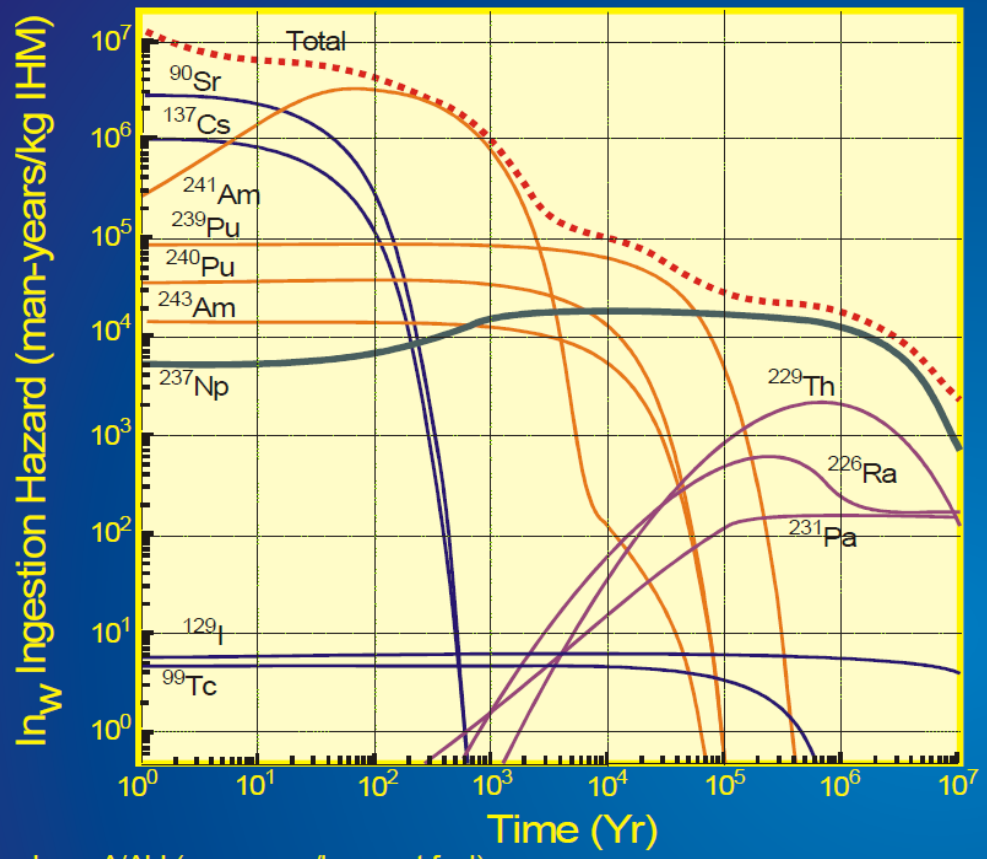
Разделение металлов/неметаллов (в т.ч. радионуклидов) методом экстракции

к.х.н., доц. Петров Владимир Геннадиевич

vladimir.g.petrov@gmail.com

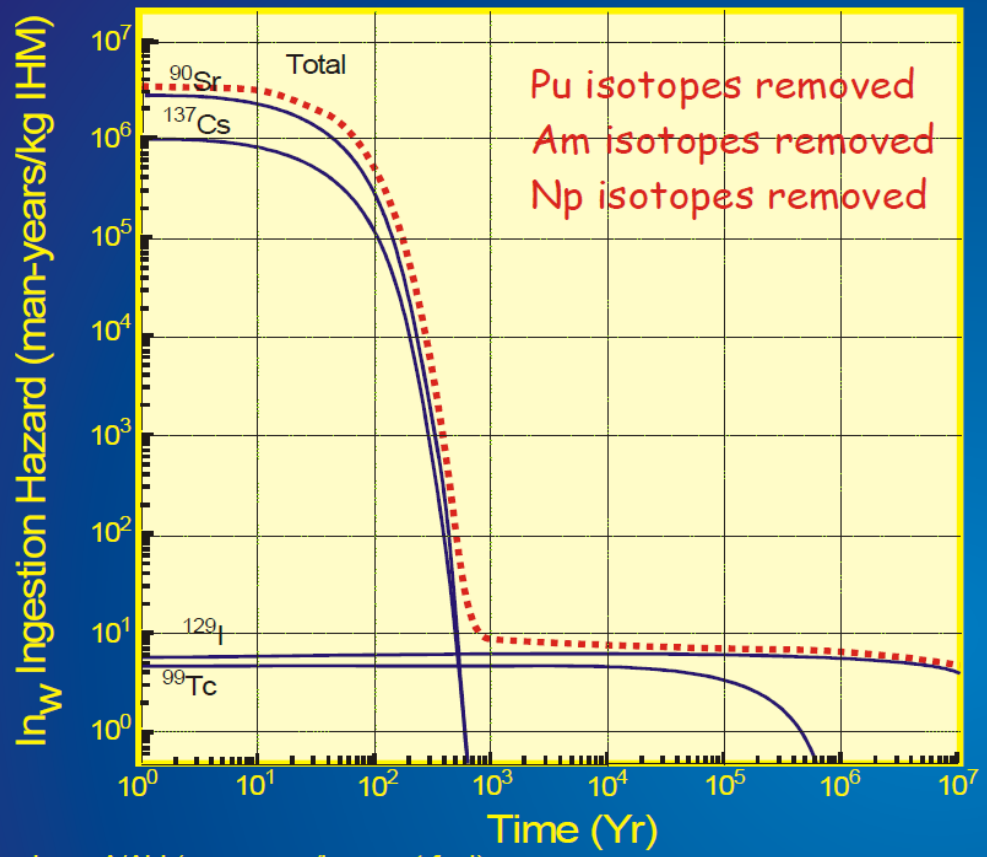
Radiotoxicity as Ingestion Hazard



In_W = A/ALI (man-years/kg spent fuel)
where A is activity in Bq and ALI is the Annual Limit for Ingestion)

From Ken Nash (WSU)

Radiotoxicity as Ingestion Hazard



In_W = A/ALI (man-years/kg spent fuel)
where A is activity in Bq and ALI is the Annual Limit for Ingestion)

Стадии радиохимического анализа

Образец: твердый или жидкий

Подготовка образца:

- Предварительное концентрирование жидких образцов
- Растворение или выщелачивание для твердых образцов

Разделение:

