

*Б.И. Петров***Жидкость-жидкостная экстракция:  
вчера, сегодня, завтра***B.I. Petrov***Liquid-Liquid Extraction:  
Yesterday – Today – Tomorrow**

Рассмотрены этапы развития жидкость-жидкостной экстракции. Описано, что внедрение систем с ионными жидкостями возвращает экстракцию к давно известному типу систем с ограниченной взаимной растворимостью двух жидкостей, но на принципиально другой основе. Ионные жидкости превращают экстракцию в безопасный и экологичный процесс.

**Ключевые слова:** жидкость-жидкостная экстракция, органический растворитель, расслаивание, высаливание, протолитическое взаимодействие, ионные жидкости.

Буквальный перевод термина «экстракция» – извлечение. У медиков бытует выражение «экстракция зуба», т.е. его извлечение, удаление, для химиков же экстракция – один из методов разделения и концентрирования. Различают четыре группы методов разделения [1, с. 12], основанных на

1) образовании выделяемым веществом новой фазы (в частности осаждение); 2) различиях в распределении веществ между фазами (например сорбция); 3) различиях в массопереносе, проявляющихся при индуцируемом переходе вещества из одной фазы в другую через разделяющую их третью фазу (мембранные методы); 4) механизмах внутрифазного разделения под действием силовых полей (например электрофорез).

Исходя из заявленной темы публикации рассмотрим стадии развития метода экстракции. В связи с различным агрегатным состоянием фаз, между которыми распределяется вещество, используются гетерогенные системы нескольких типов (жидкость – жидкость; жидкость – твердое тело; жидкость (твердое тело) – газ; вещество в сверхкритическом флюидном состоянии – твердое тело (жидкость)), в каждом из которых осуществляется соответствующий вариант экстракции.

Предложено восемь классификаций экстракционных процессов и систем, от мало- до общеизвестных. Семь из них отражают особенности распределения веществ лишь в системе жидкость-жидкость [2–5]. Среди них наиболее распространена классификация Р.М. Даймонда и Д.Г. Така [3] по состоянию извлекающегося вещества в органической фазе,

The stages of liquid-liquid extraction development are considered in the article. The using of the ionic liquid systems brings extraction back to well-known type of systems with limited solubility of two liquids. Ionic liquids convert the extraction into safe and ecological process.

**Key words:** liquid-liquid extraction, organic solvent, stratification, salting out, protolitic reaction, ionic liquids.

которая в дальнейшем расширена Ю.А. Золотовым и Н.М. Кузьминым [4]. Экстракция неионизованных в органической фазе соединений подразделяется на извлечение простых молекул с ковалентными связями (молекулы брома, иода; хлориды, бромиды, иодиды Hg (II), As (III), Sb (III), Ge (IV), бромид Se (IV), иодид Sn (IV), оксиды Ru (VIII), Os (VIII)); псевдомолекулярных соединений – хелатов; координационно сольватированных нейтральных комплексов, например сольватов уранил нитрата с трибутилфосфатом. Среди ионизованных в органической фазе ионных ассоциатов различают координационно несольватированные соли с объемными органическими катионами и анионами (перхлоратом, перренатом и др.); сильные минеральные кислоты (HCl и др.); комплексные металлосодержащие кислоты (HFeCl<sub>4</sub>); гетерополисоединения; разные соединения, например заряженные хелаты.

Несмотря на ограниченность упомянутых классификаций, они отражают значимость двухфазных жидких систем для экстракции. Действительно, основные особенности и закономерности экстракции установлены при изучении двухфазных жидких систем. Одна из фаз таких систем – вода или водный раствор, а другая – не смешивающаяся с водой органическая жидкость.

Представляет интерес трактовка экстракционных процессов с позиции предложенной Ф.Р. Вержбицким структурной теории растворимости веществ в жидкостях [6, с. 124]. В расслаивающейся системе каждая из жидкостей, насыщаясь другой, преобразуется в раствор, структура которого обладает минимумом

свободной энергии. При равновесии эти минимальные значения свободной энергии равны друг другу. Если в систему ввести третий компонент, то он самопроизвольно встраивается в структуру равновесных фаз таким образом, чтобы еще больше уменьшить величину свободной энергии каждой из фаз и одновременно сохранить их равными друг другу. В этом и заключаются причина и физическая сущность экстракции.

