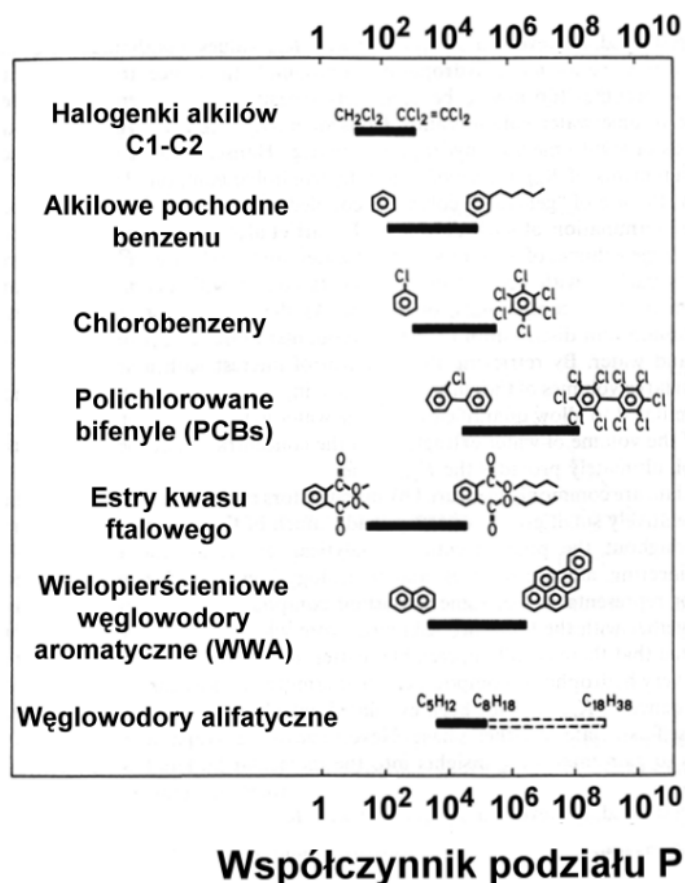


Rysunek 1. Oddziaływania międzycząsteczkowe substancji rozpuszczonych w *n*-oktanolu.

Wartość współczynnika podziału zależy zarówno od budowy chemicznej cząsteczki rozpuszczonego związku (liczba i rodzaj różnych grup funkcyjnych, udział miejsc nienasyconych, fragmentów alkilowych, wartość momentu dipolowego i in.) jak i, w dużej mierze, od jej wielkości. W trakcie mieszania obu rozpuszczalników (proces spontaniczny) całkowita entropia takiego układu gwałtownie wzrasta, jednak jej uprzywilejowany wzrost będzie ograniczany spadkiem entropii w fazie wodnej, związanym ze stopniowym uporządkowywaniem cząsteczek wody w otoczce hydratacyjnej solwatowanego związku. Ponieważ większe rozmiary cząsteczki wymagać będą coraz większej wnęki w rozpuszczalniku (większej otoczki hydratacyjnej) powodować to

będzie nieuprzywilejowany spadek entropii całego układu. W takiej sytuacji korzystniejsze termodynamicznie staje się obniżenie rozpuszczalności cząsteczek o dużych rozmiarach w fazie wodnej, co wpływa na zwiększenie współczynnika podziału. Stąd też nawet stosunkowo duże cząsteczki, ale zawierające w swojej strukturze układy nienasycone, rozgałęzione i in., ułatwiające zmniejszenie rozmiaru molekularnego, charakteryzują się dużo niższymi współczynnikami podziału od swoich analogów pozbawionych tych cech.

Współczynnik podziału oktanol – woda zmierzony dla typowych zanieczyszczeń środowiska mieści się w bardzo szerokim zakresie od 0,01 dla związków o wysokiej polarności do 10^{10} dla substancji wysoce hydrofobowych. Na rysunku 2 przedstawiono zakres wartości współczynnika podziału dla wybranych toksykantów środowiskowych.



Rysunek 2. Wartości współczynnika podziału P wybranych toksykantów środowiska.

