

EXTRACTION AS A METHOD OF SEPARATION AND PRECONCENTRATION

N. A. ULAKHOVICH

The general characteristics of the extraction method used for preconcentration and separation of molecules is presented. The theoretical fundamentals of extraction systems are reviewed. Practical application of metals extraction are discussed.

Приведена общая характеристика экстракционного метода разделения и концентрирования. Рассмотрены теоретические основы экстракции и типы экстракционных систем. Обсуждаются возможности практического использования экстракции металлов.

© Улахович Н.А., 1999

ЭКСТРАКЦИЯ КАК МЕТОД РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Н. А. УЛАХОВИЧ

Казанский государственный университет

ВВЕДЕНИЕ

Успешное решение проблемы охраны биосферы, снижение отрицательного влияния индустриализации на состояние природной среды и многие другие глобальные проблемы непосредственно связаны с разработкой эффективных методов анализа. Состояние методов избирательного определения металлов не всегда удовлетворяет требованиям к нижним границам определяемых содержаний. Постоянно ощущается необходимость в простых по выполнению, точных, чувствительных методиках, которые позволяли бы определять компонент в сложной по составу смеси. Для решения этой проблемы ученые привлекли методы концентрирования, которые позволили в значительной степени устранить сложные ситуации. Более того, в некоторых случаях концентрирование расширило пределы применимости инструментальных методов (атомно-абсорбционной спектрометрии, хроматографии, спектрофотометрии, вольтамперометрии).

Одним из перспективных методов разделения и концентрирования является экстракция [1]. Давно известно, что многие вещества распределяются между двумя несмешивающимися жидкостями, причем характер разделения в известной степени зависит от растворимости веществ в индивидуальных фазах. Использование этого явления для разделения и очистки веществ стало одним из основных методов в органической химии. Долгое время в области неорганической химии экстракцией интересовались мало. Поэтому экстракцию принято считать относительно молодым методом. Это в значительной мере оправданно, особенно если принять во внимание, что наиболее мощный толчок развитие экстракции получило только в середине нынешнего столетия в связи с работами в области ядерной технологии. Работы в области экстракции микроэлементов проводились, конечно, и ранее. Элементный бром экстрагировали еще в 1825 году. В 60-е годы прошлого века была предложена экстракция роданидов металлов. Этот метод применяется до сих пор. В 20-е годы Фишер исследовал экстракцию комплексов металлов с дитизином и выявил зависимость распределения элементов от концентрации реагента, металла и ионов водорода.

Начало количественному описанию экстракции (с химических позиций) положили Кольтгоф и

Сендел, которые вывели в 1941 году уравнение, характеризующее экстракцию хелатов. Ирвинг и Уильямс развили эту теорию. Последующие интенсивные исследования привели к выяснению химизма большинства экстракционных процессов [2]. Современные экстракционные методы достаточно универсальны. Трудно найти типы соединений, которые нельзя было бы экстрагировать. С помощью экстракции можно разделять многокомпонентные системы, причем эффективнее и быстрее, чем это достигается другими методами. Экстракционные методы пригодны для абсолютного и относительного концентрирования, извлечения в экстракт микроэлементов или матрицы, индивидуального и группового выделения элементов. В статье рассматривается современное состояние экстракции микроэлементов и не затрагиваются вопросы экстракции органических соединений.

ЧТО ТАКОЕ ЭКСТРАКЦИЯ

Экстракция – это процесс распределения вещества между двумя несмешивающимися растворителями. Одним из них обычно является вода, вторым – органический растворитель. Будучи гетерогенным процессом, экстракция подчиняется правилу фаз Гиббса: $N + F = K + 2$, где N – число фаз, F – число степеней свободы, K – число компонентов. При экстракции обычно две фазы ($N = 2$), одно распределяемое вещество ($K = 1$). Следовательно, при постоянных температуре и давлении система моновариантна ($F = 1$). Таким образом, если концентрация растворенного вещества в одной фазе постоянна, то его концентрация в другой фазе также постоянна. Соотношение между концентрациями растворенного вещества в каждой из фаз привело к формированию закона распределения.