В простейшем случае экстракции (вода – растворитель – распределяющееся вещество) причиной изменения структуры водной фазы служат удаление из нее частиц экстрагируемого компонента и встраивание их в структуру органической фазы. Фактически жидкая двухфазная система, как и отдельно взятый раствор, представляет собой саморегулирующуюся систему. Преобразование структур в ней происходит не только путем перераспределения между фазами существующих частиц, но и путем возникновения новых частиц. Благодаря структурно-энергетическому различию водной и органической фаз при экстракции запускается процесс выравнивания значений свободной энергии этих фаз. Выравнивание идет в ходе преобразования структур – процесса, в котором принимают участие частицы экстрагируемого вещества. Органическая и водная фазы потребляют их в разных количествах, определяя тем самым константу распределения для одной формы вещества или коэффициент распределения для всех форм извлекающегося вещества. Следовательно, коэффициент распределения, строго говоря, не может быть постоянной величиной.

Наиболее выгоден переход системы в такое состояние, при котором для формирования структуры органической фазы потребуется большое количество экстрагируемого вещества, а водной – незначительное. Этого можно добиться путем изменения состава, так как каждому составу соответствует конкретная структура. В экстракционных системах имеются структуры двух сопряженных фаз, и изменение одной из них неизбежно сказывается на структуре другой. Управление экстракцией заключается в воздействии на структуру одной из равновесных фаз. Воздействие на структуру водной фазы достигается, например, регулировкой ее кислотности. Это общепринятый способ. Тогда в некотором диапазоне кислотности водная фаза образует структуру с минимальным содержанием экстрагируемого вещества и минимумом свободной энергии. Структуру органической фазы изменяют подбором растворителя, который не только влияет на структуру, но и взаимодействует с экстрагируемым веществом.

Вершиной успеха, достигнутого с помощью экстракции, можно считать решение сложнейшей проблемы технологии неорганических материалов – экстракционного разделения группы РЗЭ на индивидуальные элементы.

Основной недостаток метода – использование органических растворителей, зачастую имеющих целый «букет» негативных свойств: взрыво- и пожароопасность, летучесть, токсичность, неприятный запах, поэтому усилия исследователей направлялись на поиски экстракционных систем без органического растворителя.

Экстракционные системы с водной и органической фазами относятся к водным расслаивающимся системам. Имеет смысл их дифференцировать в связи с различными причинами образования. Причина расслоения традиционных экстракционных систем заключается в ограниченной взаимной растворимости двух жидкостей, например, воды и гексана или воды и диэтилового эфира.

Более редки водные расслаивающиеся системы с высаливанием органического компонента. Если принять во внимание природу последнего (гидрофильный растворитель, водорастворимый полимер или промышленное поверхностно-активное вещество), то необходимо говорить о трех самостоятельных группах систем с высаливанием. К первой группе относятся системы вода – ацетон (диоксан, пиридин, этанол, ацетонитрил) – высаливатель. При введении высаливателя в гомогенную водно-органическую смесь бинарная система с неограниченной смешиваемостью превращается в тройную с ограниченной растворимостью органического растворителя в водном растворе высаливателя. Системы с гидрофильными растворителями систематически изучаются в Воронежской технологической академии под руководством Я.И. Коренмана [7, с. 27].

По-видимому, наиболее безопасными можно считать системы второй группы на основе водорастворимых полимеров, так как они не содержат органического растворителя. В опубликованной в 1974 г. монографии П.О. Альбертсона [8] обобщен экспериментальный материал по получению водных расслаивающихся систем с полиэтиленгликолем, декстраном, поливиниловым спиртом и другими водорастворимыми полимерами и использованию таких систем для разделения частиц биологического происхождения. В 1983 г. коллектив авторов из МГУ и ГЕОХИ расширил область применения этих систем, распространив ее на экстракцию неорганических соединений [9, с. 107–110].

Чаще всего в качестве водорастворимого полимера используется полиэтиленгликоль (ПЭГ). Для тройных систем вода – ПЭГ – высаливатель характерны следующие особенности. Представляющая интерес для экстракции область двухфазного жидкого равновесия занимает большую часть площади треугольника Гиббса-Розебома и с увеличением молярной массы ПЭГ расширяется: чем выше степень полимеризации ПЭГ, тем ниже его концентрация, необходимая для образования экстракционной системы. Как видно из

Составы и плотности равновесных жидких фаз системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{ПЭГ 1500} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при 20 °С

Фаза ПЭГ				Фаза соли*		
$\text{H}_2\text{O}$ , %	ПЭГ, %	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\text{H}_2\text{O}$ , %	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
68,3	23,8	7,9	1,087	80,4	19,6	1,091
60,8	34,2	5,0	1,086	79,0	21,0	1,116
56,9	39,2	3,9	1,084	76,9	23,1	1,129
49,6	48,2	2,2	1,057	72,5	27,5	1,161
47,1	50,9	2,0	1,046	70,0	30,0	1,176

\* – Содержание ПЭГ в фазе соли менее 1,0 масс.%.

