

УДК 542.61+543.257.1

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

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ИОННОГО ОБМЕНА, ЭКСТРАКЦИИ И ИОНОМЕТРИИ НА КАФЕДРЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ И В НИИФХП БГУ*

The main stages of the evolution of the research in the fields of ion exchange, liquid extraction and ionometry carried out at the analytical chemistry department of the Belarusian State University and in the Research Institute for Physical Chemical Problems are considered in historical aspect. The main results of both fundamental and applied research, as well as the prospects of their development are presented.

Ионообменные и экстракционные процессы играют огромную роль в современных технологиях разделения, выделения и очистки веществ в гидрометаллургии, ядерной энергетике, химической технологии, биотехнологии и др., лежат в основе процессов межфазового катализа, переноса веществ через биологические и искусственные мембраны. В аналитической химии процессы экстракции и

* Авторы статьи – сотрудники кафедры аналитической химии.

ионного обмена являются основой разнообразных вариантов хроматографии, обуславливают закономерности функционирования мембранных ионоселективных электродов, широко используются в качестве простых и удобных методов пробоподготовки различных объектов анализа.

Круг применяемых, а тем более потенциально реализуемых ионообменных и экстракционных систем чрезвычайно широк, в связи с чем возникает необходимость проведения систематических фундаментальных исследований, целью которых является установление количественных характеристик ионообменных и экстракционных равновесий, выяснение механизмов и основных движущих сил этих процессов. Решение указанных задач позволяет, в свою очередь, определять стратегию поиска новых высокоэффективных экстрагентов и ионообменников, обосновывать выбор оптимальных растворителей и дизайн процессов разделения, выделения, концентрирования и очистки веществ, открывая новые возможности для технологических и других приложений.

Изучение физико-химических основ процессов распределения низкомолекулярных компонентов в системах раствор – сорбционно-активный материал на кафедре аналитической химии было начато вскоре после ее создания (1934 г.). Под руководством Н.Ф. Ермоленко (впоследствии академика АН БССР) изучались закономерности адсорбции соединений различных классов на малополярных сорбентах (активированный уголь и др.). В 1952–1956 гг. П.И. Белькевич (впоследствии член-корреспондент АН БССР, директор Института торфа АН БССР), заведовавший в то время кафедрой, начал исследование ионообменных свойств торфа. Систематическое изучение свойств синтетических катионообменных и анионообменных материалов стало развиваться с середины 1950-х гг. под руководством члена-корреспондента АН БССР Г.Л. Старобинца. К концу 1950-х гг. сформировались следующие направления: 1) термодинамика ионного обмена (В.С. Солдатов, В.А. Бычкова); 2) ионный обмен и ионообменная сорбция в смешанных водно-органических средах (Л.В. Новицкая, С.А. Мечковский и др.). Первое направление в дальнейшем нашло развитие в Институте физико-органической химии АН БССР, второе – на кафедре аналитической химии и частично – в НИИФХП БГУ. Примерно в это же время под руководством О.Р. Скороход были начаты исследования молекулярной, в том числе лигандной (основанной на процессах комплексообразования с катионами металлов), сорбции слабых органических электролитов синтетическими ионообменниками.

Результаты выполненных в БГУ исследований обобщены в большом количестве научных статей, 29 кандидатских диссертациях (В.С. Солдатов, В.Ф. Тикавый, С.А. Мечковский, В.А. Бычкова, Т.А. Большова, А.Б. Чижевская, Л.В. Новицкая, С.Г. Аленицкая, Л.М. Овсянко, Т.А. Бутько, Т.П. Бабаевская, М.М. Григорович, Р.Г. Грученков, И.Б. Станкевич, М.Л. Павлович, А.А. Сосновская, Г.Н. Булацкая, Л.И. Севастьянова, А.К. Гурбан, В.А. Винарский, В.И. Власова, Е.П. Захарцева, Е.А. Акинчиц, Ю.В. Заневская, Е.В. Молоток, А.А. Абугоффа, О.В. Божко, А.Л. Козыревская, А.Н. Трифонова) и 2 докторских диссертациях (О.Р. Скороход и С.А. Мечковский).

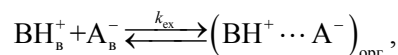
Исследования экстракционных равновесий были начаты на кафедре аналитической химии в конце 1960-х гг. под руководством заведующего Г.Л. Старобинца. Первоначально исследования были сосредоточены в области экстракции физиологически активных аминов и основных красителей в виде ионных ассоциатов с анионами кислот (И.П. Кока, Д.Э. Пешко, С.Ф. Петрашкевич, Е.М. Рахманько, Доан Зуй Лук, Л.А. Брезовская, В.В. Егоров). В эти же годы разворачиваются работы по изучению экстракции роданидных комплексов металлов (В.Л. Ломако, Е.Р. Мазовка). В середине 1970-х гг. на кафедре начинают одновременно развиваться два новых направления: экстракция гидрофобных органических веществ из водно-органических и неводных сред неполярными и малополярными растворителями (Е.М. Рахманько, С.М. Лещев) и анионообменная экстракция аминами и четвертичными аммониевыми солями (Е.М. Рахманько, Ж.С. Сорока, с конца 1970-х гг. – А.Р. Цыганов, А.Л. Гулевич). Примерно в это же время начинаются исследования в области ионоселективных электродов (Е.М. Рахманько, А.Л. Гулевич), несколько позже в эту тематику включились В.В. Егоров, Я.Ф. Луцкий, В.Л. Ломако.

К началу 1980-х гг. на кафедре аналитической химии и в созданной на ее основе лаборатории экстракционных и сорбционных процессов НИИФХП БГУ сформировались три основных направления: 1) анионообменная экстракция высшими четвертичными аммониевыми солями; 2) экстракция органических веществ из смешанных водно-органических и неводных растворов; 3) разработка жидкостных ионоселективных электродов и исследование закономерностей их функционирования. Итоги исследований по рассматриваемым направлениям обобщены в многочисленных статьях, описаниях авторских свидетельств, обзорах [1–8], монографии [9], а также в 38 кандидатских диссертациях

(И.П. Кока, Д.Э. Сатарова, С.Ф. Петрашкевич, Л.А. Брезовская, В.Л. Ломако, Доан Зуй Лук, Е.М. Рахманько, Е.Р. Мазовка, В.В. Егоров, С.М. Лещев, Рубен дель Торо Денис, А.Р. Цыганов, А.Л. Гулевич, Г.Н. Воронова, Е.С. Боровской, Т.К. Халецкая, Я.Ф. Лущик, И.Ю. Румянцев, С.В. Полищук, В.А. Репин, Падрон Идонель Гонсалес, Г.А. Цвирко, И.В. Мельситова, С.Ф. Фурс, В.И. Онищук, А.П. Подтероб, Т.В. Булак, С.В. Ломако, Т.Н. Кийко, А.А. Ратько, Н.П. Новик, А.В. Синькевич, Т.М. Якименко, Е.В. Помеленок, М.Я. Таразевич, В.А. Назаров, А.А. Болотин, М.Ф. Заяц) и в 4 докторских диссертациях (Е.М. Рахманько, С.М. Лещев, В.В. Егоров, А.Л. Гулевич). Основные этапы развития исследований и наиболее значительные достижения кратко рассмотрены ниже.