Выполнение экстракционного разделения и концентрирования обычно не требует сложного и дорогостоящего оборудования. В лаборатории это чаще всего делительная воронка (рис. 1). С помощью воронки проводят так называемую периодическую экстракцию. Обычно водный раствор пробы и органический растворитель тщательно перемешивают встряхиванием вручную или с помощью механического устройства. После разделения фаз нижнюю фазу сливают через кран. Сильное встряхивание нежелательно, так как оно может привести к образованию эмульсий, что затрудняет разделение двух фаз. Если увеличение нужного компонента неполное, экстракцию повторяют, разделив фазы и прибавив к водной фазе новую порцию органического растворителя.

Экстракция – сложный физико-химический процесс. Теория экстракции находится на стыке различных разделов химии: химической термодинамики, теории растворов, химической кинетики, органической химии и координационной химии. Для описания экстракционных процессов необхо-

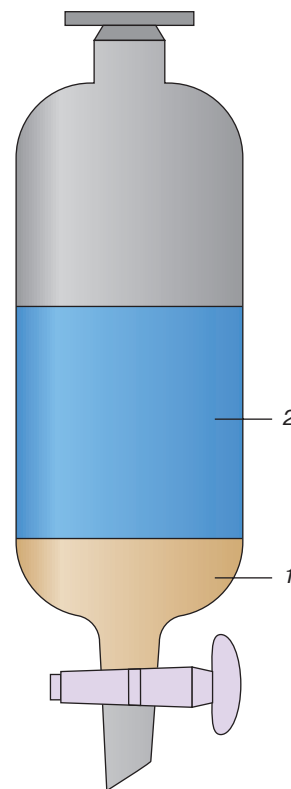


Рис. 1. Делительная воронка для проведения экстракции: 1 – органический растворитель, 2 – вода

димо также использовать теорию массопереноса. Задача экстракции состоит в том, чтобы полно и селективно перевести компонент из водной фазы в органическую. Для этого необходимо подобрать условия образования подходящих соединений (например, комплексов металлов), в виде которых компонент может находиться в органической фазе [3].

УСЛОВИЯ ЭКСТРАКЦИИ ВЕЩЕСТВА

Извлечение металла в органическую фазу возможно только в том случае, если растворимость соединений этого металла в органическом растворителе выше, чем в воде. В реальных системах металл существует в виде разнообразных соединений. Следует учитывать, что в ходе экстракции могут образовываться формы, которых в исходном растворе не было. Поэтому прежде всего необходимо установить, в виде какого соединения экстрагируется металл и какова его растворимость. Растворимость любого соединения зависит от многих факторов: природы вещества, температуры и давления. Обычно химически подобные вещества лучше растворяются друг в друге, чем в веществах другой структуры. При этом подобие не следует понимать слишком узко, так как часто уже достаточно присутствия в молекулах одинаковых или сходных по поведению групп.

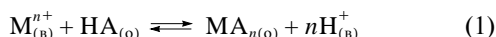
Молекулы растворителя вступают с растворенными молекулами в энергетическое взаимодействие, в первую очередь типа электростатического, так как молекулы большинства растворителей обладают электрическими дипольными моментами.

Одним из условий проведения экстракции является нейтрализация заряда. Заряженные соединения не могут переходить в органический растворитель. Присутствующие в растворе ионы металла необходимо перевести в незаряженный комплекс либо в ионный ассоциат с подходящим ионом противоположного заряда. Величина заряда иона играет существенную роль при экстракции ионных ассоциатов. В этом случае лучше всего извлекаются в органическую фазу однозарядные ионы, хуже – двух- и особенно трехзарядные. Кроме того, экстрагирующееся соединение должно быть гидрофобным и не содержать гидрофильных групп, например гидроксильных или карбоксильных.

