

Dimethylchlorosilanaerosyl Impregnated with a Acetone or Ethanol - a Multifunctional Sorbent for the Separation of Microquantities of Al (III), Ga (III), In (III)

A.N. Chebotarev*, E.M. Rakhlytskaya, T.M. Shcherbakova, D.V. Snigur

Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryanskaya str., 2, 65082, Odessa, Ukraine; *e-mail: alexch@ukr.net

Received: August 13, 2020; Accepted: November 30, 2020

DOI: 10.17721/moca.2020.117-124

A multifunctional sorbent for the separation of microquantities of elements-analogues of the aluminum subgroup was obtained by impregnation of the dimethylchlorosilanaerosyl (DMCSA) surface with a polar organic solvent (POS). The surface identification of the organized DMCSA - POS system was performed via diffuse reflection spectroscopy. The results of the study of Al (III), Ga (III), In (III) sorption using an organized system DMCSA - POS depending on the medium acidity and the nature of POS (ethanol or acetone) showed that the quantitative and selective removal of the studied elements corresponds to the formation of the neutral hydroxoforms and is due to kinetic and thermodynamic differences in the ability of Al (III), Ga (III), In (III) to hydrolysis. A participation in adsorption-extraction processes hydrophobically attached to the methyl groups of DMCSA layer POS also takes place. A method of stepwise separation of Al (III), Ga (III), In (III) from their three- and multicomponent mixtures is proposed. At the same initial concentrations of elements, the values of the separation coefficients of pairs Ga (III) - In (III) ≈ 1450 and In (III) - Al (III) ≈ 450 were calculated.

Keywords: separation, sorption, aluminum, gallium, indium, dimethylchlorosilanaerosyl

Диметилхлорсиланаеросил, імпрегнований ацетоном чи етанолом – поліфункціональний сорбент для розділення мікрокілностей Al(III), Ga(III), In(III)

О. М. Чеботарьов*, О. М. Рахлицька, Т. М. Щербакова, Д. В. Снігур

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, 65082, Одеса, Україна;

*e-mail: alexch@ukr.net

Надійшла: 13 серпня 2020 р; Прийнята: 30 листопада 2020 р

DOI: 10.17721/moca.2020.117-124

Методом імпрегнування поверхні диметилхлорсиланаеросилу (ДМХСА) полярним органічним розчинником (ПОР) отримано поліфункціональний сорбент для розділення мікрокілностей елементів-аналогів підгрупи алюмінію. Ідентифікація поверхні організованої системи ДМХСА – ПОР проведена за спектрами дифузного відбиття. Результати вивчення сорбції Al(III), Ga(III), In(III) з використанням організованої системи ДМХСА – ПОР в залежності від кислотності розчину і природи ПОР (етанол або ацетон) показали, що кількісне і селективне вилучення досліджуваних елементів відповідає області утворення відповідних нейтральних гідроксоформ і обумовлено кінетичними і термодинамічними відмінностями в здатності Al(III), Ga(III), In(III) до гідролізу, а також участю в адсорбційно-екстракційних процесах гідрофобно закріпленого за метильними групами ДМХСА шару ПОР. Запропоновано методику поетапного розділення Al(III), Ga(III), In(III) з їх трьох багатоконпонентних сумішей. При однакових початкових концентраціях елементів величини коефіцієнтів розділення пар Ga(III) – In(III) ≈ 1450 і In(III) – Al(III) ≈ 450 .

Ключові слова: розділення, сорбція, алюміній, галій, індій, диметилхлорсиланаеросил

При переробці бокситових руд вилуговуванням алюмінію(III) за способом Байєра [1] разом із ним в алюмінатний розчин переходять (більше 70 %) і його елементи-аналогі – галій(III) та індій(III) у вигляді розчинних гідроксокомплексів. У зв'язку з цим на кожній стадії виробництва необхідний аналітичний контроль за вмістом зазначених

елементів. Однак складний хімічний склад як вихідної сировини, так і проміжних технологічних (оборотних) вод породжують значні труднощі при розробці селективних, чутливих і доступних методик визначення мікроконцентрацій елементів-аналогів підгрупи алюмінію при їх сумісній присутності і наявності супутніх елементів [2]. Одним з

варіантів вирішення цієї проблеми є використання комбінованих методик, що включають попередню стадію відділення Al(III) , Ga(III) , In(III) від макро- і мікрокомпонентів з їх подальшим ультратонким концентруванням, розділенням і визначенням одним з прийнятних методів аналізу.

На сьогоднішній день для визначення мікрокількостей Al(III) , Ga(III) , In(III) при спільній присутності використовують екстракційні методи розділення, до недоліків яких можна віднести часові витрати, пов'язані з особливостями процесу екстракції і його екологічною небезпекою [3,4]. До числа перспективних можна віднести сорбційні методи у варіантах статичного і динамічного режимів, що характеризуються простотою і зручністю апаратурного оформлення поряд із високою ефективністю, екологічною привабливістю та простотою поєднання з різними інструментальними методами визначення. Традиційно в якості сорбентів для розділення і концентрування елементів підгрупи алюмінію використовують органополімерні іонообмінні смоли [7] та їх хелатоутворюючі аналоги [8,9], а також гідратовані оксиди деяких елементів [4-6], які мають ряд переваг щодо ефективності вилучення і економічної доцільності. Найбільш широке поширення в аналітичній практиці розділення й концентрування Al(III) , Ga(III) , In(III) отримали іонообмінні смоли, а їх розділення ґрунтується не на селективному вилученні зазначених елементів з розчинів, а на поетапній їх десорбції відповідними елюентами.

