

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ  
ОДЕССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени И.И. МЕЧНИКОВА

*На правах рукописи*

**РАХЛИЦКАЯ ЕЛЕНА МИХАЙЛОВНА**

УДК 546:54-183:546.62:546.681:546.682

**ВЛИЯНИЕ ГИДРОЛИЗА НА КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ  
Al (III), Ga (III), In (III)  
ГИДРАТИРОВАННЫМИ И АЛКИЛИРОВАННЫМИ КРЕМНЕЗЕМАМИ**

02.00.01 – неорганическая химия

диссертация  
на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
кандидат химических наук, доцент  
Чеботарёв Александр Николаевич

Одесса -2015

## СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	7
<b>РАЗДЕЛ 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ</b>	
1.1. ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИГИДРАТНЫХ СОРБЕНТОВ И АМОРФНЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ.....	14
1.1.1. Состояние поверхности и кислотно-основные характеристики оксигидратных сорбентов и кремнеземов.....	14
1.1.2. Современные представления о механизме сорбции катионов металлов гидратированными оксидами .....	19
1.1.3. Сорбция Al (III), Ga (III), In (III) гидратированными оксидами.....	26
1.2. АЛКИЛИРОВАННЫЕ КРЕМНЕЗЕМЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ.....	26
1.3. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГРАНИЧНЫХ (МЕЖФАЗНЫХ) СЛОЕВ НА СОРБЦИЮ.....	31
1.4. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ АЛЮМИНИЯ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ.....	34
Выводы к разделу 1.....	43
<b>РАЗДЕЛ 2. МАТЕРИАЛЫ, АППАРАТУРА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ</b>	
2.1. Используемые реактивы, растворы, сорбенты и приборы .....	44
2.2. Методика импрегнирования поверхности ДМХСА полярными растворителями-гидрофилизаторами.....	47
2.3. Методика проведения сорбции катионов металлов на гидратированных диоксидах и ДМХСА .....	47
2.4. Спектрофотометрические методики контроля полноты сорбции исследуемых катионов металлов.....	48

	3
2.5. Методика атомно-абсорбционного определения Ga(III) и In(III).....	48
2.6. Методика десорбции Ga(III) и In(III) с поверхности ДМХСА с использованием УЗИ.....	49
2.7. Методика твердофазно-спектрофотометрического определения Ga(III) и In(III) в фазе сорбента.....	49
2.8. Методика получения цветометрических шкал при визуальном колориметрическом определении Ga(III) и In(III) в фазе сорбента.....	50
<b>РАЗДЕЛ 3. СОРБЦИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ ГИДРАТИРОВАННЫМИ ОКСИДАМИ КРЕМНИЯ (IV), ОЛОВА (IV) И ТИТАНА (IV) .....</b>	
	52
3.1. Оптимизация условий сорбции Sb(III), Bi(III), Ti(IV), Al(III), Ga(III), In(III), Fe(III), Cr(III), Zn(II), Co(II), Pb(II), Ni(II) из водных растворов гидратированными диоксидами.....	53
3.2. Связь оптимальных условий сорбции с кислотно-основными характеристиками компонентов сорбционной системы.....	64
3.3. Термодинамика сорбции элементов подгруппы алюминия гидратированными диоксидами кремния (IV), олова (IV) и титана (IV)	68
Выводы к разделу 3.....	75
<b>РАЗДЕЛ 4. СОРБЦИЯ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ ДМХСА – ПОЛЯРНЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ – ВОДНЫЙ РАСТВОР КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ.....</b>	
	77
4.1. ПОЛУЧЕНИЕ ОС (ДМХСА – Р) И ЕЕ ИДЕНТИФИКАЦИЯ.....	78
4.2. АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДМХСА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛЯРНЫМ РАСТВОРИТЕЛЕМ, ПО ОТНОШЕНИЮ К КАТИОНАМ МЕТАЛЛОВ.....	82
4.2.1. Оптимизация условий сорбции Sb(III), Bi(III), Ti(IV), Al(III), Ga(III), In(III), Fe(III), Cr(III), Zn(II), Co(II), Pb(II), Ni(II) из их водных растворов поверхностью ОС (ДМХСА – Ас).....	82
4.2.2. Изотермы сорбции в гетерогенной системе ДМХСА – полярный растворитель – водный раствор катионов металлов.....	89

	4
4.2.3. Влияние природы Р-гидрофилизатора на извлечение Al(III), Ga(III), In(III) из водных растворов поверхностью ОС (ДМХСА – Р).....	96
4.2.4. Скорость сорбции катионов металлов в гетерогенной системе ДМХСА – Р – водный раствор ЛГК.....	101
Выводы к разделу 4.....	106
РАЗДЕЛ 5. ПРИМЕНЕНИЕ ОС (ДМХСА – Р) ДЛЯ СОРБЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ Al(III), Ga(III), In(III).....	107
5.1. Сорбционное разделение и концентрирование Al(III), Ga(III), In(III) с использованием ОС (ДМХСА – Р).....	108
5.2. Определение влияния сопутствующих катионов на разделение и концентрирование элементов подгруппы алюминия.....	113
Выводы к разделу 5.....	115
РАЗДЕЛ 6. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОС (ДМХСА – Р) ДЛЯ СОРБЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ Al (III), Ga (III), In (III) ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ.....	116
6.1. Спектрофотометрическое определение Al (III), Ga (III), In (III) с КО после их десорбции с использованием УЗ излучения.....	117
6.2. Гетерогенная реакция комплексообразования Ga(III) и In(III) в фазе ОС (ДМХСА – Р) с КО и ее использование для их раздельного определения методом СДО и ВК детектирования .....	119
Выводы к разделу 6.....	129
ВЫВОДЫ.....	131
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	133
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	153

## СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

ДМХСА	– диметилхлорсиланаэросил
А-300	– аэросил марки А-300
ГДТ	– гидратированный диоксид титана (IV)
ГДО	– гидратированный диоксид олова (IV)
Р	– полярный растворитель
КЗМ	– кремнеземная матрица
ЛГК	– легкогидролизуемые катионы
КО	– ксиленоловый оранжевый
СДО	– спектроскопия диффузного отражения
ТФС	– твердофазная спектрофотометрия
УЗИ	– ультразвуковое излучение
ААС	– атомно-абсорбционная спектроскопия
F(R)	– функция Гуревича-Кубелки-Мунка
R	– коэффициент диффузного отражения
m	– масса сорбента
V	– объем сорбционного раствора
pH <sub>ТНЗ</sub>	– значение pH в точке нулевого заряда поверхности сорбентов
pK <sub>1</sub> , pK <sub>2</sub>	– соответствующие константы кислотной диссоциации поверхностных гидроксильных групп сорбентов
pH <sub>опт</sub>	– значения pH, соответствующие максимальной сорбции исследуемых элементов
pK <sub>г</sub>	– константы гидролиза ионно-молекулярных форм металлов
pH <sub>Me(OH)<sub>n</sub></sub>	– pH начала образования нейтральной гидроксоформы элемента
pH <sub>1/2</sub>	– значение pH, соответствующее 50% сорбции исследуемых элементов (сорбционный показатель).
СГ	– силикагель
СФМ	– спектрофотометрия поглощения

КМ	– катионы металлов
$\text{ЭО}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	– гидратированные диоксиды
ИМФ	– ионно-молекулярные формы
АК	– алкилированные кремнеземы
ОС (ДМХСА – Р)	– организованная система (диметилхлорсиланаэросил – полярный растворитель)
ВК	– визуально-колориметрическое (определение)
$\epsilon_\lambda$	– молярный коэффициент поглощения
САФ	– сорбционно-активная форма
ГФ	– гидроксоформа
$S_{\text{уд}}$	– площадь удельной поверхности сорбентов
$c_0$	– исходная концентрация ионов в растворе, моль·дм <sup>-3</sup>
$c_p$	– равновесная концентрация ионов в растворе, моль·дм <sup>-3</sup>
$\beta'$	– константа устойчивости поверхностного комплекса
$\beta$	– константа устойчивости комплекса в растворе
$\text{pH}_{\text{н.ос}}$	– значение pH начала осаждения гидроксидов
$\text{pH}_{\text{п.ос}}$	– значение pH полного осаждения
$S$	– степень сорбции, %
$a$	– величина адсорбции, моль/г
$K$	– коэффициент разделения двух катионов
$c_{\text{дес}}$	– концентрации адсорбата в растворе после десорбции, моль·дм <sup>-3</sup>
$D$	– степень десорбции, %
ДЭС	– двойной электрический слой
Et	– этанол
DMSO	– диметилсульфоксид
Ac	– ацетон
AcN	– ацетонитрил
ДО	диффузное отражение

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** При проведении химических реакций в жидкой фазе особое внимание уделяется водным растворам. При этом на взаимодействие основных участников химических реакций всегда значительное влияние оказывает вода, которая вступает в реакции гидратации и гидролиза с компонентами раствора и может выступать в качестве катализатора, ингибитора или непосредственного участника реакции. Подобно водным растворам, в случае гетерогенных систем “твердая фаза – раствор сорбата” возникает необходимость учитывать влияние растворителя на механизм сорбции. Так, практическое использование гидратированных диоксидов состава  $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (где Э: Sn (IV) – ГДО, Ti(IV) – ГДТ и Si(IV) – аэросил А-300) как адсорбентов катионов металлов (КМ) связано с наличием на их поверхности бренstedовских и льюисовских адсорбционных центров, а также адсорбированного слоя воды, который, наряду с кислотностью среды, участвует в образовании адсорбционных центров поверхности и влияет на формирование сорбционно-активных ионно-молекулярных форм (ИМФ) в результате гидролиза КМ [1-3]. При этом, как и сам процесс гидролиза, так и наиболее известные сорбционные процессы (ионный обмен, комплексообразование, образование водородных связей и ионных пар), можно описать с позиций протолитической теории кислот и оснований. Несомненно, что особенно наглядно влияние кислотно-основных характеристик  $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и участие гидратного слоя поверхности в сорбционных процессах будут проявляться для легкогидролизуемых катионов (ЛГК), например, таких как элементы-аналоги подгруппы алюминия, сорбционное разделение которых возможно осуществить с учетом способности к гидролизу и различия кислотно-основных свойств их гидролизованных ИМФ. В тоже время, использование гидрофобных алкилированных кремнеземов, исключает участие адсорбированной воды в процессах сорбции и приводит к изменению их сорбционной активности, кислотно-основных свойств и, как результат, механизма и эффективности извлечения КМ [4-6].

Поэтому одним из актуальных вопросов сорбции КМ из водных растворов является исследование влияния природы поверхностных слоев гидратированных и

модифицированных диоксидов на кислотно-основные равновесия в гетерогенных системах и явлений, связанных с движением КМ в пограничных межфазных слоях, что важно для прогнозирования избирательного извлечения элементов-аналогов при разработке современных технологий их разделения и последующего определения.

**Связь работы с научными программами, планами, темами.**

Диссертационная работа выполнена на кафедре аналитической химии Одесского национального университета имени И.И. Мечникова согласно научно-исследовательской тематике кафедры: "Разработка физико-химических основ избирательности сорбционного извлечения и определения микроколичеств неорганических и органических веществ" и госбюджетной темы №224 (№ держреєстрації 0101U001933) "Дослідження впливу реакцій кислотно-основної природи на формування процесів взаємодії в гомогенних та гетерогенних системах".

**Цель работы:** установить роль гидролиза катионов металлов, отличающихся гидролитическими свойствами, при их сорбции гидратированными диоксидами Sn(IV), Ti(IV), Si(IV) и алкилированным кремнеземом диметилхлорсиланаэросилом (ДМХСА); разработать способ разделения микроколичеств элементов-аналогов подгруппы алюминия (Al(III), Ga(III), In(III)) с учетом их способности к гидролизу в гетерогенных системах.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить такие задачи:

- установить механизм и оптимизировать условия сорбции - десорбции элементов-аналогов (Al(III), Ga(III), In(III)), а также элементов, отличающихся своими гидролитическими характеристиками (Sb(III), Bi(III), Ti(IV), Fe(III), Cr(III), Zn(II), Co(II), Pb(II), Ni(II)) на поверхности  $\text{ЭО}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с учетом участия слоя адсорбированной воды в сорбционных процессах и кислотно-основных характеристик компонентов гетерогенных систем.
- импрегнированием гидрофобной поверхности ДМХСА полярным растворителем (Р) получить организованную систему ДМХСА – Р (ОС (ДМХСА – Р)); провести ее идентификацию, и доказать сорбционную активность остаточных силанольных групп кремнеземной матрицы ДМХСА по отношению к ИМФ катионов.



- изучить механизм межфазного распределения ИМФ катионов в гетерогенных системах ДМХСА – Р – водный раствор КМ при варьировании рН, времени контакта фаз, концентрации КМ и их кислотно-основных характеристик.
- исследовать влияние природы Р-гидрофилизатора на селективность извлечения Al(III), Ga(III), In(III) с использованием ОС (ДМХСА – Р); показать роль Р в процессах сорбции элементов-аналогов из водной фазы поверхностью ОС;
- оптимизировать условия разделения и концентрирования микроколичеств элементов-аналогов подгруппы алюминия с использованием ОС (ДМХСА – Р); на модельных растворах изучить влияние мешающих катионов ( $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ti(IV)}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Sn(IV)}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) на разделение Al(III), Ga(III), In(III).
- оценить влияние гетерогенного гидролиза на комплексообразование Ga(III), In(III) с ксиленоловым оранжевым (КО) в фазе кремнеземных сорбентов (ДМХСА – Р; А-300); показать возможность практического использования ОС (ДМХСА – Р) для разделения и определения микроколичеств Al(III), Ga(III), In(III) в вариантах спектрофотометрии (СФМ), спектроскопии диффузного отражения (СДО) и визуально-колориметрического (ВК) тест-определения.

**Объекты исследования** – особенности гидролиза катионов металлов, отличающихся гидролитическими свойствами, при их сорбции, а также разделение и концентрирование Al(III), Ga(III), In(III) с использованием гетерогенных систем "ЭО<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O – водный раствор КМ" и "ДМХСА – Р – водный раствор КМ".

**Предмет исследования** – гетерогенные системы "ЭО<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O – водный раствор КМ" и "ДМХСА – Р – водный раствор КМ", где ЭО<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O – ГДО, ГДТ, аэросил А-300; КМ – Al(III), Ga(III), In(III), Sb(III), Bi(III), Ti(IV), Fe(III), Cr(III), Zn(II), Co(II), Pb(II), Ni(II); Р – этанол (Et), диметилсульфоксид (DMSO), ацетон (Ac), ацетонитрил (AcN).

**Методы исследования** – адсорбционный метод изучения равновесных процессов в гетерогенных системах; графические и расчетные методы анализа изотерм сорбции, корреляционный анализ, цветометрия, потенциометрия, электронная спектроскопия в вариантах поглощения, диффузного отражения, атомно-абсорбционная спектроскопия.

**Научная новизна полученных результатов.** Выполнены систематические исследования закономерностей сорбции микроколичеств  $Sb(III)$ ,  $Bi(III)$ ,  $Ti(IV)$ ,  $Al(III)$ ,  $Ga(III)$ ,  $In(III)$ ,  $Fe(III)$ ,  $Cr(III)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Ni(II)$  поверхностью ГДО, ГДТ и А-300 с учетом вклада адсорбированной воды и индивидуальных кислотно-основных характеристик компонентов гетерогенной системы в механизм сорбции и оптимизацию ее основных параметров. По характеру сорбционного извлечения все исследуемые КМ условно разделены на три группы в соответствии с их константами гидролиза: **I** –  $Zn(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Ni(II)$ ), для которых  $pH_{\text{опт}} > pH_{\text{ТНЗ}}$ ; **II** –  $Sb(III)$ ,  $Bi(III)$ ,  $Ti(IV)$ ), для которых  $pH_{\text{опт}} < pH_{\text{ТНЗ}}$  и **III** –  $Al(III)$ ,  $Ga(III)$ ,  $In(III)$ ,  $Fe(III)$ ,  $Cr(III)$  ( $pH_{\text{опт}} \approx pH_{\text{ТНЗ}}$ ), где  $pH_{\text{ТНЗ}}$  – значение pH в точке нулевого заряда поверхности.

Доказано, что сорбционноактивной для всех исследуемых катионов является нейтральная гидроксоформа (**ГФ**), которая образуется как в объеме водного раствора при заданном значении pH, так и в слое адсорбированной воды на поверхности  $\Sigma O_2 \cdot nH_2O$  вследствие дополнительного гетерогенного гидролиза в случае ЛГК. Показано, что гидролиз адсорбированных КМ в фазе гидратированных диоксидов заметно нивелирует различия известных констант мономерного гидролиза, в особенности ЛГК, что не позволяет осуществлять сорбционное разделение  $Al(III)$ ,  $Ga(III)$ ,  $In(III)$ , основываясь на способности к гидролизу и различии кислотно-основных свойств их ИМФ.

Установлено, что разделение ЛГК возможно в случае сведения к минимуму гидролиза сорбата в поверхностном слое АК при использовании ОС (ДМХСА – Р), полученной импрегнированием гидрофобной поверхности ДМХСА полярным растворителем. При этом  $pH_{\text{опт}}$  сорбции ЛГК приближается к значению pH образования их нейтральных ГФ в водных растворах ( $pH_{M(OH)_n}$ ).

Показано, что молекулы Р-гидрофилизатора формируют дополнительный сольватно-гидратный слой за счет гидрофобных взаимодействий с метильными группами закрепленных диметилхлорсилановых фрагментов, который выполняет роль мембраны, селективно экстрагирующей при  $pH_{\text{опт}}$  только нейтральные ГФ указанных элементов, образованные в объеме водной фазы, с переходом на

остаточные силанольные группы кремнеземной матрицы (КЗМ). При этом сорбционное разделение Al(III), Ga(III), In(III) обусловлено различиями в способностях исследуемых ионов к гидролизу, а также их участием в экстракционно-сорбционных процессах.

Установлено, что в результате использования ОС (ДМХСА – Р) в качестве полифункционального сорбента устойчивость поверхностных комплексов элементов Ga(III) и In(III) с КО в фазе сорбента ( $\beta'_{\text{КО:Ga}} = 6,00 \cdot 10^8$ ;  $\beta'_{\text{КО:In}} = 1,01 \cdot 10^9$ ) увеличивается по сравнению с водными растворами ( $\beta_{\text{КО:Ga}} = 2,00 \cdot 10^8$ ;  $\beta_{\text{КО:In}} = 1,70 \cdot 10^8$ ), что связано со сведением к минимуму участия воды в реакции гетерогенного комплексообразования и аналогично замене воды органическими растворителями в жидкой фазе.

**Практическое значение полученных результатов.** Показано, что практическое использование гидратированных оксидов  $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с целью разделения ЛГК ограничено вследствие протекания на поверхности дополнительного гетерогенного гидролиза, который нивелирует различия кислотно-основных свойств их ИМФ.

Предложена новая организованная система (ДМХСА – Р), позволяющая предотвратить гетерогенный гидролиз ЛГК, что способствует разделению и концентрированию микроколичеств элементов-аналогов подгруппы алюминия, основываясь на знании их констант мономерного гидролиза и значений  $\text{pH}_{\text{M(OH)n}}$ . Предложенные методики разделения Al(III), Ga(III), In(III) защищены декларационными патентами Украины на полезные модели и отличаются от существующих экспрессностью, экономичностью, экологической безопасностью, расширенными возможностями регистрации аналитического сигнала.

Показана возможность определения микроколичеств Al(III), Ga(III), In(III) после их предварительного сорбционного концентрирования и разделения на основе ОС (ДМХСА – Р) с последующим определением при использовании единого органического реагента – КО в вариантах СФМ, СДО и ВК тест-метода, которые апробированы на модельных системах и при анализе оборотных вод глиноземного производства.

**Личный вклад соискателя** состоит в поиске и обобщении литературных данных по теме диссертации, проведении экспериментальных исследований, получении научных результатов и их математической обработке. Постановка цели и задач исследования, анализ и обобщение полученных результатов, а также формулировка выводов проведены совместно с научным руководителем, к.х.н., доц. Чеботарёвым А.Н.

**Апробация результатов диссертации.** Основные результаты исследований, которые включены в диссертацию, докладывались и обсуждались на: V Ukrainian–Polish Symposium “Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications” (Odessa, 4-9 September 2000 y.), International conference: “Functionalized Matereals: Synthesis, Properties and Application” (Kyiv 24-29 September 2002 y.), International conference “Analytical chemistry and chemical analysis” (Kyiv, 12-18 September 2005 y.), International Congress on Analytical Sciences ICAS-2006 Russia (Moscow, 25-30 June 2006 y.), III International Conference on colloid chemistry and physicochemical mechanics (Moscow, 24-28 June 2008 y.), VIII українська конференція з аналітичної хімії з міжнар. участю (Одеса, 8-12 вересня 2008 р.), XXIII научная конференция стран СНГ “Дисперсные системы” (Одесса, 22-26 сентября 2008 г.), 5<sup>th</sup> Blak Sea Basin International Conference on Analytical Chemistry (Fasta-Ordu, Turkey, 23-26 September 2009 y.), Річна сесія наукової ради НАНУ з проблеми “Аналітична хімія” (Гурзуф, АР Крим, 17-23 травня 2010 р.), Міжнародна науково-технічна конференція “Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій” (Тернопіль, 19-21 травня 2010 р.), II Международная научная конференция “Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь, Россия, Украина” (Киев, 19-22 октября 2010 г.), Міжнародна науково-практична конференція “Екологічні проблеми Чорного моря” (Одеса, 27-28 жовтня 2011 р.), II Міжнародна науково-практична конференція “Сучасні ресурсоберігаючі технології. Проблеми і перспективи” (Одеса, 1-5 жовтня 2012 р.), IX Всеукраїнська конференція з аналітичної хімії (Донецьк, 16 - 20 вересня 2013 р.), Київська конференція з аналітичної хімії: Сучасні Тенденції 2014 (Київ, 9 – 12 червня 2014

р.), Наукові конференції професорсько-викладацького складу і наук. працівників ОНУ (Одеса, 2005; 2008; 2011; 2012; 2013р.р.).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 26 научных работ, из которых 9 статей в научных специализированных изданиях, получено 2 патента Украины на полезные модели, 15 материалов и тезисов докладов на международных и региональных конференциях.

**Структура и объём диссертации.** Диссертационная работа состоит из вступления, 6 разделов, выводов, приложения, списка литературы, который включает 183 наименований, содержит 37 рисунков и 20 таблиц. Общий объём диссертации составляет 152 страницы машинописного текста.

## РАЗДЕЛ 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1. ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ГИДРАТИРОВАННЫХ ОКСИДОВ И АМОРФНЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ

#### 1.1.1. Состояние поверхности и кислотно-основные характеристики гидратированных оксидов и кремнеземов.

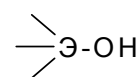
Влияние природы гидратированных оксидов (оксигидратов, гидроксидных сорбентов, оксигидроксидов) на адсорбционные свойства определяется сочетанием их геометрических параметров (величиной удельной площади поверхности, диаметром и объемом пор, размером частиц сорбента) и химическими свойствами сорбента (содержанием сорбционноактивных групп, а также особенностями их кислотно-основных свойств, наличием других групп, степенью гидратации поверхности) [7].

По геометрической структуре адсорбенты делят на 4 группы: непористые – моно- и поликристаллические вещества, удельная поверхность которых колеблется от 0,01 до 100 м<sup>2</sup>/г, а также аэросилы, имеющие площадь поверхности до 300 м<sup>2</sup>/г; микропористые – с порами меньше 2 нм; мезопористые – тонкопористые стекла, силикагели, пористые кристаллы с размером пор от 2 до 200 нм и площадью поверхности до 600 м<sup>2</sup>/г; макропористые – сорбенты (силохромы) с большим размером частиц и удельной поверхностью, которая колеблется в пределах 200 м<sup>2</sup>/г.

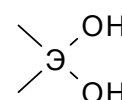
Некоторые гидратированные оксиды полностью аморфны (например, кремнеземы), другие – в значительной степени (оксид алюминия), а некоторые почти полностью кристаллические (гидратированный диоксид титана – ГДТ) [1]. Бесспорно установленным можно считать тот факт, что кристаллические оксигидраты значительно менее сорбционноактивны, чем соответствующие аморфные фазы: они обладают меньшей емкостью, худшей кинетикой, меньшей избирательностью.

В том, что поверхность гидратированных оксидов характеризуется энергетической неоднородностью, связанной с неоднородностью гидроксильных групп, обнаруженных на поверхности сорбентов с применением ИКС в сочетании с колориметрическими измерениями, ЯМР, методом изучения свойств граничной воды, убедились многие авторы [1, 7-15]. Например, при изучении поверхности силикагеля и других оксигидратов методом ИК-спектроскопии высказано предположение о существовании следующих типов гидроксильных групп:

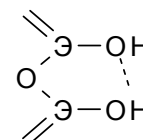
Одиночные гидроксилы (сингулярные силанольные группы)



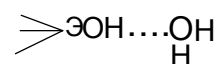
Парные гидроксилы (силандиольные группы)



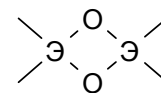
Близкорасположенные гидроксилы, связанные водородной связью (вицинальные группы)



Адсорбированная вода



Кислородные (силоксановые) мостики



Для кремнеземов концентрация силанольных групп всех трех типов (сингулярных, вицинальных или связанных с водой) сильно зависит от условий их термообработки, но для максимально гидроксильированной поверхности эта величина постоянка –  $4,9-0,5 \text{ OH/нм}^2$  [12]. Наиболее сильно от условий термообработки зависит концентрация силанольных групп, связанных с молекулами воды. Эти группы исчезают уже при нагревании кремнеземной матрицы до  $300^\circ\text{C}$ . Наиболее термостабильными являются сингулярные ( $600^\circ\text{C}$ ) и силандиольные группы ( $900^\circ\text{C}$ ). Интересное наблюдение приводится в работе [10]: для кремнеземов независимо от температуры и типа кремнеземной матрицы, соотношение между силанольными и силандиольными группами постоянно – на каждые 9 силанольных групп приходится 2 силандиольные.

Считается, что силоксановые группы не принимают участия в процессах адсорбции. При взаимодействии их с парами воды происходит процесс регидроксилирования с образованием парных гидроксидов [16]. Адсорбционные свойства кремнеземов связывают с наличием на их поверхности молекул воды и силанольных групп. Наиболее химически активными из всех групп являются одиночные группы –ОН (в том числе и сингулярные силанольные группы), которые относят к активными сорбционными центрами поверхности, например, способные к взаимодействию с КМ. В соответствии с активностью центры адсорбции на поверхности КЗМ можно расположить в ряд: сингулярные > силандиольные > вицинальные > силоксановые группы [7]. Поверхностные ОН-группы определяют многие физико-химические свойства гидратированных оксидов, так как они – главные адсорбционные центры поверхности, а в водной или другой полярной среде они диссоциируют или протонируются в зависимости от условий сорбции [1, 8, 10]. Протолитические свойства гидратированных оксидов в основном оцениваются константами диссоциации ( $K_{1, 2, 3}$  или  $pK_{1, 2, 3}$ ), значениями рН в точке нулевого заряда поверхности сорбентов ( $pH_{ТНЗ}$ ) или рН изоэлектрической точки  $pH_{ИЭТ}$ . Следует отметить, что ТНЗ (заряд поверхности оксигидрата равен 0) и ИЭТ (подвижность частиц равна 0) относятся к быстроустанавливающимся равновесиям адсорбции  $H^+$  ( $OH^-$ ) на поверхности. В интервале  $pH < pH_{ТНЗ}$  поверхность оксигидратов считается заряжена положительно за счет протонирования ОН-групп согласно уравнению  $—ЭОН + H^+ \rightleftharpoons |—ЭОН_2^+$ , а при более высоких значениях рН – отрицательно, вследствие их частичной диссоциации  $|—ЭОН \rightleftharpoons |—ЭО + H^+$ . Поэтому гидратированные оксиды проявляют в зависимости от рН раствора как катионообменные, так и анионообменные свойства.

Однако, ОН-группы неравноценны [17]. Если соотнести литературные данные о диссоциации поверхностных групп со структурой сорбционных центров гидратированных оксидов, можно предположить, что более кислым будет ион водорода одной из двух гидроксильных групп, расположенных рядом и связанных между собой водородной связью. Он будет легче диссоциировать, чем водород



одиночной ОН-группы, т.к. способен сильно поляризоваться катионами. Поэтому связь с кислородом в таких группах ослаблена, что приводит к кислотному характеру вицинальных групп. Способность к протонизации значительно слабее у одиночных Э–ОН-групп, они должны иметь тенденцию к диссоциации на ионы ОН<sup>-</sup>, т.е. проявлять основной характер, что и характеризуется значениями  $pK_2$ . Как показал анализ литературных данных, проведенный нами для образцов аэросилов [2-4, 18], ГДО [1, 19, 20], ГДТ [1, 2, 21, 22], на поверхности подтверждается присутствие как минимум двух типов активных гидроксильных групп различной кислотности.

Так в работе [4] методом гетерогенного титрования определены константы диссоциации непористых дисперсных кремнеземов: аэросилов марок А-175 ( $pK_1 = 6 \pm 0,15$ ;  $pK_2 = 6,6 \pm 0,1$ ), А-300 ( $pK_1 = 5,75 \pm 0,1$ ;  $pK_2 = 6,56 \pm 0,2$ ), А-380 ( $pK_1 = 5,77 \pm 0,2$ ;  $pK_2 = 6,44 \pm 0,15$ ), диметилхлорсиланаэросил марки К-7-30 ( $pK_1 = 5,6 \pm 0,1$ ;  $pK_2 = 6,24 \pm 0,2$ ), макропористый силикагель марки L 100/250 ( $pK_1 = 5,92 \pm 0,2$ ;  $pK_2 = 7,24 \pm 0,25$ ).

Авторы [20] нашли константы диссоциации смешаннопористого, прокаленного при 400°C ГДО ( $pK_1 = 7,3 \pm 0,2$ ;  $pK_2 = 9,4 \pm 0,2$ ). В работе [19] указаны три константы диссоциации ГДО ( $pK_1 = 4,2$ ;  $pK_2 = 7,0$  и  $pK_3 = 10,3$ ). Более «кислотные» протоны, по мнению авторов, должны принадлежать соседним гидроксильным группам, связанным водородной связью, а изолированные гидроксильные группы являются менее кислотными.

В работах [21, 22], соответственно, получены в идентичных условиях константы диссоциации для ГДТ ( $pK_1 = 7,1 \pm 0,5$ ;  $pK_2 = 10,1 \pm 0,8$ ) и железа (III) ( $pK_1 = 8,6$ ). В работе [1] выделяют на поверхности ГДТ три типа ионообменных центров с константами диссоциации  $pK_1 = 3,29 - 4,7$ ,  $pK_2 = 5,47 - 7,10$  и  $pK_3 = 7,6 - 10,10$ .

В работах [23-25] протолитические свойства сорбентов охарактеризованы величинами  $pH_{ТНЗ}$ . Это позволяет сравнивать между собой оксигидраты разных структурных групп, сделав их условно эквивалентными в отношении основности. Основность оксидов увеличивается в ряду:  $TiO_2 < Al_2O_3 < ZrO_2 < Cr_2O_3 < Fe_3O_4 < ThO_2$  [23]. Гидратированные оксиды титана, олова и кремния по кислотности в

соответствии с  $pH_{ТНЗ}$  образуют ряд:  $TiO_2 < SnO_2 < SiO_2$ . В то же время  $pH_{ТНЗ}$  чрезвычайно зависит от способа получения  $ЭO_2 \cdot nH_2O$ .

Плотников В.И [26] для оценки кислотно-основных свойств сорбентов использовал величину ионного потенциала и получил следующий ряд кислотности:  $Mg(2,56) < La(3,66) < Sc(6,18) < Zr(6,63) < Fe(8,45) < Ti(8,47) < Sn(8,73) < Sb(11,41)$ .

Принято отличать на поверхности гидратированных оксидов физически и химически связанную воду. Физически связанная вода удаляется с поверхности кремнезема уже при 120-180°C, десорбция химически связанной воды происходит при длительной термообработке при температуре не менее 900°C. Содержание различных форм воды, адсорбированной на поверхности дисперстных непористых оксигидратов, зависит от природы поверхности и температуры подготовки, и может изменяться в широких пределах: почти от нуля (прокаленные образцы, сохраняющие в основном одиночные ОН- группы) до 10 % и более (смешанные оксиды, на поверхности которых большая часть адсорбированной воды находится в молекулярном виде) [2]. Распределение молекулярно адсорбированной воды по поверхности зависит от природы гидратированного оксида. На поверхности аэросила молекулы воды образуют кластеры вблизи силанольных групп (примерно каждый второй атом кремния на поверхности имеет ОН-группу), не формируя сплошного покрытия даже при  $C(H_2O) > 10\%$  мас., так как их взаимодействие с силоксановыми связями энергетически невыгодно, что позволяет говорить о гидрофобности мостиков  $Si-O-Si$ . Однако, например, на пирогенном ГДТ образуется сплошной слой воды уже в обычных условиях, так как концентрация ОН-групп на нем значительно выше, чем на аэросиле, и на поверхности отсутствуют гидрофобные участки [1, 22]. Доказанным является тот факт [2, 7, 27-29], что поверхностная вода принимает активное участие в сорбционных процессах на поверхности гидратированных оксидов. Молекулы воды, присутствующие на поверхности, могут участвовать в гидролизе, полимеризации, комплексообразовании. При этом эти процессы могут способствовать сорбции, например, в случае адсорбции КМ [27, 28], или затруднять взаимодействие поверхностных сорбционных центров с модификаторами [7, 29].

Таким образом, поверхность гидратированных оксидов покрыта гидроксильными группами, наличие и число которых в значительной степени обуславливает сорбционную активность сорбентов. При этом, гидроксильные группы поверхности оксигидратов способны образовывать водородные связи с молекулами воды, спиртов и других Р, что обеспечивает полное смачивание поверхности, с одной стороны, и участие молекул растворителя в сорбционном процессе – с другой. Поэтому уменьшение числа гидроксильных групп на поверхности гидратированного оксида и связанной с ним воды, путем термического воздействия или образования с ними устойчивых гидрофобных поверхностных соединений, приводит к изменению их сорбционной активности [5, 30], кислотно-основных свойств [4] и, как результат, механизма и эффективности сорбции. В результате, многие процессы на поверхности оксигидратов (адсорбция, десорбция, реакции замещения и др.) зависят не только от состояния гидроксильного покрова (концентрации и типов ОН-групп), но и от состояния молекулярно адсорбированной воды (ее концентрации, строения кластеров, их распределения по поверхности, наличия сольватированных ионов типа  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$  и др.).

### **1.1.2. Современные представления о механизме сорбции катионов металлов гидратированными оксидами**

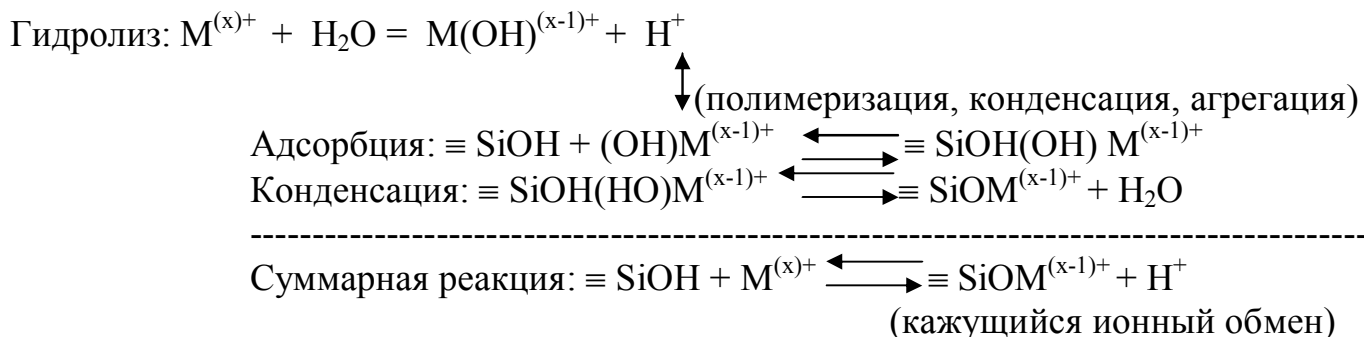
Знание механизмов физико-химических процессов позволяет определить возможность и способы влияния на ход, и результат процессов, в том числе и сорбционных. Изучая адсорбционные процессы, протекающие на поверхности гидратированных оксидов, авторы так и не пришли к единому мнению о механизме сорбции, что привело к созданию разнообразных моделей: электростатической, ионообменной, координационно-комплексобразовательной, кислотно-основной, неоднородного сорбата и сорбента, гетерогенного гидролиза и т.д, которые описаны в обзорах [11, 27-29, 31-36].

Используя понятие ТНЗ, двойного электрического слоя (ДЭС) и теорию Штерна, рассматривающую специфическую адсорбцию как процесс образования ионных пар или поверхностных комплексов за счет электростатических и

молекулярных сил притяжения, можно объяснить адсорбцию многих катионов и анионов образованием металлокомплексов на различных оксигидратах [31, 37, 38]. При pH ниже ТНЗ оксид будет иметь положительно заряженную поверхность (из-за адсорбции ионов  $H^+$  или реакции ионов  $H^+$  с поверхностными гидроксильными группами). В этом случае к поверхности будут притягиваться анионы и связываться за счет электростатического взаимодействия. Если pH раствора выше, чем ТНЗ оксида, то поверхность будет отрицательно заряжена, и к ней притягиваются катионы. В данном случае процесс сорбции имеет прежде всего электростатическую природу. Однако зачастую сорбция катионов происходит в области положительного заряда поверхности, а значит, простые электростатические модели недостаточны.

Наиболее общим является рассмотрение поглощения катионов как ионообменный процесс [35, 39-44]. В основе модели ионного обмена лежит оксикислотная теория амфотерности, согласно которой гидратированные оксиды проявляют, в зависимости от pH, катионо- или анионообменные свойства. В соответствии с уменьшением кислотных свойств оксигидратов уменьшаются его катионообменные свойства (селективность, емкость) и увеличиваются анионообменные. Скорость ионного обмена лимитируется диффузией в пограничном слое или в зерне сорбента (внешняя или внутренняя диффузия), а сорбируемость ионов зависит от их заряда и размеров. Способ математического описания ионного обмена аналогичен сорбции на органических ионитах и основывается на законах действующих масс и материального баланса. На кремнеземах реакцию обмена можно записать схематически в виде:  $n \text{—Si—OH} + M^{n+} = \text{SiOM} + n H^+$ . При этом состояние ионообменного равновесия зависит не только от основности скелета СГ, но и от сродства его к сорбирующему КМ: КМ, имеющие большую склонность к комплексообразованию с кислородсодержащими анионами, могут успешно конкурировать с  $H^+$  - ионами поверхности даже в кислых растворах. Обмен катионов может происходить на центрах, содержащих молекулы воды, координационно присоединенных к поверхностным атомам кремния, причем в зависимости от pH среды эти центры могут иметь различное строение.

Авторы [45] считают основным механизмом поглощение гидролизующихся ионов на СГ, так называемую гидролитическую адсорбцию или, при определенных условиях, молекулярную сорбцию. По мнению этих авторов, процессы, происходящие в системе СГ-раствор могут быть описаны следующим образом:



Несмотря на то, что амфолитные свойства  $\Sigma O_2 \cdot nH_2O$  и существенное влияние pH раствора на сорбцию электролитов хорошо согласуется с моделью классического ионного обмена, ионообменный механизм признан далеко не всеми авторами. Особого внимания заслуживает обнаруженное на опыте отклонение от простой ионообменной модели или несоответствие некоторым априорным величинам, например, заряду иона. Если для щелочных и щелочноземельных металлов механизм сорбции носит ионообменный характер, то для многовалентных ионов происходит наложение нескольких процессов.

Так, например, в работах [46-55], исключая ионный обмен как способ перехода электролита в фазу оксида, считают, что на поверхности сорбируются нейтральные ГФ металла и указывают, что причиной такого «координационного соосаждения», является различие кислотно-основных свойств компонентов гетерогенной системы. В.И. Плотников [46-49] предлагает гетерогидроксиокомплексную модель процесса соосаждения гидролизующихся элементов с гидроксидами металлов. Согласно этой модели, указанное явление представляется как результат кислотно-основного взаимодействия микро- и макрокомпонентов с образованием соответствующего гетерогидроксиокомплекса. Согласно результатам проведенных исследований [46], основной соосаждаемой формой изученных гидролизующихся элементов (Sn, Fe, In, Cr, Be, Cd) является нейтральный гидроксиокомплекс  $M(OH)_n^0$ .

Согласно спектрофотометрическим и радиохимическим исследованиям [48, 54], в основе кислотно-основного взаимодействия лежит реакция нейтрализации, соответственно, кислотных и основных свойств взаимодействующих КМ и гидратированных оксидов путем образования между ними мостиковых связей через общие гидроксильные группы. При этом донором ОН-групп выступают ионы металла с менее выраженными в данных условиях кислотными свойствами и, наоборот, их акцепторами выступают ионы другого металла, обладающего более выраженными кислотными свойствами. В результате происходит фактически ослабление гидролиза ионов металла-донора и, соответственно, усиление гидролиза ионов металла-акцептора. При этом гидролиз ионов с повышением рН раствора способствует возникновению мостиковых связей между взаимодействующими металлами с участием гидроксильных групп внутренней сферы гидроксокомплексов обоих металлов. Поэтому нейтральная ГФ  $M(OH)_n$  является сорбционноактивной, т.к. способна образовывать такого типа связи. В.И. Плотников считает [46], что в данном случае доля (А) соосаждаемого элемента от общего содержания микрокомпонента в растворе является функцией образования в поверхностном слое коллектора нейтральной ГФ микрокомпонента:  $A = K \cdot (10^{-pH})^{-p}$ , где К и р – эмпирические коэффициенты, зависящие от природы и концентрации микро- и макрокомпонентов.

При этом, хотя экспериментальный материал Плотникова В.И. находится в хорошем качественном согласии с концепцией кислотно-основного взаимодействия, но, по мнению Егорова Ю.В. [27], выведенные им уравнения имеют ряд недостатков. Так, например, поглощенная доля микрокомпонента как мера соосаждения, не всегда определена, т.к. она зависит от всех параметров системы и не существует общепринятых условий ее фиксирования. Кроме того, В.И. Плотников не всегда разделяет понятия соосаждения и сорбции, обсуждая полученные результаты с произвольным применением то одного, то другого понятий. Наряду с теорией, предложенной В.И. Плотниковым, при обсуждении сорбционных процессов на гидратированных оксидах, имеет место механизм «координационного соосаждения» А.И. Новикова [50-55], основанный на тех же

кислотно-основных представлениях. В своей совместной работе [47] ученые отмечают, что комплексообразование аква- и аммиачных комплексов Zn с поверхностью гидроксида железа, необходимо рассматривать как процесс кислотно-основного взаимодействия. В работах Новикова А.И. [50, 51] рассматривается зависимость между основными характеристиками 3A и 3d элементов,  $pH_0$ ,  $pH_{1/2}$ ,  $pH_1$ , функцией  $F = (U_n)^2 \cdot \frac{z}{r}$  и  $pK_n$ , где  $pH_0$ ,  $pH_{1/2}$ ,  $pH_1$  – величины pH соответственно начала, половинной и полной сорбции,  $z$  – общее число электронов,  $U_n$  – ионизационный потенциал,  $r$  – ионный радиус,  $pK_n$  – отрицательный логарифм константы гидролиза сорбата. Показано, что для IIIA элементов (Al, Ga, In)  $pH_0 = pK_1$ ,  $pH_{1/2} = pK_2$ ,  $pH_1 = pK_3$  [50]. Для IIIд элементов (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)  $pH_0 = pK_{1-4,5}$ ,  $pH_{1/2} = pK_{1-4,0}$ ,  $pH_1 = pK_{1-3,5}$  [51]. Для VA элементов (As (III), Sb (III), Bi (III)) найдена корреляция между  $pH_0$  на гидроксида железа, функцией  $F$  и электроотрицательностью  $\chi = 1/2(U_1 + F)$  [52]. Новиков А.И., основываясь на теории «координационного соосаждения», сделал вывод о том, что все виды сорбции ведут к образованию в фазе сорбента нейтрального соединения  $M(OH)_n$ . При этом максимум сорбции соответствует pH, при котором элемент образует в растворе нейтральные молекулы. Интересный анализ этой группы работ сделан Артюхиным П.И. [58]. Все его замечания можно свести к следующим: необходимо учитывать возможность сорбции всех форм катионов, так как нет точных доказательств сорбции определенной формы элемента; для успешного извлечения микроколичеств элементов необходимо учитывать свойства сорбента.

Сам же Артюхин П.И. предлагает свою трактовку сорбции на гидратированных оксидах, которая в основном согласуется с координационной моделью, развиваемой авторами [56, 57]. Рассматриваемое им равновесие сорбента с нейтральными молекулами в растворе (осадок гидроксида  $\Leftrightarrow K(OH)_m$  хорошо согласуется со взглядами Новикова А.И. на сорбцию микрокомпонентов как на достройку поверхности оксида с помощью оловых мостиков или как на внедрение нейтрального гидроксокомплекса в полимерную структуру гидроксида (при наличии изоморфизма).

Исходя из выведенного Артюхиным П.И. [59] простого уравнения сорбции Zn на оксиде железа, в работе [58] он предлагает обобщенное уравнение сорбции на гидратированных оксидах:  $\frac{d \lg \varepsilon}{d pH} = m - \bar{n}$ , где  $\varepsilon = x/1-x$ ,  $\bar{n}$  – среднее лигандное число.

При этом автор считает, что для математического описания равновесия сорбции микроэлементов оксигидратами безразлично, какая его форма участвует в гетерогенном процессе. Необходимо только, чтобы для составления материального баланса учитывались все формы существования микроэлемента в растворе и все поверхностные группы сорбента. Таким образом, согласно Артюхину П.И., о сорбционном распределении микроэлемента можно судить только по величине  $\alpha_m$ , т.е. доле его нейтрального компонента. Значение pH, соответствующее максимуму сорбции, вычисляется ним исходя из предположения о преимущественном вкладе долей соседних комплексных форм по отношению к нейтральной при  $pH_{max}$ :

$$pH_{max} \approx 14 - \left( \lg \frac{\alpha_m}{\alpha_{m=1}} / 2 \right), \text{ где } \alpha - \text{ступенчатая константа устойчивости.}$$

Основным же недостатком представленного уравнения, на наш взгляд, является отсутствие связи между физико-химическими параметрами процесса сорбции и кислотно-основными свойствами поверхности оксигидрата. Кроме того, в своих работах Артюхин П.И. избегает вопроса о пути осуществления сорбционного процесса, считая, что он не влияет на установление сорбционного равновесия. Однако следует отметить, что процесс сорбции может осуществляться или путем взаимодействия сорбента непосредственно с нейтральной ГФ микроэлемента, или с помощью поверхностной реакции:  $M(OH)_{np}^{m-n} \Leftrightarrow M(OH)_{mc} + (n-m)OH$ . Для Артюхина П.И. первый путь предпочтителен, т.к. он не видит никаких очевидных препятствий для сорбции микроэлементов в виде нейтрального комплекса и быстрого смещения равновесия в растворе в сторону образования этого комплекса.

