
ХИМИЯ

УДК 543.555; 543.41

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ ПРЯМОЙ КОНДУКТОМЕТРИИ И ЭМИССИОННОЙ ФОТОМЕТРИИ ПЛАМЕНИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ДИФФУЗИОННЫХ СВОЙСТВ КАТИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ МК-40

Я.Р. Беспалова, В.И. Васильева

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Поступила в редакцию 06.05.2025 г.

Аннотация. В работе изучены возможности и ограничения применения методов прямой кондуктометрии и эмиссионной фотометрии пламени для анализа разбавленных растворов хлорида натрия. Объектами исследования являлись модельные растворы хлорида натрия и растворы пермеата, полученные при диффузии соли через сульфокатионообменные мембранны МК-40. Концентрации хлорида натрия в растворах находились в диапазоне $10^{-5} - 10^{-4}$ моль/дм³. Выбор диапазона концентраций разбавленных растворов обусловлен сопоставимыми величинами в пермеате, характерными для процессов диффузионного диализа.

Метрологический анализ градуировочных зависимостей аналитических методов выявил, что полученные функции являются линейными в выбранном диапазоне молярных концентраций и имеют вид $y = (3,9 \pm 0,7) + (121 \pm 12) \cdot 10^3 \cdot C$ и $y = (873 \pm 19) \cdot 10^3 \cdot C$ для прямой кондуктометрии и эмиссионной фотометрии пламени соответственно. Коэффициенты детерминации составляли не менее 0,99. Выявлена область коридора ошибок на градуировочных графиках относительно линии регрессии. Установлено, что для обоих методов наиболее узкие доверительные интервалы соответствуют средней величине исследуемого диапазона концентраций. Показано, что величины пределов обнаружения хлорида натрия, рассчитанные по $3s$ -критерию, для прямой кондуктометрии и эмиссионной фотометрии пламени имеют сопоставимые величины $(3-5) \cdot 10^{-6}$ М.

Экспериментально установлено, что меньшую относительную погрешность определения концентрации раствора хлорида натрия дает метод эмиссионной фотометрии пламени. В изученном интервале концентраций относительная погрешность определения методами кондуктометрии и эмиссионной фотометрии пламени не превышала 7% и 3% соответственно. Выявлено уменьшение погрешности определения в 2-3 раза с ростом концентрации раствора соли в диапазоне $10^{-5} - 10^{-4}$ моль/дм³.

Сравнительный анализ воспроизводимости и средних величин при определении концентраций хлорида натрия в модельных растворах на основе критерия Фишера и t -критерия показал, что выборочные совокупности результатов методов кондуктометрии и эмиссионной фотометрии пламени имеют однородный и равноточный характер, являются набором одной генеральной выборки, а их различия носят случайный характер.

Анализом объединенных выборок, полученных при определении концентраций хлорида натрия в пермеате установлена взаимосвязь между диффузионными свойствами мембран и размерами частиц ионообменной смолы. Выявлено, что с уменьшением размера частиц увеличивается концентрация в пермеате и диффузионный поток хлорида натрия через мембрану, что согласуется с результатами известных работ в данной области.

Ключевые слова: кондуктометрия, эмиссионная фотометрия пламени, гетерогенная мембрана, размер частиц сульфокатионообменной смолы, диффузионная проницаемость.

Диффузионные характеристики мембран играют значительную роль в процессах электродиализа и диализа [1, 2]. В основе определения

диффузионной проницаемости мембран лежит классический подход, который основан на измерении количества электролита, перемещенного из раствора соли определенной концентрации под

воздействием диффузионных сил через анализируемую мембрану в так называемую «чистую воду» [3]. Для измерения диффузионных потоков компонентов и установления интегрального коэффициента диффузионной проницаемости сульфокатионообменной мембранны возникает необходимость определения концентраций разбавленных растворов хлорида натрия. Анализ научных публикаций показывает, что в основном для этой цели используют метод прямой кондуктометрии [4, 5], гораздо реже применяют метод эмиссионной фотометрии пламени [6].

Кондуктометрия является электрохимическим методом, основанным на измерении удельной электропроводности (или сопротивления) различных растворов электролитов в широком интервале концентраций [7]. Электропроводность растворов электролитов возникает благодаря диссоциации растворенного вещества и перемещению ионов под влиянием внешнего электрического поля. В процессе электрической проводимости участвуют как катионы, так и анионы, поэтому каждый из ионов вносит свой вклад в общую проводимость раствора. Методом прямой кондуктометрии по величине электропроводности определяют суммарную концентрацию различных ионов в растворе. Определение основано на том, что в разбавленных растворах электрическая проводимость увеличивается прямо пропорционально с ростом концентрации электролита, то есть с числом ионов в растворе [8]. Преимущества метода заключаются в простоте измерений, чувствительности и экспрессности. Нижняя граница определяемых концентраций компонентов обычно составляет до 10^{-6} моль/дм³ при сравнительно малой относительной погрешности определения менее 2%. Недостаток метода состоит в малой селективности регистрируемого аналитического сигнала, так как электропроводность раствора является аддитивной величиной. Поэтому прямую кондуктометрию используют для определения концентрации растворов сравнительно редко.

Эмиссионная фотометрия пламени представляет собой метод спектроскопического количественного анализа элементов, который основывается на измерении интенсивности электромагнитного излучения, испускаемого атомным паром определяемого элемента в пламени [9]. Степень интенсивности спектральной линии служит мерой концентрации элемента, что позволяет проводить количественный анализ. Обычно щелочные и щелочноземельные металлы способны давать достаточно мощное излучение, что делает их легко определимыми с помощью

метода эмиссионной фотометрии пламени [10]. Достоинствами метода эмиссионной фотометрии пламени являются высокая чувствительность (до 10^{-7} моль/дм³), точность (относительное стандартное отклонение измерений 1-5 %), высокая селективность и экспрессность.