Гідратовані оксиди металів, а також і кремнеземні сорбенти [6] не поступаються за ефективністю вилучення іонів металів органополімерним сорбентам [8], при цьому характеризуються відносною простотою отримання і модифікування поверхні [9], а також доступністю. Розділення в даному випадку, як правило, засноване на відмінностях кислотно-основних властивостей іонно-молекулярних форм елементів в залежності від кислотності середовища [12]. У разі легкогідролізованих елементів-аналогів, таких як Al(III) , Ga(III) , In(III) , оксигідратні сорбенти не є селективними внаслідок протікання додаткового «гетерогенного» гідролізу у приповерхневому гідратному шарі, який нівелює відмінності цих елементів в здатності до гідролізу [13]. З метою усунення впливу приповерхневого шару води на процеси сорбції запропоновано використовувати алкіловані кремнеземи, одним із представників яких є диметилхлорсиланаеросил (ДМХСА) [14]. Поверхня ДМХСА модифікована вуглеводневими фрагментами, які забезпечують її гідрофобність, а сорбційно-активними по відношенню до іонно-молекулярних форм металів залишаються залишкові частково гідратовані силанольні групи кремнеземної матриці ($\equiv\text{Si-OH}$). Такого роду сорбенти використовуються для тонкого розділення

елементів-аналогів в методах твердофазної і мембранної екстракції [15], обернено-фазової [16] і екстракційної хроматографії [17]. Однак при використанні алкілованих кремнеземів для розділення і концентрування легкогідролізованих елементів з водних розчинів необхідна попередня гідрофілізація поверхні полярними органічними розчинниками (ПОР), що сприяє розподілу нанорозмірних частинок алкілованих кремнеземів в об'ємі водної фази.

Виходячи з викладеного вище, мета даної роботи полягає в одержанні методом імпрегнування поверхні ДМХСА полярними органічними розчинниками поліфункціонального сорбенту ДМХСА – ПОР і використанні його для сорбційного розділення й концентрування мікрокількостей елементів-аналогів підгрупи алюмінію (Al(III) , Ga(III) , In(III)) з водних розчинів складного хімічного складу.

Експериментальна частина

У роботі використовували гідрофобний (99.95 %) ДМХСА з рН точки нульового заряду 2.5-3.5 та залишковою концентрацією силанольних груп 0.05 ммоль/г [15] виробництва Калуського дослідно-експериментального заводу Інституту хімії поверхні НАН України. Вихідні розчини Al(III) , Ga(III) , In(III) з концентрацією 1 мг/см³ готували з атестованих розчинів стандартних зразків виробництва СКТБ ФХІ ім. О.В. Богатського НАН України. Спектри дифузного відбиття в УФ-області (200-400 нм) реєстрували на спектрофотометрі СФ-56 (ОКБ Ломо-Спектр, РФ) відносно еталонного зразка магній оксиду. Для вимірювання оптичної густини розчинів та визначення залишкової концентрації елементів відповідно до рекомендацій [18]: алюміній(III) – з хромазуролом S, галій(III) – з ксиленоловим оранжевим, індій(III) – з 4-(2-піридилазо)-резорцином — використовували спектрофотометр СФ-46 (ЛОМО, РФ). Для вимірювання рН використовували іонімір І-160 (ЗІП, Гомель, Республіка Білорусь) з електродною системою, що складається зі скляного (ЕСЛ-43-07) і хлоридсрібного (ЕВЛ-1М3) електродів. Рівноважну концентрацію Ga(III) і In(III) при спільній присутності контролювали атомно-абсорбційним методом з використанням спектрофотометра «Сатурн»; джерелом первинного випромінювання служили відповідні спектральні лампи з порожнистим катодом типу ЛСП-1; аналітичні спектральні лінії Ga і In: 287.4 і 304.0 нм відповідно; ширина щілини монохроматора – 0.2 мм. Досліджувані розчини розпилювали в полум'я ацетилен-повітря на висоті його фотометричної зони над щілиною пальника 5 мм реєстрували інтенсивність поглинання атомів.

Для гідрофілізації гідрофобної поверхні ДМХСА використовували ПОР: етанол (Et) і ацетон (Ac) кваліфікації ч.д.а. без додаткової очистки. Для цього 1 г ДМХСА поміщали в порцелянову випарювальну чашку і перемішуючи додавали

12.5 см³ ПОР, надлишок якого видаляли природним повітряним висушуванням протягом 24 годин. Отримані повітряно-сухі зразки ДМХСА – ПОР переносили у закриті бюкси і зберігали в ексикаторі з безводним сульфатом магнію.

