

8. Lesnikovich A.I., Levchik S.V. // J. Therm. Anal. 1983. V.27. №1. P.89.
 9. Vyazovkin S.V., Lesnikovich A.I. // Ibid. 1990. V.36. P.599.
 10. Vyazovkin S.V., Linert W. // J. Solid State Chem. 1995. V.114. №1. P.392.
 11. Bourbigot S., Delobel R., Le Bras M., Schmidt J. // J. Chim. Phys. 1992. V.89. P.1835.
 12. Levchik S.V., Levchik G.F., Camino G., Costa L. // J. Fire Sciences. 1995. V.13. P.43.
 13. Koren A.O., Gaponik P.N., Ivachkevich O.A., Kovaleva T.B. // Mendeleev Commun. 1995. №1. P.10.
 14. Гапоник П.Н., Каравай В.П., Давшко И.Е., Дегтярик М.М., Богатиков А.Н. // ХГС. 1990. №11. С.1528.
 15. Ivachkevich O.A., Gaponik P.N., Koren A.O., Bubel O.N., Fronchek E.V. // Int. J. Quant. Chem. 1992. V.43. №6. P.813.
 16. Gaponik P.N., Ivachkevich O.A., Karavai V.P., Lesnikovich A.I., Chernavina N.I., Sukhanov G.T., Gareev G.A. // Angew. Macromol. Chem. 1994. V.219. P.77.

УДК 54:543:542.61:541.183

Е.М.РАХМАНЬКО, В.В.ЕГОРОВ, С.М.ЛЕЩЕВ, С.А.МЕЧКОВСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ЭКСТРАКЦИИ, СОРБЦИИ И ИОНОМЕТРИИ НА КАФЕДРЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ БЕЛГОСУНИВЕРСИТЕТА



Рахманько Евгений Михайлович, доктор химических наук, зав. кафедрой аналитической химии БГУ, автор более 400 работ, в том числе 95 изобретений. Область научных интересов – исследование закономерностей молекулярной, а также анионообменной экстракции, разработка анионселективных электродов и исследование механизма их функционирования, разработка методик определения веществ.

Егоров Владимир Владимирович, кандидат химических наук, зав. лабораторией экстракции и ионометрии НИИ ФХП Белгосуниверситета, автор около 180 научных работ, в том числе 29 изобретений. Область научных интересов – механизм функционирования жидкостных и пленочных ИСЭ.



Лещев Сергей Михайлович, доктор химических наук, доцент, автор более 140 публикаций, в том числе 40 изобретений, специалист в области экстракции органических веществ.

Мечковский Станислав Антонович, доктор химических наук, доцент кафедры аналитической химии. Имеет около 100 публикаций. Область научных интересов – ионный обмен, сорбция, ионный транспорт в гетерофазных системах, хроматографические и смежные методы анализа.

The main results of investigations, which were carried out by analytical chemistry department in the field of anion-exchange extraction, the extraction processes usage in ionometria, molecular and dissociation extraction in non-aqueous extraction systems, sorption of heavy metal ions by gel and crystalline ion-exchange materials have been reviewed.

Научные исследования кафедры аналитической химии направлены на разработку физико-химических основ методов пробоподготовки (разделения и концентрирования) и определения веществ. Основными из них являются: изучение закономерностей анионообменной экстракции высшими четвертичными аммониевыми солями, разработка ионселективных электродов и исследование влияния экстракционных процессов различных типов на их функционирование,

изучение молекулярной и диссоциативной экстракции в неводных и солевых экстракционных системах, исследование сорбции веществ на гелевых и твердых ионитах.

Выполнено систематическое исследование анионообменной экстракции ряда минеральных, органических и металлокомплексных анионов (всего около 200 наименований) растворами высших четвертичных и бисчетвертичных аммониевых солей (ЧАС) различного строения в различных растворителях. Методом промежуточного аниона, разработанным на кафедре, определены условные и термодинамические значения констант обмена на стандартный Cl-анион, и построены ряды анионообменного сродства для одно- и двухзарядных анионов.

Обнаружены отклонения от линейной корреляции между свободными энергиями анионообменной экстракции и гидратации для дифильных анионов и объяснены причины их появления. Предложены методы оценки энергий гидратации дифильных анионов.

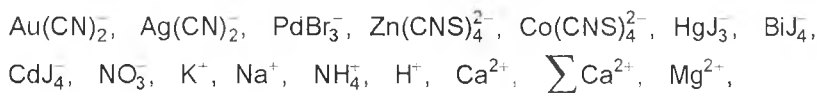
Выявлено, что некрупные двухзарядные анионы (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} и др.) более избирательно экстрагируются высшими четвертичными аммониевыми солями с одним (соли октодецилдинониметил аммония) или двумя метильными (соли диоктадецил диметил аммония) радикалами. Добавки фенолов приводят к резкому усилению анионообменной экстракции гидрофильных двухзарядных кислородсодержащих анионов, например SO_4^{2-} , и др. Еще больший эффект усиления их экстракции наблюдается при введении в анионообменник некоторых трифторацетильных производных – гексилового эфира трифторацетилбензойной кислоты, трифторацетилбензола.

Полученные результаты использованы для разработки новых экстракционно-фотометрических и экстракционно-атомно-абсорбционных методик определения органических и металлокомплексных анионов, а также в ионометрии для разработки новых анионселективных электродов.

