

Экстракция

Экстракционные системы используются в аналитической химии для разделения, концентрирования и определения компонентов. *Экстракция* – физико-химический процесс распределения вещества между двумя несмешивающимися фазами (обычно между водой и органическим растворителем), процесс извлечения вещества в жидкую фазу из другой жидкой или твердой фазы. В случае жидкостной экстракции два растворителя должны: не растворяться друг в друге, не смешиваться, значительно отличаться по плотности.

При экстракции одновременно протекает несколько процессов: образование экстрагируемых соединений; распределение экстрагируемых соединений между водной и органической фазами; реакции в органической фазе (диссоциация, ассоциация, полимеризация).

1. Основные понятия. Для описания процессов экстракции используются следующие термины. Органическая фаза, отделенная от водной фазы, содержащая экстрагированные соединения, называется *экстрактом*. Обратный перевод вещества из органической фазы в водную называют *реэкстракцией*. Вещество (обычно в органической фазе), взаимодействующее с экстрагируемым компонентом и обеспечивающее его межфазное распределение, называют *экстрагентом*, а инертные органические растворители, применяемые для улучшения физических и экстракционных свойств экстрагента, называют разбавителями (обычно это хлороформ, тетрахлорид углерода, бензол и др.).

Экстракционные методы выделения веществ нашли широкое применение при анализе компонентов некоторых промышленных и природных объектов. Экстракция выполняется достаточно быстро, при этом достигается высокая эффективность разделения и концентрирования, Она легко совместима с разнообразными методами анализа. Многие аналитически важные методы экстракции стали прообразами важных технологических экстракционных процессов, особенно в атомной энергетике.

Условия выполнения экстракции вещества:

1. Обычно в растворах содержатся ионы металлов или заряженные частицы, и чтобы перевести их в органическую фазу, необходимо нейтрализовать заряд. Ионы металла можно связать в незаряженный комплекс; комплексы, имеющие заряд, можно экстрагировать в виде ионных ассоциатов.
2. Чем больше энергия сольватации и меньше энергия гидратации экстрагируемых соединений, тем выше степень извлечения.
3. Для полноты экстракции, необходимо обеспечить гидрофобность вещества, т.е. должны отсутствовать гидрофильные группы ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ и др.) и внешняя органическая часть хелата должна быть достаточно объемной, чтобы блокировать гидрофильную часть молекулы.
4. С увеличением размера молекул экстрагируемого соединения степень извлечения обычно повышается, т.к. крупные молекулы сильнее нарушают структуру воды.
5. Экстракции способствует «сольватация» молекулами экстрагента. Например, экстракция ионов кадмия, кобальта и др. δ -гидроксихинолином в хлороформе обеспечивается образованием аддуктов состава $\text{M}(\text{Ox})_2 \cdot n\text{HOx}$.
6. Экстракция ионных ассоциатов ухудшается с увеличением заряда и уменьшением размера ионов. Лучше экстрагируются однозарядные ионы, хуже – двух- и трехзарядные.
7. При прочих равных условиях более устойчивые комплексы экстрагируются лучше.

2. Основные законы и количественные характеристики. Распределение вещества А в условиях равновесия в системе, состоящей из двух ограниченно смешивающихся жидких фаз, можно представить в виде $A_B \rightleftharpoons A_O$.

Изменение энергии Гиббса для гетерогенного равновесия описывается:

$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln (a_A)_O / (a_A)_B$ Поскольку в условиях равновесия $\Delta G = 0$, то

$(a_A)_O / (a_A)_B = e^{-\Delta G^0/RT} = K^0_D$. Отсюда следует, что при постоянной температуре и давлении отношение активностей одной и той же формы растворенного вещества в двух фазах - величина постоянная (закон

распределения Нернста). Величину K^o_D называют *константой распределения*. В реальных условиях используют *реальную константу распределения*: $K_D = [A]_o / [A]_в$. Предельное значение K_D , найденное при $I \rightarrow 0$, близко к термодинамической константе распределения K^o_D .

Если обе фазы - растворы, насыщенные относительно твердой фазы, а экстрагируемое вещество существует в единственной форме, то при равновесии константа распределения равна $K_D = S_o / S_в$

S_o и $S_в$ – растворимости вещества в органической и водной фазах.

