

PACS numbers: 64.75.Yz, 81.07.Nb, 81.07.Pr, 81.16.Dn, 82.30.Nr, 82.30.Rs, 82.70.Uv

Явления самоорганизации в системе «диметилхлорсилан-аэросил–дипольный растворитель» и их использование при концентрировании и разделении микроколичеств элементов-аналогов из водных сред

А. Н. Чеботарёв, Е. М. Рахлицкая

*Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2,
65026 Одесса, Украина*

В статических условиях изучены адсорбционные способности диметилхлорсиланаэросила, предварительно гидрофилизированного органическими молекулами дипольного характера (этанол, изопропанол, ацетон, ацетонитрил), по отношению к разбавленным водным растворам Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} . Образованный в процессе гидрофиллизации поверхности органический слой играет роль наномембраны, характеризуется небольшой ёмкостью, коррелирующей с толщиной монослоя, и определяет селективность процессов концентрирования и разделения.

У статичних умовах вивчено адсорбційні здатності диметилхлорсиланаэросила, попередньо гідрофілізованого органічними молекулами дипольного характеру (етанол, ізопропанол, ацетон, ацетонітрил), по відношенню до розведених водних розчинів Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} . Утворений в процесі гідрофілізації поверхні органічний шар відіграє роль наномембрани, характеризується невеликою місткістю, що корелює з товщиною монослою, і визначає селективність процесів концентрування та розділення.

The adsorption properties of dimethylchlorsilane aerosil previously hydrophilized by organic molecules of a dipolar nature (ethanol, isopropanol, acetone, acetonitrile) with reference to aqueous solutions of Al^{3+} , Ga^{3+} , and In^{3+} are studied in static conditions. Organic dipolar solvent, as hydrophilized agent, forms the additional sorption–extraction layer, which plays the role of nanomembrane and is characterized by rather small absorbing capacity, which correlates with thickness of a monolayer and determines selectivity of concentration and separation processes.

Ключевые слова: сорбция, диметилхлорсиланаэросил, элементы-аналоги, нанослой, самоорганизация.

(Получено 19 октября 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время интенсивно развиваются новые аналитические методы концентрирования и разделения веществ с использованием химических систем, составляющими которых являются наноразмерные частицы. К таким системам можно отнести мицеллярные системы [1], молекулы-рецепторы [2], нанофильтрующие мембраны [3], а также алкилированные кремнезёмы (АК) в методах твердофазной экстракции и обращено-фазовой хроматографии [4]. АК, как гидрофобные углеводородные сорбенты содержат остаточные гидроксильные группы кремнезёмной матрицы ($\equiv\text{SiOH}$). Поэтому их можно рассматривать как «двумерные» сорбенты, где сорбционные процессы в зависимости от природы сорбата протекают как в объёмной фазе с толщиной равной длине молекулы привитого алкила, так и с участием остаточных $\equiv\text{SiOH}$ групп [4]. В случае сорбции из водных растворов, АК предварительно гидрофилизуют посредством импрегнирования поверхности молекулами диполярных веществ. При этом на поверхности организуется тонкий слой органического вещества (наноразмерная псевдожидкая фаза — ПЖФ) одновременно «принимающий» частицы сорбата из глубины водной фазы и «передающий» их в приповерхностный слой гидратированных $\equiv\text{SiOH}$ групп [5]. Каждый слой такой организованной системы, толщина которого равна длине соответствующих молекул, вносит свой вклад в процесс перераспределения сорбата между твёрдым носителем и водной фазой.

Цель настоящей работы состояла в исследовании межфазного распределения ионно-молекулярных форм элементов-аналогов подгруппы алюминия в гетерогенной системе «диметилхлорсиланаэросил (ДМХСА)–диполярный растворитель–водный раствор сорбата» в зависимости от природы компонентов системы, размера нанослоев и pH среды.

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адсорбционные свойства ДМХСА (99,9%-гидрофобность), предварительно гидрофилизированного органическими молекулами диполярного характера (этанол, диметилсульфоксид, ацетон, ацетонитрил), по отношению к водным растворам (10^{-5} – 10^{-6} моль/л) легкогидролизуемых катионов (ЛГК) Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} изучали в статических условиях согласно методике [6]. Выбор указанных растворителей обусловлен способностью гидрофилизировать поверхность ДМХСА, а также различиями их физико-химических и геометри-

ческих характеристик (l — длина, m — ширина молекул) (табл. 1).

Молекулы органических растворителей, гидрофобно закрепляясь по алкильным фрагментам, образуют тонкий слой ПЖФ, который не только гидрофилизует поверхность, но и активно участвует в массопереносе.

