**Экстракция. Первые шаги**

**Теория**

Главной характеристикой любого экстракционного процесса, является коэффициент распределения (D). Коэффициент распределения определяется отношением концентрации экстрагирующегося вещества в органической фазе к концентрации вещества в водной фазе после того, как наступило равновесие, т.е.

|  |  |
| --- | --- |
| D = Cорг / Сводн. | (1) |

Для того чтобы понять, какая часть вещества перешла в органическую фазу, следует пользоваться другой характеристикой - коэффициентом извлечения (a ), который является той долей вещества, что перешла в органическую фазу. Существует связь между коэффициентом распределения и коэффициентом извлечения:

|  |  |
| --- | --- |
| a = 1 / (1+Vводн/(D Vорг)), | (2) |

где

Vводн - объем водной фазы;

Vорг - объем органической фазы.

Из формулы видно, что чем больше объем органической фазы, тем больше коэффициент извлечения, т.е. тем больше вещества переходит в органическую фазу. Коэффициент извлечения является важным аналитическим параметром, так как всегда важно знать при разработке аналитической методики полноту извлечения определяемого вещества.

В экстракции существует золотое правило, которое гласит: если нельзя полно извлечь вещество за одну операцию, то это можно сделать гораздо эффективнее несколькими последовательными процедурами с меньшими суммарными затратами экстрагента. Поясним сказанное на примере!

Допустим, что мы используем экстракционную систему со следующими параметрами: D=4,Vводн=1мл, Vорг=1мл. Несложно рассчитать коэффициент извлечения. Он будет равен 0,8. Показатель извлечения очевидно мал. Для того чтобы хотя бы 99% вещества перешло в органическую фазу надо взять не 1 мл органики, а 25 мл. Подобного результата можно достичь, если провести 3-хкратную экстракцию, используя каждый раз свежую порцию экстрагента объемом 1 мл. Коэффициент суммарного извлечения (a общ) такой процедуры можно рассчитать по формуле:

|  |  |
| --- | --- |
| a общ = a (1+ (1-a )+(1-a )2+...+(1-a )n-1), | (3) |

где n - число экстракционных процедур.

Для нашего случая a общ = 0,992, так как a общ = 0,8(1+(1-0,8)+(1-0,8)2).

Таким образом, вместо 25 мл мы использовали 3мл.

Следует обратить внимание на то, что употребление меньших объемов экстрагента предпочтительнее, так как концентрация анализируемого вещества в экстрагенте получается выше. Это важно для последующих аналитических операций!

Говоря о коэффициенте распределения (D), как о константе, характеризующей свойства экстракционной системы, необходимо сделать важную оговорку. Дело в том, что коэффициент распределения постоянен только в том случае, если концентрация экстрагента существенно превосходит концентрацию экстрагируемого вещества, потому что коэффициент распределения является частным случаем общеизвестной термодинамической константы равновесия. Рассмотрим общий случай, когда исследуемое вещество A образует соединение с несколькими молекулам экстрагента (S) в органической фазе:

|  |  |
| --- | --- |
| A + m S <=> ASm. | (4) |

Константа равновесия соединения будет иметь следующий вид:

|  |  |
| --- | --- |
| K =[A][S]m/[ASm]. | (5) |

Если пользоваться понятием коэффициента распределения, то

|  |  |
| --- | --- |
| K = [S]m/D , так как D=[ASm]/[A].  | (6) |

Из этих формул видно, что коэффициент распределения (D) будет постоянен только в том случае, если расход экстрагента на образование соединения [ASm] будет исчезающе мал.

На основании данных о коэффициенте распределения можно получить сведения о координации экстрагирующегося вещества с молекулами экстрагента. Для этого определяют коэффициенты распределения при различных концентрациях экстрагента. Тогда график экспериментальных результатов в координатах lgD от lg[S] будет прямой, наклон которой равен числу молекул экстрагента на одну молекулы экстрагируемого вещества. Это следует из формулы (6), так как

|  |  |
| --- | --- |
| lgD = m lg[S] + lg(1/K). | (7) |

Техника эксперимента

Максимум, что нужно для организации экстракционного эксперимента - это пробирки с притертыми стеклянными пробками и специальные пипетки с длинными концами для отбора органической (или водной) фазы после экстракции (см. рис 1).

|  |
| --- |
|  |

Рис. 1.

Некоторые экспериментаторы используют вместо пробирок и пипеток делительные воронки, но я не рекомендую следовать их примеру. Во-первых, нелегко найти делительные воронки небольших объемов. Во-вторых, если кран делительной воронки заклинит, то открыть его, ничего не пролив, гораздо труднее, нежели вынуть заклинившую пробку из пробирки.

Процедура экстракционного извлечения выглядит незатейливо. В пробирку наливают отмеренную анализируемую пробу и раствор экстрагента в органическом растворителе. Пробирку закрывают пробкой и начинают перемешивать содержимое осторожным встряхиванием. Время от времени пробирку на время открывают. Это делают для того, чтобы газы органического растворителя, образующиеся при встряхивании, не выбили пробку из пробирки.

Слишком интенсивно перемешивать не стоит, так как это приведет к образованию устойчивой эмульсии, которая будет разрушаться несколько дней. Если эмульсия все-таки образовалась, то смесь можно центрифугировать для лучшего расслаивания фаз.

После перемешивания пробирку оставляют на несколько минут в покое до полного разделения фаз. Перед тем, как приступить к отбору нужной для последующего анализа фазы, надо выяснить, какая из 2-х фаз является органической - нижняя или верхняя. На этот случай есть простое правило: поверхность раздела фаз всегда выгнута в сторону водной фазы. Однако нет правила без исключения. Если в водной фазе присутствуют сильные поверхностно-активные вещества, то поверхность раздела может быть выгнута в сторону органической фазы.

После того, как положение нужной фазы определено, отбирают пробу на анализ. Однако отобранная проба может быть мутной или содержать капли инородной фазы. Для устранения этих нежелательных явлений пробу фильтруют через бумажный фильтр.