

Методы разделения и концентрирования

ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ

При проведении химического анализа часто приходится решать задачи по открытию или определению вещества в присутствии сопутствующих других веществ, либо когда концентрация определяемого вещества очень мала.

В подобных случаях используются аналитические методы разделения или концентрирования веществ.

Разделение

— это процесс, в результате которого компоненты, составляющие исходную смесь, отделяются друг от друга.

При разделении концентрации разделяемых компонентов могут быть одинаковыми или различными.

Концентрирование

- это процесс, в результате которого повышается отношение концентрации (количества) микрокомпонента к концентрации (количеству) макрокомпонента смеси.

Абсолютное концентрирование — перевод микрокомпонента из большой массы (объема) образца в малую массу (объем). При этом повышается концентрация микрокомпонента.

Относительное концентрирование — увеличение отношения между количествами микрокомпонента и макрокомпонента.

Классификация методов разделения и концентрирования

Методы испарения

Упаривание — испарение основы, при котором часть ее остается в системе по окончании процесса испарения

Выпаривание — испарение основы, при котором последняя удаляется полностью

Озоление - метод, при котором исходный анализируемый материал путем термической обработки на воздухе превращают в минеральный остаток — золу.

Осаждение - выделение в виде твердого осадка из газа (пара), раствора или расплава одного или нескольких компонентов.

Соосаждение — одновременное осаждение обычно растворимого микрокомпонента с выпадающим в осадок макрокомпонентом из одного и того же раствора вследствие образования смешанных кристаллов или адсорбции.

Кристаллизация — процесс выделения твердой фазы при затвердевании веществ, находящихся в жидком состоянии (из расплава), или процесс выделения твердого растворенного вещества из раствора.

Экстракция – совокупность методов, основанных на использовании различий в растворимости извлекаемого компонента в двух контактирующих несмешивающихся фазах.

Сорбционные методы – основаны на использовании различий в способности разделяемых или концентрируемых компонентов поглощаться веществами носителями.

Адсорбция – поглощение поверхностью

Абсорбция – поглощение в объеме

Хемосорбцию – поглощение, сопровождаемое протеканием химических реакций

- **Экстракция** (от лат. Extraho-извлекаю)
процесс полного или частичного выделения из раствора или твердого вещества компонента с помощью избирательного (селективного) растворителя-экстрагента, в котором этот компонент обладает лучшей растворимостью.

Экстракция используется для разделения, концентрирования и определения компонентов.

Экстракция — процесс извлечения вещества в жидкую фазу из другой жидкой или твердой фазы.

Гетерогенная система, в которых одна из фаз — водный раствор, другая — не смешивающийся с водой органический растворитель.

Экстракт - отделенная органическая фаза, содержащая извлеченное вещество

Экстрагент - называют вещество, взаимодействующее с экстрагируемым компонентом и обеспечивающее его межфазное распределение.

Разбавитель — «инертный» органический растворитель экстрагента. Сам практически не обладает экстракционными свойствами.

Реэкстракция — процесс обратного извлечения экстрагированного вещества из экстракта в водную фазу.

Реэкстракт — отделенная водная фаза, содержащая извлеченное из экстракта вещество.

Реэкстрагент — водный раствор, применяемые для извлечения экстрагированного вещества из экстракта.

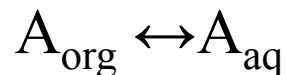
По способу организации экстракционного процесса

-Периодическая экстракция — экстракция вещества из одной и той же фазы, проводимая отдельными порциями свежего экстрагента.

-Непрерывная экстракция — экстракция, проводимая при непрерывном и относительном перемещении двух фаз.

-Противоточная экстракция — это экстракция, осуществляемая при встречном движении обеих фаз

Самое простое равновесие экстракции одного компонента А в органической и водной фазах имеет вид



Распределение каждого вещества между двумя ограниченно смешивающимися фазами характеризуют **коэффициентом распределения**, который равен отношению суммарной концентрации всех форм вещества в органической фазе к суммарной концентрации всех форм вещества в водной фазе:

$$D = C_{A \text{ org}} / C_{A \text{ aq}}$$

Коэффициент распределения зависят от температуры, свойств вещества и свойств фаз. При довольно высоких значениях коэффициента распределения однократная экстракция позволяет количественно извлечь вещество в органическую фазу.

Закон распределения Нернста - Шилова

*- соотношение концентраций
растворенного вещества в обеих фазах при
постоянной температуре является
постоянным и не зависит от концентрации
растворенного вещества*

$$D = C_{A0} / C_{AB}$$

D — коэффициент распределения остается постоянным, если отсутствуют процессы:

- диссоциации
- ассоциации
- полимеризации

Эффективность однократной экстракции характеризуется **степенью извлечения** — R — это отношение количества ν вещества в органической фазе к общему количеству вещества в системе:

$$R = \frac{\nu_{\text{орг}}}{\nu_{\text{орг}} + \nu_{\text{в}}}.$$

$$R = \frac{C_{\text{орг}} V_{\text{орг}}}{C_{\text{орг}} V_{\text{орг}} + C_{\text{в}} V_{\text{в}}}.$$

Если распределяется не один, а два компонента (А и В), то эффективность их разделения определяется величиной **фактора разделения**

$$S_{A/B} = R_B/R_A$$

Однако чаще фактором разделения (коэффициентом разделения) называют

$$\alpha_{A/B} = D_A / D_B.$$

Условия экстракции при разделении выбирают так, чтобы значение коэффициента разделения двух веществ А и В было высоким и $D_A D_B \approx 1$. Для улучшения разделения элементов экстракцию проводят в присутствии маскирующих веществ.