таблицы 1, в обогащенной полимером фазе имеются значительные количества воды и соли. Полимер концентрируется в одной из фаз, его содержание в фазе соли менее 1 масс.%. С увеличением общего количества соли в системе содержание воды в обогащенной ПЭГ фазе снижается наряду с параллельным уменьшением плотности этой фазы.

Способность к высаливанию ПЭГ из его водных растворов с образованием второй жидкой фазы обнаруживают соли, анионы которых оказывают явно выраженное структурирующее (карбонат, фосфат, сульфат, фторид) или деструктурирующее (перхлорат, иодид, тиоцианат) действие на воду. Существенно не влияющие на структуру воды соли не обеспечивают расслаивания. К их числу относятся хлориды, бромиды, нитраты. Способы использования этих важнейших солей заключаются в создании гетерогенных систем для экстракции при замене хлорида или нитрата смесью солей, например  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , либо одного ПЭГ смесью двух полимеров (Na-сульфата декстрана и ПЭГ; декстрана и фикола; декстрана и поливинилпирролидона). Высаливающая способность катионов проявляется существенно слабее, чем у анионов, и незначительно влияет на ширину области гетерогенности.

В таблицах 2 и 3 приведены значения коэффициентов распределения (D) ряда неорганических катионов и анионов и органических реагентов в

системах  $\text{H}_2\text{O} - \text{ПЭГ} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Экстракция ионов металлов малоэффективна, так как  $D_M^{z+} < 1,0$ . D различных анионов отличаются друг от друга в заметно большей степени, чем D катионов.

С коэффициентами распределения более 100 в фазу ПЭГ экстрагируются растворимые в воде хелатообразующие реагенты с одной (метилтимоловый синий, ксиленоловый оранжевый) и даже двумя сульфогруппами (арсеназо III, нитрозо-R-соль), а также основные красители (кристаллический фиолетовый, бриллиантовый зеленый). Для сравнения следует указать, что все изученные реагенты плохо экстрагируются большинством органических растворителей; количественной экстракции реагентов с одной сульфогруппой можно добиться только с помощью спиртов, а для извлечения реагентов с двумя сульфогруппами и основных красителей необходимо вводить в систему крупные гидрофобные противоионы.

Введение комплексообразующих реагентов приводит к значительному росту D катионов. Значения D составляют 30–100 для комплексов тория и РЗЭ с арсеназо III, 200 для комплексов кобальта с нитрозо-R-солью, 10 для комплексов циркония с метилтимоловым синим и европия с ксиленоловым оранжевым.

Ионы металлов экстрагируются в фазу ПЭГ также в присутствии неорганических анионных лигандов. В этом случае реагентом служит сам ПЭГ, который можно рассматривать в качестве нейтрального кисло-

Таблица 2

Коэффициенты распределения (D) ионов металлов в системе ПЭГ 2000 (15 масс.%) –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (14,4 масс.%) –  $\text{H}_2\text{O}$ 

Катион	D		Катион	D	
	pH 2,5	pH 4,0		pH 2,5	pH 4,0
Na (I)	0,126	0,126	Cr (III)	-	0,06
K (I)	0,158	0,158	Ce (III)	0,06	0,25
Zn (II)	0,126	0,63	Eu (III)	0,06	0,25
Co (II)	0,126	0,63	Lu (III)	0,39	0,40
Cd (II)	-	0,50	In (III)	0,71	0,71
Cu (II)	0,50	0,63	Zr (IV)	0,63	-

Примечание. Концентрация ионов металлов в исходном растворе соли  $5 \cdot 10^{-5}$  М; значения pH приведены для равновесной фазы соли.

Таблица 3

Коэффициенты распределения неорганических анионов и органических реагентов в системе ПЭГ 2000 (15 масс.%) –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (14,4 масс.%) –  $\text{H}_2\text{O}$

Анион или реагент	Исходная концентрация в фазе соли, М	pH	D	Анион или реагент	Исходная концентрация в фазе соли, М	pH	D
Бромид	$5 \cdot 10^{-5}$	4,0	3,2	Ксиленоловый оранжевый*	$4,8 \cdot 10^{-2}$	8,0	>100
Иодид	$5 \cdot 10^{-5}$	4,0	10,0				
Фосфат	$5 \cdot 10^{-5}$	4,0	0,25	Нитрозо-R-соль**	$6,5 \cdot 10^{-4}$	5,5	>100
Тиоцианат	$8,4 \cdot 10^{-1}$	4,0	5,0	Кристаллический фиолетовый	$1 \cdot 10^{-3}$	3,5	>100
Сульфат	1,1	4,0	0,16				
Арсеназо III	$1 \cdot 10^{-3}$	3,5	199,5	Бриллиантовый зеленый	$1 \cdot 10^{-3}$	3,5	>100
Метилтимоловый синий*	$7,8 \cdot 10^{-3}$	3,0	>100				

\* – ПЭГ 1500 (15 масс.%) –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (14,4 масс.%) –  $\text{H}_2\text{O}$ .