Дослідження сорбції в статичних умовах проводили в інтервалі концентрацій металів $1 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, де досліджувані елементи існують тільки у формі моноядерних частинок [19]. Для дослідження сорбції зважували по 0.1 г попередньо гідрофілізованого ДМХСА і поміщали наважки в конічні колби. У склянки відбирали розраховані об'єми стандартних розчинів досліджуваних елементів і, використовуючи розчини H₂SO₄ і NaOH, встановлювали задані значення рН середовища. Отримані розчини переносили в мірні колби, доводили до мітки розчином з тим же значенням рН, кількісно переносили в конічні колби з сорбентом ДМХСА – ПОР і розміщували на установці для механічного струшування на 40 хвилин. Після встановлення рівноваги концентрат відділяли від розчину і в останньому визначали залишкову концентрацію елементів спектрофотометрично. Ступінь сорбції (R, %) розраховували за формулою:

$$R = (C_0 - C_p) \cdot 100 / C_0,$$

де C_0 і C_p – вихідна і рівноважна концентрації іонів в розчині, моль/дм³.

Коефіцієнт розділення (K_d) – це відношення коефіцієнтів розподілу двох речовин А і В:

$$K_d = D_A / D_B, \text{ де } D - \text{коефіцієнт розподілу,}$$

$D = C_{\text{рТВ}} / C_{\text{р}}, C_{\text{рТВ}}$ – рівноважна концентрація речовини в твердій фазі $C_{\text{рТВ}} = C_0 - C_p$.

Результати та їх обговорення

Ідентифікацію поверхні ДМХСА після його гідрофілізації проведено за електронними спектрами дифузного відбиття в УФ-області (рис.1) шляхом порівняльного аналізу зразків аеросилу А-300 (крива 1), що є вихідною матрицею його алкілоvanого аналога ДМХСА (крива 2), а також зразків ДМХСА, отриманих після обробки (імпрегнування) етанолом (крива 3) і ацетоном (крива 4).

Як видно з рис.1 (крива 1), дуплет з максимумами при 210 і 240 нм і плечем при 260 нм відповідає $\sigma \rightarrow n^*$ електронним переходам, які свідчать про наявність на поверхні аеросилу А-300 фізично та хімічно адсорбованої води [6,20]. Зазначені смуги відсутні в спектрі ДМХСА (рис.1, крива 2), що підтверджує його гідрофобність. Метильні групи поверхні ДМХСА містять тільки прості (С-Н) зв'язки, утворені σ -електронами, тому для них можливі лише переходи $\sigma \rightarrow \sigma^*$, а відповідні їм смуги лежать в області вакуумного ультрафіолету і нами не розглядалися.

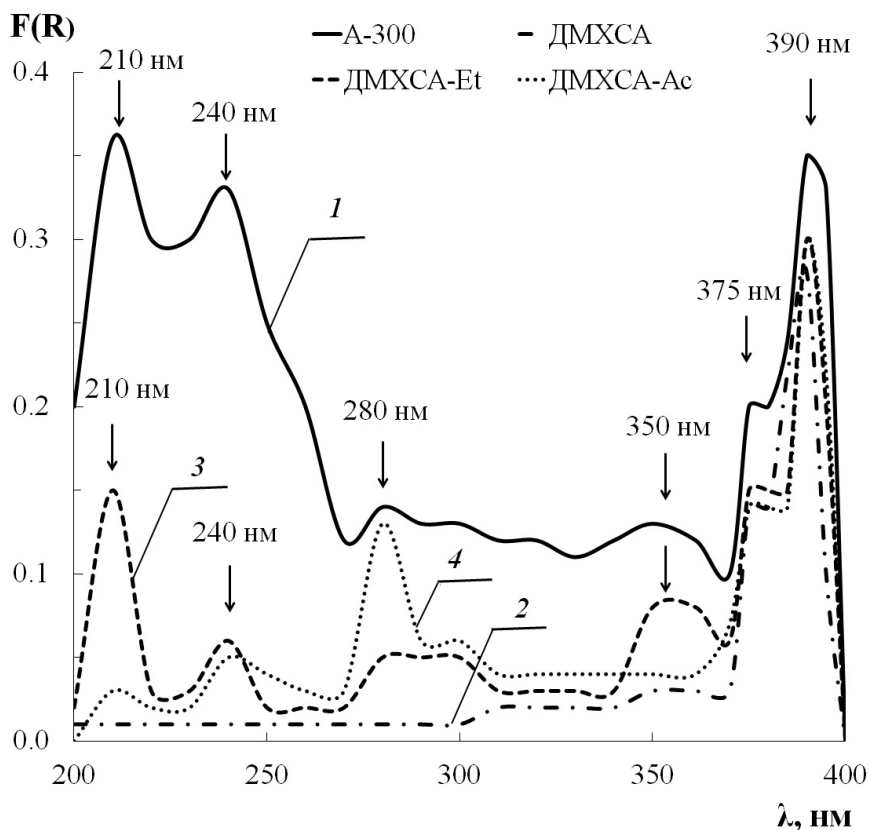


Рис. 1. Спектри дифузного відбиття аеросилу А-300 (1), ДМХСА (2), ДМХСА, імпрегнованого етанолом (3) та ацетоном (4).

