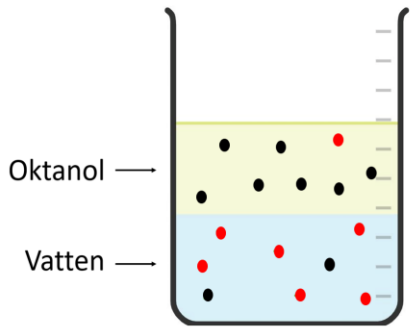
Bestämning av fördelningskoefficienten mellan oktanol och vatten

Inledning

Inom miljökemi används begreppet fördelningskoeffecient som ett mått på hur ett ämne fördelar sig (löser sig) i vatten (hydrofilt ämne) respektive fett (lipofilt ämne). För att kunna jämföra och bestämma värdet på fördelningskoefficienten för olika ämnen, mäts lösligheten i vatten och oktanol. Fördelningskonstanten beräknas genom att bestämma förhållandet mellan koncentrationen av ämnet som löser sig i oktanol ($c_{oktanol}$) jämfört med i vatten (c_{vatten}) vid kemisk jämvikt. Detta värde kallas K_{ow}. För att få värden som är mer hanterbara används logaritmen av detta värde enligt formeln nedan.

$$\log K_{ow} = \log\left(\frac{c_{oktanol}}{c_{vatten}}\right)$$

Fördelningskoeffecienten är relevant inom miljökemi, då det finns en potentiell risk att ett ämne med ett log K_{ow} - värde högre än 3 bioackumuleras. Eftersom log K_{ow} är ett logaritmiskt värde innebär detta att lösligheten av substansen är 1000 gånger högre i oktanol än i vatten. För många ämnen som betraktas som miljögifter, till exempel DDT och PCB, kan log K_{ow} vara över 6. Bestämning av log K_{ow} kan göras laborativt eller teoretiskt. I denna aktivitet ska vi använda mätdata från tre olika metoder för att bestämma olika ämnens log K_{ow}.

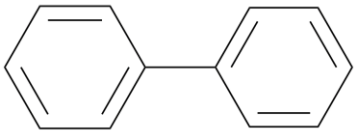


Figur 1: Schematisk bild av hur 1-oktanol och vatten skiktar sig. De svarta prickarna symboliserar ett lipofilt ämne och de röda ett hydrofilt ämne (även om lösta ämnen egentligen inte syns).

Detta dokument (v26-10-27), ingår i "MILJÖKEMI – Kunskap för att hantera utmaningar för människa och natur". Läs mer på https://www.su.se/enheter/kemilararnas-resurscentrum/gymnasieniva

Metod 1 – Spektrofotometrisk analys

Ett sätt att bestämma log K_{ow} är att göra en spektrofotometrisk analys. I den här analysen bestäms log K_{ow} för bifenyl. Det är en grundstruktur i många syntetiska kemikalier, exempelvis miljögifterna polyklorerade bifenyler (PCB) och polybromerade difenyler (PBDE).



Figur 1: Strukturformel för bifenyl

1.1 Uppgift

Beräkna log K_{ow} för bifenyl genom spektrofotometrisk analys, utifrån givna mätdata.

1.2 Genomförande (teoretiskt)

1. Väg in exakt 3,0 g *bifenyl* och lös till 100 cm^3 oktanol.
2. För över 5,0 cm^3 till ett centrifugrör. Tillsätt 5,0 cm^3 vatten.
3. Skaka röret försiktigt och centrifugera därefter.
4. Pipettera av oktanolfasen.
5. För över vattenfasen till en kyvett.
6. Använd en spektrofotometer och läs av absorbansen vid 248 nm.

   Absorbansen avläses till 0,234

1.3 Beräkningar

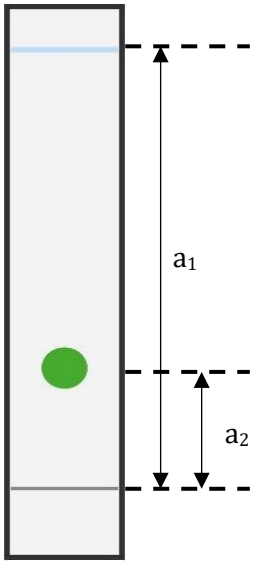
1. Beräkna den ursprungliga koncentrationen av bifenyl. Molmassan för bifenyl är 154,21 g/mol.
2. Beräkna substansmängden i de 5 cm^3 oktanol som du använde vid analysen.
3. Beräkna koncentrationen av bifenyl i vattenfasen med hjälp av Lambert Beers lag.
4. Beräkna substansmängden bifenyl i vattenfasen.
5. Beräkna skillnaden mellan substansmängden bifenyl i 5 cm^3 oktanol och substansmängden i vattenfasen.
6. Beräkna koncentrationen i oktanolfasen.
7. Beräkna log K_{ow} för bifenyl med formeln $\log K_{ow} = \log\left(\frac{C_{oktanol}}{C_{vatten}}\right)$