- Осаждение
- Ионный обмен
- Экстракция
- Экстракционная хроматография

Приготовление счетного образца

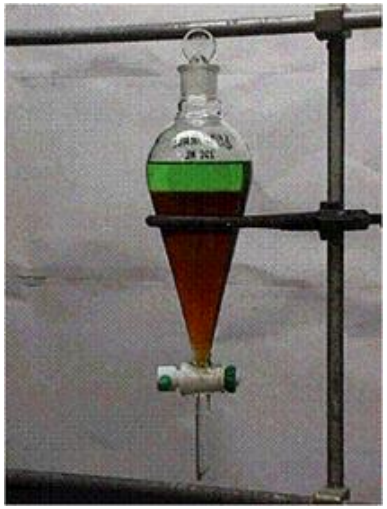
Измерение

Двухфазные гетерогенные системы

ЖИДКОСТЬ – ТВЕРДОЕ
МЕТОДЫ СООСАЖДЕНИЯ
ХРОМАТОГРАФИЯ

ЖИДКОСТЬ – ЖИДКОСТЬ
ЭКСТРАКЦИЯ

ГАЗ – ТВЕРДОЕ
МЕТОДЫ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ



ЭКСТРАКЦИЯ

- *Экстракция* – извлечение какого-либо вещества <u>жидкостью</u> из другой жидкости или твердой фазы.

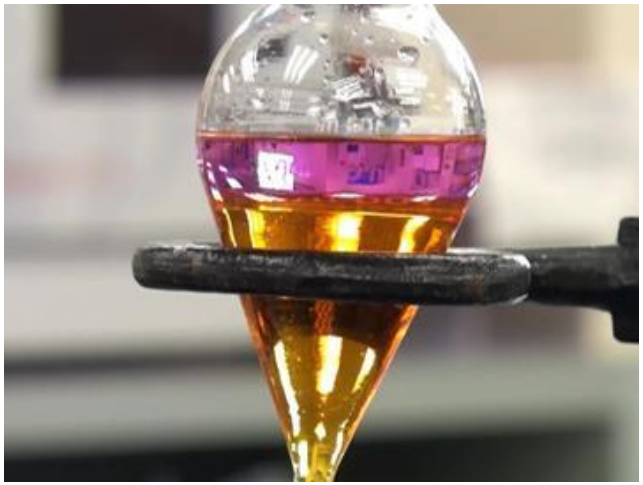
- *Жидкостная экстракция* – извлечение из водного раствора в жидкую органическую фазу, не смешивающуюся с водой.

- *Реэкстракция* – обратный процесс – извлечение экстрагированных соединений из органической фазы в водную, который обычно следует за экстракцией.

Жидкостная экстракция

Применение

В лаборатории



- Аналитическая химия
- Органическая химия
- Биохимия

В промышленности

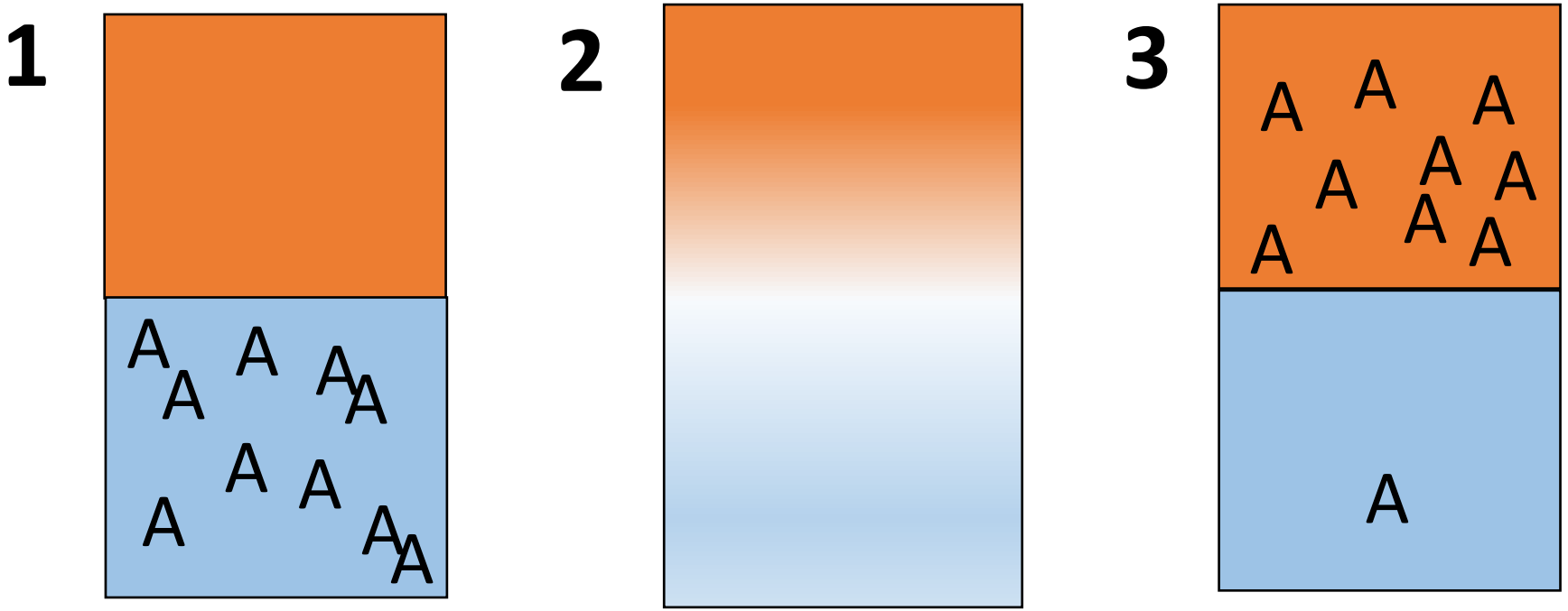
- Пищевая
- Биотехнология
- Гидрометаллургия