Приверженцем второго пути осуществления адсорбции микроэлементов на гидратированных оксидах является Печенюк С.И., который рассматривает сорбционный процесс как гетерогенную гидролитическую реакцию кислотно-



основного характера, в которой роль кислоты играет продукт активации комплекса, а роль основания – поверхность гидратированного оксида [28, 60-62]. Гетерогенный гидролиз он рассматривает как многостадийную химическую реакцию, в которой участвует фоновый электролит и вода. Гетерогенный гидролиз представляет собой предельный случай усиления гидролиза при сорбции. Нейтральная ГФ сорбата при гетерогенном гидролизе является конечной, но не реагирующей. С.И. Печенюк предлагает [28] три стадии механизма: быструю обратимую адсорбцию доминирующей в растворе формы комплекса-сорбата; медленную обратимую реакцию активации комплекса на поверхности сорбента; быструю частично обратимую диссоциацию образующегося аквакомплекса на поверхности сорбента с компенсацией дополнительно возникающего поверхностного заряда. Печенюк С.И. считает, что сорбционно-активной формой может быть любая форма металла и поэтому сорбция может осуществляться за счет различных сил (электростатических, химических, координационных). При этом ответственной за выбор соответствующего механизма он предлагает считать основность сорбента [61], которая охарактеризована им с помощью величины  $pH_{\text{тнз}}$ .

Несмотря на отмеченное разнообразие взглядов на механизм сорбции, как отмечают сами авторы этих работ, причиной сорбционного поглощения электролитов гидратированными оксидами является кислотно-основное взаимодействие. Поэтому, на наш взгляд, различные варианты объяснения сорбции на оксигидратах можно свести к единой причине – взаимодействию кислоты с основанием. При этом все предложенные варианты механизмов сорбции гидратированных оксидах не противоречат друг другу. Более того, как это и допускает теория кислот и оснований, компенсация заряда поверхности, ионный обмен и комплексообразование могут протекать одновременно и независимо друг от друга. Очевидно, на основании рассмотренных данных можно сделать вывод о том, что суммарный эффект сорбции на гидратированных оксидах является результатом одновременного действия многих факторов: физико-химических характеристик сорбентов и сорбата, концентрации ионов водорода, которая, с одной стороны, определяется соотношением нейтральных и ионных ГФ сорбата, с другой –

состоянием поверхности сорбента (ее протолитическими свойствами); кинетикой сорбции, а также участием адсорбированной воды в сорбционных процессах.

### **1.1.3. Сорбция Al (III), Ga (III), In (III) гидратированными оксидами**

В литературе встречаются работы по сорбции Al (III), Ga (III), In (III) оксигидратными сорбентами практического и теоретического характера. В табл. 1.1 приведены некоторые примеры использования оксидных сорбентов при концентрировании Al, Ga, In и предложенные авторами механизмы сорбции.

Применение оксидов и гидроксидов для концентрирования микроконцентраций элементов, в том числе Al (III), Ga (III), In (III) связано с тем, что они зачастую не уступают по избирательности ионообменным смолам, в определенных условиях характеризуются высокой селективностью, обладая при этом повышенной химической, термической и радиационной стабильностью, относительной простотой получения и экологической безопасностью. Однако, несмотря на значительное число исследований, большинство из них посвящено производственным целям, а причины и механизм избирательного поглощения катионов Al, Ga, In гидратированными диоксидами остается до сих пор невыясненным, что существенно тормозит их широкое практическое использование.

## **1. 2. АЛКИЛИРОВАННЫЕ КРЕМНЕЗЕМЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ**

В случае АК свойства поверхности определяются природой носителя и привитых атомных группировок, а также плотностью их прививки. В зависимости от плотности прививки алкильные фрагменты поверхностной фазы рассматриваются либо как псевдожидкость, либо как твердая поверхность типа твёрдой щетки (в случае, если алкильные группы располагаются перпендикулярно к поверхности сорбента) [6, 11, 71]. В то же время, необходимо учитывать, что алкилирование нельзя осуществить со 100% выходом и, например, в случае кремнезёмов, часть гидроксильных (силанольных) групп остаются свободными [72]. Так, методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  показано [73], что даже на максимально

## Использование гидратированных оксидов для разделения и концентрирования Al, Ga, In.

Сорбент	Сорбируемый элемент	Отделяемые элементы	Условия сорбции	Механизм	Лит-ра
ZrO <sub>2</sub>	Ga(III)	Tl (I), In(III)	C <sub>Ga</sub> =0,02 - 5 мг, pH 5,5 - 7,5	–	[63]
ZrO <sub>2</sub>	In(III)	Ga(III), Tl (I)	C <sub>In</sub> =0,1 - 1 мг, pH 4,5 -13,6	–	[63]
Fe(OH) <sub>3</sub>	Ga(III)	концентрирование	pH 4,5 – 6, pH 7 - 8	–	[64]
Al (OH) <sub>3</sub> Fe(OH) <sub>3</sub> , Zr(OH) <sub>2</sub> , Ti(OH) <sub>4</sub>	In(III)	концентрирование	–	Возникновение координационных или водородных связей коллоидных частиц гидроксида индия с осадком гидроксидов	[66]
Генит, α-FeOOH	Al(III)	концентрирование	3≤pH≤8,5, μ = 0,1 М, Т = 298К из растворов NaNO <sub>3</sub>	комплексобразование	[65]
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al (III), Ga (III), In (III), Tl (III)	концентрирование	C <sub>(Me)</sub> = 4·10 <sup>-4</sup> М, 4·10 <sup>-5</sup> М, 4·10 <sup>-6</sup> М из водных растворов 1 М NaClO <sub>2</sub>	координационное соосаждение в области образования мономерных гидроксокомплексов Me(OH) <sub>3</sub>	[50]
АДМ (MnO <sub>2</sub> )	Ga(III)	Al(III), In(III), Fe(II)	C <sub>Ga</sub> =0,07-0,14 мг-атом/л из алюминатных растворов, pH=2-3	сорбция по смешанному механизму (ионный обмен + гидролитическая сорбция)	[27, 67]
ГДТ (TiO <sub>2</sub> )	In(III), Al(III)	концентрирование	pH 1-4	ионный обмен	[22, 76]
ГДТ	Al(III)	концентрирование	pH > 4	гидролитическое взаимодействие на слабокислых гидроксильных группах с образованием поверхностного соединения	[68]
ГДТ	Al(III)	концентрирование	pH 5-6,4	адсорбция полядерных гидроксокомплексов алюминия	[22, 69]
СГ	Al(III), Ga(III), In(III)	Ga(III), Zn(II)	pH 4	гидролитическая сорбция (кажущийся ионный обмен)	[45]
СГ	Al(III), Ga(III), In(III)			смешанный механизм (ионный обмен + координационная сорбция)	[70]

гидрофобизированных поверхностях остаточные силанольные группы частично гидратированы и способны к взаимодействию с ионами и протонаакцепторными молекулами, то есть, АК сохраняют свойства как гидроксированной поверхности, так и углеводородного сорбента, оставаясь при этом гидрофобными. Заслуживает внимания вопрос о причинах неспособности достаточно плотного алкильного покрытия блокировать матрицу от проникновения малых полярных соединений к кремнеземной матрице. В качестве основной причины рассматривались коллективные эффекты в привитом слое [74], вследствие которых могут возникать кавитационные полости в плотном покрытии, обеспечивающие его проницаемость, что, однако не конкретизирует природу центров прочной адсорбции электронодонорных молекул. На основании анализа особенностей пространственного распределения электростатического потенциала вблизи поверхности триметилсилированного кремнезема сделан вывод об электростатической природе взаимодействия полярных молекул с центрами поверхности с высоким положительным значением потенциала [75].

Поэтому АК можно рассматривать как “двумерные” сорбенты, где сорбционные процессы протекают в объемной фазе с толщиной, равной длине молекулы привитого алкила, не исключая возможности взаимодействия сорбата с остаточными силанольными группами поверхности. Таким образом, АК рассматриваются как полифункциональные или двухкомпонентные сорбенты [76]. Поверхностные силанольные  $\equiv\text{Si-OH}$  и метилсилильные  $\equiv\text{Si-CH}_3$  группы органокремнеземных двухкомпонентных сорбентов являются центрами специфической адсорбции веществ ионной и молекулярной природы. Считается [77], что поведение АК определяется свойствами сорбента в сочетании с “возможностями и требованиями” сорбата: сорбент самоорганизуется под влиянием свойств сорбата. Такое явление характерно для наноматериалов, к которым можно отнести и поверхность АК [78].

Химическое модифицирование кремнеземов алкильными фрагментами осуществляется с различными целями. Так, удалось создать новые практически важные высокоспецифичные адсорбенты, селективные катализаторы, активные

наполнители полимеров с гидрофобными свойствами, эффективные загустители дисперсионных сред и т.д. [79].

АК представляют интерес и в теоретическом отношении, так как могут рассматриваться как удобная модель для исследования молекулярных и химических взаимодействий на поверхности. В этом случае можно исключить влияние растворителя, а для центров поверхности, находящихся на значительном удалении друг от друга, не учитывать взаимодействие адсорбируемых молекул между собой [6, 71]. Весьма актуальным является использование АК с целью направленного изменения свойств поверхности кремнеземов при ее модифицировании. Удаление воды с поверхности кремнезема в результате алкилирования исключает гидролиз и полимеризацию сорбата и позволяет прогнозировать процесс модифицирования поверхности [6, 7, 71]. Исследование щелочного гидролиза привитых к кремнезему диметилгидридсилильных групп позволяет определить на поверхности концентрацию изолированных силанольных групп [80].

В практике АК используют в качестве сорбентов для разделения, концентрирования и очистки от органических и неорганических веществ [81]. Гидрофобизация поверхности кремнезема резко снижает ее способность связывать полярные молекулы и увеличивает адсорбируемость органических веществ. Благодаря гидрофобным свойствам АК эффективно сорбируют молекулы содержащие гидрофобные фрагменты, например нефтепродукты или органические растворители [82, 83]. Различия в сорбции здесь определяются различиями в гидрофобности сорбата.

В последнее время гидрофобные органокремнеземы широко применяются в качестве специфических сорбентов и хроматографических носителей в методах твердофазной экстракции [77, 84, 85], обращенно-фазовой и экстракционной хроматографии [86, 87], которые представляют собой частные случаи распределения вещества между гидрофильной и гидрофобной фазами. Метод твердофазной экстракции основан на распределении металлов в виде координационно-сольватируемых соединений или смешанных комплексов между гидрофобной поверхностью АК и водной фазой. В методе экстракционной хроматографии с

целью разделения Al, Ga, In в качестве стационарной фазы используют инертный носитель, например СГ, импрегнированный карбоновыми кислотами с высокой молекулярной массой и длиной углеводородной цепи C<sub>17</sub>-C<sub>21</sub> [86, 87] или гидрофобизированный силикагель, который обрабатывают триоктилфосфиноксидом [88]. Для отделения Al(III) от Ga(III), Mn(II), Fe(III), Zn(II), Zr(IV) хроматографирование проводят при скорости пропускания растворов 2,5 мл/мин. из ацетатного буферного раствора с соответствующим рН [86]. Показано, что Ga количественно экстрагируется в интервале рН 3,2÷4,0, а экстракция Al начинается в интервале рН 4,75÷5,50. Для элюирования Ga используют 1М раствор HCl, Al – 2,5М раствор HNO<sub>3</sub>. Разделение Al и Ga в динамическом режиме основано на различиях в их времени удерживания в стационарной фазе.

Индий возможно отделить от миллиграммовых количеств многих других элементов посредством хроматографии на колонке с СГ, импрегнированным высокомолекулярным (С<sub>10</sub>) изомерными третмонокрбоновыми кислотами [87] или три-н-октилфосфиноксидом [88]. В первом случае [87] сорбент количественно сорбирует In(III) из ацетатных буферных растворов с рН 4,56; при этом на колонке не сорбируются Fe(III), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), U(VI), а сорбирующиеся Cr(III), Al(III), Tl(III), Ga(III), Zr(IV), Th(IV) могут быть отделены подбором соответствующих промывных фильтратов.

В случае использования в качестве неподвижной фазы силикагеля с три-н-октилфосфиноксидом [88] In(III) количественно сорбируется в условиях 2-6 М HCl. Индий может быть десорбирован с гидрофобизированного сорбента. Для этого пригодны 0,01-0,5 М HCl, 0,01-1 М HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, вода, 0,5-2 М растворы NaCl и NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. В этих условиях In можно отделить из бинарных смесей от 100 кратных количеств щелочных и щелочноземельных металлов, Sc, Th, Ti, V, Cr<sup>3+</sup>, Mn, Co, Cu, Cd, Al, Sb, Pb, Se, Tl и Bi. При этом отделение In от Ga, сорбирующегося на колонке в тех же условиях, основано на различии в их удерживании при снижении концентрации HCl.

### 1.3. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГРАНИЧНЫХ (МЕЖФАЗНЫХ) СЛОЕВ НА СОРБЦИЮ

Поверхность сорбента, находящегося в равновесии с жидкой фазой всегда покрыта адсорбционным слоем. Гиббс теоретически предсказал, что результатом соприкосновения двух объемных фаз является возникновение в каждой из них переходной фазы с особыми свойствами [89]. В дальнейшем существование таких фаз было доказано экспериментально [90]. На границе раздела твердая фаза-жидкость эти фазы получили названия граничных (межфазных) или поверхностных слоев, в случае водной фазы – связанной или адсорбированной воды. Поверхностный слой – неоднородный тонкий слой определенной толщины и объема, который располагается по обе стороны поверхности, разделяющей две соприкасающиеся объемные фазы. Эти слои имеют достаточно большую, по сравнению с размерами молекул, толщину и значительно отличаются по свойствам, так как молекулы здесь ориентированы. Например, скорость акватации комплексов металлов на поверхности гидратированных оксидов значительно (на несколько порядков) превышает скорость акватации комплекса-сорбата в растворе [91]. Фактически частицы, находящиеся на поверхности каждой фазы, образуют особую поверхностную фазу, свойства которой существенно отличаются от свойств внутренних областей фазы. Средняя энергия частицы, находящейся на поверхности раздела фаз, отличается от средней энергии такой же частицы в объеме фазы. Важной характеристикой поверхностной фазы является межфазная энергия (поверхностная энергия) – разность средней энергии частицы, находящейся на поверхности, и частицы, находящейся в объеме фазы, умноженная на число частиц на поверхности или избыток энергии на границе раздела двух фаз, связанный с существованием поверхностного слоя. Одним из путей понижения избыточной поверхностной энергии является сорбция. Термодинамическое описание поверхностного слоя основано на рассмотрении закономерностей изменения усредненных значений плотностей термодинамических функций, например, плотности свободной энергии. Чтобы получить связь между характером

распределения плотностей термодинамических функций в поверхностном слое и макроскопическими характеристиками поверхности и объемной фазы используется два метода: метод избыточных величин Гиббса и метод слоя конечной толщины, развитый Гуггенгеймом [92], а затем А.И. Русановым [93]. В методе Гиббса свойства реальной системы сопоставляются со свойствами идеализированной системы, в которой плотности термодинамических величин сохраняют постоянное (объемное) значение вплоть до некоторой математической (имеющей нулевую толщину) разделяющей поверхности. В методе слоя конечной толщины поверхностный слой рассматривается как реальный слой, который отличается от объемных фаз тем, что обладает избыточной энергией. В этом методе вводится параметр толщины поверхностного слоя.

Как правило, поверхностные слои в целом электронейтральны. Однако из-за неравномерного распределения заряженных частиц (или полярных молекул) в них могут образовываться двойные слои электрических зарядов противоположного знака – ДЭС. ДЭС образуется самопроизвольно в результате стремления системы уменьшить энергию поверхностного слоя (энергию Гиббса). Современная теория ДЭС основана на представлениях О. Штерна, основанных на том, что в состав ДЭС входят потенциалопределяющие ионы (негидратированные), которые находятся на твердой поверхности и образуют ее наружный слой. За счет кулоновского взаимодействия они притягивают к себе противоионы. Слой противоионов состоит из двух частей: непосредственно связанных с поверхностью гидратированных противоионов – адсорбционного слоя Гельмгольца и более удаленных противоионов – диффузного слоя Гуи.

Таким образом, поверхность сорбента можно рассматривать как двумерную, состоящую из «стационарной фазы – сорбента» и тонкого слоя жидкой фазы на его поверхности [94]. Если жидкая фаза содержит два или более компонентов, то состав адсорбционного слоя отличается от состава в объеме жидкой фазы. Адсорбция молекулы сорбата может происходить с вытеснением одной или нескольких молекул поверхностного слоя или без него. Процессы взаимодействия молекул сорбата с поверхностными слоями и поверхностью твердого адсорбента весьма



сложны, главную роль в них играют электростатические, гидрофобные, ион-дипольные или диполь-дипольные взаимодействия. При этом адсорбированное вещество может быть либо связанным с твердой поверхностью, либо свободно диффундировать внутри тонкого поверхностного слоя жидкой фазы [94].

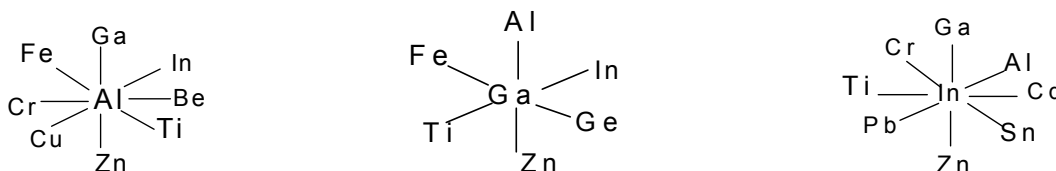
Состав поверхностного слоя определяется природой поверхности сорбента и составом жидкой фазы. Так, состав поверхностного слоя меняется при сорбции из водно-органических сред. Например, известно [95], что уже малые добавки этанола (5 %) резко уменьшают поверхностный заряд кремнезёма, который образуется за счёт диссоциации кислотных групп. Так как при обогащении среды спиртом диэлектрическая постоянная в объёме непрерывно уменьшается, то введение этанола может изменить состав поверхностного слоя жидкости, в котором происходит диссоциация слабокислотных силанольных групп поверхности. В присутствии определённых количеств (5-50 %) этанола в растворе поверхностный заряд кремнезёма остаётся практически постоянным.

При сорбции необходимо учитывать вклады не только эффекта адсорбционных взаимодействий, но и различные сольватационные эффекты: адсорбтив в водной фазе находится в гидратированном состоянии, которое может меняться с переходом в адсорбционную фазу [96]. Такие явления наблюдаются, например, в методах распределительной, в том числе и экстракционной хроматографии. В качестве сорбента здесь могут использоваться гидрофобные СГ, импрегнированные различными углеводородами (с длинными цепями ( $C_8$ - $C_{18}$ ) рекомендуется применять для разделения неполярных веществ, а с короткими цепями ( $C_1$ -  $C_4$ ) – для разделения полярных веществ). В большинстве случаев неподвижную фазу можно рассматривать как слой органического экстрагента на поверхности не взаимодействующего с ним носителя.

Поэтому одним из актуальных вопросов теории сорбции из водных растворов различных веществ остаются исследования их ионно-молекулярных равновесий и поверхностных явлений, связанных с движением химических частиц в пограничных межфазных слоях.

## 1.4. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ АЛЮМИНИЯ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

Алюминий, галлий и индий – элементы-аналоги III-A группы периодической системы Д.И Менделеева. Они сопутствуют друг другу в различных объектах окружающей среды, входят в состав многих минералов и руд, встречаются в почвах, слюдах и морской и пресной водах. На основании сопоставления кристаллохимических свойств Al, Ga, In проявляют геохимическую связь с соседями по периодической системе [67, 97, 98]:



*Содержание в природе.* Содержание в земной коре каждого последующего члена данной подгруппы по ряду Al (8,8 %) – Ga ( $2 \cdot 10^{-3}$  %) – In ( $2,5 \cdot 10^{-5}$  %) уменьшается [99]. По распространению в природе Al занимает первое место среди металлов и сосредоточен, главным образом в алюмосиликатах состава  $Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$  (полевой шпат  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ , слюда  $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ , нефелин  $(Na,K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , кварцевый песок  $SiO_2$ , боксит  $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$  и корунд  $Al_2O_3$ ).

Ga и In – типичные рассеянные элементы, присутствующие в виде изоморфных примесей в полиметаллических рудах, содержащих цинк, свинец, олово, а также бокситах и германитах. Значительные количества Ga (до 1,5 %) и In (до  $2,2 \cdot 10^{-5}$  %) были обнаружены в золе некоторых каменных углей [100]. Основная масса Ga в следовых количествах содержится, главным образом, в цинковых рудах ( $ZnS$ ) – 0,001-0,1%, пирите ( $FeS_2$ ) – 0,001% и бокситах – 0,002-0,006%. Индий в природе встраивается в кристаллическую решетку минералов, содержащих Fe, Zn, Mn, Sn, Mg, Pb: цилиндрит  $Pb_3Sn_4Sb_2S_{14}$  (0,1 – 1%) и франкеит  $Pb_5Sn_4Sb_2S_{14}$  (до 0,1%), цинковая обманка  $ZnS$  (0,1 – 1%), халькопирит  $CuFeS_2$  (0,05 – 0,1%) и бронит  $Cu_3FeS_3$  (0,01 – 0,05%) [101].

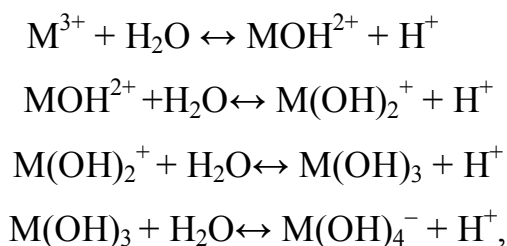
Al, Ga, In присутствуют также в природных водах [99]. Так, содержание их в морской воде следующее: Al – колеблется от следов до 1170 мг/л; концентрация Ga – 0,03 мкг/л, где его главная форма нахождения –  $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ ; In находится в основном в виде  $\text{In}(\text{OH})_2^+$  с концентрацией  $1 \cdot 10^{-7}$  мг/л. Концентрация Al в грунтовых водах –  $14 \div 290$  мг/л, средняя концентрация галлия в речной воде 0,09 мкг/л. In обнаружен в дождевой воде  $(0,002 - 2) \cdot 10^{-7}\%$ .

*Источники поступления в окружающую среду.* Al, Ga, In попадают в природные воды естественным путем при частичном растворении глин и алюмосиликатов, с атмосферными осадками, а также в результате вредных выбросов сточных вод некоторых производств. Например, в промышленно-бытовых сточных водах Киева, которые использовались для орошения при выращивании овощей, был найден Ga в концентрации 0,525 мг/кг [99]. Ga содержится, главным образом, в сточных водах химических, химико-фармацевтических, лакокрасочных и металлургических производств. In содержится в небольших концентрациях в сточных водах металлургических, машиностроительных, приборостроительных радио- и электротехнических, стекольных производств. Al содержится (в мг/л) в сточных водах производства глинозема (10-70), титана (220), алюминия (338-1038), спирта и фенола (800-1000), а также на машиностроительных (1-6) и станкостроительных заводах (6-12), нефтехимических производствах (4,3 – 27), химико-фармацевтических, лакокрасочных, бумажных и текстильных предприятиях. ПДК сульфата алюминия в сточных водах, поступающих на очистные сооружения – 5 мг/л [102].

*Токсическое действие.* Алюминий и его соли отличаются токсическим действием. Для человека токсическое действие при приеме внутрь оказывают следующие дозы соединений алюминия (в мг/кг):  $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$  – 0,2-0,4;  $\text{Al}(\text{OH})_3$  – 3,7-7,3. В качестве предельно допустимой концентрации остаточного алюминия в питьевой воде Всемирная организация здравоохранения рекомендует концентрацию 0,05 мг/л. Галлий и индий, по-видимому, не ядовиты, токсическими свойствами обладают их растворимые в воде соединения. Смертельная доза галлия для крыс при

приеме внутрь – 110-121 мг/кг массы, токсическая концентрация индия составила 5 мг/л [102].

*Состояние элементов в водных растворах.* Ионы  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$  и  $In^{3+}$  в водных растворах гидролизуются. Гидролиз протекает ступенчато с последовательным образованием гидролитических продуктов и возможной их полимеризацией на всех стадиях процесса при увеличении концентрации элемента в растворе до  $10^{-3} - 10^{-2}$  М [103]. Моноядерный гидролиз можно представить так:



где М – Al, Ga, In.

Гидролиз и состояние ионов  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$  и  $In^{3+}$  в водных растворах наиболее полно описаны в работе [104], где представлен анализ данных о константах их мономерного гидролиза ( $pK_r$ ), значениях pH начала осаждения гидроксидов ( $pH_{н.ос.}$ ), pH полного осаждения ( $pH_{п.ос.}$ ) и  $pH_{M(OH)_n}$  – начала образования их нейтральной формы (табл. 1.2).

По склонности к гидролизу элементы можно расположить в ряд  $Ga > In > Al$ . Основность  $M(OH)_3$  изменится в обратном порядке. Ряд кислотности несколько иной:  $Ga > Al > In$ . Гидроксиды  $Al(OH)_3$ ,  $Ga(OH)_3$ ,  $In(OH)_3$  имеют амфотерный характер, причем кислотные свойства выражены у  $In(OH)_3$  слабее, а у  $Ga(OH)_3$  сильнее, чем у  $Al(OH)_3$ . Поэтому именно  $Ga(OH)_3$ , в отличие от гидроксидов  $In(OH)_3$  и  $Al(OH)_3$ , растворим не только в щелочах, но и в растворе  $NH_4OH$ .

На основании представленных в табл. 1.2 констант гидролиза построено распределение ГФ элементов, которое хорошо согласуется со значением pH осаждения их гидроксидов [104].

Элементы-аналоги подгруппы алюминия склонны к образованию комплексов с галогенидами, салициловой кислотой, комплексонами, винной кислотой и др. На основании исследований с сильно основными анионитами [105] установлено, что устойчивость хлоридных комплексов ряда трёхвалентных

элементов уменьшается в последовательности:  $\text{In} > \text{Fe} > \text{Ga} > \text{Al}$ . Для Al наиболее устойчивы фторидные комплексы; фторидные комплексы галлия менее устойчивы, чем алюминия. Хлоридные комплексы элементов подгруппы алюминия в водных растворах гидролизуются с образованием оксихлоридов. В работе [106] показано, что устойчивость галогенидных комплексов индия уменьшается в последовательности:  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ . Анионные комплексы In обладают значительно меньшей устойчивостью по сравнению с катионными комплексами.

Таблица 1.2

### Кислотно-основные характеристики ИМФ Al, Ga и In

Элемент	$pK_{\Gamma}$	$pH_{\text{н.ос.}}$ $pH_{\text{п.ос.}}$ $pH_{\text{M(OH)н.}}$	Характеристика
<b>Al(III)</b> $\text{Al}^{3+}$ $\text{AlOH}^{2+}$ $\text{Al(OH)}_2^+$ $\text{Al(OH)}_3$ $\text{Al(OH)}_4^-$	$pK_{\Gamma 1} = 5,0$ $pK_{\Gamma 2} = 5,5$ $pK_{\Gamma 3} = 6,0$ $pK_{\Gamma 4} = pK_{1\text{кисл}} = 9,4$	$pH_{\text{н.ос.}} = 4$ $pH_{\text{п.ос.}} = 5 \div 7,5$ $pH_{\text{Al(OH)}_3} \approx 5$	Кислотные свойства $K_{\Gamma 4} = K_{1\text{кисл}} = 4 \cdot 10^{-10}$ . Основные свойства $K_{1\text{осн}} = K_{\text{W}}/K_{\Gamma 3} = 1 \cdot 10^{-8}$ . Основные свойства выражены в большей степени, чем кислотные, в 25 раз.
<b>Ga(III)</b> $\text{Ga}^{3+}$ $\text{GaOH}^{2+}$ $\text{Ga(OH)}_2^+$ $\text{Ga(OH)}_3$ $\text{Ga(OH)}_4^-$ $\text{Ga(OH)}_5^{2-}$ $\text{Ga(OH)}_6^{3-}$	$pK_{\Gamma 1} = 2,9$ $pK_{\Gamma 2} = 3,7$ $pK_{\Gamma 3} = 4,5$ $pK_{\Gamma 4} = 6,8$ $pK_{\Gamma 5} = pK_{1\text{кисл}} = 10,3$ $pK_{\Gamma 6} = pK_{2\text{кисл}} = 11,7$	$pH_{\text{н.ос.}} = 3$ $pH_{\text{п.ос.}} = 4 \div 10$ $pH_{\text{Ga(OH)}_3} \approx 3,5$	Кислотные свойства $K_{\Gamma 4} = K_{1\text{кисл}} = 1,4 \cdot 10^{-7}$ . Основные свойства $K_{1\text{осн}} = K_{\text{W}}/K_{\Gamma 3} = 3,2 \cdot 10^{-10}$ . Кислотные свойства выражены в 450 раз сильнее, чем основные.
<b>In(III)</b> $\text{In}^{3+}$ $\text{InOH}^{2+}$ $\text{In(OH)}_2^+$ $\text{In(OH)}_3$	$pK_{\Gamma 1} = 3,5$ $pK_{\Gamma 2} = 4,2$ $pK_{\Gamma 3} = 5,1$ $pK_{\Gamma 4} = 14,1$	$pH_{\text{н.ос.}} = 3$ $pH_{\text{п.ос.}} = 6 \div 10$ $pH_{\text{In(OH)}_3} \approx 4$	Кислотные свойства $K_{\Gamma 4} = K_{1\text{кисл}} = 8 \cdot 10^{-15}$ . Основные свойства $K_{1\text{осн}} = K_{\text{W}}/K_{\Gamma 3} = 10^{-9}$ . $\text{In(OH)}_3$ в большей степени обладает основными свойствами.

Анализируя приведенные литературные данные, можно отметить значительное разнообразие ГФ Ga(III), In(III), Al(III), присутствующих в растворах. Знание этих форм, а также сведения о состоянии поверхности сорбента в

зависимости от рН среды раствора служат отправным пунктом при построении теоретических моделей сорбционного процесса и прогнозировании их практического использования.

*Промышленное получение.* Основные мировые резервы Al, Ga, In связывают с месторождениями бокситов, обычно содержащих  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (49,03%),  $\text{SiO}_2$  (8,77%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (22,00%),  $\text{FeO}$  (3,42%),  $\text{TiO}_2$  (2,78%),  $\text{MgO}$  (0,31%),  $\text{MnO}$  (0,31%),  $\text{CaO}$  (0,34%),  $\text{P}_2\text{O}_5$  (0,22%),  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (0,007%),  $\text{In}$  (0,003%),  $\text{V}_2\text{O}_5$  (0,05%) и др. [107, 108]). В промышленной практике приняты два способа разложения алюминиевых руд: спекание с содой и известняком с последующим выщелачиванием водой и автоклавное выщелачивание растворами гидроксида натрия (метод Байера), в результате которого на каждую тонну глинозема получается около 1,7 тонны красного шлама – основного компонента отходов глиноземного производства [109]. Продукт выщелачивания – пульпа, которая состоит из алюминатного раствора, содержащего до 250 г/л  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При этом, исключительно важной проблемой как с экономической, так и с экологической точек зрения является комплексная переработка сырья, утилизация техногенных и промышленных отходов с последующим выделением и получением ценных полупродуктов. Так при переработке бокситов по способу Байера, не нарушая технологических схем получения алюминия, в результате комплексной переработки сырья и отходов, на долю которой приходится около 5% производственных мощностей, попутно извлекают Zn, Ga, In, Ge, V [110, 111]. Необходимо отметить, что вследствие близости физико-химических свойств Al, Ga и In, при выщелачивании элементы ведут себя одинаково: их большая часть (70-80%) переходит в алюминатный раствор в виде растворимых гидроксокомплексов и  $\text{NaGaO}_2$ , концентрируясь в нем до 0,2 – 0,3 г/л (в пересчете на  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ). Следующая стадия производства – разложение алюминатного раствора – связана с распределением Ga и In между выпадающим осадком гидроксида алюминия и раствором. Известны три способа разложения алюминатных растворов – перемешивание с затравкой гидроксида алюминия (спонтанное разложение), пропускание углекислого газа (карбонизация) и действие  $\text{CaO}$  (известковый способ). В результате того, что константы кислотности

$\text{Ga}(\text{OH})_3$  и  $\text{In}(\text{OH})_3$  несколько больше, чем  $\text{Al}(\text{OH})_3$  [104], то в начальный период в осадок выпадает только  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , а большая часть Ga и In остаются в растворе, где они накапливаются. Например, концентрация Ga в алюминиевых растворах после разложения по способу спекания 50 – 65 мг/л, а в процессе Байера колеблется от 0,07 до 0,15 г/л (0,15– 0,3%), что примерно в 30-50 раз выше, чем в исходном сырье. Сейчас на заводах, работающих по способу Байера, применяется амальгамным способом выделения металлического Ga из алюминатных растворов с использованием вращающегося ртутного катода, а также возможно сорбционное извлечение Ga из щелочных алюминатных растворов [112].

Индий получают главным образом в качестве побочного продукта при комплексной переработке сернистых руд Zn, Pb, Cu, Sn и Cd, содержащих от 0,001 до 1% In [113]. Исходное сырье обрабатывается  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , затем переводится в раствор, из которого посредством гидролитического осаждения (pH 4) выделяется индиевый концентрат, содержащий более 1-2 % In. Более перспективным для выделения In считается метод жидкостной экстракции с использованием в качестве экстрагентов алкилфосфорных кислот (из них особенно эффективной оказалась ди-2-этилгексилфосфорная кислота). Затем следует цементация и рафинирование черного In при помощи химических, электрохимических, дистилляционных и кристалло-физических методов.

На каждой стадии производства необходим контроль за концентрацией элементов-аналогов в многокомпонентных растворах. Такие растворы получают также при кислотной переработке различного вида галлий-индий-содержащих отходов, в том числе при переработке полупроводников, электролитных растворов и т. д. Потребности производства и экологии требуют разработки новых эффективных методов определения Al, Ga, In. Однако сложный состав указанных объектов, наличие мешающих компонентов порождают значительные трудности получения надежных результатов анализа.

Для определения Al(III), Ga(III), In(III) в водных растворах используют химические и физико-химические методы, детальный обзор которых представлен в монографиях [67, 97, 98, 114]. Наиболее часто используют спектральные методы,

среди которых следует выделить атомно-абсорбционную и эмиссионную спектроскопию, флуориметрию и фотометрию.

Конкурентоспособными оказываются комбинированные методы анализа с предварительным концентрированием и разделением микрокомпонентов, среди которых большое распространение получили экстракция, сорбция и хроматография [115-121]. Известные классические экстракционные методы разделения Al, Ga и In основаны на различиях в образовании галогенидных комплексов при изменении концентрации HCl и экстракции их диэтиловым эфиром, метилизобутилкетонем и др. [67, 97, 98]. Например, Ga можно отделить от Al и In из 6N HCl экстракцией диэтиловым эфиром в виде тетрахлоргаллиевой кислоты, которая переходит в органическую фазу. Процент экстракции Ga достигает 99,8%, Al и In при этом полностью остаются в водном растворе. In может быть отделен от Al и Ga экстракцией из растворов 0,25M KI и 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> циклогексаном или в виде фторидного комплекса при экстракции из растворов фтористоводородной кислоты. Al и Ga при этом образуют устойчивые неэкстрагирующиеся фторидные и йодидные комплексы. Экстракционно-фотометрическое определение Ga в присутствии Al возможно с реагентом фенилфлуороном в щелочно-карбонатных растворах при использовании полимерной системы на основе полиэтиленгликоля в качестве экстракционной среды [117]. Известен экстракционный метод разделения Al, Ga, In [119], согласно которому возможно отделить Ga и In от Al, используя в качестве экстракционных реагентов диэтилдитиокарбаминат (при pH 4-6), фенилуксусную кислоту в бензоле или 1-октаноле. В качестве экстрагентов для отделения Ga от In также используют [120, 121] смесь изододецилфосфетановой и диалкилфосфиновой кислот в керосине, экстракцию проводят в противоточном режиме. При этом In извлекается в органическую фазу на 99,6%, коэффициент разделения In/Ga – 212. К недостаткам экстракционных методов относят экологическую небезопасность, а также многостадийность процесса экстракции, которая предусматривает несколько стадий экстракции с отделением органической и водной фаз, что приводит к потерям и увеличению времени анализа.



Значительные успехи в области сорбционного концентрирования и разделения свидетельствуют о возможности замены экстракционных методов на сорбционные или хроматографические, которые не уступают им по эффективности и характеризуются экологической безопасностью, простотой выполнения и возможностью сочетания их с различными прямыми методами детектирования элементов в фазе сорбента (например, СДО или ВК тест-методики), что исключает стадию элюирования и снижает предел определения [122]. Традиционно в качестве коллекторов для разделения и концентрирования элементов подгруппы алюминия используют неорганические сорбенты (в том числе гидратированные оксиды), ионообменные и хелатные смолы [123-126]. При этом к сорбентам выдвигается ряд требований, таких как достаточная сорбционная емкость, селективность, химическая и механическая стабильность и возможность десорбции сорбированного вещества. Высокой селективностью по отношению к элементам-аналогам подгруппы алюминия отличаются хелатные смолы. В качестве модификаторов матрицы используют этилентриаминтетрауксусную кислоту, привитую к стиролдивинилбензольному сополимеру [123], бис-карбоксиметиламинные функциональные группы на полистирольных смолах [124] и др. Однако недостатком хелатообразующих сорбентов является сложность десорбции сорбированных комплексов и проблематичность способов получения, предусматривающих модифицирование смолы органическими реагентами.

Широкое распространение в практике разделения и концентрирования элементов-аналогов получили ионообменные смолы, которые являются доступными и эффективными сорбентами. Для разделения  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ , например, используется катионит AG50W-X4 [127]. Смесь ионов, содержащую по 5 мг  $Ga^{3+}$  и  $In^{3+}$ , 10 мг  $Al^{3+}$  в 0,1М растворе HBr и  $Br_2$  пропускают через колонку с 2г катионита со скоростью  $2,5 \pm 0,5$  мл/мин. Адсорбированные элементы последовательно элюируют: In – 0,2М раствором HBr в 80% ацетоне, Ga – 0,3М раствором HCl в 90% ацетоне, Al – 3М водным раствором HCl. Недостатком таких сорбентов являются химическая и механическая неустойчивость и недостаточная селективность извлечения. Разделение элементов основывается не на селективном извлечении из

растворов, а на селективной десорбции необходимых элементов с помощью подобранных элюентов, что затрудняет процесс разделения и приводит к разбавлению концентратов.

Наиболее интересными, на наш взгляд, являются оксигидратные сорбенты (см. 1.1.3), в том числе и кремнеземы, которые часто не уступают по избирательности ионообменным смолам, имея при этом повышенную термическую, радиационную и химическую стабильность, а также характеризуются относительной простотой синтеза, экологической безопасностью и возможностью их использования в методах твердофазно-спектроскопического и тест-определения, вследствие отсутствия окраски. Эти методы основаны на прямом определении спектроскопических характеристик комплексов элементов с реагентами на поверхности твердой фазы, что способствует одновременному повышению чувствительности и избирательности, а также значительно сокращает время проведения эксперимента. При этом возможна сорбция получаемых в растворе комплексов [127], сорбция иона на обработанном соответствующим реагентом сорбенте (твердофазный реагент) [128-131] и сорбция иона с последующим образованием комплекса на твердой фазе [132].

### Выводы к разделу 1

1. Поверхность гидратированных оксидов полифункциональна. В результате, многие процессы на их поверхности зависят не только от состояния гидроксильного покрова (концентрации и типов ОН-групп), но и от состояния адсорбированной воды (ее концентрации, строения кластеров, их распределения по поверхности, наличия сольватированных ионов типа  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$  и др.).
2. Несмотря на отмеченное разнообразие взглядов на механизм сорбции (электростатический, ионнообменный, хемосорбционный, гетерогенный гидролиз), имеется единое мнение, что сорбционное извлечение КМ оксигидратами носит кислотно-основной характер.
3. Суммарный эффект сорбции на оксигидратах является результатом одновременного действия многих факторов: физико-химических характеристик сорбентов и сорбата, концентрации ионов водорода, которая, с одной стороны, определяет соотношение нейтральных и ионных форм сорбата, с другой – состояние поверхности; а также участием адсорбированной воды в сорбционных процессах.
4. Одним из актуальных вопросов теории сорбции из водных растворов различных веществ остаются исследования их ионно-молекулярных равновесий и поверхностных явлений, связанных с движением химических частиц в пограничных межфазных слоях.
5. В числе наиболее перспективных методов разделения и концентрирования  $\text{Al(III)}$ ,  $\text{Ga(III)}$ ,  $\text{In(III)}$  можно выделить сорбционные методы с использованием гидратированных оксидов, механизм и причины сорбции на поверхности которых остаются до сих пор малоизученными, что существенно тормозит их широкое практическое использование.

## РАЗДЕЛ 2

### МАТЕРИАЛЫ, АППАРАТУРА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

#### 2. 1. Используемые реактивы, растворы, сорбенты и приборы

- *Исходные растворы  $Sb^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  с концентрацией 100 мкг/мл готовили из стандартных образцов аттестованных, предоставленных СКТБ с ОП ФХИ им. А.В. Богатского НАН Украины, с содержанием  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  – 10 мг/мл ;  $Sb^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$  – 1 мг/мл. Рабочие растворы, 10 мг/мл, готовили соответственно разбавлением исходных растворов в день проведения эксперимента.*
- *Растворы ксиленолового оранжевого, 0,1 %; 0,05% и  $1 \cdot 10^{-3}$ -М водные, готовили растворением соответствующей массы реактива, квалификации «ч.д.а.» в определенном объеме дистиллированной воды;*
- *Раствор 4-(2-пиридилазо)-резорцина, 0,1% водный.*
- *Раствор лимонной кислоты, 10% водный.*
- *Раствор диметилглиоксима, 1 % водный.*
- *Раствор 2,7-дихлорохромотроповой кислоты, 1% водный. Готовили растворением 1 г двуназиевой соли хромотроповой кислоты в воде, добавляли 20 мл 2% раствора аскорбиновой кислоты и доводили водой до 100 мл. Хранили в темной посуде.*
- *Нитрозо-Р-соль, 0,1% водный раствор. Раствор хранят в посуде из темного стекла.*
- *Органические Р: этиловый спирт, 96 %; ацетон; ацетонитрил; диметилсульфоксид.*
- *Сульфосалициловая кислота, 10% водный.*
- *Раствор аммиака, 10% водный.*
- *раствор йодида калия, 40% водный.*
- *Ацетатный буферный раствор с рН 6,0.*

Готовили прибавлением 50 мл 1М раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$  к 52,3 мл 1М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и доводили дистиллированной водой до метки (расчет на 500 мл).

– *Буферный раствор с рН 5,8.*

Готовили прибавлением 50 мл 1М раствора  $\text{NaOH}$  к 53,7 мл 1М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (расчет на 500 мл)

– *Буферный раствор с рН 4,8.*

Готовили прибавлением 50 мл 1М раствора  $\text{NaOH}$  к 87,2 мл 1М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (расчет на 500 мл)

– *Ацетатный буферный раствор рН 7,0.*

Готовили прибавлением к 54 мл 2М раствора уксусной кислоты 2М раствора ацетата натрия до метки (расчет на 1 л).

– *Гликолевый буферный раствор с рН 3.*

Готовили смешиванием 179 мл 1М раствора  $\text{HCl}$  с 821 мл 1М раствора гликоля.

– *Формиатный буферный раствор с рН 3,5.*

Готовили растворением в воде 60 мл муравьиной кислоты и 28 г  $\text{NaOH}$  и разбавляют раствор до водой до 1л.

– *Буферный раствор с рН 10,0.*

Готовили растворением 26г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в воде, добавлением 85 мл концентрированного раствора и разбавляют водой до до 1л.

– *Раствор  $\text{KCN}$ , 10% водный.*

– *Раствор аскорбиновой кислоты, 1%, 2 % водный, свежеприготовленный.*

– *Раствор комплексона III, 0,025М.*

– *Раствор хлорводородной кислоты 1М, готовили из концентрированной кислоты, квалификации «х.ч.», разведением.*

– *Раствор ацетата натрия, 25% водный.*

– *Раствор персульфата калия, 4% водный.*

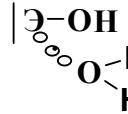
– *Растворы серной кислоты (1:1, 1М, 0,1М), готовили из концентрированной кислоты, квалификации «х.ч.», разведением.*

– *Растворы гидроксида натрия (3М, 1М, 0,1М), готовили растворением соответствующих навесок реактива (ч.д.а.).*

*Используемые сорбенты:* прокаленный при 400°C смешанопористый гидратированный диоксид олова (ГДО), гранулированный и термообработанный при 200°C гидратированный диоксид титана (ГДТ), непористый аэросил А-300 и аэросил, модифицированный на 99,9% диметилхлорсиланольными фрагментами, марки К-7-30 (ДМХСА). Основные характеристики сорбентов приведены в табл. 2.1. Так как ДМХСА гидрофобен, перед началом сорбции катионов из водных растворов проводили его предварительную гидрофилизацию нанесением на поверхность (импрегнированием) ПР по методике 2.2.

Таблица 2.1

### Основные физико-химические характеристики используемых сорбентов

Сорбент	Поверхностные группы	$S_{уд.}, \text{ м}^2/\text{г}$	$\text{pH}_{ТНЗ}$	$C_{ОНгрупп} \text{ ммоль}/\text{м}^2$	$\text{pK}_1$	$\text{pK}_2$	Лит-ра
ГДО	$ \text{Э}-\text{ОН}$	-	3,8-5,0	2-10	7,3	9,4	[1]
ГДТ	$ \text{Э}-\text{O}$	-	4,0-5,0	2-10	7,1	10,0	[1]
А-300	$ \text{Э}-\text{ОН}$ 	300	2,5-3,5	8-9	5,8	7,0	[4]
ДМХСА	$ \text{Si}-\text{ОН}$ $ \text{SiO}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	300	2,5-3,5	0,05	5,60	6,24	[4]

- *Приборы и аппаратура:* весы аналитические ВЛР-200, иономер универсальный ЭВ-74, стеклянный электрод марки ЭСЛ, хлоридсеребряный электрод марки ЭВЛ-1МЗ-50, мешалка магнитная, спектрофотометр СФ-18, спектрофотометр СФ-56, установка механического встряхивания с термостатом открытого типа Еран-357, атомно-абсорбционный спектрофотометр «Сатурн-2», спектральные лампы с полым катодом типа ЛСП, диспергатор ультразвуковой УЗДН-А.

