

## 5. LIKIDO-LIKIDO ERAUZKETA

### AURKIBIDEA

1. SARRERA
2. DISOLBATZAILE ORGANIKOAK
3. ERAUZKETA BIDEZKO BANAKETAK
4. KELATO METALIKO BIDEZKO ERAUZKETA
5. ERAUZKETA FASE SOLIDOAN

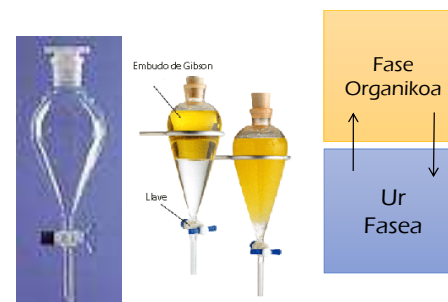


1



## 1. SARRERA

**LIKIDO-LIKIDO ERAUZKETA.** Teknika hau bi disolbatzailearen arteko osagaien banaketan datza, hau da osagaiak edo analitoak disolbatzaile batean egongo dira, bigarren disolbatzailearekin nahastu eta orekatu ondoren, osagaiak bi disolbatzaile horietan banaturik agertuko dira disolbagarritasunaren eta baldintza kimikoen arabera. Bi disoluzio nahastezinen arteko banaketa. Analitoaren disolbakortasunaren arabera banatuko dira



dekantazio-inburua

**Fase organikoa:** Uretan disolbagaitza:

**Dis. Organikoak :** taula begiratu

### Ur-fasea

- ✓ ura
- ✓ Dis. indargetzailea, tanpoiak
- ✓ Elektrolitoak edo konplexatzaile dituen ur-disoluzio
- ✓ Disoluzio azidoa / basikoa

2



## 1. SARRERA

### Analitoak izan daitezke:

- ✓ Azidoak edo baseak
- ✓ Konposatu organikoak, pHren kontrola izan behar da.
- ✓ Ioi metalikoak  $\Rightarrow$  estekatzailer organikoekin konplexatuta

### Aplikazioak

- Analitoak nahaste konplexuetatik banatzea  $\Rightarrow$  Selektibitatea
- Aztarnen aurrekontzentrazioa  $\Rightarrow$  20 -50 aldiz
- Laginen garbiketa  $\Rightarrow$  interferentziaren eliminazioa
- Baldintza analitikoak egokitu

3



## 2. DISOLBATZAILE ORGANIKOAK

Konposatu organikoak karbonozko atomoak -C-C-C- lotura kobalente sendoak osatuz elkartzen dira kate luze eta egonkorak emanez. Bere ezaugarrietako bat lurrinkorrek direla da. Saillkapen orokor bat beheko taulan dugu

Disolbatzaile-motak	Erabilera-adibideak	
Oxigenatuak	Alkoholak	Isopropanol, etanola, metanola
	Zetonak	Azetona
	Esterrak	Etilo azetatoa
	Glikolezko eterrak	Butilglikola
Hidrokarburoak	Alifatikoak	Hexanoa, dekanoa
	Aromatikoak	Toluenoa, fenola
Halogenatuak (kloratuak)		Perkloroetilenoa, tricolorometanoa, kloroformoa

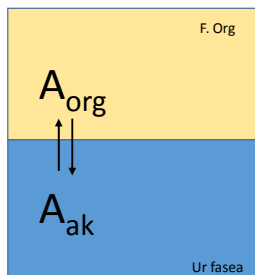
4



### 3. ERAUZKETA BIDEZKO BANAKETAK

Solutu baten bi likido nahastezinen arteko banaketa distribuzio edo banaketa legeak araututako oreka fenomeno da.

**A solutua** ura eta fase organiko baten artean banatu dadin uzten badugu, sistema orekara iritsiko da ondorengo erlazioa betez:



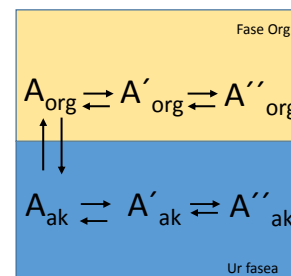
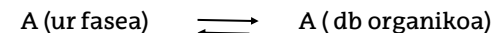
Banaketa edo distribuzio konstantea

$$K_D = \frac{(a_A)_{org}}{(a_A)_{ak}} = \frac{[A]_{org}}{[A]_{ak}}$$

5



### 3. ERAUZKETA BIDEZKO BANAKETAK



Distribuzio erlazioa

$$D = \frac{\sum [A]_o}{\sum [A]_a} = \frac{C_{Ao}}{C_{Aa}}$$

$$D = \frac{\sum [A]_{org}}{\sum [A]_{ac}} = \frac{([A] + [AL_1] + \dots + [AL_n])}{([A] + [AL_1] + \dots + [AL_n])}$$

6



### 3. ERAUZKETA BIDEZKO BANAKETAK

Distribuzio konstanteen balioa ezagutuz erauzketa kopuru jakin baten ondoren disoluzioan geratzen den analito kontzentrazioa kalkula daiteke, ondorengo ekuazioaren arabera.

$$[A]_{ak,n} = \left( \frac{V_{ak}}{V_{org}D + V_{ak}} \right)^n [A]_{has}$$

$[A]_{ak,n}$ : n erauzketa ondoren ur fasean geratzen den A kontzentrazioa.