Экстрагенты

Очень часто для экстракции применяют полидентатные органические реагенты, образующие с ионами металлов внутрикомплексные соединения. Образующееся комплексное соединение малорастворимо в воде, но лучше растворимо в органических растворителях.

Условия выбора растворителя

1. *Не должен смешиваться с водой.*
2. *Должен быть селективным.*
3. *Должен иметь большую емкость по отношению к экстрагируемому веществу.*
4. *Должен максимально отличаться по плотности от плотности воды.*
5. *Должен иметь минимальную вязкость.*
6. *Должен быть недорогим.*
7. *Не может быть взрывоопасным.*

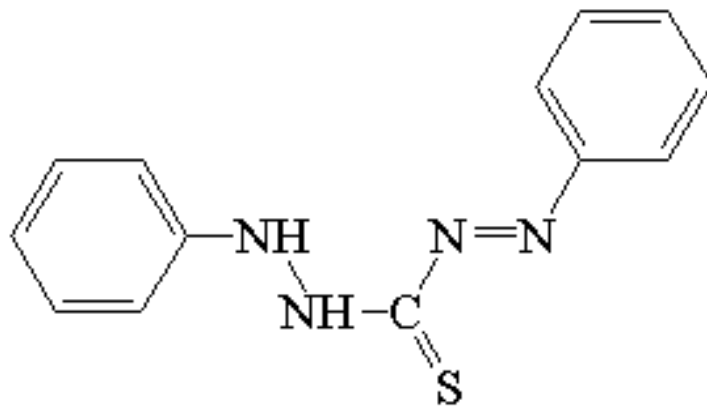
ДИТИЗОН

В аналитической практике применяют почти исключительно растворы дитизона в CHCl_3 или CCl_4 .

Коэффициенты его распределения между органическими растворителями и водой высокие $\lg D = 4,04$ (CCl_4) и $\lg D = 5,3$ (CHCl_3).

Дитизон практически нерастворим в воде (50 мг/л) и минеральных кислотах.

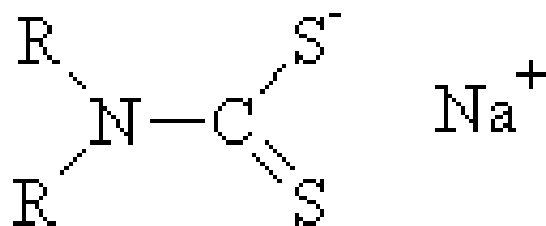
Константа $\text{p}K_a = 4,49$. Отщепление второго протона происходит п



Диэтилдитиокарбаминат натрия

Представляет собой белое кристаллическое вещество, растворимое в воде. Свободная кислота ($pK_a=3,4$) в водном растворе разлагается, но в органических растворителях обладает большой устойчивостью.

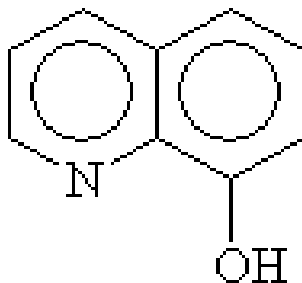
В качестве органических растворителей используют $CHCl_3$ и CCl_4 (для реагента в виде кислоты $lgD = 2,39$ и $lgD = 3,37$ соответственно



8-Оксихинолин

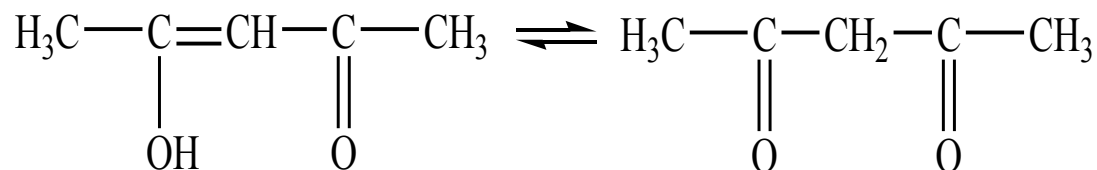
Это белое кристаллическое вещество, плохо растворимое в холодной воде, растворимое в кислотах, щелочах и в органических растворителях (этанол, хлороформ, бензол, толуол и др.). Коэффициенты распределения реагента для хлороформа $\lg D = 2,81$, для бензола 2,60.

