

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ЭЛЕКТРОДНОЙ МЕМБРАНЫ, НА РАБОТУ NI-СЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ИОНОВ НИКЕЛЯ (LL) В ВОДНЫХ СРЕДАХ**

*Е.А. Данилова к.х.н., доцент, Л.Н. Ольшанская, д.х.н., профессор  
Саратовский ГТУ имени Гагарина Ю.А.,  
410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77, 8-927-222-75-67,  
E-mail: ecos123@mail.ru*

**Аннотация:** Исследовано влияние природы растворителей (бензиловый спирт и хлорфенол), используемых для изготовления полимерной электродной мембраны твердофазного никельселективного электрода на основе никельгексационоферратов ( $\{Ni_2[Fe(CN)_6]\}$ ), иммобилизованных в полиэтилентерефталатную (ПЭТФ) матрицу для определения ионов никеля в водных средах. Установлено, что мембраны, полученные на основе бензилового спирта имеют более высокие электродные показатели по сходимости и воспроизводимости потенциалов, стабильности работы, низком дрейфе и времени отклика электрода по сравнению с мембранами на основе хлорфенола и могут быть рекомендованы к использованию в никель селективных электродах.

**Abstract:** The influence of the nature of the solvents (benzyl alcohol and chlorophenol) used to fabricate a polymer electrode membrane of a solid-phase nickel selective electrode based on nickel-hexacetanoferrates ( $\{Ni_2 [Fe (CN) 6]\}$ ) immobilized in a polyethylene terephthalate (PET) matrix for the determination of nickel ions in aqueous media . It has been established that membranes obtained on the basis of benzyl alcohol have higher electrode indices for the convergence and reproducibility of potentials, stability of operation, low drift and electrode response time compared to chlorophenol-based membranes, and can be recommended for use in nickel selective electrodes.

Потенциометрия с использованием ионоселективных электродов (ИСЭ) давно и довольно широко применяется в химии, медицине, мониторинге объектов окружающей среды, на производстве, благодаря высокой селективности, точности результатов, скорости проведения анализа и возможности автоматизации [1, 2]. Разработка и использование высокочувствительных ионоселективных электродов для определения тяжелых металлов, в частности ионов никеля в объектах окружающей среды, особенно актуальна в связи с широким распространением этих веществ, с одной стороны, и отсутствием удобных методов их контроля, с другой.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния природы растворителя, используемого для изготовления полимерной электродной мембраны разработанного авторами [3] твердофазного никельселективного электрода на основе никельгексационоферратов ( $\{Ni_2[Fe(CN)_6]\}$ ), иммобилизованных в полиэтилентерефталатную (ПЭТФ) матрицу для определения ионов никеля в водных средах.

Объектами изучения были два типа электродов с мембранами, полученными на основе различных растворителей для ПЭТФ: бензилового спирта (ИСЭ №1) и хлорфенола (ИСЭ №2), в соотношении основных компонентов 1:50.

Модельные растворы  $NiSO_4$ ,  $Ni(NO_3)_2$  и  $NiCl_2$  в диапазоне концентраций  $C=10^{-6} \div 1$  моль/л готовили из точных навесок солей, марки ч.д.а путем последовательного двукратного разбавления дистиллированной водой.

Критериями оценки работы ИСЭ выбраны параметры: сходимость, воспроизводимость и стабильность работы ИСЭ, время отклика, дрейф потенциала (D), электродная функция. Эти данные были получены при анализе серии потенциометрических измерений электродов двух изучаемых составов в 3-х параллельных измерениях на потенциостате «Р-30» при температуре 293 К относительно хлорсеребряного электрода сравнения (ХСЭ) марки ЭВЛ-1. Электродная функция рассчитана из графической зависимости величины стационарного потенциала (Ест) от  $I_gC$ .

Для статистической обработки полученных результатов исследований применяли три вида анализа: для расчёта среднего значения и выявления статической ошибки применялись описательные статистики, для установления различия средних значений потенциалов - дисперсионный анализ, а для нахождения зависимости между равновесными потенциалами и концентрациями ионов никеля - регрессионный анализ.

Результаты по сходимости Ni-СЭ с различными растворителями представлены на (рис.1, 2), по воспроизводимости – на рис. 3.