## 2.2. Методика импрегнирования поверхности ДМХСА полярными растворителями-гидрофилизаторами

На аналитических весах взвешивали 0,1г сорбента, помещали навеску в коническую колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и с целью гидрофиллизации поверхности ДМХСА добавляли необходимый объем органического Р, избыток которого удаляли высушиванием. В качестве растворителей-гидрофилизаторов использовали Р – этанол (**Et**), диметилсульфоксид (**DMSO**), ацетон (**Ac**), ацетонитрил (**AcN**). Выбор указанных Р обусловлен способностью гидрофилизировать поверхность ДМХСА, а также различиями их физико-химических и геометрических характеристик (*l* – длина, *m* – ширина молекул) (табл. 2.2.).

Таблица 2. 2

### Физико-химические [133] характеристики Р-гидрофилизаторов

Растворитель	Ацетонитрил <b>AcN</b>	Ацетон <b>Ac</b>	Этанол <b>Et</b>	Диметил- сульфоксид <b>DMSO</b>
Диэлектрическая проницаемость, $\epsilon$	37,5	20,7	24,3	48,9
Донорное число, DN	14,1	17,0	19,6	28,9
Акцепторное число, AN	18,9	12,5	37,9	19,3

## 2.3. Методика проведения сорбции катионов металлов на гидратированных диоксидах и ДМХСА

Сорбция вышеупомянутых металлов изучалась в статических условиях при постоянном перемешивании (частота 150 циклов/мин) в интервале концентраций металлов  $1 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>, где исследуемые элементы существуют только в форме моноядерных частиц [104]. На аналитических весах взвешивали заданное количество сорбента, помещали в коническую колбу вместимостью 100 мл. Затем в стаканы на 50 см<sup>3</sup> отбирали определенные объемы стандартных растворов исследуемых КМ. Необходимые значения рН среды устанавливали добавлением растворов H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH, NH<sub>4</sub>OH (0,1-3,0 моль/дм<sup>3</sup>) и контролировали с помощью электродной системы, состоящей из стеклянного электрода марки ЭСЛ, хлоридсеребряного электрода марки ЭВЛ-1МЗ-50 и иономера универсального ЭВ-

74. Полученные растворы переносили в мерные колбы на 25 см<sup>3</sup> и доводили до метки водой с определенным значением рН. Полученные растворы количественно переносили в конические колбы с сорбентом (ДМХСА предварительно гидрофилизировали Р по методике, представленной в 2.2). Если возникала необходимость, корректировали рН суспензии и помещали для сорбции в установку механического встряхивания с термостатом открытого типа ЕIran-357. После установления равновесия концентрат отделяли от раствора и в последнем определяли остаточную концентрацию КМ методами ААС или СФМ.

Степень сорбции (S, %) сорбата рассчитывали по формуле:  $S = (c_0 - c_p) \cdot 100 / c_{исх}$ , где  $c_0$  и  $c_p$  – исходная и равновесная концентрации ионов в растворе, моль/л.

Величину сорбции ( $a$ , моль/г) рассчитывали из разности концентраций исходного раствора сорбата и раствора после сорбции по формуле:  $a = (c_{исх} - c_p) \cdot V / m$ , где  $V$  – объем сорбционного раствора, л;  $m$  – масса сорбента, г.

Коэффициент разделения (K) рассчитывали как отношение коэффициентов распределения двух разделяемых катионов в момент установления равновесия:

$K = \alpha(M_1) / \alpha(M_2)$ , где  $\alpha(M) = (c_{исх} - c_p) / c_p$ .

#### **2.4. Спектрофотометрические методики контроля полноты сорбции исследуемых катионов металлов**

Равновесную концентрацию КМ (Sb(III), Bi<sup>3+</sup>, Ti(IV), Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>) в жидкой фазе определяли СФМ согласно методикам [114, 134-137], представленным в приложении (табл. 1). Обработка данных и построение графиков производилось по методу наименьших квадратов.

#### **2.5. Методика атомно-абсорбционного определения Ga(III) и In(III) [138,139]**

Равновесную концентрацию Ga(III) и In(III) контролировали атомно-абсорбционным методом с использованием спектрофотометра «Сатурн», источником первичного излучения служили соответствующие спектральные лампы с полым катодом типа ЛСП. Аналитические спектральные линии Ga и In: 287,4 и 304,0 нм соответственно. Ширина щели монохроматора – 0,2 мм. При этом исследуемые



растворы распыляли в пламя ацетилен-воздух и на высоте его фотометрируемой зоны над щелью горелки – 5мм регистрировали поглотительную способность их атомов. Концентрацию Ga(III) и In(III) находят по градуировочному графику. В приведенных условиях нижняя граница определения концентраций Ga составляет – 0,1, а In – 0,05 мкг·мл<sup>-1</sup> при величине относительного стандартного отклонения  $S_r$  не более 0,11.

## **2. 6. Методика десорбции Ga(III) и In(III) с поверхности ДМХСА с использованием УЗИ**

Десорбцию Ga(III) и In(III) с поверхности сорбентов проводили в динамическом режиме с помощью различных элюентов или ультразвукового излучения (УЗИ) (диспергатор ультразвуковой УЗДН-А). В качестве элюентов использовали дистиллированную воду, растворы солей аммония и щелочных металлов (0,1÷1.0 моль·дм<sup>-3</sup>), а также растворы серной кислоты с концентрацией 0,01÷1.0 моль·дм<sup>-3</sup> объемом 5÷50 см<sup>3</sup>.

Десорбцию с поверхности ДМХСА при использовании УЗИ проводили по следующей методике. В стакан объемом 50мл количественно переносили концентрат, предварительно отделенный от раствора и высушенный после сорбции, прибавляли 0,5 мл этанола, 10мл водного раствора с рН=2. В стакан с исследуемой смесью вводили коническую насадку. Включали диспергатор, предварительно настроив прибор. Десорбцию изучали в зависимости: от времени УЗИ в интервале 1÷40 минут; от рН раствора в интервале от 1÷8; а также от интенсивности излучения. Частота ультразвукового диспергатора 22кГц.

Степень десорбции (D, %) сорбатов рассчитывали по формуле:  $D = V \cdot c_{\text{дес}} \cdot 100 / a \cdot m$ , где  $c_{\text{дес}}$  – концентрации адсорбата в растворе после его десорбции, моль·дм<sup>-3</sup>;

## **2. 7. Методика твердофазно-спектрофотометрического определения Ga(III) и In(III) в фазе сорбента**

При исследовании спектров диффузного отражения (ДО) элементов в фазе сорбента (ДМХСА), в первую очередь проводили сорбцию согласно 2.3. Концентрат

высушивали в эксикаторе над слоем безводного силикагеля. Потом сорбент обрабатывали 2 мл 0,1 % раствора КО с рН=2,5 и через 20 минут регистрировали спектры ДО образцов на спектрофотометре СФ-56 относительно холостой пробы сорбента. Так как спектры ДО твердых образцов зависят от размера частиц, исследуемые концентраты помещали в агатовую ступку и растирали в течение 5-10 минут до получения однородной массы. Подготовленный образец помещали в кварцевую кювету и в соответствии с природой образца регистрировали спектры ДО в видимой области. Спектры регистрировали с помощью персонального компьютера, соединённого с спектрофотометром СФ-56 в варианте диффузного отражения. Значения функции Гуревича-Кубелки-Мунка рассчитывали по формуле:  $F(R) = (1-R)^2/2R$ , где R – коэффициент ДО (абсолютное отражение).

## 2. 8. Методика получения цветометрических шкал при визуально-колориметрическом определении Ga(III) и In(III) в фазе сорбента

Наряду с коэффициентом диффузного отражения метод СДО позволяет измерять также цветометрические характеристики окрашенных комплексов: цветовое различие по светлоте ( $\Delta L$ ); цветовое различие по насыщенности ( $\Delta S$ ); разнооттеночность ( $\Delta E$ ); цветовое различие по цветовому тону ( $\Delta T$ ); показатель белизны (W); цветовые координаты ( $\Delta a$  и  $\Delta b$ ) [140, 141], которые позволяют количественно охарактеризовать цвет (M) полученных концентратов. Все перечисленные параметры можно рассчитать с помощью формул, приведенных в табл. 2.3.

Таблица 2.3

### Аналитические параметры для регистрации изменения цвета [141]

№	Цветометрическая функция*	Название цветометрической функции
1.	$\Delta L = L_0 - L$	Цветовое различие по светлоте
2.	$\Delta S = S - S_0$	Цветовое различие по насыщенности
3.	$\Delta E = [(\Delta a)^2 + (\Delta b)^2 + (\Delta L)^2]^{1/2}$	Разнооттеночность
4.	$\Delta T = (\Delta E^2 - \Delta L^2 - \Delta S^2)^{1/2}$	Цветовое различие по цветовому тону
5.	$W = 100 - \Delta E$	Показатель белизны
6.	$\Delta a = a - a_0$	Цветовая координата
7.	$\Delta b = b - b_0$	Цветовая координата

\*L, a, b, S, L<sub>0</sub>, a<sub>0</sub>, b<sub>0</sub>, S<sub>0</sub> – координаты цвета исследуемого образца и образца сравнения, соответственно.

Далее выделяли наиболее значимый цветиметрический параметр, который использовали при выборе шага изменения концентрации Ga(III) и In(III) в соответствующих тест-шкалах.

Для разработки имитационных цветиметрических шкал применяли подходы системы RGB с использованием графического редактора Paint.Net.

Для этого изучен вклад геометрических параметров каждой из систем в цветиметрические функции, входящие в основные цветиметрические уравнения:  $M=rR+gG+bB$ , где  $M$  – цвет;  $r, g, b$  – координаты цветности;  $R, G, B$  – координаты цвета в системе RGB. Измерить цвет  $M$  – означает определить три его составляющие, три координаты цвета:  $r, g, b$ , которые в свою очередь являются трёхцветными коэффициентами, входящими в цветиметрическое уравнение.

Для тест-определения концентрации Ga и In обрабатывали раствором KO и сравнивали полученный цветовой эффект с разработанными имитационными шкалами.

### РАЗДЕЛ 3

## СОРБЦИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ ГИДРАТИРОВАННЫМИ ОКСИДАМИ КРЕМНИЯ (IV), ОЛОВА (IV) И ТИТАНА (IV)

Несмотря на значительные успехи в изучении механизма сорбции КМ на поверхности  $\text{ЭО}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [20-29], многие вопросы этой важной проблемы все еще остаются нерешенными. Наиболее известные сорбционные процессы, такие как ионный обмен, комплексообразование, образование водородных связей и ионных пар, можно описать с позиций протолитической теории кислот и оснований [27]. В этом случае основной характеристикой, ответственной за различия в сорбции, могут быть кислотно-основные свойства компонентов гетерогенной системы. В качестве сорбентов при этом интересны  $\text{ЭО}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , гидроксильные группы которых близки по протолитическим характеристикам, что позволяет при неизменном механизме сорбции заметить тонкие различия в сорбционной способности оксигидратов. Поэтому для возможности сравнения адсорбционной способности исследуемых  $\text{ЭО}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  были выбраны диоксиды, имеющие близкие значения  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ , удельной поверхности и концентрации ОН-групп – аэросил А-300, ГДО и ГДТ (табл. 2.1). В тоже время, учитывая определяющее влияние слоя адсорбированной воды при образовании адсорбционных центров  $\text{ЭО}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , а также ее роль, наряду с кислотностью среды, в формировании состава ИМФ и выделении из них наиболее сорбционноактивных, становится очевидным необходимость учитывать и вклад адсорбированной воды при формировании механизма сорбции КМ  $\text{ЭО}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . По-видимому, влияние гидролиза КМ на механизм их сорбции должно наглядно проявляться для ЛГК, например элементов подгруппы алюминия. Поэтому цель дальнейших экспериментов – исследование механизма и оптимизация условий сорбции элементов-аналогов Al(III), Ga(III), In(III), а также элементов отличающихся по кислотно-основным характеристикам (Sb(III), Bi(III), Ti(IV), Fe(III), Cr(III), Zn(II), Co(II), Pb(II), Ni(II)) на поверхности  $\text{ЭО}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с учетом участия

адсорбированной воды в процессах сорбции и кислотно-основных характеристиках компонентов гетерогенных систем.

### 3.1. Оптимизация условий сорбции $\text{Sb(III)}$ , $\text{Bi(III)}$ , $\text{Ti(IV)}$ , $\text{Al(III)}$ , $\text{Ga(III)}$ , $\text{In(III)}$ , $\text{Fe(III)}$ , $\text{Cr(III)}$ , $\text{Zn(II)}$ , $\text{Co(II)}$ , $\text{Pb(II)}$ , $\text{Ni(II)}$ из водных растворов гидратированными диоксидами [142]

Для выяснения механизма сорбции КМ гидратированными диоксидами в первую очередь необходимо установить оптимальные условия сорбции для всех рассматриваемых гетерогенных систем, т. е. определить такие значения параметров сорбции (масса навески сорбента, величина рН, время контакта фаз), при которых достигается максимальная степень извлечения данных элементов из водных растворов. На основании предварительных опытов было установлено, что для проведения экспериментов в одинаковых условиях и достижения при этом полноты извлечения достаточно 60 минут. Как видно из рис. 3.1, сорбционное равновесие в исследуемых системах устанавливается при соотношении фаз Т : Ж = 1 : 250, и не зависит от природы сорбируемого иона и  $\text{ЭО}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Поэтому в ходе последующих экспериментов все исследуемые сорбционные системы содержали 0,1г оксигидратного сорбента и  $25\text{см}^3$  водного раствора с заданной концентрацией соответствующего КМ.

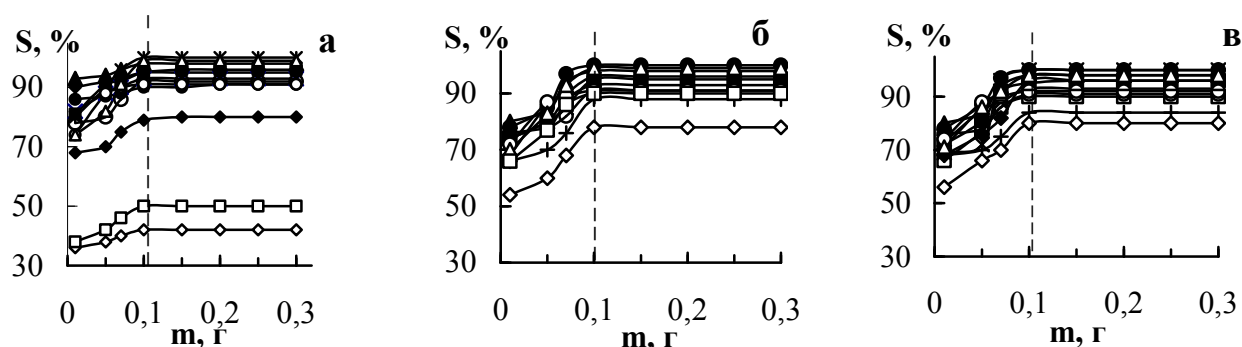


Рис. 3. 1. Зависимость степени сорбции исследуемых КМ ( $-\Delta-$   $\text{Zn(II)}$ ,  $-\circ-$   $\text{Pb(II)}$ ,  $-\diamond-$   $\text{Co(II)}$ ,  $-\square-$   $\text{Ni(II)}$ ,  $-\text{ж}-$   $\text{Ti(IV)}$ ,  $-\times-$   $\text{Sb(III)}$ ,  $-\text{+}-$   $\text{Bi(III)}$ ,  $-\blacksquare-$   $\text{Ga(III)}$ , 2  $-\blacktriangle-$   $\text{In(III)}$ , 3  $-\bullet-$   $\text{Al(III)}$ , 4  $-\blacklozenge-$   $\text{Fe(III)}$ , 5  $-\ominus-$   $\text{Cr(III)}$ ) гидратированными диоксидами а – А-300; б – ГДТ; в – ГДО от массы сорбента.

Несомненно, одним из важнейших параметров, определяющих эффективность сорбционных процессов, является рН среды. Величина рН, с одной стороны, определяет разнообразие ИМФ КМ, а с другой стороны – оказывает влияние на состояние адсорбционных центров поверхности сорбента. Поэтому изучение влияния кислотности среды на сорбцию вышеуказанных элементов поверхностью  $\text{ЭО}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  –  $S=f(\text{pH})$ , позволит выявить наиболее общие тенденции, отражающие связь между сорбционным сродством компонентов гетерогенных систем и их природой, что в данном случае необходимо для построения реальной модели процесса сорбции. Анализ форм полученных зависимостей позволил сформировать три группы элементов в соответствии с типом кривой. Типичные кривые зависимостей  $S=f(\text{pH})$  для КМ, гидролизующихся при рН 6÷8 –  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , представлены на рис. 3.2(I а,б,в); для растворов ЛГК, гидролиз которых протекает в кислой области –  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Ti (IV)}$  и  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  – на рис. 3.2(II а,б,в) и (III а,б,в) соответственно. В табл. 1 представлены значения рН, соответствующие максимальной сорбции исследуемых элементов  $\text{ЭО}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  –  $\text{pH}_{\text{опт}}$ , значения  $\text{pH}_{1/2}$  – значение рН, соответствующее 50% сорбции исследуемых элементов (сорбционный показатель), а также основные физико-химические характеристики сорбируемых КМ, где  $\text{pK}_r$  – константы гидролиза ИМФ КМ,  $\text{pH}_{\text{Me}(\text{OH})_n}$  – рН начала образования нейтральной ГФ для данного элемента [104].

Как следует из рис. 3.2(I а,б,в), для КМ  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , гидролизующихся в щелочной области, максимальное извлечение их приходится на  $\text{pH}_{\text{опт}} = 6\div 8$ , что значительно больше величины  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  для А-300, ГДТ и ГДО (табл. 2.1). Однако, отмеченное значение  $\text{pH}_{\text{опт}}$  для  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  близко значению  $\text{pH}_{\text{Me}(\text{OH})_n}$  в разбавленных водных растворах, равных 6,0; 7,8; 8,0 и 9,0 соответственно. Это дает нам основание предположить, что в данном случае приоритетной формой в качестве сорбата выступает нейтральная молекула  $\text{Me}(\text{OH})_2$ , наличие которой в растворе обуславливает их максимально возможное извлечение А-300, ГДТ и ГДО. С другой стороны, как следует из рис. 3.2(IIа,б,в), максимум сорбции для указанных элементов связан и с кислотно-основными свойствами указанных сорбентов. Так, в случае аэросила А-300 как более кислотного  $\text{ЭО}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (табл. 2.1) сорбция  $\text{Ni(II)}$  и

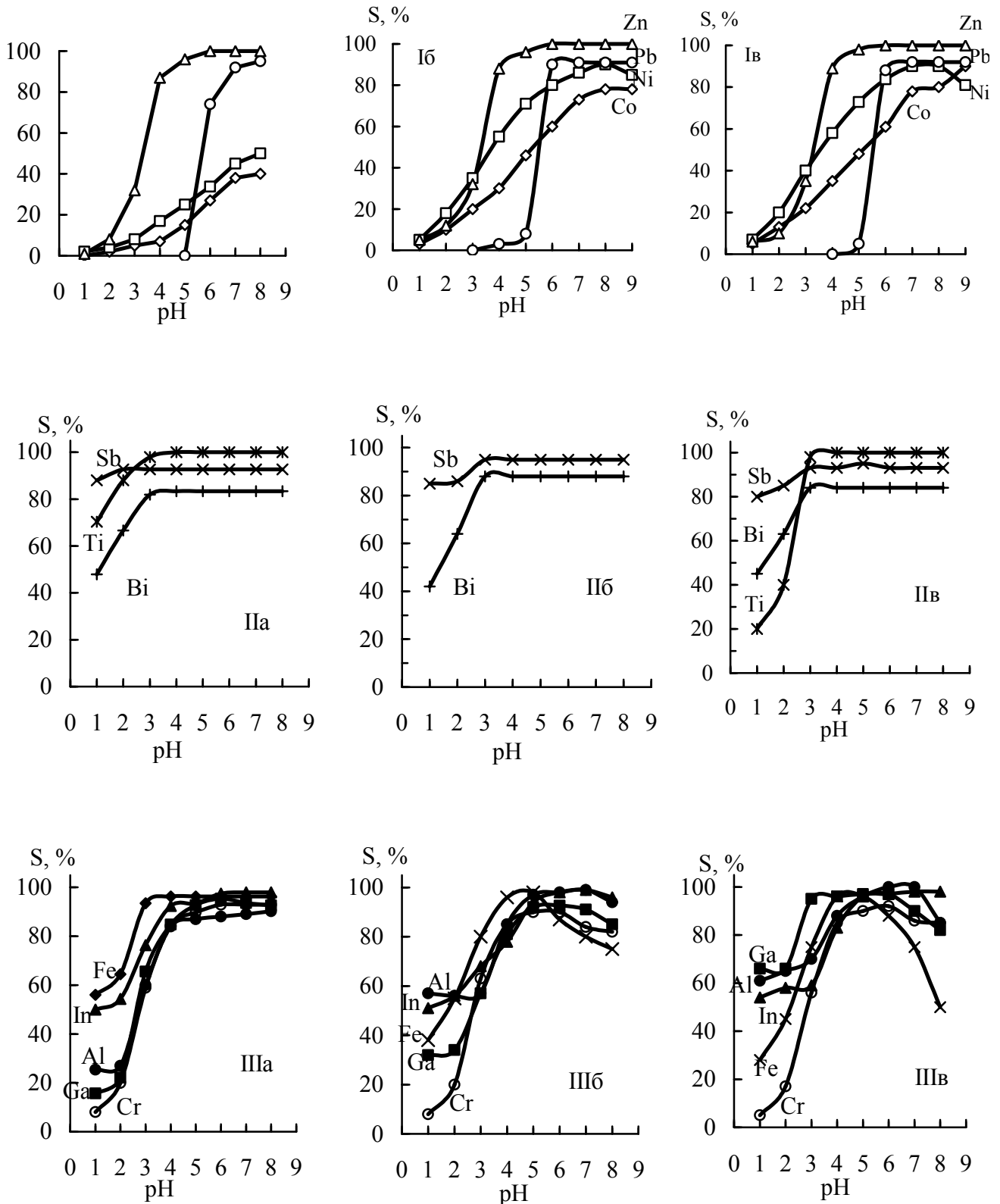


Рис. 3. 2. Зависимость степени сорбции исследуемых катионов оксигидратными сорбентами от pH раствора: **а** – А-300; **б** – ГДТ; **в** – ГДО. **I**:  $-\Delta$ –Zn(II),  $-\circ$ –Pb(II),  $-\diamond$ –Co(II),  $-\square$ –Ni(II); **II**:  $-\times$ –Ti(IV),  $-\ast$ –Sb(III),  $-\ast$ –Bi(III); **III**:  $-\blacksquare$ –Ga(III),  $2-\blacktriangle$ –In(III),  $3-\bullet$ –Al(III),  $4-\blacklozenge$ –Fe(III),  $5-\circ$ –Cr(III).

Co(II) не превышает  $\approx 50\%$  и  $\approx 40\%$ , в отличие от ГДО, где степень извлечения их достигает  $\approx 90\%$  и  $\approx 80\%$ , соответственно. Заметное извлечение указанных элементов при  $pH_{\text{опт}} 7 \div 8$ , с нашей точки зрения, в основном осуществляется за счет образования оловых связей между нейтральной молекулой  $Me(OH)_2$  и недиссоциированными поверхностными группами, а также вследствие электростатических взаимодействий между оставшимися не до конца гидратированными катионными формами металлов и частично депротонированными гидроксогруппами  $ЭO_2 \cdot nH_2O$ . Подтверждением сказанного может быть практически полное отсутствие сорбции Ni(II) и Co(II) при pH 1 и 2 на аэросиле А-300 и небольшая их сорбция (15-20%) ГДО по причине того, что в данной области pH они находятся исключительно в форме негидратированных катионов ( $Ni^{2+}$  и  $Co^{2+}$ ), а сама поверхность рассматриваемых  $ЭO_2 \cdot nH_2O$  имеет небольшой положительный заряд вследствие частичной протонизации поверхностных OH-групп.

Таблица 3.1

**Константы мономерного гидролиза ионно-молекулярных форм исследуемых элементов [104] и pH их максимальной ( $pH_{\text{опт}}$ ) и половинной ( $pH_{1/2}$ ) сорбции на гидратированных диоксидах А-300, ГДО, ГДТ**

M	$pK_r$ $M^{n+}$	$pK_r$ $M(OH)^+_{n-1}$	$pH_{M(OH)_n}$	$pH_{1/2}$			$pH_{\text{опт}}$		
				А-300	ГДО	ГДТ	А-300	ГДО	ГДТ
<b>Sb</b>	-0,61	1,05	0,5	-2,0	-2,0	-1,5	2,0	3,0	3,0
<b>Bi</b>	1,30	2,40	0	0,5	1,0	1,0	3,0	3,0	3,0
<b>Ti</b>	-0,70	3,24	1,0	-0,2	-2,0	-	3,0	3,0	—
<b>Ga</b>	2,90	4,40	3,0	2,0	1,5	2,0	4,0	4,0	5,0
<b>In</b>	3,50	5,10	4,5	2,0	1,7	2,0	4,0	5,0	5,0
<b>Al</b>	5,00	6,00	6,0	2,5	2,5	3,0	4,0	5,5	6,0
<b>Fe</b>	2,58	5,61	4,0	1,5	2,0	2,0	3,5	4,0	4,0
<b>Cr</b>	4,20	6,80	6,0	2,5	2,8	3,0	4,5	5,0	5,0
<b>Zn</b>	7,7	9,10	6,0	4,0	4,0	4,5	5,0	5,0	5,0
<b>Pb</b>	7,50	10,0	7,8	3,5	3,5	4,0	6,0	7,0	7,0
<b>Ni</b>	9,00	-	8,0	5,0	4,0	5,0	8,0	8,0	8,0
<b>Co</b>	9,80	-	9,0	6,0	5,0	5,5	8,0	8,0	8,0



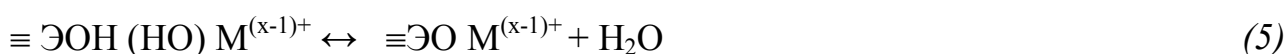
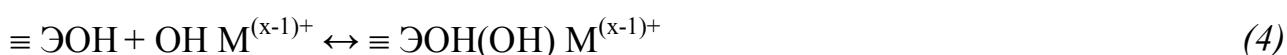
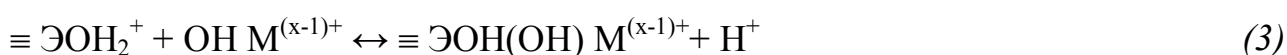
Несколько иная картина (рис. 3.2 II(а,б,в) и III(а,б,в)) сорбционного поведения на  $\text{ЭО}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  характеризует элементы, гидролиз которых начинается в кислой области ( $\text{pH}=0\div 5$ , табл. 3. 1). В отличие от  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , сорбционное извлечение ЛГК в разной степени интенсивности происходит во всей исследуемой области  $\text{pH}$  ( $1\div 9$ ). При этом все без исключения ЛГК заметно сорбируются ( $25\div 90\%$ ) даже при  $\text{pH}$  1, а практически полное извлечение ЛГК происходит в области  $\text{pH}$   $3\div 5$ , т.е. вблизи значения  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  соответствующего  $\text{ЭО}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (табл. 3.1). Это обусловлено тем, что сорбция в этом случае осуществляется за счет комплексообразования между нейтральными молекулами сорбата, которые образуются в растворе уже в кислых средах ( $\text{pH}$   $1\div 4$ ), и поверхностными нейтральными гидроксильными группами, как только они появляются на поверхности в результате депротонизации изначально частично протонированных гидроксильных групп ( $\equiv\text{ЭОН}_2^+$ ).

Для ряда элементов ( $\text{Al(III)}$ ,  $\text{Ga(III)}$  и  $\text{Fe(III)}$ ) при  $\text{pH} > 6$  (особенно для ГДО и ГДТ) происходит снижение сорбции в пределах 30-50%. Можно предположить, что такое понижение сорбции для данных элементов связано с образованием анионных ГФ, что и обуславливает их отталкивание от частично депротонированных гидроксогрупп поверхности. Учитывая вышесказанное, можно с уверенностью считать, что основной САФ всех исследуемых элементов является нейтральная ГФ –  $\text{M(OH)}_n$ , наличие которой в растворе обуславливает их максимальное извлечение  $\text{ЭО}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Однако, для ЛГК, как видно из рис. 3,2 II(а,б,в) и III(а,б,в), механизм сорбции усложняется: с одной стороны, наблюдается заметное извлечение в кислой области ( $\text{pH}$   $1\div 2$ ), а с другой стороны – значение  $\text{pH}_{\text{опт}}$  сорбции близко к значению  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  сорбента и не всегда соответствует  $\text{pH}$  образования нейтральной ГФ металла в растворе  $\text{M(OH)}_n$  (табл. 3.1).

Известно [25, 45], что частичная, а порой и заметная сорбция элементов в кислой области до  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  является проявлением так называемого кажущегося ионного обмена, который тесно связан с процессами как протонизации поверхностных гидроксогрупп, так и с процессами акватации КМ в поверхностном

гидратном слое с образованием соответствующих катионных ГФ (гетерогенный гидролиз).

В нашем случае за сорбцию ЛГК из кислых сред, соответствующих  $pH < pH_{ТНЗ}$ , ответственны катионные гидроксокомплексы, способные к кажущемуся ионному обмену в кислых средах, осложненному процессами акватации КМ в приповерхностном слое сорбента согласно приведенным уравнениям:

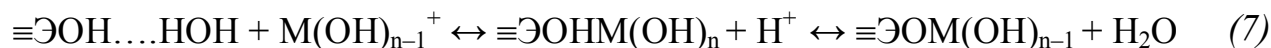
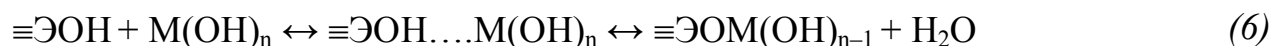


где Э – Si, Sn, Ti; M – Al(III), Ga(III), In(III), Bi(III), Sb(III), Ti (IV), Fe(III).

Очевидно, относительное содержание ЛГК и их гидроксокатионов обуславливает различие в степени извлечения их  $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при  $pH < pH_{ТНЗ}$ . Сравнение степени извлечения элементов подгруппы алюминия поверхностью  $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при  $pH \ 1$  ( $S_{A-300, Al} \approx 30\%$ ,  $S_{ГДТ, Al} \approx 50\%$ ,  $S_{ГДО, Al} \approx 60\%$ ,  $S_{A-300, Ga} \approx 25\%$ ,  $S_{ГДТ, Ga} \approx 35\%$ ,  $S_{ГДО, Ga} \approx 60\%$ ,  $S_{A-300, In} \approx S_{ГДТ, In} \approx S_{ГДО, In} \approx 60\%$ ) показало, что чем больше значение  $pK_1 \ \text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , тем больше сродство данного сорбента к катионным гидроксокомплексам элемента. Таким образом,  $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  по эффективности сорбции в кислых средах можно расположить в ряд: ГДО > ГДТ > А-300. Необходимо отметить, что ГДО нивелирует разницу сорбционной активности Al(III), Ga(III), In(III): степень извлечения ( $S \approx 60\%$ ) указанных элементов в условиях данной кислотности не зависит от кислотно-основных свойств сорбата. В случае ГДТ и А-300 при  $pH < pH_{ТНЗ}$  по склонности вступать в кажущийся ионный обмен элементы можно расположить в ряд  $In > Al > Ga$ . При этом In в данной области pH, независимо от кислотно-основных свойств сорбентов, сорбируется на 60% по сравнению с алюминием и галлием. Таким образом, чем больше  $pK_1$  сорбентов в ряду ГДО > ГДТ > А-300, тем активнее проходит кажущийся ионный обмен в кислых средах.

Что же касается практически полного извлечения ЛГК вблизи  $pH_{ТНЗ}$  ( $3 \div 5$ ), однозначно можно утверждать, что исследуемый  $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  смещает равновесие гидролиза в сторону образования нейтральных гидроксиформ, а сам процесс сорбции заканчивается образованием поверхностного комплекса за счет ковалентного связывания, т.е. хемосорбцией. Однако, в этих условиях не исключен и классический ионный обмен, интенсивность которого связана с кислотностью (лабильностью) протона гидроксогруппы сорбента. С превышением  $pH_{ТНЗ}$  поверхности, происходит частичное депротонирование гидроксогрупп и, как следствие, некоторое увеличение сорбции за счет электростатического взаимодействия не полностью гидролизованных катионных гидроксокомплексов с частично отрицательно заряженными адсорбционными центрами типа  $\equiv\text{ЭO}^-$ . При этом, очевидно, максимальная сорбция исследуемых ЛГК оксигидратами является отражением суммарного процесса отдельных стадий: ковалентного связывания (6), классического ионного обмена (9), а также слабых электростатических сил взаимодействия между отрицательно заряженными адсорбционными центрами типа  $\equiv\text{ЭO}^-$  и катионными ГФ элементов (8) с разной вероятностью протекающих на поверхности. При этом, необходимо учитывать также возможность участия в сорбционных процессах молекул воды приповерхностного слоя  $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и протекания на их поверхностях дополнительного гетерогенного гидролиза ЛГК (7). Таким образом, конечной (преимущественной) формой сорбата, как и в случае элементов (I) и (II) групп, являются нейтральные гидроксиформы, накопление которых на поверхности  $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  происходит как за счет перехода из водной фазы уже сформированных в глубине водного раствора, согласно соответствующим константам мооядерного гидролиза при заданных pH и концентрациях, так и вследствие гетерогенного гидролиза. При этом, pH образования гидроксиформ в последнем случае заметно отличается от известных значений для водной фазы. Причиной этого могут быть различия в активности адсорбированной воды и воды в объеме жидкой фазы. В целом, схему взаимодействия адсорбционных центров

$\text{ЭО}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с сорбционно-активными формами исследуемых элементов вблизи  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  можно представить в виде следующих уравнений:



где  $\text{M} - \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ .

Поэтому САФ может быть любая форма ЛГК в зависимости от  $\text{pH}$  раствора и степени неоднородности состава поверхностных адсорбционных центров. Однако конечной, закрепленной на поверхности  $\text{ЭО}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  является нейтральная ГФ, которая согласно соответствующим константам образуется как в объеме водного раствора при заданном значении  $\text{pH}$ , так и, в отличие от катионов группы I, в слое адсорбированной воды вследствие гетерогенного гидролиза сорбата. Таким образом, сама гетерогенная система продуцирует образование нейтральных ГФ ЛГК, которые и являются САФ, а процесс их сорбции заканчивается образованием поверхностного комплекса за счет ковалентного связывания по адсорбционным центрам  $\text{ЭО}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Таким образом, сравнение форм кривых  $S=f(\text{pH})$  и анализ их количественных значений однозначно указывают на отличительные особенности сорбционного поведения элементов по отношению к данным  $\text{ЭО}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Как видно из таблицы 3.1 и диаграммы (рис. 3.3) рассматриваемые катионы можно условно разделить на три группы.

К I группе можно отнести элементы, гидролизующиеся в щелочной области  $\text{pH}$  ( $\text{pH} = 6 \div 8$ ) –  $\text{Zn}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Pb}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$ , сорбция которых проходит в соответствии с их  $\text{pH}$  образования нейтральной формы и в целом не зависит от кислотно-основных характеристик сорбента.

Ко II группе относятся элементы с  $\text{pK}_{\text{ГМ}}(\text{OH})_{n-1}^+$ , значительно меньшими, чем  $\text{pK}_1$  сорбента. Их  $\text{pH}_{\text{опт}}$  сорбции приблизительно равны нижней границе  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ . Это

связано с тем, что нейтральные ГФ этих металлов (Sb, Ti, Bi на А-300, ГДТ и ГДО, а также Ga на более основных сорбентах ГДТ и ГДО) образуются прежде, чем достигается  $pH_{ТНЗ}$ . По-видимому, сорбция в этом случае происходит за счет комплексообразования между нейтральной молекулой сорбата, которая образовалась в растворе, и поверхностными нейтральными гидроксильными группами – как только они образуются на поверхности в результате депротонизации.

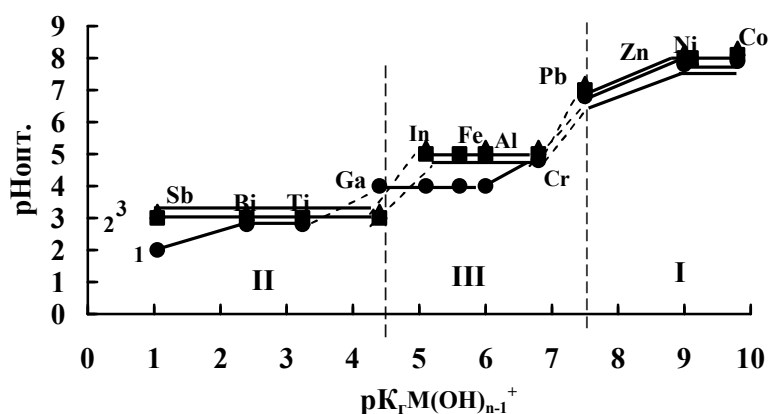


Рис. 3.3. Диаграмма распределения катионов соответственно их  $pH_{опт}$  сорбции и константам  $pK_rM(OH)_{n-1}^+$ .

К III группе элементов, как видно из диаграммы, можно отнести ЛГК, кислотно-основные свойства которых соизмеримы с кислотно-основными свойствами сорбентов. Их параметры сорбции зависят от кислотно-основных свойств компонентов гетерогенной среды, а механизм сорбции представляет собой сложный процесс, включающий как кажущийся ионный обмен, так и комплексообразование, осложненное гетерогенным гидролизом. При этом вклад отдельного процесса зависит от кислотно-основных характеристик сорбата и сорбента.

Показательной является сорбция Ga(III) на исследуемых сорбентах. Так как  $pK_1$ ,  $pK_2$  ГДО и ГДТ значительно превышает  $pK_rGa(OH)_2^+$ , то по-видимому нейтральная ГФ галлия образуется значительно раньше, чем достигается  $pH_{ТНЗ}$  и

поэтому его можно отнести ко второй группе элементов. В случае же А-300, который характеризуется более кислотными свойствами в ряду используемых  $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , галлий ведет себя как элемент третьей группы, т.е. участвует в гетерогенном гидролизе.

Влияние кислотно-основной природы  $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  на сорбцию ЛГК также можно продемонстрировать на примере галлия, для которого максимальное извлечение на аэросиле устанавливается при рН 5, а на ГДО полное извлечение наступает значительно раньше, уже при рН 3. Полученные данные могут свидетельствовать о неодинаковом вкладе различных механизмов сорбции в процесс извлечения галлия с помощью А-300, ГДО и ГДТ. С точки зрения возможности образования поверхностного комплекса с гидроксогруппами  $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , наиболее кислотный  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  имеет преимущество перед гидроксидами элементов-аналогов [104]. Действительно, в соответствии с представлениями о комплексообразовании как о процессе кислотно-основного взаимодействия [25, 50], вероятность образования комплекса на поверхности тем больше, чем значительнее различия кислотно-основных характеристик сорбента и сорбата. Разница между  $\text{pK}_1(\text{ГДО})$ ,  $\text{pK}_2(\text{ГДО})$  и  $\text{pK}_r$  ИМФ галлия (табл. 2.1) более значительна ( $\Delta\text{pK}_{1\text{ГДО,Ga}} = 2,8$ ,  $\Delta\text{pK}_{2\text{ГДО,Ga}} = 4,7$ ), чем аналогичная разница для  $\text{pK}_r$  ИМФ алюминия ( $\Delta\text{pK}_{1\text{ГДО,Al}}=1,3$ ,  $\Delta\text{pK}_{2\text{ГДО,Al}}=3,2$ ) и индия ( $\Delta\text{pK}_{1\text{ГДО,In}}=2,2$ ,  $\Delta\text{pK}_{2\text{ГДО,In}}=4,1$ ), что и обуславливает, по-видимому, больший вклад механизма комплексообразования в общий сорбционный процесс галлия согласно вышеприведенным уравнениям 6, 7.

Для подтверждения сказанного, на примере  $\text{Ga}(\text{III})$  и  $\text{Al}(\text{III})$  изучена их десорбция с поверхности исследуемых сорбентов дистиллированной водой, растворами солей аммония и щелочных металлов, а также растворами серной кислоты с концентрацией в пределах  $0,01 \div 1$  моль/л. Обычно используемые для десорбции ионообменно поглощаемых элементов, растворы разной концентрации солей щелочных металлов или аммония в данных случаях оказались не эффективными, так как десорбция рассматриваемых ионов сопряжена со значительными трудностями и не превышает 10% при объеме элюентов более

100мл. Заметная десорбция рассматриваемых элементов достигается лишь при использовании достаточно концентрированных (1моль/л) растворов серной кислоты (рис. 3. 4). Из рис. 3.4 видно, что при использовании 100 мл 1М  $H_2SO_4$  максимальная степень элюирования – около 60% возможна в случае  $Al^{3+}$  с поверхности А-300 и ГДО и в пределах ~50% для ГДТ. Иная картина наблюдается для Ga(III): максимум десорбции ~ 30% возможен с поверхности А-300 и всего около 10% с поверхности ГДО и ГДТ. В то же время, если провести сравнение хода кривых десорбции, расположенных в пределах участков I и II, то следует отметить, что первые 50мл 1М  $H_2SO_4$  элюируют большую часть максимально возможных количеств сорбированных алюминия и галлия. Так в случае Al(III) в зависимости от рассматриваемого оксигидрата десорбция лежит в пределах 45÷55%, а галлия всего 10÷20%.

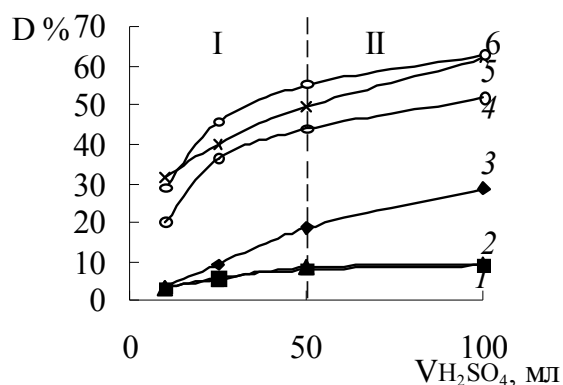


Рис. 3.4. Зависимость степени десорбции 1, 2, 3 –  $Ga^{3+}$  и 4, 5, 6 –  $Al^{3+}$  с поверхности 3, 6 – А-300, 2, 5 – ГДО и 1, 4 – ГДТ 1М раствором  $H_2SO_4$

При этом даже при значительном увеличении объема элюента до 100мл десорбция Ga(III) в случае ГДО и ГДТ остается на уровне ~ 10%, что свидетельствует о его более прочном закреплении на поверхности исследуемых оксигидратов по сравнению с алюминием вследствие образования поверхностных комплексов согласно уравнениям 6, 7. Для алюминия, по-видимому, оба предложенных механизма взаимодействия с поверхностными гидроксильными группами равновероятны.

При этом, как видно из результатов десорбции Al(III) и Ga(III), на соотношение вкладов различных сил в ионный обмен и комплексообразование, в

целом формирующих сорбционный процесс, влияет не только природа сорбата, но и изменение кислотно-основных характеристик сорбентов.

Таким образом, на основании анализа полученных экспериментальных данных рассмотрены общие закономерности сорбции  $\text{Bi(III)}$ ,  $\text{Sb(III)}$ ,  $\text{Ti(IV)}$ ,  $\text{Al(III)}$ ,  $\text{Ga(III)}$ ,  $\text{In(III)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Cr(III)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  гидратированными оксидами А-300 ГДО и ГДТ, с учетом вклада индивидуальных кислотно-основных характеристик компонентов гетерогенной системы в формирование механизма сорбции и оптимизации ее основных параметров. Показано, что изменение соотношения вкладов электростатической и химической составляющих общего сорбционного процесса в целом определяется кислотно-основными свойствами адсорбционных центров  $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и способностью ионов элементов к гидролизу. В случае ЛГК необходимо учитывать возможность дополнительного гетерогенного гидролиза. При этом, так как ионный обмен, комплексообразование и гидролиз являются функциями соответствующих кислотно-основных характеристик компонентов гетерогенной системы, то в дальнейшем возможно получение количественной зависимости между параметрами, характеризующими эффективность сорбционного извлечения, и кислотно-основными свойствами исследуемых элементов и  $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

### **3. 2. Связь оптимальных условий сорбции с кислотно-основными характеристиками компонентов сорбционной системы**

Для нахождения зависимости сорбции от кислотно-основных характеристик компонентов гетерогенной системы при обработке экспериментальных результатов нами был использован метод корреляционного анализа, который перспективен как для обобщения полученных результатов, так и для выяснения связи свойств адсорбата с параметрами сорбции с целью направленного выбора компонентов гетерогенной системы.

Обработав экспериментальные данные, представленные на рис. 3.2 с учетом кислотно-основных характеристик сорбата, мы получили ряд металлов, сорбционный показатель  $\text{pH}_{1/2}$  (половина величины сорбции при  $\text{pH}_{\text{опт}}$ ) которых



коррелируют с константами гидролиза исследуемых металлов (таблица 3.1). При построении сорбционных рядов, металлы располагали в порядке возрастания  $pK_r M^{n+}$ .

$$pH_{1/2}(\text{Sb}) < pH_{1/2}(\text{Ti}) < pH_{1/2}(\text{Bi}) < pH_{1/2}(\text{Ga}) < pH_{1/2}(\text{Fe}) < pH_{1/2}(\text{In}) < pH_{1/2}(\text{Al}) < pH_{1/2}(\text{Cr}) < pH_{1/2}(\text{Zn}) < pH_{1/2}(\text{Pb}) < pH_{1/2}(\text{Ni}) < pH_{1/2}(\text{Co}).$$

На рис. 3. 5. показаны корреляционные зависимости  $pH_{1/2}=f(pK_r M^{n+})$  для А-300, ГДО и ГДТ. При этом, все элементы располагаются вблизи прямых линий

$$pH_{1/2} = 0,60pK_r M^{n+} - 0,34; (R^2 = 0,94). \quad (10)$$

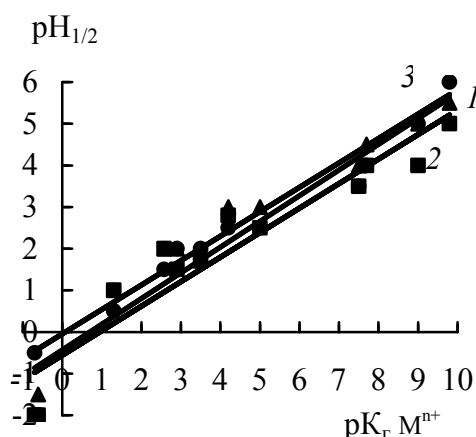


Рис. 3. 5. Корреляция между  $pH_{1/2}$  половинной сорбции элементов и константами гидролиза  $pK_r M^{n+}$ :

1 - А-300; 2- ГДО; 3- ГДТ.