Экстракция ионных ассоциатов типа кислота – основание

Многие вещества ионного характера, растворимые в воде и не экстрагирующиеся органическими растворителями в обычных условиях, способны экстрагироваться в присутствии достаточно гидрофобных ионов противоположного знака заряда, образуя в органической фазе ионные пары или ассоциаты более сложного состава:



где ВН^+ – протонированное органическое основание, А^- – анион, индексы «в» и «орг» обозначают водную и органическую фазы соответственно. Если один из ионов окрашен, это открывает простую возможность экстракционно-фотометрических определений. Процессы такого типа лежат в основе огромного количества экстракционно-фотометрических методик определения разнообразных катионов и анионов (прежде всего органических, но не только) и широко используются в анализе объектов окружающей среды, фармацевтическом анализе и др. Основными проблемами являются обеспечение достаточной экстрагируемости (если определяемый ион сравнительно гидрофилен) и повышение селективности, что достигается за счет соответствующего выбора иона красителя, органического растворителя и условий проведения экстракции (рН, солевой фон, соотношение объемов фаз, концентрации компонентов и т. д.).

Отличительной чертой исследований, начатых на кафедре аналитической химии БГУ в 1960-е гг., явилось то, что Г.Л. Старобинец, будучи физико-химиком по образованию, ставил во главу угла задачу получения количественных характеристик экстракционных процессов в терминах констант и термодинамических функций экстракции и выявления взаимосвязей этих величин с фундаментальными характеристиками экстрагируемых веществ и растворителя. Это позволило отойти от господствовавшего в то время эмпирического поиска аналитически пригодных экстракционных систем и заложить основы стиля белорусской школы экстракции. Г.Л. Старобинец был одним из первых, кто понял определяющую роль уникальной структуры воды в процессах экстракции и инициировал количественные исследования эффекта гидрофобного взаимодействия. Первоначально предпринимались попытки установления связи между константами экстракции и размерами (площадью поверхности) экстрагируемых ионов. Влияние особенностей строения ионов интерпретировалось в терминах гидрофобной и гидрофильной гидратации, а влияние природы растворителя связывалось с его диэлектрической проницаемостью и величиной межфазового поверхностного натяжения. Существенный прогресс в понимании и количественном описании экстракции ионных ассоциатов был достигнут в начале 1970-х гг., когда Е.М. Рахманько рассмотрел этот процесс как сумму более простых процессов: протонирования аниона кислоты и депротонирования катиона основания в водной фазе, распределения их молекулярных форм между фазами и образования ионного ассоциата из молекулярных форм кислоты и оснований в фазе органического растворителя. Он разработал методики количественного определения констант образования ионных ассоциатов ($K_{\text{обр}} = \frac{[\text{ВН}^+ \cdots \text{А}^-]_{\text{орг}}}{[\text{В}]_{\text{орг}} \cdot [\text{НА}]_{\text{орг}}}$, констант ионной ассоциации $K_{\text{асс}} = \frac{[\text{ВН}^+ \cdots \text{А}^-]_{\text{орг}}}{[\text{ВН}^+]_{\text{орг}} \cdot [\text{А}^-]_{\text{орг}}}$) и изучил зависимость этих величин от природы кислоты, основания и растворителя, начал активно применять и развивать новый тогда инкрементный метод для прогнозирования констант распределения молекулярных форм органических кислот и оснований между фазами, обосновал важность учета специфической сольватации распределяемых веществ растворителем (прежде всего по механизму образования водородных связей), получил аналитическую форму оптимального значения рН экстракции ионных ассоциатов как функции констант распределения кислоты, основания и констант их диссоциации и протонирования, разработал ряд титриметрических (индикаторных и безындикаторных) методик определения органических оснований, базирующихся на особенностях кислотно-основных взаимодействий в органической фазе [10–12].

Цикл работ в этом направлении был завершен диссертацией В.В. Егорова, который на примере экстракции ионных ассоциатов ряда физиологически активных аминов различного строения с сульфокрасителями трифенилметанового ряда количественно оценил вклады распределения и кислотно-основных взаимодействий в свободную энергию суммарного процесса, обосновал возможность применения инкрементного метода для прогнозирования констант экстракции ионных ассоциатов:

$$\lg K_{\text{ex}}(\text{BH}_i^+ \cdots \text{A}_j^-) = \lg K_{\text{ex}}(\text{BH}_0^+ \cdots \text{A}_0^-) + I_{\text{BH}_i^+} + I_{\text{A}_j^-},$$

разработал ряд методик разделения и экстракционно-фотометрического определения физиологически активных аминов в смесях сложного состава в вариантах экстракции ионных ассоциатов и диссоциативной экстракции [13–16].

Таким образом, к середине 1970-х гг. был накоплен обширный экспериментальный и теоретический материал по экстракции ионных ассоциатов, распределению молекулярных форм и кислотно-основным взаимодействиям для большого числа органических оснований (хинина, дионина, димедрола, пахикарпина, папаверина, сальсолина, сальсолидина, новокаина, эфедрина, алифатических и ароматических аминов) с пикриновой, бензойной, нитробензойной кислотами, 2,4-динитрофенолом, метиловым оранжевым, тропеолином 00, сульфокрасителями трифенилметанового ряда: феноловым красным, крезоловым красным, метакрезоловым пурпурным, тимоловым синим, бромфеноловым синим, бромкрезоловым пурпурным, бромкрезоловым зеленым, бромтимоловым синим). Полученные результаты позволили не только разработать ряд практически важных методик разделения и определения веществ, но и, что более важно, установить основные закономерности и выявить факторы, ответственные за эффективность протекания экстракционного процесса, что послужило основой для развития исследований в области анионообменной экстракции.

Анионообменная экстракция высшими четвертичными аммониевыми солями

Исследования в области анионообменной экстракции на кафедре аналитической химии начались в середине 1970-х гг. К этому времени Е.М. Рахманько и С.М. Лещевым были разработаны методы синтеза и очистки высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС) и запатентованы составы экстрагентов для очистки высших ЧАС от примесей аминного характера [17]. В последующие годы было получено значительное количество (несколько килограммов) высокочистых ЧАС разнообразного строения: симметричные $(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_4\text{N}^+\text{A}^-$ – для использования в качестве электродноактивных веществ пленочных ионоселективных электродов (ИСЭ) при их серийном производстве на заводе «Тбилприбор», а также несимметричные ЧАС, бисчетвертичные и аминчетвертичные соли – производные этилендиамина, отличающиеся высокой растворимостью в алифатических и ароматических углеводородах и пригодные для проведения экстракционных исследований. Наиболее обстоятельно была изучена экстракция солями тринилоктадециламмония, сочетающего высокую гидрофобность и хорошую растворимость в большинстве органических растворителей с простотой синтеза и низкой стоимостью (в качестве исходного соединения использовали октадециламин). С 1978 г. исследования в этом направлении стали проводиться также в лаборатории экстракционных и сорбционных процессов НИИФХП БГУ (А.Л. Гулевич, Г.А. Цвирко, Н.А. Слобода, С.В. Полищук, А.А. Обметко).

За истекший период накоплен большой фактический материал по анионообменной экстракции. Была исследована анионообменная экстракция неорганических (Е.М. Рахманько, Н.А. Слобода, Ж.С. Прилуцкая), органических (А.Л. Гулевич, Н.М. Косенкова, Т.В. Булак, А.П. Подтероб, В.В. Егоров, Л.В. Колешко), а также металлокомплексных анионов (А.Р. Цыганов, Е.С. Боровский, Г.А. Цвирко, С.В. Полищук, И.В. Качанович, Т.М. Якименко). Полученные результаты обобщены в докторских диссертациях Е.М. Рахманько [18] и А.Л. Гулевича [19], а также в кандидатских диссертациях их учеников и в монографии [9].

