

刑事化學講義

第一回

205250-1



社團法 人 考友社 出版發行

刑事化學講義 第一回



第一講 萃取及蒸餾.....	1
命題大綱.....	1
重點整理.....	2
一、萃取.....	2
二、蒸餾.....	18
精選試題.....	26

第一講 萃取及蒸餾



命題重點

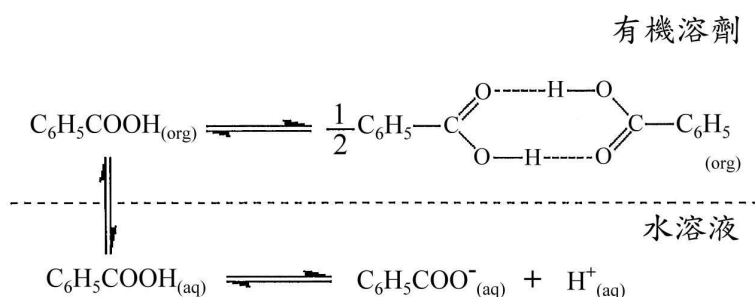
一、萃取

- (一)基本概念
- (二)液相—液相萃取
- (三)逆流萃取
- (四)固相萃取
- (五)超臨界流體萃取
- (六)固相—液相萃取

二、蒸餾

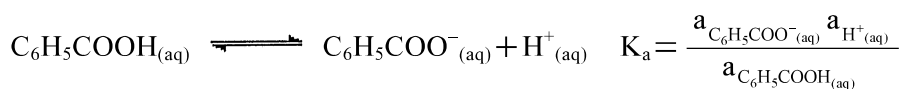
- (一)基本定義
- (二)簡單蒸餾
- (三)蒸氣蒸餾
- (四)頂空取樣

1. 係以萃取溶劑自液態檢體或溶有分析標的物之液體中萃取分析標的物。此法主要基於萃取標的物及雜質在相鄰兩相中各有不同的分配係數 (partition coefficient, distribution coefficient)，而達到分離純化之目的。若分析物在相鄰兩相的分配係數差距極大，可直接進行萃取；若分配係數相差不小，但達到分配平衡之速率太慢，則可採連續萃取；若分配係數相差太小，則可採多階段而連貫進行的逆流萃取 (countercurrent extraction)。
2. 溶質在互不相溶的兩種溶劑間的分配會達到動平衡，此為液相—液相萃取的基礎。任何互不相溶的兩種溶劑都可相互萃取溶於其中的溶質，但通常一個液相是水溶液，另一個液相是有機溶劑。萃取的方式可以用有機溶劑萃取水溶液中的成分物質，也可用水溶液萃取有機溶劑中的成分物質。



圖(-) 苯甲酸在水溶液及苯溶劑間的化學平衡

圖(-)是苯甲酸 (benzoic acid) 在水溶液及苯溶劑間的平衡狀態。苯甲酸是弱酸，在水溶液中部分氫離子解離而達平衡狀態。酸常數 (acid constant) K_a 是其平衡常數。在非極性的苯溶劑中，部分苯甲酸經氫鍵形成二聚物，其平衡常數為 K_t 。苯甲酸分子在兩種溶劑間的平衡常數為分配常數 (distribution constant) K_d 。成分的活性 (activity) 以 a 表示之，涉及的三個化學平衡及其平衡常數的關係如下：



就兩溶劑而言在定溫下這三個平衡常數是定值。在溶劑中溶質常

205250-1

以多種形態存在，並維持化學平衡。萃取重點在於萃取溶質的總量是多少，至於溶質的形態類別並沒有那麼重要。苯甲酸在苯溶劑中的總濃度為 C_{org} ，在水層的總濃度為 C_{aq} ，兩者的比值為 D ，其關係如下：

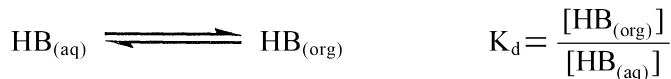
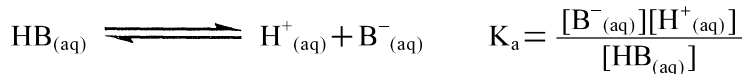
$$C_{org} = [C_6H_5COOH_{(org)}] + 2[(C_6H_5COOH)_{2(org)}]$$

$$C_{aq} = [C_6H_5COOH_{(aq)}] + [C_6H_5COO^-_{(aq)}]$$

$$D = \frac{C_{org}}{C_{aq}}$$

D 值稱為分配係數。在定溫下分配係數並非常數，受到溶液中其他因素的影響而改變。

設有一弱酸 HB 在水溶液及有機溶劑間產生分配平衡。為簡化處理，假設 HB 僅以單體存在兩溶劑間，各常數以濃度取代活性計算，相互關係如下：



$$\begin{aligned} D &= \frac{[HB_{(org)}]}{[HB_{(aq)}] + [B^-_{(aq)}]} \\ &= \frac{[HB_{(org)}]}{[HB_{(aq)}] + \frac{K_a [HB_{(aq)}]}{[H^+_{(aq)}]}} \\ &= \frac{K_d [H^+_{(aq)}]}{K_a + [H^+_{(aq)}]} \end{aligned}$$