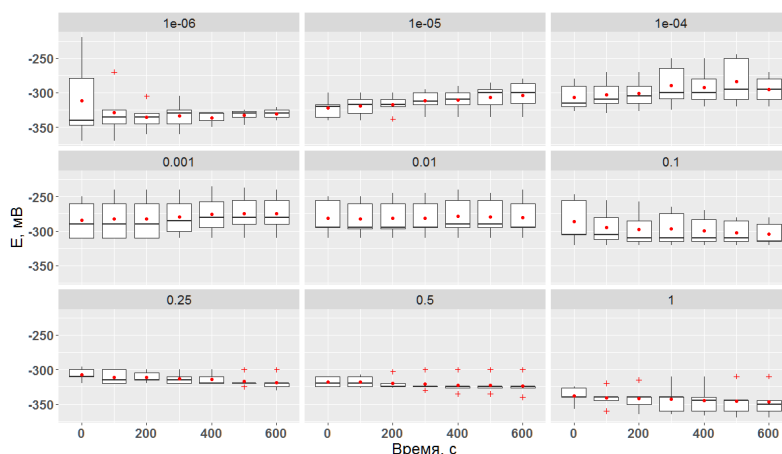


Рис. 1. Диаграмма размахов потенциалов ИСЭ №1 в растворах никеля с концентрациями  $Ni^{2+}$ : от  $10^{-6}$  до 1 М. Нижние и верхние границы «ящиков» - 0,25 и 0,75 квартили, горизонтальные линии внутри – медианы, знаком ● отмечены средние арифметические значения E по 5 измерениям (n=5), знаком + – потенциальные «выбросы»

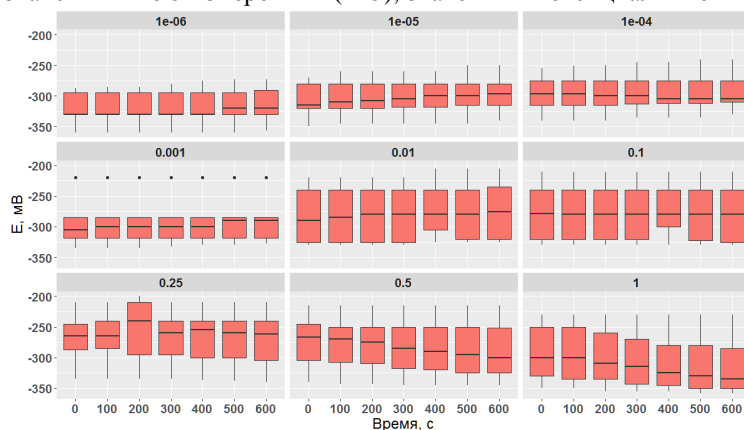


Рис. 2. Рисунок – диаграмма размахов потенциалов ИСЭ №2 в растворах никеля с разными концентрациями  $Ni^{2+}$ : от  $10^{-6}$  до 1 М. Нижние и верхние границы «ящиков» - 0,25 и 0,75 квартили, горизонтальные линии внутри – медианы (n=5), знаком ● – потенциальные «выбросы».

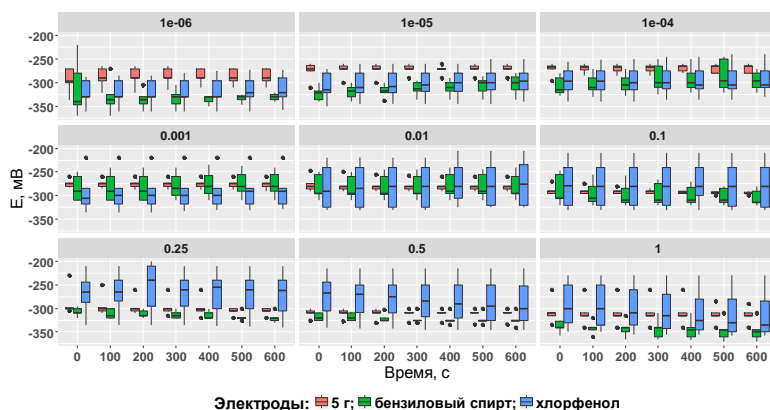


Рис. 3. Диаграмма размахов потенциалов трёх никель-селективных электродов в растворах никеля с концентрациями  $Ni^{2+}$ : от  $10^{-6}$  до 1 М. Нижние и верхние границы «ящиков» - 0,25 и 0,75 квартили, горизонтальные линии внутри – медианы (n=5), знаком ● – потенциальные «выбросы»

Проведенный анализ показал, что работа Ni-СЭ с мембраной, полученной на основе бензилового спирта характеризуется хорошей сходимостью, значительная дисперсия установлена для потенциала (E) электрода в растворе с концентрацией  $\text{Ni}^{2+}$  равной  $10^{-6}$  М в начальный момент времени, причем к концу регистраций разбросы потенциала снижаются и коэффициент вариации (KV) принимает значение  $\sim 2,3$  %. В растворах с концентрациями ионов никеля  $\text{Ni}^{2+}$   $10^{-4} \div 10^{-3}$  М,  $10^{-2}$  М и 0,1 М KV потенциалов электрода были меньше и, не превышали 10 %, что свидетельствует о хорошей сходимости данных.