\*\* – ПЭГ 1500 (18,5 масс.%) –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (13,8 масс.%) –  $\text{H}_2\text{O}$ .

родсодержащего экстрагента. В присутствии тиоцианата аммония и серной кислоты в системе  $\text{H}_2\text{O}$  – ПЭГ 2000 (18 масс.%) –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (18 масс.%) ионы меди (II), цинка, кобальта, железа (III), индия, молибдена (V) экстрагируются в фазу ПЭГ с высокими коэффициентами распределения (рис. 1). Как следует из рисунка 2, значения D тиоцианатного комплекса меди на 3–4 порядка выше при использовании водного раствора ПЭГ по сравнению с мономерным эфиром (диизопропиловым) и даже выше, чем в случае такого эффективного, но также нерастворимого в воде экстрагента, как три-н-бутилфосфат.

В аналогичном аспекте увеличения безопасности следует рассматривать третью группу систем с высаливанием на основе промышленных поверхностно-активных веществ: неионогенных – синтанолы (алкиловые эфиры полиэтиленгликоля), синтамыды (полиэтиленгликолевые эфиры моноэтаноламидов синтетических жирных кислот); анионогенных – сульфаты, сульфонаты, оксифос (калий бис(алкилполиоксиэтиленфосфат)); катионогенных – катамин АБ (алкилбензилдиметиламмоний хлорид) [10, с. 233].

Третий тип водно-органических экстракционных систем отличается от предыдущих тем, что рас-

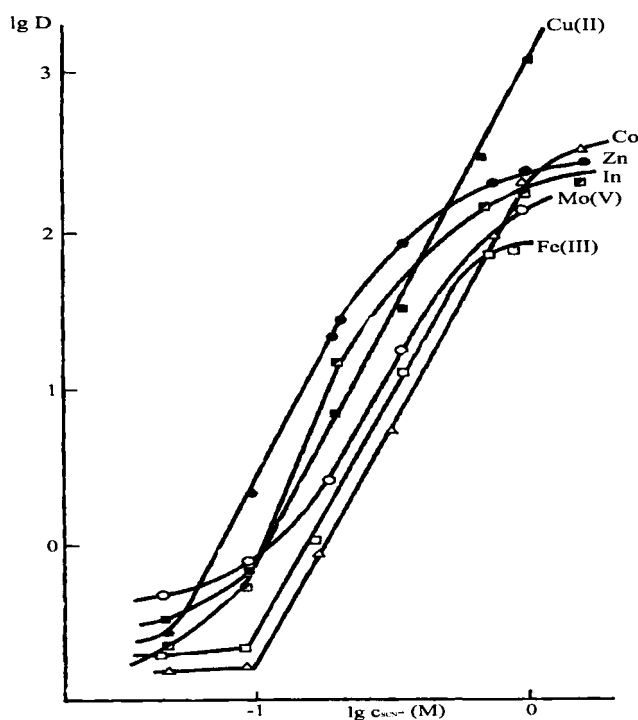


Рис. 1. Экстракция ионов металла в системе ПЭГ 2000 (18 масс.%) –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (18 масс.%) –  $\text{H}_2\text{O}$  в зависимости от концентрации  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в исходном растворе соли. Концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в исходном растворе соли 2М, концентрация ионов металлов  $5 \cdot 10^{-5}$  М

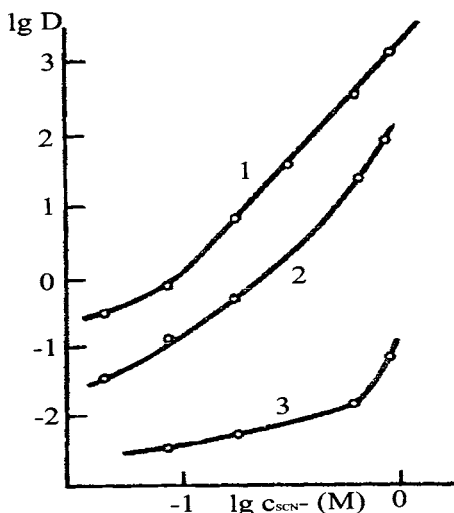


Рис. 2. Экстракция меди (II) из 18% раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  18% раствором ПЭГ (1), три-н-бутилфосфатом (2), диизопропиловым эфиром (3). Концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в исходном растворе соли 2М, концентрация меди  $5 \cdot 10^{-5}$  М

слаивание связано с химическим взаимодействием компонентов водного раствора. К таким относятся известные с 1954 г. тройные системы вода – антипирин (амидопирин) – фенол (пирокатехин, резорцин, бензойная, салициловая или трихлоруксусная кислоты). Примечательно, что единственным жидким компонентом данных систем является вода.