ЭКСТРАКЦИЯ КАК ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ

Основные законы и количественные характеристики

Процесс экстракции почти всегда можно описывать как обычную, хотя и двухфазную, химическую реакцию. Реакции экстракции практически всегда обратимы, поэтому к экстракционным процессам можно приложить закон действия масс. Появляется возможность говорить о константе равновесия реакции экстракции, которую в данном случае называют константой экстракции. Процесс экстракции металлов можно представить в следующем виде:



Индексы обозначают органическую (о) и водную (в) фазы. Органический реагент (НА) растворим в органическом растворителе. Концентрационная константа равновесия этой реакции (константа экстракции – K_{ex})

$$K_{ex} = \frac{[MA_n]_о [H^+]_в^n}{[M^{n+}]_в [NA]_о^n} \quad (2)$$

Записывать выражение для константы экстракции можно только в том случае, когда известны состав экстрагирующегося соединения исходных компонентов. Наряду с законом действия масс к экстракционным системам применим, как уже отмечалось, закон распределения, согласно которому при постоянной температуре и давлении отношение равновесных концентраций вещества в двух несмешивающихся фазах является постоянной величиной, не зависящей от общей концентрации вещества. Эта величина называется константой распределения K_D :

$$K_D = \frac{[A]_о}{[A]_в} \quad (3)$$

где $[A]_о$ и $[A]_в$ – равновесные концентрации вещества в органической и водной фазах. Однако обычно экстрагируемое вещество присутствует в разных формах, особенно при экстракции металлов. Соединения металла участвуют в различных химических превращениях: комплексобразования, гидролиза, полимеризации, диссоциации и т.д. В связи с этим отношение общих концентраций металла в органической и водной фазах не является константой. Для каждой отдельной формы металла (M_i) закон распределения должен выполняться, то есть $[M_i]_о/[M_i]_в = K_D$. Из этого следует, что необходимы количественные характеристики, которые можно было бы измерить в прямом эксперименте. Это прежде всего коэффициент распределения D , представляющий собой отношение общей концентрации вещества в органической фазе к общей концентрации его в воде:

$$D = \frac{C_о}{C_в} \quad (4)$$

Рассчитать величину D можно определив любым подходящим методом концентрации $C_о$ и $C_в$. При экстракции металлов используют для этого методы атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии, вольтамперометрию, спектрофотометрию, метод радиоактивных индикаторов [1, 4]. В отличие от константы распределения в случае коэффициента распределения нет требования постоянства и равенства форм существования вещества в общих фазах и требования равновесности системы.

Для внутрикомплексного соединения MA_m [4] коэффициент распределения

$$D = \frac{[MA_m]_о}{[M^{m+}]_в + [MA^{(m-1)+}]_в + \dots + [MA_m]_в} \quad (5)$$

Коэффициент распределения описывает способность вещества экстрагироваться, но не определяет реальную полноту извлечения, которая зависит от соотношения объемов органической и водной фаз. При одном и том же коэффициенте распределения вещество извлекается тем полнее, чем больше объем органической фазы (при постоянном объеме водной). Долю проэкстрагированного вещества выражают величиной степени извлечения:

$$R = \frac{C_о}{C_в + C_о} \quad (6)$$

где $C_в$ и $C_о$ – количество вещества в органической и водной фазах. Степень извлечения чаще всего выражают в процентах:

$$R, \% = \frac{C_о V_о}{C_о V_о + C_в V_в} \cdot 100, \quad (7)$$

где V_o и V_b – объемы органической и водной фаз. В случае равенства объемов фаз ($V_o = V_b$) получаем

$$R, \% = \frac{100 \cdot D}{D + 1} \quad (8)$$

Величину, характеризующую возможность разделения двух веществ, называют коэффициентом разделения ($K_{A/B}$):

$$K_{A/B} = D_A/D_B$$

Для хорошего разделения недостаточно только того, чтобы коэффициент разделения был высоким. Необходимо также, чтобы произведение коэффициентов их распределения было близко к единице. В практике используют также коэффициент концентрирования ($S_{A/B}$): $S_{A/B} = R_A/R_B$.

