БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

П Р О Г Р А М М А

С П Е Ц И А Л Ь Н О Г О К У Р С А

«ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ»

ДЛЯ СТУДЕНТОВ 4 КУРСА СПЕЦИАЛИЗАЦИИ

СПЕЦИАЛЬНОСТИ: 1-31 05 01 – ХИМИЯ
СПЕЦИАЛИЗАЦИИ:
1-31 05 01-04 01 «Химическая экология»

Лекций - 24 часа
Семинарских занятий - 10 часов
Лабораторных занятий - 42 часа
Контроль самостоятельной работы – 4 часа

Составитель – профессор Мечковский С.А.

Утверждена Советом химического факультета
«_____» _____ 2006г.
Председатель Совета химического факультета
_____ Паньков В.В.

Рассмотрена

на заседании кафедры аналитической химии «23» октября 2006 г.
протокол № 2
Зав. кафедрой_____ Рахманько Е.М.

Утверждена

на заседании методической комиссии химического факультета
«_____» _____ 2006 г.
протокол № ____
Председатель методической комиссии
_____ Воробьева Т.Н.

Минск – 2006

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Программа ориентирована на углубленное изучение основ теории и практики ионообменных процессов при учете достаточной готовности студентов 4 курса химического факультета к анализу и обобщению материалов литературных источников по наиболее сложным аспектам межфазного распределения и транспорта ионов в природных и искусственных гетерофазных системах. К началу прохождения данного спецкурса студенты подготовлены также для работы в сфере оптимизации экспериментальных процедур при нестандартных условиях. Это позволяет ставить задачи усложненного характера как теоретического, так и прикладного плана, включая тематические доклады, обоснование и разработку экспериментальных приемов в целях установления специфики процессов межфазного переноса компонентов в усложненных системах.

В теоретической части курса основное внимание уделяется нетрадиционным подходам в исследовании и трактовке ионообменных и хроматографических процессов. Главное внимание уделяется нелинейным явлениям в межфазном концентрационнозависимом переносе элементов и соединений, термодинамическим аспектам сольватации и межмолекулярного взаимодействия в граничных слоях жидкостей и твердых высокодисперсных фаз.

Лабораторный практикум включает работы по экспериментальным методам сертификации ионообменных материалов, методам изучения природы и пределов варьирования функций сорбционных центров катионообменных и анионообменных материалов, приемам измерения уровней нелинейности функций константа распределения - концентрация. Специальные работы ориентированы на освоение методов бренстедовской и льюисовской pK-спектроскопии ионообменных материалов, а также методов изучения накопительной способности сорбентов при высоких степенях разбавления целевых компонентов. Предлагаются эксперименты по аналитическому применению накопительно-индикаторных систем.