Ограничившись построением фазовых диаграмм и интерпретацией результатов физико-химического анализа этих систем, Е.Ф. Журавлев и И.Л. Крупаткин не высказали рекомендаций по их применению, ибо в 1950-е гг. изучение производных пиразолона в качестве экстракционных реагентов только начиналось. Позднее другие авторы установили, что из водных растворов многоатомных фенолов, ароматических оксикислот или галоидзамещенных жирных кислот хлороформные растворы антипирина, амидопирина, диантипирилалканов экстрагируют ионы многих металлов. В оптимальных условиях элементы извлекаются количественно, хотя необходимые для образования экстрагирующихся соединений компоненты находятся в разных фазах (анионные лиганды – в водной, а про-

изводные пиразолона – в органической). Очевидно, что эффективность экстракции должна возрасти в расслаивающихся водных системах без органического растворителя, так как в них и основание, и кислота концентрируются в одной фазе. После сопоставления этих фактов автор предложил использовать системы вода – производное пиразолона – органическая кислота для экстракции элементов [11, с. 44]. Эта идея нашла в дальнейшем полное экспериментальное подтверждение [12, с. 29–67].

Для теоретического обоснования извлечения элементов построены фазовые диаграммы тройных и четверных систем. В качестве примера на рисунке 3 приведена изотерма растворимости тройной системы вода – антипирин (Ант) – нафталин-2-сульфокислота (НСК). Представляющая интерес для экстракции замкнутая область расслаивания (II на рисунке) с двумя критическими точками  $K_1$  и  $K_2$  занимает 16,7% площади концентрационного треугольника.

Максимальная разница составов водной и органической фаз имеет место для тройных смесей, отвечающих составам фигуративных точек предельной

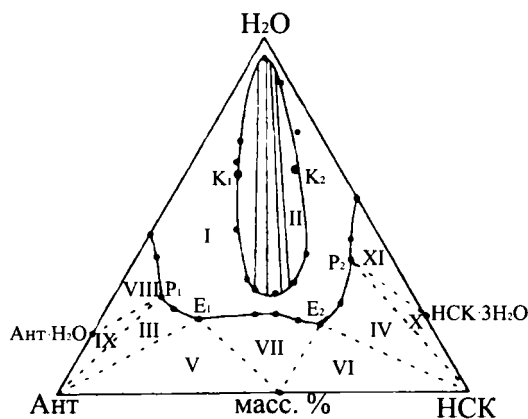


Рис. 3. Изотерма растворимости тройной системы вода – Ант – НСК при 20 °С

конноды. Указанные тройные смеси распадаются на две жидкости. Легкая жидкость состава  $I_1$  содержит (масс.%): 96,0 воды, 2,2 Ант и 1,8 НСК; более тяжелая жидкость состава  $I_2$ : 27,5 воды, 33,5 Ант и 39,0 НСК. Значит, в обеих фазах значительные количества воды, но органические компоненты распределены весьма неравномерно, их содержание в фазах отличается более чем на порядок. Как Ант, так и НСК концентрируются в более тяжелой, нижней фазе, играющей роль эффективного экстрагента. О протолитическом взаимодействии антипирина (слабое основание) с сильной нафталин-2-сульфокислотой свидетельствуют направление коннод области расслаивания, расходящихся веером в сторону двойной системы Ант-НСК, наличие поля кристаллизации химического соединения (поле VII) и препаративное выделение соли с соотношением Ант : НСК = 1 : 1.