Из вышесказанного следует определяющая роль кислотно-основных свойств КМ и их склонности к гидролизу в сорбционном процессе на  $\text{ЭО}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , и возможность предсказания сорбционной активности  $\text{ЭО}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  к заданным ионам на основе величин их констант гидролиза.

Как следует из анализа S-pH зависимостей, приведенных в главе 3.1, сорбция катионов  $\text{Zn}^{2+}$ ;  $\text{Co}^{2+}$ ;  $\text{Pb}^{2+}$ ;  $\text{Ni}^{2+}$ , гидролизующихся в области pH, близкой к нейтральной, проходит в соответствии с их  $pH_{M(\text{OH})n}$  ( $pH_{\text{опт}} \approx pH_{M(\text{OH})n}$ ) и в целом не зависит от кислотно-основных характеристик сорбентов. Для ЛГК II группы ( $\text{Sb}(\text{III})$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ti}(\text{IV})$ )  $pH_{\text{опт}} \approx 3$ , т. е. близкой к  $pH_{\text{ТНЗ}}$  и не зависит от кислотно-основных характеристик сорбатов.

При сравнении значений  $pH_{M(\text{OH})n}$  для ЛГК III группы и pH, соответствующего их максимальной сорбции ( $pH_{\text{опт}}$ ), как видно из табл. 3.1, наблюдается их значительное различие. Например,  $pH_{\text{Al}(\text{OH})_3}=6$ ,  $pH_{\text{Ga}(\text{OH})_3}=3$ ,  $pH_{\text{In}(\text{OH})_3}=4,5$  [104], а pH оптимальной сорбции Al, Ga, In на аэросиле А-300 равно 4. Ясно, что это

связано с влиянием  $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , введение которого в сорбционную систему должно вызвать сдвиг равновесия акватации и гидролиза ЛГК в растворе и особенно в поверхностном слое. Если процесс гомогенного гидролиза элементов не идет до конца: устанавливается в растворе равновесие между частично акватированными формами, то гетерогенный гидролиз, напротив ускоряется и должен идти до конца с образованием нейтральной ГФ элемента. Образование конечных продуктов гидролиза на поверхности сорбента может происходить в результате поверхностного катализа, вследствие большей по сравнению с раствором концентрацией гидроксильных групп на поверхности раздела оксигидрат – вода или связан с повышением концентрации металла в фазе сорбента по сравнению с концентрацией его в растворе. Печенюк С.И. объяснил образование конечной ГФ на поверхности сорбента тем, что реагирующая форма элемента все время удаляется из раствора, осажаясь на поверхности твердой фазы, акватируется в ней, что ведет к смещению гомогенного равновесия в сторону конечных продуктов гидролиза [28].

При этом, один и тот же сорбент-оксигидрат смещает равновесие гидролиза ЛГК в разной степени в зависимости от склонности элемента к гидролизу. Анализируя данные по рН образования нейтральной формы и рН оптимальной сорбции элементов, можно допустить, что чем меньше элемент склонен к гидролизу, тем более заметно влияние  $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  на равновесие гидролиза. Таким образом, процесс гетерогенного гидролиза на поверхности  $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  приводит к тому, что нивелируются различия кислотно-основных свойств ЛГК за счет дополнительного гидролиза элементов в слое воды адсорбированной на поверхности сорбента. При этом, по-видимому, влияние  $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  на равновесие процесса гидролиза проявляется в том, что фактически гидролиз иона с участием  $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  протекает в гидратных слоях на поверхности сорбента согласно уравнению 7, где за счет взаимодействия между поверхностными гидроксогруппами и другими адсорбционными центрами и молекулами воды происходит изменение ее структурированности и, как следствие, ее активности, что в свою очередь, дает возможность данным молекулам воды активировать процесс взаимодействия с ионами металлов, т.е. интенсифицировать процесс гидролиза на поверхности. В связи

с этим, степень гетерогенного гидролиза связана как с кислотно-основными свойствами самого иона металла и его гидроксоформ, так и с кислотно-основными характеристиками гидроксильных групп соответствующих  $\text{ЭО}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и других их адсорбционных центров. Если, следуя теории гетерогенного гидролиза, предположить, что смещение равновесия гидролиза элемента происходит на поверхности  $\text{ЭО}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  за счет избытка воды в поверхностной зоне, которая координирована с ОН-группами сорбентов, то, по-видимому, предотвратив поверхностный гидролиз, удалось бы извлекать и разделять элементы, основываясь на данных по рН образования нейтральной формы элемента в растворе.

Поэтому для приближенной оценки значений  $\text{pH}_{\text{опт}}$  сорбции ЛГК III группы необходимо учитывать степень гетерогенного гидролиза, которая может быть охарактеризована величиной  $(\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{опт}} - \text{pH}_{\text{M}(\text{OH})_n})$  – смещением  $\text{pH}_{\text{опт}}$  сорбции ЛГК относительно  $\text{pH}_{\text{M}(\text{OH})_n}$  и связана с кислотно-основными свойствами ЛГК линейной зависимостью (рис.3.6):

$$\Delta\text{pH} = a - b \cdot \text{pK}_r\text{M}(\text{OH})_{n-1}^+ \quad (11)$$

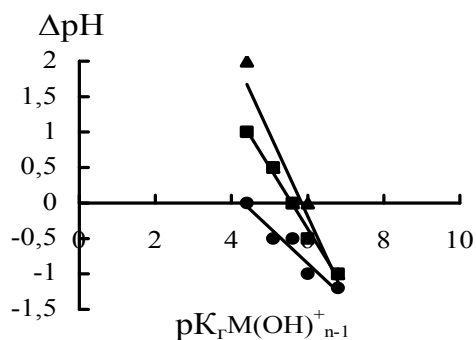


Рис. 3. 6. Зависимость величины  $\Delta\text{pH}$  от  $\text{pK}_r\text{M}(\text{OH})_{n-1}^+$  ЛГК при сорбции на  $\text{ЭО}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

$$\text{A-300: } \Delta\text{pH} = 2,17 - 0,50 \text{pK}_r\text{M}(\text{OH})_{n-1}^+ (R^2 = 0,93)$$

$$\text{ГДО: } \Delta\text{pH} = 4,84 - 0,87 \text{pK}_r\text{M}(\text{OH})_{n-1}^+ (R^2 = 0,93)$$

$$\text{ГДТ: } \Delta\text{pH} = 6,79 - 1,16 \text{pK}_r\text{M}(\text{OH})_{n-1}^+ (R^2 = 0,99)$$

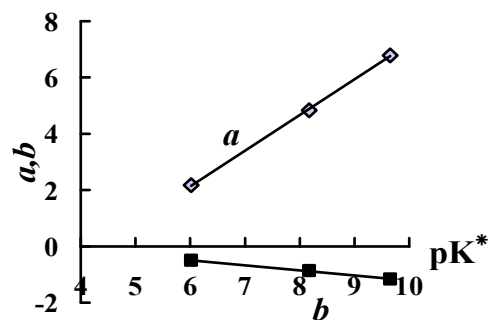


Рис. 3. 7. Зависимость значений коэффициентов  $a$  и  $b$  от  $\text{pK}^*$  поверхностных групп А-300, ГДТ и ГДО.

$$a = -5,50 + 1,27 \cdot (\text{pK}_1 + \text{pK}_2) / 2 (R^2 = 0,999)$$

$$b = 0,60 - 0,18 \cdot (\text{pK}_1 + \text{pK}_2) / 2 (R^2 = 0,998)$$

Замечено, что при переходе от одного сорбента к другому в уравнении прямой изменяются лишь коэффициенты  $a$  и  $b$  (рис. 3.7), значения которых коррелируют с величиной  $pK^* = (pK_1 + pK_2) / 2$ , характеризующей суммарный процесс сорбции для  $ЭО_2 \cdot nH_2O$  при достижении  $pH_{opt}$  с участием одновременно нескольких типов гидроксильных групп.

Анализ представленных рисунков показал, что увеличение основности  $ЭО_2 \cdot nH_2O$  приводит к уменьшению коэффициента  $b$  при аргументе  $pKM(OH)_{n-1}^+$  и увеличению коэффициента  $a$ . Можно предположить, что различное сочетание коэффициентов  $a$  и  $b$  в уравнении (11) для исследуемых сорбентов будет по-разному влиять на адсорбционное равновесие гетерогенной системы.

Обработав представленные на рис. 3.6 и 3.7 данные методом наименьших квадратов, можно выразить корреляционные соотношения между  $pH_{opt}$  и константами гидролиза ЛГК III группы для конкретного сорбента следующим уравнением позволяющим осуществлять целенаправленный прогноз  $pH_{opt}$  сорбции для исследуемых сорбентов:

$$pH_{opt} = pH_{M(OH)_n} - (1,27 \cdot pK^* - 5,50 + (0,60 - 0,18 \cdot pK^*) \cdot pK_{T}M(OH)_{n-1}^+). \quad (12)$$

### **3.3. Термодинамика сорбции элементов подгруппы алюминия гидратированными диоксидами кремния (IV), олова(IV) и титана (IV) [143]**

Дополнительную информацию о природе взаимодействия сорбата с сорбентом можно получить при анализе термодинамических характеристик адсорбции. Влияние кислотно-основной природы компонентов гетерогенной системы на сорбцию ЛГК можно продемонстрировать на примере элементов подгруппы алюминия при изучении термодинамики сорбции.

Однако экспериментальные трудности исследования термодинамики сорбции микроколичеств легкогидролизующихся элементов на оксигидратах обусловлены необходимостью строгой стабилизации всех условий, влияющих на сорбцию, в том числе поддержанием заданной температуры на всех стадиях эксперимента. Помимо

этого имеется много нерешенных теоретических вопросов и в термодинамике процессов комплексообразования, в том числе гидролиза [144], не говоря уже о влиянии температуры на изменения свойств  $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . По-видимому, вследствие указанных причин, в литературе недостаточно внимания уделяется термодинамике сорбции неорганических катионов на  $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , за исключением отдельных работ. Так подобные исследования были проведены на гидратированных диоксидах олова [145], циркония [146], железа [147].

Результаты адсорбционных измерений при температуре 293К представлены на рисунке 3.8. Как видно, форма изотерм сорбции Al, Ga, In гидратированными диоксидами кремния, олова и титана имеет сложный вид. При этом тип изотерм зависит от кислотно-основных свойств компонентов гетерогенной системы. Это четко видно из сравнения изотерм сорбции каждого исследуемого металла. Если для алюминия характерен смешанный S(L)-тип изотерм по классификации Джайлса [148], то при переходе к индию и особенно к галлию их вид изменяется и приближается к S(H)-типу. S-тип изотерм, как известно, свидетельствует о том, что сорбат стремится расположиться на поверхности сорбента в виде полислоев, что может соответствовать молекулярной сорбции нейтральных форм исследуемых металлов. Принимая во внимание ионно-молекулярный состав сорбата, состояние поверхностных групп  $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с учетом кислотно-основных характеристик компонентов гетерогенной системы, механизм адсорбционного взаимодействия Al, Ga, In с поверхностью сорбентов можно представить как сумму нескольких процессов: ионный обмен, комплексообразование, образование водородных связей. При этом, по-видимому, в зависимости от кислотно-основных свойств компонентов гетерогенной системы преобладает тот или иной механизм.

В случае сорбции Al(III) (рис. 3а) смешанный S(L)-характер изотерм свидетельствует о значительном вкладе ионного обмена в общий сорбционный процесс на всех оксидах. Данный факт можно объяснить, на наш взгляд, с позиций гидролиза Al. Известно, что при pH 4 алюминий находится в растворе в основном в виде  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ , причем негидролизированный катион является преобладающим видом в условиях проведения экспериментов. Индий и галлий в данных условиях

более гидролизваны, и поэтому, как видно из анализа изотерм (рис. 3б, в), при их сорбции повышается вклад ковалентных сил в общий сорбционный процесс, что отражается на изменении формы изотерм в S(H)-тип. При этом, по-видимому, возможно образование водородных или мостиковых связей между гидроксильными группами  $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и ГФ галлия и индия. Причем, чем выше основность гидроксильных групп исследуемых  $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , тем заметнее вклад хемосорбционных процессов, которые наиболее ярко проявляются для Ga(III).

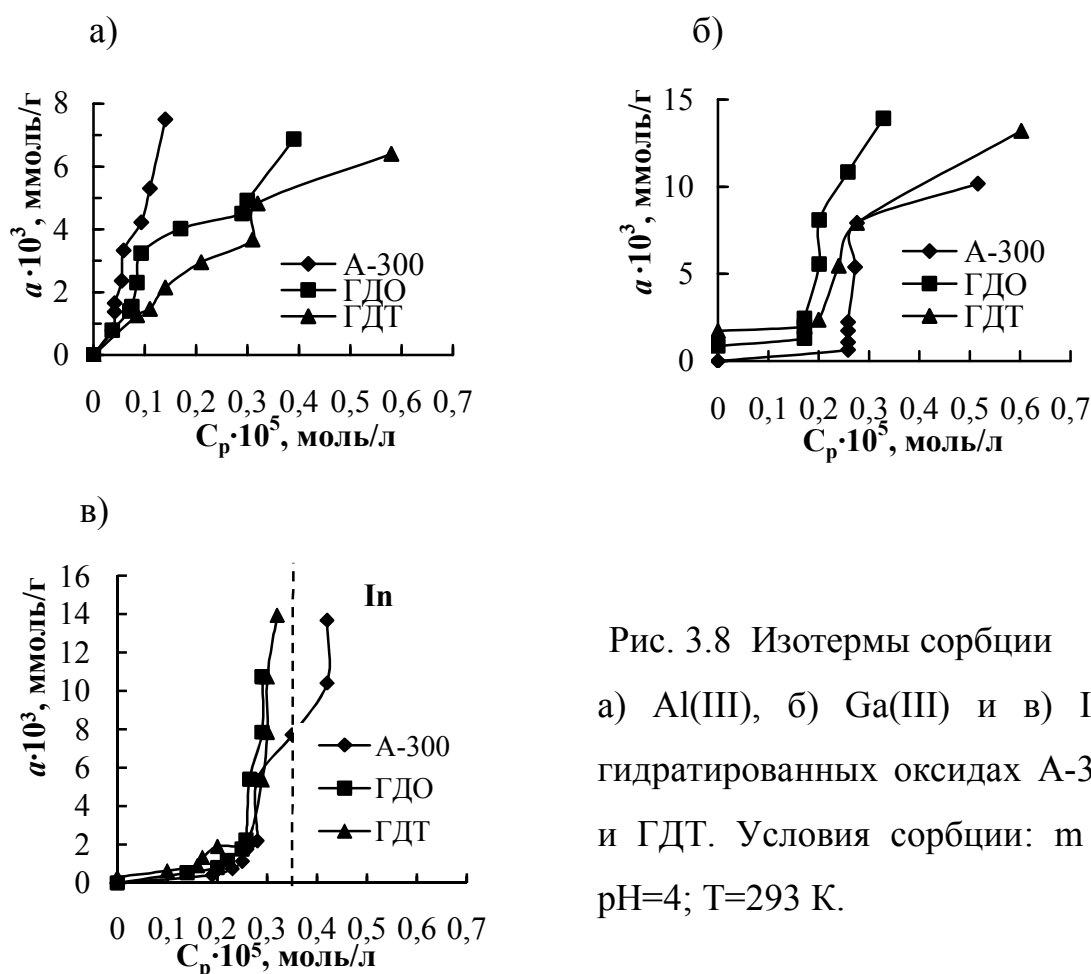


Рис. 3.8 Изотермы сорбции  
а) Al(III), б) Ga(III) и в) In(III) на гидратированных оксидах А-300, ГДО и ГДТ. Условия сорбции:  $m = 0,1$  г;  $\text{pH}=4$ ;  $T=293$  К.

Действительно, в соответствии с представлениями о комплексообразовании как о процессе кислотно-основного взаимодействия, вероятность образования комплекса на поверхности тем больше, чем значительнее разница кислотно-основных свойств сорбента и сорбата. Разница между  $\text{p}K$  (ГДТ) и  $\text{p}K_r$  ИМФ Ga(III) наиболее значительна, по сравнению с аналогичными величинами для Al(III) и In(III), что и обуславливает больший вклад механизма комплексообразования в общий сорбционный процесс Ga(III) на ГДТ.

Таким образом, чем больше основность гидроксильных групп в ряду ГДТ > ГДО > А-300 и чем выше способность элемента к гидролизу Ga > In > Al, тем существеннее ковалентный вклад в адсорбционный процесс в целом.

Для более однозначной интерпретации полученных изотерм, которые в своей начальной части (при малых концентрациях сорбата) следуют уравнению Лэнгмюра, нами были изучены изотермы сорбции Al(III), Ga(III), In(III) на ГДО, ГДТ и А-300 при температурах 20 – 30 – 40°C (рис. 3.9) и рассчитаны значения кажущихся термодинамических функций  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  (табл. 3.2). Для этого экспериментальные результаты по определению изотермы адсорбции обрабатывали

с помощью уравнения Лэнгмюра в линейной форме [149]: 
$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_\infty} + \frac{1}{a_\infty k} \cdot \frac{1}{c_p},$$

где  $a$  – адсорбция, моль/г;  $a_\infty$  – предельная адсорбция, моль/г;  $c_p$  – равновесная концентрация КМ, моль/л;  $k$  – константа равновесного распределения ионов металлов между адсорбентом и раствором, г/моль.

С помощью графической зависимости, построенной в координатах  $1/a=f(1/c_p)$ , находили  $k$  и  $a_\infty$ . Тангенс угла наклона указанной зависимости равен  $1/(a_\infty k)$ , экстраполяция зависимости до оси ординат даёт отрезок, равный  $1/a_\infty$ . По полученным значениям  $k$  рассчитывали стандартную энергию Гиббса согласно уравнению изотермы Вант-Гоффа:  $\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln k$ , в котором  $\Delta G^\circ$  (стандартное дифференциальное изменение свободной энергии системы) определяет химическое сродство между адсорбатом и адсорбционными центрами поверхности адсорбента (вещества адсорбируются тем лучше, чем больше  $\Delta G^\circ$ ). Стандартную энтальпию адсорбции  $\Delta H^\circ$  определяли из экспериментальной зависимости константы равновесия адсорбции от температуры в соответствии с уравнением изобары Вант-

Гоффа:  $\frac{\Delta H^\circ}{RT^2} = \frac{d \ln k}{dT}$ ,  $T$  – температура, К. При интегрировании последнего получаем

выражение  $\ln k = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + const$ . Тангенс угла наклона линейной зависимости

$\ln k=f(1/T)$  определяет отношение  $-\Delta H^\circ/R$ , откуда  $\Delta H^\circ = -R \cdot \text{tga}$ . Стандартное дифференциальное изменение энтропии адсорбции  $\Delta S^\circ$ , подчиняющейся уравнению

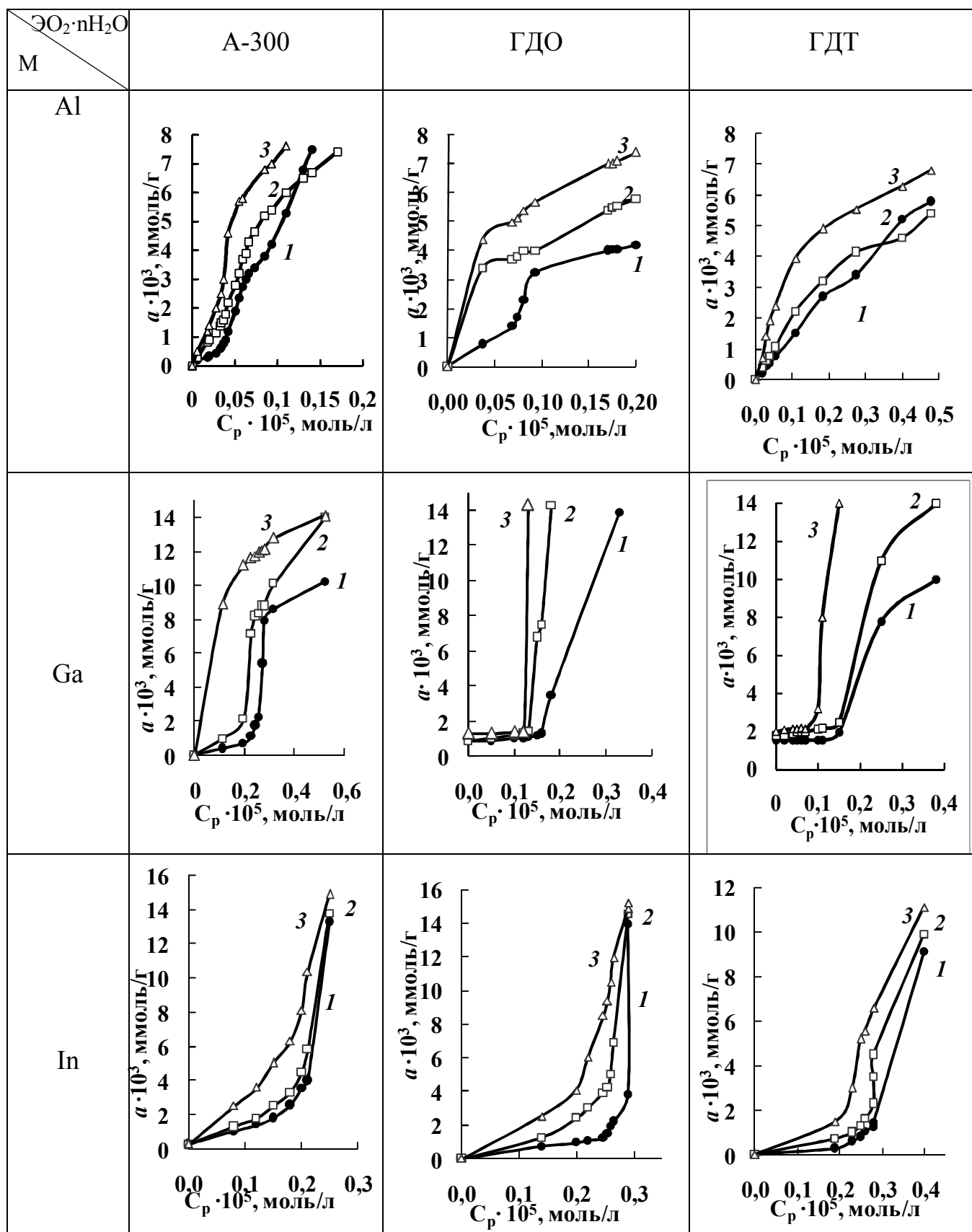


Рис. 3.9. Изотермы сорбции Al(III), Ga(III), In(III) на гидратированных оксидах А-300, ГДО и ГДТ при температурах: 1- 20°C; 2 - 30°C; 3 - 50°C.



Таблица 3.2

**Изменение термодинамических характеристик адсорбции  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$  на гидратированных оксидах кремния, титана и олова**

Металл	Сорбент	T, К	$a \cdot 10^3$ , ммоль/г	$k$ , л/ммоль	$\Delta G^\circ$ , кДж/моль	$\Delta H^\circ$ , кДж/моль	$\Delta S^\circ \cdot 10^2$ , кДж/(моль·К)
Al	А-300	293	1,0	6,836	-21,49	41,55	0,215
		303	1,4	6,124	-21,96	41,55	0,209
		323	2,4	2,121	-20,56	41,55	0,192
	ГДО	293	1,4	6,836	-21,87	35,98	0,197
		303	3,4	3,229	-20,34	35,98	0,186
		323	4,4	1,587	-19,78	35,98	0,173
	ГДТ	293	2,7	6,768	-21,84	40,74	0,214
		303	3,3	2,951	-20,12	40,74	0,201
		323	3,9	1,772	-20,08	40,74	0,188
Ga	А-300	293	0,7	3,327	-20,08	20,77	0,140
		303	0,8	2,252	-19,44	20,77	0,130
		323	1,6	1,619	-19,83	20,77	0,126
	ГДО	293	1,2	3,327	-20,08	20,77	0,140
		303	1,4	2,167	-19,34	20,77	0,130
		323	1,5	1,619	-19,84	20,77	0,126
	ГДТ	293	1,9	3,327	-20,08	20,77	0,140
		303	2,3	2,167	-19,34	20,77	0,130
		323	2,4	1,619	-19,84	20,77	0,126
In	А-300	293	0,4	4,817	-20,65	37,395	0,198
		303	0,8	3,197	-20,32	37,395	0,190
		323	2,3	0,796	-17,93	37,395	0,171
	ГДО	293	0,7	4,675	-20,57	39,89	0,206
		303	0,8	3,165	-20,29	39,89	0,199
		323	2,3	0,079	-11,76	39,89	0,159
	ГДТ	293	0,8	4,769	-20,62	29,08	0,169
		303	1,0	2,100	-19,26	29,08	0,159
		323	2,0	1,603	-19,81	29,08	0,151

Ленгмюра, рассчитывали по уравнению:  $RT \ln k = -\Delta H^0 + T \Delta S^0$ ,  $\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T}$ .

Рассчитанные значения термодинамических величин представлены в табл. 3.2. Данные таблицы показывают, что наибольшую адсорбционную емкость по отношению к исследуемым металлам имеет ГДТ. Численное значение коэффициента адсорбции  $k$  определяется природой адсорбата и адсорбента. С

ростом температуры значение константы  $k$  уменьшается, что свидетельствует о химическом характере сорбции Al, Ga, In гидратированными диоксидами кремния, титана и олова. Уменьшение свободной энергии системы в результате адсорбции Al, Ga, In на поверхности  $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  составляет порядка 17-22 кДж/моль и обусловлена возрастанием энтропии системы, по-видимому, с избытком компенсирующим неблагоприятные изменения энтальпии (процесс адсорбции исследуемых КМ поверхностью  $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  эндотермический и сопровождается поглощением тепла).

Положительное значение энтропии системы при комплексообразовании в фазе сорбента объясняется вытеснением молекул лиганда (воды) из внутренней координационной сферы ионов исследуемых КМ, где они находились в более упорядоченном состоянии, чем в растворе, что ведет к увеличению числа свободных частиц в системе. Значения  $\Delta H^\circ = 20,8-41,6$  кДж/моль по абсолютной величине выше значений изменения энтальпии, характерных для чисто ионообменных процессов (до 10 кДж/моль) [150] и соответствуют энергии образования оловых или водородных связей, т.е. 8-25 кДж/моль [147]. Это подтверждает предположение, что ионы  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$  удерживаются исследуемыми  $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  за счет не только электростатических, но и ковалентных сил между гидратированными формами КМ и гидроксильными группами сорбентов. При этом образование нейтральных ГФ может происходить вследствие гетерогенного гидролиза в фазе сорбента [91]. Естественно поэтому, что повышение температуры приводит к более глубокому гидролизу и возможно полимеризации в фазе сорбента, в связи с чем повышается величина сорбируемости. Действительно, если учесть, что адсорбция на поверхности  $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  определяется ионным обменом, осложненным образованием мостиковых связей между гидроксильными группами сорбентов и гидроксокомплексами элементов, а также процессами гетерогенного гидролиза, то уменьшение числа гидроксильных групп и изменение их кислотно-основных свойств, должно привести к подавлению гетерогенного гидролиза и изменению вкладов разных сил в общий сорбционный процесс.

### Выводы к разделу 3

1. Оптимизированы условия и исследованы закономерности сорбции и десорбции микроколичеств Sb(III), Bi(III), Ti(IV), Al(III), Ga(III), In(III), Fe(III), Cr(III), Zn(II), Co(II), Pb(II), Ni(II) поверхностью ГДО, ГДТ и А-300 с позиций гетерогенного гидролиза и индивидуальных кислотно-основных характеристик компонентов гетерогенных систем. По характеру сорбционного извлечения все исследуемые КМ условно разделены на три группы в соответствии с их константами гидролиза: КМ, гидролизующиеся в области рН, близкой к нейтральной (**I** – Zn(II), Co(II), Pb(II), Ni(II)), для которых  $pH_{\text{opt}} \approx pH_{M(OH)_n}$  и в целом не зависит от кислотно-основных характеристик сорбентов; **II** – Sb(III), Bi(III), Ti(IV), с  $pH_{\text{opt}} \approx 3$ , значение которого не связано с их гидролитическими способностями; **III** – Al(III), Ga(III), In(III), Fe(III), Cr(III), кислотно-основные свойства которых соизмеримы с кислотно-основными характеристиками  $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .
2. Параметры сорбции ЛГК **III** зависят от кислотно-основных свойств компонентов гетерогенной системы и условий сорбции, а механизм сорбции представляет собой сложный и неоднозначный процесс, включающий комплексообразование, электростатическое взаимодействие и гетерогенный гидролиз. Для ЛГК **III**, установлены корреляции между значениями  $pH_{\text{opt}}$  и  $pH_{1/2}$  сорбции и кислотно-основными свойствами сорбата и сорбентов
3. Доказано, что сорбционноактивной для всех  $3^x$  групп КМ является нейтральная ГФ, которая образуется в объеме водного раствора согласно значениям  $pH_{M(OH)_n}$ . В случае ЛГК **III** в дополнение к уже существующим гидроксоформам, в слое адсорбированной воды протекает гетерогенный гидролиз.
4. На основании сравнительного анализа изотерм сорбции Al(III), Ga(III), In(III) для ГДО, ГДТ и А-300 и рассчитанных значений кажущихся термодинамических функций ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ) показано, что изменение соотношения вкладов электростатической и химической составляющих сорбционного процесса в гетерогенных системах " $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  – водный раствор ЛГК" в целом определяется

кислотно-основными свойствами адсорбционных центров  $\text{ЭО}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и способностью исследуемых ЛГК к гидролизу как в водной фазе так и на гидратированной поверхности сорбентов. Чем больше основность поверхностных гидроксильных групп в ряду  $\text{TiO}_2 > \text{SnO}_2 > \text{SiO}_2$  и чем выше способность КМ к гидролизу в ряду  $\text{Ga} > \text{In} > \text{Al}$ , тем существеннее ковалентный вклад в адсорбционный процесс. Значения  $\Delta H^\circ = 20,77 - 41,55$  кДж/моль по абсолютной величине соответствует энергии образования оловых или водородных связей.

## РАЗДЕЛ 4

### СОРБЦИЯ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ ДМХСА – ПОЛЯРНЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ – ВОДНЫЙ РАСТВОР КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Как показано нами ранее в разделе 3,  $\text{ЭО}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  нивелируют различия кислотно-основных свойств гидролизованных форм ЛГК вследствие протекания дополнительного гетерогенного гидролиза исследуемых ЛГК на их гидратированной поверхности. Если на акватированной поверхности может сорбироваться любая форма ЛГК (что усложняет процесс сорбции), которая связывается с поверхностью за счет электростатических сил, а конечной сорбционной формой всегда является нейтральная ГФ, которая образуется непосредственно на поверхности  $\text{ЭО}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в результате гетерогенного гидролиза и связывается с гидроксильными группами поверхности за счет ковалентных сил, то подавление гетерогенного гидролиза, вероятно, должно изменить механизм сорбции и свести его к начальной адсорбционной стадии общего процесса. Следовательно, должна измениться природа САФ элемента и при этом изменится вклад электростатических и ковалентных сил в общий механизм сорбции.

По нашему мнению, предотвратив или заметно понизив гетерогенный гидролиз сорбата, например, за счет уменьшения числа поверхностных гидроксильных групп вследствие химического модифицирования по указанным группам органосиланами [1, 81, 83] и, таким образом, понизив плотность закрепленного слоя “активной” воды, удалось бы избежать заметного сдвига равновесия гидролиза катионных форм элементов в поверхностном слое и, как следствие, прогнозировать параметры извлечения и разделения элементов, основываясь на значении их констант гидролиза в водных растворах. С этой целью, интересным, на наш взгляд, является использование гидрофобизированных АК, поверхность которых модифицирована сорбционно-пассивными к ионам металлов органическими радикалами, а функциональными группами остаются остаточные силанольные группы ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ), число которых снижается при сохранении аморфной структуры кремнезема. К

таким сорбентам относится аэросил, модифицированный диметилдихлорсиланом – ДМХСА, поверхность которого на 99,9% гидрофобна за счет модифицирования по силанольным группам сорбционно пассивными к ИМФ элементам углеводородными радикалами [83], а сорбционно-активными центрами остаются остаточные ОН-группы, число которых снижается (остаточная концентрация силанольных групп  $\equiv\text{Si-OH} - 0,05\text{ммоль/г}$ ) при сохранении аморфной структуры, удельной поверхности ( $300\text{ м}^2/\text{г}$ ) и значения рН точки нулевого заряда ( $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}=2,5\div 3,5$ ) исходной КЗМ А-300 [4, 83]. При этом, как показано в работе [4], поверхностные силанольные группы ДМХСА характеризуются более кислотными свойствами по сравнению с аэросилом А-300 ( $K_1(\text{ДМХСА}) = 2,5\pm 0,1\cdot 10^{-6}$ ;  $K_2(\text{ДМХСА}) = 5,8\pm 0,2\cdot 10^{-7}$ ;  $K_1(\text{А-300}) = 1,8\pm 0,1\cdot 10^{-6}$ ;  $K_2(\text{А-300}) = 2,7\pm 0,2\cdot 10^{-7}$ ). Таким образом, полифункциональность поверхности ДМХСА обеспечивается наличием привитых органических фрагментов и остаточных силанольных групп ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) КЗМ, которые могут быть центрами адсорбции различных форм ионов металлов. Следует подчеркнуть, что интерес к гидрофобному сорбенту связан еще и с возможностью доказательства протекания гетерогенного гидролиза на  $\text{ЭО}_2\cdot n\text{H}_2\text{О}$  в случае ЛГК. Поэтому изучение адсорбции ЛГК на гидрофобизированной поверхности ДМХСА интересно как с теоретической точки зрения для доказательства протекания на поверхности  $\text{ЭО}_2\cdot n\text{H}_2\text{О}$  гетерогенного гидролиза, так и с практической точки зрения для упрощения механизма и прогнозирования параметров сорбции с целью избирательного извлечения элементов.

#### 4.1. ПОЛУЧЕНИЕ ОС (ДМХСА – Р) И ЕЕ ИДЕНТИФИКАЦИЯ [151]

Для объяснения сорбционных процессов очень важно иметь четкие представления о природе поверхности исследуемых сорбентов. Из всего комплекса методов, применяемых для изучения аморфных модификаций кремнезема и механизмов сорбции, лидерство принадлежит спектральным методам, а появление современных приборов позволило применить в этих целях спектроскопию диффузного

отражения (СДО). При этом, несмотря на достаточно всестороннее изучение поверхности кремнезёмов, данные по спектрам ДО кремнезёмов весьма ограничены. Поэтому представляет интерес изучить методом СДО в УФ области поверхность аэросила А-300 и гидрофобизированного образца – ДМХСА.

На основании изучения спектров ДО образцов аэросила А-300 и ДМХСА, представленных в режиме  $F(R) = f(\lambda)$  (где  $F(R)$  – функция Кубелки-Мунка), показано, что наличие характерных полос при  $\lambda = 210; 240; 375; 390$  нм для аэросила А-300 и при  $\lambda = 375; 390$  нм для ДМХСА свидетельствует о неоднородности

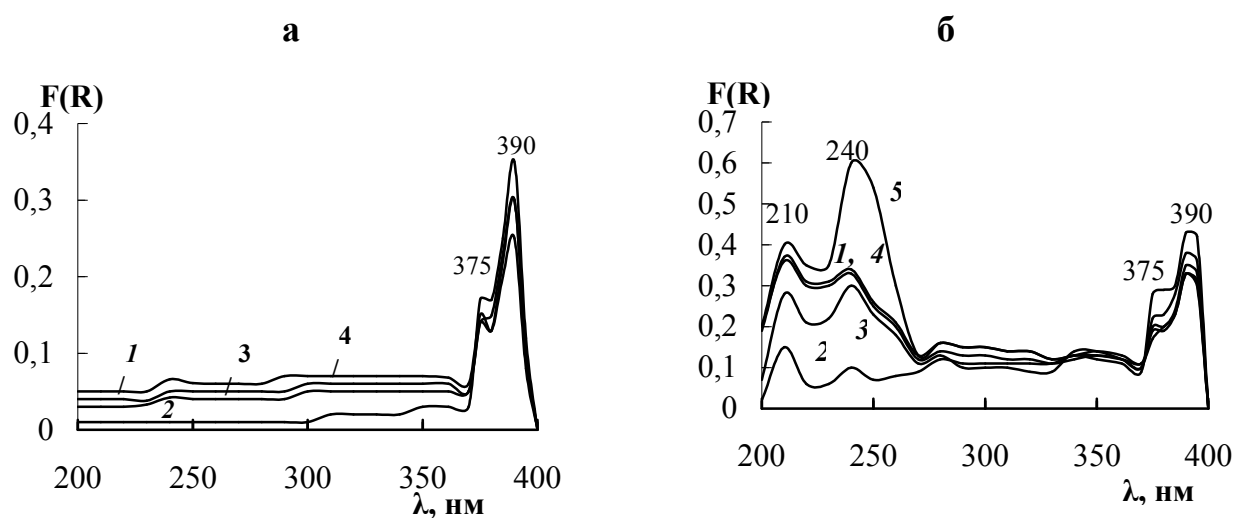


Рис. 4.1. Спектры диффузного отражения образцов аэросилов: *1* – ДМХСА (а), А-300 (б); *2* – образцов, прокаленных при  $T = 600^\circ\text{C}$ ; *3* – через 20 минут после прокаливания; *4* – через 24 часа после прокаливания; *5* – аэросила А-300, обработанного водой.

поверхности исследуемых образцов сорбентов (рис. 4.1).

Сравнительный анализ исследуемых аэросилов позволил выявить в спектрах ДО аэросила А-300 полосы, характерные для поверхностной воды. Использование метода СДО в сочетании с термогравиметрическим анализом и методом сравнения исходных образцов с образцами, обработанными водой дало возможность соотнести полученные максимумы отражения с наличием на поверхности аэросила А-300 физически связанной воды ( $\lambda = 210; 240$  нм), а также системы силанольных и силоксановых связей ( $\lambda = 375; 390$  нм). Таким образом, область 200 – 270 нм с ярко

выраженными полосами при 210 и 240 нм характеризует физически связанную воду поверхностью А-300. Максимумы полос отражения при  $\lambda=375\text{нм}$ ,  $\lambda=390\text{нм}$ , характерные как для А-300, так и для ДМХСА соотнесены с наличием системы силанольных и силоксановых связей КЗМ. Отсутствие полос при 210; 240 нм на гидрофобной поверхности ДМХСА доказывает отсутствие поверхностной воды.

Использование ДМХСА для концентрирования и разделения микроколичеств элементов из водных растворов возможно только после предварительного импрегнирования (смачивания) поверхности органическими молекулами полярного характера, обеспечивающего его гидрофилизацию и распределение в объеме водной фазы (методика описана в 2.2). Для гидрофилизации поверхности ДМХСА могут быть использованы органические вещества полярного характера класса спиртов, кетонов, карбоновых кислот и др., молекулы которых гидрофобно закрепляются на поверхности по метильным группам ДМХСА, а их полярные группы направлены в сторону водного раствора, что и способствует распределению органокремнезема в водной фазе. В качестве растворителей-гидрофилизаторов нами были использованы полярные растворители (Р) – этанол (**Et**), диметилсульфоксид (**DMSO**), ацетон (**Ac**), ацетонитрил (**AcN**). Выбор указанных растворителей обусловлен способностью гидрофилизировать поверхность ДМХСА, а также различиями их физико-химических характеристик. Экспериментально установлено, что для смачивания ДМХСА, массой 0,1 г достаточно 1,25мл растворов AcN, Ac, Et с массовой концентрацией не менее 50%. Для полной гидрофилизации поверхности необходимо использовать чистый DMSO объемом не менее 2,5 мл. Идентификация гидрофилизированной поверхности проведена по электронным спектрам диффузного отражения в УФ-области (рис. 4.2) при сравнительном анализе исходного образца аэросила А-300 (кр. 1), его алкилированного аналога – ДМХСА (кр. 2), а также образцов ДМХСА, гидрофилизированных Et (кр. 3) и Ac (кр. 4). Полосы, наблюдающиеся на кривых 3 и 4 соответственно при 350 и 280 нм свидетельствуют о присутствии закрепленных молекул этанола и ацетона поверхности ДМХСА и удовлетворительно совпадают с полосами поглощения используемых растворителей [137].



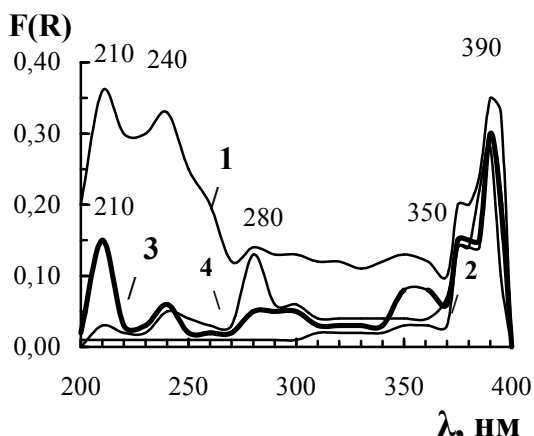


Рис. 4.2. Спектры диффузного отражения аэросилов А-300 (1), ДМХСА (2), ДМХСА, обработанного Et (3) и Ac (4).

Таким образом, в результате гидрофиллизации ДМХСА получена организованная система (ОС) ДМХСА – Р (ОС (ДМХСА – Р)), состоящая из молекулярных слоев импрегнированного Р-гидрофиллизатора, гидрофобно закрепленного по метильным группам фрагментов привитого диметилхлосилана и остаточных частично гидратированных силанольных групп кремнеземной матрицы (рис. 4.3).

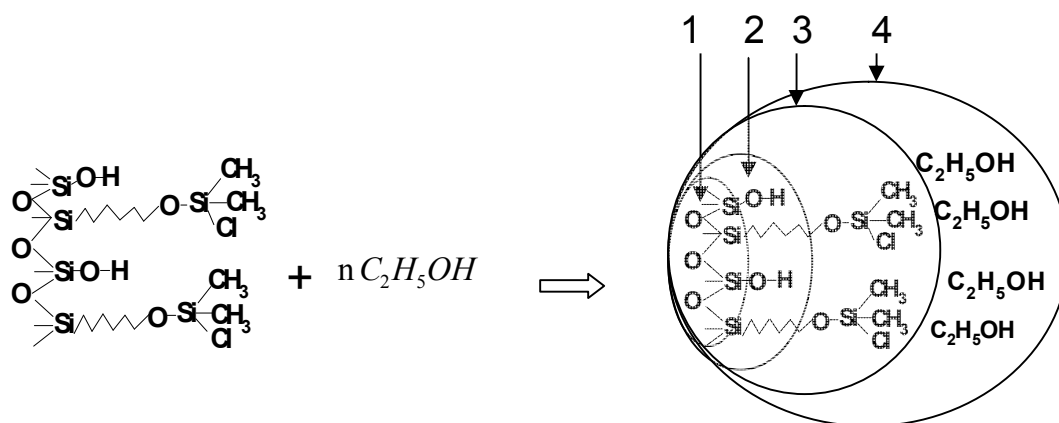


Рис. 4.3. Схема формирования ОС (ДМХСА – Р): 1 – кремнеземная матрица; 2 – остаточные силанольные группы; 3 – привитые фрагменты диметилхлорсилана; 4 – импрегнированный Р-гидрофиллизатор.

## 4. 2. АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДМХСА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛЯРНЫМ РАСТВОРИТЕЛЕМ, ПО ОТНОШЕНИЮ К КАТИОНАМ МЕТАЛЛОВ

### 4. 2. 1. Оптимизация условий сорбции Sb(III), Bi(III), Ti(IV), Al(III), Ga(III), In(III), Fe(III), Cr(III), Zn(II), Co(II), Pb(II), Ni(II) из их водных растворов поверхностью ОС (ДМХСА – Ас) [152-157]

Предварительные опыты показали, что максимальная степень извлечения достигается при соотношении Т:Ж = 1:250 и не зависит от природы сорбируемого иона (рис. 4.4). В ходе последующих экспериментов все исследуемые сорбционные системы содержали 0,1г ДМХСА, предварительно импрегнированного (смоченного) 1,5см<sup>3</sup> ацетона, объем которого достаточен для полной гидрофилизации поверхности. Так как обсуждение результатов сорбции исследуемых КМ на поверхности ОС (ДМХСА – Ас) проводили в сравнении с немодифицированным аналогом – аэросилом А-300, то для идентичности условий время сорбции составляло 60 минут.

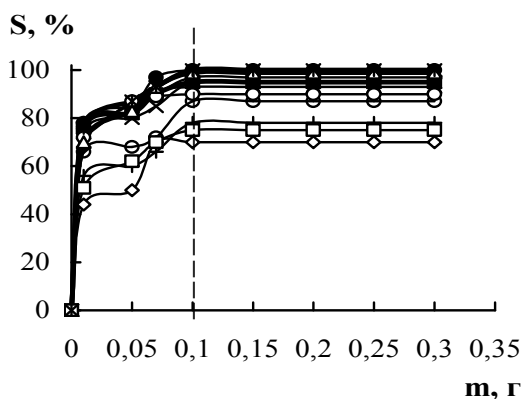


Рис. 4. 4. Зависимость степени сорбции исследуемых катионов ОС (ДМХСА – Ас) от массы сорбента.

(-Δ-) Zn(II), (-○-) Pb(II), (-◇-) Co(II), (-□-) Ni(II),  
 -ж- Ti(IV), -×- Sb(III), -+- Bi(III),  
 -■- Ga(III), -▲- In(III), -●- Al(III),  
 -◆- Fe(III), -⊖- Cr(III))

Результаты сорбционного извлечения ионов в зависимости от кислотности (рН) дисперсионной среды поверхностью ОС (ДМХСА – Ас) представлены на рисунке 4.5 и в сравнении с исходной матрицей А-300 на рисунке 3.2(Іа; Іаа; ІІа). Наблюдаемые закономерности адсорбции ионов можно объяснить с позиций взаимосвязи состояния поверхности сорбента при заданных значениях рН и кислотно-основных свойств сорбируемых форм элементов [104].