Результаты сорбционного извлечения ионов в зависимости от кислотности (рН) дисперсионной среды поверхностью ДМХСА представлены на рис. 1. Наблюдаемые закономерности адсорбции рассматриваемых ионов можно объяснить с позиций взаимосвязи состояния поверхности сорбента при заданных значениях рН и кислотно-основных свойств извлекаемых форм элементов [7]. Значения $pH_{\text{отт}}$ (отмечено на кривых стрелкой) извлечения Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} ДМХСА практически совпадают с рН образования их нейтральных гидроксоформ в водном растворе [7], что свидетельствует о молекулярном механизме сорбции этих частиц, сформированных в глубине

ТАБЛИЦА 1. Физико-химические [8] и геометрические характеристики растворителей-гидрофилизаторов.

Растворитель	Ацетонитрил AcN	Ацетон Ac	Этанол Et	Диметил- сульфоксид DMSO
Диэлектрическая проницаемость, ϵ	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
Размеры молекул $l \times m$, нм	0,45×0,31	0,40×0,58	0,62×0,38	0,54×0,43

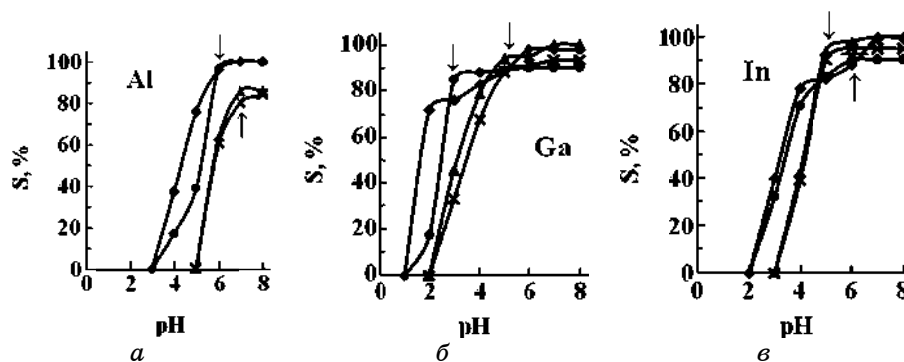


Рис. 1. Зависимость степени сорбции Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} от рН среды поверхностью ДМХСА, импрегнированной диполярными молекулами: $\diamond$ — AcN; $\bullet$ — Ac; $\blacktriangle$ — Et; $\times$ — DMSO.

водного раствора, по остаточным силанольным группам поверхности ДМХСА. При этом для всех изучаемых элементов с увеличением величины DN растворителя (табл. 1) значения $pH_{\text{опт}}$ сорбции смещаются в щелочную область.

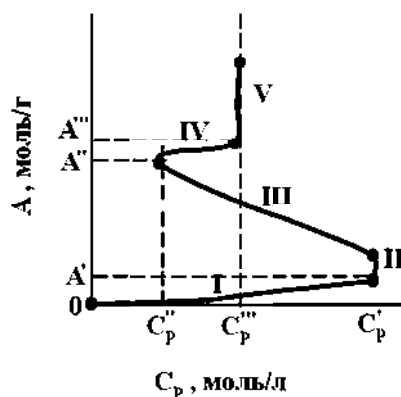


Рис. 2. Гипотетическая изотерма перераспределения сорбата в гетерогенной системе «ДМХСА–диполярный органический растворитель–водный раствор ЛГК».

ТАБЛИЦА 2. Количественные параметры изотерм сорбционно-экстракционных процессов в системе «ДМХСА–диполярный органический растворитель–водный раствор ЛГК».

Гидрофилизатор	$C_p' \cdot 10^6$, моль/л	$C_p'' \cdot 10^6$, моль/л	$C_p''' \cdot 10^6$, моль/л	$A' \cdot 10^6$, моль/г	$A'' \cdot 10^6$, моль/г	$A''' \cdot 10^6$, моль/г
Al^{3+}						
AcN	15,20	3,50	7,00	0,69	6,91	7,50
Ac	13,20	3,22	6,00	1,19	6,98	7,77
Et	7,07	2,33	4,97	3,79	7,20	10,62
DMSO	6,02	3,39	5,32	4,06	8,42	10,64
In^{3+}						
AcN	4,10	1,05	1,56	0,28	2,10	3,30
Ac	3,15	1,31	2,00	0,52	1,80	2,29
Et	2,28	1,85	1,95	1,00	2,15	2,30
DMSO	2,50	1,50	1,95	0,43	2,41	3,20
Ga^{3+}						
AcN	4,60	3,25	3,80	0,87	2,34	3,64
Ac	4,55	3,50	4,00	0,86	3,00	3,59
Et	4,50	3,22	3,50	0,45	2,21	3,72
DMSO	4,37	3,33	3,64	0,49	2,32	3,68

С целью подтверждения такого механизма сорбции по результатам эксперимента были построены изотермы, имеющие сложную форму и состоящие из нескольких участков. Типичный (гипотетический) вид для полученных изотерм представлен на рис. 2, а их количественные параметры для каждого элемента в табл. 2.