Максимуми смуг відбиття при $\lambda = 375$ нм, $\lambda = 390$ нм присутні в спектрах всіх зразків, співвіднесені з наявністю системи силанольних і силоксанових зв'язків кремнеземної матриці [2,20]. Смуги, що спостерігаються на кривих 3 і 4 (рис.1) відповідно при 350 і 280 нм свідчать про присутність закріплених молекул ацетону ($\pi \rightarrow \pi^*$ перехід) і етанолу ($n \rightarrow \sigma^*$ перехід) на поверхні ДМХСА і задовільно збігаються зі смугами поглинання використовуваних розчинників [21]. При цьому як на кривій 1, так і на кривій 3 для зразка ДМХСА, обробленого 96% розчином етанолу, спостерігаються смуги при 210 і 240 нм. За інтенсивністю ці піки значно менші, ніж на кривій 1, і пов'язані, на наш погляд, з наявністю адсорбованих молекул води, які разом з етанолом закріплюються на поверхні ДМХСА. Таким чином, в результаті гідрофілізації ДМХСА отримані нові організовані системи ДМХСА – ПОР, що складаються з молекулярних шарів імпрегнованого ПОР-гідрофілізатора, гідрофобно закріпленого за метильними групами, фрагментів прищепленого диметилхлорсилана і залишкових частково гідратованих силанольних груп кремнеземної матриці.

З метою встановлення можливості використання організованої системи ДМХСА – ПОР для розділення Al(III), Ga(III), In(III) при їх сумісній присутності вивчено сорбцію кожного окремо елемента в залежності від кислотності розчину в діапазоні pH 1÷8 на поверхні ДМХСА – ПОР, де в якості ПОР використовували Ac або Et (рис. 2).

Як видно з рис. 2а, в разі ДМХСА – Et кількісне вилучення Ga(III) спостерігається при $\text{pH}_{\text{опт}} \geq 4$,

In(III) – при $\text{pH}_{\text{опт}} \geq 5$, а для Al(III) максимальне значення ступеня сорбції (80%) досягається при $\text{pH}_{\text{опт}} \geq 7$. Для ДМХСА – Ac кількісне вилучення Ga(III) досягається при $\text{pH}_{\text{опт}} \geq 3$; In(III) і Al(III) – при $\text{pH}_{\text{опт}} \geq 6$. Варто відзначити, що заміна ПОР-гідрофілізатора призводить до незначного зсуву $\text{pH}_{\text{опт}}$ сорбції, що пов'язано, на нашу думку, з відмінностями донорно-акцепторних здібностей (DN) використовуваних розчинників по відношенню до сорбційно-активної молекулярної форми елементів у порівнянні з водою, для якої $\text{DN} = 18$. Так, для Ac ($\text{DN} = 17$), сольватуюча здатність молекул якого по відношенню до нейтральних гідроксоформ Al(III), Ga(III), In(III) з урахуванням їх кислотно-основних властивостей перевершує DN молекули води, призводить до зміщення $\text{pH}_{\text{опт}}$ сорбції у кислу область: відповідно для Al(III), Ga(III), In(III) $\text{pH}_{\text{опт}} \geq 6$; 2.7; 4 (рис. 2б). Для Et ($\text{DN} = 19.6$) спостерігається зворотна залежність: сольватація нейтральних гідроксоформ молекулами Et протікає менш активно в порівнянні з їх гідратацією, в результаті чого $\text{pH}_{\text{опт}}$ сорбції зміщено в лужну область: для Al(III), Ga(III), In(III) $\text{pH}_{\text{опт}} \geq 7$; 5; 6 відповідно (рис. 2). Таким чином, ПОР, з одного боку, гідрофілізує ДМХСА, формує додатковий адсорбційно-екстракційний шар, який селективно поглинає з водного розчину при оптимальних значеннях pH тільки нейтральні гідроксоформи легкогідролізованих елементів; з іншого, бере активну участь в адсорбційно-екстракційних процесах подібно до того, як приповерхневий гідратний шар у разі кремнеземів бере участь в гідролітичному перетворенні сорбата в сорбційно-активну форму [13].