Количественное извлечение в расслаивающихся системах с производными пиразолона, в которых единственным жидким компонентом является вода, окрашенных комплексов Fe (III), Cr(III), Ti, V (IV), Nb, Mo, W, U (VI) позволило разработать методики их экстракционно-фотометрических определений. Способность экстракта растворяться в водных растворах использована для определения тех элементов, которые извлекаются в виде бесцветных комплексов. Добавление к отделенному экстракту подходящего фотометрического реагента (дитизона, тиокетона Михлера, арсеназо III, 2-(3,5-дибром-2-пиридилазо)-5-диэтил-м-аминофенола) и воды в качестве гомогенизатора создает условия для образования соответствующих окрашенных комплексов ртути, палладия, тория, циркония и фотометрирования водных растворов (табл. 4). Преимущества разработанных методик перед известными состоят в улучшении условий

труда из-за исключения органических растворителей и упрощения анализа за счет растворимости экстракта в водных растворах.

В последние десятилетия уже стало нельзя закрывать глаза на вредоносное воздействие химии на окружающую среду. На вызовы времени экологи ответили созданием концепции «зеленая» химия». «Зеленая» химия – это новая стратегия развития химии. Ее основные положения сформулированы в 2004 г. Полом Анастасом, одним из руководителей Агентства защиты окружающей среды США. И таких направлений развития химии 12.

В рамках данной концепции закономерно стремление заменить неэкологичные органические растворители новыми средами с дружественными окружающей среде свойствами. Альтернатива традиционным органическим растворителям нашлась в виде ионных жидкостей. Будущее экстракции связано именно с ними.

Ионными жидкостями называется новый класс жидких при комнатной температуре веществ на основе расплавов органических солей. Выбор комнатной температуры условен, и к ионным жидкостям причисляли соли и с более высокой  $T_{пл}$  – от 100 °С, хотя известны ионные жидкости, остающиеся в жидком состоянии и при -80 °С. Первая ионная жидкость (нитрат этиламмония) с  $T_{пл}$  12 °С получена Паулем Вальденом в 1914 г. С 1990 г. интерес к таким жидкостям стал расти ускоряющимися темпами. Количество синтезированных ионных жидкостей к 2004 г. превысило 1000, а число патентов достигло примерно 200.

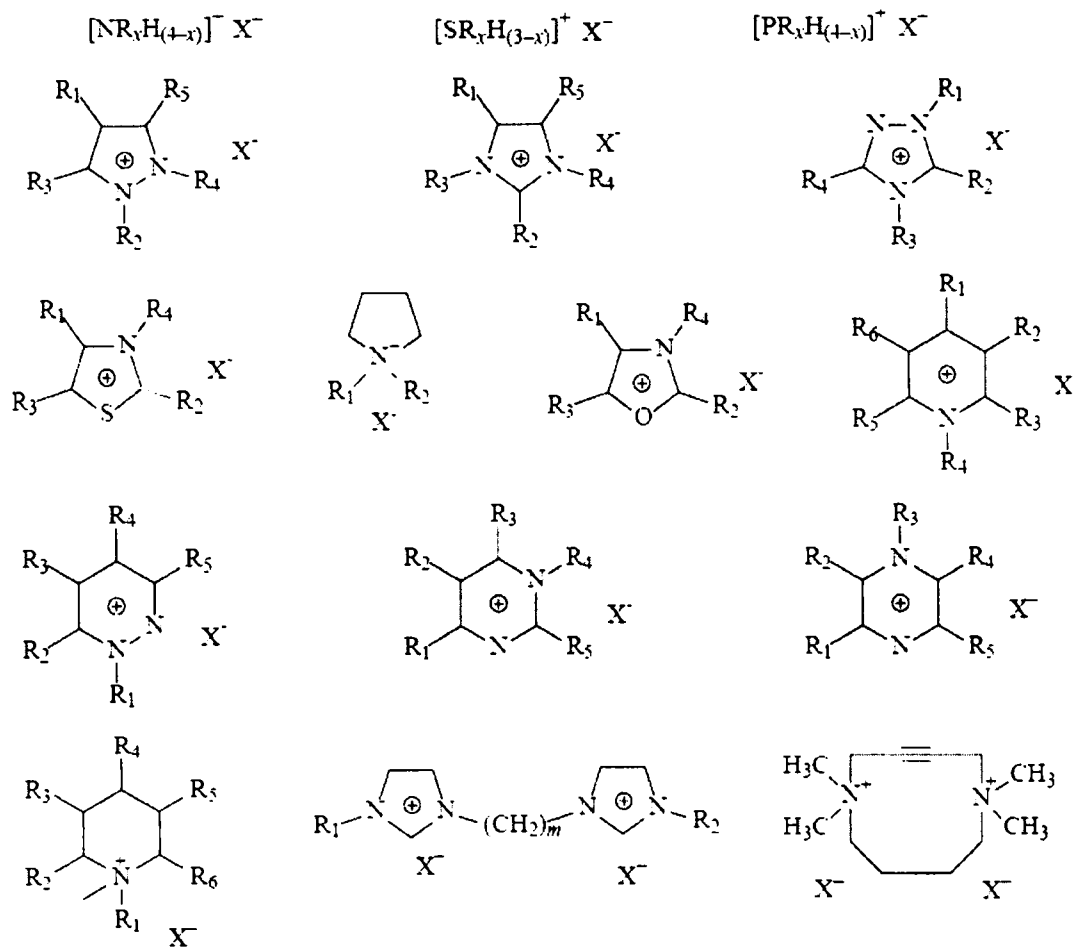
Ионные жидкости (ИЖ) не горючи, имеют пренебрежимо малое давление паров, термически устойчивы и нетоксичны; многие ИЖ не смешиваются с водой и практически все хорошо проводят электрический

