

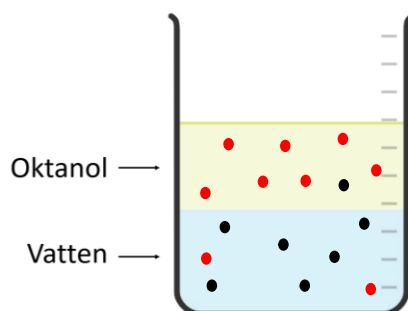
Bestämning av fördelningskoefficienten mellan oktanol och vatten

Inledning

Inom miljökemi används begreppet fördelningskoefficient 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.

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

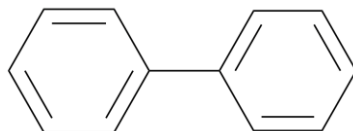
Fördelningskoefficienten är relevant inom miljökemi, då det finns en potentiell risk att ett ämne med ett $\log K_{ow}$ - värde högre än 3 bioackumuleras. Eftersom $\log K_{ow}$ är ett logaritmiskt värde innebär detta att lösligheten av substansen är 1000 gånger högre i oktanol än i vatten. För många 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 skiktat sig. De röda prickarna symboliserar ett lipofilt ämne och de svarta ett hydrofilt ämne (även om lösta ämnen egentligen inte syns).

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 miljögiftet bifenyl.



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 i 100 cm³ oktanol.
2. För över 5,0 cm³ till ett centrifugrör. Tillsätt 5,0 cm³ 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 cm³ 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 cm³ oktanol och substansmängden i vattenfasen.
6. Beräkna koncentrationen i oktanolfasen.
7. Beräkna $\log K_{ow}$ för bifenyl med formeln $\log K_{ow} = \log \left(\frac{C_{oktanol}}{C_{vatten}} \right)$

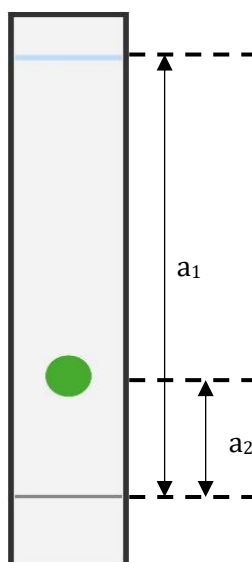
Tabell 1: Formler

Lambert Beers lag	$A = \varepsilon \times l \times c$	A = Absorbans
--------------------------	-------------------------------------	---------------

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

Metod 2 – TLC-analys

Ett annat sätt att bestämma $\log K_{ow}$ är att göra en TLC-analys (Thin Layer Chromatography), 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.)

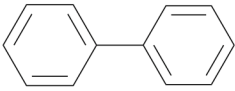
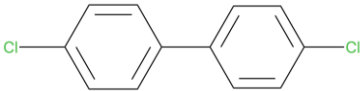
$$R_f = \frac{a_1}{a_2}$$

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 $1,4/5,2 = 0,27$.

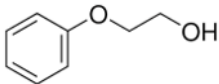
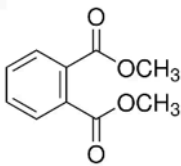
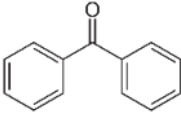
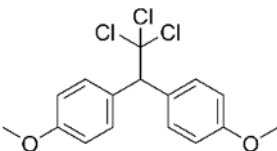
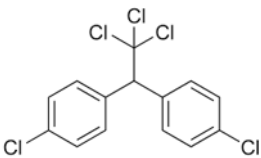
2.1 Uppgift

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

Tabell 2: Ämnen som ska undersökas.

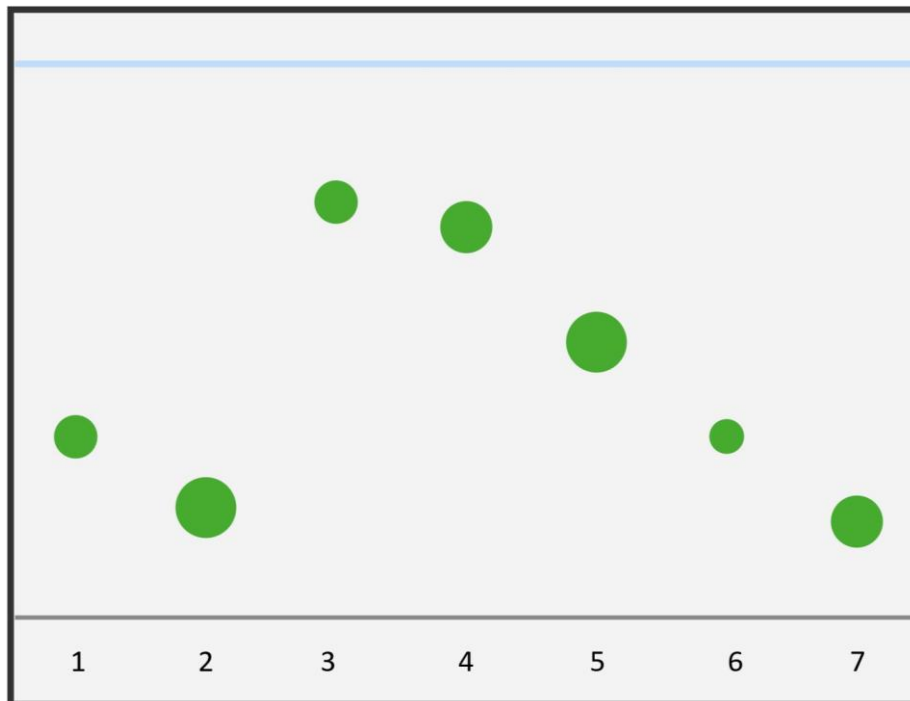
	Ämne	Struktur	$\log K_{ow}$
1	Bifenyl		Okänt, bestäms i övningen
2	4,4'-diklorbifenyl		Okänt, bestäms i övningen

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

	Ämne	Struktur	$\log K_{ow}$
3	2-fenoxyetanol		1,16
4	Dimetylfthalat		2,11
5	Bensofenon		3,18
6	Metoxiklor		4,20
7	DDT (diklordifenyl-triklorethan)		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 eller liknande.
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.