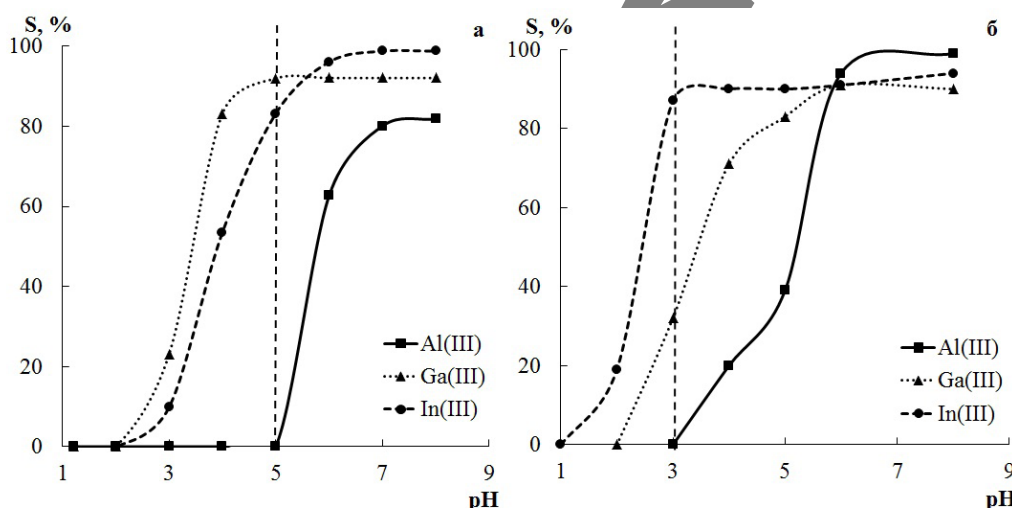


Рис.2. Залежність ступеня сорбції Al, In, Ga від pH середовища поверхнею ДМХСА – ПОР, де ПОР: а – етанол; б – ацетон. Умови сорбції: $m = 0,1$ г; $\tau = 40$ хв; $T = 293$ К, $C_0(\text{In}) = 4.35 \times 10^{-5}$ моль/дм³; $C_0(\text{Ga}) = 7.14 \times 10^{-5}$ моль/дм³; $C_0(\text{Al}) = 1.85 \times 10^{-4}$ моль/дм³.

В цілому, аналіз результатів вивчення сорбції Al(III), Ga(III), In(III) в залежності від кислотності середовища показав, що кількісне вилучення досліджуваних елементів відповідає області утворення відповідних нейтральних гідроксоформ ($pH_{Al(OH)_3} = 6.0$; $pH_{Ga(OH)_3} = 3.0$; $pH_{In(OH)_3} = 4.5$) [19], тобто $pH_{опт} \approx pH_{M(OH)_n}$. Отже, можна стверджувати, що максимальне вилучення в даному випадку здійснюється за рахунок молекулярної сорбції нейтральних гідроксоформ розглянутих елементів. Таким чином, згідно з рис.2 існує принципова можливість використання організованої системи ДМХСА – ПОР для розділення мікрокількостей елементів підгрупи алюмінію. При цьому згідно з раніше встановленим значенням pH можливі наступні варіанти розділення Al(III), Ga(III), In(III) з їх дво-, трьох- та багатокомпонентних сумішей:

I. Розділення Al(III) і Ga(III) при pH 4 з використанням ДМХСА – Et або при pH 3 з ДМХСА – Ac;

II. Розділення Al(III) і In(III) при pH 5 з використанням ДМХСА – Et;

III. Відділення Al(III) від Ga(III) і In(III) з їх трьох-компонентних сумішей при pH 5, використовуючи ОС ДМХСА – Et;

IV. Розділення Ga(III) і In(III) при $pH 2.7 \div 3$ (переважно 2.7) з використанням ДМХСА – Ac;

V. Поетапне розділення Al(III), Ga(III) і In(III) з їх трьох-компонентних сумішей при варіюванні pH і

природи ПОР-гідрофілізатора.

Методика розділення Al(III), Ga(III), In(III) з їх двокомпонентних сумішей (варіанти I, II, IV), а також відділення Al від Ga і In (варіант III). На аналітичних вагах зважували 0.1 г попередньо отриманого сорбенту ДМХСА – ПОР (де ПОР для сумішей Al(III):Ga(III); Al(III):In(III); Al(III):(Ga(III), In(III)) – Et, для суміші Ga(III):In(III) – Ac) і поміщали наважку в конічну колбу. У досліджуваних розчинах встановлювали певні значення pH середовища з використанням водних розчинів NaOH, NH_4OH , CH_3COOH , H_2SO_4 (для сумішей Al(III):Ga(III) – pH 4; Ga(III):In(III) – pH 2.7; для сумішей Al(III):In(III); Al(III):(Ga(III), In(III)) – pH 5). Отримані розчини кількісно переносили в конічні колби з ДМХСА – ПОР і поміщали для сорбції в установку механічного струшування. Сорбцію проводили в статичному режимі $\tau \sim 40$ хвилин. Концентрат відокремлювали від розчину фільтруванням або центрифугуванням. При цьому галій(III) з сумішей Al(III):Ga(III); Ga(III):In(III) або індій(III) з суміші Al(III):In(III) концентрується на поверхні ДМХСА – ПОР. Для контролю за повнотою поділу зазначених елементів використовували спектрофотометрію або атомно-абсорбційну спектрофотометрію. Результати сорбційного розділення досліджуваних елементів представлені в табл. 1.

Таблиця 1. Результати сорбційного розділення елементів-аналогів підгрупи алюмінію з їх двокомпонентних сумішей з використанням ДМХС – ПОР ($n=3$; $P=0.95$).