Экстрагируемое вещество может находиться в растворе в разных формах. Практический интерес представляет отношение суммарных концентраций всех форм вещества в двух фазах, т.е. коэффициент распределения: $D = C_o / C_в$. Значение D зависит от условий экстракции (рН, концентрации экстрагента, природы вещества, природы растворителя и температуры), тогда как константа распределения постоянна при $I = \text{const}$. Легко показать связь коэффициента распределения D со степенью извлечения R (процент экстракции):

$$n_o = C_o \cdot V_o \text{ и } n_в = C_в \cdot V_в \quad R = n_o / n_o + n_в = D / (D + V_в / V_o) \times 100$$

Итак, коэффициент распределения D выражает соотношение общих концентраций вещества в обеих фазах. Эта величина зависит от условий распределения и не зависит от объемов фаз. Напротив, степень извлечения R выражает долю проэкстрагированного вещества от общего его количества и зависит от соотношения объемов фаз. При одном и том же коэффициенте распределения D вещество при постоянном объеме водной фазы $V_в$ извлекается тем полнее, чем больше объем органической фазы V_o . Существенное увеличение V_o нежелательно, т.к. это приводит к уменьшению концентрации экстрагируемого компонента в органической фазе. Обычно экстракцию проводят при $V_o = V_в$.

Если величина коэффициента распределения D достаточно велика, то компонент можно извлечь количественно за одну стадию экстракции. Если в результате одноступенчатой экстракции компонент извлекается не полностью, органическую фазу отделяют, а водный раствор встряхивают с новой порцией

экстрагента. Эту процедуру повторяют до количественного извлечения. Принимают, что количественное извлечение достигнуто, если $R > 99 \%$.

3. Классификация экстракционных процессов. Классифицируют по разным признакам: природа и свойства экстрагентов; тип соединения, переходящего в органическую фазу; способы осуществления экстракции.

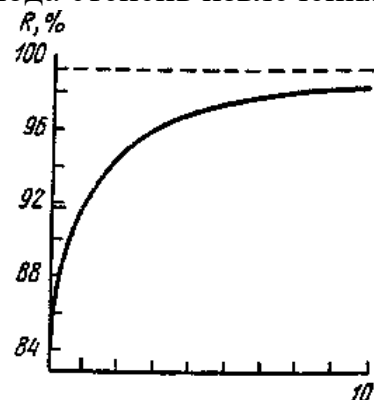
По способу осуществления экстракции можно выделить периодическую, непрерывную и противоточную экстракцию.

Периодическая экстракция представляет собой экстракцию вещества из водной фазы отдельными порциями свежего экстрагента. При достаточно высоких значениях коэффициента распределения однократная экстракция позволяет количественно извлечь вещество в органическую фазу. Если однократная экстракция не обеспечивает достаточной степени извлечения, то R можно повысить за счет увеличения $V(o)$ или прибегая к многократной экстракции.

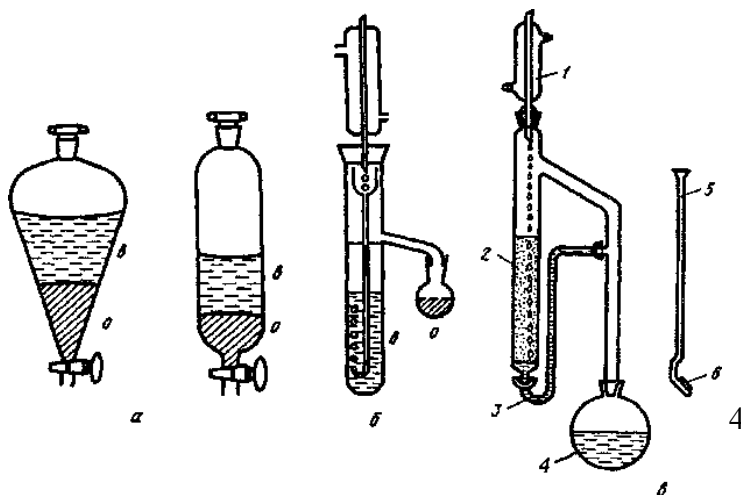
Часть веществ, оставшаяся в водной фазе после первой экстракции, будет равна $(1 - R) = C_B \cdot V_B / (C_B \cdot V_B + C_O \cdot V_O) = 1 / D \cdot r + 1$; $r = V_O / V_B$

После n -кратной экстракции оставшуюся часть вещества в водной фазе можно рассчитать по формуле: $(1 - R) = 1 / (D \cdot r + 1)^n$. Отсюда степень извлечения R равна: $R, \% = 100 \cdot \{1 - 1 / (D \cdot r + 1)^n\}$.

На рисунке представлена степень извлечения как функция числа отдельных экстракций n при общем объеме экстрагента $\sum V_O = 5 V_B$, $D \sim 1$. Расчет распределения вещества в зависимости от числа экстракций показывает, что для достижения максимальной степени извлечения число последовательных экстракций может быть не более 5 - 6.