$[A]_{has}$ : erauzketa egin aurretik ur fasean dagoen A kontzentrazioa (hasierakoa).

n: egindako erauzketa kopurua.

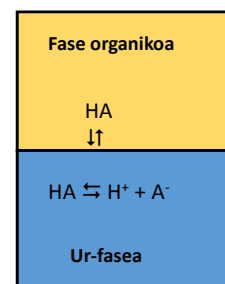
$V_{ak}$ : ur fasearen bolumena.

$V_{org}$ : erabilitako fase organiko portzioen bolumena.

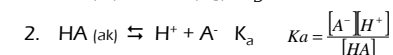
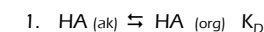


### 3. ERAUZKETA BIDEZKO BANAKETAK

Erautzen den espeziea oreka **azido monoprotikoa** badu



Hemen bi oreka ditugu:



Distribuzio erlazioa (D) modu honetan geratzen da:

$$D = \frac{[HA]_{org}}{[A^-]_{ak} + [HA]_{ak}} = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{ak} \frac{K_a}{[H^+] + [HA]_{ak}}} = \frac{K_D [H^+]}{K_a + [H^+]}$$

Etekin honela kalkulatzen da, bolumenak berdinak badira.  $V_{ak} = V_{org}$

$$\% E = \frac{C_{A(org)} \times 100}{C_{A0}} = \frac{100 D}{1 + D}$$

Bolumenak ezberdinak badira.  $V_{ak} \neq V_{org}$

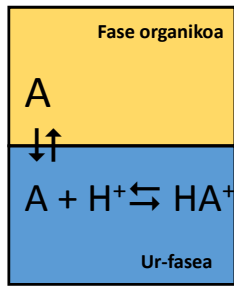
$$\% E = \frac{100 DR_v}{1 + DR_v}$$

$$R_v = \frac{V_{org}}{V_{ac}}$$

pH-arekiko menpekotasuna

8

### 3. ERAUZKETA BIDEZKO BANAKETAK



Erauzten dena honelakoa bada, **espezie neutroa**, bi oreka ditugu:

- $A(ak) \rightleftharpoons A(org) K_D$
- $A(ak) + H^+ \rightleftharpoons HA^+ K_1$

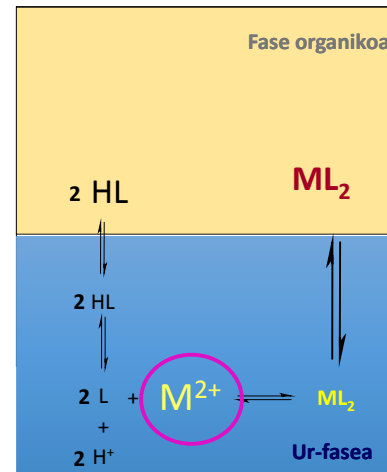
Distribuzio erlazioa (D) modu honetan geratzen da:

$$D = \frac{[A]_{org}}{[A]_{ak} + [HA^+]_{ak}} = \frac{[A]_{org}}{[A]_{ak} + K_1[A]_{ak}[H^+]_{ak}} = \frac{K_D}{1 + K_1[H^+]_{ak}}$$

pH-arekiko menpekotasuna

9

### 4. KELATO METALIKO BIDEZKO ERAUZKETA



Metalak erauzteko bidea da.

Kelato asko disolbatzaile organikotan disolbakorrak direlako.

> L ligando batek,  $M^{n+}$  katioiarekin uretan disolbaezina den  $ML_n$  kelato neutroa osatzen du.