К числу важных факторов, влияющих на экстракцию, относится время контакта фаз. Практическая важность вопроса связана прежде всего с тем, что во многих экстракционных системах равновесие достигается не сразу. Скорость экстракции зависит от скорости химических реакций, протекающих в системе, в частности от скорости массопереноса вещества между двумя фазами. При этом для ускорения экстракции необходимо использовать различные факторы. Если наиболее медленным является массоперенос, следует, например, увеличить скорость перемешивания фаз. На скорость химических реакций можно влиять увеличивая концентрацию взаимодействующих компонентов, подавляя мешающие реакции, например гидролиза и полимеризации [3]. Экстракционное равновесие быстро достигается при извлечении ионных ассоциатов, когда при экстракции не меняется внутренняя координационная сфера центрального атома металла, а происходит лишь взаимодействие ионов. Наиболее медленно экстракция протекает в случае металлов, образующих кинетически инертные комплексы, например хрома (III) или некоторых платиновых металлов.

Таким образом, на практике при разработке экстракционных методов необходимо изучать скорость реакции. Для этого следует установить время достижения равновесия. Обычно это делают по кинетическим кривым, например, зависимости коэффициента распределения от времени контакта фаз (рис. 2). Изучение зависимости степени извлечения от времени контакта фаз может не дать правильной информации об установлении равновесия, если коэффициенты распределения достаточно высоки, что видно из рис. 3. Хотя коэффициенты распределения продолжают расти, то есть равновесия нет, степень извлечения составляет 100% и может создаться впечатление, что система находится в равновесии.

Одним из интересных в теории экстракции является вопрос о том, где образуется экстрагирующееся соединение – в водной фазе, в органической или на границе их раздела. Общего решения, по-ви-

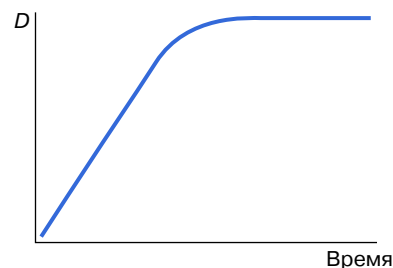


Рис. 2. Типичная зависимость коэффициента распределения элемента от времени контакта фаз

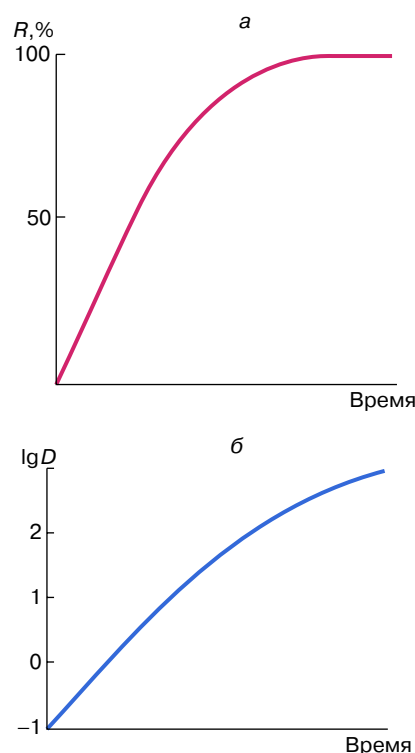


Рис. 3. Зависимость степени извлечения (а) и логарифма коэффициента распределения (б) от времени контакта фаз

димо, быть не может. В разных системах это может быть по-разному, но изучение скорости экстракции, например различными растворителями, позволяет решить этот вопрос. Одним из способов решения может служить изучение кинетики экстракции внутрикомплексных соединений различными растворителями. Растворители нужно выбирать таким образом, чтобы константы распределения реагента ($K_{D,HA}$) в них различались. Условия проведения экстракции должны быть такими, чтобы определяющей в кинетическом отношении была скорость химического взаимодействия. При этом pH, концентрация реагента должны быть одинаковы. Если

соединение образуется в водной фазе, скорость экстракции будет тем больше, чем выше равновесная концентрация органического реагента в водной фазе. Чем ниже $K_{D,HA}$, тем больше концентрация. Иными словами, чем хуже растворим экстрагент в органическом растворителе, тем больше скорость экстракции. Если соединение образуется на границе, то, чем лучше растворим реагент в органическом растворителе, тем больше будет скорость экстракции. Образование соединения в органической фазе вряд ли возможно, так как для этого экстрагируемый элемент должен каким-то другим путем перейти в органический растворитель. Необходимо отметить, что проблема эта сложная и методы ее решения, рассмотренные выше, не являются идеальными.