Склад і тип системи та умови сорбції	Співвідношення елементів	Вихідна концентрація, C ₀ , мкг/см ³			Рівноважна концентрація, *C _p , мкг/см ³			Ступінь вилучення, R, %			*K _d
		Al	Ga	In	Al	Ga	In	Al	Ga	In	
I											
ДМХСА – Et pH=4 m = 0.1г; t ~40 хв.	Al:Ga										
	1:1	5.0	5.0	–	4.87±0.40	0.020±0.001	–	3	99	–	9000
	1:10	0.5	5.0	–	0.50±0.04	0.001±0.0001	–	0	100	–	3000
	10:1	5.0	0.5	–	4.89±0.38	0.002±0.0001	–	2	99	–	9000
II											
ДМХСА – Et pH=5 m=0.1г; t ~40 хв.	Al:In										
	1:1	5.0	–	5.0	4.90±0.43	–	0.50±0.04	2	–	90	5000
	1:10	0.5	–	5.0	0.00±0.00	–	0.61±0.05	0	–	88	7200
	10:1	5.0	–	0.5	4.90±0.44	–	0.10±0.009	2	–	80	2000
III											
ДМХСА – Et pH=5 m=0.1г; t ~40 хв.	Al:(Ga,In)										
	1:1:1	5.0	5.0	5.0	4.80±0.41	0.050±0.004	0.12±0.009	3	99	97	–
	1: 1:10	0.5	0.5	5.0	0.50±0.03	0.010±0.001	0.00±0.00	0	98	100	–
	1:10:1	0.5	5.0	0.5	0.50±0.04	0.000±0.000	0.05±0.004	0	100	90	–
	10:1:1	5.0	0.5	0.5	4.90±0.36	0.030±0.002	0.00±0.00	2	94	100	–
IV											
ДМХСА – Ac pH=2.7 m=0.1г; t ~40 хв.	Ga:In										
	1:1	–	5.0	5.0	–	0.15±0.01	4.89±0.43	–	97	2	1500
	1:10	–	5.0	0.5	–	0.05±0.004	0.47±0.04	–	99	6	1500
	10:1	–	0.5	5.0	–	0.01±0.001	4.89±0.38	–	100	2	2000

* K_d – коефіцієнт розділення, * C_p – знайдена методом атомно-абсорбційної спектроскопії.

З наведених в табл.1 результатів відділення Al(III) від Ga(III) і In(III) та поділу Ga(III) і In(III) видно, що ступінь сорбції Ga(III) в сумішах I, III, IV становить 97-100 %, ступінь сорбції In(III) в сумішах II, III – 90-100 % і досягається в одну стадію.

Сорбційне розділення Al(III), Ga(III), In(III) в модельних трьохкомпонентних розчинах (суміш V) проводили з використанням ДМХСА – ПОР у 2 стадії при варіюванні рН і природи ПОР. При цьому на першій стадії відокремлювали у вигляді нейтральних гідроксокомплексів Ga(III) ($S = 95-100\%$) від Al(III) і In(III) при $pH = 2.7$ з використанням ДМХСА – Ас; на другому етапі для розділення Al(III) та In(III) ($S = 90-100\%$) в останньому розчині встановлювали $pH 5$ і кількісно переносили його в конічні колби з ДМХСА – Ет. Результати сорбційного розділення досліджуваних елементів представлені в табл.2. При цьому Ga(III) та In(III) виявлялися сконцентрованими при оптимізованих для кожного елемента умовах в окремих порціях ДМХСА – ПОР, які відділяли фільтруванням або центрифугуванням, а Al(III) залишався в розчині.

При однакових початкових концентраціях елементів (5 мкг/см^3) величини коефіцієнтів розділення складають $K_{Ga/In} \approx 1450$ і $K_{In/Al} \approx 450$. Зменшення концентрацій катіонів, що розділяють, (0.5 мкг/см^3) при збереженні їх співвідношення (по масі) призводить до збільшення значень коефіцієнтів розділення – $K_{Ga/In} \approx 13000$ і $K_{In/Al} \approx 4500$.

Вивчено вплив супутніх елементів на вилучення Ga(III) і In(III) за допомогою ДМХСА – ПОР з модельних розчинів, що відображають хімічний склад алюмінатних розчинів, оборотних вод глиноземного виробництва (спосіб Байєра), де їх кількості порівняні і коливаються в межах

$0.04 - 2 \text{ мкг/см}^3$. Встановлено, що їх сорбції не заважає 100 кратний надлишок Pb(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Sn(IV), Cu(II), Mn(II). Одночасна присутність в системі зазначених катіонів також істотно не впливає на ступінь вилучення Ga(III) та In(III). Присутність Bi(III), Ti(IV), Fe(III), гідроліз яких протікає в кислому середовищі, зменшує ступінь сорбції до $\approx 70-40\%$ в залежності від мольного співвідношення і природи компонентів модельних розчинів. Усунути такий вплив в разі Bi(III) та Ti(IV) можливо при введенні додаткової стадії їх сорбційного відділення з розчинів при $pH = 1$, використовуючи А-300 або ДМХСА – Ет. Заважаючий вплив катіонів Fe(III) традиційно усувають, маскуючи його аскорбіною або винною кислотами.