«школьный» пример – выделение кофеина

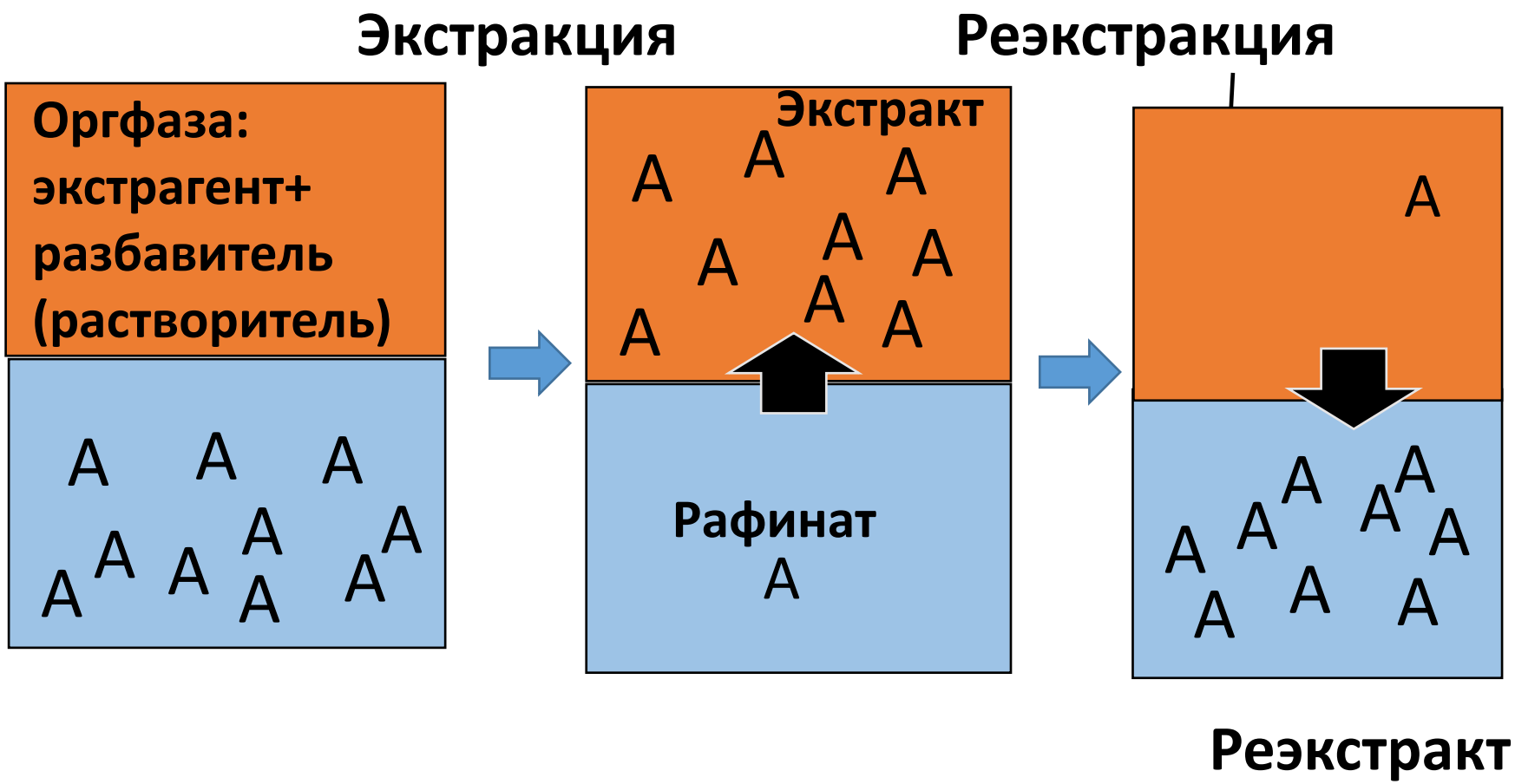
Жидкостная экстракция

Общее рассмотрение

Перераспределение компонента между двумя несмешивающимися жидкими фазами, первоначально растворённого в водной фазе:

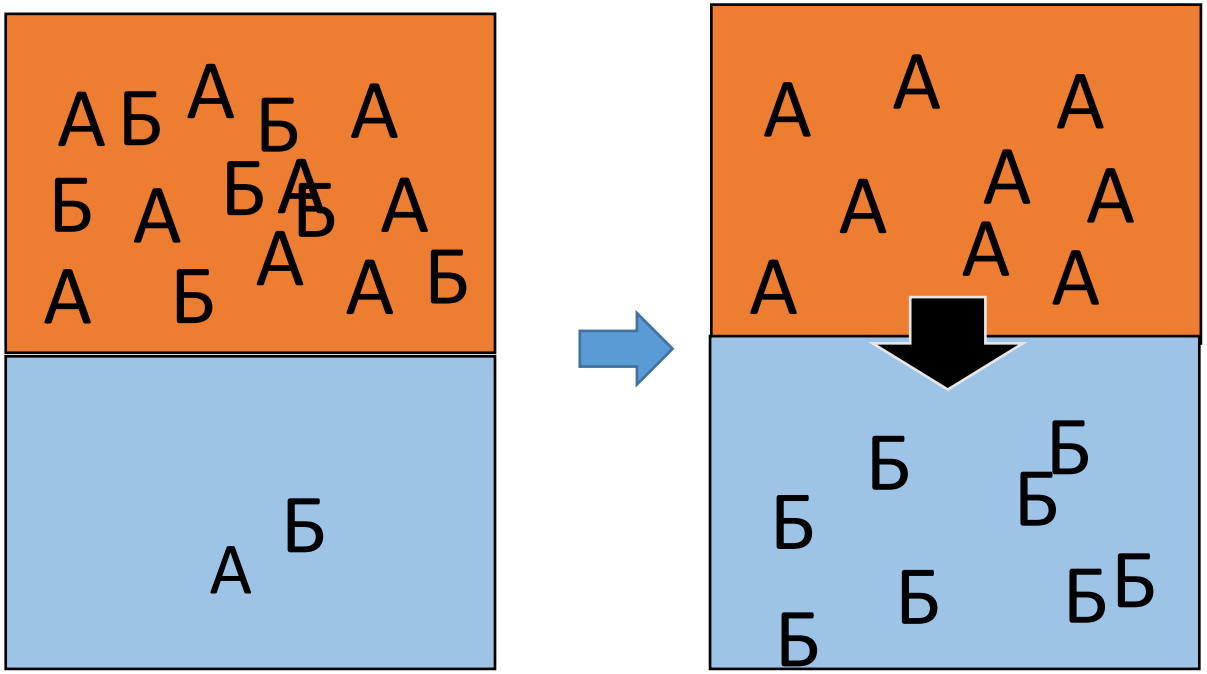


Терминология



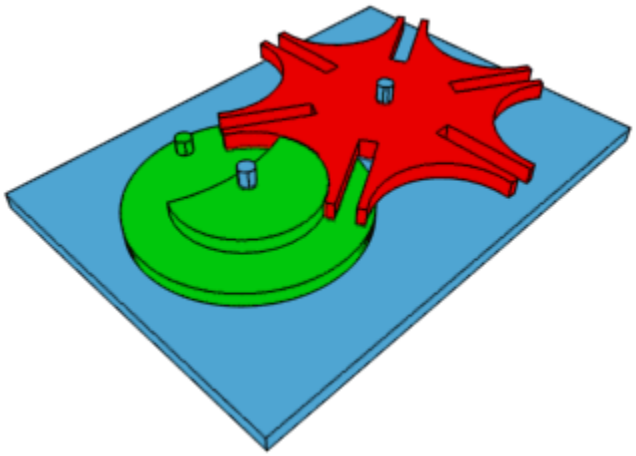
Жидкостная экстракция

Терминология



Промывка

Механизмы экстракции



- Физическое распределение
- Сольватный (Гидратно-сольватный)
- Ионообменный (Катионообменный, Анионообменный)

Механизмы экстракции

Физическое распределение

Движущая сила – сольватация органическим растворителем

Таким образом экстрагируются:

неполярные соединения молекулярного строения

Например: малополярные органические соединения, галогены, OsO_4

$$I_{2(в)} \leftrightarrow I_{2(о)}$$

Экстракция йода толуолом

По такому механизму может экстрагироваться вода, а экстрагент может переходить в водную фазу

Сольватный механизм

Движущая сила – образование органорастворимого комплекса

Экстрагент – содержит электроно-донорные атомы, нейтральное соединение

Таким образом экстрагируются:

Соли металлов и кислоты

Характерные группы:

O: -OH(R), P=O, C=O, S=O

N: $-NH_2$, -NHR, $-NR_2$, Py

S: -SH, C=S, P=S, тиофен

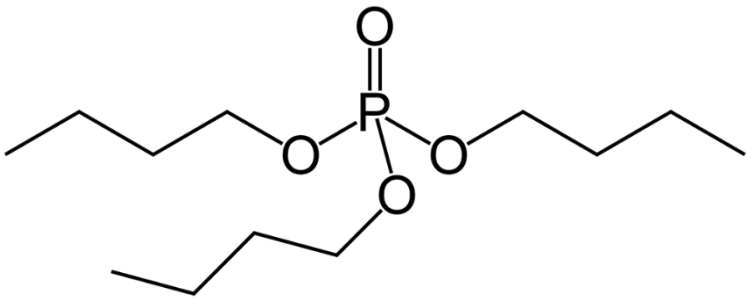
Уравнение экстракции в общем виде:

$$Me^{n+}{}_{(B)} + nA^{-}{}_{(B)} + m\text{Экстрагент}_{(O)} = [MeA_n(\text{Экстрагент})_m]_{(O)}$$

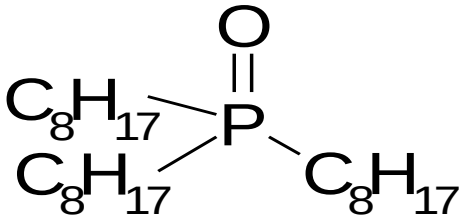
$$\boldsymbol{M^{n+} + nA^{-} + \overline{mL} \leftrightarrow \overline{(MA_n)L_m}}$$

Сольватный механизм

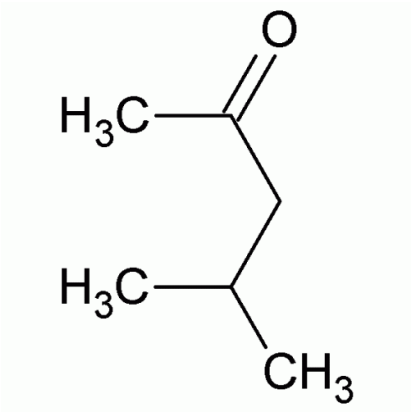
Типичные экстрагенты



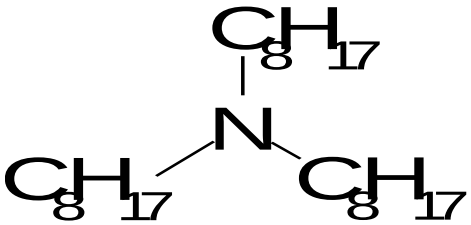
Трибутилфосфат
(ТБФ)



Триоктилфосфин оксид **(ТОФО)**



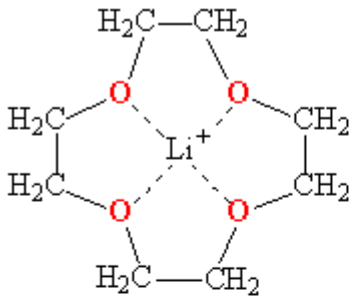
Метилизобутилкетон
(МИБК), Гексон

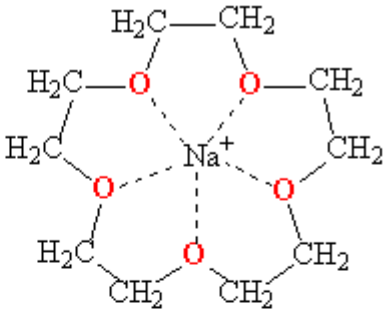


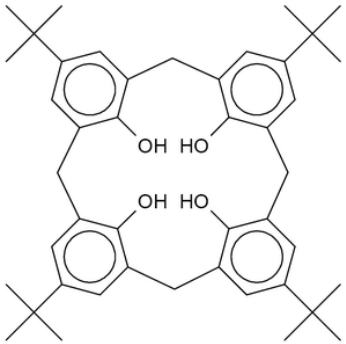
Триоктиламин

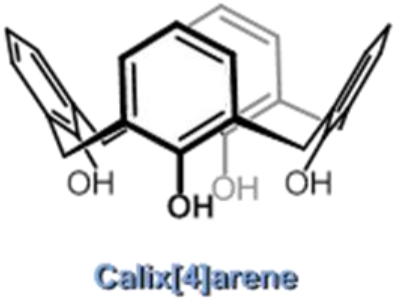
Краун-эфиры и каликс-арены

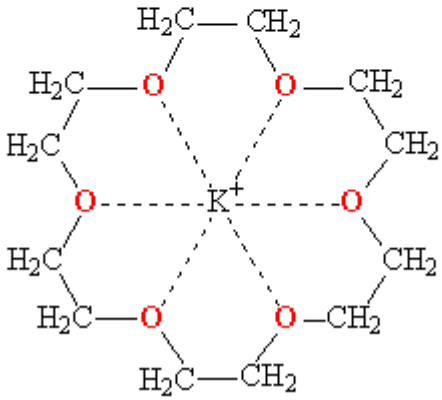
Супрамолекурная химия, «гость-хозяин»