ЛЕКЦИОННЫЙ КУРС

1. Введение. Хроматографическая химия и хроматографическая идеология. Хроматографические процессы в природе, химической технологии, аналитической химии. Триединство хроматографии (процесс, метод, наука) как основа для расширения и углубления возможностей в аналитике, препаративном выделении веществ, технологии водоочистки и извлечения ценных компонентов из смесей веществ, в исследовании физико-химических свойств вещественных систем, исследовании биологических процессов, моделировании природных явлений.
2. Ионообменные материалы. Явление ионного обмена. Минеральные и органические ионообменники. Основные этапы исследования ионообменных процессов. Первый этап исследований (до 1900). Ионообменные свойства гумуса, почвенного поглощающего комплекса. Фундаментальные работы Г.Томпсона, Д.Спенса, Д.Уэя. Использование результатов исследований в агрохимии. Начальные представления о механизмах ионного обмена. Оценка емкостных характеристик природных ионообменников.
3. Второй этап исследований (1900 - 1950). Промышленное использование ионообменников (водоподготовка в теплоэнергетике и др.). Искусственные ионообменники на основе алюмосиликатов. Сульфированные угли. Конденсационные сульфофенольные катиониты. Синтетические аниониты. Фундаментальные работы К.К.Гедройца по исследованию почвенного поглощающего комплекса. Учение о механизмах поглощения веществ почвами. Почвенный поглощающий комплекс. Разработка физических и химических концепций ионного обмена. Работы Б.П. Никольского.
4. Третий этап исследований (с 1950 г.). Синтез ионообменников полимеризационного типа. Оптимизация ионообменных методов водоподготовки. Исследование накопления и миграции в почвах радиоактивных продуктов. Работы в области теории ионообменных процессов. Исследования равновесия, кинетики и динамики ионного обмена. Развитие химической теории ионного обмена с участием слабоионизированных катионитов и анионитов. Оптимизация ионообменных процессов на основе математического моделирования.
5. Основные свойства ионообменных смол. Равновесие между ионообменниками и водными растворами. Набухание. Ионный обмен, проникновение растворенных веществ в смолу. Доннановское равновесие. Скорость установления равновесия. Селективность ионного обмена. Влияние химических реакций. Эффекты комплексообразования при ионном обмене на катионитах и анионитах. Поглощение молекул ионообменными смолами путем образования комплексов с ионами, находящимися в смоле.
6. Термодинамические аспекты ионного обмена. Общая оценка ионообменного равновесия. Химические потенциалы ионов в гелевой фазе и фазе раствора. Факторы, определяющие величины химических потенциалов в гелевой и жидкой фазах. Уравнение равновесия ионообменной системы. Принципы электронейтральности и эквивалентности при ионном обмене.

Термодинамическая константа ионного обмена.

7. Кажущаяся константа ионного обмена. Концентрационная константа ионного обмена. Коэффициент распределения. Коэффициент избирательности. Коэффициенты активности резинатов. Термодинамический потенциал, энтальпия и энтропия ионного обмена. Избирательность ионного обмена как функция заполнения ионита противоионами определенного типа. Влияние концентрации внешнего раствора на избирательность ионного обмена. Электроселективность.

8. Кинетика ионного обмена. Ионный обмен с точки зрения кинетики гетерогенных процессов. Диффузионный поток и движущие силы диффузии. Лимитирующие стадии. Конвективный перенос в растворе и пленочная кинетика в гетерогенных системах. Диффузия внутри зерна ионита (гелевая кинетика). Внешнедиффузионная (пленочная) кинетика. Химическая кинетика при ионном обмене. Установление лимитирующей стадии кинетики.

9. Динамика ионного обмена. Общие положения. Ионобменные хроматографические методы. Образование границ зон ионов. Границы зон ионов в неравновесных условиях. Фронтальная ионообменная хроматография. Вытеснительная ионообменная хроматография. Элюэнтная ионообменная хроматография. Методы простого ионообменного разделения: динамический и статический методы. Разделение методами опережающего электролита. Метод отстающего электролита.

10. Ионообменное концентрирование. Накопительные ионообменные системы. Антибатная зависимость между коэффициентами ионообменного накопления ионов и их концентрацией в жидкой фазе. Ионообменное получение электролитов требуемого состава. Ионообменное получение кислот и оснований. Получение солей. Ионобменная деионизация воды. Очистка органических растворителей.

11. Применение ионного обмена и сопутствующих процессов в аналитической химии. Ионообменная хроматография в неорганическом анализе и анализе объектов органической природы. Аналитическое применение необменной сорбции электролитов ионитами: разделение анионов на катионитах. Разделения катионов на анионитах. Эффекты неводных растворителей в разделительных процессах. Эффекты высаливания и комплексообразования.

12. Методы исследования ионообменных процессов. Определение природы и концентрации функциональных групп ионитов. Статические методы. Методы потенциометрического титрования. Вычисления на основе неформальных моделей ионного обмена. Границы применимости уравнений Гендерсона-Хасселъбаха, Грегора. Физический смысл параметра нелинейности в уравнении Грегора. Динамические методы исследования ионообменных материалов. Фронтальная хроматография. Методы бренстедовской и льюисовской pK-спектроскопии.

