

**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  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ . 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].

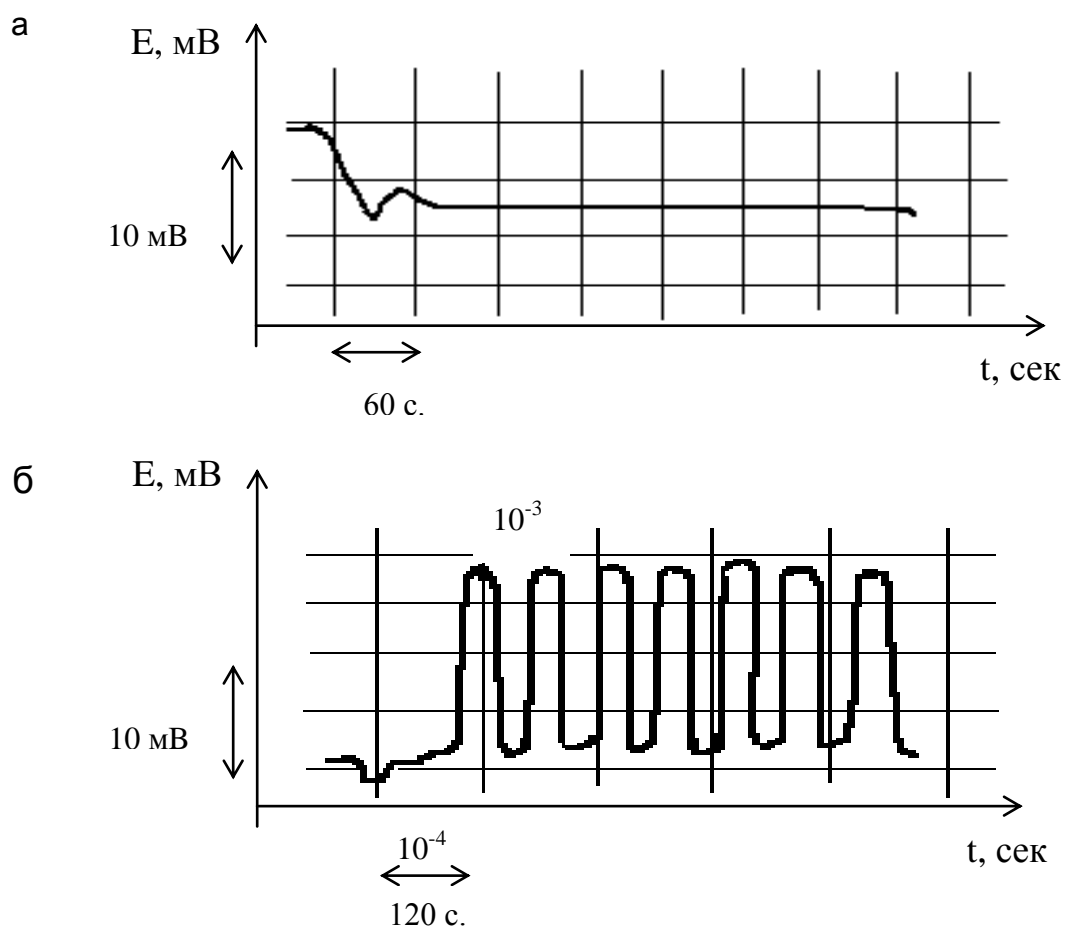


Рисунок 1 – Потенциалобразование алюминия с ализарином: а) нулевая линия: концентрация ионов  $\text{Al}^{3+}$ , концентрация ЭАС –  $4 \cdot 10^{-5}$  моль·л $^{-1}$ ; б) интервал концентрации ионов  $\text{Al}^{3+}$   $1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-4}$  моль·л $^{-1}$

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-

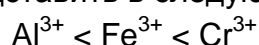
нов  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  достаточно мало. Оно составляет около 30 с в области высоких концентраций, 1-2 минуты в более разбавленных растворах, и является практически одинаковым для обеих мембран для всех металлов.

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

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.

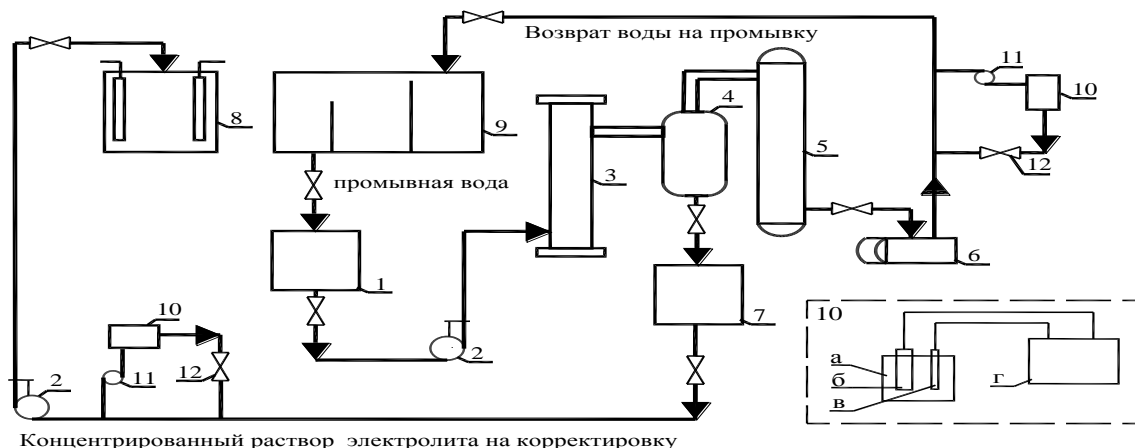


Рисунок 2 – Технологическая схема очистки промывной воды методом выпаривания: 1 – сборник промывной воды; 2 – насос; 3, 4, 5 – вакуум-выпарная установка (3 – испаритель, 4 – сепаратор, 5 – холодильник); 6 – вакуумный насос; 7 – сборник концентрированного регенерированного раствора; 8 – ванна нанесения 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.