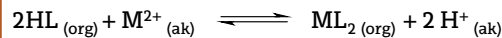
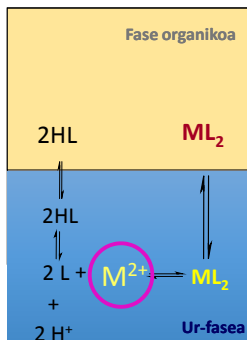
> Urratsak

- ✓ HL-ren transferentzia ur fasera fase organikotik
- ✓ HL-ren disoziazioa
- ✓  $ML_n$  kelato neutroaren formazioa
- ✓  $ML_n$  kelatoaren transferentzia fase organikora

10

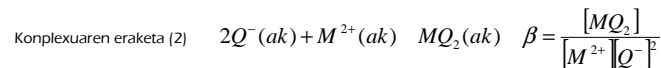
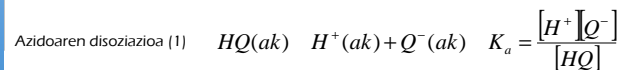
### 4. KELATO METALIKO BIDEZKO ERAUZKETA

- Agente kelatzaile organiko (L edo O) asko azido ahulak dira eta azido hauek ioi metalikoekin erreakzionatzen dute konplexu neutroak osatzeko. Gainera, konplexatze erreakzio hauek oso selektiboak izan daitezke lan-baldintzen arabera.
- Normalean kelato hauek uretan disolbaezinak dira eta disolbatzaile organikoetan disolbagarriak.
- Gainera, kargadun kelatoak pare ionikoen eraketa bitartez erauz daitezke.



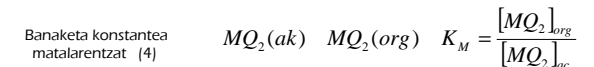
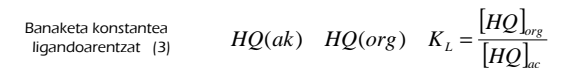
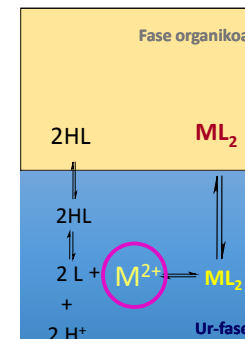
$$D = \frac{[MQ_2]_{org}}{[M^{2+}]_{ac}}$$

Hemen ematen diren erreakzio guztiak hurrengo hauek dira:



11

### 4. KELATO METALIKO BIDEZKO ERAUZKETA



2 eta 3 ekuazioak kontutan harturik.

$$[MQ_2]_{org} = K_M [MQ_2]_{ac} = K_M \beta [M^{2+}]_{ac} [Q^-]_{ac}^2$$

[Q] ac 1. ekuazioan bezala definitzen badugu.

$$[MQ_2]_{org} = \frac{K_M \beta [M^{2+}]_{ac} K_a^2 [HQ]_{ac}^2}{[H^+]_{ac}^2}$$

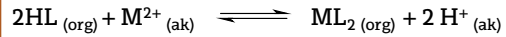
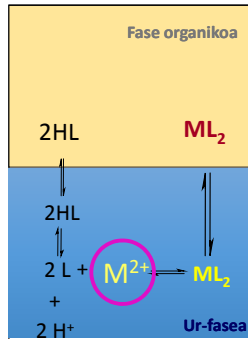
HQ guztia fase organikoan aurkitzen den, orduan  $[HO]_{ac} = [HO]_{org}/K_L$  ordezkatu da.

$$D = \frac{[MQ_2]_{org}}{[M^{2+}]_{ac}} = \frac{K_M \beta K_a^2 [HQ]_{org}^2}{K_L^2 [H^+]_{ac}^2} = \frac{K}{[H^+]_{ac}^2}$$

12

## 4. KELATO METALIKO BIDEZKO ERAUZKETA

Eskema orokorra kontutan hartzen badugu eta zenbait sinplifikazio, ekuazioa modu honetan aurki daiteke.



$$K_{erauz} = \frac{[ML_2]_{org} [H^+]_{ak}^2}{[HL]_{org}^2 [M^{2+}]_{ak}}$$

$$D = \frac{[ML_2]_{org}}{[M^{2+}]_{ak}}$$

$$K_{erauz} = D \frac{[H^+]_{ak}^2}{[HL]_{org}^2}$$

$$[HL]_{org}^2 \uparrow \uparrow$$

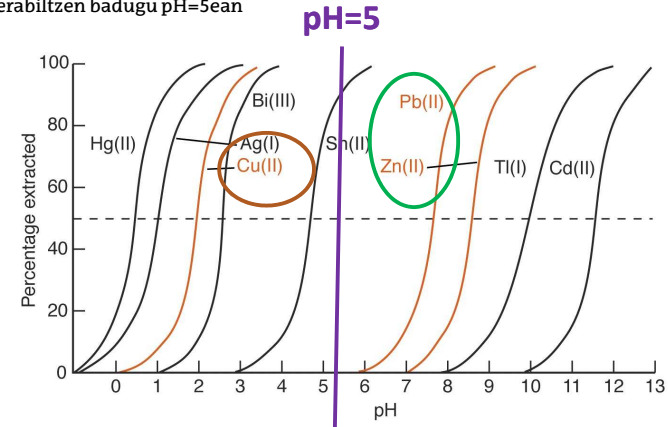
$$\frac{[ML_2]_{org}}{[M^{2+}]_{ak}} = \frac{K'}{[H^+]_{ak}^2}$$