Успешному выполнению исследований предшествовала разработка А.Л. Гулевичем и Е.М. Рахманько простого, удобного и точного метода определения констант обмена – метода промежуточного аниона [20, 21], который позволил определять значения констант обмена в диапазоне 16 десятичных порядков: от $5 \cdot 10^{-4}$ до $6 \cdot 10^{12}$ (относительно выбранного в качестве «стандарта» хлорид-иона). К настоящему времени исследована экстракция более 200 анионов различной природы. С учетом же того, что работы проводились для различных ЧАС и в различных органических растворителях, общий банк данных по константам обмена составляет несколько тысяч значений.

В результате был выявлен ряд закономерностей анионообменной экстракции, главными из которых являются следующие:

1. Для простых неорганических анионов, состоящих из одного атома или нескольких атомов с близкой электроотрицательностью, например NO_3^- , ClO_4^- , установлена прямолинейная корреляция между логарифмами концентрационных констант обмена и энергиями гидратации экстрагируемых анионов $\lg K - \Delta G_r$ [18].

2. Дифильные анионы, у которых отрицательный заряд локализован на нескольких атомах полярной группы (карбоксилаты, алкилсульфаты и др.), не подчиняются корреляции $\lg K - \Delta G_r$ и для описания закономерностей экстракции такого рода анионов был предложен принцип аддитивности свободной энергии Гиббса экстракции [22, 23]:

$$\lg K_{\text{Cl}^-}^{\text{An}^-} = n \cdot I_{\text{CH}_3} + m \cdot I_{\text{CH}_2} + I_{\text{обм}},$$

где I – инкременты (вклады) различных групп в логарифм константы обмена.

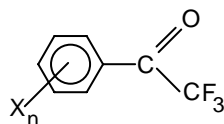
Предложен способ оценки свободных энергий гидратации анионов-гомологов по их экстрагируемости, основанный на раздельном применении уравнений линейной корреляции, описывающих свободные энергии переноса и гидратации ионогенного и гидрофобного участков дифильного аниона.

3. Изучено влияние растворителей ЧАС различной природы («кислых», «основных», апротонных) на анионообменную экстракцию различных анионов и установлены корреляции между логарифмами констант обмена и молярным содержанием активного растворителя в органической фазе [19].

4. Исследовано влияние природы катиона ЧАС на селективность анионообменной экстракции (В.В. Егоров, Е.В. Помеленок) [24–26]. Экспериментально установлено и теоретически обосновано, что улучшение стерической доступности обменного центра приводит к нивелированию констант обмена однозарядных анионов на однозарядные и к очень сильному (до 8 десятичных порядков) возрастанию констант обмена однозарядных анионов на двухзарядные сопоставимого или меньшего размера. Показано, что вклад фактора ионной ассоциации в анионообменную селективность в ряде случаев сопоставим с вкладом сольватационных процессов, что открывает широкие возможности управления анионообменной селективностью за счет рационального выбора анионообменника.

5. Для ряда органических карбоксилсодержащих анионов (2,4-Д, 2,4,5-Т и др.) выявлено резкое возрастание (на 2÷2,5 порядка) их обменной экстрагируемости в кислых средах. Наблюдаемый эффект объяснен явлением гомосопряжения – сольватацией карбоксилат-анионов молекулярной формой карбоновой кислоты [27]. Разработана теория гомосопряжения (А.Л. Гулевич) [19], позволившая описать максимумы на кривых $\lg K_{\text{обм}} - \text{pH}$ и рассчитать соответствующие константы гомосопряжения и средние сольватные числа.

6. Обнаружено, что эффективным путем повышения экстрагируемости дифильных анионов является модифицирование органической фазы так называемыми сольватирующими добавками – производными трифторацетофенона:



Синтезировано более двух десятков структур и исследовано их влияние на анионообменную экстракцию органических анионов различной природы. Установлено, что наибольший эффект при экстракции карбоксилатов (до 3÷4 порядков) наблюдается для нитро- и хлорпроизводных (А.Л. Гулевич, Т.Н. Кийко). Показано, что экстракционная эффективность сольватирующих добавок определяется суммой σ -констант заместителей и описывается уравнением Гаммета. Для наиболее эффективных сольватирующих добавок рассчитаны константы сольватации и средние сольватные числа [9, 28] образующихся сольватов.

Полученные данные явились фундаментом для разработки многочисленных экстракционно-фотометрических методик определения анионов различной природы. В частности, разработаны высокоселективные и чувствительные экстракционно-фотометрические методики определения анионных комплексов металлов: цинка, кадмия, свинца, ртути, висмута, кобальта в различных объектах; гербицидов: 2,4-Д, 2М-4Х, 2М-4ХМ, 4Х-ФУК, 4,6-динитро-ортокрезола, а также нафталиндисульфонов, алкилсульфатов, высших карбоновых кислот и их солей (стеаратов металлов), галоацетатов в технических препаратах гербицидов (тропотокс, бутапон, октапон), в концентратах, растворах синтетических моющих средств, солях, почвах, воздухе рабочей зоны, медицинских диагностикумах

(А.Л. Гулевич, Т.В. Булак, А.П. Подтероб, Т.Н. Кийко) [29, 30]. Методики характеризуются хорошей воспроизводимостью ($S_r = 3\div 5\%$) и правильностью. Использование селективных экстракционных систем на основе жидких анионообменников – моно- и бис-ЧАС, солей вторичных аминов в формах кислотных красителей с участием сольватирующих добавок, а также реакции гомосопряжения позволило увеличить факторы селективности определения органических анионов до 10 тыс. раз. Ряд экстракционно-фотометрических методик защищены авторскими свидетельствами [31–43].

Жидкостные ионоселективные электроды: закономерности функционирования и применение в анализе

Ионометрия с использованием жидкостных электродов (как с полностью жидкими, так и с пластифицированными полимерными мембранами) представляет собой, пожалуй, наиболее удачный вариант приложения ионообменной экстракции, сочетающий компактность устройства и простоту эксперимента с очень хорошими метрологическими характеристиками. Мембрана жидкостного электрода, содержащая ионообменник в форме определяемого иона i , будучи погруженной в исследуемый раствор, содержащий эти же ионы, по существу, представляет собой экстракционную систему, в которой ионы i вследствие различия их химических потенциалов в фазах мембраны и раствора начинают переходить из одной фазы в другую. В результате такого перераспределения ионов возникает межфазовый электрический потенциал, компенсирующий различие химических потенциалов иона i в фазах раствора и мембраны, которые, в свою очередь, зависят от концентраций иона i в мембранной и водной фазах и от специфики его взаимодействия с компонентами этих фаз. Если концентрация ионов i в фазе мембраны фиксирована, то возникающий потенциал является функцией концентрации (а точнее, активности) определяемого иона в растворе, на чем и основаны потенциометрические измерения. Важнейшие аналитические характеристики таких мембран – коэффициенты потенциометрической селективности и нижний предел обнаружения – тесно связаны с константами ионного обмена. Поэтому исследования в области жидкостных электродов, начатые во второй половине 1970-х гг. (Е.М. Рахманько, А.Л. Гулевич), явились естественным продолжением исследований закономерностей анионообменной экстракции. Существенный вклад в разработку и изучение закономерностей функционирования электродов на основе высших ЧАС внесли Е.С. Боровский, Рубен дель Торо Денис, В.Л. Ломако, А.А. Обметко, Падрон Идонель Гонсалес, С.В. Полищук, Г.А. Цвирко, С.В. Ломако, Т.М. Якименко, М.Я. Таразевич). Были исследованы также мембраны ионоселективных электродов на основе композиций высших ЧАС с нейтральными переносчиками – производными трифтороацетофенона (А.Л. Гулевич, Т.Н. Кийко, В.В. Егоров, В.А. Назаров), электроды на основе металлпорфиринов (В.В. Егоров, А.А. Ратько), а также катионселективные электроды на основе высших сульфокислот, производных тетрафенилбората и их композиций с нейтральными переносчиками (В.В. Егоров, Я.Ф. Лущик, В.А. Репин, Т.А. Овсянникова, А.А. Болотин).