Разделение щелочных и щелочноземельных металлов

Широкие возможности для модификации

Гидратно-сольватный механизм

Движущая сила – образование органорастворимого комплекса

В комплекс обязательно переходит H_3O^+

Экстрагент – содержит электроно-донорные атомы, нейтральное соединение

Таким образом экстрагируются:

Комплексные кислоты

Концентрированные(>1М) растворы HHal кислот: $H[InCl_4]$, $H[SbCl_6]$, $H_2[TeCl_6]$ $HReO_4$

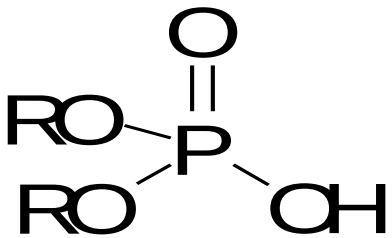
Например: - In, Sn, As, Sb, Te, Re

$$H^+ + mH_2O + SbCl_6^- + nЭкстрагент = [H(H_2O)_m(Экстрагент)_nSbCl_6]$$

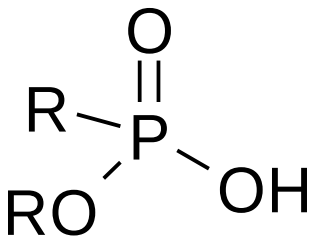
Катионообменный механизм

Движущая сила – образование органорастворимой соли

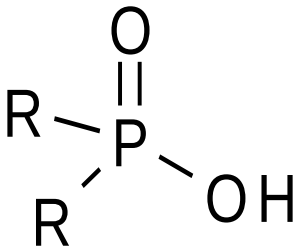
Экстрагент – органорастворимые кислоты:



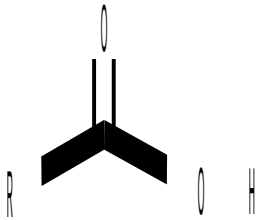
Фосфорные



Фосфоновые



Фосфиновые



Карбоновые

Таким образом экстрагируются:

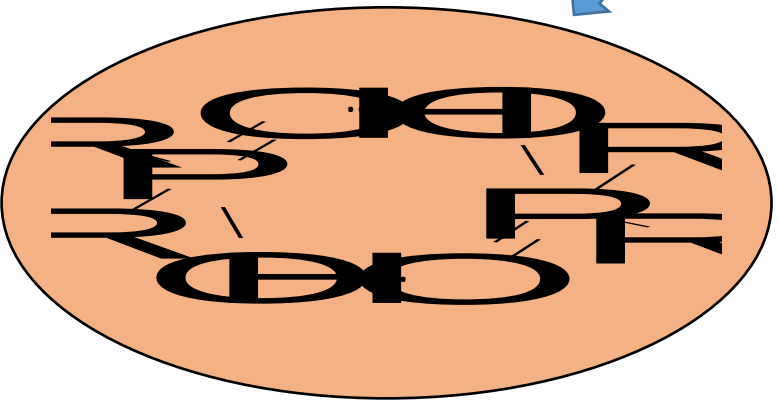
Катионы металлов, соли металлов

Катионообменный механизм

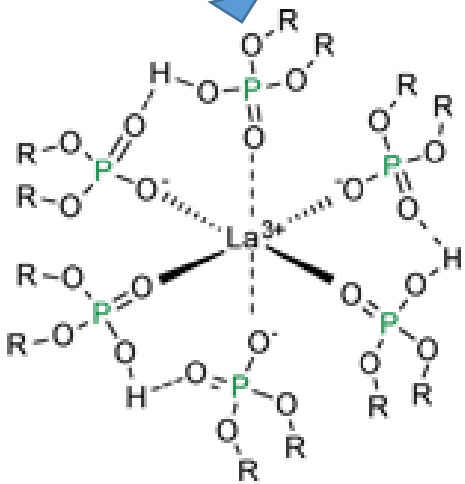
Уравнение экстракции

$$M^{n+} + n\overline{HL} \leftrightarrow \overline{ML_n} + nH^+ \qquad M^{n+} + n\overline{(HL)_2} \leftrightarrow \overline{M(HL)_nL_n} + nH^+$$

$$Me^{n+}{}_{(B)} + n(HA)_{2(O)} = Me(HA_2)_{n(O)} + nH^+{}_{(B)}$$



Димеры кислот в неполярных орг. растворителях

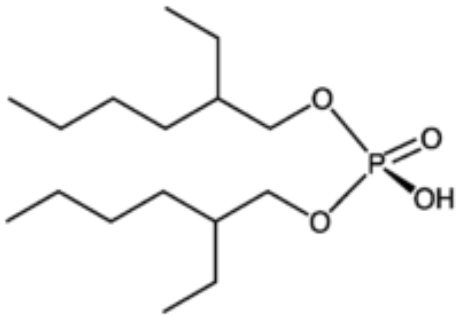


(a)

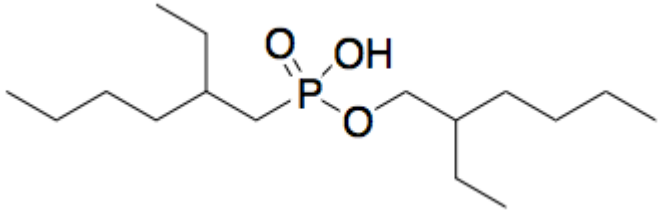
c(H+)↑ в водной фазе

Катионообменный механизм

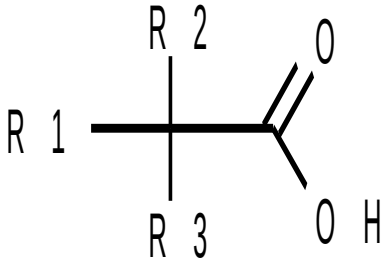
Типичные экстрагенты



Ди(2-этилгексил)фосфорная кислота **(Д2ЭГФК)**



Моно-(2-этилгексилового) эфира (2-этилгексил)-фосфоновой кислоты. **PC-88A, HEH(EHP)**

