

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

重點整理

一、萃取

(一) 基本概念：

1. 萃取的意義：

日常生活或是實驗室的分析工作，萃取（extraction）是一種簡單又有效的分離方法。日常生活中，泡茶就是利用熱水萃取茶葉中的一些成分以供飲用。筆跡的成分分析或是纖維上的染料分析，也是先將染料萃取出來再進行後續的分析工作。一般萃取法等前處理過程最主要的目的，是要自不適宜直接以儀器分析的檢體中去除基質（matrix）及過多的干擾性雜質，濃縮出真正的分析物，使其符合進一步儀器分析的需求。

2. 萃取的原理：

萃取之基本原理，為分析物與雜質或基質在不同的相鄰兩相間，各具不同的分配係數，萃取過程中分析物可自分配係數較小之相越過兩相之界面，進入分配係數較大之相，以達到分離或純化之目的。一般而言，分析物在極性與其較接近之相，有較大之分配係數，在與其極性相差較大之相，則分配係數較小。當分析物和某相之分子間相互吸引力大，則分析物在該相之分配係數較大。

3. 萃取的分類：

(1) 液相萃取：

係以萃取溶劑自液態檢體或含有分析標的物的基質中萃取出分
析物。

(2) 固相萃取：

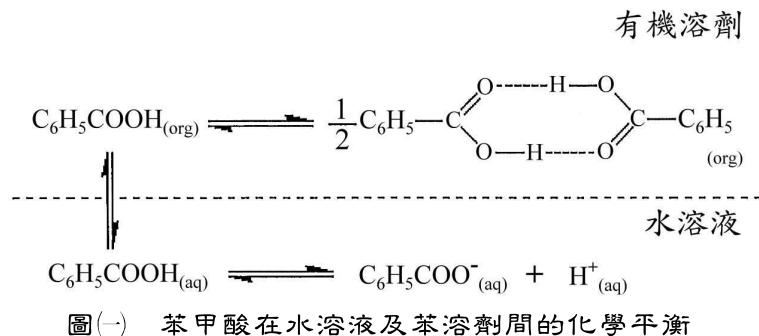
在原理上與液相萃取相似，但其結果除分離出標的物外，還有濃縮效果。

4. 萃取的模式：

可以用液體萃取另一液態物質內的成分，也可以液體萃取固態物質內的成分，或以固態物質萃取液體物質內的成分等。

(三) 液相—液相萃取 (liquid-liquid extraction ; LLE) :

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。萃取的方式可以是用有機溶劑萃取水溶液中的成分物質，也可是用水溶液萃取有機溶劑中的成分物質。



圖(一) 莎甲酸在水溶液及苯溶劑間的化學平衡

圖(一)是莎甲酸 (benzoic acid) 在水溶液及苯溶劑間的平衡狀態。莎甲酸是弱酸，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，部分莎甲酸經氫鍵形成二聚物，其平衡常數為 K_t 。莎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：

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})} \quad K_a = \frac{a_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-_{(\text{aq})}} a_{\text{H}^+_{(\text{aq})}}}{a_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(\text{aq})}}}$$

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(\text{org})} \quad K_d = \frac{a_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(\text{org})}}}{a_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(\text{aq})}}}$$

$$2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(\text{org})} \rightleftharpoons (\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2_{(\text{org})} \quad K_t = \frac{a_{(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2_{(\text{org})}}}{a_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(\text{org})}}^2}$$

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：

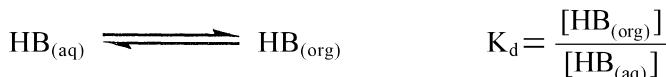
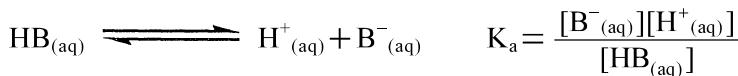
$$C_{\text{org}} = [C_6H_5COOH_{(\text{org})}] + 2[(C_6H_5COOH)_{2(\text{org})}]$$

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

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

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：



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

$$= \frac{K_d[H^+_{(\text{aq})}]}{K_a + [H^+_{(\text{aq})}]}$$

在定溫下 D 並非常數，而是 $[H^+_{(\text{aq})}]$ 的函數， $H^+_{(\text{aq})}$ 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：

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

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

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

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

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：

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

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：

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

一次萃取在水溶液中溶質的殘留率 (remaining fraction) 為：

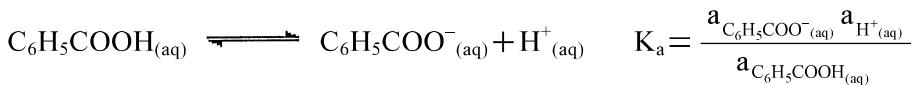
$$\begin{aligned} \Delta_1 &= 100 \frac{C_{aq}}{C_0} \% \\ &= 100 \frac{1}{1 + \frac{DV_{org}}{V_{aq}}} \% \end{aligned}$$

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：

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

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

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

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：