Величины E, мВ для Ni-СЭ с мембраной, полученной на основе хлорфенола в растворах с концентрацией ионов никеля  $\text{Ni}^{2+}$   $10^{-6} \div 10^{-3}$  М, и 0,1 – 1,0 М характеризуется значительной дисперсией (KV превышает 10 %, для всех концентраций и к концу регистрации возрастает).

Для решения вопроса об однородности дисперсий E в растворах с каждой изученной концентрацией в разные моменты времени (от 0 до 600 с) использовали критерий Кохрена (Cochran's test), который обладает достаточной мощностью и рекомендован в подобных исследованиях [4]. Расчеты проводили с помощью статистического пакета R [5]. Критический уровень значимости принимали равным  $\alpha = 0,05$  (гипотеза об однородности дисперсий отвергалась, если рассчитанное значение было меньше 0,05).

Было показано, что лишь в растворе  $\text{Ni}^{2+}$  с концентрацией  $10^{-6}$  М, в начальный момент времени  $\tau=0$  дисперсия потенциала E значимо отличалась от дисперсий в прочие моменты фиксации потенциала для данной концентрации. Для остальных концентраций дисперсии были однородны.

Результаты сравнения остальных параметров ИСЭ приведены в (табл.1), из которой видно, что с увеличением концентрации растворов дрейф рассматриваемых ИСЭ снижается и к 0,1 моль/л становится равным 0. Зависимость времени отклика электрода от концентрации раствора  $\text{NiSO}_4$  для ИСЭ с разным составом мембраны различна, для ИСЭ № 1 время отклика увеличивается с ростом концентрации, а для ИСЭ № 2 зависимость экстремальная и время отклика для всех концентраций выше, чем для ИСЭ №1.

Стабильность работы ИСЭ № 1 и № 2 практически одинакова во всем исследуемом диапазоне концентраций, за исключением точки выброса 0,001 М, где исследуемый параметр в два раза больше остальных значений.

Для выбора электрода, который более удобен для аналитических целей, выполнили исследование в координатах E - lgC (рис. 4).

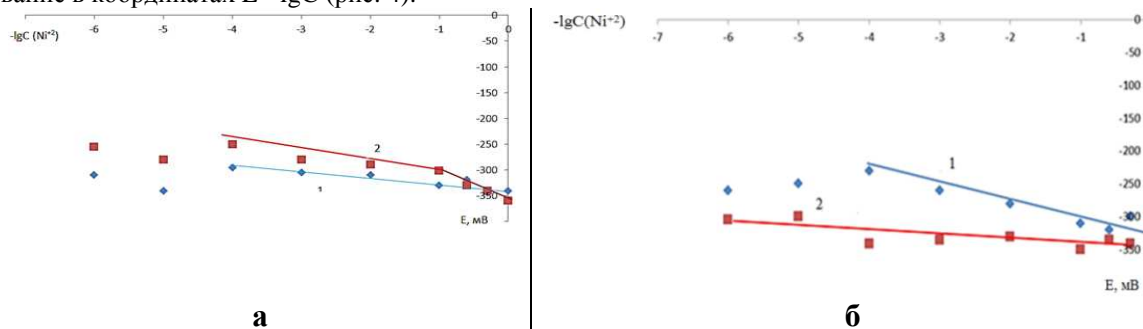


Рис. 4. Электродная функция NiСЭ в растворах  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  (а) и  $\text{NiSO}_4$  (б): 1-ИСЭ №1;2- ИСЭ№2

Величина электродной функции ( $\sim 30$  мВ) для Ni-СЭ № 1 и № 2 в растворах сульфата никеля соответствует теоретической Нернстовской зависимости для 2-х зарядных ионов, но для электрода № 2 область определения ионов никеля (II) она более узкая (от -1 до -4 по логарифмической шкале концентрации), в то время как для электрода № 1 область определения составляет от -1 до -6 (рис. 4 (б)). Крутизна электродной функции в растворе нитрата никеля (рис.4 а) соответствует теоретическому Нернстовскому наклону только для электрода № 1, на электроде № 2 значение угла наклона 10 мВ, что указывает на возможное протекание параллельных реакций на электроде, либо на мешающее влияние нитрат ионов.