КЛАССИФИКАЦИЯ ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

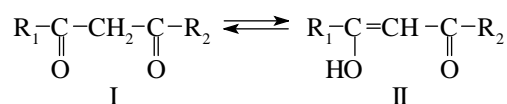
Экстракционные системы весьма разнообразны. Рациональный подбор системы в значительной мере определяет успех экстракционного концентрирования. Поэтому классификация экстракционных процессов и экстрагирующихся соединений имеет важное значение. Положив в основу классификации характер соединения, переходящего в органическую фазу, можно выделить два основных типа: неионизированные соединения и ионные ассоциаты. Более тонкая классификация позволяет выделить несколько групп соединений, относящихся к тому или иному типу.

Неионизированные соединения	Ионные ассоциаты
Координационно несольватированные неионизированные соединения	Координационно несольватированные ионные ассоциаты
Внутрикомплексные соединения (хелаты)	Комплексные кислоты и их соли, извлекаемые кислородсодержащими растворителями, аминами и солями четвертичных аммониевых оснований, металлоорганическими соединениями
Координационно сольватированные нейтральные (смешанные) комплексы	

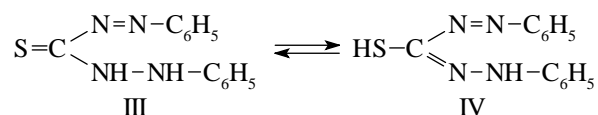
Внутрикомплексные соединения (ВКС) — один из самых распространенных классов соединений, используемых при концентрировании микроэлементов [3], поэтому рассмотрим эту группу соединений подробнее. Экстракцию ВКС широко используют в аналитической химии, радиохимии, цветной металлургии. Реагент, образующий ВКС, должен содержать по крайней мере два атома, способных одновременно координироваться металлом (например, O, S, N). Одна из активных групп в молекуле реагента должна включать подвижный атом водорода (HA), замещаемый в процессе комплексообразования на металл. Вторая группа может быть также кислотной или основной. Применяют реагенты, являющиеся слабыми кислотами. Число кис-

лотных групп может быть различным, но обычно используют многоосновные кислоты, являющиеся бидентатными лигандами. Полидентатные реагенты более избирательны.

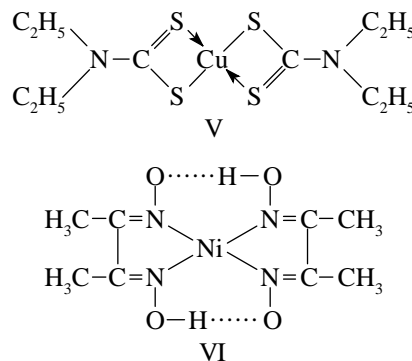
Таким образом, по формуле реагента можно определить, способен ли он образовывать ВКС. Иногда это трудно сделать, так как реагент подвергается превращениям (таутомерия), которые изменяют его структуру и комплексообразующие свойства. Например, в случае β -дикетонатов:



Комплексы с металлами образует форма II. Таутомерные превращения наблюдаются и в случае дитизона:



Обратимся к примерам ВКС, образуемых бидентатными реагентами. Экстракцию диэтилдитиокарбамата меди (V), диметилглиоуксимата никеля (VI), дитизоната свинца (IV), оксихинолината цинка используют в аналитических лабораториях всего мира:



Для ВКС характерны высокие коэффициенты распределения несмотря на невысокую растворимость комплексов в органических фазах. Из-за малой растворимости емкость экстрактов не очень велика, но в некоторых случаях вполне достаточна даже для технологических целей. ВКС часто окрашены, что обеспечивает их использование для фотометрического определения элементов. Некоторые ВКС термически устойчивы и летучи, что дает возможность сочетать экстракцию с газохроматографическим разделением и определением металлов.