ПРОГРАММА ЛАБОРАТОРНЫХ ЗАНЯТИЙ

1. Определение степени однородности гранулометрического состава промышленных ионообменных материалов:

а) сульфостирольные катиониты типов КУ-2, КРС, Дауэкс-50 (степень сшивки - 2, 4, 6, 8, 12, 16 % ДВБ)

б) Карбоксильные катиониты КБ и Резимэкс.

в) Аниониты типов Дауэкс-1, Дауэкс-2, АВ-17, АРА (степень сшивки 1 - 16 % ДВБ)

2. Определение влагоемкости, степени набухания и фазового отношения в водных и водно-органических средах ионитов, поименованных в пп 1 а, б и в.

3. Изучение ионообменной емкости ионообменников в зависимости от pH жидкой фазы, природы функциональных групп и степени сшивки полимерной матрицы методом потенциометрического титрования.

4. Изучение бренстедовских pK-спектров ионообменных смол при варьировании электролитного фона (природа противоиона, pH, концентрация электролита в жидкой фазе).

5. Исследование селективности катионообменных и анионообменных смол методом фронтальной хроматографии. Льюисовская pK-спектроскопия ионообменников.

ПРОГРАММА СЕМИНАРСКИХ ЗАНЯТИЙ

1. Органические и минеральные ионообменные материалы: оценка свойств, варианты применения в аналитической химии, технологии, решении экологических проблем.

2. Ионообменная хроматография: факторы, определяющие параметры удерживания. Расчет параметров селективности.

3. Вычисление емкостных и селективных характеристик ионитов на основе кривых потенциометрического титрования.

4. Расчет pK-спектров бренстедовской и льюисовской кислотности природных и синтетических ионообменных материалов при варьирований свойств электролитного фона.

КОНТРОЛЬ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Хроматография: природное явление, физико-химический процесс, метод анализа и исследования.
2. Ионообменные материалы: органические, минеральные, их основные функции.
3. Параметры удерживания в хроматографии.
4. Методы исследования ионообменных материалов.
5. Хроматография как метод исследования ионных процессов.
6. Ионный обмен в химической технологии, здравоохранении, экологии.

ЛИТЕРАТУРА

по специальному курсу ХРОМАТОГРАФИЯ (ионообменная хроматография и смежные методы). Рук. проф. Мечковский С.А. Каф. аналит. химии.

1. Даванков В.А. Лигандообменная хроматография. М. 1989. 294 с.
2. Жидкостная колоночная хроматография. Ред. 3-Дейл. М.: Мир. 1978. 428 с.
3. Кирхнер Ю. Тонкослойная хроматография. Т. 1, 2. М.: Мир. 1981. 616, 523 с.
4. Количественный анализ хроматографическими методами. Ред. Э.Кэц. М.:Мир. 1990. 313 с.
5. Лабораторное руководство по хроматографии и смежным методам. Т 1, 2 М.: Мир. 1982. 783 с
6. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. Т. 1,2. М.: Мир. 1985. 251, 545 с.
7. Морозов А.А. Хроматография в неорганическом анализе. М. 1972.240 с.
7. Радиохроматография М.:. Мир» 1981. 260 С.
8. Самуэльсон О. Ионообменное разделение в аналитической химии. М.: Химия 1966. 416 с.
10. Сверхкритическая флюидная хроматография. М.: Мир. 199I. 220 с
11. Сенявин М.М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. М. 1980. 278 с.
12. Схунмакерс П. Оптимизация селективности в хроматографии. М.: Мир. 1989. 399 с.
13. Тремийон Б. Разделение на ионообменных смолах. М.: Мир. 431 с.
14. Хроматография: Практическое применение метода. Т. 1, 2. М.: Мир. 336, 422 с.
15. Шведт Г. Хроматографические методы в неорганическом анализе. М..: Мир. 1984. 252 с.
16. Шпигун Q.А., Золотов Ю.А. Ионная хроматография и ее применение в анализе. М.: 1990. 200 с.