Кратко перечислим основные фундаментальные и прикладные результаты выполненных исследований. Их итогом явилось установление и количественное описание зависимостей между важнейшими характеристиками ионоселективных электродов (коэффициенты селективности, нижний и верхний пределы обнаружения, наклон электродной функции) и константами экстракционных равновесий различных типов, реализующихся на границе мембрана – исследуемый раствор, а также между характеристиками ионоселективных электродов и константами процессов ионной ассоциации и комплексообразования внутри мембраны.

1. Было установлено, что в случае жидкостных ионообменных мембран мешающее влияние посторонних ионов на потенциал ИСЭ имеет более сложный характер, чем это следует из уравнения Никольского, что связано с локальным изменением приэлектродного слоя раствора в результате ионообменной реакции. Предложено обобщенное уравнение, описывающее влияние ионообменных процессов на электродный потенциал (Е.М. Рахманько) [44]. Интересно, что данная концепция, которая в настоящее время является общепринятой и широко используется при обосновании путей снижения нижнего предела обнаружения и выбора условий измерения коэффициентов селективности, в свое время была неоднозначно воспринята научной общественностью и явилась предметом ожесточенной дискуссии.

2. Установлено, что нижний предел обнаружения жидкостных ИСЭ в большинстве случаев обусловлен вытеснением определяемых ионов из фазы мембраны в приэлектродный слой раствора ионами фона или примесей (Е.М. Рахманько, А.Л. Гулевич) [45]. Показано также, что ионы с противоположным по отношению к определяемому иону знаком заряда способны вызывать изменение на-

клона электродной функции и приводить в появлению верхнего предела обнаружения вследствие перехода определяемого иона из исследуемого раствора в фазу мембраны по механизму коэкстракции (В.В. Егоров, В.А. Репин) [46, 47]. Предложены уравнения для количественного описания верхнего и нижнего пределов обнаружения.

3. Установлено, что ряд электродов, обратимых к анионным комплексам металлов, способен проявлять лигандную функцию в растворах соответствующих анионов с наклоном, нередко превышающим нернстовский, и более высокой по сравнению с обычными электродами селективностью. Сформулированы условия проявления электродами лигандных функций и дано их количественное описание (Е.М. Рахманько, В.Л. Ломако, Т.Е. Поклонская, С.В. Ломако) [48, 49]. Показано, что в случае электродов, обратимых к анионным комплексам металлов, одной из причин возникновения нижнего предела обнаружения, а также ухудшения селективности и времени оклика является экстракция нейтральных комплексов соответствующих металлов в мембрану (Е.М. Рахманько) [50]. Получено уравнение, учитывающее влияние экстракции нейтральных комплексов металлов на потенциал таких ИСЭ, и продемонстрированы возможности существенного улучшения их характеристик.

4. Обнаружено, что процессы ионной ассоциации в мембранной фазе могут оказывать существенное влияние на селективность ИСЭ на основе жидких ионообменников, при этом значения коэффициентов селективности не совпадают с константами ионообменных равновесий. Впервые получены уравнения, в явном виде описывающие величины коэффициентов селективности в смешанных растворах для одно- и двухзарядных ионов как функцию констант ионного обмена и ионной ассоциации (В.В. Егоров) [51, 52]. Теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены возможности использования фактора ионной ассоциации для управления селективностью ИСЭ с ионообменными мембранами. Показано, что традиционно используемые представления о полной диссоциации ионногенных компонентов в мембранах на основе нейтральных переносчиков неправомерны для мембран с невысокой диэлектрической проницаемостью и предложены уравнения, описывающие электродную функцию таких мембран, которые хорошо согласуются с результатами эксперимента (В.В. Егоров, Ю.В. Синькевич, В.А. Назаров) [53, 54].

На основе полученных закономерностей разработано большое количество ионоселективных электродов и методик их использования в анализе, многие из которых нашли практическое применение. К наиболее удачным в плане практической востребованности следует отнести ИСЭ для определения ионов $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ и $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ (Е.М. Рахманько, Е.С. Боровский) [55, 56]. Обладая высокой селективностью, эти ИСЭ позволили напрямую, без длительной стадии разрушения цианидных комплексов, быстро (10 мин) и в то же время достаточно точно ($S_r = 2 \div 4 \%$) определять содержание драгметаллов в электролитических ваннах. В 1980-е гг. был налажен выпуск этих ИСЭ, проведена их аттестация и внедрение во многих заводских лабораториях предприятий электронной и радиопромышленности. Эти электроды экспонировались на ВДНХ СССР и неоднократно награждались медалями.

Разработан также целый ряд других электродов, обратимых к анионным комплексам металлов: HgI_3^- (Е.М. Рахманько, Рубен дель Торо Денис, С.В. Полищук) [57, 58], BiI_4^- , CdBr_4^{2-} , CdI_4^{2-} (Е.М. Рахманько, Г.А. Цвирко) [59, 60], PdBr_3^- (Е.М. Рахманько, А.Л. Гулевич, Ю.М. Седнев) [61], $\text{Zn}(\text{SCN})_4^{2-}$ (Е.М. Рахманько, В.Л. Ломако, Т.Е. Поклонская, М.Я. Таразевич) [62, 63], PtCl_6^{2-} (Е.М. Рахманько, Т.М. Якименко) [64]. Электроды такого типа обладают высокой селективностью, низкими пределами обнаружения и представляют серьезную альтернативу электродам, обратимым к катионам металлов, применение которых связано со значительными трудностями вследствие образования гидроксо- и других комплексов в водных растворах.

Разработан ряд ионоселективных электродов, обратимых к простым неорганическим катионам и анионам: H^+ , Ca^{2+} , K^+ и NH_4^+ (для потенциометрического титрования), ΣCa^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} (В.В. Егоров, Я.Ф. Лущик, Е.А. Павловская, Ю.В. Синькевич, В.А. Назаров) [53, 65–67], NO_3^- (Е.М. Рахманько, Падрон Идонель Гонсалес) [68]. Особо стоит выделить электрод для определения жесткости воды, обладающий одинаковой селективностью к ионам кальция и магния, и сульфатселективный электрод, позволяющий осуществлять прямое потенциометрическое определение не имеющего удобных методов анализа аниона, в различных объектах.