Остановимся на количественных характеристиках процесса экстракции ВКС. В условиях, когда в водной фазе можно пренебречь всеми формами металла, кроме иона M^{n+} , отношение $MA_{n(0)}/M^{n+}$

выражает коэффициент распределения D . С учетом этого преобразуем выражение (2):

$$D = K_{\text{ex}} \frac{[\text{HA}]_o^n}{[\text{H}^+]^n} \quad (9)$$

Это основное уравнение, описывающее экстракцию ВКС. В логарифмической форме:

$$\lg D = \lg K_{\text{ex}} + n \lg [\text{HA}]_o + n \text{pH} \quad (10)$$

При постоянной равновесной концентрации реагента в органической фазе имеем линейную зависимость логарифма коэффициента распределения от pH с наклоном, равным n . Увеличение pH на единицу повышает коэффициент распределения в 10 раз для однозарядного иона металла, в 100 раз для двухзарядного, в 1000 раз для трехзарядного и т.д. [3]. Типичная кривая, характеризующая зависимость экстракции ВКС от pH , выглядит так, как показано на рис. 4. По мере повышения pH в водной фазе, кроме иона M^{n+} , начинают появляться низшие неэкстрагируемые комплексы с реагентом. Поэтому зависимость начинает отклоняться от прямой и в той области, где в обеих фазах существует MA_n , выходит на плато (рис. 4). Нисходящая ветвь характеризуется существованием в водной фазе анионных комплексов. Уменьшение экстракции может быть вызвано также гидролизом. Зависимость экстракции от pH при использовании данного реагента часто неодинакова для различных элементов. Это имеет большое значение, так как позволяет, регулируя pH , осуществлять эффективное разделение. Экстрагируя ионы металлов в виде их диэтилдитиофосфатов, можно путем изменения кислотности среды выделить группы элементов, различающиеся по их электрохимической активности [5].

Константа экстракции зависит также от ряда констант константы устойчивости экстрагирующегося комплекса β_n , константы диссоциации реагента K_{HA} , константы распределения комплексов $K_{\text{D, MA}}$ и константы распределения реагента $K_{\text{D, HA}}$. Зависимость эта выглядит следующим образом:

$$K_{\text{ex}} = \frac{\beta_n K_{\text{D, M}} K_{\text{HA}}^n}{K_{\text{D, HA}}} \quad (11)$$

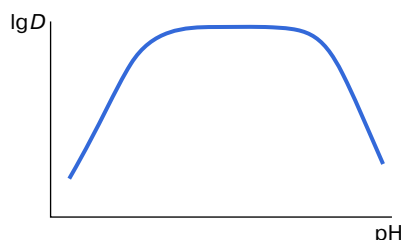


Рис. 4. Зависимость логарифма коэффициента распределения элемента, экстрагирующегося в виде ВКС, от равновесного pH водной фазы

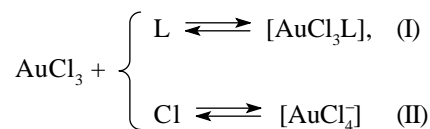
Таким образом, экстракция тем лучше, чем выше устойчивость комплекса и чем больше его константа распределения. Далее экстракция тем выше, чем более сильной кислотой является реагент и чем меньше он переходит в органическую фазу.

КАК ВЫБРАТЬ ЭКСТРАГЕНТ

При экстракции ВКС выбор реагента основан главным образом на знании указанных выше констант, соотношении их величин. Чем выше K_{HA} , тем ниже β_n , то есть с точки зрения влияния на константу экстракции эти величины действуют в разных направлениях. То же и с константами распределения ($K_{\text{D, M}}$ и $K_{\text{D, HA}}$). Поэтому в каждом случае надо решать задачи оптимизации.