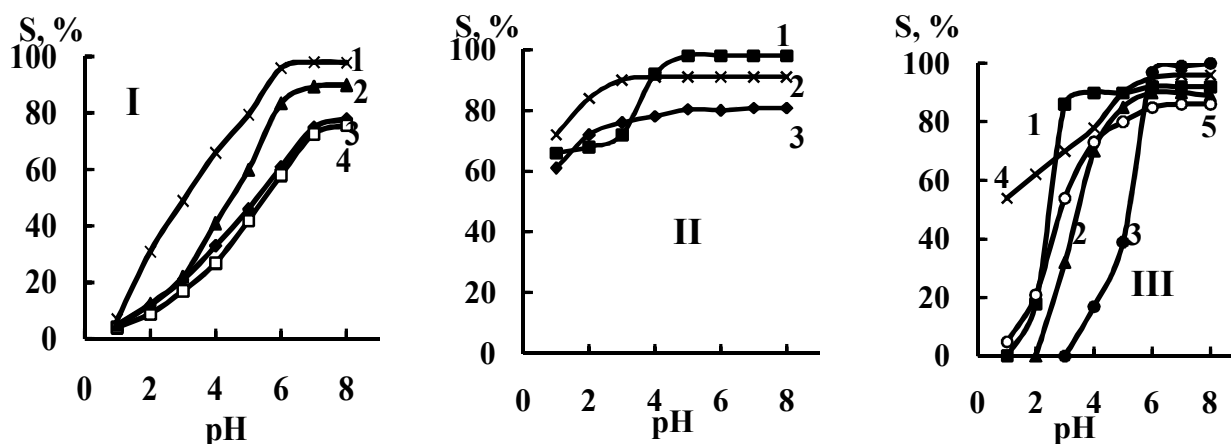


Рис. 4.5. Зависимость степени сорбционного извлечения исследуемых элементов ОС (ДМХСА – Ас) от pH раствора:

I: 1 – x – Zn<sup>2+</sup>, 2 – ▲ – Pb<sup>2+</sup>, 3 – ◆ – Co<sup>2+</sup>, 4 – □ – Ni<sup>2+</sup>;

II: 1 – ■ – Ti<sup>4+</sup>, 2 – x – Sb<sup>3+</sup>, 3 – ◆ – Bi<sup>3+</sup>;

III: 1 – ■ – Ga<sup>3+</sup>, 2 – ▲ – In<sup>3+</sup>, 3 – ● – Al<sup>3+</sup>, 4 – x – Fe<sup>3+</sup>, 5 – ○ – Cr<sup>3+</sup>.

Как видно из рис. 4.5 (I) и рис. 3.2 (Ia), для катионов группы I максимальное извлечение, хотя и в разной степени, достигается при  $pH_{\text{opt}} = 6 \div 8$ , что значительно больше величины  $pH_{\text{ТНЗ}} = 2,5 \div 3,5$ , и не зависит от типа аэросила. Это дает нам основания предположить, что в случае ОС (ДМХСА – Ас), как и для А-300, приоритетной формой в качестве сорбата выступают нейтральные молекулы общего состава  $M(OH)_n$ , наличие которых при заданных значениях pH обуславливает их максимально возможное извлечение аэросилами. С другой стороны, максимум сорбции для КМ (II), несомненно, связан с кислотно-основными свойствами силанольных групп аэросилов. Так, в случае ДМХСА, характеризующегося более кислым характером силанольных групп по сравнению с А-300 [4], степень извлечения Ni(II) и Co(II) (кривые 3,4) составляет 75÷80%, что заметно выше сорбции на аэросиле А-300 (40÷50%). В целом, извлечение нейтральных ГФ (I) при  $pH_{\text{opt}} = 6 \div 8$  на аэросиле А-300 и ДМХСА происходит преимущественно за счет образования оловых или Н-связей между нейтральными молекулами гидроксидов элементов и слабодиссоциированными силанольными группами, хотя не исключена и частичная физическая сорбция катионов (II) электростатического характера.

Несколько иная картина сорбционного поведения на аэросилах ДМХСА и А-300 (рис. 4.5 (II) и рис. 3.2(IIa)) характеризует катионы группы (II), гидролиз которых начинается в кислой области ( $pH = 0 \div 2$ ) при  $pH < pH_{ТНЗ}$ . В отличие от (I), сорбция (II) с разной степенью интенсивности (50 – 100%) происходит практически во всей исследуемой области  $pH$  ( $1 \div 8$ ) независимо от типа аэросила. Даже при  $pH$  1 элементы этой группы сорбируются ОС (ДМХСА – Ас) на  $60 \div 70\%$ . Этот факт можно объяснить, учитывая состояние данных ионов в водных растворах. Известно [104], что уже при  $pH$  1 определенная часть указанных ионов находится в виде нейтральных ГФ. При этом, степень извлечения рассматриваемых ионов связана с кислотно-основными свойствами сорбируемых ГФ. Так, в ряду рассматриваемых КМ:  $Ti(IV)$  (100%) >  $Sb(III)$  (90%) >  $Bi(III)$  (80%), расположенных согласно их кислотным характеристикам, наблюдается уменьшение степени их сорбции ОС (ДМХСА – Ас). При сравнении значений  $pH_{опт}$  для ОС (ДМХСА – Ас) и А-300 в случае сорбции отдельно взятого катиона групп (I) или (II) существенных отличий не наблюдается, а САФ является нейтральной молекула  $M(OH)_n$  (таблица 4.1).

Таблица 4. 1

**Физико-химические характеристики исследуемых элементов и  
количественные характеристики сорбции их на поверхности аэросилов  
А-300 и ДМХСА**

№ группы	М	$pH_{M(OH)_n}$ , [104]	А-300		ДМХСА	
			$pH_{опт}$	S, %	$pH_{опт}$	S, %
II	Sb	0,5	2,0	95	3,0	90
	Ti	1,0	3,0	100	3,0	100
	Bi	0,0	3,0	85	3,0	80
III	Ga	3,0	4,0	95	3,0	90
	In	4,5	4,0	100	4,0	90
	Al	6,0	4,0	90	6,0	100
	Fe	4,0	3,5	95	4,0	95
	Cr	6,0	4,5	95	6,0	85
I	Pb	7,8	6,0	90	6,0	90
	Zn	6,0	5,0	100	6,0	100
	Ni	8,0	8,0	50	8,0	75
	Co	9,0	8,0	40	8,0	80

Сравнивая кривые S-pH зависимостей сорбции ЛГК **(III)** для аэросила А-300 и ОС (ДМХСА – Ас) можно отметить следующие отличия (рис. 3.2 (Ша) и рис 4.5 (III)): во-первых, заметно изменение значений  $pH_{\text{опт}}$  сорбции исследуемых ЛГК на простом и модифицированном аэросилах (для А-300  $pH_{\text{опт}}$  (Al, Ga, In) = 4, для ДМХСА  $pH_{\text{опт}}$  (Ga) = 3,  $pH_{\text{опт}}$  (In) = 4,  $pH_{\text{опт}}$ (Al) = 6; во-вторых, в отличие от модифицированного аэросила, не способного сорбировать ЛГК при  $pH < pH_{\text{ТНЗ}}$ , для аэросила А-300 наблюдается незначительная адсорбция исследуемых элементов из кислых растворов ( $S_{\text{Ga}, pH=2}(\text{A-300})=12\%$ ,  $S_{\text{In}, pH=2}(\text{A-300})=54\%$ ,  $S_{\text{Al}, pH=2}(\text{A-300})=25\%$ ).

Для ЛГК **(III)**, ступенчатый гидролиз которых осуществляется в слабокислой области pH 3÷6, а поэтому в силу неоднородности состава их ИМФ в указанном диапазоне, сорбцию на А-300 (рис. 3.2 (Ша)), как показано в главе 3, можно представить как результирующий эффект их взаимодействия с силанольными группами по нескольким механизмам одновременно согласно схемам 6-9. В отличие от аэросила А-300, значения  $pH_{\text{опт}}$  сорбции ЛГК **(III)** ОС (ДМХСА – Ас) практически совпадают с pH образования нейтральных ГФ исследуемых элементов в водном растворе  $pH_{\text{M}(\text{OH})_n}$  (таблица 4.1). Следовательно, можно утверждать, что извлечение катионов **(III)** поверхностью ОС (ДМХСА – Ас), как и для выше рассмотренных катионов **(I)** и **(II)** групп, также объясняется преимущественно молекулярной сорбцией их нейтральных ГФ согласно схеме (6). По-видимому, на поверхности ОС (ДМХСА – Ас) вследствие его гидрофобности, в отличие от А-300, исключается акватирование ионов сорбата в фазе сорбента, что приводит к минимуму его взаимодействие с КМ за счет физических сил. Таким образом, смещение  $pH_{\text{опт}}$  сорбции ЛГК **(III)** для ОС (ДМХСА – Ас) по сравнению с А-300 связано с изменением вклада различных механизмов сорбции в общий сорбционный процесс. Если на А-300 протекают все вышеперечисленные процессы, то на ДМХСА предпочтительнее сорбируются нейтральные ГФ. Подтверждением этого могут служить результаты сорбции представителей катионов группы **(III)** Ga(III) и In(III) из водных растворов, содержащих ацетат натрия ( $0,5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ ) (рис. 4. 6).

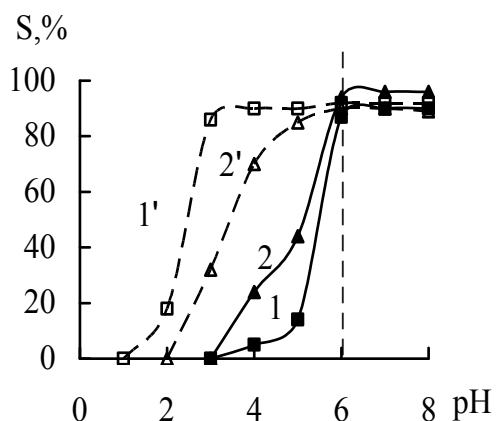


Рис. 4. 6. Зависимость степени сорбционного извлечения 1 – Ga(III), 2 – In(III) из 0,5 моль/л растворов ацетата натрия ОС (ДМХСА – Ас) от pH раствора. Кривые 1' и 2' соответственно для Ga(III) и In(III) приведены для сравнения и демонстрируют сорбцию из водных растворов.

Известно [158], что в присутствии ацетат-ионов равновесие гидролиза указанных катионов сдвигается в щелочную область pH. При этом, если в отсутствие ацетат-ионов значение  $pH_{\text{опт}}$  сорбции составляет для Ga(III) pH 3 а для In(III) pH 4 (рис. 4.6, кривые 1'; 2'), то в их присутствии максимальная сорбция данных элементов достигается только после pH 6 (рис. 4. 6 кривые 1; 2), то есть, когда образуются нейтральные ГФ исследуемых ионов с последующим химическим связыванием их в виде поверхностных гидроксокомплексов.

Заметная разница в ходе S–pH-зависимостей для простого и модифицированного аэросилов может быть связана как с изменением структуры функциональных групп в результате гидрофобизации сорбента, так и с влиянием ацетона, используемого для смачивания поверхности ДМХСА. Для решения этого вопроса представлялось интересным изучить сорбцию Al, Ga, In на простом аэросиле в присутствии ацетона, сохраняя неизменными все остальные условия эксперимента (рис. 4.7). Сравнение форм кривых зависимостей степени извлечения Al, Ga, In от pH среды на А-300 в присутствии и без использования ацетона (рис. 3.2.(IIIa)) показывает, что Р, участвуя в сорбционном процессе, изменяет характер сорбции на аэросиле А-300, приближая его к сорбции на ДМХСА. Образованная в присутствии ацетона сольватно-гидратная оболочка меняет кислотно-основные свойства силанольных групп аэросила А-300. Это, по-видимому, приводит к тому, что катионным формам Al, Ga, In в кислой среде сложнее участвовать в кажущемся ионном обмене с группами пониженной кислотности. В более щелочном интервале

pH, когда достигается максимальное извлечение Al, Ga, In на аэросиле А-300, влияние ацетона незначительно. Однако, как показывает сравнение S–pH-кривых для ДМХСА и А-300, дифференцирующее действие ОС (ДМХСА – Ас) по отношению к элементам подгруппы алюминия связано с наличием гидрофобных участков на модифицированной поверхности.

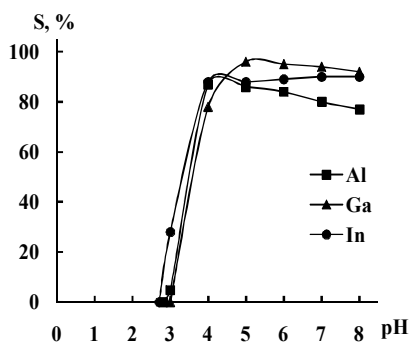


Рис. 4. 7. Зависимость степени сорбционного извлечения Al, Ga, In аэросилом А-300 от pH растворов в присутствии ацетона (5 %, об.).

Условия сорбции:  $m = 0,1$  г;  $\tau = 60$  мин;  $T = 293$  К.

Доказательством прочного закрепления сорбатов поверхностью ОС (ДМХСА – Ас) служат экспериментальные данные по десорбции всех рассматриваемых элементов дистиллированной водой, водными растворами  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с концентрацией 1 моль/л (табл.4.2). Обычно используемые для десорбции ионообменно поглощаемых элементов растворы разной концентрации  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaCl}$  и дистиллированная вода в данных случаях оказались не эффективными ( $D \approx 10\%$  при объеме элюентов более 50мл), что является доказательством прочного закрепления сорбатов на поверхности. В случае дистиллированной воды десорбция КМ практически не наблюдается, и только для  $\text{Sb(III)}$ ,  $\text{Bi(III)}$ ,  $\text{Al(III)}$  достигает максимального значения 25%, что свидетельствует о сведении к минимуму сорбции элементов за счет электростатических сил на поверхности ДМХСА, по сравнению с А-300, где процент десорбции водой в целом выше. Следует заметить, что для всех исследуемых элементов характерно более эффективное извлечение с поверхности сорбента раствором кислоты, чем дистиллированной водой, что указывает на преимущественную сорбцию нейтральных ГФ элементов за счет ковалентных сил связывания. Наиболее наглядно эта тенденция наблюдается для элементов, способных к гидролизу в щелочных средах: 50мл раствора серной кислоты с

концентрацией  $0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  десорбируют  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$  количественно (96-100%). Для  $\text{Sb(III)}$  и  $\text{Bi(III)}$  заметная десорбция (80-90%) кислыми растворами, с нашей точки зрения, связана с различиями в кислотно-основных характеристиках сорбатов и сорбента: нейтральным гидроксокомплексам  $\text{Sb(OH)}_3$  и  $\text{Bi(OH)}_3$ , характеризующимся наиболее выраженными кислотными свойствами среди гидроксидов исследуемых элементов, труднее взаимодействовать с силанольными группами поверхности ДМХСА, также имеющими кислотный характер. Десорбция  $\text{Ti(IV)}$  проходит труднее (35%), вследствие его повышенного сродства к кремнеземной матрице. Степень десорбции ЛГК (III) коррелирует с величиной основности их нейтральных ГФ:

$\text{Cr(OH)}_3$  (95%) >  $\text{Fe(OH)}_3$  (75%) >  $\text{Al(OH)}_3$  (60%) >  $\text{In(OH)}_3$  (55%) >  $\text{Ga(OH)}_3$  (45%).

Таблица 4.2

**Степень десорбции (%) элементов промывным раствором с поверхности аэросилов А-300 и ДМХСА**

Элемент	Сорбент			
	А-300		ДМХСА	
	Промывной раствор, $V = 50 \text{ см}^3$			
	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$
Sb	11	77	23	80
Ti	3	41	5	35
Bi	24	50	25	90
Al	38	55	25	60
Ga	21	38	15	45
In	15	85	5	55
Fe	23	54	8	75
Cr	27	97	15	95
Pb	26	100	11	100
Zn	2	99	4	96

Сравнение результатов сорбции  $\text{Al(III)}$ ,  $\text{Ga(III)}$ ,  $\text{In(III)}$ ,  $\text{Ti(IV)}$ ,  $\text{Bi(III)}$ ,  $\text{Sb(III)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Cr(III)}$  на аэросилах А-300 и ДМХСА при варьировании pH показало, что наблюдаемое различие в значениях pH максимума сорбции для ЛГК на поверхности ОС (ДМХСА – Ас) и А-300 связано с заменой гидратной оболочки на сольватную в процессе гидрофилизации сорбента полярным растворителем. При этом



исключается гетерогенный гидролиз ЛГК в фазе ОС (ДМХСА – Ас) и сорбат количественно извлекается ОС в виде нейтральных ГФ, как только они образуются в водной фазе в соответствии с их кислотно-основными свойствами.

#### 4.2.2. Изотермы сорбции в гетерогенной системе

##### ДМХСА – полярный растворитель – водный раствор катионов металлов

[159-161]

Для обоснования механизма сорбции и подтверждения активного участия слоя полярного растворителя в межфазных явлениях в гетерогенной системе ДМХСА – Р – водный раствор КМ нами построены изотермы в координатах: адсорбция ( $A$ , моль/г) – равновесная концентрация сорбата ( $C_p$ , моль/л), геометрия которых подтверждает наблюдаемые различия в поведении катионов разных групп при переходе из водной фазы на поверхность ОС (ДМХСА – Ас) (рис. 4.8). Так, для представителей (I) группы КМ  $Cu^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  изотермы имеют типичный S-характер (рис. 4.8, I). В случае ЛГК (рис. 4.8 II, III) изотермы сорбции на поверхность ОС (ДМХСА – Ас) представляются комбинированными, и не имеют аналогов типам изотерм, отвечающих общеизвестной классификации Джайлса [148], так как состоят из нескольких ветвей разной продолжительности и геометрии.

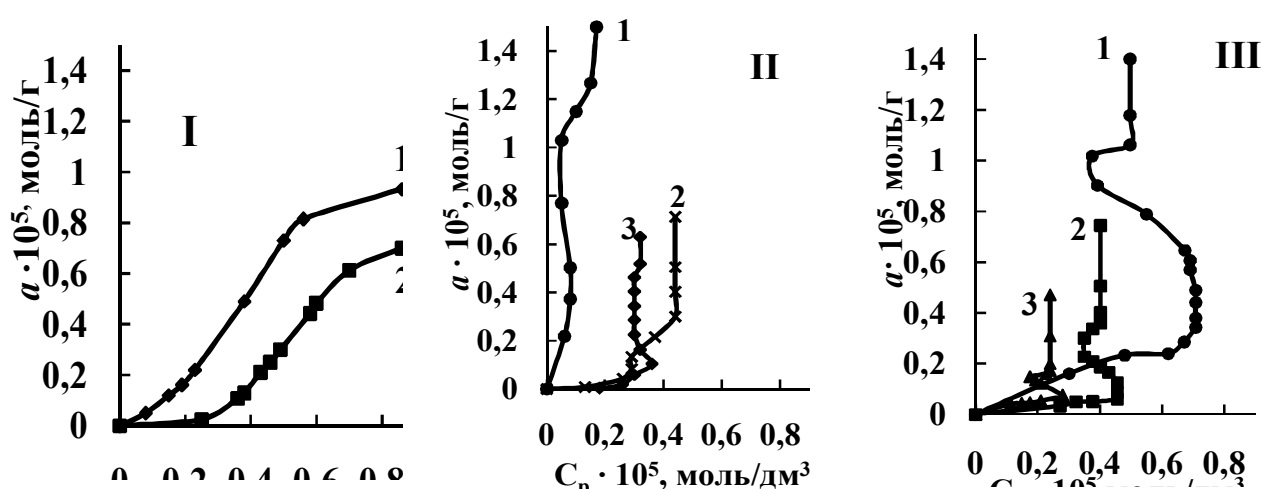


Рис. 4.8. Изотермы сорбции в гетерогенной системе ДМХСА – Ас – водный раствор КМ при значениях  $pH_{\text{опт}}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ,  $m = 0,1 \text{ г}$ ,  $\tau = 60 \text{ мин}$ .

I: 1 –♦– Zn(II); 2 –▲– Cu(II); II: 1 –●– Ti(IV); 2 –×– Sb(III); 3 –◆– Bi(III);

III: 1 –●– Al(III); 2 –■– Ga(III); 3 –▲– In(III).

Нами предпринят поиск наиболее общих подходов к объяснению связи между геометрическими параметрами отдельных участков полученных изотерм сорбции в гетерогенной системе ДМХСА – Р – водный раствор ЛГК и количественными величинами, характеризующими межфазное распределение ионно-молекулярных форм ЛГК с учетом их кислотно-основных свойств.

На рис 4.9 приведена гипотетическая изотерма сорбции, которая является представительной для всех ЛГК, а в табл. 4.3 на примере гетерогенных систем ДМХСА – Ас – водный раствор ЛГК представлены количественные показатели отмеченных участков, связанных с определенными процессами сорбции в системе с участием ее отдельных компонентов. Значения  $C_{p1}$ ,  $C_{p2}$ ,  $A_1$ ,  $A_2$  ( $\Delta C_p = C_{p1} - C_{p2}$ ), ( $\Delta A = A_2 - A_1$ ) получены из соответствующих изотерм, построенных для рассматриваемых ЛГК.

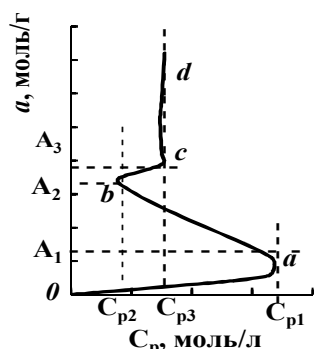


Рис. 4.9. Гипотетическая изотерма сорбции для гетерогенной системы ДМХСА – Р – водный раствор ЛГК.

Таблица 4. 3

**Количественные характеристики отдельных участков комбинированных изотерм сорбции в гетерогенной системе “ДМХСА – Ас – водный раствор ЛГК”**

M	$(C_{p1}) \cdot 10^5$ МОЛЬ/Л	$(A_1) \cdot 10^5$ МОЛЬ/Г	$\Delta C_p \cdot 10^5$ МОЛЬ/Л	$\Delta A \cdot 10^5$ МОЛЬ/Г	$D_c$
Sb	0,29	0,133	–	–	
Ti	0,08	0,503	0,03	0,657	5,3
Bi	0,36	0,103	0,06	0,182	0,9
Ga	0,46	0,060	0,11	0,155	0,5
In	0,28	0,087	0,11	0,061	0,9
Al	0,69	0,342	0,31	0,473	1,9
Fe	0,5	0,190	0,05	0,455	2,6
Cr	0,77	0,193	0,49	0,415	0,9

Участок  $oa$ , выходящий из нулевой координаты, характеризуется различной длиной и углом наклона относительно оси абсцисс и отвечает сравнительно небольшой поглотительной емкости, в зависимости от природы ЛГК и условий

сорбции ( $pH$ ,  $t$ ). Смещение изотермы сорбции в сторону понижения равновесной концентрации при росте адсорбции в целом соответствует участку  $ab$ , который характеризует переход сольватированных молекул сорбата из слоя полярного растворителя, при условии его насыщения, на кремнеземную матрицу ДМХСА. Участки  $bc$  и  $cd$  с вертикально восходящей компонентой связаны с заполнением поверхности ДМХСА сорбатом по остаточным силанольным группам.

Если считать, что  $0a$  участок ( $0 \div C_{p1}$ ) изотермы сорбции характеризует переход (экстракцию) молекулярной ГФ сорбата из объема водного раствора в тонкий слой  $P$ , то его протяженность должна коррелировать с соответствующими характеристиками сорбата, в частности с эффективностью экстракции, которая сопровождается частичной заменой гидратной оболочки нейтральных гидроксокомплексов и координированной воды на молекулы  $P$ . Чем активнее идет сольватация нейтральных форм ЛГК молекулами  $P$ , которая характеризуется кинетическим параметром – лабильностью аквакомплексов элементов ( $\nu$  – скорость обмена лигандов воды в аквакомплексах) [162], тем быстрее происходит насыщение слоя  $P$  и, соответственно, тем меньшей продолжительностью должен характеризоваться участок  $0a$  изотерм. Это наглядно демонстрирует зависимость величины  $C_{p1}$  от логарифма скорости обмена молекул воды в аквакомплексах для ряда элементов (рис 4.10).

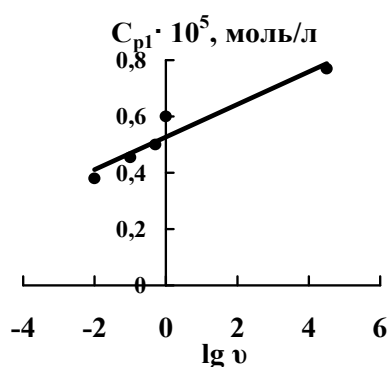


Рис. 4. 10. Зависимость величины ( $C_{p1}$ ) от логарифма скорости обмена молекул воды в некоторых аквакомплексах ЛГК для ОС (ДМХСА – Ас).

$$y = 0,063x + 0,503 \quad (R^2 = 0,94)$$

Как видно из таблицы 4.3, слой  $P$  характеризуется сравнительно небольшой по отношению к ЛГК поглотительной емкостью ( $A_1$ ). Об этом свидетельствуют и малые значения коэффициентов распределения ( $D_c = (C_0 - C_{p1})/C_{p1}$ , где  $C_0$  –

концентрация ионов металла в исходном водном растворе, моль/л). Представленные в таблице 4.3 значения  $D_c$  практически не изменяются в интервале концентраций  $0 \div C_{p1}$  в случае каждого из рассмотренных металлов, что указывает на отсутствие возможности полимеризации (ассоциации) сорбата в слое Ас.

Наблюдаемое отрицательное отклонение равновесных концентраций сорбата (на гипотетической изотерме участок *ab*) при увеличении исходной концентрации сорбата свидетельствует о том, что перенос молекул сорбата из слоя Р на силанольные группы кремнеземной матрицы кинетически более выгоден по сравнению с переносом из глубины водного раствора в тонкий слой Р (рис. 4.9, табл. 4.3, значения  $\Delta C_p$  и  $\Delta A$ ). Такое перераспределение нейтральной ГФ сорбата в гетерогенной системе ДМХСА – Ас – водный раствор ЛГК, по всей вероятности, обусловлено кинетическими и термодинамическими различиями при переходе данной формы из одной фазы в другую. Об этом свидетельствует тот факт, что образование в водных растворах ЛГК нейтральных частиц и перенос их из объема раствора к поверхности сорбента через органический слой Р (согласно представлениям о кинетике и термодинамике внешней диффузии) происходит менее активно, по сравнению с завершающей стадией – хемосорбцией молекул сорбата по остаточным силанольным группам ДМХСА, что отражается на форме изотерм сорбции: общая сорбционная емкость резко увеличивается, наряду с уменьшением равновесной концентрации сорбата. При этом, чем меньше сродство молекул сорбата к силанольным группам согласно различию кислотно-основных свойств сорбата ( $pK_T M^{n+}$  – таблица 3.1) и сорбента ( $pK_1(\text{SiOH}) = 5,60$ ;  $pK_2(\text{SiOH}) = 6,24$ ) [4];  $\Delta pK = |pK(\text{SiOH}) - pK_T M^{n+}|$ , тем больше смещение изотермы сорбции в сторону понижения равновесной концентрации (рис. 4.11), то есть глубина скачка равновесных концентраций коррелирует с кислотно-основными свойствами компонентов гетерогенной системы.

Как следует из табл. 4.3, в случае ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  значения  $\Delta C_p$  наибольшие – 0,49 и 0,31, соответственно. Исходя из основности нейтральных ГФ указанных металлов и в соответствии с представлениями о сорбции как о кислотно-основном процессе ( $\Delta pK$  для Cr – 1,4; Al – 0,6), их закрепление по силанольным группам

проходит менее активно по сравнению с другими исследуемыми катионами ( $\Delta pK$  для Sb – 5,0; Ti – 4,9; Bi – 4,3; Fe – 3,4; Ga – 2,7; In – 2,1; Zn – 2,1; Cu – 1,9). При этом, для аквакомплексов Cr(III) и Al(III) как менее лабильных среди исследуемых ионов, перенос в слой Р затруднен, что отвечает резкому смещению их равновесных концентраций (рис.4.11).

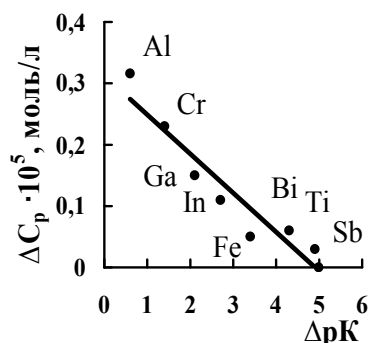


Рис. 4. 11. Зависимость величины ( $\Delta C_p = C_{p1} - C_{p2}$ ) от значения  $\Delta pK$  для ОС (ДМХСА – Ас)

$$y = -0,064x + 0,312. (R^2 = 0,92).$$

В случае Sb(III), Cu(II) и Zn(II) изотермы, как было показано выше (рис. 4.8), имеют типичный S-образный вид. Исходя из лабильности их аквакомплексов и значительного различия кислотно-основных характеристик сорбента и сорбата, можно констатировать, что в данном случае не представляется возможным разделить поверхностные процессы на экстракционную и адсорбционную составляющие. Таким образом, сложный вид рассмотренных изотерм сорбции ЛГК связан с кинетическими особенностями установления равновесия в каждом поглощающем слое данной гетерогенной системы. Подтверждением этого могут быть результаты сравнения изотерм сорбции ЛГК, полученных при значении pH, отличном от оптимального значения ( $pH_{\text{опт}}$ ). В этом случае, сложный характер изотерм не наблюдается, что показано на примере сорбции Ti (IV), Bi(III) и Cr(III) (рис. 4.12, а – в). Увеличение доли САФ металла в растворе при  $pH > pH_{\text{опт}}$  (кривые 2) или уменьшение при  $pH < pH_{\text{опт}}$  (кривые 3) ведет к тому, что ее концентрация во всех фазах гетерогенной системы ДМХСА – Ас – водный раствор КМ меняется мгновенно и не дает возможности зафиксировать поэтапный массоперенос сорбата в отдельных фазах указанной системы. При  $pH_{\text{опт}}$  в системе согласуются термодинамические параметры реакции формирования САФ с кинетическими

возможностями массопереноса этой формы из объема водной фазы в слой Р и далее к остаточным силанольным группам, что отражается на форме изотермы (кривые 1).

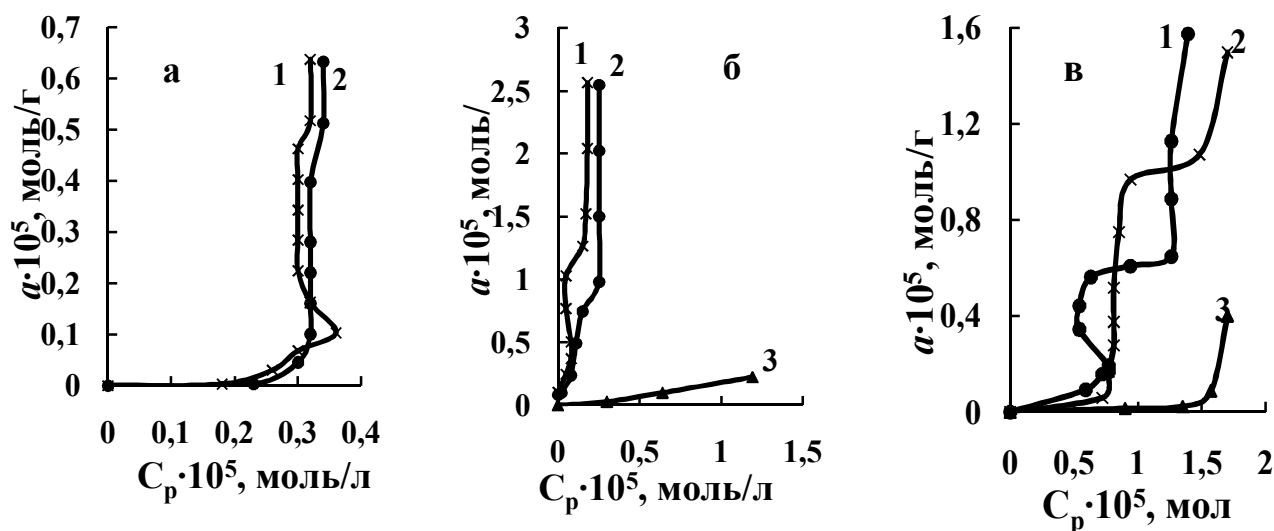


Рис. 4. 12. Изотермы сорбции: а – Vi(III) при рН 3 и 5 (кривые 1 и 2), б – Ti (IV) при рН 3; 4 и 1 (кривые 1, 2 и 3), в – Cr(III) при рН 4; 6 и 3 (кривые 1, 2, 3) в гетерогенной системе ДМХСА – Ас – водный раствор ЛГК.

Многокомпонентность исследуемых гетерогенных систем затрудняет классические термодинамические исследования сорбции и расчеты соответствующих функций. При повышении температуры происходят определенные изменения состава и состояния как сорбата в растворе, так и поверхностных фаз, что влияет на сорбционное равновесие между ними. На примере сорбции элементов-аналогов подгруппы алюминия, нами предпринята попытка изучить влияние температуры на механизм сорбции в исследуемой системе. Полученные при 293, 303, 323К изотермы представлены на рис. 4.13. Следует отметить, что в целом процесс сорбции в системе – процесс экзотермический. При изменении температуры форма изотерм практически не меняется, однако изменяется протяженность их отдельных участков. Наибольшие изменения претерпевают участки, характеризующие процесс экстракционного переноса в слой Р по сравнению с участками, отражающими сорбцию по силанольным группам. При этом, с повышением температуры увеличиваются значения  $C_{p1}$  и  $C_{p2}$ , однако,

величина  $\Delta C_p$  изменяется незначительно. Это вполне закономерно, если иметь в виду, что перенос вещества в слой Р является физическим процессом, а распределение сорбата между слоем Р и силанольными группами КЗМ можно рассматривать как хемосорбцию.

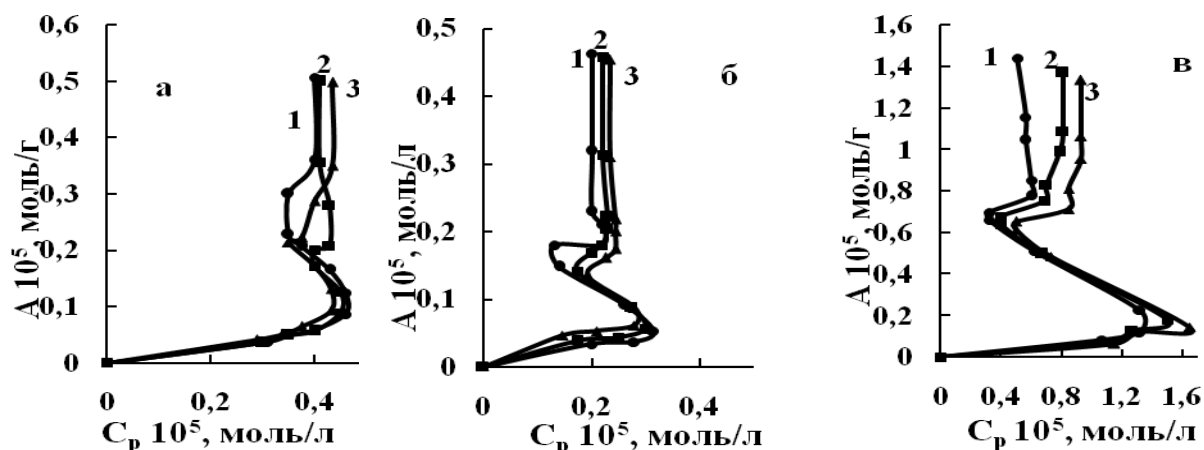
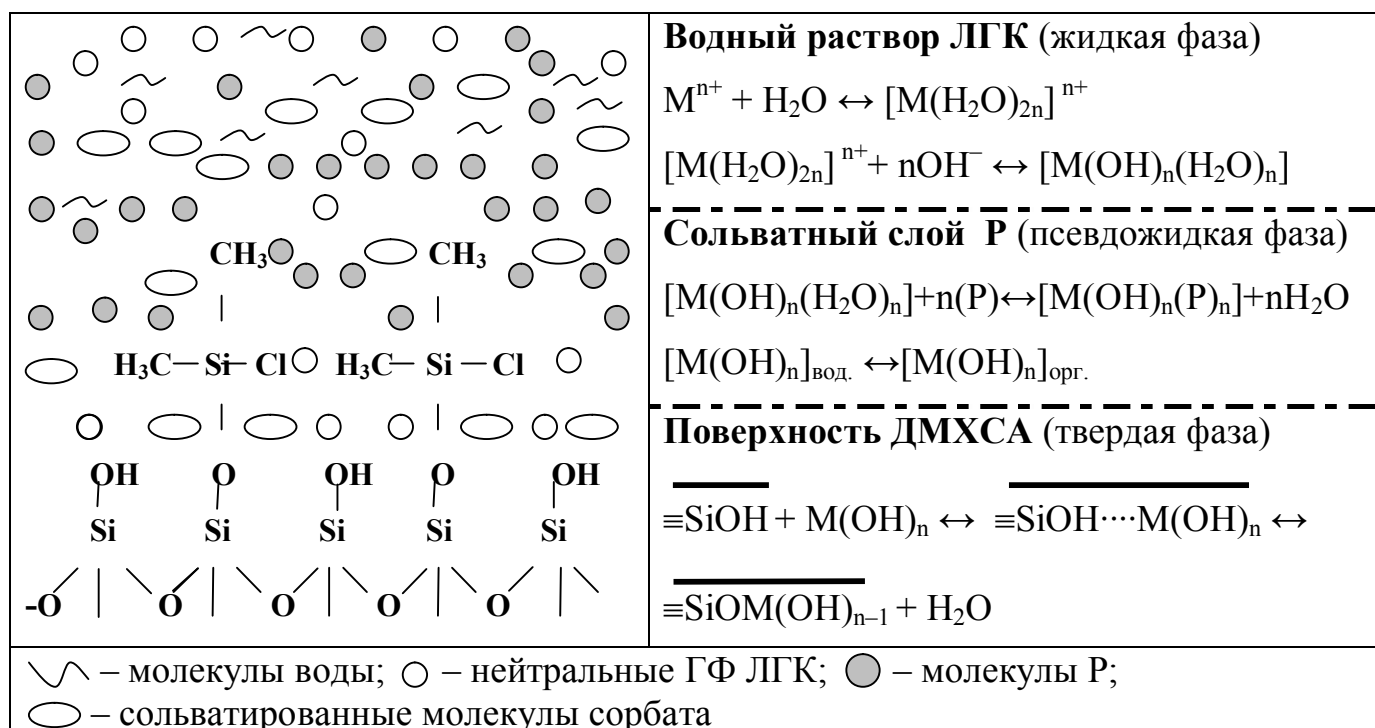


Рис. 4.13. Изотермы сорбции: а – Ga(III), б – In(III), в – Al(III) на ДМХСА, гидрофилизированном ацетоном при температурах: 1– 20°C; 2 – 30°C; 3 – 50°C ( $m = 0,1$  г;  $\tau = 60$  мин;  $pH = 5$ )

С учетом выше сказанного, механизм сорбционно-экстракционных процессов в гетерогенной системе ДМХСА - Р – водный раствор ЛГК можно представить в виде следующей схемы:



Таким образом, детальный анализ сложных, комбинированных изотерм сорбции в гетерогенной системе ДМХСА – Ас – водный раствор ЛГК свидетельствует о многостадийности распределения сорбата между фазами: экстракция нейтральных ГФ ЛГК в слой Р, и перенос сорбата из слоя Р на кремнеземную матрицу ДМХСА. В целом, механизм сорбции в исследуемых гетерогенных системах можно представить как непрерывный экстракционно-сорбционный процесс, где на «принимающей» и «отдающей» границах раздела фаз тонкого слоя ПР одновременно осуществляется акт экстракции и сорбции. При этом Р выполняет как функцию по гидрофилизации поверхности, так и осуществляет транспортную функцию – переноса частиц сорбата к сорбционноактивным центрам на кремнеземной поверхности. Поэтому представляется интересным изучить влияние природы Р, относящихся к различным классам, на механизм распределения сорбата в системе ДМХСА – Р – водный раствор ЛГК.

#### **4.2.3. Влияние природы Р-гидрофилизатора на извлечение Al(III), Ga(III), In(III) из водных растворов поверхностью ОС (ДМХСА – Р) [163-165]**

На данный момент одним из актуальных вопросов теории сорбции из водных растворов ЛГК гидрофобными органокремнеземами является раскрытие роли модифицирующего фактора закрепленных веществ-гидрофилизаторов в явлениях перераспределения сорбата внутри «адсорбционной фазы». Результирующим эффектом при этом может быть значительное изменение химического сродства вновь организованной поверхности к отдельным ИМФ ЛГК за счет эффекта пересольватации и существенного изменения их равновесных состояний. Поэтому изучение влияния Р на адсорбционное равновесие в гетерогенной системе актуально как и в связи с поисками оптимальных условий полного выделения, разделения и концентрирования микроэлементов, так и с теоретической точки зрения.

При этом в литературе мнения авторов разделились: одни из них [95, 166, 167] утверждают, что в большинстве случаев сорбция из водно-органических сред



выше, чем из воды; другие [168] считают, что органические растворители, участвуя в сорбционном процессе, сольватируют поверхность оксигидратов и конкурируют с электролитами за сорбционные центры поверхности.

Понятно, что в присутствии Р изменяется структура воды и, как следствие, изменяется степень гидролиза элементов [169]. Следует отметить, что при растворении в воде, например, спиртов возможны две противоположные тенденции. С одной стороны, молекулы спирта, располагаясь в пустотах квазикристаллической решётки воды, образуют с окружающими их молекулами воды большое число ван-дер-ваальсовых контактов, и таким образом “стабилизируют” структуру воды, т.е. упрочняют связь между молекулами воды; с другой стороны, растворение в воде достаточно больших молекул спиртов должно вести к ослаблению водородных связей между молекулами воды и увеличению доли неструктурированных молекул, т.е. “разрушению” структуры воды. Разрушающая способность молекул спиртов зависит от их концентрации, длины и формы углеводородного радикала. Понятно, что “стабилизация” и “разрыхление” структуры воды соответственно ослабляет или усиливает гидролиз элементов, что вероятно будет отражаться на величине адсорбции таких легкогидролизующихся элементов как Al, Ga, In, степень и рН адсорбции которых зависит от глубины протекания гидролитических процессов.

В связи с вышеизложенным, представлялось интересным изучить как присутствие Р в гетерогенной системе влияет на величину адсорбции Al(III), Ga(III), In(III) ОС (ДМХСА – Р), а также с чем связано это влияние – с изменением степени гидролиза элементов или с участием Р в сорбционном процессе и изменением ёмкости адсорбента.

Адсорбционные свойства ДМХСА, предварительно гидрофилизированного Р (Et, DMSO, Ac, AcN), по отношению к водным растворам ( $10^{-5} \div 10^{-6}$  моль/л) солей Al(III), Ga(III), In(III) изучали в статических условиях согласно методике 2.3. Выбор в качестве растворителей-гидрофилизаторов поверхности ДМХСА указанных Р, относящихся к различным классам, связан с различиями их физико-химических характеристик и, в частности, донорного числа (DN) (табл. 2.2). Результаты

сорбционного извлечения Al(III), Ga(III), In(III) в зависимости от кислотности (pH) дисперсионной среды поверхностью ОС (ДМХСА – Р) при варьировании природы Р представлены на рис. 4.14. Как следует из рисунка, для всех изучаемых элементов с увеличением величины DN Р значения  $pH_{\text{опт}}$  сорбции (отмечено на кривых стрелкой) смещаются в щелочную область, что несомненно связано с различиями их донорно-акцепторных способностей по отношению к САФ элементов в сравнении с водой (DN = 18).

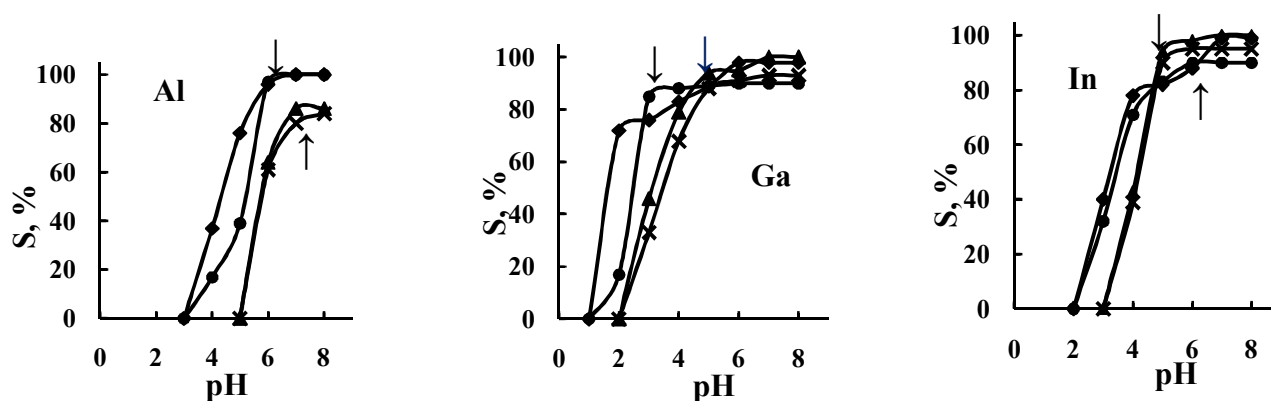


Рис. 4. 14. Зависимость степени сорбции Al(III), Ga(III), In(III) от pH среды поверхностью ДМХСА, импрегнированной молекулами Р (DN): —◆— AcN (14,1); —●— Ac (17); —▲— Et (19,6); —×— DMSO (28,9).

Так, Ac и AcN, сольватирующая способность молекул которых по отношению к нейтральным ГФ Al(III), Ga(III), In(III) с учетом их кислотно-основных свойств превосходит молекулы воды, приводит к смещению  $pH_{\text{опт}}$  сорбции в кислую область. Для Et и DMSO наблюдается обратная зависимость: сольватация нейтральных ГФ молекулами Et протекает менее активно по сравнению с их гидратацией, в результате чего значения  $pH_{\text{опт}}$  сорбции смещены в щелочную область. Таким образом, для Р, величина DN которых меньше, чем у воды,  $pH_{\text{опт}}$  сорбции исследуемых элементов смещается в кислую область и наоборот, что может быть использовано при разработке методик разделения элементов-аналогов при варьировании pH среды и природы Р.

При изменении природы Р незначительно изменяется также степень сорбции указанных элементов. Причем, в случае Ас и АсN степень извлечения более основной ГФ Al заметно выше, чем в случае Et и DMSO. Для Ga и In, в отличие от Al, наблюдается большее сродство к Et и DMSO. Чем больше различия кислотно-основных свойств извлекаемых нейтральных ГФ ЛГК и Р, тем активнее происходит экстракция сорбата в слой Р.