В результате комплексного исследования закономерностей экстракции, ионной ассоциации и особенностей функционирования жидких и пленочных ионообменных мембран развиты новые теоретические представления о механизме функционирования жидкостных и пленочных ИСЭ.

В частности, установлено, что мешающее влияние посторонних ионов на потенциал таких ИСЭ носит более сложный характер, чем это следует из уравнения Никольского. Это связано с локальным изменением концентрации потенциалопределяющих ионов в приэлектродном слое в результате ионообменной реакции. Предложено обобщенное уравнение мембранного потенциала. Этим же процессом обуславливается нижний предел обнаружения (НПО) для таких электродов. Предложено уравнение для расчета НПО. Обнаружено наличие лигандной функции у ряда ИСЭ, обратимых к анионным комплексам металлов, когда селективность к ионам лигандов существенно превышает традиционную, и предложено ее математическое описание. Впервые получены уравнения, описывающие в явном виде коэффициенты селективности сильно ассоциированных мембран как функции стандартных свободных энергий пересольватации ионов и констант ионной ассоциации, и развиты подходы к целенаправленному управлению селективностью таких мембран, основанные на использовании фактора ионной ассоциации.

Разработаны электроды, обратимые к ионам:



катионам физиологически активных аминов, катионам и анионам ПАВ и методики их использования в анализе различными вариантами прямой потенциометрии и потенциометрического титрования.

Изучена экстракция различных классов азот-, кислород-, серо- и галогенсодержащих органических неэлектролитов, ароматических и непредельных углеводородов, солей аминов и ЧАС различной молекулярной массы в системах типа алифатический углеводород – полярные органические растворители различной природы, водно-органические смеси и растворы минеральных солей в полярных органических растворителях. Экспериментальный материал обобщен на основе принципа аддитивности свободной энергии распределения и экстракции. Получен массив данных по инкрементам метиленовой и функциональных групп веществ различных классов, на основе которого оказалось воз-

можным прогнозировать и описывать экстракционные равновесия более чем в 200 экстракционных системах.

Разработан способ оценки свободных энергий сольватации веществ фазами экстракционных систем на основе специально разработанного метода химического моделирования и простого и быстрого метода межфазного распределения. Проведена оценка влияния сольвофобного и сольватационного эффектов на экстракцию, разработаны эффективные способы управления селективностью и эффективностью экстракционного процесса с участием различных классов органических веществ.

На основе полученных данных разработаны простые экспресс-методики разделения и последующего определения промышленно важных гидрофобных органических веществ природного и синтетического происхождения, а также методики их очистки от примесей.

Исследовано влияние необменной сорбции на равновесие ионного обмена в системах бинарный растворитель – гель, кинетику ионного обмена, перенос заряда и массы через монополярные и биполярные ионообменные мембраны. Определены области составов бинарных водноорганических растворителей, обладающие особыми, свойственными только этим областям, проявлениями эффектов селективной сольватации в распределении и транспорте макро- и микроэлементов. Предложены методы разделения и концентрирования элементов на основе необменной сорбции из смешанных растворителей. Создан банк данных по коэффициентам распределения катионов и анионов в системах ионит – бинарный растворитель.

Эффекты селективной сольватации в граничных слоях жидкостей, наблюдаемые в сорбционных системах с развитой поверхностью межфазного контакта, использованы для разработки методов управления потоками микроэлементов в гетерофазных системах. На этой основе разработаны высокоэффективные сорбенты, предназначенные для глубокой очистки жидких сред (промышленные сточные воды и др.) от токсичных тяжелых металлов (ртуть, свинец, медь, кадмий и др.), а также сорбенты для очистки радиоактивных жидких отходов (дезактивационные жидкости) от радионуклидов цезия и стронция, тяжелых металлов, органических примесей и взвесей.

Установлен неизвестный ранее вид аналитической функции, отражающей взаимосвязь концентраций микроэлементов в жидкой фазе и фазе сорбента, послуживший основой для разработки нового метода определения следов тяжелых металлов.

В результате выполненных за последние 10 лет исследований разработаны физико-химические основы функционирования жидких и пленочных ионоселективных электродов, экстракционных методов разделения и определения ряда органических веществ и ионов металлов, сорбционных методов концентрирования, разделения и определения ионов, а также конкретные методики и приборы для анализа объектов окружающей среды, сельскохозяйственного производства, медицинского назначения и др.

УДК 541

Г.Я. КАБО

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ



Кабо Геннадий Яковлевич, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии, зав. лабораторией термодинамики органических веществ НИИ ФХП. Соровский профессор (1995 г.), член наблюдательного Совета Journal of Chemical Thermodynamics. Область научных интересов – химическая термодинамика органических веществ, конформационный анализ, статистическая термодинамика, термодинамический анализ химико-технологических процессов. Автор около 200 научных публикаций, из них трех монографий.

The most important results of investigations of thermodynamic properties of organic compounds, obtained under the supervision of Kabo G. J. at the Department of Physical Chemistry and in the Laboratory of Thermodynamics of Organic Compounds (Institute of Physical and Chemical Research), are reported.

Термодинамические свойства веществ существенным образом зависят от строения молекул, природы их