***Экстракция в аналитической химии****.*

При соприкосновении водного раствора вещества А с каким-либо неводным растворителем, не смешивающимся или ограниченно смешивающимся с водой растворённое вещество А будет распределяться между обоими растворителями и через некоторое время в такой системе установится равновесие

|  |
| --- |
| АВ ↔ А0, |

где АВ и А0 – вещество А в воде и в органическом растворителе соответственно.

 Процесс переноса растворённого вещества из одной жидкой фазы в другую, с ней не смешивающуюся или ограниченно смешивающуюся жидкую фазу, называют жидкость-жидкостным распределением или распределением между двумя жидкостями.

 *Коэффициент распределения.* Количественно этот процесс характеризуется *законом распределения Нернста – Шилова*, в соответствии с которым отношение концентраций растворённого вещества в обеих фазах при постоянной температуре постоянно и не зависит от общей концентрации растворённого вещества:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (5.18) |

где *D* – коэффициент распределения; [A]0 – аналитическая, т. е. суммарная концентрация всех форм вещества А в органической фазе; [A]B – то же, в водной фазе.

Величина *D* сохраняет своё постоянство только в отсутствии процессов диссоциации, ассоциации, полимеризации и других превращений растворённого вещества.

 ***Константа распределения****.* Отношение концентрации (активности) вещества в одной определённой форме (например, МL*n*) в фазе органического растворителя к его концентрации (активности) в той же форме в водной фазе называют *константой распределения *.

 Коэффициент и константа распределения связаны с растворимостью вещества. В простейшем случае, когда вещество в обеих фазах существует в одной и той же форме (например, в виде недиссоциированных мономерных молекул), константа и коэффициент распределения равны отношению растворимостей вещества в органическом растворителе и воде.

 ***Требования, предъявляемые к экстрагентам.***Экстрагент – это органический растворитель, используемый для экстракции. Основные требования, предъявляемые к экстрагентам – по возможности низкая вязкость и невысокая плотность, низкая растворимость в воде, невысокая температура кипения (для того, чтобы можно было его легко отогнать для выделения экстрагируемого реагента), максимальная универсальность для того, чтобы можно было экстрагировать возможно большее количество веществ. Например, оксихинолин взаимодействует более чем с 50 элементами (Pd, Mo, W, V, Fe, Zr, Ga, In и многие другие). Экстрагент должен смешиваться с другими органическими растворителями, т. к. смешанные экстрагенты могут проявлять свойства, которые отсутствуют у индивидуальных экстрагентов. Например, селективность к какому-либо веществу. Иногда требуется, чтобы экстрагент смешивался с красителями или образовывал с экстрагируемыми соединениями окрашенные комплексы, тогда появляется возможность контроля путём фотокалометрии. Экстрагент должен быть не токсичен.

 ***Механизмы и скорость экстракции.*** Распределение вещества между фазами является результатом многих физико-химических процессов, протекающих в обеих фазах и на границе между ними. Скорость экстракции определяется главным образом скоростью образования экстрагирующегося соединения и скоростью его распределения между фазами. Лимитирующей стадией в разных системах может быть как тот, так и другой процесс. Если скорость экстракции не зависит от интенсивности перемешивания, то лимитирующей стадией является скорость образования экстрагирующегося соединения. Например, скорость диссоциации на ионы и скорость образования ионных ассоциатов очень высоки и поэтому равновесие экстракции устанавливается быстро (3 – 5 мин).

 Если экстрагирующееся соединение образуется в результате многостадийного химического процесса, то скорость экстракции, очевидно, будет определяться самой медленной стадией механизма химической реакции.

 В простейшем случае, если экстрагируемое вещество представляет собой нейтральные мономерные молекулы и распределение вещества между фазами определяется исключительно растворимостью этого вещества, то скорость и механизм экстракции будет определяться свободной энергией сольватации молекул экстрагируемого вещества в каждой фазе и диффузионными процессами.

 ***Основные количественные характеристики экстракции****.* Основными количественными характеристиками экстракции являются коэффициент и константа распределения (см. выше). Ещё одной важной количественной характеристикой экстракции является *фактор (*или *степень*) *извлечения* (*R*):

|  |  |
| --- | --- |
| , | (5.19) |

где *n*(A) – количество вещества в органической фазе; *n*(A)И – исходное его количество в водном растворе.

Фактор извлечения связан с коэффициентом распределения [*D*, см. (5.18)] и отношением объёмов водной и органической фаз (*r = V0/VB*) следующим образом:

|  |  |
| --- | --- |
| . | (5.20) |

Уравнение (5.20) называется уравнением *однократной экстракции.* Уравнение многократной экстракции записывается следующим образом:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (5.21) |

здесь  - концентрация вещества А в исходном растворе; *m –* общее число экстракций; [*Am*]В – концентрация вещества А в водной фазе после *m-*ой экстракции.

Если разделяются два вещества А и В, то качество экстракции характеризуется *фактором обогащения S*, показывающий, во сколько раз отношение количеств разделяемых веществ в фазе экстрагента превышает это отношение в исходном растворе до разделения:

|  |  |
| --- | --- |
| . | (5.22) |

 Опыт показывает, что в органическую фазу из водного раствора вещество переходит в форме электронейтральных частиц: координационных соединений, ионных ассоциатов и т. д. С увеличением температуры экстракция ухудшается.

 *Зависимость степени экстракции от коэффициента распределения и отношения объёмов органической и водной фаз.* Из уравнения (5.20) очевидно, что степень экстракции (*R*) определяется двумя параметрами: коэффициентом распределения и отношением объёмов органической и водной фаз. Причём, чем больше коэффициент распределения, т. е. чем больше экстрагируемого вещества в условиях равновесия находится в органической фазе по сравнению с водной, тем больше степень извлечения и тем эффективней весь процесс в целом. Таким образом, зависимость пропорциональна.

 С другой стороны *R* обратно пропорциональна величине отношения *1/r*. Это означает, что чем меньше соотношение *VB/V0*, тем эффективней экстракция. Другими словами, при прочих равных условиях, органической фазы должно быть по возможности больше.