Для подтверждения активного участия слоя Р в межфазных явлениях в системе ДМХСА – Р – водный раствор ЛГК, нами построены изотермы сорбции Al(III), Ga(III), In(III) при использовании исследуемых Р (рис. 4.15). Проведенный в главе 4.2.2, анализ таких сложных изотерм сорбции, показал, что Р, как гидрофилизирующий агент, формирует тонкий слой, гидрофобно закрепленной по фрагментам диметилхлорсилана, который селективно поглощает (экстрагирует) из водного раствора при  $pH_{opt}$  только нейтральные ГФ указанных элементов (участок *0a*, рис. 4,9), которые далее за счет адсорбции переходят на остаточные силанольные группы КЗМ (участок *ab* и *bc*). Поэтому слой Р выполняет транспортную функцию и играет роль жидкой мембраны.

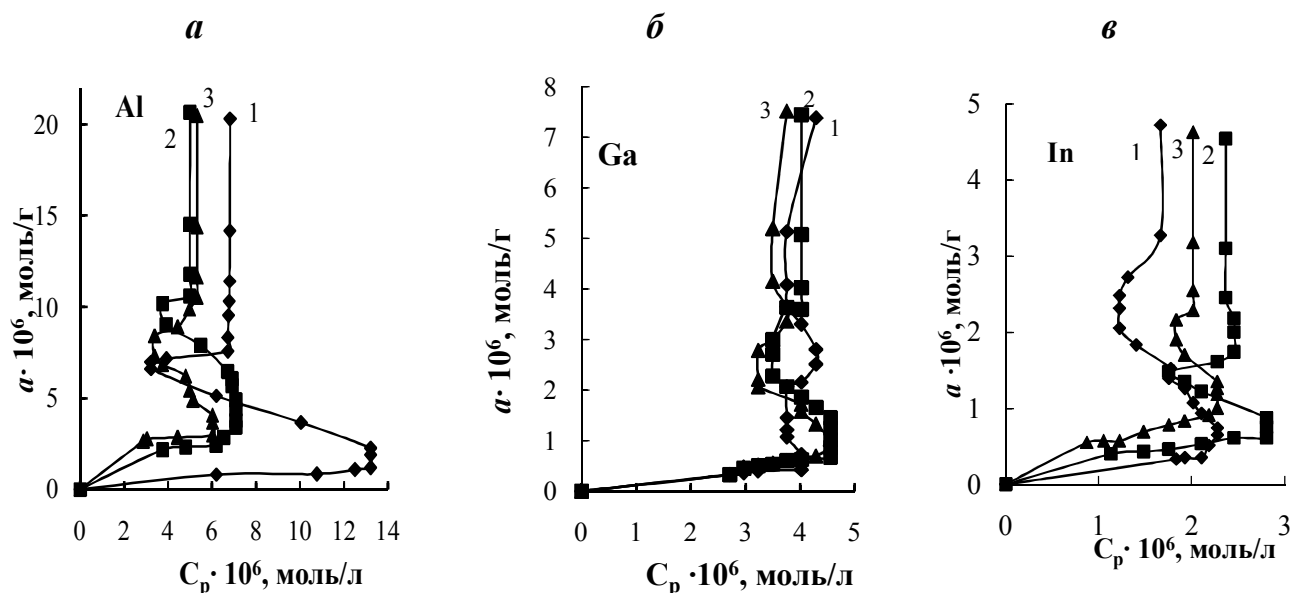


Рис. 4.15. Изотермы сорбции Al (а), Ga (б), In (в) ДМХСА в присутствии: Et (1); Ac (2) и AcN (3) при pH 6;  $V_{p-ля} = 1,25$  мл;  $T=293$  К.

При замене Et на Ac или AcN изменяется как емкость слоя Р по исследуемым элементам ( $A_1$ ) так и продолжительность начального участка изотерм ( $0 - C_{p1}$ ). В случае использования Ac и AcN емкость слоя Р несколько больше по сравнению с Et (в присутствии Et  $A_1$  для Al, Ga, In – 1,19; 0,42;  $0,65 \cdot 10^{-6}$  моль/г, в случае Ac – 3,42; 0,60;  $0,87 \cdot 10^{-6}$  моль/г и AcN - 4,06; 0,87;  $1,35 \cdot 10^{-6}$  моль/г соответственно). Этот факт хорошо согласуется с данными S-pH зависимостей и сродством молекул Р по отношению к нейтральным ГФ ЛГК. По величинам емкости слоя Р исследуемые элементы можно расположить в следующий ряд:  $Ga < In < Al$ , независимо от природы Р. В целом, емкость слоя Р характеризуется небольшими значениями, однако, известно [170], что жидкие мембраны не обладают большой емкостью и высокими коэффициентами распределения. В нашем случае слой Р служит переносчиком нейтральных ГФ ЛГК из водной среды на кремнеземную матрицу и отвечает, главным образом, за скорость и селективность переноса.

В пользу экстракционного переноса нейтральных молекул сорбата в слой Р свидетельствует также обратная связь между величиной  $C_{p1}$  и значением DN растворителя (рис. 4.16).

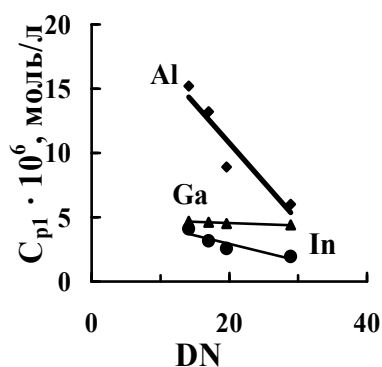


Рис. 4.16. Зависимость величины  $C_{p1}$  от значений DN растворителя для Al(III), Ga(III), In(III).

Следует отметить, что при изменении природы растворителя наиболее заметны отличия величины  $C_{p1}$  для алюминия, так как его гидроксокомплексы наименее лабильны. Размеры иона  $Al^{3+}$  (его аквакомплексов), способность к гидролизу и сольволизу играют определяющую роль при переносе его нейтральных частиц в виде гидроксидов из водной среды в слой Р, что позволяет легко отделить Al(III) от его аналогов Ga(III) и In(III). В случае же последних, наблюдаемая

зависимость  $C_{p1} - DN$  свидетельствует о возможности разделения Ga и In при варьировании природы Р-гидрофилизатора.

Таким образом, анализ изотерм сорбции ЛГК при варьировании природы Р показал, что влияние растворителей связано, как с изменением емкости сорбента по отношению к указанным элементам, так и с процессами образования САФ в результате гидролиза и пересольватации молекул адсорбата в поверхностном слое органокремнезема. Избирательность ДМХСА по отношению к элементам-аналогам подгруппы алюминия определяется природой импрегнированного Р и прежде всего его электроно-донорными свойствами, а также различиями кислотно-основных и кинетических параметров компонентов в исследуемой гетерогенной системе. При этом органический Р с одной стороны является гидрофилизирующим агентом, с другой, активно участвует в сорбционных процессах, подобно тому как поверхностный гидратный слой, в случае  $\text{ЭО}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , участвует в гидролитическом преобразовании сорбата в удобную для сорбции форму, что дает нам право говорить не о селективности исходного органокремнезема – ДМХСА, а о селективности в целом ОС (ДМХСА – Р) по отношению к элементам-аналогам подгруппы алюминия.

#### **4.2.2. Скорость сорбции катионов металлов в гетерогенной системе**

##### **ДМХСА – Р – водный раствор ЛГК [171]**

Теоретический анализ закономерностей скорости сорбции, помимо информации, используемой для разделения, концентрирования и очистки веществ различной природы, дает возможность уточнить представления о природе и механизме процессов сорбции. Поэтому нами проведен сравнительный анализ скорости сорбционных процессов ГФ ЛГК в гетерогенных системах «ДМХСА – Р – ЛГК» и «аэросил А-300 – ЛГК». Известно, что дисперсные аморфные кремнеземы (аэросилы) характеризуется отсутствием пор, поэтому лимитирующей стадией сорбции в системе «аэросил – ЛГК» выступает внешняя диффузия. При этом, скорость сорбции в гетерогенной системе ДМХСА – Р – водный раствор ЛГК может лимитироваться образованием нейтральной ГФ в растворе, процессами экстракции в

импрегнированный слой Р, а также сорбцией на границе раздела закрепленный слой Р – кремнеземная матрица ДМХСА. Как показал анализ кинетических кривых сорбции ЛГК на А-300 и ДМХСА (рис. 4.17, а, б), уже в первые минуты после приведения в контакт сорбентов с раствором ЛГК сорбируется большая их часть, для достижения же равновесного состояния системы требуется определенное время.

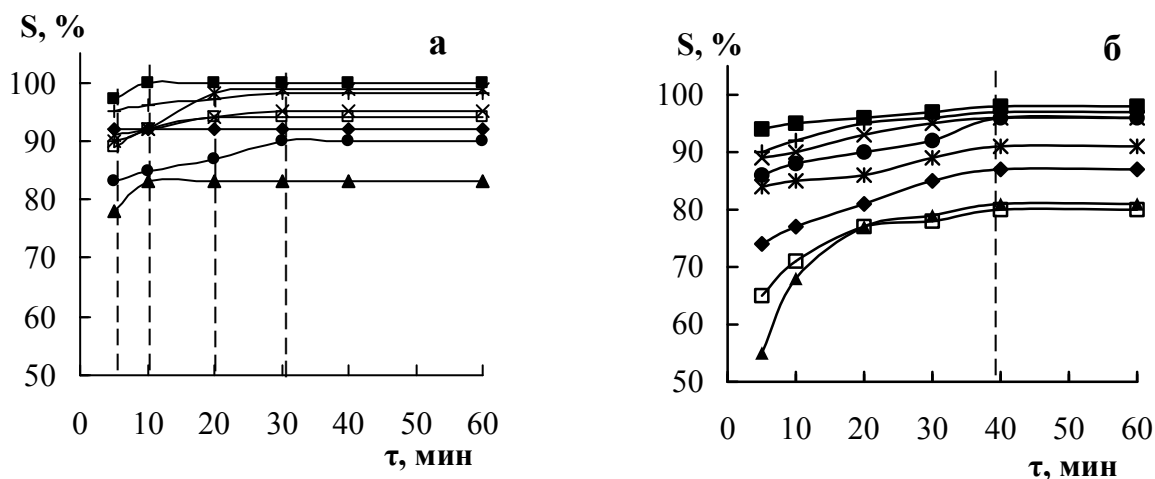


Рис. 4.17. Зависимость степени сорбции ЛГК от времени установления равновесия в гетерогенных системах с участием аэросилов **а** – А-300; **б** – ДМХСА: —■— Ti(IV), —+— Fe(III), —×— Ga(III), —●— Al(III), —ж— In(III), —◆— Sb(III), —□— Cr(III), —▲— Bi(III).

В целом, процесс переноса сорбата из объема водной фазы на кремнеземную поверхность аэросилов носит двухстадийный характер – достаточно быстрая начальная стадия (5 минут), за которой следует более медленный процесс до установления равновесия в системе. Как видно из рис.4.17 (а), в случае аэросила А-300 время установления сорбционного равновесия в гетерогенной системе зависит от склонности к гидролизу ЛГК и изменяется в пределах 5÷30 минут. Для ДМХСА равновесие в системе достигает для всех ионов в течение 40 минут (рис. 4.17 б), однако более ярко проявляются различия в скорости установления равновесия, связанные с аквазацией ЛГК в объеме водного раствора. Действительно, поверхность аэросила А-300 в значительной степени гидратирована, и поэтому сорбционно активные формы ЛГК, прежде чем проникнуть к сорбционным центрам, вынуждены диффундировать сквозь плотный слой поверхностной гидратной

оболочки. При этом, несомненно, на границе раздела фаз поверхность аэросила – водный раствор ЛГК молекулы воды активно участвуют в гидролитических процессах с ЛГК. Известно [91], что скорость гидролиза в слое адсорбированной воды на несколько порядков превышает скорость гидролиза сорбата в растворе. В случае гидратированного аэросила А-300, скорость установления равновесия в целом меньше (до 30 минут) по сравнению с модифицированным сорбентом ДМХСА и в случае ЛГК зависит от их способности к гидролизу, которая характеризуется соответствующей константой. Определяющее влияние процессов аквакации и гидролиза в слое адсорбированной воды на скорость установления равновесия при сорбции исследуемых элементов аэросилом А-300 подтверждается близкой к линейной зависимостью между временем установления равновесия в гетерогенной системе и склонностью ионов к гидролизу, характеризуемой соответствующей константой равновесия  $pK_{гидр}M^{n+}$  (рис. 4.18).

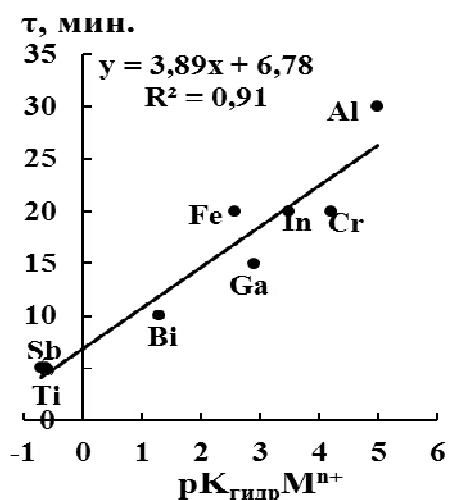


Рис. 4.18. Корреляция времени установления равновесия ( $\tau$ , мин.) в гетерогенных системах «аэросил А-300 – растворы ЛГК» с величиной  $pK_{гидр}M^{n+}$ .

Время установления равновесия в системе «ДМХСА – Р – водный раствор ЛГК» достигает 40 минут и не связано непосредственно с гидролитической способностью элементов, вследствие участия в сорбции импрегнированного органического слоя Р. Как показал анализ кривых на ДМХСА (рис.4.17, б), уже в первые пять минут после приведения в контакт ДМХСА с раствором сорбируется большая часть сорбата (55-95%). При этом разница в степенях извлечения исследуемых элементов за 40 минут и 5 минут  $\Delta S(\%) = S_{(40мин)} - S_{(5мин)}$  не превышает 25% и находится в обратной зависимости от лабильности их аквакомплексов при

образовании гидроксокомплексов ( $\nu$  – скорость замены молекул воды в аквакомплексах за время  $\tau$ , мин) [162], выраженной в логарифмическом виде (рис. 4.19). Таким образом, чем быстрее происходит образование нейтральной ГФ исследуемого элемента в водном растворе, тем менее заметно изменение степени извлечения ( $\Delta S$ ) при установлении равновесия в системе “ДМХСА – Р – водный раствор ЛГК”.

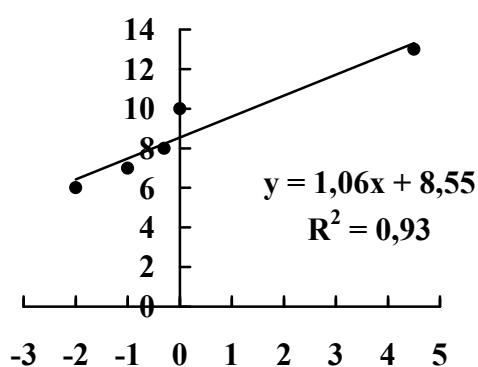


Рис. 4.19. Связь величины  $\Delta S(\%)$  со скоростью обмена ( $\nu$ ) молекул воды в аквакомплексах ЛГК.

Для выяснения вклада в общую кинетику сорбции в рассматриваемых гетерогенных системах кинетики гидролиза ЛГК в исходных водных растворах, нами на примере Al(III), Ga(III), In(III) исследованы изменения  $pH_0$  их водных растворов через каждые 10 минут в течение 60 минут. Скорость установления равновесных значений  $pH_p$  изучали для серии растворов при фиксированной концентрации указанных элементов  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л при  $pH_0$  5,00 и 6,00, где, согласно [104], наблюдается максимальное содержание нейтральной ГФ  $M(OH)_3$ .

Дополнительным аргументом в пользу того, что в скорость сорбции ЛГК поверхностью ДМХСА основной вклад вносит процесс гидролиза сорбата, являются результаты измерения значений  $pH$  водных растворов элементов подгруппы алюминия фиксированной концентрации во времени (рис. 4.20). Как видно, независимо от заданного значения  $pH_0$  и физико-химических свойств элементов, равновесие в водном растворе наступает через 40 минут. При этом, наибольшие изменения  $pH$  для Ga, Al и In, соответственно равные 0,23; 0,45; 0,65, наблюдаются при  $pH$  5 для Ga и  $pH$  6 для Al и In, для которых преобладающим является процесс  $M(OH)_2^+ + H_2O \leftrightarrow M(OH)_3 + H^+$ , то есть процесс образования нейтральной



гидроксоформы, когда достигается ее максимальное содержание в равновесном растворе (соответственно 75; 90; 45%, согласно [104]).

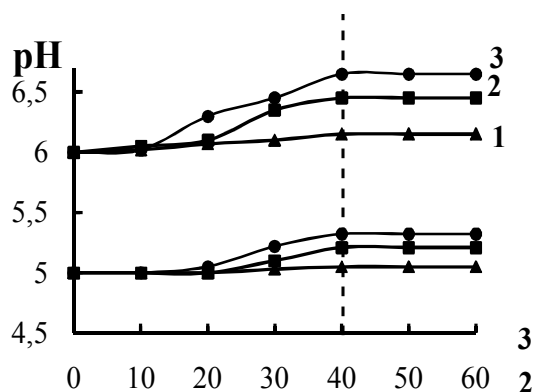


Рис. 4.20. Изменение исходных значений  $pH_0$  5,0 и 6,0 водных растворов нитратов: 1—▲— Al(III), 2 — ■— Ga(III), 3 —●— In(III) от времени

Совпадение времени установления равновесия в водном растворе при гидролизе элементов (рис.4.20) с временем установления сорбционного равновесия в гетерогенной системе (рис. 4.17, б) свидетельствует о лимитирующем вкладе процесса образования нейтральных ГФ элементов в скорость их сорбции на поверхности ДМХСА, а сама хемосорбция молекул сорбата по силанольным группам кремнеземной поверхности протекает достаточно быстро. В связи с изложенным выше, для сокращения времени процесса сорбции в системе «ДМХСА – Р – водный раствор ЛГК» можно рекомендовать предварительную пробоподготовку водного раствора ЛГК (сорбата), т.е. выдержать серию водных растворов ЛГК при фиксированной температуре, заданной концентрации и pH в течение времени необходимого для достижения равновесия процесса гидролиза.

Таким образом, скорость сорбции ЛГК на поверхности аэросила А-300 и ДМХСА лимитируется процессами образования сорбционноактивной нейтральной ГФ катиона в результате гидролиза сорбата. При этом, в случае ДМХСА нейтральные САФ ЛГК, как правило, накапливаются в объеме водного раствора согласно соответствующим константам, а сам экстракционно-сорбционный процесс перехода их в тонкий слой импрегнированного Р-гидрофилизатора и дальнейшее закрепление на остаточных силанольных группах протекает достаточно быстро. Для А-300 процесс установления равновесия по сравнению с ДМХСА несколько ускоряется, вследствие реализации на гидратированной кремнеземной матрице А-300 дополнительного гетерогенного гидролиза ЛГК.

### Выводы к разделу 4

1. Проведено исследование условий получения новой ОС (ДМХСА – Р), которая формируется в процессе гидрофиллизации поверхности ДМХСА при его импрегнировании растворителями полярного характера. Структура поверхности полученной ОС, состоящей из молекулярных слоев импрегнированного Р-гидрофиллизатора, привитых диметилхлорсилановых фрагментов и остаточных силанольных групп КЗМ, подтверждена электронными спектрами диффузного отражения.
2. Установлено, что ОС (ДМХСА – Р) количественно сорбирует КМ при рН, соответствующим  $pH_{M(OH)_n}$ . Используя отличия в сорбционных процессах на гидратированном аэросиле А-300 и его алкилированном аналоге с импрегнированным полярным растворителем ДМХСА– Р, подтверждено наличие гетерогенного гидролиза ЛГК на немодифицированном кремнеземе.
3. Сравнительный анализ геометрических параметров комбинированных изотерм сорбции в исследуемых гетерогенных системах показал, что молекулы Р формируют сольватно-гидратный слой, выполняющий роль псевдожидкой мембраны, селективно поглощающей при  $pH_{opt}$  только нейтральные гидроксоформы исследованных элементов, образованные в объеме водной фазы, которые далее сорбируются по остаточным силанольным группам КЗМ. Механизм перераспределения сорбата на поверхности ОС можно представить как непрерывный экстракционно-сорбционный процесс с участием слоя Р-гидрофиллизатора и кремнеземной матрицы ОС. Это дает нам право говорить не о селективности исходного органокремнезема, а о селективности в целом ОС (ДМХСА – Р).
4. Показано, что скорость сорбции в гетерогенных системах "А-300 – водный раствор ЛГК" "ДМХСА – Р – водный раствор ЛГК" определяется процессами образования нейтральной сорбционноактивной формы в результате гидролиза, который протекает как в объеме водной фазы в случае обеих гетерогенных систем, так и дополнительно в гидратном слое А–300.

## РАЗДЕЛ 5

### ПРИМЕНЕНИЕ ОС (ДМХСА – Р) ДЛЯ СОРБЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ Al(III), Ga(III), In(III)

До настоящего времени остается нерешенной одна из важных аналитических задач по разработке селективных, чувствительных и доступных методов концентрирования, разделения и определения микроконцентраций элементов-аналогов подгруппы алюминия при их совместимых присутствия в различных природных и промышленных объектах (сплавах, шлаках, сточных и оборотных водах различных производств и др.), а также в мониторинге объектов окружающей среды, где они сопутствуют друг другу вследствие сходства химических и кристаллохимических свойств. Одним из перспективных путей решения данной проблемы является использование комбинированных методов, включающих стадию отделения Al (III), Ga (III), In (III) от макрокомпонентов с последующим ультратонким концентрированием и разделением элементов-аналогов. В настоящее время в большинстве рутинных методик разделения микроколичеств Al (III), Ga (III), In (III) наибольшее распространение получили экстракционные методы, к недостаткам, которых можно отнести экологическую небезопасность и многостадийность процесса [96, 117]. В числе наиболее перспективных можно выделить сорбционные методы в вариантах статического и хроматографического режимов, характеризующиеся высокой эффективностью, возможностью сочетать их с различными прямыми методами определения элементов, экологической безопасностью, простотой и удобством использования. Традиционно в качестве коллекторов для разделения и концентрирования элементов подгруппы алюминия используют оксигидратные сорбенты [97], ионообменные [122] и хелатные смолы [125], каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки относительно чувствительности, селективности, доступности. Наиболее интересными, на наш взгляд, являются оксигидратные сорбенты, в том числе и кремнеземы, которые не уступают по эффективности извлечения различных элементов ионообменным

смолам, имея при этом повышенную термическую, радиационную и химическую стабильность, а также характеризуются относительной простотой синтеза и возможностью их использования в методах спектроскопии диффузного отражения, вследствие отсутствия собственной окраски. Разделение в данном случае основано на различиях кислотно-основных свойств ионно-молекулярных форм сорбционных элементов. Однако, как показано ранее нами в разделе 3, в случае ЛГК такие сорбенты не являются селективными вследствие протекания дополнительного гетерогенного гидролиза в поверхностных гидратных слоях сорбента, который нивелирует различия кислотно-основных свойств сорбата. Как показано в разделе 4, при использовании ОС (ДМХСА – Р) возможно предотвратить гетерогенный гидролиз сорбата и направлено извлекать и разделять элементы, основываясь на данных распределения их ИМФ в зависимости от рН среды и при варьировании природы импрегнированного Р. Это дает возможность разработать методику разделения и концентрирования микроколичеств элементов-аналогов подгруппы алюминия при их совместном присутствии с использованием ОС (ДМХСА – Р); на модельных растворах изучить влияние мешающих катионов ( $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ti(IV)}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Sn(IV)}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) на степень разделения  $\text{Al(III)}$ ,  $\text{Ga(III)}$ ,  $\text{In(III)}$ .

### **1.1. Сорбционное разделение и концентрирование $\text{Al(III)}$ , $\text{Ga(III)}$ , $\text{In(III)}$ с использованием ОС (ДМХСА – Р) [172 – 178]**

С целью установления возможности использования ОС (ДМХСА – Р) и оптимизации условий для разделения  $\text{Al(III)}$ ,  $\text{Ga(III)}$ ,  $\text{In(III)}$  изучена их сорбция в зависимости от кислотности раствора в диапазоне рН 1÷8 на поверхности ОС (ДМХСА – Р), где в качестве Р использовали Ас и Et, DN которых соответственно меньше и больше чем у воды. (рис.5.1). Для ОС (ДМХСА – Et) количественное извлечение Ga наблюдается при  $\text{pH} \geq 4$ , In – при  $\text{pH} \geq 5$ , для Al максимальное значение степени сорбции (80%) достигается при  $\text{pH} \geq 7$  (рис. 5.1, а). В случае ОС (ДМХСА – Ас) количественное извлечение Ga достигается при  $\text{pH} \geq 3$ ; In и Al – при  $\text{pH} \geq 6$ .

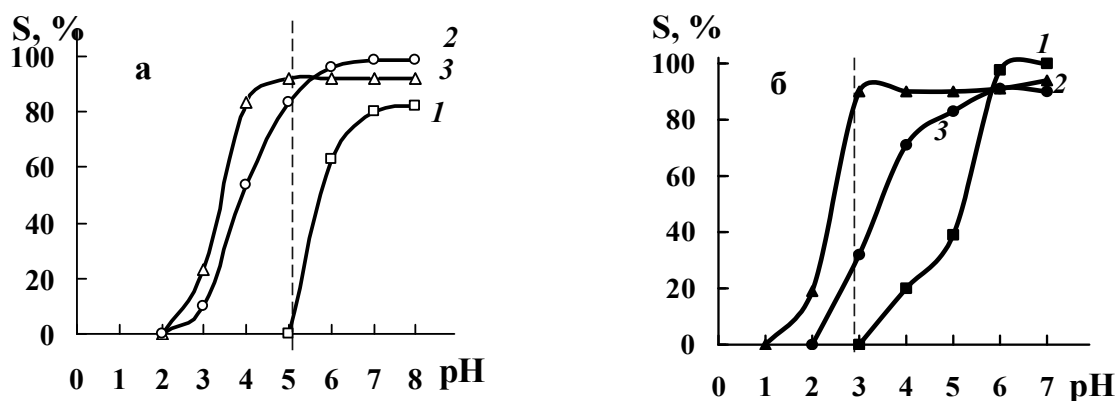


Рис. 5.1. Зависимость степени сорбционного извлечения Al (1), In (2), Ga (3) от рН среды ОС (ДМХСА – Р), где Р: а – Et; б – Ac. Условия сорбции:  $m = 0,1$  г;  $\tau = 60$  мин;  $T = 293$  К,  $C_0(\text{In}) = 4,35 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $C_0(\text{Ga}) = 7,14 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $C_0(\text{Al}) = 1,85 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Как видно из рис. 5.1, существует принципиальная возможность использования ОС (ДМХСА – Р) для разделения и концентрирования микроколичеств элементов подгруппы алюминия при варьировании рН сорбции и природы Р. При этом возможны следующие варианты разделения Al(III), Ga(III), In(III) из их двух- и трех-компонентных смесей:

- I. Разделение Al и Ga при рН 4 с использованием ОС (ДМХСА – Et) или при рН 3 с использованием ОС (ДМХСА – Ac);
- II. Разделение Al и In при рН 5 с использованием ОС (ДМХСА – Et);
- III. Отделение Al от Ga и In из их трех-компонентных смесей при рН 5 при использовании ОС (ДМХСА – Et);
- IV. Разделение Ga и In при рН  $2,7 \div 3$  с использованием ОС (ДМХСА – Ac);
- V. Поэтапное разделение Al, Ga и In из их трех-компонентных смесей при варьировании рН и природы Р-гидрофилизатора.

**Методика разделения Al, Ga, In в их двух- компонентных смесях (I, II, IV), а также отделения Al от Ga и In (вариант III) заключалась в следующем.** На аналитических весах взвешивали 0,1г сорбента, помещали навеску в коническую

колбу и с целью гидрофилизации поверхности ДМХСА добавляли 1,25 мл Et или Ac (для систем Al : Ga; Al : In; Al : Ga, In – Et, для системы Ga : In – Ac). В стаканы отбирали рассчитанные объемы стандартных растворов исследуемых катионов с соотношением Al : Ga; Al : In; Ga : In = 1:1; 1:10; 10:1 в интервале концентраций 0,5÷5 мкг/мл. Устанавливали определенное значение pH среды с использованием водных растворов NaOH, NH<sub>4</sub>OH, CH<sub>3</sub>COOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, контролируя кислотность на иономере ЭВ-74 с электродной системой, состоящей из стеклянного (ЭСЛ – 4307) и хлоридсеребряного (ЭВЛ-1МЗ-50) электродов, помещали в мерные колбы и доводили до метки водой с тем же значением pH (для системы Al : Ga – pH 4; Ga : In – pH 2,7÷3; для систем Al : In; Al : Ga, In – pH 5). Полученные растворы количественно переносили в конические колбы с заранее гидрофилизированным сорбентом и помещали для сорбции в установку механического встряхивания. Сорбцию проводили в статическом режиме  $\tau \sim 40$  минут. Концентрат отделяли от раствора фильтрованием или центрифугированием. При этом галлий в системах Al : Ga; Ga : In или индий в системе Al : In концентрируется на поверхности ОС (ДМХСА – Р) в виде нейтральных ГФ. Для контроля за полнотой разделения указанных элементов использовали методы СФМ или ААС. Результаты сорбционного разделения исследуемых элементов представлены в табл. 5.1. Из приведенных в таблице результатов отделения Al от Ga и In, и разделения Ga и In видно, что степень извлечения Ga в системах I, III, IV составляет 97-100%, степень сорбции In в системах II, III – 90-100% и достигается в одну стадию.

**Сорбционное разделение Al(III), Ga(III), In(III) в модельных трехкомпонентных растворах** (система V) проводили с использованием ОС (ДМХСА – Р) в статическом режиме в 2 стадии при варьировании pH и природы ПР. В стаканы на 50 см<sup>3</sup> отбирали определенные объемы стандартных растворов исследуемых катионов, при соотношении **Al : Ga : In** 1:1:1; 1: 1:10 ; 1:10:1; 10:1:1. При помощи иономера универсального ЭВ-74 устанавливали pH 2,7 переносили в мерные колбы на 25 см<sup>3</sup> и доводили до метки водой с соответствующим значением

pH. Полученные растворы количественно переносили в конические колбы с ДМХСА, предварительно гидрофилизированным Ас. Если возникала необходимость корректировали

Таблица 5.1

**Результаты сорбционного разделения Al(III), Ga(III), In(III) в их  
двухкомпонентных смесях с использованием ОС (ДМХСА – Р)**

№ примера Состав ОС и условия сорбции	Склад суміші	Исходная концентрация, $C_0$ , мкг/мл			Равновесная концентрация, $*C_p$ , мкг/мл,			Степень извлечения, S, %			*К
		Al	Ga	In	Al	Ga	In	Al	Ga	In	
<b>I</b> ОС (ДМХСА – Et) pH=4 m = 0,1г $\tau \sim 40$ минут.	<b>Al : Ga</b>										
	1:1	5,0	5,0	–	4,87	0,020	–	3	99	–	9000
	1:10	0,5	5,0	–	0,50	0,001	–	0	100	–	13000
	10:1	5,0	0,5	–	4,89	0,002	–	2	99	–	9000
<b>II</b> ОС (ДМХСА – Et) pH=5 m=0,1г $\tau \sim 40$ минут	<b>Al : In</b>										
	1:1	5,0		5,0	4,90	–	0,500	2	–	90	5000
	1:10	0,5		5,0	0,00	–	0,610	0	–	88	7200
	10:1	5,0		0,5	4,90	–	0,100	2	–	80	2000
<b>III</b> ОС (ДМХСА – Et) pH=5 m=0,1г $\tau \sim 40$ минут	<b>Al : Ga, In</b>										
	1:1:1	5,0	5,0	5,0	4,80	0,050	0,120	3	99	97	–
	1: 1:10	0,5	0,5	5,0	0,50	0,010	0,001	0	98	100	–
	1:10:1	0,5	5,0	0,5	0,50	0,000	0,050	0	100	90	–
	10:1:1	5,0	0,5	0,5	4,90	0,030	0,001	2	94	100	
<b>IV</b> ОС (ДМХСА – Et) pH=2,7 m=0,1г $\tau \sim 40$ минут	<b>Ga:In</b>										
	1:1	–	5,0	5,0	–	0,15	4,89	–	97	2	1500
	1:10	–	5,0	0,5	–	0,05	0,47	–	99	6	1500
	10:1	–	0,5	5,0	–	0,01	4,89	–	100	2	2000

\*К – коэффициент разделения,  $*C_p$  – найдена методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

pH суспензии и помещали для сорбции в установку механического встряхивания на 40 минут. После установления равновесия концентрат отделяли от раствора фильтрованием или центрифугированием. При этом, Ga(OH)<sub>3</sub> сконцентрирован (S = 96-99%) на поверхности в ОС (ДМХСА – Ас), а Al и In остаются в растворе. На втором этапе – для разделения Al и In (S = 88-99%) в оставшемся растворе устанавливают pH 5 и количественно переносят его в конические колбы с ДМХСА, который импрегнирован Et. Результаты сорбционного разделения исследуемых элементов представлены в табл. 5.2.

Таблица 5.2

**Результаты сорбционного разделения Al(III), Ga(III), In(III)  
при их совместном присутствии с использованием ОС (ДМХСА – Р)**

Состав ОС и условия сорбции	Исходная концентрация, $C_0$ , мкг/мл			Равновесная концентрация, $*C_p$ , мкг/мл			Степень извлечения, S, %			$*K \cdot 10^{-3}$
	Al	Ga	In	Al	Ga	In	Al	Ga	In	<b>Ga – In</b>
ОС (ДМХСА – Ас) V=50мл. m=0,1г., pH=2,7 $\tau=40$ мин.	5,0	5,0	5,0	4,87	0,15	4,89	3	97	2	1,45
	0,5	5,0	0,5	0,50	0,05	0,47	0	99	6	1,55
	0,5	0,5	5,0	0,50	0,01	4,89	0	98	2	2,23
	5,0	0,5	0,5	4,89	0,02	0,50	2	96	0	13,00
										<b>In – Al</b>
ОС (ДМХСА – Et) V=50мл. m=0,1г., pH=5, $\tau=40$ мин.	5,0	-	5,0	4,90	-	0,50	2	-	90	0,45
	0,5	-	0,5	0,50	-	0,05	0	-	90	4,50
	0,5	-	5,0	0,48	-	0,05	4	-	99	2,36
	5,0	-	0,5	4,86	-	0,06	3	-	88	0,25

\*K – коэффициент разделения,  $*C_p$  – найдена методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Таким образом, Ga и In оказывались сконцентрированными при определенных условиях в различных порциях ОС (ДМХСА – Р), которые отделяли фильтрованием или центрифугированием, а Al оставался в растворе. При одинаковых начальных концентрациях элементов (5мкг/мл) величины коэффициентов разделения составляют  $K_{Ga/In} \approx 1450$  и  $K_{In/Al} \approx 450$ . Уменьшение концентраций разделяемых катионов (0,5 мкг/мл) при сохранении их соотношения (по массе) приводит к увеличению значений коэффициентов разделения –  $K_{Ga/In} \approx 13000$  и  $K_{In/Al} \approx 4500$ .

Использование ОС (ДМХСА – Р) для разделения микроколичеств Al(III), Ga(III), In(III) имеет следующие преимущества: доступность материалов и простота статического режима; экологическая безопасность и уменьшение объемов используемых органических растворителей по сравнению с экстракционными методами анализа; возможность сочетания предлагаемого способа разделения и концентрирования элементов-аналогов с последующим их определением с использованием спектрофотометрических методик.



## 5. 2. Определение влияния сопутствующих катионов на разделение и концентрирование элементов подгруппы алюминия

При переработке бокситовых руд по способу Байера, не нарушая технологических схем получения алюминия, в алюминатные и оборотные растворы попутно извлекаются Pb(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Sn(IV), Cu(II), Mn(II), Ga(III), In(III) и др. Сложный состав указанных объектов, наличие мешающих компонентов, порождает значительные трудности получения надежных результатов анализа. Поэтому изучено влияния сопутствующих элементов на извлечение Ga и In при помощи ОС (ДМХСА – Р) из модельных растворов, отражающих химический состав алюминатных растворов, оборотных и подшламовых вод глиноземного производства (способ Байера), где их количества соизмеримы и колеблются в пределах 0,04 – 2 мкг/мл (табл. 5. 3).

Таблица 5.3

### Влияние сопутствующих элементов на степень извлечения Ga(III) и In(III) ОС (ДМХСА – Р)

$C_0 (M) = 5 \text{ мкг/мл}; 0,5 \text{ мкг/мл}$  соответственно для систем 1:1; 1:100.

Система M (Ga, In) : Э	$C_p$ , мкг/мл		S, %		Система M (Ga, In) : Э	$C_p$ , мкг/мл		S, %	
	Ga	In	Ga	In		Ga	In	Ga	In
<b>M : Sn(IV)</b> 1:1 1:100	0,15 0,02	0,07 0,04	97 96	99 93	<b>M: Cd (II)</b> 1:1 1:100	0,04 0,02	0,50 0,05	99 97	90 90
<b>M : Zn (II)</b> 1:1 1:100	0,15 0,03	0,04 0,04	97 94	99 92	<b>M : Cu (II)</b> 1:1 1:100	0,12 0,03	0,13 0,04	98 94	97 92
<b>M : Pb (II)</b> 1:1 1:100	0,02 0,05	0,20 0,02	99 90	96 96	<b>M: Bi(III)</b> 1:1 1:100	1,26 0,23	1,43 0,25	75 54	71 50
<b>M : Co(II)</b> 1:1 1:100	0,05 0,01	0,15 0,02	99 98	97 96	<b>M: Ti(IV)</b> 1:1 1:100	1,50 0,28	1,50 0,30	70 43	70 40
<b>M : Ni(II)</b> 1:1 1:100	0,12 0,02	0,07 0,02	98 96	99 96	<b>M: Fe(III)</b> 1:1 1:100	1,30 0,14	1,40 0,25	74 72	72 50
<b>M : Mn(II)</b> 1:1 1:100	0,13 0,04	0,15 0,04	97 92	97 92	<b>M : Sn : Pb : Zn : Cd : Al : Co : Ni : Mn : Cu</b> 1:1:1:1:1:1:1:1:1:1 1:10:10:10:10:10:10:10:10:10	0,25 0,03	0,50 0,04	95 93	90 91

Установлено, что сорбции Ga(III) и In(III) не мешает 100 кратный избыток Pb(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Sn(IV), Cu(II), Mn(II). Суммарное присутствие в системе указанных катионов также существенно не влияет на степень извлечение Ga(III) и In(III). Присутствие Bi(III), Ti(IV), Fe(III), гидролиз которых протекает в кислой области, уменьшает степень извлечения до  $\approx 70\div 40\%$  в зависимости от мольного соотношения и природы компонентов модельных растворов. Устранить такое влияние в случае Bi (III) и Ti (IV) возможно при введении дополнительной стадии их сорбционного отделения из растворов при pH 1, используя А-300 или ОС (ДМХСА – Р). Мешающее влияние катионов Fe(III) традиционно устраняют, маскируя его аскорбиновой или винной кислотами.

## Выводы к разделу 5

1. Оптимизированы условия разделения и концентрирования микроколичеств элементов-аналогов подгруппы алюминия в двухкомпонентных системах (Al : Ga; Al : In; Ga : In) с применением ОС (ДМХСА – Р). Показана принципиальная возможность использования ОС (ДМХСА – Et) для отделения микроколичеств Al(III) от Ga(III) и In(III) и разделения Ga(III) и In(III) при помощи ОС (ДМХСА – Ac) при варьировании pH, что отражено в декларационных патентах Украины на полезную модель и отличаются от существующих экспрессностью, экономичностью, экологической безопасностью, расширенными возможностями регистрирования аналитического сигнала.
2. Предложена двухэтапная методика сорбционного разделение Al(III), Ga(III) и In(III) в трехкомпонентных растворах при варьировании pH и природы Р-гидрофилизатора. Отделение микроколичеств Ga(III) ( $S = 96-99\%$ ) от Al(III) и In(III) в виде их нейтральных гидроксокомплексов проводят при pH 2,7 с использованием ОС (ДМХСА – Ac); разделение In(III) ( $S = 88-99\%$ ) и Al(III) - при pH 5 при помощи ОС (ДМХСА – Et). При этом, Ga(III) и In(III) оказывались сконцентрированными при определенных условиях в отдельных порциях ОС, а Al(III) остается в растворе.
3. Показано, что сорбции Ga(III) и In(III) не мешает 100- кратный избыток Pb(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Sn(IV), Cu(II), Mn(II). Присутствие Bi(III), Ti(IV), Fe(III) снижает степень извлечения Ga(III) и In(III).

## РАЗДЕЛ 6

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОС (ДМХСА – Р) ДЛЯ СОРБЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ Al (III), Ga (III), In (III) ПРИ ИХ СОВМЕШНОМ ПРИСУТСТВИИ

Существующие методы определения Al(III), Ga(III), In(III) либо имеют сложное аппаратное оформление и обслуживание (атомная абсорбция, эмиссионный спектральный анализ и др.), либо малоселективны, как в случае спектрофотометрических методов, так как реакции элементов-аналогов с органическими реагентами, как правило, протекают с образованием соответствующих аналитических форм и близки по химико-аналитическим характеристикам [67, 97, 98]. Конкуренспособными в данном случае могут быть комбинированные методы анализа с предварительным концентрированием и разделением целевых микрокомпонентов и последующим их спектроскопическим определением [116-127]. Нами для разделения и концентрирования Al(III), Ga(III), In(III) при их совместном присутствии предложена ОС (ДМХСА – Р). При этом Ga(III) и In(III) оказывались сконцентрированными в отдельных порциях ОС (ДМХСА – Р), которые отделяли фильтрованием или центрифугированием, а Al(III) оставался в растворе. Для дальнейшего спектрофотометрического определения элементов-аналогов подгруппы алюминия как в растворе, так и на поверхности твердой фазы после их сорбционного разделения был использован единый органический реагент – ксиленоловый оранжевый (КО), который характеризуется доступностью, высокой чувствительностью [126] и способен образовывать устойчивые комплексы и обеспечивать достаточную контрастность реакции как в растворе, так и на поверхности твердой фазы [179]. При этом интересно изучить влияние гетерогенного гидролиза на комплексообразование Ga(III), In(III) с КО в фазе кремнеземных сорбентов и разработать комбинированные сорбционно-спектрофотометрические методики определения микроколичеств Al(III), Ga(III), In(III) с предварительным их разделением при помощи ОС (ДМХСА – Р) и дальнейшим определением в вариантах СФМ, СДО и ВК тест-определения.

### 6.1. Спектрофотометрическое определение Al (III), Ga (III), In (III) с КО после их десорбции с использованием УЗ излучения [180]

Как показано в главе 4.1, обычно используемые для десорбции элементов растворы  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и дистиллированная вода в данном случае не эффективны, что является доказательством прочного закрепления сорбатов на поверхности ОС (ДМХСА – Р). Для разработки сорбционно-спектрофотометрической методики определения Ga(III) и In(III) в варианте СФМ изучены и оптимизированы условия их десорбции ( $D$ , %) с поверхности ОС (ДМХСА – Р) при помощи УЗИ. Для этого, полученный после разделения концентрат, помещали в водные растворы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $V=10\text{мл}$ ) с определенным значением кислотности в интервале рН (1÷6) и обрабатывали ультразвуком. Изучено влияние интенсивности и времени облучения, а также рН водной фазы на степень десорбции исследуемых элементов (рис 6.1). Из рис. 6.1(а, б, в), следует, что максимальная степень десорбции наблюдается при интенсивности излучения  $22,5 \text{ Вт/см}^2$  (рис. 6.1, а); оптимальное время десорбции извлеченного металла с поверхности ДМХСА в водный раствор с рН 1 (рис 6.1, в) составляет 45 минут (рис. 6.1, б). Как следует из представленных рисунков, при использовании УЗИ в оптимизированных условиях возможна количественная десорбция Ga(III) и In(III).

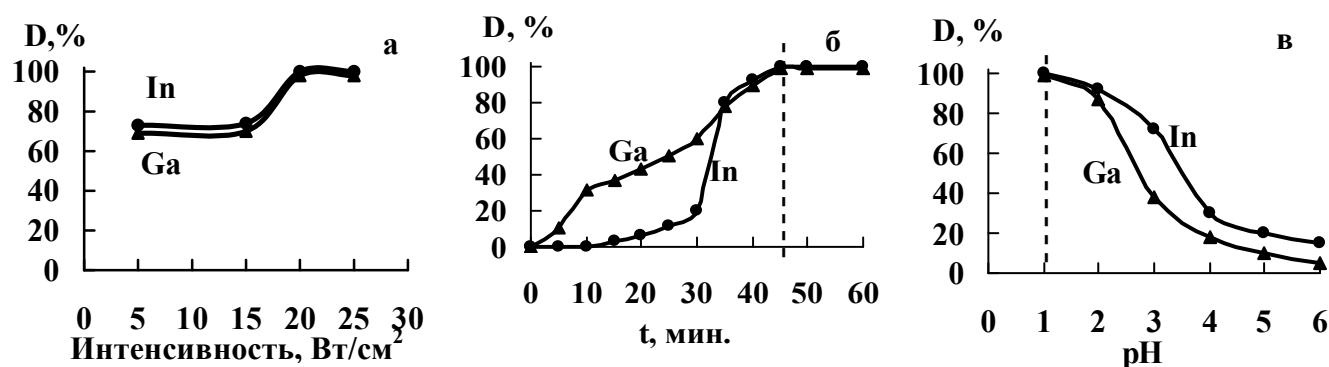


Рис. 6. 1. Зависимость степени ультразвукового извлечения Ga(III) и In(III) с поверхности ДМХСА от: а – интенсивности УЗИ; б – времени облучения; в – рН водной фазы.

**Методика определения состоит в следующем.** В стаканы на  $50 \text{ см}^3$  отбирали

25 мл исследуемого трехкомпонентного раствора содержащего смесь катионов Al(III), Ga(III), In(III). Проводили разделение в установленных условиях с использованием ОС (ДМХСА – Р) при варьировании рН и природы Р, по методике описанной в главе 5.1. Полученные после разделения концентраты Ga(III) и In(III) количественно переносили в отдельные стаканы, добавляли 10 мл раствора с рН 1 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и обрабатывали УЗИ в оптимальных условиях. Микроколичества алюминия после отделения элементов-аналогов, а также Ga(III) и In(III) после десорбции определяли с КО по известным методикам [134-136] при  $\lambda$  – 550 нм для Al(III) и Ga(III); 560 нм для In(III) согласно градуировочным графикам: Al ( $y = 0,529x - 0,038$ ); Ga ( $y = 0,137x - 0,023$ ); In ( $y = 0,249x - 0,0198$ ).