Tabell 1: Formler

Lambert Beers lag	$A = \varepsilon \times l \times c$	A = Absorbans ε = extinktionskoefficient, för vatten: $1{,}3 \cdot 10^4\ cm^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot dm^3$ *l* = kyvettlängd. I detta fall 1 cm. *c* = koncentration n = substansmängd M = molmassa V = volym
Substansmängd	$n = \frac{m}{M}$	
Koncentration	$c = \frac{n}{V}$	

Metod 2 – TLC-analys

Ett annat sätt att bestämma log K_{ow} är att göra en TLC-analys (Thin Layer Chomatography), vilket här görs teoretiskt.



Figur 2: TLC-platta med analys av ett prov. Den grå nedre linjen är startlinje. Den övre linjen markerar hur lång sträcka elueringsvätskan har rört sig.

Metoden går ut på att jämföra ämnets R_f-värde med R_f-värden för ämnen med kända log K_{ow} -värden. R_f -värdet för varje förening bestäms som den sträcka som provet har rört sig på ett tunt fast ytskikt på en tunnskiktsplatta enligt formeln nedan. (Se beteckningar i Figur 2.)

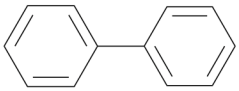
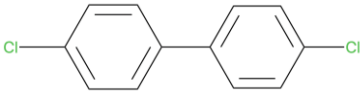
$$R_f = \frac{a_2}{a_1}$$

I exemplet nedan är avståndet 5,2 cm från startlinjen till lösningsmedelsfronten (vätskefronten). Avståndet från startlinjen till centrum av det avlästa provet är 1,4 cm. Det betyder att R_f-värdet för ämnet är 1,4/5,2 = 0,27.

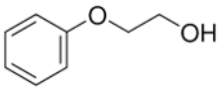
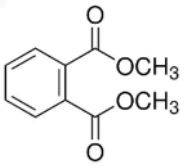
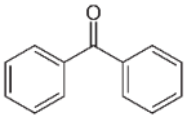
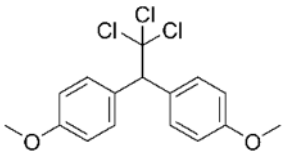
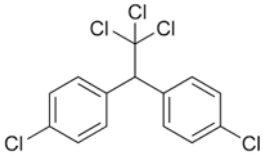
2.1 Uppgift

Uppskatta log K_{ow} för två ämnen: **bifenyl** och **4,4´- diklorbifenyl.**

Tabell 2: Ämnen som ska undersökas.

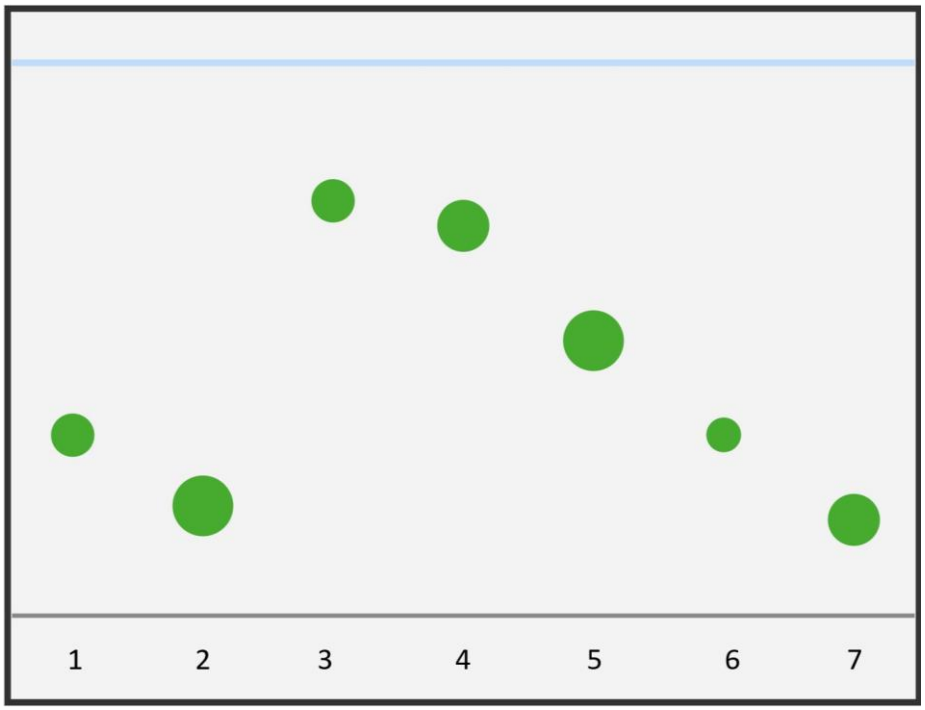
	Ämne	Struktur	log K_{ow}
1	Bifenyl		Okänt, bestäms i övningen
2	4,4´- diklorbifenyl		Okänt, bestäms i övningen