8-Оксихинолин является одним из самых универсальных групповых реагентов. Он хорошо экстрагирует элементы, образующие гидроксо- и аммиачные комплексы, и ряд других элементов



Ацетилацетон

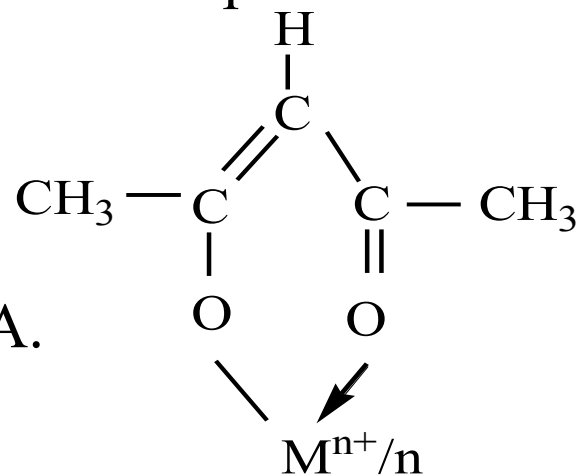
Наиболее важный представитель β -дикетоноров.



В водных растворах реагент действует как слабая одноосновная кислота ($\text{pK}_a = 8,9$).

Ацетилацетон является бесцветной подвижной жидкостью, хорошо смешивается с органическими растворителями.

Образует более чем с 50 элементами внутрикомплексные соединения типа MA_n или $\text{MA}_n \cdot m\text{HA}$.



Органические растворители (разбавители).

Для экстракции органических веществ и координационных соединений элементов используют органические растворители различной природы:

углеводороды — гексан, циклогексан, бензол, толуол;

хлорпроизводные углеводородов — хлороформ, четыреххлористый углерод, хлорбензол;

спирты — изоамиловый, н-бутиловый, изобутиловый, циклогексано́л;

простые и сложные эфиры — диэтиловый эфир, амилацетат, бутилацетат;

кетоны — метилизобутилкетон, метилэтилкетон, циклогексанон.

Природа органического растворителя в ряде случаев оказывает существенное влияние на экстракцию. Важны диэлектрическая проницаемость растворителя, его сольватирующая способность, способность участвовать в кислотно-основных взаимодействиях.

Выбор растворителя

Если в состав соединения не входят молекулы воды (координационно-насыщенные соединения, например 8-оксихинолинат алюминия, имеющий состав $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$), то природа органического растворителя относительно мало влияет на экстракцию, и можно использовать разные органические растворители: хлороформ, бензол, спирты и др.

Если в состав соединения входят молекулы воды, т. е. часть координационных мест занята молекулами воды (например, 8-оксихинолинат магния, имеющий состав $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), то такие внутрикомплексные соединения экстрагируются только растворителями с большой сольватирующей способностью, которые могут либо замещать молекулы воды, либо их блокировать. К таким растворителям относятся кислородсодержащие растворители: спирты, эфиры, кетоны.

Можно использовать смеси растворителей; например, смесь хлороформа со спиртом может экстрагировать оксихинолинат магния.

- Процесс экстрагирования основан на свойстве веществ, обладающих разными концентрациями, при соприкосновении взаимно диффундировать друг в друга.
- Процесс экстрагирования, как диффузионный процесс, подчиняется всем закономерностям диффузионных процессов и законам массопередачи.

Процесс экстрагирования состоит из следующих стадий:

1. Смешение исходной смеси веществ с растворителем -экстрагентом;
2. Разделение образовавшихся фаз путем использования любых методов разделения - отстаивания с последующей декантацией, центрифугированием, фильтрацией, добавлением веществ вызывающих расслоение (высаливание). В результате получают два продукта - экстракт и рафинад.
3. Удаление и регенерация растворителя из каждой образовавшейся фазы. Оно может осуществляется дистилляцией, ректификацией, сушкой, сублимацией и т.д.

Методика проведения экстракции

Экстракцию проводят в делительных воронках. После сливания всех необходимых реагентов и экстрагента делительную воронку закрывают стеклянной пробкой и, придерживая пробку указательным пальцем, взбалтывают или плавно перевертывают воронку в течение определенного времени, обычно 2 - 3 мин.



Если плотность органического растворителя больше плотности воды, органическая фаза находится снизу (хлороформ, тетрахлорид углерода), а если плотность органического растворителя меньше плотности воды, органическая фаза располагается сверху (бензол, диэтиловый эфир, метилизобутилкетон). После расслаивания фазы разделяют с помощью крана и работают с каждой фазой отдельно.

Если в водной фазе необходимо далее проводить экстракцию других элементов, ее помещают в делительную воронку. Если водная фаза — нижний слой, ее сливают через кран в другую делительную воронку. Если водная фаза — верхний слой, органическую фазу сливают, а водную фазу оставляют в той же воронке.

Для повышения селективности экстракции:

- создают оптимальное рН среды
- используют маскирование (реакции
комплексобразования, окисления-
восстановления, осаждения)

Экстракцию *проводят* для:

- для идентификации и количественного определения действующих веществ или веществ-маркеров в процессе анализа лекарственных препаратов растительного происхождения
- повышение чувствительности и селективности реакций
- изучение констант стийкости комплексных соединений
- изучение состояния вещества в растворе (заряд, степень полимеризации)
- получение экстрактов, настоек, ферментных препаратов, антибиотиков, новогаленовых препаратов из разного биологического материала.