Анализ таких сложных (комбинированных) изотерм сорбции показал, что переход сорбата на поверхность ДМХСА, по нашему мнению, протекает в две стадии: I и II участки изотерм отвечают экстракции молекул сорбата в слой ПЖФ растворителя. В пользу экстракционного переноса сорбата в ПЖФ свидетельствует зависимость величины C_p' от логарифма скорости обмена молекул воды ($\lg L$) в аквакомплексах исследуемых элементов (рис. 3, а) и обратная связь между этой величиной и значением DN растворителя (рис. 3, б). Как видно из табл. 2, ПЖФ характеризуется сравнительно небольшой по отношению к ЛГК поглотительной ёмкостью (A'), которая коррелирует с природой сорбата, DN растворителя и толщиной ПЖФ, соответствующей длине молекул используемых растворителей (рис. 3, в). Наибольшее влияние природы растворителя на перенос молекул сорбата из водной среды в слой ПЖФ заметно для алюминия (рис. 3, б и в). Размеры иона Al^{3+} (аквакомплексов), способность к гидролизу и сольволизу играют определяющую роль при переносе его нейтральных частиц в виде гидроксидов из водной среды в слой ПЖФ, что позволяет легко отделить Al^{3+} от его аналогов Ga^{3+} и In^{3+} . В случае же последних, наблюдаемая зависимость C_p' –DN (рис. 3, б) свидетельствует о возможности разделения Ga^{3+} и In^{3+} при варьировании природы растворителя-гидрофилизатора. Смещение изотермы адсорбции в сторону понижения равновесной концентрации ($\Delta C_p = C_p' - C_p''$) при росте адсорбции в целом (рис. 2, участок III) соответствует переходу сольватированных молекул сор-

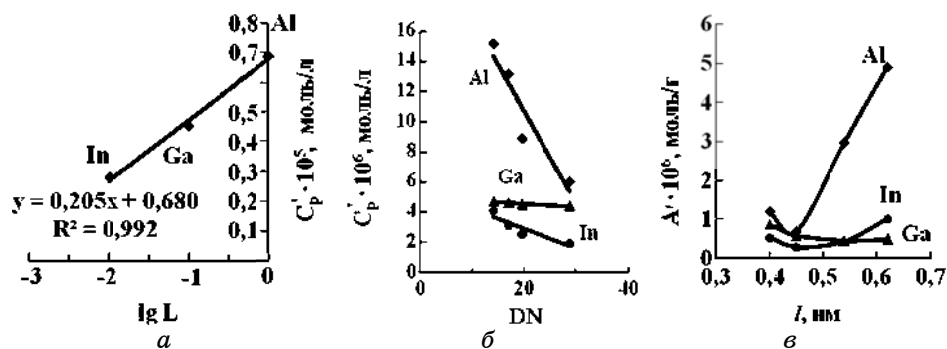


Рис. 3. Зависимость величины C_p' от значений $\lg L$ в аквакомплексах Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} (в присутствии ацетона) (а) и значений DN растворителя (б); зависимость сорбционной ёмкости ПЖФ (A' , моль/г) от размера монослоя растворителя (в).

бата из слоя ПЖФ, при условии его насыщения, на $\equiv\text{SiOH}$ -группы ДМХСА. Участки IV и V с вертикально восходящим компонентом связаны с заполнением поверхности ДМХСА сорбатом по остаточным силанольным группам. В целом, ПЖФ играет роль наномембраны и определяет селективность массопереноса (распознает близкие по физико-химическим свойствам формы элементов).

Показана принципиальная возможность использования организованной системы «ДМХСА–диполярный растворитель» для сорбционного разделения микроколичеств элементов-аналогов подгруппы алюминия при варьировании pH и природы гидрофилизатора, что может быть использовано как модель при разработке современных технологий ультратонкого разделения и концентрирования веществ с близкими физико-химическими свойствами.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Штыков, *Журн. аналит. химии*, **57**, № 10: 1018 (2001).
2. Г. М. Мамардашвили, Н. Ж. Мамардашвили, О. И. Койфман, *Успехи химии*, **77**, № 1: 60 (2008).
3. Е. В. Юртов, М. Ю. Королева, *Успехи химии*, **60**, вып. 11: 2422 (1991).
4. О. М. Петрухин, Г. И. Малофеева, Б. Я. Спиваков, Е. В. Потешкина, *Журн. аналит. химии*, **60**, № 9: 909 (2005).
5. A. N. Chebotaryov, E. M. Rakhlizkaya, A. N. Zacharia, and E. I. Gladkova, *Book of Abstracts of International Conference 'Analytical Chemistry and Chemical Analysis' (Kyiv: 2005)*.
6. А. Н. Чеботарев, Е. М. Рахлицкая, А. Г. Ковалева, *Вісник ОНУ*, **11**, вип. 5: 97 (2006).
7. В. А. Назаренко, В. П. Антонович, Е. М. Невская, *Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах* (Москва: Атомиздат: 1979).
8. В. В. Москва, *Соросовский образовательный журнал*, № 4: 44 (1999).