Tabell 3: Ämnen med kända log K_{ow} som används som referens

	Ämne	Struktur	log K_{ow}
3	2-fenoxyetanol		1,16
4	Dimetylftalat		2,11
5	Bensofenon		3,18
6	Metoxiklor		4,20
7	DDT (diklordifenyl-trikloretan)		6,19

2.2 Genomförande (teoretiskt)

Ämnena med okänt log K_{ow} värde (Tabell 2) och referenserna med känt log K_{ow} värde (Tabell 3), appliceras på TLC – plattans startlinje. Därefter placeras plattan i elueringsvätska som består av acetonitril:vatten (4:1). Plattan tas efter en stund upp ur elueringsvätskan och vätskefronten markeras. Fläckarna detekteras med UV-ljus och markeras med penna.



Figur 3: TLC-analys av föreningarna i tabell 1 och 2.

2.3 Beräkningar

1. Bestäm R_f-värdet för samtliga ämnen på TLC-plattan ovan genom att mäta med linjal.

2. Beräkna respektive ämnes R_M-värde med följande formel, använd Excel, Geogebra eller liknande.

$$R_M = \log\left(\frac{1}{R_f} - 1\right)$$

3. Plotta en graf för ämne 3–7 i ett koordinatsystem, med R_M-värde på y-axeln och log K_{ow} på x-axeln. Bestäm därefter log K_{ow} för bifenyl och 4,4´-diklorbifenyl med hjälp av respektive R_M-värde.

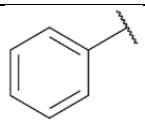
Metod 3 – Modellering utifrån ämnen med liknande struktur

Ett tredje sätt att bestämma log K_{ow} är att utgå från ett ämne som liknar det ämne som fördelningskonstanten ska bestämmas för. Följande formel kan då användas:

$$\log K_{ow}(okänd) = logK_{ow}(liknande) + \sum fragmentvärde$$

Fragmentvärden är värden för olika delar av molekyler. När formeln ovan används adderas och/eller subtraheras värden för de delar som skiljer molekylerna åt.

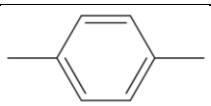
Tabell 4: Fragmentvärden för bestämning av log K_{ow}.

Fragment	Struktur	Fragmentvärde
Fenylgrupp		+1,90
Klorgrupp	– Cl	+0,94
Vätegrupp	– H	+0,23
Nitrogrupp	– NO_2	-0,03
Sulfonylgrupp	– SO_2 –	-2,17
Metylgrupp	– CH_3	+0,89

3.1 Exempel

Bestäm log K_{ow} för 1,4-dimetylbensen genom en jämförelse med värdet för en fenylgrupp.

Tabell 5: 1,4-dimetylbensen med okänt log K_{ow}.

Förening	Struktur	log K_{ow}
1,4-dimetylbensen		Okänt

Eftersom värdet på log K_{ow} för fenylgruppen är känt kan vi utgå från detta värde och därefter ta bort det som skiljer mellan molekylerna och lägga till det som saknas. I detta exempel behöver två metylgrupper (– CH_3) läggas till fenylgruppen och ett väte tas bort då det

ersätts av en metylgrupp. Den andra metylgruppen sätts på den "lediga bindningen" på fenylgruppen.

Lösning

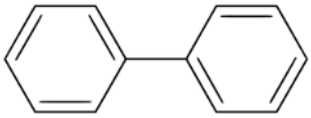
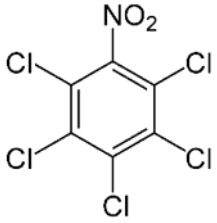
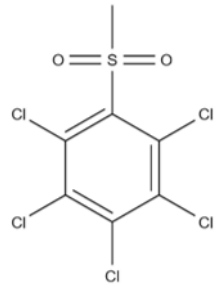
log K_{ow} för fenylgruppen	+ 1,90
Fragmentvärde för H = 0,23	- (1 · 0,23) (vi tar bort ett väte från fenylgruppen)
Fragmentvärde för CH_3 = 0,89	+ (2 · 0,89) (vi adderar två metylgrupper till fenylgruppen)
Summa	= 3,45

Svar: *Log K_{ow} för 1,4-dimetylbensen är 3,45.*

3.2 Uppgift

1) Bestäm log K_{ow} för ämnena i tabell 4 med hjälp av fenylgrupp och fragmentvärden i tabell 5.