Предложено большое количество электродов для определения органических катионов и анионов и методик их использования в анализе, в частности, электроды, обратимые к гербицидам 2,4-Д, 2М-4Х,

лонтрелу, динитроортокрезолу (А.Л. Гулевич, А.Р. Цыганов) [69–73], алкилсульфатам (А.Л. Гулевич) [74], бензоату и тригалоидацетату (А.Л. Гулевич, А.П. Подтероб, Т.Н. Кийко) [75–77], ацетилсалицилату (В.В. Егоров, А.А. Ратько) [78], катионам физиологически активных аминов: димедрола, папаверина, новокаина, прозерина, спазмолитина, ремантадина, поверхностно-активных антисептиков аминного характера и др. (В.В. Егоров, В.А. Репин, Т.А. Овсянникова, А.А. Болотин) [79–85]. Ряд разработанных электродов прошел метрологическую аттестацию и внесен в реестр средств измерений Республики Беларусь. На базе нитратселективного электрода был разработан прямопоказывающий нитратомер ПИАН-01 и выпущена промышленная партия этого прибора (5 тыс. штук) на ПО «БелВАР».

Экстракционные системы со смешанной водно-органической или неводной полярной фазой

Исследования экстракционных систем типа алифатический углеводород – полярные органические растворители, а также типа алифатические углеводород – водно-органические смеси были начаты в связи с остро стоящей проблемой получения высокочистых жидких анионитов – высших четвертичных аммониевых солей и аминов, а в последующем проводились с целью разработки методов разделения и концентрирования различных классов промышленно важных гидрофобных органических веществ.

Отличительной особенностью подобных систем является пониженная по сравнению с классическими системами органический растворитель – вода величина инкремента метиленовой группы [7]. Эта величина характеризует прочность структуры полярной фазы, которая, как установлено, максимальна для воды и водных растворов солей. При замене воды на полярные органические растворители (диметилформамид, диметилсульфоксид, ацетонитрил, метилцеллозольв и др.) или водно-органические смеси величина инкремента метиленовой группы снижается с 0,64 до 0,10÷0,20, что приводит к падению констант распределения и экстракции гидрофобных органических веществ на 10÷15 порядков. При этом высшие гомологи полярных органических веществ и высшие органические соли локализуются в полярной, а наименее полярные вещества – в углеводородной фазе [7].

У истоков этого направления стояли Г.Л. Старобинец, Е.М. Рахманько и С.М. Лещев, который в 1995 г. защитил докторскую диссертацию по данной теме. Существенный вклад в исследование таких систем внес И.Ю. Румянцев, изучавший влияние взаимной растворимости компонентов фаз на величины экспериментально определяемых инкрементов групп и применивший метод химического моделирования для определения неискаженных значений инкрементов и выбора оптимальных экстракционных систем для практического разделения смесей высших аминов [86–88]. Распределение сераорганических соединений, а также ароматических и непредельных углеводородов в таких системах явилось темой исследований И.В. Мельситовой [89, 90] и В.И. Онищука [91, 92], выполненных под руководством С.М. Лещева.

В начале 1980-х гг. было обнаружено, что экстракционные системы с полярной фазой, представляющей собой концентрированные растворы галогенидов цинка в полярных органических растворителях (спиртах, эфирах), обладают уникальной способностью всаливать полярные и электронодонорные органические неэлектролиты, в первую очередь кислород- и серасодержащие (Г.Л. Старобинец, Е.М. Рахманько, С.М. Лещев, Т.К. Халецкая, Г.Н. Воронова, С.Ф. Фурс). Было установлено, что механизм всаливания носит координационный характер [7]. Всаливание в сочетании с пониженной величиной сольвофобного эффекта данных систем может быть эффективно использовано для извлечения из углеводородных растворов высших гомологов полярных или электронодонорных веществ, в частности, меркаптанов, сульфидов и сульфоксидов из нефтепродуктов. Оказалось, что степень извлечения некоторых высших гомологов органических неэлектролитов из углеводородных растворов за одну ступень экстракции может превышать 99 % [7].

На основании полученного банка инкрементов групп для названных систем разработаны многочисленные экстракционные методики разделения, концентрирования, выделения и очистки гидрофобных органических веществ различных классов, в частности новые эффективные экстракционные методики разделения и очистки высших моно-, ди- и триалкиламинов, высших аминов и четвертичных аммониевых солей, углеводородов и спиртов, спиртов и алкилгалогенидов, непредельных углеводородов, а также методики разделения различных классов сераорганических веществ и их выделения из углеводородного сырья [7]. Следует особо подчеркнуть, что для решения проблемы разделения и очистки перечисленных веществ, имеющих важное народнохозяйственное значение, малоэффективны или неприменимы классические методы органической химии, такие как дистилля-

ция, перекристаллизация и экстракция из водных растворов. Разработанные методики применяются на кафедре аналитической химии и в лаборатории экстракционных и сорбционных процессов НИИФХП БГУ для получения высокочистых высших аминов, четвертичных аммониевых солей, пластификаторов и исходных веществ для органического синтеза. Ряд методик защищен авторскими свидетельствами [17, 88, 93–101].

В 1995 г. начинаются активные исследования сольвофобных эффектов в жидкостях различной природы, как расслаивающихся, так и смешивающихся с жидкими алифатическими углеводородами (С.М. Лещев, Н.П. Новик, А.В. Синькевич). С использованием специально разработанного универсального подхода, изложенного в [7], к настоящему времени определены величины критерия сольвофобного эффекта, представляющего собой значение инкремента переноса метиленовой группы из соответствующего растворителя в октан, для 300 индивидуальных органических, в том числе ионных, и неорганических жидкостей. Исследован также ряд смешанных растворителей. Обнаружено, что максимальная величина сольвофобного эффекта имеет место в тех случаях, когда растворитель способен образовывать структуру пространственного типа. Установлены основные закономерности образования такого рода структуры. Предложен способ отдельной оценки полостной и сольватационной составляющих энергии Гиббса сольватации молекул и групп органических неэлектролитов различными растворителями [7], позволяющий глубже понять природу движущих сил экстракционного процесса.

Впервые определены величины инкрементов метиленовой группы для жидкостей, смешивающихся с жидкими алифатическими углеводородами, относительно «стандартного» растворителя – *n*-октана. Установлено, что величина инкремента метиленовой группы для этих растворителей изменяется от $-0,016$ до $0,083$, иными словами, некоторые растворители проявляют значимо отличные от нуля отрицательные сольвофобные эффекты.

Величины инкрементов метиленовой группы для жидкостей, смешивающихся с алифатическими углеводородами и характеризующихся наименьшими величинами сольвофобного эффекта, использованы для разработки методик экстракционного разделения, очистки и фракционирования наиболее гидрофобных веществ, таких как твердые парафины и церезины [102], липиды и олигомеры. Ввиду очень большого количества гидрофобных групп в молекулах этих веществ величина инкремента метиленовой группы оказывает исключительно сильное влияние на их растворимость. Поэтому для разделения и очистки такого рода веществ изученные ранее экстракционные системы типа углеводород – полярные органические растворители неприемлемы из-за крайне малой растворимости этих веществ в полярной фазе.

Исследована растворимость высокогидрофобных полиароматических углеводородов, содержащих до восьми колец в молекуле, в различных органических растворителях, а также их экстракция в системах алифатический углеводород – полярные растворители. Установлено, что величина сольвофобного эффекта растворителя зачастую оказывает определяющее влияние на экстракцию и растворимость полиароматических углеводородов. Найдены наиболее эффективные и селективные растворители и экстрагенты полиароматических углеводородов для их разделения и выделения [103]. Предложена методика глубокой очистки карбазола от примесей полиароматических углеводородов [104].