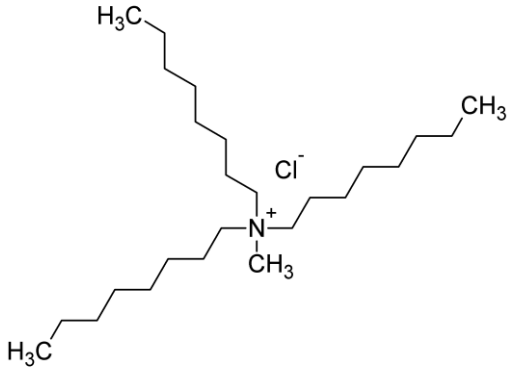


Смеси высших карбоновых кислот (**Версатик 10**)

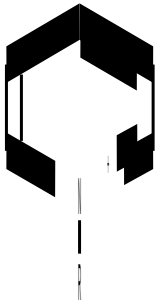
Анионообменный механизм

Движущая сила – образование органорастворимой соли, обмен анионами

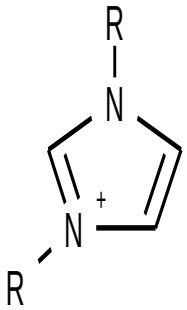
Экстрагент – содержит органический катион:



Четвертичное аммониевое основание (ЧАО)



Катион пиридиния



Катион имидазолия

Таким образом экстрагируются:

Анионы металлов, анионные комплексы: TcO_4^-, $Ln(NO_3)_4^-$

$$Me^{n+}_{(B)} + nA^-_{(B)} + Э^+A^-_{(O)} = Э^+[MeA_{(n+1)}]^-_{(O)}$$

$$(MA_{n+x})^{x-} + m\overline{R_4NL} \leftrightarrow \overline{(R_4N)_m(MA_{n+x})} + mL^-$$

Описание экстракционного равновесия

Извлечение:

Коэффициент распределения (Kd, D):

$$D = \frac{C[\text{орг}]}{C[\text{вод}]}$$

при равенстве Vорг = Vвод

Степень извлечения (E):

$$E = \frac{C[\text{орг}]}{C(\text{исх})} = \frac{D}{D+1}$$

Ёмкость экстрагента:

максимальная концентрация экстрагируемого вещества в орг.фазе при данных условиях

Разделение:

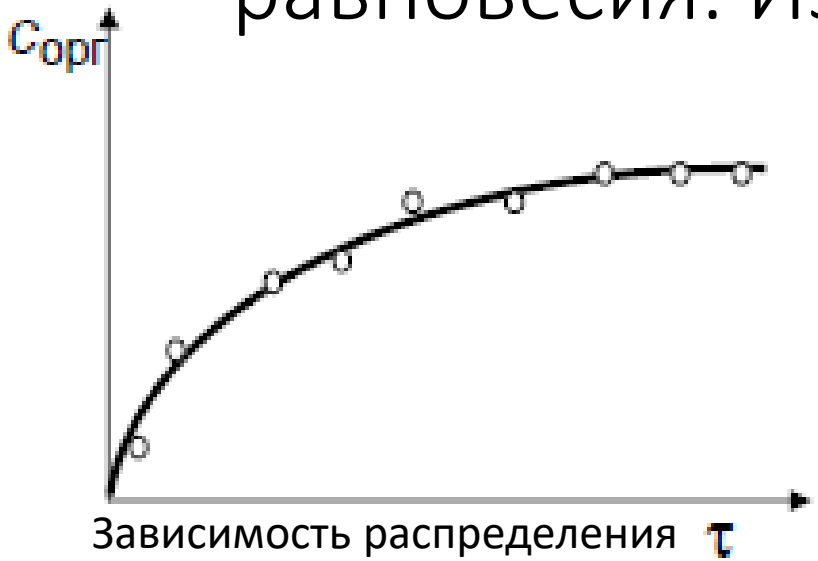
Коэффициент разделения (SF, β):

$$SF(A/B) = \frac{D(A)}{D(B)}$$

Фактор обогащения (S):

$$S = \frac{E(A)}{E(B)} = \frac{D(A)}{D(B)} \cdot \frac{D(B)+1}{D(A)+1}$$

Описание экстракционного равновесия. Изотерма экстракции



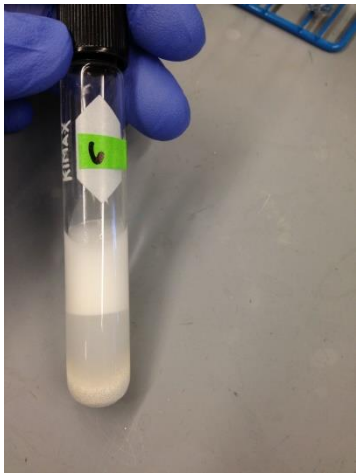
Зависимость распределения металла от времени

