

Кондратьева Лариса Михайловна,

к.х.н., доцент, Ангарский государственный технический университет,

e-mail: kondrateva_lm@mail.ru

Свердлова Ольга Леонидовна,

к.т.н., доцент, Ангарский государственный технический университет,

e-mail: olgasv273@mail.ru

Добрынина Надежда Николаевна

к.х.н., доцент, Ангарский государственный технический университет,

e-mail: nadya.dobrynina.75@mail.ru

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

Kondratyeva L.M., Sverdlova O.L., Dobrynina N.N.

EXPERIMENTAL STUDY OF THE OPERATION OF ION-EXCHANGE MEMBRANES

Аннотация. Рассмотрена и экспериментально подтверждена возможность использования ионоселективных мембранных систем на основе ализарина и алюминона при измерении количественного состава ионов некоторых трехвалентных металлов в технологических водных средах и сточных водах.

Ключевые слова: ионоселективная мембрана, мембранный модуль, водные растворы, электродно-активное соединение.

Abstract. The possibility of using ion-selective membrane systems based on alizarin and aluminone in measuring the quantitative composition of ions of certain trivalent metals in technological aqueous media and wastewater is considered and experimentally confirmed.

Keywords: ion-selective membrane, membrane module, aqueous solutions, electrode-active compound.

В настоящее время большое внимание уделяется вопросам экологии и охране окружающей среды. Поэтому создание экологически безопасных, мало-затратных, экономически и технологически обоснованных процессов переработки отходов, получения на их основе полезных и необходимых продуктов, а также способов детектирования компонентов в водных средах является весьма актуальной задачей. К таким технологическим процессам можно отнести мембранные процессы.

Цель настоящей работы – провести исследования по функционированию ионообменных мембран и применению их в качестве детекторов трехвалентных металлов в технологических растворах электролитов.

В качестве электродно-активного соединения (ЭАС) ионообменных мембран использовались соединения трифенилметилового ряда, что позволяет эффективно связывать детектируемые ионы металлов и, как следствие, получать высокоселективные потенциометрические сенсоры.

В соответствии с поставленной задачей были изготовлены мембраны на основе алюминона ($C_{22}H_{23}O_9N_3$), ализарина ($C_{14}H_8O_4$). Мембраны на основе указанных соединений являются основным элементом мембранного модуля, с

помощью которого проводились дальнейшие измерения. Изучение основных характеристик осуществляли с помощью ионометрического метода.

Проведенные исследования показали, что алюминон и ализарин способны образовывать устойчивые комплексы с ионами Al^{3+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} . Работа с такими ионоселективными мембранами приводит к хорошо воспроизводимым и устойчивым во времени результатам. Из рисунка 1 видно, что стабильность и воспроизводимость нулевой линии здесь оказались наилучшими [1].