Таким образом, можно сделать вывод о невозможности использования мембраны, полученной на основе хлорфенола, для потенциометрического определения ионов никеля. Кроме того, хлорфенол более токсичный, хуже отмывается от мембраны. Уступает ИСЭ № 2 ИСЭ № 1 и по механической прочности и по возможности хранения электрода.

Полученные данные о мембране на основе бензилового спирта свидетельствуют о высоких электродных показателях: сходимости и воспроизводимости потенциалов, стабильности работы, низком дрейфе и времени отклика электрода. Таким образом, она по всем исследуемым показателям превосходит мембрану на основе хлорфенола и может быть рекомендована к использованию в никель селективных электродах.

Литература.

1. Хейфец, Л.Я. Возможности и перспективы использования вольтамперометрии в анализе и очистке природных и сточных вод / Л.Я. Хейфец, А.Е. Васюков // Журнал аналитической химии. – 1999. – Т.54, № 5. – С. 431-436.
2. Каблов, В.Ф. Селективные свойства ионообменных материалов, полученных темплатным синтезом / В.Ф. Каблов, Д.А. Кондруцкий, М.В. Судничина // Фундаментальные исследования.- 2011.- № 8–3.- С. 637-640.
3. Твердофазный никельселективный электрод для потенциометрического контроля объектов окружающей среды / Е.А. Данилова, Л.Н. Ольшанская, Т.Ю. Хомутова, О.П. Сидоровнина // Экология и промышленность России . - 2016. - Т. 20, № 1. - С. 14-17.
4. Гайдышев, И.Г. Анализ и обработка данных: специальный справочник / И.Г. Гайдышев .-СПБ: Питер, 2001.-752 с.
5. Мاستицкий, С.Э. Статистический анализ и визуализация данных с помощью R. / С.Э. Мاستицкий, В.К. Шитиков, 2014. – 401 с. [Электронный ресурс]: Электронная книга.- Режим доступа: <http://r-analytics.blogspot.com>.

#### КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ

*Е.В. Карлова, Т.В. Конькова, к.т.н, доцент*

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева*

*125047, Москва Миусская пл. 9, тел. (499)978-86-60*

*E-mail: karl.elen@yandex.ru*

**Аннотация:** Исследованы особенности окислительной деструкция органических красителей пероксидом водорода в водных растворах в присутствии  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатора. Адсорбция красителей на поверхности катализатора в процессе катализа зависит от размера их молекул и в целом положительно влияет на окисление, однако крупные молекулы красителя могут блокировать активные центры катализатора и замедлять процесс окисления.

**Abstract:** The features of oxidative destruction of organic dyes by hydrogen peroxide in aqueous solutions in the presence of  $\text{Co} / \text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst are studied. Adsorption of dyes on the surface of the catalyst during the catalysis depends on the size of their molecules and generally has a positive effect on the oxidation, however large dye molecules can block the active sites of the catalyst and slow down the oxidation process.

В настоящее время вопрос о защите окружающей среды является одним из приоритетных, так как ее загрязнение оказывает существенное негативное влияние на здоровье человека. В воды попадают промышленные и бытовые отходы, содержащие соли различных металлов, яды, пестициды, удобрения, моющие средства, радиоактивные вещества. Одним из источников загрязнения гидросферы являются промышленные сточные воды, содержащие большое разнообразие органических соединений, некоторые из которых являются токсичными. Стоки текстильной промышленности загрязнены рядом разнообразных органических красителей. Уменьшение экологической нагрузки на окружающую среду может быть достигнуто, прежде всего, за счет исключения или резкого снижения сброса вредных веществ в сточные воды.

Среди существующих методов очистки сточных вод каталитическое окисление органических веществ является эффективным методом. Данный процесс является практически необратимым и при наличии подходящих катализаторов позволяет полностью превратить токсичные органические вещества в безвредные продукты углекислый газ и воду. Окисление органических веществ, в том числе красителей, пероксидом водорода с помощью гетерогенных катализаторов (процесс типа Фентона), является одним из перспективных способов обезвреживания сточных вод промышленных предприятий [1-3]. Гетерогенные катализаторы, по сравнению с гомогенными позволяют проводить катали-