Таблица 4

Экстракционно-фотометрические методики, основанные на извлечении элементов в водных расслаивающихся системах с производными пиразолона

Определяемый элемент	Модельная система	Условия экстракции	$\Lambda_{max}$ , нм	$E \cdot 10^{-3}$	Диапазон подчинения закону Бера, мкг
Железо*	H <sub>2</sub> O – Ант – МХУК	pH 2,2–2,4	425	9,5	3–40
Ртуть*		pH 2,0			2–25
Палладий*					0,5–3
Торий*					1–10
Цирконий*					0,5–5
Кобальт*		pH 1,5–2,0 NH <sub>4</sub> SCN	625	1,9	20–200
Тиан	H <sub>2</sub> O – ДАМ – ТХУК	2–3 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	390	15	1–15
Молибден	H <sub>2</sub> O – Ант – ПК	pH 2,6	350	5,0	7–100
Ниобий			640		
Ванадий		pH 2,1	350	15	3–50
		pH 4,5	650	14	2–30
Уран	H <sub>2</sub> O – Ант – НСК	pH 2,8–3,0	355	0,9	80–800

\* – Замена реагента в экстракте.



$R_1 = \text{H, алкил, арил, гетарил, аллил и др., в том числе функциональные группы, } x = 1-4, m = 2, 3$   
 $X^- = [\text{BF}_4]^- , [\text{PF}_6]^- , [\text{SbF}_6]^- , [\text{NO}_3]^- , [\text{NO}_2]^- , [\text{SO}_4]^{2-} , [\text{AlkSO}_3]^- , [\text{ClO}_4]^- , [\text{CF}_3\text{SO}_3]^- , [\text{CH}_3\text{COO}]^- ,$   
 $[\text{CuCl}_2]^- , [\text{Cu}_2\text{Cl}_3]^- , [\text{Cu}_3\text{Cl}_4]^- , [\text{AlCl}_4]^- , [\text{AlBr}_4]^- , [\text{AlI}_4]^- , [\text{AlCl}_3\text{Et}]^- , [\text{Al}_2\text{Cl}_7]^- , [\text{Al}_3\text{Cl}_{10}]^- , (\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^- ,$   
 $[\text{BR}_4]^- , [\text{N}(\text{CN})_2]^- , [\text{Me}(\text{CO})_m]^- \text{ и др.}$

Рис. 4. Формулы ионных жидкостей

ток. Благодаря этим свойствам ИЖ привлекают внимание как экологически безопасные растворители.

Потенциально количество ИЖ практически безгранично и лимитируется лишь доступностью подходящих органических катионов и неорганических, органических или металлкомплексных анионов. Число возможных комбинаций катионов и анионов в ИЖ может достигать  $10^{18}$ . На рисунке 4 представлены наиболее изученные ИЖ. Недавно появились сведения о цвиттер-ионных жидкостях.

Большинство ИЖ содержат катионы алкиламмония, алкилфосфония, N,N-диалкилимидазолия и N-алкилпиридиния. В качестве аниона в состав ИЖ могут входить тетрафторборат, гексафторфосфат, тетраалюминат, реже ацетат, анион трифторметан сульфокислоты (трифлат) –  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ; анион бис(трифторметилсульфонил)имид –  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ .

Пока исследования ИЖ ведутся в основном в области органической химии, катализа и электрохимии. Примеры их применения для выделения и разделения

пока немногочисленны [13, с. 51–58]. В экстракции ионов ИЖ интересны тем, что их компоненты могут служить гидрофобными противоионами. Для экстракции ионов металлов в ИЖ практически всегда, как и в случае обычных растворителей, необходим комплексообразующий реагент с достаточной гидрофобностью. С этой целью используются реагенты уже известные, хорошо зарекомендовавшие себя при экстракции в обычные растворители.