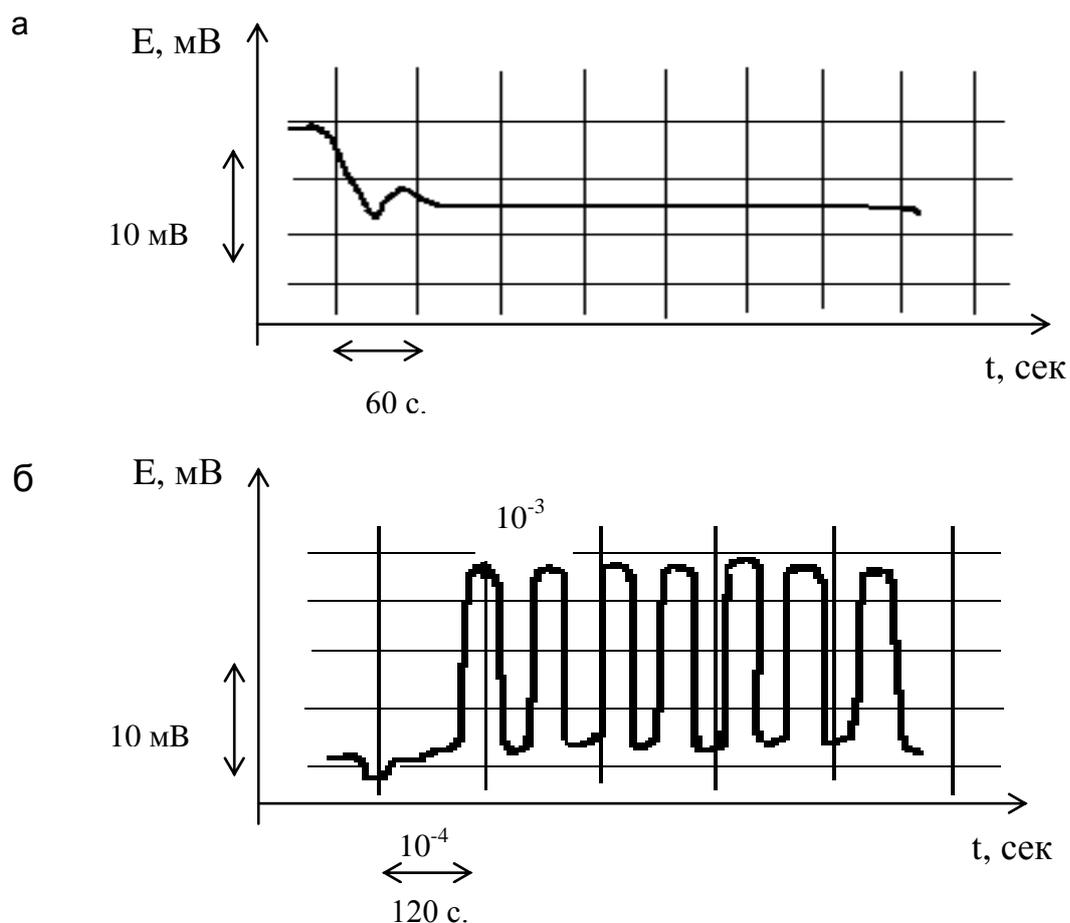


Рисунок 1 – Потенциалобразование алюминия с ализарином: а) нулевая линия: концентрация ионов Al^{3+} , концентрация ЭАС – $4 \cdot 10^{-5}$ моль·л $^{-1}$; б) интервал концентрации ионов Al^{3+} $1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$

После проведенных исследований влияния концентрации ЭАС на основные электрохимические характеристики мембраны была выбрана оптимальная концентрация ЭАС, и она составила $4 \cdot 10^{-5}$ моль·л $^{-1}$. При большей концентрации усиливается дрейф нулевой линии, а сигнал, отвечающий равновесному состоянию, уменьшается. При уменьшении концентрации ЭАС увеличивается влияние на сигнал фона (наблюдается усиление флуктуации).

Время установления равновесного потенциала при детектировании ио-

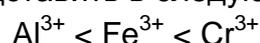
нов Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} достаточно мало. Оно составляет около 30 с в области высоких концентраций, 1-2 минуты в более разбавленных растворах, и является практически одинаковым для обеих мембран для всех металлов.

Из полученных результатов следует, что устойчивые соединения с алюминоном образуются в интервале концентраций для Al^{3+} – от $1 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹ до $1 \cdot 10^{-1}$ моль·л⁻¹, для Fe^{3+} – от $1 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹ до $1 \cdot 10^{-1}$ моль·л⁻¹ и для Cr^{3+} – от $2 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹ до $1 \cdot 10^{-1}$ моль·л⁻¹.

Рассматриваемые мембраны демонстрируют отклик в широком интервале концентраций, низкий предел обнаружения, хорошую воспроизводимость результатов. Так, при работе с изучаемыми мембранами можно определять достаточно низкие концентрации ионов металлов (например, алюминия 0,1-1 мкг/мл), что сопоставимо с другими электрохимическими методами [2].