Начаты исследования сольвофобных эффектов в водных растворах неорганических солей (С.М. Лещев, М.Ф. Заяц). При экстракции модельных спиртов, эфиров, кетонов, аминов обнаружено, что добавки всех без исключения минеральных солей к воде приводят к структурированию водных растворов, т. е. к увеличению инкремента метиленовой группы, однако это увеличение очень сильно зависит от природы соли. В наибольшей степени укрепляют структуру воды соли с многозарядными ионами, причем анионы характеризуются более сильным высаливающим действием, чем катионы. При этом рост инкрементов полярных функциональных групп зачастую выражен незначительно. Поэтому природа эффекта высаливания заключается в первую очередь в структурировании солевого раствора и лишь во вторую – в ослаблении сольватации полярных групп с ростом концентрации соли.

Явление структурирования водных растворов минеральными солями открывает возможность резкого дифференцирования экстракции гомологов и усиления эффективности их разделения [105], что использовано для разработки методик пробоподготовки алкогольной продукции при ее газохроматографическом анализе [106, 107].

Ионный обмен и сопутствующие процессы в системах раствор электролита – функциональный полимерный материал

Исследования в данном направлении развивались под руководством Г.Л. Старобинца, О.Р. Скороход и С.А. Мечковского. В результате обобщения многочисленных экспериментальных данных было показано, что растворитель оказывает определяющее влияние на процессы межфазного переноса ионов в системах ионообменник – раствор электролита независимо от количественного соотношения фаз, режимов реализации переноса растворенных частиц, пространственных форм, степени дисперсности твердой фазы и природы функциональных групп. На этой основе были разработаны высокоэффективные хроматографические методы:

- 1) распределительная хроматография анионов на катионитах;
- 2) распределительная хроматография катионов на анионитах;
- 3) методы разделения кислот и оснований в режимах, исключающих ионный обмен.

Методы отличаются высокой селективностью, экспрессностью и исключают необходимость реакгентной регенерации ионитов.

К числу важнейших результатов данного направления можно отнести установление четко выраженной корреляции между хроматографическим временем удерживания разделяемых компонентов и величинами их стандартных химических потенциалов (С.А. Мечковский, Е.А. Акинчиц) [108]. Последнее указывает на определяющую роль свойств подвижной фазы в процессе разделения ионов при высоких степенях разбавления сорбатов. Данное явление послужило основой для разработки высокоэффективных методов аналитического концентрирования микрокомпонентов и создания миниатюрных хроматографических устройств для следового анализа в полевых условиях. Предложены также новые подходы в количественной оценке межфазного переноса микрокомпонентов в природных объектах (почвы, донные отложения и др.), включая прогнозирование уровней накопления токсических веществ в концентрациях, недоступных для прямого аналитического определения (С.А. Мечковский, А.Н. Трифонова) [109].

Установлено, что гибридные синтетические ионообменники, получаемые золь-гель-методом, обеспечивающим стабильность и высокую дисперсность твердых фаз, так же как и монофункциональные иониты, обладают свойствами, обеспечивающими возрастание сродства к предпочитаемым компонентам по мере снижения их концентрации в жидкой фазе. Это указывает на перспективность метода гибридизации стационарных фаз как средства управления накопительными свойствами ионитов в стационарных и динамических режимах сорбции. Особый интерес может представлять придание композиционным сорбентам магнитных свойств (О.В. Божко, С.А. Мечковский) [110], позволяющих модифицировать режимы реализации сорбции как в технологических, так и природных условиях. Управление движением сорбента с помощью постоянных и переменных магнитов дает возможность, во-первых, существенно ускорить сорбционный процесс, во-вторых, осуществлять дистанционное управление движением сорбента в тех случаях, когда прямой контакт оператора с очищаемой средой и сорбентом недопустим. Самостоятельное значение имеют магнитные сорбенты в геохимических исследованиях, когда затруднены обеспечение необходимого контакта сорбента со средой и разделение фаз после осуществления сорбции [111].

* * *

Результаты исследований, рассмотренные в настоящей статье, внесли определенный вклад в развитие представлений о механизмах и движущих силах процессов экстракции, а также в теорию функционирования жидкостных ионоселективных электродов и позволили решить ряд практических задач, связанных с разработкой методов разделения, очистки и определения веществ.

На основании полученных результатов намечаются перспективы дальнейших исследований. В плане разработки эффективных экстракционных систем для разделения высокогидрофобных веществ весьма актуальным представляется поиск растворителей с отрицательными (относительно октана) значениями инкремента CH_2 -группы. Такие растворители могут применяться для фракционирования полимеров по молекулярной массе, извлечения олигомеров, липидов и других практически важных веществ.

Весьма актуальным аспектом данного направления является также оценка влияния внутримолекулярных эффектов на распределение органических неэлектролитов и соответственно установление границ применимости инкрементного метода для описания и прогнозирования экстракционных процессов с участием веществ сложной молекулярной структуры. Результаты исследований (С.М. Ле-

щев, А.В. Зайдель) показывают, что для полифункциональных веществ, содержащих две и более функциональные группы, может наблюдаться как положительное, так и отрицательное отклонение экспериментально определенных констант распределения от рассчитанных в соответствии с методом инкрементов, при этом величина эффекта достигает 5 десятичных порядков. Выявление подобных эффектов представляется крайне важным для разработки экстракционных систем, пригодных для разделения и выделения практически важных органических веществ сложного строения, прежде всего обладающих биологической активностью.

Что касается ионообменных экстракционных систем и ионоселективных электродов на их основе, интересным представляется развитие исследований в следующих направлениях. Во-первых, поиск новых структур ионообменников, сочетающих высокую стерическую доступность обменного центра с наличием одной или нескольких протонодонорных (гидроксильной и др.) групп, что может оказаться перспективным для разработки электродов, обратимых к наиболее трудно определяемым гидрофильным анионам.

Не менее актуально противоположное направление – поиск структур с максимальной стерической затрудненностью обменного центра и высокой степенью делокализации заряда (как за счет природы солеобразующего атома (использование фосфониевых, сульфониевых солей), так и за счет введения электронодонорных заместителей. Подобные ионообменники представляются весьма перспективными в плане создания электродов с повышенной селективностью к крупным, слабозаимодействующим с ионообменником ионам. Работы в данном направлении ведутся совместно с кафедрой органической химии (Л.С. Станишевский).

Существенный интерес представляет также модификация нейтральных переносчиков анионов (производных трифторацетофенона) как путем введения в бензольное кольцо электроноакцепторных заместителей, так и путем создания многоцентровых структур, содержащих два и более должным образом ориентированных трифторацетилбензольных фрагментов, обеспечивающих более высокую эффективность комплексообразования.

Безусловно, заслуживает внимания поиск полимерной матрицы с более низкой по сравнению с поливинилхлоридом сольватирующей способностью по отношению к анионам, что позволило бы добиться более полного преобразования избирательности взаимодействий определяемых ионов с используемыми электроактивными веществами в потенциометрическую селективность.

Весьма важным является проведение работ, направленных на миниатюризацию электродов прежде всего за счет исключения раствора сравнения и реализации электродов в твердоконтактном варианте, с использованием электроосажденных на металлической подложке токопроводящих полимеров. Это направление представляется особо перспективным еще и в том плане, что открывает возможности создания на основе достижений планарных технологий компактных и дешевых мультисенсорных устройств.

1. Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Цыганов А.Р. и др. // Химия экстракции. Новосибирск, 1984. С. 236.
2. Rakhman'ko E.M., Starobinets G.L., Egorov V.V., Gulevich A.L. // Fresenius Z. Anal. Chem. 1989. Vol. 335. № 1. P. 104.
3. Rakhman'ko E.M., Egorov V.V., Gulevich A.L., Lushchik Ya. F. // Sel. Electrode Rev. 1991. Vol. 13. № 1. P. 5.
4. Егоров В.В., Рахманько Е.М., Гулевич А.Л. и др. // Избранные научные труды Белорусского государственного университета. Мн., 2001. С. 515.
5. Egorov V.V., Rakhman'ko E.M. // Chemical problems of the development of new materials and technologies. Minsk, 2003. Iss. 1. P. 375.
6. Егоров В.В., Рахманько Е.М., Гулевич А.Л. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28. № 10. С. 723.
7. Leschev S.M. // Ion exchange and solvent extraction. New York, 2001. Vol. 15. P. 295.
8. Egorov V.V., Rakhman'ko E.M., Rat'ko A.A. // Encyclopedia of Sensors. California, 2006. P. 201.
9. Гулевич А.Л. // Анионообменная экстракция органических анионов. Мн., 2002. С. 118.
10. Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1972. № 4. С. 116.
11. Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М. // Там же. № 6. С. 112.
12. Рахманько Е.М. // Некоторые закономерности экстракции ионных ассоциатов, образованных органическими основаниями и кислотами, и их аналитическое применение: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Мн., 1974. С. 22.
13. Егоров В.В. // Некоторые закономерности экстракции органических оснований и выбор оптимальных условий их экстракционного разделения: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Мн., 1976. С. 20.
14. Егоров В.В., Старобинец Г.Л. // Докл. АН БССР. 1977. Т. 21. № 5. С. 433.
15. Старобинец Г.Л., Егоров В.В. // Журн. аналит. хим. 1978. Т. 33. № 9. С. 1817.
16. Егоров В.В., Старобинец Г.Л. // Там же. № 10. С. 2026.
17. Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Лещев С.М. и др. // А. с. СССР № 702003. Оpubл. в БИ № 45, 1979.

18. Рахманько Е. М. // Физико-химические основы применения экстракции солями высших четвертичных аммониевых оснований в анализе: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Мн., 1994.
19. Гулевич А. Л. // Анионообменная экстракция органических анионов высшими четвертичными аммониевыми солями и ее аналитическое применение: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Мн., 2002. С. 316.
20. Рахманько Е. М., Гулевич А. Л., Старобинец Г. Л. // Докл. АН БССР. 1980. Т. 24. № 11. С. 1015.
21. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Гулевич А. Л. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 2. С. 490.
22. Рахманько Е. М., Косенкова Н. М., Старобинец Г. Л., Гулевич А. Л. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1985. Т. 28. № 10. С. 57.
23. Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л., Снигирева Н. М. // Вестн. БГУ. 1986. № 2. С. 12.
24. Рахманько Е. М., Егоров В. В., Окаев Е. Б., Помеленок Е. В. // Докл. НАН Беларуси. 2003. Т. 48. № 6. С. 50.
25. Егоров В. В., Помеленок Е. В., Рахманько Е. М., Окаев Е. Б. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 6. С. 1104.
26. Egorov V. V., Rakhman'ko E. M., Okaev E. B. et al. // Talanta. 2004. Vol. 63. № 1. P. 119.
27. Гулевич А. Л., Май Тхи Туэт Чинь, Рахманько Е. М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1989. Т. 32. № 4. С. 79.
28. Кийко Т. Н. // Анионообменная экстракция карбоксилат-анионов солями тринилоктадециламмония и ее аналитическое применение: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Мн., 2002.
29. Гулевич А. Л. и др. // Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44. № 12. С. 2195.
30. Гулевич А. Л. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1990. Т. 33. № 4. С. 23.
31. Гулевич А. Л., Снигирева Н. М., Рахманько Е. М. // А. с. СССР № 1774236. Оpubл. в БИ № 41, 1992.
32. Гулевич А. Л., Ефремова Л. В., Рахманько Е. М. и др. // А. с. СССР № 1057822. Оpubл. в БИ № 44, 1983.
33. Гулевич А. Л., Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л., Гунько В. И. // А. с. СССР № 1019299. Оpubл. в БИ № 19, 1983.
34. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Гулевич А. Л. // А. с. СССР № 953539. Оpubл. в БИ № 31, 1982.
35. Гулевич А. Л., Рахманько Е. М., Май Тхи Туэт Чинь, Снигирева Н. М. // А. с. СССР № 1557495. Оpubл. в БИ № 14, 1990.
36. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Егоров В. В. и др. // А. с. СССР № 876879. Оpubл. в БИ № 36, 1981.
37. Цыганов А. Р., Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л., Егоров В. В. // А. с. СССР № 983056. Оpubл. в БИ № 47, 1982.
38. Егоров В. В., Баскин В. Н., Рахманько Е. М. и др. // А. с. СССР № 960124. Оpubл. в БИ № 35, 1982.
39. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Цыганов А. Р., Судник В. В. // А. с. СССР № 940019. Оpubл. в БИ № 24, 1982.
40. Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л., Сорока Ж. С. и др. // А. с. СССР № 1059510. Оpubл. в БИ № 45, 1983.
41. Цыганова А. Б., Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л. // А. с. СССР № 1057859. Оpubл. в БИ № 44, 1983.
42. Цыганов А. Р., Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л. // А. с. СССР № 1183889. Оpubл. в БИ № 37, 1985.
43. Егоров В. В., Овсянникова Т. А., Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л. // А. с. СССР № 1185194. Оpubл. в БИ № 38, 1985.
44. Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л., Гулевич А. Л. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1985. № 3. С. 6.
45. Рахманько Е. М., Егоров В. В., Таразевич М. Я., Рубинов А. Д. // Вести НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2004. № 1. С. 32.
46. Егоров В. В., Старобинец Г. Л., Репин В. А., Новак Л. Г. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1985. № 6. С. 12.
47. Егоров В. В., Старобинец Г. Л., Репин В. А. // Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42. № 1. С. 78.
48. Рахманько Е. М., Ломако С. В., Ломако В. Л. // Там же. 2001. Т. 56. № 10. С. 1091.
49. Рахманько Е. М., Ломако В. Л., Поклонская Т. Е. и др. // Там же. 1995. Т. 50. № 2. С. 200.
50. Полищук С. В., Рахманько Е. М. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Химические сенсоры». 1989. Т. 1. С. 64.
51. Егоров В. В., Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л. и др. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1984. № 5. С. 42.
52. Egorov V. V., Borisenko N. D., Rakhman'ko E. M. et al. // Talanta. 1997. Vol. 44. № 10. P. 1735.
53. Egorov V. V., Sin'kevich Yu. V. // Ibid. Vol. 46. № 1. P. 23.
54. Егоров В. В., Назаров В. А., Окаев Е. Б. // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2005. № 3. С. 9.
55. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Боровский Е. С. и др. // А. с. СССР № 1239580. Оpubл. в БИ № 23, 1986.
56. Боровский Е. С., Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л. // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. № 8. С. 1433.
57. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Гулевич А. Л., Рубен дель Торо Денис // Материалы XXVII Всесоюз. гидрохим. совещ. 1979. С. 246.
58. Полищук С. В., Рахманько Е. М., Хуцишвили А. Н. и др. // А. с. СССР № 1562829. Оpubл. в БИ № 17, 1990.
59. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Цвирко Г. А., Гулевич А. Л. // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. № 8. С. 1488.
60. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Цвирко Г. А., Гулевич А. Л. // Там же. Т. 42. № 2. С. 277.
61. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Седнев Ю. М. и др. // А. с. СССР № 1223119. Оpubл. в БИ № 39, 1986.
62. Рахманько Е. М., Егоров В. В., Таразевич М. Я., Рубинова А. Д. // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 7. С. 773.
63. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Ломако В. Л. // Там же. 1981. Т. 36. № 7. С. 1305.
64. Rakhman'ko E. M., Yakimenka T. M. // 8th Intern. Meeting on Chem. Sensors, Abstract Book. Basel, 2000. P. 416.
65. Лущик Я. Ф., Егоров В. В., Ярошеня Н. И. // Зав. лаб. 1992. Т. 58. № 4. С. 16.
66. Егоров В. В., Павловская Е. А., Лущик Я. Ф. // Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47. № 12. С. 2011.