Tak rozpięty zakres wartości współczynnika spowodował, że przyjęto wyrażać się go w formie logarytmicznej:

$$\log P = \log c_{\text{oct}} - \log c_w \quad (2)$$

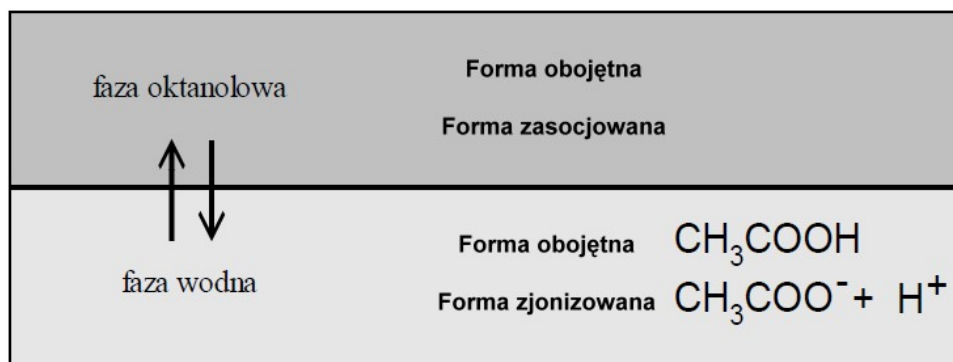
Dla tak obliczonego współczynnika podziału przyjmuje się, iż związki których $\log P$ jest mniejsze od jedności, mogą być charakteryzowane jako hydrofilowe, a więc takie, które nie ulegają bioakumulacji. Związki dla których $1 < \log P < 3$, charakteryzują się średnią lipofilowością i mogą ulegać częściowej bioakumulacji. Natomiast związki, których $\log P > 3$, charakteryzują się wysoką lipofilowością i wysokim potencjałem bioakumulacji. Jest to typowa wartość współczynnika podziału dla większości tzw. trwałych zanieczyszczeń organicznych (chlorowane węglowodory, PCB, WWA, polichlorowane dibenzodioskyny i furany). Wartości wybranych współczynników podziału $\log P$ przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wartości logarytmu współczynnika podziału dla wybranych substancji chemicznych.

Związek	$\log P$
Acetamid	-1,16
Metanol	-0,82
Kwas mrówkowy	-0,41
Eter dietylowy	0,83
Chlorek metylenu	3,37
Heksametylobenzen	4,61
2,2',4,4',5-Pentachlorobifenyl	6,41

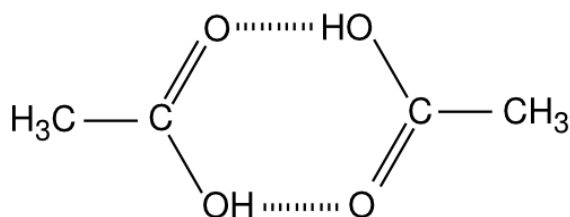
Tak jak przedstawiono wcześniej, oddziaływania międzycząsteczkowe zachodzące pomiędzy substancją rozpuszczoną a *n*-oktanołem i wodą zależą od jej budowy chemicznej i wielkości ale też od obecności ugrupowań kwaśnych bądź zasadowych. Mając do czynienia z kwasami bądź zasadami organicznymi, kolejnym bardzo ważnym czynnikiem wpływającym na podział staje się również wartość pH układu, która determinuje stopień zjonizowania substancji rozpuszczonej. W przypadku kwasów i zasad podziałowi pomiędzy fazy ulegają nie tylko związki neutralne, ale również formy zjonizowane oraz formy zasocjowane tych związków. Dodatkowo, występowanie związku w formie zjonizowanej może stać się poważnym ograniczeniem technicznym w wyznaczeniu współczynnika podziału. Jeżeli związek taki w swojej strukturze zawierał by także obszerny fragment hydrofobowy (np. kilku- lub kilkunastowęglowy łańcuch alkilowy), to swoją budową przypominałby substancję powierzchniowo czynną. Na ogół, substancje takie ulegają emulsyfikacji na granicy faz dwóch niemieszających się rozpuszczalników, co utrudnia a w zasadzie uniemożliwia wyznaczenie dla nich wiarygodnego współczynnika podziału.