Поскольку применение изучаемых мембран предусмотрено для работы в технологических растворах и сточных водах промышленных предприятий, значение pH которых лежат в достаточно широком диапазоне, необходимо учитывать рабочие области pH разработанных мембран [3]. Эксперимент показал, что концентрация исследуемого раствора влияет на рабочую зону pH мембраны. Так, например, кислотно-щелочные интервалы работы мембран, селективных к ионам Al^{3+} , составляют pH \approx 2-5, к ионам Fe^{3+} – pH \approx 2-5, к ионам Cr^{3+} – pH \approx 2-7 [1].

Эксперименты по изучению избирательности мембран показали, что мембраны на основе двух ЭАС проявляют высокую селективность к трехзарядным катионам в присутствии одно- и двухзарядных ионов металлов. Это связано с тем, что устойчивость комплексов увеличивается с увеличением заряда иона. Для металлов, имеющих одинаковый заряд, устойчивость комплексов увеличивается с уменьшением ионного радиуса металла [4]. Ряд селективности трехзарядных катионов металлов изменяется в зависимости от ионных радиусов, значения которых можно представить в следующем порядке:



Из всех указанных катионов трехзарядных металлов доминирующее положение имеют ионы Al^{3+} . Так, например, коэффициент селективности мембраны в присутствии ионов хрома составляет 1,31, в присутствии ионов железа – 1,10. Но когда в растворе присутствует сумма трехзарядных катионов, они оказывают мешающее влияние друг на друга. Поэтому при детектировании ионов Fe^{3+} ионы Al^{3+} должны отсутствовать, при детектировании ионов Cr^{3+} отсутствовать должны ионы Fe^{3+} и Al^{3+} [1].

На основании полученной хорошей воспроизводимости, мембраны были апробированы на модельных растворах. Лучше всего определяется алюминий, практические примеры подтверждают это. Для ионов Al^{3+} зависимость сигнала от концентрации в диапазоне $8 \cdot 10^{-5}$ -2,7 г/л прямо пропорциональна. После про-

веденных исследований на модельных растворах мембраны были апробированы на промышленных образцах электролитов. В таблице 1 представлены полученные результаты. В качестве сравнительного метода использовали фотометрический метод.

Таблица

Результаты определения металлов в промышленных электролитах, сточных и природных водах ($P=0,95$, $n=5$) (мембрана на основе алюминона)

Электролит	Содержание металла по стандартной методике, г/л	Получено, $\bar{x} \pm \Delta x$, г/л	Отклонение, S
Вода после анодирования	фотометрия Al (III) – 0,060	0,067 ± 0,019	0,014
Природная вода	фотометрия Al (III) – 0,024 мг/л	0,025 ± 0,011	0,012
Входящие хозяйственные стоки (БОС-2)	фотометрия Al (III) – 0,115 мг/л	0,118 ± 0,019	0,016
Входящие хозяйственные стоки (БОС-2)	фотометрия Fe (III) – 0,760 мг/л	0,758 ± 0,020	0,014

Из полученных данных видно достаточно высокую точность детектирования ионов Al^{3+} , Fe^{3+} , отсутствие значимой систематической погрешности, удовлетворительную воспроизводимость результатов. Данные таблицы подтверждаются актами заводских испытаний. Разработанный модуль был испытан на технологической установке по очистке промывной воды методом выпаривания. На рисунке 2 приведена технологическая схема, на которой проводились испытания. Метод очистки промывной воды является безотходной операцией нанесения гальванического покрытия, так как в ванну нанесения покрытия полностью возвращаются компоненты электролита, вынесенные с деталями, а в промывную ванну – чистая вода. С помощью указанного измерительного блока (10) осуществлялся контроль за количественным составом промывной воды и электролита.