Варто порівняти пропонований підхід до концентрування та розділення елементів підгрупи алюмінію із відомими аналогами [17,21-26]. В першу чергу, найбільш використовуваними є модифіковані о-гідроксiazосполуками іоніти, наприклад Amberlite XAD-4 [24,25]. Основними методами детектування аналітичного сигналу є твердофазна спектрофотометрія та атомно-абсорбційна спектрофотометрія з полум'яною або електротермічною атомізацією. До недоліків такого типу підходів варто віднести необхідність попереднього ковалентного закріплення модифікатора або адсорбційне модифікування поверхні адсорбенту, що є й більш складними та тривалими процесами, ніж імпрегнування поверхні ДМХСА полярним органічним розчинником. Окрім доступності та екологічної привабливості, до переваг системи ДМХСА-ПОР слід віднести можливість керування процесом ультратонкого розділення елементів підгрупи алюмінію.

Таблиця 2. Результати сорбційного розділення Al(III), Ga(III), In(III) при їх сумісній присутності з використанням ДМХСА – ПОР ($n=3$; $P=0.95$).

Склад систем і умови сорбції	Вихідна концентрація, C_0 , мкг/см ³			Рівноважна концентрація, C_p , мкг/см ³			Ступінь вилучення, R, %				$*K_d \cdot 10^{-3}$
	Al	Ga	In	Al	Ga	In	Al	Ga	In	Ga – In	
ДМХСА – Ас V=50мл; m=0.1г, pH=2.7 t=40хв.	5.0	5.0	5.0	4.87±0.45	0.15±0.00	4.89±0.49	3	97	2	1.45	In – Al
	0.5	5.0	0.5	0.50±0.04	0.05±0.004	0.47±0.05	0	99	6	1.55	
	0.5	0.5	5.0	0.50±0.005	0.01±0.002	4.89±0.36	0	98	2	2.23	
	5.0	0.5	0.5	4.89±0.49	0.02±0.001	0.50±0.03	2	96	0	13.00	
ДМХСА – Ет V=50мл; m=0.1г, pH=5, t=40хв.	5.0	-	5.0	4.90±0.37	-	0.50±0.03	2	-	90	0.45	
	0.5	-	0.5	0.50±0.04	-	0.05±0.002	0	-	90	4.50	
	0.5	-	5.0	0.48±0.03	-	0.05±0.001	4	-	99	2.36	
	5.0	-	0.5	4.86±0.35	-	0.06±0.002	3	-	88	0.25	

Висновки

Таким чином, використання організованої системи ДМХСА – ПОР для розділення й концентрування мікрокількостей елементів підгрупи алюмінію має ряд переваг: доступність матеріалів і простота статичного режиму сорбції; екологічна безпека та зменшення об'ємів органічних розчинників у порівнянні з екстракційними методами аналізу; можливість управління вибірковістю ультратонкого розділення елементів-аналогів при варіюванні природи ПОР. Показано, що ДМХСА – ПОР поводить себе як поліфункціональна гетерогенна

система, поєднуючи одночасно властивості адсорбенту і екстрагента, і тому вилучення в даному випадку може здійснюватися як за участю шару ПОР, так і в результаті сорбції по силанольним групам кремнеземної матриці. При цьому розчинник-гідрофілізатор виконує як функцію по гідрофілізації поверхні, так і здійснює транспортну функцію – перенесення частинок сорбата до сорбційно-активних центрів $\equiv\text{Si-OH}$, що обумовлює селективність організованої системи ДМХСА – ПОР по відношенню до легкогідролізованих катіонів Al(III) , Ga(III) , In(III) .