В большинстве работ по экстракции в качестве ИЖ использовали гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия  $\text{BMImPF}_6$ . Экстракцию ионов щелочных ( $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ ) и щелочно-земельных металлов ( $\text{Sr}^{2+}$ ) проводили в присутствии растворенного в ИЖ краун-эфира дициклогексил-18-краун-6. При отсутствии краун-эфира извлечение незначительное, а при его введении получены высокие значения D. Так, для  $\text{BMImPF}_6$   $D_{\text{Sr}}=24$ , для бис(трифлил)имида 1-метил-3-этилимидазолия  $D_{\text{Sr}}=1,1 \cdot 10^4$ . Последнее значение на 3–4 порядка выше, чем значения, характерные для

экстракции стронция (II) краун-эфирами в обычные растворители.

Опубликованы данные о распределении катионов кадмия, кобальта, никеля, железа (III) между 1-гексил-3-метилимидазолий гексафторфосфатом и водой в присутствии органических реагентов 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола и 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтола. Как и в случае обычных растворителей, извлечение сильно зависит от pH. Это позволяет извлекать ионы металлов из щелочных водных растворов, а реэкстрагировать кислыми.

Изучена экстракция ионов тяжелых металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ) в гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия с дитизоном. И здесь вид pH-зависимостей аналогичен наблюдаемому при использовании традиционных растворителей, например хлороформа, – извлечение растет с увеличением pH, постепенно выходя на плато. Интересно, что для всех катионов кривые экстракции в ИЖ смещены в область более низких значений pH относительно кривых, полученных при применении хлороформа. Так, для  $\text{Pb}^{2+}$  pH<sub>50</sub> при переходе от хлороформа к ИЖ уменьшается более чем на 1. Извлечение в ИЖ более эффективно, так как сдвиг pH<sub>50</sub> в более кислые во-

дные среды предотвращает осложнения, связанные с гидролизом, полимеризацией, процессами окисления (образование мостиковых неэкстрагирующихся структур) катионов металлов.

Наконец, для экстракции ионов кадмия и ртути применили специально синтезированные ИЖ на основе катионов алкилимидазолия с дополнительными комплексообразующими группами – тиоэфирной, тиокарбамидной и карбамидной. Создание «специализированных» комплексообразующих ИЖ вместо использования комбинации ИЖ + комплексообразующий реагент, т.е. совмещение двух функций «в одной молекуле», может оказаться весьма выгодным, несмотря на удорожание таких растворителей по сравнению с недешевыми обычными ИЖ.

Если учесть, что ИЖ фактически играют роль среды, т.е. обычных растворителей, это означает возврат к изначально используемым экстракционным системам, расслаивающимся в результате ограниченной взаимной растворимости двух жидкостей. Однако природа органической фазы здесь принципиально другая. ИЖ превращают экстракцию в экологичный процесс разделения и концентрирования веществ.

### Библиографический список

1. Москвин Л.Н., Царицына Л.Г. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. – Л., 1991.
2. Кузнецов В.И. Химические основы экстракционно-фотометрических методов анализа. – М., 1963.
3. Даймонд Р.М., Так Д.Г. Экстракция неорганических соединений. – М., 1962.
4. Золотов Ю.А. Экстракция в неорганическом анализе. – М., 1988.
5. Гиндин Л.М. Экстракционные процессы и их применение. – М., 1984.
6. Вержбицкий Ф.Р. Структурная теория растворимости веществ в жидкостях. – Пермь, 2005.
7. Суханов П.Т., Коренман Я.И. Концентрирование и определение фенолов. – Воронеж, 2005.
8. Альбертсон П.О. Разделение клеточных частиц и макромолекул. – М., 1974.
9. Зварова Т.И., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Золотов Ю.А. Жидкостная экстракция в системах водный раствор соли – водный раствор полиэтиленгликоля // Докл. АН СССР. – 1983. – Т. 273, №1.
10. Леснов А.Е., Кудряшова О.С., Денисова С.А. Новые безопасные экстракционные системы на основе промышленных ПАВ // Второй международный форум «Аналитика и аналитики»: реф. докл. – Воронеж, 2008. – Т. 1.
11. Петров Б.И. Классификация расслаивающихся систем, используемых в методах жидкостной экстракции // Седьмая Всесоюзная конференция по химии экстракции: тез. докл. – М., 1984.
12. Петров Б.И. Новое направление в экстракции // 30 лет химическому факультету Алтайского университета: сб. науч. тр. – Барнаул, 2004.
13. Плетнев И.В., Смирнова С.В., Хачатрян К.С., Зернов В.В. Применение ионных жидкостей в экстракции // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2004. – Т. XLVIII, №6.