Na rysunku 3 przedstawiono przykład podziału kwasu octowego pomiędzy oktanol i wodę z uwzględnieniem wszystkich możliwych form występowania.



Rysunek 3. Formy występowania kwasu octowego w układzie *n*-oktanol – woda.

W fazie wodnej kwas występować będzie zarówno w formie zjonizowanej jak i obojętnej. Im większy będzie udział formy zjonizowanej, tym większa ilość cząsteczek kwasu znajdzie się w tej właśnie fazie. Oczywiście, jeżeli pH układu uległoby obniżeniu, to przeważałaby forma obojętna, a poniżej wartości 4,8 (wartość pK_a dla kwasu octowego) byłaby formą dominującą. W miarę protonowania grupy karboksylowej część cząsteczek kwasu przechodzić będzie do fazy oktanolowej. Oprócz formy obojętnej w fazie *n*-oktanolu utworzyć się mogą także dimery kwasu octowego powstałe w wyniku asocjacji. Asocjacja ma miejsce w niepolarnych rozpuszczalnikach i określa ją stała równowagi reakcji asocjacji. Polega ona na tworzeniu cząstek zawierających dwie lub więcej cząsteczek związanych wiązaniami wodorowymi. Strukturę dimeru kwasu octowego przedstawiono na rysunku 4.



Rysunek 4. Asocjacja dwóch cząsteczek kwasu octowego.

Jeżeli kwas asocjuje w fazie oktanolowej, to jego współczynnik podziału pomiędzy fazę oktanolową i wodną przyjmuje następującą postać:

$$P = \frac{\sqrt[n]{c_{okt}}}{c_w} \quad (3)$$

gdzie n to liczba asocjujących cząsteczek. Zlogarytmowana postać tego równania to:

$$\log P = \frac{1}{n} \log c_{okt} - \log c_w \quad (4)$$

1. Chemiczne zagrożenia środowiska – wyznaczanie współczynnika podziału oktanol/woda 7

Po przekształceniu uzyskujemy równanie liniowe, gdzie $\log P$ jest punktem przecięcia prostej z osią y przy $x = 0$, a $1/n$ jest współczynnikiem kierunkowym prostej:

$$\log c_w = \frac{1}{n} \log c_{okt} - \log P \quad (5)$$

Równanie to pozwala na podstawie wykresu wyznaczyć współczynnik podziału P oraz liczbę cząsteczek n tworzących asocjaty w fazie oktanolowej.

Do obliczenia $\log P$ należy analitycznie określić aktywność substancji rozpuszczonej w obydwóch fazach, co w przypadku roztworów rozcieńczonych sprowadza się do wyznaczenia stężenia. W tym celu stosuje się szereg metod np. miareczkowanie, oznaczanie kolorymetrycznie, chromatografię cieczową lub gazową.

2. WYKONANIE ĆWICZENIA

1. W kolbach miarowych 50 cm³ przygotować roztwory kwasu octowego o odpowiednich stężeniach w oparciu o poniższą tabelę:

	Roztwór 1 M	Roztwór 0,75 M	Roztwór 0,5 M	Roztwór 0,25 M
V 2M CH ₃ COOH [cm ³]	25	18,75	12,5	6,25
Przybliżone stężenie otrzymanego roztworu [mol/dm ³]	1	0,75	0,5	0,25

2. Do odpowiednio oznakowanych rozdzielaczy, znajdujących się na statywie, należy kolejno wprowadzić po 25 cm³ roztworów kwasów i dodać za pomocą cylindra miarowego po 25 cm³ *n*-oktanolu. Tak przygotowane mieszaniny wytrząsa się w ciągu około 30 minut.
3. Podczas wytrząsania oznaczyć dokładne stężenie czterech przygotowanych roztworów kwasu octowego. Oznaczanie przeprowadza się poprzez miareczkowanie za pomocą mianowanego (0,1 M) roztworu NaOH w obecności fenoloftaleiny jako wskaźnika. W tym celu należy pobrać za pomocą pipety 2 cm³ roztworu do miareczkowania do kolby stożkowej o pojemności 100 cm³ i dodać 4 krople wskaźnika (używając czystej pipety). Miareczkowanie przeprowadza się do uzyskania malinowego zabarwienia wskaźnika. Miareczkowanie wykonać dwukrotnie dla każdego roztworu.