Список літератури

1. Aldridge, S.; Downs, A. J., The group 13 metals aluminium, gallium, indium and thallium : chemical patterns and peculiarities. *Wiley*. **2011**, 726 pp.
2. Abramov, V.Ja.; Stelmakov, G.D.; Nikolaev I.V. Fiziko-himicheskie osnovy kompleksnoj pererabotki aluminievogo syr'ja. *M.: Metallurgija*. **1985**, 258 pp.
3. Yamada, H.; Taguchi, Y.; Wada, H. Utility of Phenylacetic Acid as an Extracting Agent for Aluminium(III), Gallium(III) and Indium(III). *Anal. Sci.* **1997**, 13 (3), 355-363. <https://doi.org/10.2116/analsci.13.355>
4. Dymov, A.M.; Savostin, A.P. Analiticheskaja himija gallija. *M.: Nauka*. **1968**, 256 pp.
5. Pechenjuk, S.I. Sovremennoe sostojanie issledovanij sorbcii neorganicheskikh soedinenij iz vodnyh rastvorov oksidiroksidami. *Russ. Chem. Rev.* **1992**, 61 (4), 711–733. <https://doi.org/10.1070/RC1992v061n04ABEH000952>
6. Chujko, A.A.; Gorlov, Ju.I. Himija poverhnosti kremnezema: stroenie poverhnosti, aktivnye centry, mehanizmy sorbcii. *K.: Naukova dumka*. **1992**, 248 pp.
7. Strelow, F.W.E.; Walt, T.N. Separation of Trace Amounts of Indium, Gallium and Aluminium from Eath Other by Cation-exchange Chromatography on AG50W-X4 Resin. *Talanta*. **1987**, 34 (10), 895-897. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(87\)80123-6](https://doi.org/10.1016/0039-9140(87)80123-6)
8. Chebotarev, A.N.; Dubovyy, V.P.; Snigur, D.V. Adsorption-Spectrophotometric Determination of Bismuth(III) in Ores and Ore Concentrates. *Moscow Univ. Chem. Bull.* **2018**, 73 (3), 116-119. <https://doi.org/10.3103/S0027131418030021>
9. Bevziuk, K.; Chebotarev, A.; Koicheva, A.; et al. Adsorption of anionic food azo dyes from aqueous solution by silica modified with cetylpyridinium chloride. *Monatshefte fur Chemie*. **2018**, 149 (12), 2153-2160. <https://doi.org/10.1007/s00706-018-2301-0>
10. Suzuki, T.M.; Yokoyama, T.; Matsunaga, H.; et al. The Separation and Concentration of Gallium(III) and / or Indium(III) Using Polystyrene Resins Functionalized with Complexane-Type Ligands. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1986**, 56 (3), 865-868. <https://doi.org/10.1246/bcsj.59.865>
11. Suzuki, T.M.; Yokoyama, T.; Matsunada, H.; et al. Selective adsorption of Ga(3+) and In(3+) on polystyrene resins, bis-carboxymethyl amino-containing functional groups. *Chem. Lett.* **1985**, 14 (1), 41–44. <https://doi.org/10.1246/cl.1985.41>
12. Egorov, Ju.V. Statika sorbcii mikrokomponentov oksidiroksidami. *M.: Atomizdat*. **1975**, 198 pp.
13. Chebotarev, A.N.; Rahlickaja, E.M. Sorbcija legkogidrolizujushchih jelementov gidratirovanyh oksidami kremnija (IV), olova (IV) i titana (IV). *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*. **2006**, 11 (5), 97-110.
14. Chebotarev, A.N.; Rahlickaja, E.M. Adsorbcionnye svojstva dimetilhlorsilanajerosila, modificirovannogo dipoljarnym rastvoritelem. *Ukr. him. zhurnal*. **2010**, 76 (9), 36-42.
15. Petruhin, O.M.; Malofeeva, G.I.; Spivakov, B.Ja.; et al. Himizm tverdogaznoj jekstrakcii metallov. Kompleksy barija s kraun-jefirami. *Zhurn. analit. himii*. **2005**, 60 (9), 909-916. <https://doi.org/10.1007/s10809-005-0185-8>
16. Nesterenko, P.N.; Amirova, G.Zh. Opredelenie perehodnyh metallov obrashhenno-fazovoj VJeZhH s ispol'zovanijem hinal'dinovojs kisloty v kachestve komponenta podvizhnoj fazy. *Zhurn. analit. himii*. **1994**, 49 (5), 495-500.
17. Das, O.; Roy, U.S. Extraction chromatographic studies of aluminium (III) with versotic acid and its analytical applications. *J. Indian Chem. Soc.* **1998**, 75 (8), 467-469.
18. Marchenko, Z.; Bal'cezhak M. Metody spektrofotometrii v UF i vidimoj oblastjah v neorganicheskom analize. *M.: BINOM. Laboratorija znanij*. **2007**, 711 pp.
19. Nazarenko, V.A.; Antonovich, V.P.; Nevskaja, E.M. Gidroliz ionov metallov v razbavlenykh rastvorah. *M.: Atomizdat*. **1979**, 192 pp.
20. Zajcev, V.M. Himichno modifikovani kremnezemi: Navchal'nij posibnik dlja studentiv himichnih special'nostej. *K.: Vidavnicho-poligrafichnij centr «Kiivs'kij universitet»*. **2005**, 171 pp.
21. Heddur, R.B.; Khopkar, S.M. Extraction chromatographic separation of gallium with trioctylphosphine oxide as an extractant. *Chem. Anal.* **1986**, 31 (2), 201-207.
22. Majumdar, J.; Ghosh, D.K.; Ray U.S. Reversed-phase extraction chromatography of Ga (III) on silica gel impregnated with high molecular weight car-

boxylic acid. *J. Indian Chem. Soc.* **1990**, 67 (7), 581-582.

23. Saberyan, K.; Zolfonoun, E.; Shamsipur, M.; et al. Amberlite XAD-4 Impregnated With a New Pentadentate Schiff base: a Chelating Collector for Separation and Preconcentration of Trace Amounts of Gallium (III) and Indium (III). *Acta Chim. Slov.* **2010**, 57 (1), 222-229.

24. Amin, A. S.; Moalla, S. M. N. Utility of solid phase extraction for UV-visible spectrophotometric determination of gallium in environmental and biological samples. *RSC Adv.* **2016**, 6 (3), 1938-1944. <https://doi.org/10.1039/C5RA21368A>.

25. Mortada, W. I.; Kenawy, I. M.; Hassanien, M. M. A cloud point extraction procedure for gallium, indium and thallium determination in liquid crystal display and sediment samples. *Anal. Methods.* **2015**, 7 (5), 2114-2120. <https://doi.org/10.1039/C4AY02926G>.

26. Hassanien, M. M.; Mortada, W. I.; Kenawy, I. M.; El-Dellay, H. Solid Phase Extraction and Preconcentration of Trace Gallium, Indium, and Thallium Using New Modified Amino Silica. *Appl. Spectrosc.* **2017**, 71 (2), 288-299. <https://doi.org/10.1177%2F0003702816654166>.