Таблица 6.1

**Результаты сорбционно-спектрофотометрического определения Al(III), Ga(III), In(III) с ксиленоловым оранжевым с использованием ОС (ДМХСА – Р)**  
(n=5; P=0,95)

Объект анализа			Найдено (после десорбции), мкг/мл							
А) Модельные растворы (введено), Al: Ga: In, мкг/мл			Сорбционно-спектрофотометрический методом					Атомно-абсорбционно спектроскопический метод		
Al	Ga	In	Al	Sr, %	Ga	Sr, %	In	Sr, %	Ga	In
5,00	5,00	5,00	4,85 ±0,15	3,8	4,76 ±0,23	3,9	4,89 ±0,29	4,8	4,95	4,93
0,50	0,50	5,00	0,49 ±0,02	2,6	0,47 ±0,04	6,2	4,80 ±0,27	4,6	0,49	4,99
5,00	0,50	0,50	5,01 ±0,12	4,4	0,48 ±0,03	5,3	0,47 ±0,04	6,2	0,48	0,49
0,50	5,00	0,50	0,51 ±0,02	2,3	4,79 ±0,13	2,2	0,46 ±0,03	5,8	4,89	0,48
5,00	0,50	5,00	4,97 ±0,14	3,7	0,49 ±0,03	4,7	4,74 ±0,30	5,2	0,49	4,95
5,00	5,00	0,50	4,99 ±0,14	3,6	4,67 ±0,22	3,8	0,46 ±0,04	7,1	4,97	0,47
0,50	5,00	5,00	0,49 ±0,05	3,4	4,70 ±0,24	4,0	4,66 ±0,38	6,5	4,96	4,98
Б) Оборотные воды глинозеного производства**			3,48 ±0,14	4,3	0,81 ±0,04	4,3	*0,21 ±0,02	9,9	0,84	*0,23

\* Концентрация In определена методом стандартных добавок.

\*\*Сопутствующие ионы: Bi(III), Ti(IV), Fe(III), Pb(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Sn(IV), Cu(II), Mn(II).

Результаты определения Al(III), Ga(III), In(III) в модельных растворах представлены в табл. 6. 1. Правильность, воспроизводимость и возможность использования разработанных методик для определения микроколичеств элементов-аналогов на практике подтверждают результаты их проверки по схеме “введено-найденно”, при сравнении результатов полученных методом атомно-абсорбционной спектроскопии, а также при оценке рассчитанных значений относительного стандартного отклонения. Значения  $s_r$ , % для различных мольных соотношений рассматриваемых компонентов находятся в следующих пределах: Al(0,6÷0,8), Ga(2,3÷7,7), In(3,4÷8,7). Для апробации разработанных методик проведен анализ оборотных вод глиноземного производства (способ Байера), результаты которого представлены в табл. 6. 1. Данный вариант определения Ga(III) и In(III), хотя и позволяет повысить селективность методики за счет предварительного разделения, а также показывает надежные и достоверные результаты, является несколько затратным за счет введения процесса десорбции и включает потери, связанные с сорбционно-десорбционными процессами.

## **6. 2. Гетерогенная реакция комплексообразования Ga(III) и In(III) в фазе ОС (ДМХСА – Р) с КО и ее использование для их отдельного определения методом СДО и ВК детектирования [181-183]**

В последнее время хорошо известные органические реагенты больше применяются в комбинированных – экстракционно- и сорбционно-спектроскопических, а также тест-методах, чем в обычной спектрофотометрии. Учитывая недостатки выше изложенной методики определения Ga(III) и In(III) (глава 6.1), в последнее время интенсивно развиваются твердофазно-спектрофотометрические методы определения ионов металлов, основанные на прямом определении спектральных характеристик комплексов определяемых элементов с реагентами на поверхности твердой фазы (СДО), что исключает стадию элюирования и снижает предел определения. При использовании СДО удается одновременно повысить чувствительность и избирательность, а также значительно сократить время проведения эксперимента.

Так как после отделения Al(III) от Ga(III) и In(III), последние сконцентрированы в отдельных порциях ОС (ДМХСА – Р), возможно их дальнейшее раздельное определение методом СДО при проведении реакции комплексообразования с КО непосредственно на поверхности твердой фазы.

С целью оптимизации условий взаимодействия Ga(III) и In(III) с КО на поверхности ОС изучена зависимость функция F(R) от pH раствора, объема и концентрации реагента (рис. 6.2, а, б). Показано, что в случае КО значение pH среды не оказывает влияние на величину функции F(R) в исследуемом интервале (1–8), оптимальный интервал кислотности для Ga(III) – 2÷4, для In(III) – 4÷6 (рис. 6. 2, а), что согласуется с данными полученными при проведении реакции в водных растворах. Так, известно [125, 126], что в водных растворах при  $\text{pH} \leq 2,7$  Ga(III) и при  $\text{pH} \approx 4$  In(III) с КО образуют комплексы красного цвета с соотношением М : КО = 1 : 1 при  $\lambda$  550 и 560 нм, соответственно.

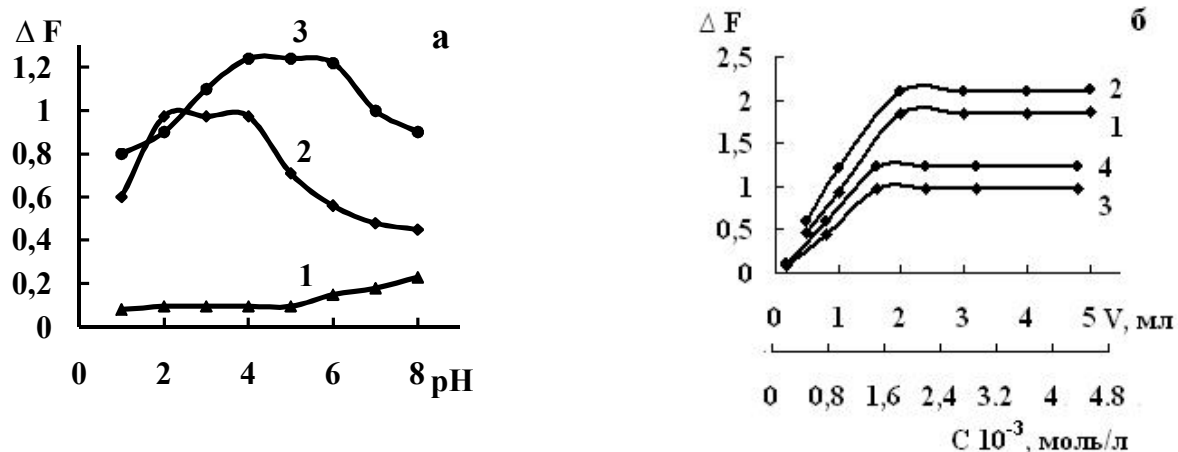


Рис. 6. 2. Зависимость аналитического сигнала от: а – pH КО (1) ( $\lambda = 430\text{нм}$ ), комплексов КО с Ga (2) ( $\lambda = 560\text{нм}$ ) и с In (3) ( $\lambda = 550\text{нм}$ ) на поверхности ОС (ДМХСА-Р); б – объема 0,1% раствора реагента (1, 2) и концентрации реагента (3,4) соответственно для Ga(III) и In(III) ( $V_{\text{КО}} = 1\text{мл}$ ).

В соответствии со стехиометрическим соотношением, на связывание 100мкг Ga(III) и In(III) необходимо, соответственно, 1,091 и 0,662 мг КО (1мл и 0,7 мл 0,1% раствора). Однако, изучение влияния объема и концентрации реагента, наносимого



на концентраты Ga(III) и In(III), показало, что для количественного образования комплекса необходим двукратный избыток реагента (рис. 6. 2, б). Поэтому в дальнейшем концентраты обрабатывали 2,0 мл 0,1% раствора КО с рН 2,7 и 4, соответственно для Ga(III) и In(III) (в этих условиях достигается максимальное развитие окраски их комплекса с КО на поверхности твердой фазы). Комплексообразование протекает мгновенно, и дальнейшее увеличение времени контакта концентратов с реагентом заметно не изменяет оптические характеристики. Окрашенные твердые образцы высушивали до воздушно-сухого состояния и регистрировали спектры диффузного отражения относительно исходных образцов ОС (ДМХСА – Р), прошедших через весь ход анализа.

Для выяснения характера взаимодействий Ga(III) и In(III) с КО на поверхности ОС проведен сравнительный анализ спектров поглощения водных растворов КО и его комплексов с Ga(III) и In(III) со спектрами диффузного отражения ОС (ДМХСА – Р) и аэросила А-300, импрегнированных КО (рис. 6.3, кривые 1-3) и его комплексов с исследуемыми элементами на поверхности ОС и А-300 (рис. 6.3, кривые 4-7).

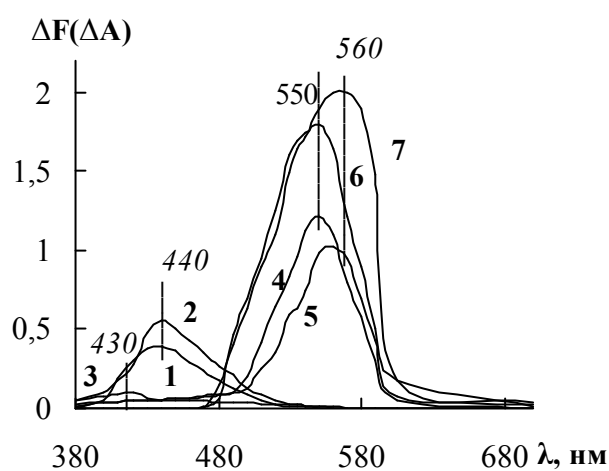


Рис. 6. 3. Электронные спектры ксиленолового оранжевого: 1 – водный раствор (СП); 2 – на поверхности А-300 (СДО); 3 – на поверхности ДМХСА –Et (СДО) и комплексов КО: с Ga(III) на: 4 – А-300, 6 – ДМХСА–Ac; In(III) на: 5 – А-300, 7– ДМХСА –Et.

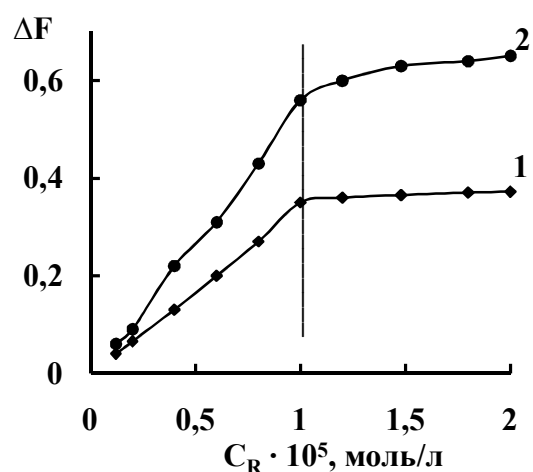
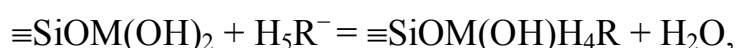


Рис. 6.4. Кривая насыщения по реагенту для концентратов: 1- Ga(III); 2- In(III) на поверхности ОС (ДМХСА–Р) ( $C_M=1 \cdot 10^{-5}$  моль/л).

Как видно из рисунков, максимум светопоглощения водного раствора исходного реагента (рис 2, кр.1) и максимум его отражения на поверхности аэросила А-300 (рис 2, кр.2) находится при  $\lambda = 440$  нм и является неизменным в интервале рН 2 ÷ 5; в случае СДО полоса, характеризующая КО на поверхности ОС (ДМХСА – Et), смещается в коротковолновую область до 430 нм (рис. 2, кр. 3), что, с нашей точки зрения, связано с некоторым нарушением степени сопряженности в структуре реагента в фазе ОС. При этом уменьшение значения функции F(R) для КО на поверхности ОС (ДМХСА – Et) по сравнению с образцом А-300 связано с наличием на поверхности ОС слоя Р, который препятствует проникновению КО к сорбционным центрам поверхности (КО плохо растворим в этаноле и ацетоне).

Образование поверхностных комплексов КО с Ga(III) и In(III) сопровождается bathochromным сдвигом основной полосы до 550 и 560 нм, соответственно (рис.6.3, кр.4, 6 и 5, 7) как в случае ОС и А-300, так и для случая водных растворов, что свидетельствует об идентичности состава (1:1) образуемых комплексов на поверхности и в растворе [67, 98, 139]. В случае комплексообразования в фазе ОС bathochromный сдвиг составляет 120 и 130 нм, соответственно для Ga(III) и In(III), что на 10 нм больше, чем для растворов и комплексов на поверхности А-300. Это способствует повышению контрастности реакции КО с Ga(III) и In(III) на поверхности ОС. Состав комплексов доказывали методом молярных отношений (рис. 6. 4). Таким образом, можно предположить, что комплексообразование в твердофазной системе, как и в растворе осуществляется за счет замещения ионов водорода карбоксильных групп и координационной связи с азотом иминодиацетатной группы с образованием двух циклов. При этом следует учитывать и форму нахождения элементов в твердой фазе –  $\equiv\text{SiOM}(\text{OH})_2$ . Поэтому взаимодействие в системе может быть описано следующим образом:



где М – Ga и In;  $\text{H}_5\text{R}^-$  – ионная форма КО при рН 2-5.

Для определения значений коэффициентов чувствительности  $R_{\lambda=550\text{нм}}$  (Ga);  $R_{\lambda=560\text{нм}}$  (In) и констант устойчивости  $\beta'$  комплексов КО : М применяли подходы

расчетов по методу насыщения (приложение 1, 2). Известно, что метод СДО традиционно используется с целью увеличения избирательности и упрощения методик определения, так как исключает стадию десорбции сорбата. В нашем случае, при проведения гетерофазной реакции комплексообразования между Ga и In, закрепленными на поверхности ОС (ДМХСА – Р), и КО, удалось увеличить также чувствительность определения ( $R_{\lambda}$ , л/(моль·см) ( $R_{\lambda=550\text{нм}}(\text{Ga}) = 34900$ ;  $R_{\lambda=560\text{нм}}(\text{In}) = 36400$ ) по сравнению с водными растворами ( $\varepsilon_{\lambda=550\text{нм}}(\text{Ga}) = 32900$ ;  $\varepsilon_{\lambda=560\text{нм}}(\text{In}) = 25900$  [67, 98, 139]) (табл. 6. 2). Такой эффект связан с повышением устойчивости комплексов Ga(III) и In(III) с КО на поверхности ОС ( $\beta'_{\text{КО:Ga}} = 6,00 \cdot 10^8$ ;  $\beta'_{\text{КО:In}} = 1,07 \cdot 10^9$ ) по сравнению с водными растворами ( $\beta_{\text{КО:Ga}} = 2 \cdot 10^8$ ;  $\beta_{\text{КО:In}} = 1,7 \cdot 10^8$ ) [139], что аналогично замене воды органическими растворителями в жидкой фазе и, как следствие, ведет к увеличению чувствительности определения Ga(III) и In(III) методом СДО по сравнению с водными растворами.

Таблица 6.2

**Сравнительная характеристика химико-аналитических характеристик определения Ga(III) и In(III) с КО методом СДО на поверхности ОС (ДМХСА – Р) и известной СФМ методики**

М	Методика	pH	$\lambda_{\text{max}}$ нм	$C_{\text{min}} \div C_{\text{max}}$ мкг/мл	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$ , л/моль·см	Мешающие элементы
Ga	СФМ	1,8	550	0,2÷6	3,29	Pb(II) Zn(II), Cd(II), Sn(IV), Fe(III), Zr(IV), Bi(III) Al(III) In(III)
	СДО $y = 0,358x + 0,007$ ( $R^2 = 0,997$ )	2,7	550	0,02÷5	3,49	Ti(IV), Bi(III)
In	СФМ	3,5	560	0,2 ÷ 2,8	2,59	Al(III), Ga(III), Cu(II), Fe(III), Z(II), Zr(IV), Bi(III), Sn(IV), Pb(II), Sb(III)
	СДО $y = 0,395x + 0,017$ ( $R^2 = 0,996$ )	4,0	560	0,02÷5	3,64	Ti(IV), Bi(III), Fe(III)

Зависимость  $\Delta F(R)$  от концентрации Ga(III) и In(III) изучали в диапазоне концентраций 0,01÷10 мкг/мл (рис. 6. 5). Положение максимумов в спектрах диффузного отражения закрепленных комплексов не зависит от концентрации металлов, а значение  $F(R)$  линейно возрастает с увеличением исходной концентрации

Ga(III) и In(III) в исследуемых растворах. Градуировочные графики  $\Delta F(R) = f(C_0)$  линейны при содержании Ga(III) и In(III) в водной фазе в диапазоне концентраций 0,02÷5 мкг/мл (рис. 6. 6) и описываются уравнениями, приведенными в табл. 6.2.

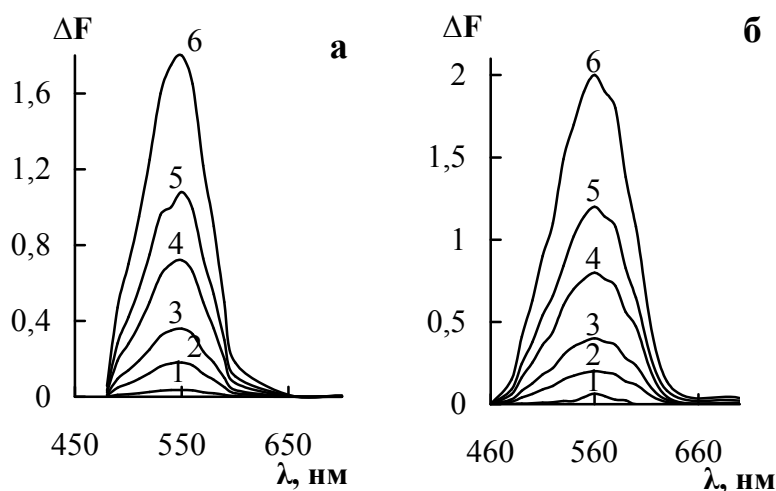


Рис. 6. 5. Спектры диффузного отражения комплексов КО с Ga (а) и In (б) на поверхности ОС (ДМХСА–Р) в зависимости от концентрации КМ в исследуемых растворах ( $C_0$ , мкг/мл): 1–0,05; 2–0,5; 3–1; 4–2; 5–3; 6–5

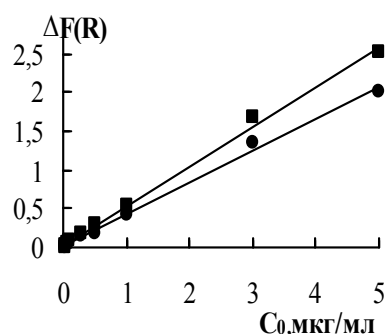


Рис. 6. 6. Градуировочные графики определения Ga (1) и In (2) с КО методом СДО

При разработке ВК тест-методик определения микроколичеств  $Ga^{3+}$  и  $In^{3+}$  изучали степени вклада цветометрических функций в результирующий цвет для твердых образцов систем (ДМХСА – Ас – Ga:КО) и (ДМХСА – Et – In:КО) с различными концентрациями определяемых элементов (рис.6.7). Наблюдались следующие ряды их значимости – для  $Ga^{3+}$ :  $\Delta E > \Delta b > \Delta T > \Delta a > \Delta L > \Delta S$ ; для  $In^{3+}$ :  $\Delta E > \Delta b > \Delta T > \Delta S > \Delta L > \Delta a$ . Из приведенных рядов выделен наиболее значимый цветометрический параметр –  $\Delta E$ , который учитывали при выборе шага изменения концентрации  $Ga^{3+}$  и  $In^{3+}$  в соответствующих тест-шкалах, учитывая условие  $\Delta E \geq 10$ . При построении имитационных цветометрических шкал использованиемли графический редактор Paint.Net. (табл.6.3).

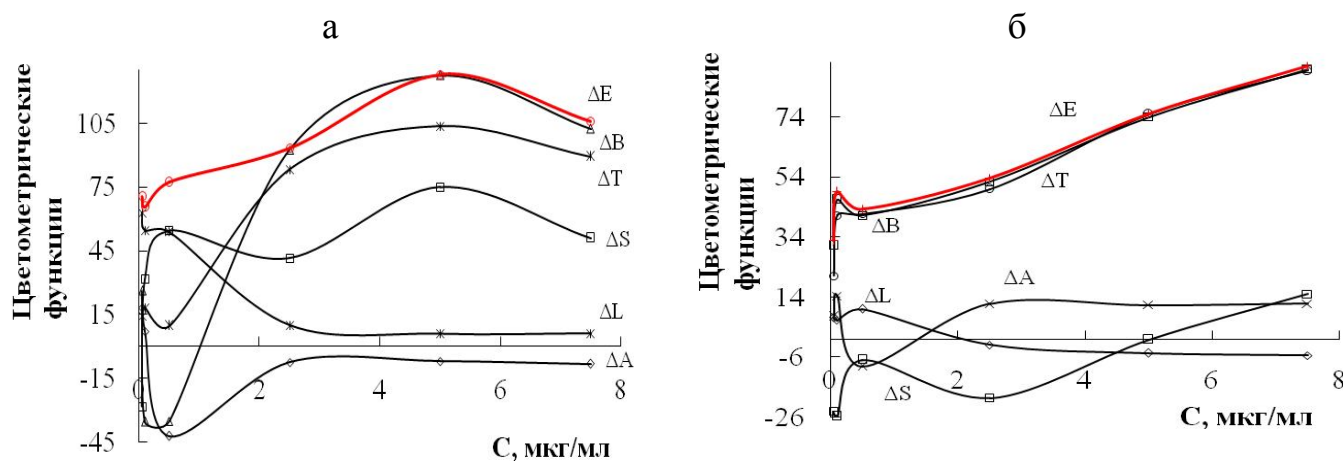


Рис. 6. 7. Зависимость цветометрических функций от концентрации Ga(III) (а) и In(III) (б)

Таблица 6.3

**Цветометрические шкалы для визуально-колориметрического определения Ga(III) и In(III) с КО на поверхности ДМХСА**

Определяемый элемент	$C_0$ мкг/мл	Стандартная шкала	Координаты цвета		
			Яркость канала R	Яркость канала G	Яркость канала B
Ga (III)	0		247	242	179
	0,02		244	242	179
	0,05		252	241	162
	0,1		253	253	106
	0,5		248	187	78
	2,5		255	177	63
	5,0		253	148	61
	7,5		253	141	49
In (III)	0		242	240	164
	0,02		246	218	138
	0,05		255	199	125
	0,1		253	164	115
	0,5		241	147	131
	2,5		238	123	104
	5,0		236	104	82

	7,5		234	90	66
--	-----	--	-----	----	----

Для тест-определения концентраты Ga(III) и In(III) обрабатывали раствором КО (при этом окраска развивается мгновенно и устойчива до 2 суток) и сравнивали полученный цветовой эффект с разработанными имитационными шкалами. Предел обнаружения Ga(III) и In(III) составляет 0,05 мкг/мл.

На основании проведенных исследований разработаны методики твердофазно-спектрофотометрического определения Ga(III), In(III) при совместном присутствии, включающие предварительное разделение элементов-аналогов подгруппы алюминия с использованием ОС (ДМХСА-Р) и их дальнейшее определение в вариантах СДО и ВК-тест методики. **Методика определения состоит в следующем:** На аналитических весах взвешивали 0,5г ДМХСА, помещали навеску в коническую колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и с целью гидрофилизации поверхности ДМХСА добавляли 6 мл ацетона. В стаканы на 50 см<sup>3</sup> отбирали 25 мл исследуемого трехкомпонентного раствора содержащего смесь катионов Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup>, устанавливали pH = 2,7 при помощи иономера универсального ЭВ-74 со стеклянным электродом добавлением различных объемов H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и NaOH (0,1 моль·дм<sup>-3</sup>, 1 моль·дм<sup>-3</sup>), которые готовили из реактивов квалификации «х. ч.». Полученные растворы количественно переносили в конические колбы с заранее гидрофилизированным сорбентом и помещали на 60 минут для сорбции в установку механического встряхивания с термостатом открытого типа ЕІран-357 и частотой 150 циклов·мин<sup>-1</sup>. Концентрат, содержащий Ga(III) отделяли от раствора фильтрованием. В оставшемся растворе, содержащем Al(III) и In(III) устанавливали pH 4 и повторно проводили сорбцию в статическом режиме в течение 60 минут при использовании в качестве сорбента ДМХСА, импрегнированного этанолом. В дальнейшем концентрацию Ga<sup>3+</sup> и In<sup>3+</sup> можно определить на поверхности ДМХСА – Р в вариантах СДО и ВК-тест определения. Для этого концентраты ДМХСА – Ас – Ga(III) и ДМХСА – Et – In(III) обрабатывали 2 мл 0,1% раствора КО с pH 2,7 и 4 соответственно, высушивали на воздухе и определяли значение ΔF(R) в варианте СДО, либо сравнивали образец с полученной имитационной цветометрической шкалой в варианте ВК-тест определения.

Микроколичества Al(III) можно определить в растворе после отделения Ga(III) и In(III) методом спектроскопии поглощения. Правильность, воспроизводимость и возможность использования разработанных методик для определения микроколичеств Ga(III) и In(III) на практике подтверждают результаты их проверки по схеме “введено-найдено”, при сравнении результатов полученных методом АА-спектроскопии, а также при оценке рассчитанных значений относительного стандартного отклонения:  $s_r$ , % в случае СДО – 0,6-2,8 для Ga<sup>3+</sup> и 1,5- 6,0 для In<sup>3+</sup>; для тест-определение Ga(III), In(III) – 4,3-9,8 (табл. 6.4). Установлено, что определению Ga(III) и In(III) не мешает 100 кратный избыток Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Sn(IV), Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>.

Таблица 6.4

**Результаты сорбционно-спектрофотометрического определения микроколичеств Al(III), Ga(III), In(III) с КО после предварительного разделения с использованием ОС (ДМХСА – Р) в вариантах СДО и ВК тест детектирования (n=5; P=0,95)**

Объект анализа			Найдено, мкг/мл									
А) Модельные растворы (введено), Al: Ga: In, мкг/мл			Инструментальное детектирование методом СДО				Визуально-колориметрическое детектирование				Атомно-абсорбционная спектроскопия	
Al	Ga	In	Ga	Sr, %	In	Sr, %	Ga	Sr, %	In	Sr, %	Ga	In
5,00	5,00	5,00	4,87 ±0,1	2,6	4,86 ±0,21	3,5	4,87 ±0,54	8,9	4,90 ±0,35	5,9	4,95	4,93
0,50	0,50	5,00	0,49 ±0,02	2,4	4,82 ±0,19	3,2	0,48 ±0,04	7,2	4,93 ±0,53	8,7	0,49	4,99
5,00	0,50	0,50	0,48 ±0,02	2,6	0,48 ±0,02	4,1	0,48 ±0,05	8,0	0,49 ±0,05	8,1	0,48	0,49
0,50	5,00	0,50	4,91 ±0,07	2,2	0,48 ±0,02	3,1	5,12 ±0,43	6,8	0,47 ±0,04	7,4	4,89	0,48
5,00	0,50	5,00	0,49 ±0,01	2,8	4,76 ±0,13	2,2	0,50 ±0,06	9,8	4,71 ±0,31	5,4	0,49	4,95
5,00	5,00	0,50	4,89 ±0,12	2,0	0,47 ±0,03	5,8	4,91 ±0,36	5,9	0,50 ±0,06	9,5	4,97	0,47
0,50	5,00	5,00	4,87 ±0,11	1,8	4,86 ±0,18	3,0	5,01 ±0,40	6,5	4,82 ±0,06	8,2	4,96	4,98
Б) Оборотные воды глинозеного производства**			0,85 ±0,02	2,3	*0,23 ±0,01	3,3	0,82 ±0,10	9,9	*0,23± 0,03	10,7	0,84	*0,23

\* Концентрация In определена методом стандартных добавок.

\*\*Сопутствующие ионы: Bi<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>

В табл. 6.4 приведены данные анализа оборотных вод глиноземного производства (способ Байера).

Разработанные методики сорбционно-спектрофотометрического определения микроколичеств Ga(III), In(III) в варианте СДО и ВК тест-определения характеризуются простотой, исключением токсичных, летучих органических растворителей по сравнению с экстракцией, хорошей селективностью, низким пределом определяемых концентраций в варианте СДО, экспрессностью в варианте ВК тест-определения и возможностью определения Al(III), Ga(III), In(III) с одним органическим реагентом (КО) после их разделения при помощи ОС (ДМХСА – Р). Показано, что проведение гетерофазной аналитической реакции КО с предварительно сорбированными Ga(III) и In(III) на поверхности ОС (ДМХСА – Р) позволяет повысить ее чувствительность за счет сведения к минимуму участия воды в процессах комплексообразования и расширить границы определяемых концентраций – 0,02÷5 мкг/мл.



### Выводы к разделу 6

1. Для сорбционно-спектрофотометрического определения Ga(III) и In(III) в варианте пропускания изучены условия их десорбции (D, %) с поверхности ОС (ДМХСА – Р) с использованием дистиллированной воды, водных растворов NH<sub>4</sub>Cl, NaCl и УЗИ. Количественная десорбция Ga(III) и In(III) достигается при использовании УЗИ мощностью 22,5 Вт/см<sup>2</sup> в течении 45мин при pH 1. Микроколичества Al(III), остающиеся в растворе после разделения, а также Ga(III) и In(III), после их десорбции в отдельные порции элюата, определяли СФМ с КО.
2. С целью отдельного определения Ga(III) и In(III) методом СДО непосредственно на поверхности ОС (ДМХСА – Р) изучены условия и количественные характеристики реакции гетерогенного комплексообразования Ga(III), In(III) с КО. Показано, что максимальное развитие окраски комплексов на поверхности ОС достигается при использовании 2,0 мл 0,1% раствора КО с pH 2,7 и 4, соответственно для Ga(III) и In(III).
3. Сравнительный анализ электронных спектров поглощения водных растворов комплексов Ga(III) и In(III) с КО со спектрами диффузного отражения указанных комплексов на поверхности ОС (ДМХСА – Р) и аэросила А-300 позволил установить состав поверхностных комплексов М:КО = 1:1 и предложить твердофазную реакцию комплексообразования:  $\equiv\text{SiOM}(\text{OH})_2 + \text{H}_5\text{R}^- = \equiv\text{SiOM}(\text{OH})\text{H}_4\text{R} + \text{H}_2\text{O}$ , где М – Ga(III), In(III).
4. Применяя подходы метода насыщения рассчитаны значения коэффициентов чувствительности  $R_{\lambda=550\text{nm}}$  (Ga) = 34900;  $R_{\lambda=560\text{nm}}$  (In) = 36400 и констант устойчивости комплексов КО : М на поверхности ОС (ДМХСА – Р):  $\beta'_{\text{КО:Ga}} = 6,00 \cdot 10^8$ ;  $\beta'_{\text{КО:In}} = 1,07 \cdot 10^9$ . Показано, что проведение гетерофазной реакции КО с Ga(III) и In(III) на поверхности ОС (ДМХСА – Р) позволяет повысить ее контрастность и чувствительность определения за счет сведения к минимуму участия воды в процессах, реализующихся на поверхности.

5. Для ВК тест-определения Ga(III) и In(III) с КО на поверхности ОС выделен наиболее значущий цветометрический параметр –  $\Delta E$ , который использовали при разработке имитационных цветометрических тест-шкал.
6. Предложены три варианта сорбционно-спектрофотометрических методик определения микроколичеств Ga(III), In(III): в растворе после ультразвуковой десорбции последних; методом СДО на поверхности ОС и ВК тест-определение с использованием цветометрических шкал. Правильность и возможность использования разработанных методик для определения микроколичеств Al(III), Ga(III) и In(III) на практике подтверждают результаты их проверки по схеме “введено-найдено”, при сравнении результатов полученных методом ААС, а также при оценке рассчитанных значений относительного стандартного отклонения.
7. Предложенные методики, апробированы при анализе оборотных вод глиноземного производства и характеризуются простотой, исключением токсичных летучих органических растворителей, селективностью, низкой границей определяемых концентраций в варианте СДО и возможностью определения микроколичеств Al(III), Ga(III), In(III) с одним органическим реагентом после их разделения при помощи ОС (ДМХСА–Р).

## ВЫВОДЫ

Исследования и разработки, представленные в диссертационной работе, связаны с решением актуальных теоретических и практических вопросов о роли гетерогенного гидролиза в процессах сорбции и комплексообразования Al(III), Ga(III), In(III) в гетерогенных системах “ $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  – водный раствор КМ” и “ДМХСА – Р - водный раствор КМ”.

1. По характеру сорбционного извлечения указанные элементы условно разделены на три группы в соответствии с их константами гидролиза: **I** – Zn(II), Co(II), Pb(II), Ni(II), для которых  $\text{pH}_{\text{орг}} \approx \text{pH}_{\text{M(OH)n}}$  не зависит от кислотно-основных характеристик сорбентов; **II** – Sb(III), Bi(III), Ti(IV), с  $\text{pH}_{\text{орг}} \approx 3$ , значение которого не связано с их гидролитическими способностями; **III** – Al(III), Ga(III), In(III), Fe(III), Cr(III), параметры сорбции которых зависят от кислотно-основных свойств всех компонентов гетерогенной системы.

2. На основании сравнительного анализа изотерм и термодинамических параметров сорбции отмечено, что изменение соотношения вкладов электростатической и химической составляющих сорбционного процесса в гетерогенных системах “ $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  – водный раствор ЛГК” в целом определяется кислотно-основными свойствами адсорбционных центров  $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и способностью исследуемых КМ к гидролизу как в водной фазе так и на гидратированной поверхности сорбентов. Показано, что дополнительный гетерогенный гидролиз адсорбированных ЛГК, протекающий на поверхности диоксидов, нивелирует отличия их констант мономерного гидролиза, что затрудняет сорбционное разделение Al(III), Ga(III), In(III).

3. С целью предотвращения гетерогенного гидролиза предложена новая организованная система (ДМХСА – Р), которая формируется в процессе гидрофилизации поверхности ДМХСА при ее импрегнировании растворителями полярного характера. Структура поверхности полученной ОС, состоящей из молекулярных слоев импрегнированного Р-гидрофилизатора, привитых

диметилхлорсилановых фрагментов и остаточных силанольных групп КЗМ, подтверждена электронными спектрами диффузного отражения.

4. Установлено, что ОС (ДМХСА – Р) количественно сорбирует КМ при рН, соответствующим  $pH_{M(OH)_n}$ . Анализ геометрических параметров полученных изотерм сорбции показал, что молекулы Р формируют сольватно-гидратный слой, выполняющий роль псевдожидкой мембраны, селективно поглощающей при  $pH_{opt}$  только нейтральные гидроксоформы исследованных элементов, образованные в объеме водной фазы, которые далее сорбируются по остаточным силанольным группам КЗМ.

5. Показано, что избирательность ОС (ДМХСА – Р) по отношению к Al(III), Ga(III), In(III) определяется различиями кислотно-основных характеристик компонентов исследуемой гетерогенной системы, а также природой импрегнированного полярного растворителя и прежде всего его электроно-донорными свойствами, что дает нам право говорить не о селективности исходного органокремнезема, а о селективности в целом ОС (ДМХСА – Р).

6. Показана принципиальная возможность использования ОС (ДМХСА – Ac) для отделения микроколичеств Ga(III) от Al(III) и In(III) и разделение Al(III) и In(III) с помощью ОС (ДМХСА – Et) при варьировании рН.

7. Показана возможность применения ОС (ДМХСА – Р) для сорбционно-спектрофотометрического определения Al(III), Ga(III), In(III) в вариантах СФМ, СДО и ВК тест-определения. Показано, что проведение гетерофазной реакции КО с Ga(III) и In(III) на поверхности ОС (ДМХСА – Р) позволяет повысить ее контрастность и чувствительность определения аналитов.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Плетнев Р.Н. Гидратированные оксиды элементов IV и V групп / Р.Н.Плетнев, А.А. Ивакин, Д.Г. Клещев, Т.А. Денисова, В.А. Бурмистров. – М.: Наука, 1986. – 160 с.
2. Гунько В. М. Влияние природы и состояния поверхности высокодисперсных оксидов кремния, алюминия и титана на их сорбционные свойства / В. М. Гунько // Теор. и exper. химия. – 2000. – Т. 36, № 1. – С. 1–28.
3. Печенюк С. И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов / С. И. Печенюк. – Л.: Наука, 1991. – 248 с.
4. Чеботарев А.Н. Протолитические свойства кремнеземных сорбентов / А.Н. Чеботарев, В.Г. Маркова, Данг Дык Нгуен // Укр. хим. журнал. – 1991. – Т. 57, № 10. – С. 1073–1076.
5. Неймарк И. Е. Адсорбционные свойства силикагелей, модифицированных диметилдихлорсиланом / И.Е. Неймарк, Б.И. Слиякова // Укр. хим. журнал. – 1961. – Т. 27, №2. – С. 196–205.
6. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения / Ю.В. Холин. – Х.: Фолио, 2000. – 288 с.
7. Зайцев В.М. Хімічно модифіковані кремнеземи: Навчальний посібник для студентів хімічних спеціальностей / В.М. Зайцев. – К.: Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2005. – 171 с.
8. Айлер Р. Химия кремнезема: Пер. с англ. / Р. Айлер. – М.: Мир, 1982. – Ч.1 – 416 с.
9. Неймарк И.Е. Силикагель, его получение, свойства и применение / И.Е. Неймарк, Р.Ю. Шейнфайн. – К: Наукова думка, 1973. – 200 с.
10. Legrand A.P. / The Surface Properties of Silicas / Ed. by A.P. Legrand. – New York: Wiley, 1998. – 494 p.

11. Чуйко А. А. Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции / А. А. Чуйко, Ю. И. Горлов. – К.: Наукова думка, 1992. – 248 с.
12. Тертых В. А. О размещении структурных гидроксильных групп на поверхности аэросила / В. А. Тертых, В. В. Павлов, К. И. Ткаченко // Теорет. и эксперим. химия. – 1975. – Т. 11, № 3. – С. 415–420.
13. Киселёв А. В. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел / А. В. Киселёв. – М.: Изд. АН СССР, 1953. – 86 с.
14. Вольхин В. В. Селективные неорганические сорбенты и их применение. В кн.: Химия и технология неорганических сорбентов / В. В. Вольхин. – Пермь: ППИ, 1980. – С. 3–17.
15. Давыдов В. Я. Исследование поверхностных и внутрискелетных гидроксильных групп кремнезема методами ЯМР- и ИК-спектроскопии / В. Я. Давыдов, А. В. Киселев, Х. Пфайфер // Журн. физ. химии. – 1983. – Т. 57, № 10. – С. 2535–2547.
16. Лыгин В. И. Модели «жесткой» и «мягкой» поверхности. Конструирование микроструктуры поверхности кремнеземов / В. И. Лыгин // Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2002. – Т. 46, № 3. – С. 12–18.
17. Амфлетт Ч. Неорганические иониты / Ч. Амфлетт. – М.: Мир, 1966. – 188 с.
18. Высоцкий З. З. Изоэлектрическое состояние дисперсных кремнеземов и обмен ионов на них в кислых растворах / З. З. Высоцкий, Д. Н. Стражеско // Республ. межвузовский сб. АН УССР: Адсорбция и адсорбенты. – К.: Наукова думка, 1972. – Вып. 1. – С. 36–45.
19. Перехожева Т. Н. Исследование кислотно-основных свойств гидратированной двуокиси олова / Т. Н. Перехожева, Л. М. Шарыгин, Т. Г. Малых, В. Ф. Гончар // Радиохимия. – 1978. – Т. 20, № 3. – С. 414–419.
20. Чеботарев А. Н. Сорбция ванадия (V) и молибдена (VI) гидратированными диоксидами олова (IV) и кремния (IV) / А. Н. Чеботарев, Е. А. Зеленая, Т. Н. Ковальчук // Ж. прикл. химии. – 1998. – № 4. – С. 579–584.

21. Шарыгин Л.М. Кислотно-основные свойства сорбента на основе гидратированного диоксида титана / Л.М. Шарыгин, Т.Н. Перехожева, Т.Г. Малых // Радиохимия. – 1982. – Т. 24, №3. – С. 295–298.
22. Шабанов Е.В. Исследование сорбции неорганических ионов на гидратированном диоксиде титана анатазного типа: дис. канд. хим. наук: 02.00.01 / Е.В. Шабанов. – Одесса, 1983. – 222 с.
23. Лобанов В.В. Влияние природы поверхностных функциональных групп на электростатический потенциал поверхности  $\text{SiO}_2$  / В.В. Лобанов, Ю.И. Горлов // Журн. физ. химии. – 1995. – Т.69, №4. – С. 749–751.
24. Кокарев Г.А. Точки нулевого заряда оксидов в водных растворах электролитов / Г.А. Кокарев, В.А. Колесников, Л.Ф. Губин // Электрохимия. – 1982. – Т. XVIII, вып.4. – С. 466–470.
25. Мальцева Т.В. Влияние кислотно-основных свойств аморфных оксигидратов на адсорбцию и подвижность катионов  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$  / Т.В.Мальцева, Е.О. Куделко, В.Н. Яценко, В.Н. Беляков // Укр. хим. журн. – 2009. – Т.75, № 3. – С. 28–32.
26. Плотников В.И. Соосаждение стронция с смешанными гидроксидами некоторых металлов / В.И. Плотников, Л.М. Тамаева, А.В. Мясичев // Радиохимия. – 1989. – № 3. – С. 85–89.
27. Егоров Ю.В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидроксидами / Ю.В. Егоров. – М.: Атомиздат, 1975. – 198 с.
28. Печенюк С.И. Современное состояние исследований сорбции неорганических соединений из водных растворов оксигидроксидами / С.И. Печенюк // Успехи химии. – 1992. – Т. 61, вып. 4. – С. 711–733.
29. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии / А.В. Киселев. – М.: Высш. школа, 1986. – 360 с.
30. Миронюк И. Ф. Электростатический потенциал и адсорбционные свойства триметилсилированной поверхности кремнезема / И. Ф. Миронюк, В. В. Лобанов, В. М. Огенко // Теорет. и exper. химия . – 2000. – Т. 36, 5. – С. 291–295.

31. Criscenti L.J. The role of electrolyte anions ( $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{Cl}^-$ ) in divalent metal ( $\text{M}^{2+}$ ) adsorption on oxide and hydroxide surfaces in salt solutions / L.J. Criscenti, D.A. Sverjensky // *Amer. J. Sci.* – 1999. – V. 299. – P. 828–899.
32. Piasecki W. Speciation of adsorbed yttrium and rare earth elements on oxide surfaces / Wojciech Piasecki, Dimitri A. Sverjensky // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2008. – V. 72. – P. 3964–3979.
33. Артюхин П.И. О равновесии сорбции микроэлементов гидроксидами / П.И. Артюхин // *Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук.* – 1982. – Вып. 1. – С. 53–59.
34. Мелихов И.В. Механизм сорбции и прогнозирование поведения сорбентов в физико-химических системах / И.В. Мелихов, Д.Г. Бердоносова, Г.И. Сигейкин // *Усп. химии.* – 2002. – Т. 71, №. 2. – С. 159–179.
35. Тихомолова К.П. Специфическая адсорбция гидролизующихся катионов металлов на оксидах / К.П. Тихомолова, В.М. Цуканова // *Журн. прикл. химии.* – 1997. – Т. 70, вып. 3. – С. 353–370.
36. Ярославцев А.Б. Ионный обмен на неорганических сорбентах / А.Б. Ярославцев // *Усп. химии.* – 1997. – Т. 66, вып. 7. – С. 641–660.
37. Wesolovski D.J. Cummings Ion Adsorption on metal oxide surfaces to Hydrothermal conditions / D.J. Wesolovski, M.I. Machesky, M.K. Ridley, D.A. Palmer, Z. Zharg, P. Fenter, M. Piedota, P.T. Cummings // *ECS. Trans.* – 2008. – V. 11. – P. 167–178.
38. Лобанов В.В. Электростатические аспекты адсорбции на поверхности оксидов / В.В. Лобанов // *Вістник Харківського нац. ун-ту. №870. Хімія.* – 2009. – Т. 40, вип.17. – С. 58–68.
39. Osaki S. Adsorption of Fe(III), Co(II) and Zn(II) onto Particulates in Fresh Water on the Basis of the Surface Complexation Model / S. Osaki, T. Miyoshi, S. Sudihara, J. Tukashima // *Sci. Total Environ.* – 1990. – V.99, № 1-2. – P. 105–111.
40. Кириченко Л.Ф. Обмен катионов на силикагелях, полученных в присутствии ионов алюминия / Л.Ф. Кириченко, Д.И. Стражеско, Г.Ф. Янковская // *Укр. хим. журнал.* – 1965. – Т. 31, №. 2. – С. 160–165.



41. Белинская Ф.А. Неорганические иониты – полимерные комплексные соединения / Ф.А. Белинская // Ионный обмен и ионометрия. – 1988. – Вып. 6. – С. 17-42.
42. Головнев Н.Н. К вопросу о влиянии рН на специфическую адсорбцию катионов металлов на оксигидроксидах / Н.Н. Головнев // Ж. неорг. химии. – 1998. – Т. 43, № 2. – С. 231–235.
43. Якушева Е.А. Исследование адсорбции ионов кобальта (II) на оксидных сорбентах железа, кремния, титана и кобальта / Е. А. Якушева, Т.К. Атанасян, И.Г. Горичев, Ю.А. Лайнер // Хим. технология. – 2008. – Т. 9, № 12. – С. 643–650.
44. Мальцева Т.В. Влияние кислотно-основных свойств аморфных оксигидратов на адсорбцию и подвижность катионов Cu(II), Cd(II), Pb(II) / Т.В. Мальцева, Е.О. Куделко, Т.В. Яценко, В.Н. Беликов // Укр. хим. журнал. – 2009. – Т. 75, № 3. – С. 28–32.
45. Kohlschütter H.W. Separation of mixtures of Al - Ga and Al - Zn on silica gel column / H.W. Kohlschütter, S. Miedtank, H. Dettrost // J. Anal. Chem. – 1963. – № 3. – P. 381–386.
46. Плотников В.И. Радиохимическое исследование соосаждения микроколичеств некоторых гидролизующихся элементов с гидроксидами и оксидами металлов / В.И. Плотников, И.И. Сафонов // Радиохимия. – 1983. – Т. 25, № 2. – С. 161–170.
47. Плотников В.И. Сорбция цинка, серебра и никеля из аммиачных растворов гидроксидом железа / В.И. Плотников, В.П. Новиков // Ж. аналит. химии. – 1977. – Т. 32, № 4. – С. 663–668.
48. Плотников В. И. Радиохимическое соосаждение микроколичеств некоторых гидролизующихся элементов с гидроксидами и оксидами металлов. I Соосаждение бериллия с гидроокисями цинка и магния / В. И. Плотников, И. И. Сафонов, В. Л. Кочетков // Радиохимия. – 1977. – Т. 19, №1. – С. 3–8.