Позволяет рассчитать технологический процесс

Изотерма экстракции

$$tg\alpha = D(Met)$$

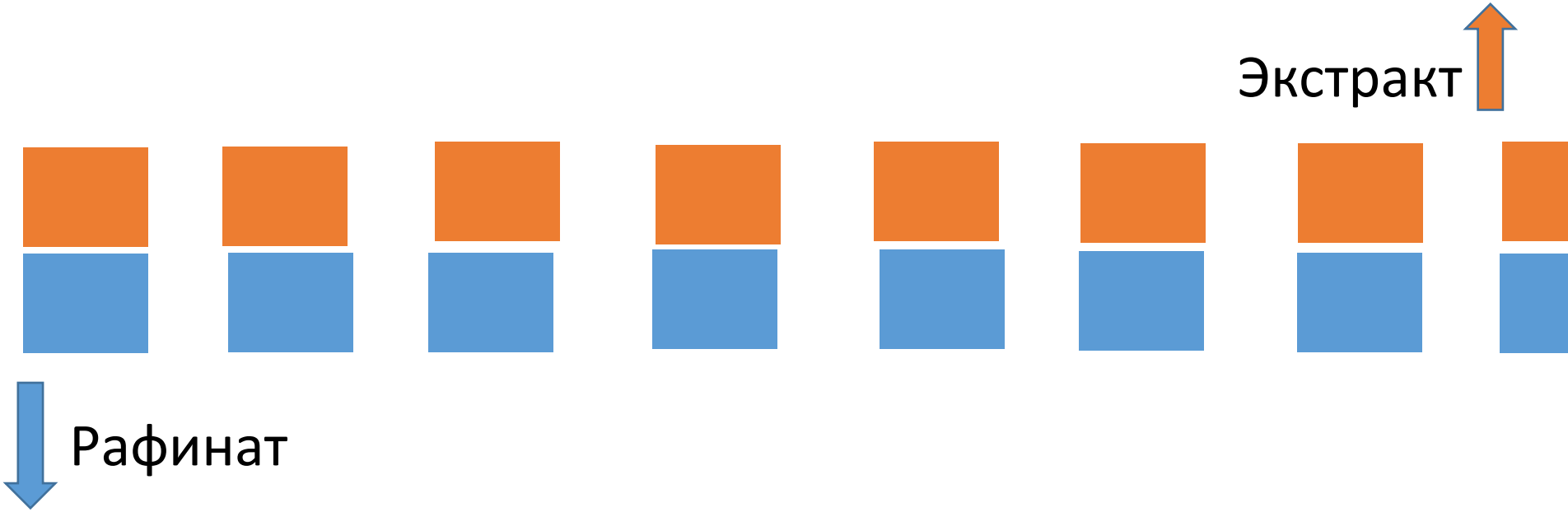
«Третья фаза»
Нерастворимые соли, комплексы, полимеры



Способы реализации экстракции

- Однократная
- Многократная
- Противоточная

Наибольшая эффективность извлечения, но большой расход экстрагента



Многократная экстракция

$$\varphi = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon^{n-1} - 1}$$

$$\varepsilon = D\frac{V_{\text{орг}}}{V_{\text{водн}}}$$

$$E_n = \frac{(\varepsilon+1)^n - 1}{(\varepsilon+1)^n}$$

ф – остаточная доля элемента в водном растворе
ε – степень экстракции
n – количество ступеней экстракции

Форма экстрагируемого компонента

Экстрагируемый компонент должен находится в подходящей для данного механизма форме

Что может влиять?

- Гидролиз (pH?)
- Комплексообразование

Образование осадков, коллоидов гидролизованных форм и т.д.

Неорганические лиганды

Органические лиганды – могут содержаться в природных пробах, остатки хроматографических смол и т.д.

Влияние фонового электролита на экстракцию

Высаливатель – неэкстрагуремая соль, имеющая тот же анион, что и экстрагуемое соединение

Почему так происходит?

1. Сдвиг химического равновесия в сторону образования органорастворимого комплекса. (увеличения концентрации анионов)

$$Me^{n+}{}_{(В)} + \underline{nA^-}{}_{(В)} + mЭкстрагент_{(О)} = [MeA_n(Экстрагент)_m]_{(О)}$$

2. Уменьшение коэффициентов активности воды

$$Me(H_2O)_x^{n+}{}_{(В)} + nA^-{}_{(В)} + mЭкстрагент_{(О)} = [MeA_n(Экстрагент)_m]_{(О)} + xH_2O_{(в)}$$

Дегидратация

Высаливание приводит к увеличения коэффициентов распределения

Влияние кислотности на экстракцию

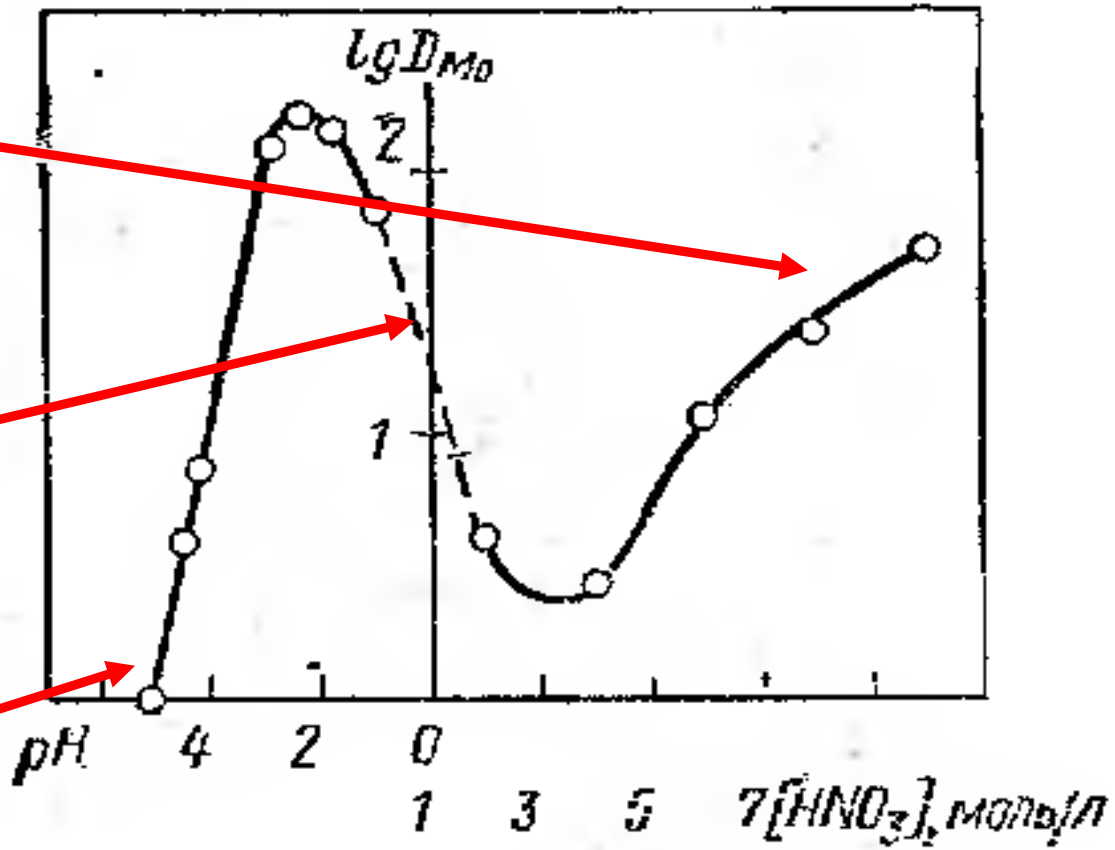
Кислотные экстрагенты

Экстракция MoO_2^{2+} р-ром Д2ЭГФК из азотнокислых сред

Смена механизма на сольватный, высаливание

Экстрагент протонируется, экстракция падает

Гидролизные формы $MoO_2(OH)_2$ не экстрагируется



Вольдман и др. Основы экстракционных и ионнообменных процессов. Москва. 1982. Стр.124