- ✓ Bi faseetako metal kontzentrazioaren arteko erlazioa ur faseko  $[H^+]$  kontzentrazioarekiko alderantziz proportzionala izango da.
- ✓ Metal ezberdinentzat  $K$  ezberdina  $\Rightarrow$  pH ezberdinetako tanpoiak erabiliz katioi ezberdinen erauzketa selektiboa.

13

## 4. KELATO METALIKO BIDEZKO ERAUZKETA

Askotan pH-a aukera daiteke ioi metaliko baten erauzketa egiteko. Irudi honetan ikus daiteke nola  $Cu^{2+}$  bana daiteke  $Pb^{2+}$  eta  $Zn^{2+}$ -gatikan Ditzona erauzle bezala erabiltzen badugu pH=5ean



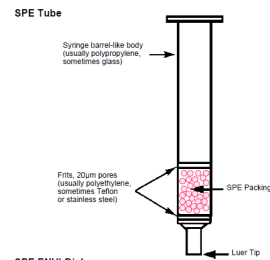
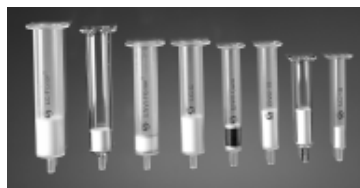
Metalen erauzketarako erabilitako erauzle kelatagarriak, oxina, ditzona, kupferroia,  $\beta$ -ditzonak, oximak izan daitezke

14

## 5. ERAUZKETA FASE SOLIDOAN

Likido-likido erauzketen desabantailak:

- ✗ Erabilitako disolbatzaileak urarekin nahastezinak izan behar dira eta ez dute emulsiarik osatu behar.
- ✗ Erauzketa hauetan erabilitako disolbatzaile bolumenak handiek arazoak eman ditzakete hondakinen tratamendua egiteko garaian.
- ✗ Erauzketa gehienak eskuz egin ohi dira eta zenbait kasutan geldo eta gogaikarriak izan daitezke.



SPE packing embedded in glass fiber matrix

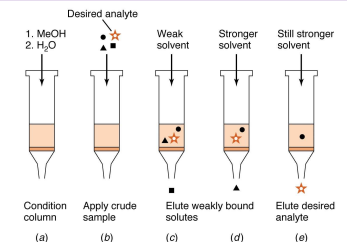
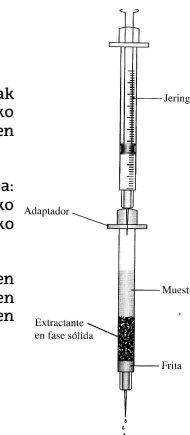
15

## 5. ERAUZKETA FASE SOLIDOAN

✓ Mintzak, xiringa txikiak edo erabili eta botatzeko kartutxoak erabiltzen dira.

✓ Fase solido erauzlea: silize gainean lotutako konposatu organiko hidrofobikoa.

✓ Talde fase geldikorraren talde funtzionalaren arabera solutu ezberdinen erauzketa egin.

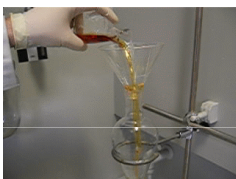


- Baldintza egokitan ipini
- Lagina gehitu
- Disolbatzaile ahula gehitu
- Disolbatzaile sendoagoa gehitu
- Disolbatzaile askoz sendoagoa

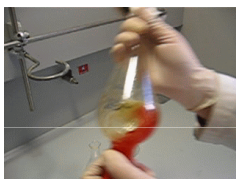
16

### Likido-Likido erauzketa

Azido Azetikoren banaketa koefizientea alkohol amiliko eta ur artean: determinazio esperimentalta



Inbutura gehitu



Irabiatu



Gasak eliminatu



Pausatzen utzi  
2 fase agertu arte



Giltza ireki eta  
banatu erlenmeyerretan

Baloratu HOAc erauzketa aurretik eta ondoren NaOH rekin

NaOH estandarizatua egon behar du.

➤ Daniel. C. Harris. "Química Analítica Cuantitativa" 3º ed. Ed. Reverté, Barcelona

➤ D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch "Fundamentos de Química Analítica. 8º ed. Thomson, Madrid.