49. Плотников В.И. Радиохимическое исследование соосаждения макроколичеств некоторых гидролизующихся элементов с гидроксидами и оксидами металлов / В. И. Плотников, И. И. Сафонов // Радиохимия. 1979. – Т. 21, №3. – С.355–359.
50. Новиков А.И. Зависимость между гидролизом элементов группы III-A и их сорбцией оксидом железа (III) / А.И. Новиков, Л.А. Егорова, Г. Пак // Ж. аналит. химии. – 1977. – Т. 32, № 11. – С. 2162–2167.
51. Новиков А.И. Зависимость между гидролизом металлов ионов 3d – элементов и их сорбцией на оксиде железа / А.И. Новиков, Л.А. Егорова // Журн. аналит. химии. – 1983. – Т. 38. № 7. – С. 1332–1335.
52. Егорова Л.А. Зависимость между гидролизом элементов группы V-A и их сорбцией оксидом железа (III), марганца (IV) и магния / Л.А. Егорова, А.И. Новиков // Ж. аналит. химии. – 1980. – Т. 35, № 2. – С. 237–242.
53. Новиков А.И. Соосаждение кобальта с гидроокисью циркония / А.И. Новиков, Б.О. Хамидов, Х. Ахмедов // Ж. аналит. химии. – 1974. – Т. 29, № 12. – С. 2442–2445.
54. Новиков А.И. Расчет зависимости сорбции ионов на оксидах и гидроксидах металлов от рН среды по логистической кривой. I. Сорбция катионов / А.И. Новиков, В.Я. Стеценко // Радиохимия. – 1984. – Т. 26, № 6. – С. 759–764.
55. Новиков А.И. Расчет зависимости сорбции ионов на оксидах и гидроксидах металлов от рН среды по логистической кривой. II. Сорбция катионов в разных степенях окисления. Сорбция анионов / А.И. Новиков, В.Я. Стеценко // Радиохимия. – 1986. – Т. 28, № 3. – С. 367–371.
56. Van Riemsdijk W. H. Metal ion adsorption on heterogeneous surfaces: adsorption models / W. H. Van Riemsdijk, J. C. M. De Wit, L. K. Koopal, G. H. Bolt // J. Colloid Interface Sci. – 1987. – V. 116, № 2 – P. 511–522.
57. Горичев И.Г. Комплексообразование на поверхности гидрооксидов железа / И.Г. Горичев, В.В. Батраков, И.С. Шаплыгин, Н.М. Дятлова, И.С. Михальченко // Неорганические материалы. – 1994. – Т.30, №10. – С.1203–1218.

58. Артюхин П.И. О равновесии сорбции микроэлементов гидроксидами / П.И. Артюхин // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1982. – № 13, вып. 1. – С. 53–59.
59. Артюхин П.И. О сорбции цинка на гидроксидах железа и циркония / П.И. Артюхин // Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук. – 1981. – № 12, вып. 5. – С. 23–29.
60. Печенюк С.И. К вопросу о механизме сорбции на феррогелях / С.И. Печенюк, Л.Ф. Кузьмин // Ж. прикл. химии. – 1986. – Т. 59, № 4. – С. 764–769.
61. Печенюк С.И. Адсорбция потенциалопределяющих ионов на поверхности оксигидратов иттрия, самария и иттербия / С.И. Печенюк // Ж. физ. химии. – 1987. – Т. 61, № 1. – С. 165–169.
62. Печенюк С.И. Гетерогенные реакции твердых фаз с непостоянной величиной поверхности и компонентов раствора переменного состава / С.И. Печенюк // Ж. физ. химии. – 1989. – Т. 62, № 8. – С. 2155–2161.
63. Плотников В.И., Гибова Э.Г. О возможности разделения индия, галлия и таллия с помощью гидроокиси циркония / В.И. Плотников, Э.Г. Гибова // Изв. АН Казах. ССР. Серия химич. – 1969. – № 2. – С. 19–21.
64. Еремин Н.И. Галлий / Н.И. Еремин. – М.: Металлургия, 1964. – 130 с.
65. Lovgren Lars. Acid-base and complexation reactions Al (3+) on the surface of the  $\alpha$ -FeOOH / Lovgren Lars, Sjoberg Staffan, Schindler Paul V. // Geochim. et Cosmochim. Acta – 1990. – V.54, № 5 – С. 1301–1306.
66. Блешинский С.В. Химия индия. / С.В. Блешинский, В.Ф. Абрамова. – Фрунзе: Изд-во. АН Киргизской ССР. – 1958. – 227 с.
67. Дымов А.М. Аналитическая химия галлия (Серия «Аналитическая химия элементов») / А.М. Дымов, А.Н. Савостин. – М.: Наука. – 1968. – 256 с.
68. Андрианов А.М. Исследование ионообменных свойств гидратированной окиси титана, полученной сернокислотным способом / А.М. Андрианов, И.В. Корюкова, В.Э. Поладян, А.К. Сахно, И.В. Смирнова, Е.В. Шабанов // Ж. прикл. химии. – 1978. – Т. 51, № 8. – С. 1892–1895.

69. Беккерман Л.И. Сорбция иона алюминия поверхностью пигментного диоксида титана / Л.И. Беккерман, Г.Е. Шаронов // Коллоидный Журнал. – 1984. – Т. 46, № 5. – С. 1005–1008.
70. Рубаник С.К. Исследование избирательной адсорбции катионов I, II и III групп периодической системы на различных ионообменных формах силикагеля / С.К. Рубаник, А.А. Баран, Д.Н. Стражеско, В. В. Стрелко // Теор. и эксперим. химия. – 1969. – Т. 5, № 3. – С. 361–366.
71. Тертых В.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема / В.А. Тертых, Л.А. Белякова. – К.: Наук. думка, 1991. – 264 с.
72. Лисичкин Г.В. Химия привитых поверхностных соединений / Г.В. Лисичкин. – М.: Физматлит, 2003. – 592 с.
73. Ying P.T. Characterization of retentivity of reversed phase liquid chromatography columns / P.T. Ying, J.G. Dorsey // Talanta. – 1991. – V. 38. – P. 237–243.
74. Голубев В. Б. Динамические характеристики молекул, привитых к поверхности кремнезёма / В. Б. Голубев, В.В. Матвеев, С.М. Староверов, Г. Лисичкин // Теорет. и эксперим. химия. – 1988. – Т. 24, № 6. – С. 701–707.
75. Зуб Ю.Л. Функционализированные органокремнеземы: синтез, строение, физико-химические свойства: дис. д-ра хим. наук / Ю.Л.Зуб. – Харьков, 2010. – 603 с.
76. Слиякова И.Б. Кремнийорганические сорбенты: Получение, свойства, применение / И.Б. Слиякова, Т.И. Денисова. – К.: Наук. Думка, 1988. – 192 с.
77. Петрухин О.М. Химизм твердофазной экстракции металлов. Комплексы бария с краун-эфирами / О.М. Петрухин, Г.И. Малофеева, Б.Я. Спиваков, Е.В. Потешкина // Журн. аналит. химии. – 2005. – Т.60. – № 9. – С.909–916.
78. Третьяков Ю.Д. Процессы самоорганизации в химии материалов / Ю.Д. Третьяков // Успехи химии. – 2003. – Т. 72, № 8. – С. 731–763.
79. Бойнович Л. Б. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение / Л. Б. Бойнович, А. М. Емельяненко // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 7. – С. 619–638.

80. Варварин А.М. Метод определения изолированных силанольных групп на поверхности кремнезема с помощью диметилхлорсилана / А.М. Варварин, Л.М. Белякова // Ж. приклад. химии. – 2003. – Т.76, № 2. – С. 212–215.
81. Золотов Ю.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа / Ю.А. Золотов, Г.И. Цизин, Е.И. Моросанова, С.Г. Дмитриенко // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 1. – С. 41–65.
82. Юдаков А.А. Новые высокоэффективные искусственно гидрофобизированные сорбенты для очистки сточных вод от нефтепродуктов / А.А. Юдаков, Т.В. Ксеник, А.В. Перфильев // Водоочистка. – 2009. – №5-6. – С. 64–66.
83. Неймарк И. Е. Адсорбционные свойства силикагелей, модифицированных диметилдихлорсиланом / И. Е. Неймарк, Б. И. Слинякова // Укр. хим. журнал. – 1961. – Т. 27, №2. – С. 196–205.
84. Бардина И.А. Адсорбционные свойства исходных и модифицированных силикагелей / И.А. Бардина, Н.В. Ковалева, Ю.С. Никитин // Ж. физ. химии. – 2000. –Т.74, № 3. – С. 497–501.
85. Малофеева Г.И. Концентрирование радионуклидов алкилированными силикагелями / Г.И. Малофеева, О.М. Петрухин, Б.Я. Спиваков // Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. об-ва им Д.И. Менделеева). – 2005. – Т. 49, № 2. – С. 131–136.
86. Das O. Extraction chromatographic studies of aluminium (III) with versotic acid and its analytical applications / O. Das, U.S. Roy // J. Indian Chem. Soc. – 1998. – V.75, №8. – P. 467–469.
87. Majumdar J. Reversed-phase extraction chromatography of Ga (III) on silica gel impregnated with high molecular weight carboxylic acid / J. Majumdar, D.K. Ghosh, U.S. Ray // J. Indian Chem. Soc. – 1990. – V. 67, № 7. – P. 581–582.
88. Heddur R.V. Extraction chromatography indium using treemetilfosfinooxide / R.V. Heddur, S.M. Khopkar // Chem. anal. – 1986. – V. 31, № 2. – P. 203–207.
89. Гиббс Дж. В. Термодинамика, статистическая механика / Дж. В. Гиббс. – М.; Л.: Наука, 1982. – 263 с.

90. Дейкоп М. Химия поверхностей раздела фаз / М. Дейкоп, Дж. Парфит. – М.: Мир, 1984. – 270 с.
91. Печенюк С.И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на оксигидратах: дис.....докт. хим. наук: 02.00.01 / Печенюк С.И. – Новосибирск, 1990. – 415 с.
92. Фаулер Р. Статистическая термодинамика / Р. Фаулер, Э. Гуггенгейм / Перев. с англ. под ред. В.Г. Левича. – М.: Из-во иностр. лит-ры, 1949. – 614 с.
93. Русанов А. И. Термодинамические основы механохимии / А. И. Русанов. – СПб. : Наука, 2006. – 221 с.
94. Петерс Д. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии. В двух книгах / Д. Петерс, Дж. Хайес, Г. Хифтье / Пер. с англ. под ред. П.К. Агасяна. – М.: Химия, 1978. – 816 с.
95. Еременко Б.В. Поверхностный заряд кремнезема в растворах полиоксиэтилена. Влияние адсорбции полиэтилена из водно-этанольных растворов на электрокинетический потенциал и поверхностный заряд кремнезема / Б.В. Еременко, З.А. Сергиенко // Коллоид. журнал. – 1980. – Т. 42, № 2. – С. 230–236.
96. Отто М. Современные методы аналитической химии (в 2 томах). Том II. / М. Отто. – М.: Техносфера, 2004. – 288с.
97. Тихонов В.Н. Аналитическая химия алюминия. (Серия «Аналитическая химия элементов») / В.Н. Тихонов. – М.: Наука, 1971. – 267 с.
98. Бусев А. И. Аналитическая химия индия. (Серия «Аналитическая химия элементов») / А. И. Бусев – М. Изд-во АН СССР, 1958. – 244 с.
99. Бандман А.Л. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I–IV групп: Справ. / А.Л. Бандман, Г.А. Гудзовский, Л.С. Дубейковская, Б.А. Ивин и др. / Под ред. В.А. Филова и др. – Л.: Химия, 1988. – 512 с.
100. Борисенко Л.Ф. Минерально-сырьевые ресурсы галлия и способы его извлечения / Л.Ф. Борисенко, Л.М. Делицын – М.: Геоинформмарк, 1992. – 32 с.

101. Федоров П.И. Индий / П.И. Федоров, Р.Х. Акчурин – М.: Наука, 2000. – 276 с.
102. Грушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах / Я.М. Грушко. – Л.: Химия, 1979. – 160 с.
103. Мюнд Л.А. Состояние ионов галлия в щелочных растворах по данным спектроскопии комбинационного рассеяния / Л.А. Мюнд, Л.Ф. Султанова, К.А. Бурков, Л.С. Лилич // Проблемы современной химии координационных соединений. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1989. – Вып. 9. – С 23–30.
104. Назаренко В. А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В. А. Назаренко, В. П. Антонович, Е. М. Невская. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
105. Барановский В.Ф. Физико-химические методы анализа / В.Ф. Барановский. – М.: Химия, 1980. – 204 с.
106. Реми Г. Курс неорганической химии / Г. Реми. – М. Мир, 1972. – 824 с.
107. Мазель В.А. Производство глинозема / В.А. Мазель. – М.: Metallургия, 1978. – 276 с.
108. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Ч. 1 / Под общ. ред. Калинкина И.П. – С.-Пб.: АНО НПО «Мир и семья», 2002. – 964 с.
109. Кузнецов С.И. Физическая химия производства глинозема по способу Байера / С.И. Кузнецов, В.А. Деревянкин. – М.: Metallургия, 1994. – 320 с.
110. Абрамов В.Я. Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья / В.Я. Абрамов, Г.Д. Стельмаков, И.В. Николаев. – М.: Metallургия, 1985. – 258 с.
111. Коровин С.С. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология: Учеб. для вузов по специальности. Кн. III / С. С. Коровин, В. И. Букин, П. И. Федоров, А. М. Резник. – М.: МИСИС, 2003. – 438 с.
112. Смирнов Д.И. Комплексная безотходная серноокислотно-сорбционная технология переработки красных шламов глиноземного производства / Д.И. Смирнов, Т.В. Молчанова, Л.И. Водолазов // Эколог. системы и приборы. – 2001. – №1. – С. 29–31.
113. Казанбаев Л.А. Индий. Технология получения / Л.А. Казанбаев, П.А. Козлов, В.Ф.Травкин. – М.: Идательский дом «Руда и металлы», 2004. – 168 с.

114. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. / З. Марченко, М. Бальцежак. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 711 с.
115. Резник А.М. Процессы экстракции и сорбции в химической технологии галлия. / А.М. Резник, Е.И. Понамарева, Ю.Н. Силаев. – Алма-Ата: Наука, 1985. – 184 с.
116. Liu J.S. Extraction and separation of In(III), Ga(III) and Zn(II) from sulfate solution using extraction resin / J.S. Liu, H. Chen, X.Y. Chen, Z.L. Guo, Y.C. Hu, C.P. Liu, Y.Z. Sun // *Hydrometallurgy*. – 2006. – V. 82. – P. 137–143.
117. Джераян Т.Г. Экстракционно-фотометрическое определение галлия фенилфлуороном в щелочно-карбонатных растворах в присутствии полиэтиленгликоля / Т.Г. Джераян, В.М. Шкинев, А.М. Резник, А.Н. Митронов, В.К. Карандашев // *Ж. аналит. химии*. – 2006. – Т. 61, № 6. – С. 614–619.
118. Divrikli U. Separation and enrichment of gallium(III) as 4-(2-thiazolylazo)resorcinol (TAR) complex by solid phase extraction on Amberlite XAD-4 adsorption resin / U. Divrikli, M. Soylak, L. Elci // *Environ. Analysis*. – 2003. – V. 36. – P. 839–852.
119. Hiromichi Yamada. Utility of Phenylacetic Acid as an Extracting Agent for aluminium(III), Gallium(III) and Indium(III) / Hiromichi Yamada, Yoshihiro Taguchi, Hiroko Wada // *Anal. Sci.* – 1997. – V. 13, № 3. – P. 355–363.
120. Бусыгина Н.С. Экстракция галлия изододecilфосфетановой кислотой. / Н.С. Бусыгина, Ю.М. Глубоков, В.Ф. Травкин, В.А. Кубасов // *Цветная металлургия*. – 2004. – № 2. – С. 20–24.
121. Бусыгина Н.С. Фосфорорганические кислоты как экстрагенты индия из сульфатных растворов. / Н.С. Бусыгина, Ю.М. Глубоков, В.Ф. Травкин // *Ученые записки МИТХТ*. – 2004. – № 11. – С. 19–23.
122. Саввин С.Б. Сорбционно-спектроскопические и тест методы определения ионов металлов на твердой фазе ионнообменных материалов / С.Б. Саввин, В.П. Дедкова, О.П. Швоева // *Успехи химии*. – 2000. – Т. 69, № 3. – С. 203–217.



123. Toshishige M. Suzuki. The Separation and Concentration of Gallium (III) and / or Indium (III) Using Polystyrene Resins Functionalized with Complexane-Type Ligands / Toshishige M. Suzuki, Toshiro Yokoyama, Hideyuki Matsunaga, Tetsuo Kimura // *Bull. Chem. Soc. Jap.* – 1986. – V. 56, № 3. – P. 863–865.
124. Suzuki T.M., Yokoyama T., Matsunada H., Kimura T. Selective adsorption of Ga (3+) and In (3+) on polystyrene resins, bis-carboxymethylamino-containing functional groups // *Chem. Lett.* – 1985. – №1. – P. 41–44.
125. Лукиша Т.В. Сорбционное извлечение галлия из солянокислых растворов хелатной смолой PUROLITE S-930 / Т.В. Лукиша, Л.Н. Адеева, В.Ф. Борбат // *Вестник Тюменского гос. ун-та. Химия.* – 2011. – №5. – С. 85–89.
126. Сенчакова И. Н. Концентрирование алюминия, галлия и индия полимерными хелатными сорбентами в анализе природных и технических объектов: Минералы, руды, стали и сплавы: дис. ...кандидат хим. наук: 02.00.02 / Сенчакова И. Н. – М., 2000. – 126 с.
127. Strelow F.W.E. Separation of Trace Amounts of Indium, Gallium and Aluminium from Earth Other by Cation-exchange Chromatography on AG50W-X4 Resin / F.W.E. Strelow, T.N. Walt // *Talanta.* – 1987. – V. 34, № 10. – P. 895–897.
128. Чеботарев А.Н. Особенности массообмена при сорбции комплексов хрома (VI) с кармозином на анионите АВ-17-8 / А.Н. Чеботарев, Е.М. Гузенко, И.С. Ефимова // *Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. хімія.* – 2006. – Т. 11, вип. 1. – С. 59–61.
129. Лосев В.Н. Сорбционно-люминесцентное определение алюминия с использованием кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином и 8-оксихинолин-5-сульфокислотой / В.Н. Лосев, С.И. Метелица // *Jornal of Siberian Federal University. Chemistry.* – 2009. – V. 3, №2. – P. 246–253.
130. Иванов В.М. Оптические и цветометрические характеристики иммобилизованного 4-(2-пиридилазо)резорцината индия / В.М. Иванов, Н.И. Ершова // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2 Химия.* – 1998. – Т. 39, №2. – С 101–103.
131. Решетняк Е.А. Оптически прозрачные твердофазные аналитические реагенты для фотометрического и визуально-тестового определения алюминия / Е.А.

- Решетняк, Н.В. Ивченко // Вісн. Харк. нац. ун-ту. № 1026. Хімія. – 2012. – Т. 44, № 21. – С. 264–273.
132. Скорых Т.В. Сорбционно-фотометрическое и тест-определение кадмия(II) гетарилформазами / Т.В. Скорых, И.Г. Первова, Т.И. Маслакова, Т.А. Мельник, И.Н. Липунов // Журн. аналит. химии. – 2009. – Т. 64, №. 6. – С. 592–597.
133. Москва В.В. Растворители в органической химии / В.В. Москва // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – Т. 44, № 4. – С. 44–50.
134. Тихонов В.Н. Фотометрическое определение алюминия с использованием ксиленолового оранжевого / В.Н. Тихонов // Журн. аналит. химии. – 1965. – Т. 20, вып. 9. – С. 941–946.
135. Киш П. Спектрофотометрическое изучение реакции галлия с ксиленоловым оранжевым / П. Киш, М.И. Головей // Журн. аналит. химии. – 1965. – Т. 20, № 7. – С. 794–799.
136. Багдасаров К.Н. Изучение комплексов индия, кадмия, висмута с ксиленоловым оранжевым и их использование для фотометрического определения названных элементов / К.Н. Багдасаров, П.Н. Коваленко, М.А. Шемякина // Журн. аналит. химии. – 1968. – Т. 23, № 4. – С. 515–520.
137. Булатов М.И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа / М.И. Булатов, И.П. Калинин. – Л.: Химия, 1986. – 432 с.
138. Демидова М.Г. Атомно-абсорбционный метод определения галлия и цинка в алюминатных растворах / М.Г. Демидова, Н.Ф. Бейзель // Зав. лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – Т. 75, № 5. – С. 8–10.
139. Kuroda Rokuro. Determination of trace concentration of indium in silicate rocks by graphite furnace atomic absorption spectrometry / Kuroda Rokuro, Wada Takeharu, Soma Takayuki, Itsubo Noriyuki, Oguma Koichi // *Analys.* – 1990 – V. 115, № 12 – P. 1535–1537.
140. Тест-методы для визуального, спектрофотометрического и хроматографического определения в воздушных и водных средах / М.И.

- Евгеньев, С.Ю. Гармонов, И.И. Евгеньева [и др.] // Журн. аналит. химии.— 1998. — Т. 53, № 2. — С. 175–186.
141. Кириллов Е.А. Цветоведение / Е.А. Кириллов. — М.: Легпромбытиздат, 1987. — 128 с.
142. Чеботарев А.Н. Сорбция легкогидролизующихся элементов гидратированными оксидами кремния (IV), олова (IV) и титана (IV) / А.Н. Чеботарев, Е.М. Рахлицкая, А.Г. Ковалева // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. — 2006. — Т. 11, вип. 5. — С. 97–110.
143. Чеботарьов О.М. Термодинаміка сорбції елементів підгрупи алюмінію оксигідратами силіцію (IV), стануму (IV) і титану (IV) / О.М. Чеботарьов, О.М. Рахлицька, Т.В. Паладенко // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. — 2002. — Т. 6, вип. 7. — С. 30–36.
144. Бурков К.А. Термодинамические характеристики реакций гидролиза и образования гидросокомплексов / К.А. Бурков, Е.А. Бусько, Л.С. Лилич // В сб.: Химия и термодинамика растворов. Л.: Изд. Ленингр. ун-та. 1977. № 4. С. 15–43.
145. Шарыгин Л.М. Исследование сорбционного равновесия ионов кобальта с гидратированной двуокисью олова / Л.М. Шарыгин, Т.Н. Пережожева // Радиохимия. — 1978. — № 3. — С. 420–424.
146. Семенов М.И. К вопросу о термодинамике и кинетике сорбции ионов меди гидратированным оксидом циркония / М.И. Семенов, А.А. Блохин, В.П. Таушканов // Ж. прикл. химии. — 1986. — Т. 59, № 5. — С. 974–978.
147. Новиков А.И. Сорбция радионуклида  $^{54}\text{Mn}$  оксидами и гидроксидами в условиях окисления-восстановления и комплексообразования / А.И. Новиков, А.А. Шафферт // Радиохимия. — 1987. — № 3. — С. 356–360.
148. Джайлс Ч., Инграм Б., Ключи Дж., Ликлена Я. и др. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел: Пер. с англ. / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. — М.: Мир, 1986. — 488 с.
149. Фролов Ю.Т. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: [учеб. для вузов] / Ю.Т. Фролов. — М.: Химия, 1988. — 464 с.

150. Гельферих Ф. Иониты / Ф. Гельферих. – М.: Изд-во ин. лит-ры, 1962. – 490 с.
151. Чеботарёв А.Н. Структурные особенности поверхности пирогенных кремнеземов – аэросил А-300 и диметилхлорсиланаэросил / А.Н. Чеботарёв, Е.М. Рахлицкая, О.М. Минова // XX научная конференция стран СНГ «Дисперсные системы»: Материалы конф. – Одесса, 2008. – С. 370–371.
152. Чеботарев А.Н. Адсорбционные свойства диметилхлорсиланаэросила, модифицированного диполярным растворителем / А.Н. Чеботарев, Е.М. Рахлицкая // Укр. хим. журнал. – 2010. – Т. 76, № 9. – С. 36–42.
153. Chebotaryov A.N. The Concentration and Separation of Al (III), Ga (III) and In (III) Using the Sorption on Amorphous Silicas. /A.N.Chebotaryov, E.M. Rakhlytskaya, A.N. Zacharia. // V Ukrainian-Polish Symposium.: Book Abstr. – Odessa, 2000. – P.29.
154. Чеботарёв А.Н. Адсорбционные свойства аэросила, модифицированного диметилдихлорсиланом / А.Н. Чеботарёв, Е.М. Рахлицкая, А.Н. Захария // International conference: “ Functionalized Matereals: Synthesis, Properties and Application”.: Book Abstr. – Kyiv, 2002. – P. 23.
155. Chebotaryov A.N. Functional Organosilica for Concentration and Sepration of Microquantities of Metal-Analogue Ions. /A.N.Chebotaryov, E.M. Rakhlytskaya, A.N. Zacharia, E.I. Gladkova. // International Conference Analytical Chemistry and Chemical Analysis.: Book of Abstr. – Kyiv, 2005. – P. 265.
156. Chebotaryov A.N. Influence of Medium Nature on Sorption Possibility of Dimethylchlorosilaneaerosil Regarding to Highly Hydrolyzing Elements / A.N.Chebotaryov, E.M. Rakhlytskaya, A.N. Zacharia // International Congress on Analytical Sciences ICAS-2006.: Book Abstr. – Moscow, 2006. – Vol. 2. – P. 643.
157. Chebotaryov A.N. Polyfunctionality of the organized heterogeneous systems jn the basis of dimethylchlorosilaneerosile, dipolar solvent and a water solution of easily hydrolyzed element / A.N.Chebotaryov, E.M. Rakhlytskaya // III International Conference on colloid chemistry and physicochemical mechanics.: Book Abstr. – Moscow, 2008. – P. 33–34.

158. Шварценбах Г. Комплексометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
159. Чеботарев А.Н. Исследование характера массопереноса в гетерогенной системе диметилхлорсиланаэросил – диполярный растворитель – водный раствор легкогидролизуемых катионов / А.Н. Чеботарев, Е.М. Рахлицкая // Укр. хим. журнал. – 2011. – Т. 77, № 6. – С. 77–82.
160. Чеботарёв А.Н. Диметилхлорсиланаэросил как полифункциональный сорбент для разделения микроколичеств элементов подгруппы алюминия / А.Н. Чеботарёв, Е.М. Рахлицкая // Річна сесія наукової ради НАНУ з проблеми «Аналітична хімія». : Програма і матеріали. – Одеса, 2006. – С. 64.
161. Chebotaryov A.N. Features of  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$  and  $In^{3+}$  ions behavior in “dimethylchlorsilane aerosil – dipolar solvent – adsorbate aqueous solution” quasiternary system / A.N.Chebotaryov, E.M.Rakhlytskaya, A.N. Zacharia // 5th Black Sea Basin International Conference on Analytical Chemistry.: Book Abstr. – Fasta-Ordu, Turkey, 2009. – P. 152.
162. Скопенко В.В. Координаційна хімія: Підручник / В.В. Скопенко, Л.І. Савранський. – К.: Либідь, 1997. – 334 с.
163. Чеботарев А.Н. Явления самоорганизации в системе “диметилхлорсиланаэросил – диполярный растворитель” и их использование при концентрировании и разделении микроколичеств элементов-аналогов из водных сред / А.Н. Чеботарев, Е.М. Рахлицкая //Сборник научных трудов «Нанообъекты. Наноматериалы. Наносистемы.». – 2011. – Т. 9, № 1. – С. 241–246.
164. Чеботарев А.Н. Влияние спиртов на сорбцию элементов подгруппы алюминия аэросилом, модифицированным диметилхлорсиланом / А.Н. Чеботарев, Е.М. Рахлицкая // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. – 2002. – Т. 45, вып. 5. – С. 108–111.
165. Чеботарёв А.Н. Явления самоорганизации в системе “диметилхлорсиланаэросил – диполярный растворитель” и их использование при концентрировании и разделении микроколичеств

- элементов-аналогов из водных сред / А.Н. Чеботарёв, Е.М. Рахлицкая // II Международная научная конференция «Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь, Россия, Украина»: Тез. докл. – Киев, 2010. – С. 268.
166. Егоров Ю.В. О влиянии этилового спирта на сорбцию ионов стронция активной двуокисью марганца / Ю.В. Егоров, В.В. Пушкарев, Е.В. Ткаченко // Радиохимия. – 1962. – №3. – С. 371–373.
167. Ткаченко Е.В. Адсорбция стронция активной двуокисью марганца из водно-этаноловых растворов / Е.В. Ткаченко, В.В. Пушкарев, Ю.В. Егоров // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. – 1962. – Т.5, №1. – С.172–174.
168. Штыков С.Н. Аналитические возможности мицеллярных подвижных фаз в тонкослойной хроматографии 1,3 - дикетонатов некоторых металлов / С.Н. Штыков, Е.Г. Сулина // Журн. аналит. химии. – 1998. – 53, № 5. – С.508–513.
169. Кочнев И.Н. Состояние воды в растворах спиртов / И.Н. Кочнев, А.И. Халоимов // Ж. структурной химии – 1973. – Т.14, № 15. – С. 791–796.
170. Тарасов В.В. Роль межфазных явлений в процессах ионного транспорта через жидкие мембраны / В.В. Тарасов, А.А. Пичугин // Успехи химии. – 1988. – Т.57. – Вып.8. – С.990–1000.
171. Чеботарев А.Н. Кинетика массопереноса в гетерогенной системе «диметилхлорсиланаэрозил – диполярный растворитель – водный раствор легкогидролизующих катионов» / А.Н. Чеботарев, Е.М. Рахлицкая // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2012. – Т. 17, вип. 1 (41). – С. 64–71.
172. Патент № 62771 Україна, МПК В01D 15/04 (2006.01). Спосіб ультратонкого відокремлення мікрокількостей алюмінію (III) від його елементів-аналогів галію (III) та індію (III). / Чеботарьов О.М., Рахлицька О.М.; заявник та патентовласник Одеса, ОНУ ім. І.І. Мечникова. – № и 2011 02981; заяв. 14.03.2011; опубл.12.09.2011, Бюл. № 17.
173. Патент №70433 Україна, МПК В01D 15/04 (2006.01). Спосіб ультратонкого розділення елементів-аналогів галію (III) та індію (III) / Чеботарьов О.М., Рахлицька О.М.; заявник та патентовласник Одеса, ОНУ ім. І.І. Мечникова. – № и 2011 14071; заяв. 29.11.2011; опубл.11.06.2012, Бюл. № 11.

174. Чеботарёв А.Н. Сорбционное концентрирование и разделение микроколичеств легкогидролизуемых элементов с использованием организованной системы «диметилхлорсиланаэросил – диполярный растворитель» / А.Н. Чеботарёв, Е.М. Рахлицкая // VIII Укр. конф. з аналіт. хімії з міжнар. участю.: Тез. доп. – Одеса, 2008. – С. 70.
175. Чеботарев А.Н. Сорбционное концентрирование, разделение и определение микроколичеств элементов подгруппы алюминия с использованием организованной системы «диметилхлорсиланаэросил – диполярный растворитель» / А.Н. Чеботарёв, Е.М. Рахлицкая // Річна сесія наукової ради НАНУ з проблем «Аналітична хімія».: Тез. доп. – Гурзуф, 2009. – С. 56.
176. Чеботарев А.Н. Гетерогенная система «диметилхлорсиланаэросил – диполярный растворитель – водный раствор металла» – модель нанотехнологии ультратонкого разделения элементов-аналогов / А.Н. Чеботарёв, Е.М. Рахлицкая // Річна сесія наукової ради НАНУ з проблеми «Аналітична хімія“.: Тез. доп. – Гурзуф, 2010. – С. 39–40.
177. Чеботарев А.Н. Псевдогетерогенная система «диметилхлорсиланаэросил – диполярный растворитель» как модель нанотехнологий разделения и очистки химических веществ / А.Н. Чеботарёв, Е.М. Рахлицкая // Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій». – Тернопіль, 2010. – С. 409–410.
178. Чеботарев А.Н. Использование организованной системы “диметилхлорсиланаэросил – диполярный растворитель” для разделения и концентрирования микроколичеств элементов с близкими физико-химическими свойствами / А.Н. Чеботарёв, Е.М. Рахлицкая, А.Н. Захария // II Международная научно-практическая конференция “Современные ресурсосберегающие технологии. Проблемы и перспективы”: Сборник докл. – Одесса, 2012. – С. 269–273.
179. Холин Ю.В. Органокремнеземные материалы с иммобилизованными ксиленоловым оранжевым и кальцеином: получение, физико-химические свойства, обнаружение ионов металлов / Ю.В. Холин, С.В. Корнеев, И.В.

- Христенко, F. Pissetti, Y. Gushikem // Методы и объекты хим. анализа. – 2008. – Т. 3, № 1. – С. 64–74.
180. Чеботарев А.Н. Сорбционно-спектрофотометрическое определение Al(III), Ga(III), In(III) с использованием диметилхлорсиланаэросила, импрегнированного полярным растворителем / А.Н. Чеботарёв, Е.М. Рахлицкая, А.Н. Захария // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2014. – Т. 19, № 1. – С. 32-37.
181. Чеботарёв А.Н. Сорбционно-спектроскопическое определение  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$  в технологических водах глиноземного производства / А.Н. Чеботарёв, Е.М. Рахлицкая, Е.А. Лаврека, А.Н. Захария, В.И. Шаркова // Міжнародна науково-практична конференція «Екологічні проблеми Чорного моря»: Збірник докладів та статей. – Одеса, 2011. – С. 228-230.
182. Чеботарёв А.Н. Раздельное сорбционно-спектроскопическое определение Al(III), Ga(III), In(III) использованием диметилхлорсиланаэросила / А.Н. Чеботарёв, Е.М. Рахлицкая, В.И. Шаркова // IX Всеукраїнської конференція з аналітичної хімії: Тези доповідей – Донецьк, 2013. – С.150.
183. Чеботарёв А.Н. Преимущества полифункциональной системы на основе диметилхлорсиланаэросила и полярного растворителя при разделении и определении элементов-аналогов / А.Н. Чеботарёв, Е.М. Рахлицкая, Е.А. Лаврека // Київська конференція з аналітичної хімії: Сучасні Тенденції 2014: Тези допов. – Київ, 2014. – С. 80-81.



ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

**Методики спектрофотометрического определения Sb(III), Bi(III), Ti(IV), Al(III), Ga(III), In(III), Fe(III), Cr(III), Zn(II), Co(II), Pb(II), Ni(II)**

Катион	Реагент	Методика	Уравнение градуировочной прямой	Лит-ра
<b>Sb<sup>3+</sup></b>	<b>йодид калия</b> ( $\epsilon_{\lambda} = 4,0 \cdot 10^3$ )	Анализируемый раствор, содержащий не более 0,5 мг Sb <sup>3+</sup> , помещают в мерную колбу на 25мл, прибавляют 5 мл серной кислоты (1:1), 2,0 мл 2% раствора аскорбиновой кислоты и 5 мл 40% раствора йодида калия. Разбавляют раствор до метки водой и перемешивают. Через 5 мин измеряют оптическую плотность полученного желтого раствора при $\lambda = 425$ нм, $l = 3,0$ см относительно дистиллированной воды.	$y = 0,025 + 0,079x$	[114]
<b>Bi<sup>3+</sup></b>	<b>КО</b> ( $\epsilon_{\lambda} = 2,3 \cdot 10^4$ )	В стакан на 50 мл вносят аликвоту исследуемого раствора, содержащего не более 150 мкг Bi, устанавливают pH 1,0, добавляя H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Количественно переносят в мерную колбу на 25 мл и прибавляют 1 мл 2% раствора аскорбиновой кислоты, 0,5 мл 10% раствора лимонной кислоты, а через 2-3 мин. 2,5 мл 0,05 % раствора КО. Доводят до метки 0,05М раствором H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Измеряют оптическую плотность раствора при $\lambda = 540$ нм, $l = 1,0$ см через 10 мин относительно раствора контрольного опыта.	$y = 0,059x - 0,0198$	[114]

<b>Ti(IV)</b>	<b>хромогрупповая кислота</b> ( $\epsilon_{\lambda} = 1,7 \cdot 10^4$ )	В стакан на 50 мл вносят аликвоту исследуемого раствора, содержащего не более 50 мкг Ti, добавляют 1 мл 2% раствора аскорбиновой кислоты и нагревают. В охлажденный раствор прибавляют 1 мл 1 % раствора хромогрупповой кислоты и устанавливают pH 2,0, добавляя H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> или NH <sub>4</sub> OH. Переносят в колбы на 25 мл и доводят до метки водой с соответствующим значением pH. Измеряют оптическую плотность раствора при $\lambda=490$ нм, l = 1,0 см через 10 мин относительно контрольного опыта.	$y = 0,019 + 0,159x$	[114]
<b>Al<sup>3+</sup></b>	<b>КО</b>	В стакан на 50 мл вносят аликвоту исследуемого раствора, устанавливают pH 3,0, добавляя H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:20) или NaOH. Затем прибавляют 0,5 мл 1 % раствора аскорбиновой кислоты, 1 мл 0,1 % раствора КО, 2,5 мл гликоколевого буферного раствора с pH=3. Нагревают 3 минуты на кипящей водяной бане, охлаждают. Количественно переносят в колбы на 50 мл и прибавляют 1,5 мл 0,025 М раствора комплексона III, доводят до метки водой с соответствующим значением pH. Измеряют оптическую плотность раствора при $\lambda=540$ нм, l = 2,0 см через 15–20 мин. относительно раствора сравнения.	$y = 0,529x - 0,038$	[134]
<b>Ga<sup>3+</sup></b>	<b>КО</b> ( $\epsilon_{\lambda} = 2,3 \cdot 10^4$ )	В стакан на 50 мл вносят аликвоту исследуемого раствора, прибавляют 2 мл 0,1% раствора КО и устанавливают pH = 1,8. Количественно переносят в колбы на 25 мл и доводят до метки водой с соответствующим значением pH. Перемешивают и измеряют оптическую плотность раствора при $\lambda=540$ нм в кюветах l=0,5см	$y = 0,137x - 0,023$	[135]

		относительно раствора сравнения.		
<b>In<sup>3+</sup></b>	<b>КО</b> ( $\epsilon_{\lambda} = 2,0 \cdot 10^4$ )	В стакан на 50 мл вносят аликвоту исследуемого раствора, прибавляют 1 мл 0,1% раствора КО и устанавливают рН 3. Доводят до метки дистиллированной водой с соответствующим рН и измеряют оптическую плотность раствора при $\lambda=540$ нм в кюветах $l=1$ см относительно раствора сравнения.	$y = 0,249x - 0,0198$	[136]
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	сульфосалициловая кислота	В стакан на 50 мл вносят аликвоту исследуемого раствора, прибавляют 3 мл 10 % водного раствора сульфосалициловой кислоты, 1 мл 10 % раствора аммиака и устанавливают рН = 8. Переносят в колбы на 25 мл и доводят до метки водой с соответствующим значением рН. Измеряют оптическую плотность раствора при $\lambda=400$ нм, $l=1,0$ см через 10 мин. относительно раствора сравнения.	$y = 0,016 + 0,101x$	[114]
<b>Cr<sup>3+</sup></b>	4-(2-пиридилазо)-резорцин	В стакан на 50 мл вносят аликвоту исследуемого раствора, прибавляют 2,5 мл 0,1 % водного раствора ПАР, устанавливают рН = 5 и кипятят 5 мин. Переносят в колбы на 25 мл и доводят до метки водой с соответствующим значением рН. Измеряют оптическую плотность раствора при через 5 мин. при $\lambda=540$ нм и $l = 1,0$ см относительно раствора сравнения.	$y = 0,108x - 0,0204$	[137]

<b>Co<sup>2+</sup></b>	<b>Нитрозо-Р- соль</b> ( $\epsilon_{\lambda} = 3,5 \cdot 10^4$ )	Раствор, содержащий не более 30мкг Со, нейтрализуют разбавленным аммиаком, а затем подкисляют 2 мл 1М НСl. Добавляют 3 мл 0,1% раствора нитрозо-Р-соли, 3 мл 25 % ацетата натрия, нагревают до кипения и осторожно кипятят в течении 1мин. Добавляют 1 мл концентрированной фосфорной кислоты и 2 мл НСl (1:1), после чего кипятят еще 1 мин. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу на 25 мл и разбавляют до метки водой. Измеряют оптическую плотность при $\lambda = 540\text{nm}$ , $l = 1,0\text{cm}$ относительно раствора реагента.	$y = 0,263x - 0,005$	[114]
<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>КО</b> ( $\epsilon_{\lambda} = 2,5 \cdot 10^4$ )	В стакан на 50 мл вносят аликвоту исследуемого раствора, прибавляют 2 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора КО, устанавливают рН 5,8. Переносят в колбы на 25 мл и доводят до метки ацетатным буфером с соответствующим значением рН. Измеряют оптическую плотность раствора при $\lambda=540\text{nm}$ , $l=1,0\text{cm}$ через 5 мин. Относительно раствора сравнения.	$y = 0,278x - 0,0012$	[137]
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>4-(2-пиридилазо)-резорцин</b> ( $\epsilon_{\lambda} = 3,7 \cdot 10^4$ )	Анализируемый раствор, помещают в мерную колбу на 25мл, прибавляют 10 мл буферного раствора с рН 10; 1,0 мл 10% раствора KCN, 2 мл 4-(2-пиридилазо)-резорцина, разбавляют раствор до метки водой и перемешивают. Измеряют оптическую плотность полученного раствора при $\lambda = 520 \text{ nm}$ , $l = 1,0 \text{ cm}$ относительно контрольного опыта.	$y = 0,210x - 0,016$	[114]

Ni <sup>2+</sup>	<p style="text-align: center;"><b>Диметилглиоксим</b> (<math>\epsilon_{\lambda} = 1,5 \cdot 10^4</math>)</p>	<p>Анализируемый раствор переносят в мерную колбу объемом 25 мл и добавляют 1мл 1% раствора диметилглиоксима, 1мл свежеприготовленного 4% раствора персульфата калия и 2,5 мл концентрированного раствора аммиака. Раствор разбавляют водой до метки, перемешивают и через 10 минут измеряют оптическую плотность раствора при <math>\lambda = 445\text{нм}</math>, <math>l = 1,0\text{см}</math> относительно воды.</p>	$y = 0,127x - 0,037$	[114]
------------------	--	--	----------------------	-------

Таблица 2

**Определение состава и константы устойчивости комплекса Ga : KO на поверхности ОС (ДМХСА – Р) по методу Бента-Френча ( $F_{\max} = 0,35$ )**

$C_{KO} \cdot 10^5$ , моль/л	0,12	0,20	0,40	0,60	0,80
$\Delta F$	0,04	0,065	0,13	0,20	0,27
$\lg(F/(F_{\max} - F))$	-0,89	-0,64	-0,23	0,13	0,53
$\lg C_{KO}$	-5,92	-5,70	-5,40	-5,22	-5,1

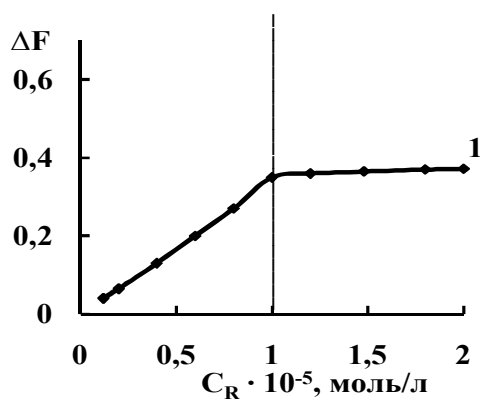


Рис. 1. Кривая насыщения по реагенту для концентратов Ga(III) на поверхности ОС (ДМХСА–Р) ( $C_M = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л).

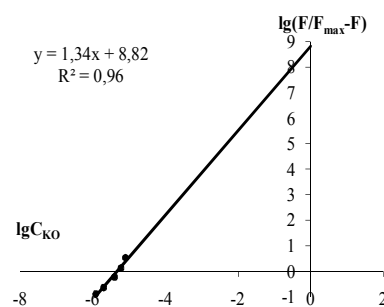


Рис. 2. Графическая зависимость  $\lg(F/(F_{\max} - F))$  от  $\lg C_{KO}$ .  
 $\operatorname{tg} \alpha \approx 1$  (Ga : KO = 1:1)  
 $\lg \beta' = 8,8$  ( $\beta' = 6,31 \cdot 10^8$ )

Таблица 3

**Определение состава и константы устойчивости комплекса In : КО на поверхности ОС (ДМХСА – Р) по методу Бента-Френча ( $F_{\max} = 0,56$ )**

$C_{КО} \cdot 10^5$ , моль/л	0,12	0,20	0,40	0,60	0,80
$\Delta F$	0,06	0,09	0,22	0,31	0,43
$\lg(F/(F_{\max} - F))$	-0,92	-0,72	-0,19	0,09	0,51
$\lg C_{КО}$	-5,92	-5,70	5,40	-5,22	-5,1

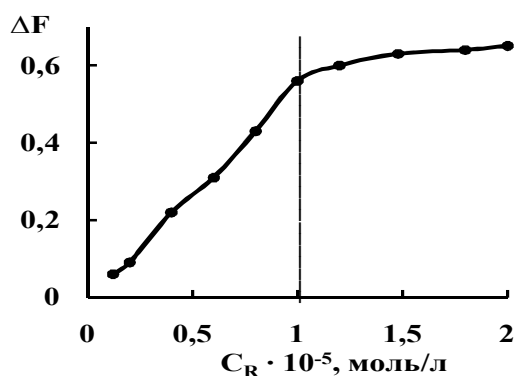


Рис. 1. Кривая насыщения по реагенту для концентратов Ga(III) на поверхности ОС (ДМХСА–Р) ( $C_M = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л).

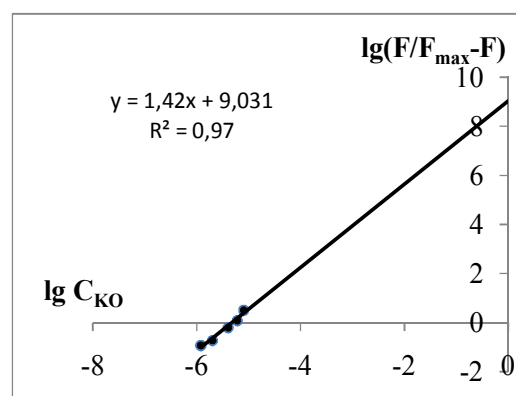


Рис. 2. Графическая зависимость  $\lg(F/(F_{\max} - F))$  от  $\lg C_{КО}$ .  
 $\text{tg} \alpha \approx 1$  (Ga : КО = 1:1)  
 $\lg \beta' = 9,03$  ( $\beta' = 1,07 \cdot 10^9$ )