Tabell 6. Ämnen att bestämma log K_{ow} för

Förening	Struktur	log K_{ow}
Bifenyl		
Pentaklornitrobensen		
Metylsulfonpentaklorbensen		

Till läraren

Metod 1 – Facit

1) Beräkna den ursprungliga koncentrationen av bifenyl.

   c (bifenyl i 100 cm^3 oktanol) = 0,19465 mol/dm^3

2) Beräkna substansmängden i de 5 cm^3 oktanol som du använde vid analysen.

   n = 0,000 973 25 mol

3) Beräkna koncentrationen av bifenyl i vattenfasen

   c (bifenyl i vattenfasen) = 0,000 018 mol/dm^3

4) Beräkna substansmängden bifenyl i vattenfasen

   n (bifenyl i vattenfasen) = 0,000 000 09 mol

5) Beräkna skillnaden mellan substansmängden bifenyl i 5 cm^3 oktanol (punkt 4) och substansmängden i vattenfasen (punkt 2).

   n = 0,000 973 16 mol

6) Beräkna koncentrationen i oktanolfasen.

   c = 0,194 632 mol/dm^3

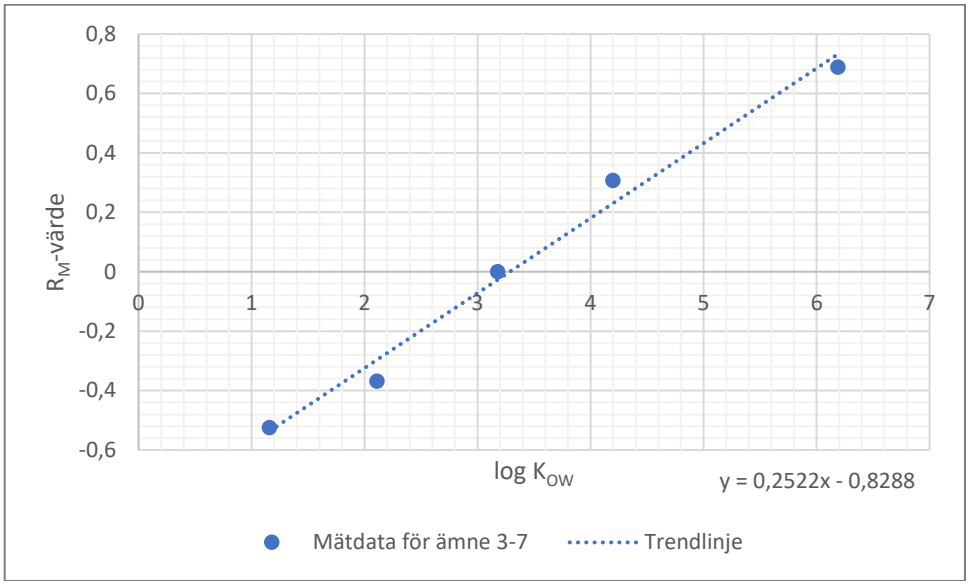
7) Beräkna log K_{ow} för bifenyl med formeln nedan

   log K_{ow} = 4,03

Metod 2 – Facit

Tabell 7. R_f-värden för ämne 1–7.

	Avstånd från start (cm)	R_f-värde (Avstånd/6,4)
1	2,1	0,33
2	1,2	0,19
3	4,9	0,77
4	4,5	0,70
5	3,2	0,50
6	2,1	0,33
7	1,1	0,17



Figur 4: Graf med R_M-värde på y-axeln och log K_{ow} på x-axeln med infogad trendlinje

Svar: log K_{ow} bestäms med hjälp av grafen till 4,2 för bifenyl och till 5,6 för 4,4´-diklorobifenyl.

Metod 3 - Facit

Tabell 8. log K_{ow} *värden för de efterfrågade ämnena*

Förening	log K_{ow}
Bifenyl	2 · 1,90 **Summa = 3,80**
Pentaklornitrobensen	+ 1,90 + (-0,03) -(5 · 0,23) +5 · 0,94 **Summa = 5,42**
Metylsulfonpentaklorbensen	+ 1,90 + (-2,17) + 0,89 -(5 · 0,23) +5 · 0,94 **Summa = 4,17**

Övrigt

Materialet har tagits fram av Linköpings universitet, Stockholms universitet och Globala gymnasiet med stöd från Formas.