67. Лушич Я.Ф., Егоров В.В., Рахманько Е.М. и др. // Уч. зап. Тартус. ун-та. 1986. Вып. 743. С. 68.
68. Кутас И.М., Рахманько Е.М., Гонсалес И. // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46. № 11. С. 2193.
69. Гулевич А.Л., Цыганов А.Р., Рахманько Е.М., Боровский Е.С. // А.с. СССР № 1516934. Оpubл. в БИ № 39, 1989.
70. Денис Р.Т., Рахманько Е.М., Гулевич А.Л., Старобинец Г.Л. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1985. № 6. С. 9.
71. Цыганов А.Р., Гулевич А.Л., Гурбан А.К., Рахманько Е.М. // Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44. № 6. С. 1142.
72. Гулевич А.Л., Цыганов А.Р., Рахманько Е.М., Май Тхи Туэт Чинь. // Там же. 1989. Т. 44. № 12. С. 2195.
73. Цыганов А.Р., Гулевич А.Л., Булак Т.В. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1990. № 6. С. 9.
74. Гулевич А.Л., Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л. и др. // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. № 9. С. 1715.
75. Гулевич А.Л., Рахманько Е.М., Снигирева Н.М. // Патент № 2011986 РФ. Оpubл. в БИ № 8, 1994.
76. Гулевич А.Л., Рахманько Е.М., Кийко Т.Н. // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 4. С. 1.
77. Гулевич А.Л., Рахманько Е.М., Подтероб А.П. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 5. С. 850.
78. Егоров В.В., Рахманько Е.М., Ратько А.А., Пронина И.А. // Вести НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2003. № 3. С. 24.
79. Репин В.А., Егоров В.В., Старобинец Г.Л. // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. № 7. С. 1318.
80. Егоров В.В., Репин В.А. // Там же. 1994. Т. 49. № 7. С. 670.
81. Погодина Л.И., Егоров В.В., Репин В.А., Овсянникова Т.А. // Вести НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 1996. № 2. С. 14.
82. Егоров В.В., Репин В.А., Капуцкий В.Е. // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51. № 10. С. 1060.
83. Егоров В.В., Репин В.А. // Там же. 1995. Т. 50. № 4. С. 463.
84. Болотин А.А., Егоров В.В. // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2006. № 1. С. 18.
85. Егоров В.В., Репин В.А. // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. № 12. С. 1966.
86. Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л., Лещев С.М., Румянцев И.Ю. // Докл. АН БССР. 1985. Т. 29. № 8. С. 724.
87. Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Румянцев И.Ю., Лещев С.М. // Вести НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 1986. № 6. С. 28.
88. Лещев С.М., Румянцев И.Ю., Рахманько Е.М. и др. // А.с. СССР № 1353772. Оpubл. в БИ № 43, 1987.
89. Лещев С.М., Мельситова И.В., Фурс С.Ф. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 5. С. 962.
90. Лещев С.М., Мельситова И.В. // Нефтехимия. 1993. Т. 33. № 2. С. 185.
91. Лещев С.М., Онищук В.И. // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 61. № 8. С. 1796.
92. Лещев С.М., Онищук В.И. // Нефтехимия. 1989. Т. 29. № 4. С. 356.
93. Лещев С.М., Фурс С.Ф., Мельситова И.В. // А.с. СССР № 1694625.
94. Лещев С.М., Фурс С.Ф., Рахманько Е.М. и др. // А.с. СССР № 1729104.
95. Лещев С.М., Рахманько Е.М., Халецкая Т.К. и др. // А.с. СССР № 943221. Оpubл. в БИ № 20, 1982.
96. Рахманько Е.М., Матевосян Р.О., Лещев С.М. и др. // А.с. СССР № 1154279. Оpubл. в БИ № 17, 1985.
97. Фурс С.Ф., Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л. и др. // А.с. СССР № 1089082. Оpubл. в БИ № 16, 1984.
98. Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л., Фурс С.Ф. и др. // А.с. СССР № 1432046. Оpubл. в БИ № 39, 1988.
99. Лещев С.М., Фурс С.Ф., Рахманько Е.М. // А.с. СССР № 1505960. Оpubл. в БИ № 33, 1989.
100. Лещев С.М., Онищук В.И. // А.с. СССР № 1622361. Оpubл. в БИ № 3, 1991.
101. Лещев С.М., Онищук В.И., Рахманько Е.М. // А.с. СССР № 1525135. Оpubл. в БИ № 44, 1989.
102. Лещев С.М., Новик Н.П. // Нефтехимия. 2002. Т. 43. № 1. С. 90.
103. Лещев С.М., Новик Н.П., Онищук В.И., Синькевич А.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 10. С. 1802.
104. Лещев С.М., Синькевич А.В., Фурс С.Ф. // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. С. 114.
105. Лещев С.М., Заяц М.Ф., Юрченко Р.А., Винарский В.А. // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2007. № 1. С. 21.
106. Заяц М.Ф., Юрченко З.Ф., Лещев С.М., Винарский В.А. // Там же. С. 30.
107. Лещев С.М., Заяц М.Ф., Юрченко Р.А., Винарский В.А. // Вести НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2007. № 2. С. 26.
108. Мечковский С.А., Акинчиц Е.А. // Коллоид журн. 1978. № 3. С. 559.
109. Санкевич Н.А., Трифонова А.Н., Радкевич Т.И., Мечковский С.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. Вып. 3. С. 520.
110. Санкевич Н.А., Гайшун В.Е., Божко О.В. и др. // Свиридовские чтения. 2006. Вып. 3. С. 88.
111. Воробьева С.А., Лесникович А.И., Мечковский С.А. // Гальванотехника и обработка поверхности: Материалы Всерос. науч.-практ. конф., Москва, 1–3 июня 1999 г. М., 1999. С. 26.

Поступила в редакцию 08.09.08.

Владимир Владимирович Егоров – доктор химических наук, профессор.

Александр Львович Гулевич – доктор химических наук, профессор.

Сергей Михайлович Лещев – доктор химических наук, профессор.

Станислав Антонович Мечковский – доктор химических наук, профессор.

Евгений Михайлович Рахманько – доктор химических наук, заведующий кафедрой.