Непрерывная экстракция проводится при непрерывном и относительном перемещении двух фаз, причем одна из фаз остается неподвижной.



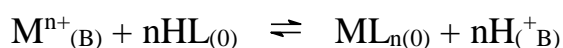
Противоточная экстракция – это экстракция, осуществляемая при встречном движении обеих фаз.

4. Экстрагенты и разбавители. Все экстракционные процессы можно разбить на две группы: физическое распределение и распределение, сопровождающееся химическими процессами. К физическому распределению относят экстракцию многих нейтральных соединений, например, молекул галогенов, ковалентных галогенидов, неполярных органических молекул.

Подробно рассмотрим процессы экстракции, которые сопровождаются химическими взаимодействиями. Разделим их по типу используемого экстрагента на три группы: экстракция кислотными (катионообменными), основными (анионообменными) и нейтральными экстрагентами. Нейтральные экстрагенты, как правило, обладают высокой донорной способностью, их используют для экстракции незаряженных комплексов ионов металлов с лигандами типа Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- . Например, экстракцию циркония (IV) из хлоридных растворов описывают уравнением:



Среди кислотных экстрагентов часто используют хелатообразующие реагенты и фосфорорганические кислоты. Реакция этих экстрагентов с ионами металла с некоторым упрощением может быть представлена в виде уравнения:



Классификация экстракционных процессов, основанная на природе экстрагента

Тип экстрагента	Группы соединений
Кислотные (катионообменные)	Хелатообразующие: β -дикетоны, гидроксамовые кислоты, δ -гидроксихинолин, диметилглиоксим, дифенилтиокарбазон, диэтилдитиокарбаминаты. Карбоновые и нафтеновые кислоты. Фосфорорганические кислоты. Сульфокислоты
Основные (анионообменные)	Соли третичных аминов. Соли четвертичных аммониевых оснований - $R_4N^+X^-$. Соли тетрафенилфосфония $(C_6H_5)_4P^+X^-$ Соли тетрафениларсония - $(C_6H_5)_4As^+X^-$

Нейтральные (координационные)	Эфиры: диэтиловый, 2,2-дихлордиэтиловый (хлорекс) Кетоны: метилизобутилкетон (гексон), циклогексанон Фосфаты - (RO) ₃ PO ; фосфонаты - (RO) ₂ RPO; фосфиноксиды - R ₃ PO; фосфины - (C ₆ H ₅) ₃ P Сульфиды - RR' ² S; сульфоксиды - RR'SO. Производные тиомочевины — (RNH)(R'NH)CS
----------------------------------	---

Экстракция с основными экстрагентами может протекать по механизму ионного обмена: $R_4N^+X^-_{(o)} + A^-_{(B)} \rightleftharpoons R_4N^+A^-_{(o)} + X^-_{(B)}$

Обычно все экстрагенты (исключая изоамиловый спирт, диэтиловый эфир, хлорекс и гексон) используют в виде их растворов в органическом растворителе. Органический растворитель разбавитель улучшает экстракционные и физические свойства органической фазы. К разбавителям предъявляются требования: относительная плотность разбавителя (относительно воды) значительно больше или меньше единицы, в этом случае фазы хорошо расслаиваются; слабая растворимость в воде; малая токсичность; невысокая стоимость. Широко используют такие растворители, как тетрахлорид углерода CCl₄ (ρ = 1,59), хлороформ CHCl₃ – (1,49), бензол C₆H₆ (0,88), гексан (0,66), толуол (0,87).

5. Практическое использование экстракции. Наиболее широко экстракцию используют для разделений смесей элементов. Для этого применяют избирательные экстрагенты. Например, серосодержащие экстрагенты (дитизон, дитиокарбаминаты) извлекают элементы, проявляющие сродство к донорным атомам серы (Cu, Ni, Co, Hg, Pb, Bi и др.) и ни при каких условиях не экстрагируют магний, алюминий, скандий, редкоземельные элементы.

Разделение элементов возможно и при использовании групповых экстрагентов, если варьировать условия экстракции (рН, концентрация компонентов системы, разбавитель). Часто для разделения элементов применяют 8-гидроксихинолин, дитизон, диэтилдитиокарбаминаты, β-дикетоны.

Для улучшения разделения элементов экстракцию осуществляют в присутствии маскирующих веществ. Если в качестве экстрагента использовать комплекс экстракционного реагента с ионом металла, то в этом случае экстрагироваться будут только те элементы, которые образуют более устойчивые комплексы с экстракционным реагентом.

Снижение предела обнаружения микрокомпонентов, удаление макрокомпонентов, а иногда и разделение микрокомпонентов обеспечиваются концентрированием.