Проведенные исследования и полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что предлагаемые мембраны пригодны для контроля состава промышленных электролитов, природных и сточных вод, как в лабораторных, так и в промышленных условиях.

Из полученных результатов можно сформулировать вывод о широких областях использования исследованных систем на основе синтетических ионообменных мембран. Мембраны на основе алюминона и ализарина могут быть использованы для достаточно чувствительных определений в качестве детектора ионов металлов в жидких средах. Разработанные ПВХ-мембраны апробированы в условиях реального технологического процесса в качестве детектора ионов металлов.

Результаты показали высокую сходимость с данными, полученными по известным методикам, предоставленными промышленными предприятиями. Рассмотренные мембранные системы пригодны для осуществления контроля за количественным составом ионов металлов в электролитах гальванического производства, а также природных и сточных водах.

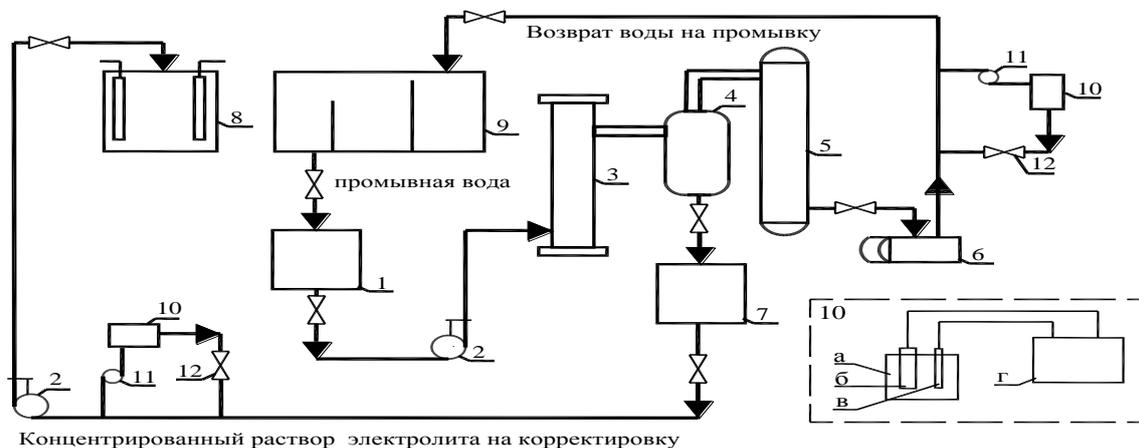


Рисунок 2 – Технологическая схема очистки промывной воды методом выпаривания: 1 – сборник промывной воды; 2 – насос; 3, 4, 5 – вакуум-выпарная установка (3 – испаритель, 4 – сепаратор, 5 – холодильник); 6 – вакуумный насос; 7 – сборник концентрированного регенерированного раствора; 8 – ванна нанесения покрытия; 9 – каскадная ванна промывки; 10 – измерительный блок (а – ячейка, б – мембранный модуль, в – электрод сравнения, г – регистрирующий прибор); 11 – насос-дозатор; 12 – клапан для микрорасхода

ЛИТЕРАТУРА

1. Быкова Л.М. Исследование мембранных процессов в равновесных условиях с применением метода графов: дис. канд. хим. наук: 05.17.08: защищена 16.03.2007: утв. 8.06.2007 / Быкова Лариса Михайловна. АГТА, 2007. 146 с. – Библиогр.: с. 136-146.
2. Ватаман И.И., Пиктилий Б.Ф. Ковенное хроновольтамперометрическое определение алюминия // Журнал аналитической химии. 1990. Т.45, №1. – С. 126-130.
3. Евсевлеева Л.Г., Петрухин О.М., Урусов Ю.И. Ионметрическое определение тетрафторборат-ионов в электролитах гальванического производства методом непрерывного проточного анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1992. №1. – С.15-16.
4. Басоло Ф, Джонсон Р. Химия координационных соединений. М., 1966. 196 с.