Влияние второго экстрагента

Синергетический эффект

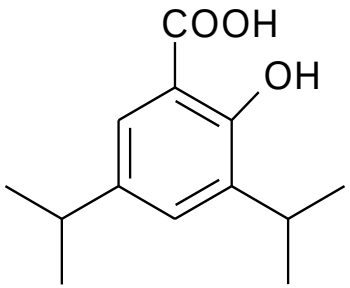
- «Сложение» эффектов – коэффициент распределения увеличивается пропорционально (1+1=2)
- «Умножение» эффектов – коэффициент распределения (или разделения) резко возрастают (1+1>>2) – синергетический эффект

(образование смешанных органических комплексов)

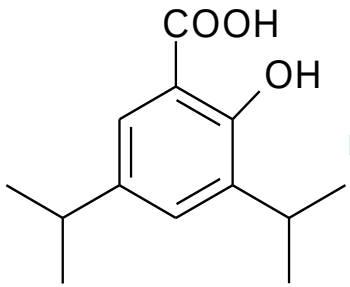
- «вычитание» эффектов - коэффициент распределения (или разделения) резко падают (1+1<<2) антисинергетический эффект

Синергетический эффект

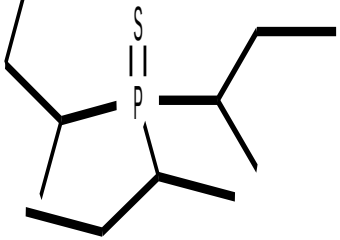
Отделение Cd от Zn и Ni



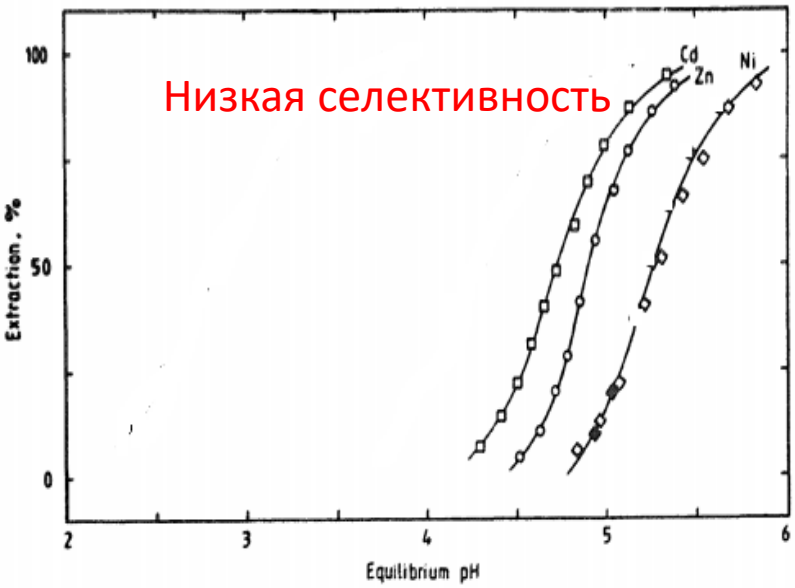
Диизопропилсалициловая к-та

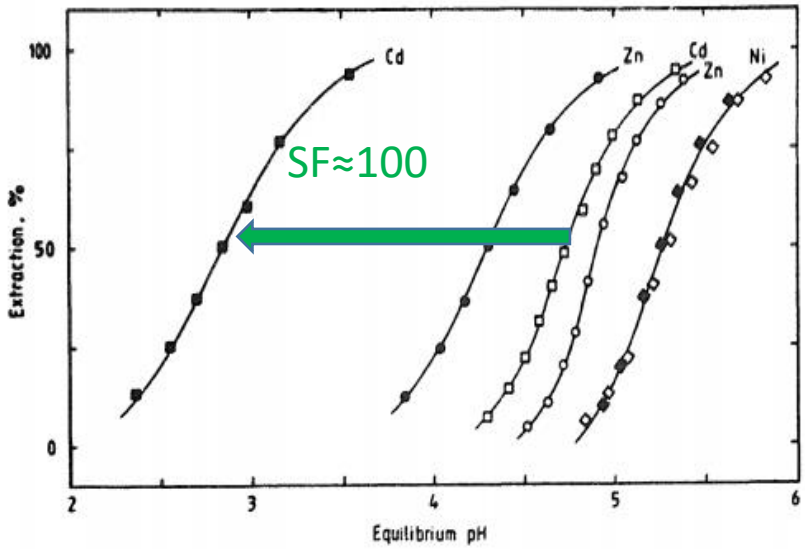


SF(Cd/Zn) = 5



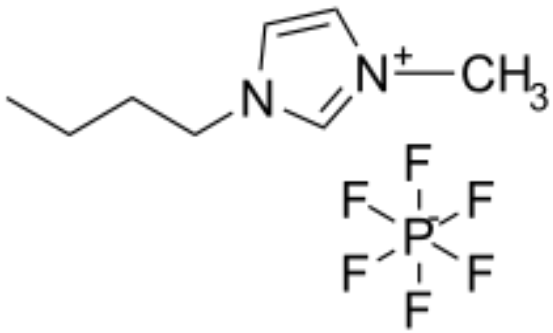
Диизопропилсалициловая к-та
Три-изобутилфосфинсульфид





Современные тенденции в экстракции

- Ионные жидкости

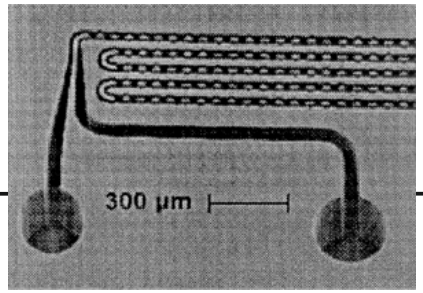


- Сверхкритические флюиды
- Микрофлюидная экстракция

Зелёная химия

Вода или углекислый газ в сверхкритическом состоянии как растворители

Миниатюризация процессов для химического анализа – квадратные сантиметры



Спасибо за внимание!

к.х.н., доц. Петров Владимир Геннадиевич
vladimir.g.petrov@gmail.com