Экстрагенты для экстракции координационно сольватированных нейтральных комплексов удобно подбирать руководствуясь принципом жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) [6]. Подобные комплексы экстрагируются только при использовании экстрагентов, способных к координации с металлом. В большинстве случаев это электронодонорные экстрагенты, имеющие свободную пару электронов. В первую очередь нужно назвать кислород, азот и серосодержащие экстрагенты. При образовании смешанных комплексов рассматриваемой группы металл почти всегда выступает в роли акцептора электронов [2].

Для жестких по ЖМКО редкоземельных элементов, актинидов, циркония, железа подходят жесткие кислородсодержащие нейтральные экстрагенты. Для мягких платиновых металлов, ртути, кадмия, висмута, серебра лучше серосодержащие. Для промежуточных переходных d -элементов, таких, как медь или никель, — и те и другие. Если экстрагент наряду со способностью входить во внутреннюю координационную сферу металла к тому же легко протонируется, то в принципе наряду с нейтральными смешанными комплексами рассматриваемого типа могут образоваться и ионные ассоциаты типа комплексных кислот. Например, неорганическая часть смешанного соединения, AuCl_3 , — это координационно ненасыщенное соединение. Возможны два пути его превращения в координационно насыщенный комплекс:



Выбор пути можно предсказать пользуясь принципом ЖМКО. Золото (III) — мягкий ион, комплексобразование должно преимущественно протекать с более мягким лигандом. Используем обобщенный ряд жесткости лигандов: $\text{F} > \text{O} > \text{N} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I} > \text{S}$. Если L — мягкий серосодержащий экстрагент, более мягкий, чем хлорид-ион, комплексобразование должно пойти по пути I с образованием смешанного

комплекса. Если L – жесткий кислородсодержащий экстрагент, хлорид в качестве лиганда будет иметь перед ним предпочтение и комплексообразование должно было бы пойти по пути II с образованием ионного ассоциата. В соответствии с этим серосодержащими нейтральными экстрагентами золото из хлоридных растворов экстрагируется всегда только в виде $AuCl_3L$, а кислородсодержащими экстрагентами, например кетонами, – всегда или почти всегда в виде $HAuCl_4$. Другая ситуация возникает в случае жестких металлов. Из хлоридных растворов самые жесткие металлы должны хорошо экстрагироваться кислородсодержащими экстрагентами в виде смешанных комплексов, поскольку кислород стоит в ряду жесткости левее хлора.

Следует заметить, что серосодержащими экстрагентами жесткие металлы вообще в большинстве случаев не экстрагируются. Во-первых, это следует из принципа ЖМКО (неблагоприятное сочетание жесткой кислоты – иона металла и мягкого основания, в качестве которого выступает экстрагент). Во-вторых, из-за низкой способности этих экстрагентов к протонизации. В результате не могут образоваться ни смешанные комплексы, ни ионные ассоциаты.

ДЛЯ ЧЕГО НУЖНА ЭКСТРАКЦИЯ

Экстракция, в частности жидкостная, используется для абсолютного и относительного концентрирования, а также для разделения смесей элементов. Абсолютное экстракционное концентрирование заключается в увеличении концентрации вещества за счет его перевода из большого объема водной фазы в меньший объем органической. Оно возможно, если коэффициенты распределения элементов достаточно велики. Из 500 мл воды при большом коэффициенте распределения можно собрать микроэлементы в 5–10 мл органической фазы. Это быстрее и удобнее, чем упаривать воду до такого же объема. Относительное концентрирование увеличивает отношение между микроэлементами и главными компонентами. Относительное концентрирование – это разделение компонентов при резко различающихся их концентрациях. Основная цель относительного концентрирования – замена матрицы, мешающей определению, на подходящий коллектор, чаще всего меньшей массы. В зависимости от цели осуществляют индивидуальное и групповое концентрирование элементов. Концентрирование проводят либо экстрагируя матрицу, либо выделяя экстракцией микроэлементы. Если матрица включает несколько элементов, образующих сложные соединения (геологические и биологические объекты), то лучше экстрагировать микроэлементы. Иногда нет необходимости отделять матрицу полностью. В этом случае уместен термин “обогащение”.