4. Po zakończeniu wytrząsania, roztwory pozostawia się w rozdzielaczach do całkowitego rozdzielenia się warstw. Po rozdzieleniu należy wprowadzić warstwę wodną do kolb stożkowych o pojemności 50 cm³. Następnie oznacza się stężenie kwasu octowego w warstwie wodnej poprzez miareczkowanie postępując analogicznie jak w punkcie 3.

3. OPRACOWANIE WYNIKÓW

1. Obliczyć rzeczywiste stężenie roztworów kwasu octowego c_p
2. Obliczyć stężenia kwasu octowego w roztworach wodnych po wytrząsaniu z n -oktanołem c_w .
3. Obliczyć stężenie kwasu c_{okt} w n -oktanolu $c_{okt} = c_p - c_w$
4. Wyniki umieścić w tabeli:

Roztwór	V_p [cm ³]	V_k [cm ³]	c_p [mol/dm ³]	c_w [mol/dm ³]	c_{okt} [mol/dm ³]	$\log c_w$	$\log c_{okt}$
1 M							
0,75 M							
0,5 M							
0,25 M							

V_p – objętość NaOH zużyta do zmiareczkowania kwasu octowego przed wytrząsaniem

V_k – objętość NaOH zużyta do zmiareczkowania kwasu octowego po wytrząsaniu

c_p – rzeczywiste stężenie kwasu octowego w wyjściowych roztworach

c_w – stężenie kwasu octowego w roztworach wodnych po wytrząsaniu

c_{okt} – Stężenie kwasu octowego w n -oktanolu

5. Narysować graficzną zależność: $\log c_w = f(\log c_{okt})$. Na podstawie wykresu, z nachylenia prostej odczytać wartość $1/n$. Obliczyć n (czyli liczbę cząsteczek kwasu asocjujących w n -oktanolu). Obliczyć wartość współczynnika podziału.
6. Obliczyć współczynnik ekstrakcji D , jako stosunek stężenia kwasu octowego w n -oktanolu do stężenia kwasu octowego w warstwie wodnej dla poszczególnych roztworów.
7. Obliczyć ile procent kwasu octowego wyekstrahowało się do n -oktanolu (c_{okt}/c_p).

4. SZKŁO I ODCZYNNIKI

- pipeta jednomiarowa 25 cm³ – 1 szt.
- pipeta wielomiarowa 25 cm³ – 1 szt.
- pipeta 1 cm³ – 2 szt.
- pipeta 2 cm³ – 1 szt.
- cylinder miarowy 25 cm³ – 1 szt.
- kolba stożkowa z korkiem 100 cm³ – 4 szt.
- kolba stożkowa z korkiem 50 cm³ – 4 szt.
- rozdzielacz 100 cm³ – 4 szt.
- zlewka 250 cm³ – 2 szt.
- zlewka 100 cm³ – 1 szt.
- lejek mały – 1 szt.
- biureta 25 cm³ – 1 szt.
- pompka do pipet
- mianowany NaOH 0,1 M 500 cm³
- *n*-oktanol 100 cm³
- kwas octowy 2M 200 cm³
- fenoloftaleina (0,1 % w 70 % EtOH)
- tryskawka z wodą destylowaną
- rękawice ochronne
- ręcznik papierowy

5. ZAKRES WYMAGANYCH WIADOMOŚCI

- ekstrakcja w układzie ciecz-ciecz – na czym polega ten proces?
- zastosowanie zjawiska podziału substancji pomiędzy dwie fazy
- współczynnik podziału, współczynnik ekstrakcji, asocjacja, dysocjacja – wpływ na wartość współczynnika podziału
- prawo Nernsta, prawo działania mas; prawo rozcieńczeń Ostwalda

6. LITERATURA

- Kłoczko E., *Metody eksperymentalne w chemii*, PWN, Warszawa 1978
- Pigoń K., *Chemia fizyczna*, Tom I, PWN, Warszawa 2005
- Minczewski J., Marczenko Z., *Chemia analityczna. Chemiczne metody analizy ilościowej*, PWN, Warszawa 1997