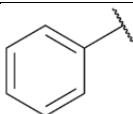
Metod 3 – Fragmentvärdesmetoden

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:

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

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 (CH₃-) 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 $-(1 \cdot 0,23)$ (vi tar bort ett väte från fenylgruppen)

Fragmentvärde för CH_3 = 0,89 $+(2 \cdot 0,89)$ (vi adderar två metylgrupper till fenylgruppen)

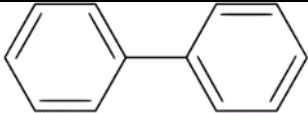
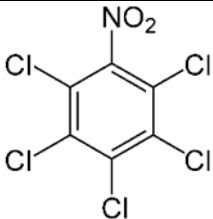
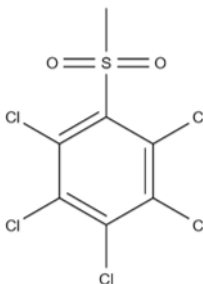
Summa = 3,45

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

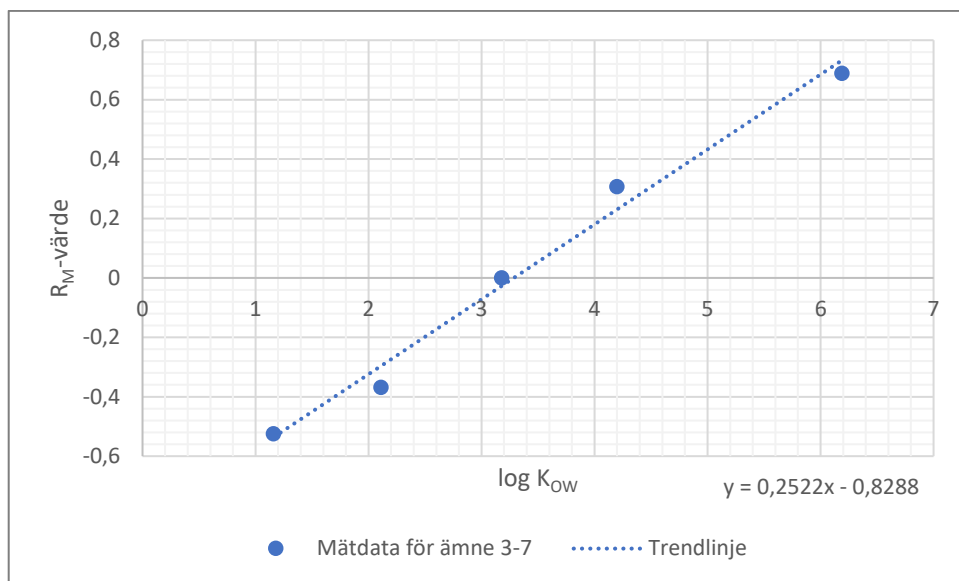
Metod 1 – Facit

- 1) Beräkna den ursprungliga koncentrationen av bifenyli.
 $c(\text{bifenyli i } 100 \text{ cm}^3 \text{ oktanol}) = 0,19465 \text{ mol/dm}^3$
- 2) Beräkna substansmängden i de 5 cm^3 oktanol som du använde vid analysen.
 $n = 0,000\,973\,25 \text{ mol}$
- 3) Beräkna koncentrationen av bifenyli i vattenfasen
 $c(\text{bifenyli i vattenfasen}) = 0,000\,018 \text{ mol/dm}^3$
- 4) Beräkna substansmängden bifenyli i vattenfasen
 $n(\text{bifenyli i vattenfasen}) = 0,000\,000\,09 \text{ mol}$
- 5) Beräkna skillnaden mellan substansmängden bifenyli i 5 cm^3 oktanol (punkt 4) och substansmängden i vattenfasen (punkt 2).
 $n = 0,000\,973\,16 \text{ mol}$
- 6) Beräkna koncentrationen i oktanolfasen.
 $c = 0,194\,632 \text{ mol/dm}^3$
- 7) Beräkna $\log K_{ow}$ för bifenyli 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 bifenyyl och till 5,6 för 4,4'-diklorobifenyyl.

Metod 3 - Facit

Tabell 8. R_f värden för ämne 1–7.

Förening	$\log K_{ow}$
Bifenyyl	$2 \cdot 1,90$ Summa = 3,80
Pentaklornitrobensen	$+ 1,90$ $+ (-0,03)$ $-(5 \cdot 0,23)$ $+5 \cdot 0,94$ Summa: 5,42
Metylsulfonpentaklorbensen	$+ 1,90$ $+ (-2,17)$ $+ 0,23$ $-(5 \cdot 0,23)$ $+5 \cdot 0,94$ Summa: 3,51

Övrigt

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

**Globala.
gymnasiet**

li.u LINKÖPING
UNIVERSITY



Stockholms
universitet

KRC

Kemilärarnas
resurscentrum