Разделение смесей элементов осуществляют прежде всего с помощью избирательных экстрагентов.

Например, не составляет труда отделить ртуть и висмут в виде дитизонатов от циркония и алюминия, поскольку ни цирконий, ни алюминий с дитизоном вообще не реагируют. Более типичен случай, когда разделяемые элементы в принципе экстрагируются все, но неодинаково. В этом случае используют другой прием разделения, в основе которого лежит варьирование концентрационных условий: pH, концентрации компонентов системы, включая экстрагент. Разделение достигается также изменением состояния окисления элементов. Например, при разделении галлия и железа аминами эффект достигается восстановлением железа до неэкстрагируемого двухвалентного состояния. Галлий при этом переходит в органическую фазу. Для улучшения разделения при экстракции в водную фазу вводят маскирующие агенты.

Селективность экстракции в некоторых случаях повышают, используя в качестве экстрагента комплекс экстракционного реагента с каким-то другим металлом. Классический пример – экстракция меди диэтилдитиокарбаматом свинца в органическом растворителе. Вытеснить металл, находящийся в исходном комплексе, может только тот элемент, константа экстракции которого больше константы экстракции вытесняемого элемента (для ионов металлов с одинаковыми зарядами). Применяют также и групповое экстракционное концентрирование микроэлементов. Обычными реагентами для такого концентрирования являются 8-оксихинолин, дитиокарбаматы, дитизон.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблема разделения смесей и выделения в чистом виде индивидуальных химических соединений имеет огромное практическое значение. В последние десятилетия интерес к этой проблеме усилился в связи с развитием металлургии цветных и редких металлов, полупроводниковой техники. Усовершенствование методов разделения и концентрирования стимулируется также развитием других областей производства, таких, как нефтяная, химическая, фармацевтическая промышленность.

Основными преимуществами экстракционного метода являются высокая избирательность и чистота разделения, возможность работы как с большими, так и с самыми малыми концентрациями, отсутствие загрязнений продуктов, легкость технологического и аппаратного оформления, возможность осуществления непрерывного процесса, автоматизации и, наконец, высокая производительность. Эти особенности делают экстракционный метод перспективным для применения в различных отраслях промышленности.

Области применения экстракции быстро расширяются. В настоящее время можно назвать аналитическую химию, радиохимию, ядерную технологию, технологию цветных и редких металлов.

Кроме того, необходимо отметить большое значение экстракции для препаративных и аналитических целей в научных исследованиях, например при изучении процессов комплексообразования и состояния веществ в растворах. Развитие экстракционных методов достигло такой степени, что в настоящее время можно экстрагировать любой элемент или разделить любую пару элементов путем применения тех или иных экстракционных систем или выбора соответствующих условий экстракции. Для прогнозирования экстракционной способности различных соединений используются достижения термодинамики, координационной химии, теории растворов, органической химии. Поэтому изучение экстракционных систем способствует развитию химии в целом.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М.* Концентрирование микроэлементов. М.: Химия, 1982. 288 с.
2. *Золотов Ю.А.* Экстракция в неорганическом анализе. М.: Изд-во МГУ, 1988. 82 с.

3. *Золотов Ю.А.* Экстракция внутрикомплексных соединений. М.: Наука, 1968. 313 с.

4. *Харитонов Ю.А.* Комплексные соединения // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 1. С. 48–56.

5. *Будников Г.К., Троепольская Т.В., Улахович Н.А.* Электрохимия хелатов металлов в неводных средах. М.: Наука, 1980. 192 с.

6. *Москва В.В.* Понятие кислоты и основания в органической химии // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 12. С. 33–40.

* * *

Николай Алексеевич Улахович, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой неорганической химии Казанского государственного университета. Область научных интересов – электроаналитическая химия, химико-аналитические аспекты экологического контроля (разработка химических сенсоров, анализ тяжелых металлов и пестицидов различной природы), электрохимия благородных металлов. Автор 350 научных работ, из них двух монографий и трех учебников.