在定溫下 D 並非常數，而是 $[H^+_{(aq)}]$ 的函數， $H^+_{(aq)}$ 的濃度越大， D 值越大，越有利萃取弱酸到有機層。鹼性水溶液則有利萃取弱酸到水層中。在此萃取系統中，藉由水溶液之 pH 值的調整可控制萃取的方向。

3. 萃取是否完整與分配係數、萃取的溶液容積及萃取的次數有關：

假設容積為 V_{aq} 的水溶液中含溶質的濃度為 C_0 ，以容積為 V_{org} 的有機溶液萃取，萃取後水溶液中溶質的濃度為 C_{aq} ，有機層的濃度為 C_{org} ，則：

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

$$C_{\text{aq}}V_{\text{aq}} + C_{\text{org}}V_{\text{org}} = C_0V_{\text{aq}}$$

$$C_{\text{aq}}V_{\text{aq}} + C_{\text{aq}}DV_{\text{org}} = C_0V_{\text{aq}}$$

$$C_{\text{aq}} = \frac{C_0V_{\text{aq}}}{V_{\text{aq}} + DV_{\text{org}}} = \frac{C_0}{1 + \frac{DV_{\text{org}}}{V_{\text{aq}}}}$$

如果連續以新鮮的有機溶劑來萃取水溶液中的溶質，每次所使用有機溶劑的容積都是 V_{org} ，共萃取 n 次後，水溶液中剩餘溶質的濃度為：

$$C_n = C_0 \left[\frac{1}{1 + \frac{DV_{\text{org}}}{V_{\text{aq}}}} \right]^n$$

萃取率（degree of extraction）是最初在水溶液中的溶質被有機溶劑萃取出來的百分率。一次萃取的萃取率為：

$$\begin{aligned} E_1 &= 100 \frac{C_{\text{org}}V_{\text{org}}}{C_0V_{\text{aq}}} \% \\ &= 100 \frac{D}{D + \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}}} \% \end{aligned}$$

一次萃取在水溶液中溶質的殘留率（remaining fraction）為：

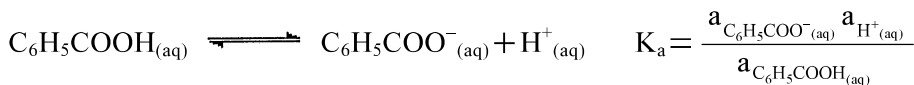
$$\begin{aligned} \Delta_1 &= 100 \frac{C_{\text{aq}}}{C_0} \% \\ &= 100 \frac{1}{1 + \frac{DV_{\text{org}}}{V_{\text{aq}}}} \% \end{aligned}$$

萃取 n 次溶質的殘留率為：

♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥
♥♥ 精選試題 ♥♥
♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥

一、以苯甲酸 (benzoic acid) 為例說明液相萃取中分配常數 (distribution constant) 與分配係數 (partition coefficient) 的差異。

答：(一) 苯甲酸是弱酸，在水溶液中部分氫離子解離而達平衡狀態。酸常數 (acid constant) K_a 是其平衡常數。在非極性的苯溶劑中，部分苯甲酸經氫鍵形成二聚物，其平衡常數為 K_t 。苯甲酸分子在兩種溶劑間的平衡常數為分配常數 (distribution constant) K_d 。成分的活性 (activity) 以 a 表示之，涉及的三個化學平衡及其平衡常數的關係如下：



就兩溶劑而言在定溫下這三個平衡常數是定值。在溶劑中溶質常以多種形態存在，並維持化學平衡。

(二) 苯甲酸在苯溶劑中的總濃度為 C_{org} ，在水層的總濃度為 C_{aq} ，兩者的比值為 D ，其關係如下：

$$C_{org} = [C_6H_5COOH_{(org)}] + 2[(C_6H_5COOH)_2_{(org)}]$$

$$C_{aq} = [C_6H_5COOH_{(aq)}] + [C_6H_5COO^-_{(aq)}]$$

$$D = \frac{C_{org}}{C_{aq}}$$

D 值稱為分配係數。在定溫下分配係數並非常數，受到溶液中其他因素的影響而改變。

設有一弱酸 HB 在水溶液及有機溶劑間產生分配平衡。為簡化處理，假設 HB 僅以單體存在兩溶劑間，各常數以濃度取代活性計算，相互關係如下：