Цель работы состояла в исследовании возможности и преимуществ применения методов прямой кондуктометрии и эмиссионной фотометрии пламени для анализа разбавленных растворов хлорида натрия при изучении диффузионных свойств экспериментальных гетерогенных мембран МК-40.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объекты и методы исследования. Объектами исследования являлись модельные растворы хлорида натрия и растворы пермеата, полученные при диффузии хлорида натрия через экспериментальный и коммерческий образцы гетерогенных сульфокатионообменных мембран МК-40 (ООО «ИП «Щекиноазот», Россия). Гетерогенная мембрана МК-40 является композитом частиц катионообменной смолы КУ-2-8 с частицами полиэтилена (инертное связующее) и армирующей тканью из капрона. Массовая доля сильнокислотного катионообменника, состоящего из сульфированного сополимера дивинилбензола и стирола, в составе мембраны МК-40 составляет 65%. Диаметр частиц ионообменной смолы в экспериментальном образце мембраны составлял <20 мкм, коммерческий образец являлся полидисперсным с диаметром частиц <50 мкм. Для каждого из образцов мембран была проведена кислотно-щелочная предподготовка [11].

Изучение диффузионного переноса хлорида натрия через ионообменные мембранны было выполнено в двухсекционном диализаторе непрерывного действия, конструкция которого описана в работе [12]. Диффузионные свойства мембранны в стационарных условиях характеризовали величиной диффузионного потока вещества J через мембрану.

Расчет диффузионных характеристик мембранны проводился на основе определения концентрации хлорида натрия в растворе, вытекающем из принимающей секции диализатора (пермеат):

$$J = \frac{CV_{\text{об}}}{S} \quad (1)$$

где J – плотность потока хлорида натрия через мембрану, моль/(м²·с); S – площадь рабочей поверхности мембранны, м²; C – концентрация хлорида натрия в принимающей секции, моль/м³; $V_{\text{об}}$ – объемная скорость раствора в принимающей секции, м³/с.

Концентрацию хлорида натрия в модельных растворах и растворах пермеата определяли одновременно методами эмиссионной фотометрии пламени и кондуктометрии. На пламенно-фотометрическом анализаторе жидкостей ПАЖ-1 (Россия) измерения проводили согласно ГОСТ 26726-2019 методом градуировочного графика [13]. Градуировочные (стандартные) растворы хлорида натрия готовили из реактивов классификации “х.ч.” (ВЕКТОН, Россия). Концентрации хлорида натрия в растворах находились в диапазоне $10^{-5} - 10^{-4}$ моль/дм³. Выбор такого диапазона концентраций разбавленных растворов для построения градуировочной зависимости обусловлен сопоставимыми концентрациями в пермеате, характерными для процессов диффузионного диализа. Стандартные и модельные растворы хлорида натрия готовили из навесок и методом последовательного разбавления. При фотометрировании стандартных растворов для выделения из пламени участка спектра Na был использован соответствующий интерференционный светофильтр. Приемником излучения служил фотоэлемент, а измерительным прибором – микроамперметр на 100 мкА (100 делений). С использованием шести стандартных растворов были построены градуировочные графики в координатах показания микроамперметра (I , мкА) и молярная концентрация (C , моль/дм³) стандартного раствора хлорида натрия.

Концентрацию хлорида натрия в пермеате параллельно определяли на цифровом кондуктометре «Эксперт-002» (ООО «Эконикс-Эксперт», Россия) с помощью кондуктометрического датчика погружного типа УЭП-П-С. Для построения градуировочных графиков использовали стандартные растворы, которые применялись в методе эмиссионной фотометрии пламени. Измерения удельной электропроводности (УЭП) растворов проводили не менее трех раз в режиме термокомпенсации. По полученным усредненным данным строили градуировочные зависимости в координатах УЭП (x) и молярная концентрация (C) стандартного раствора хлорида натрия.

Выявление вида и оценка коэффициентов концентрационной зависимости аналитического сигнала. Обработка результатов измерений методами кондуктометрии и эмиссионной фотометрии пламени проводилась с использованием регрессионного анализа [14]. Доверительный интервал средних экспериментальных величин аналитического сигнала находили с использованием t -критерия (коэффициент Стьюдента) при дове-

рительной вероятности $P = 0,95$. Значения коэффициентов a и b находили по методу наименьших квадратов (МНК).

Величину остаточной дисперсии S_0^2 , характеризующую меру разброса (рассеяния) экспериментальных результатов аналитического сигнала y_i относительно градуировочной прямой, находили согласно:

$$S_0^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - Y_i)^2}{n - 2} \quad (3)$$

где n – число вариантов градуировочной кривой; y_i – экспериментальная величина аналитического сигнала; Y_i – та же величина, рассчитанная из уравнения линейной регрессии; $f=n-2$ – число степеней свободы.

При известном значении остаточной дисперсии аналитического сигнала S_0^2 проводили оценку доверительных интервалов свободного члена и коэффициента регрессии. Для этого рассчитывали дисперсии S_a^2 и S_b^2 , характеризующие погрешность определения коэффициентов a и b :

$$S_a^2 = \frac{S_0^2 \sum_{i=1}^n x_i^2}{n \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (4)$$

$$S_b^2 = \frac{S_0^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (5)$$

где n – число вариантов градуировочной кривой; x_i – значение случайной величины (концентрации); \bar{x} – среднее случайной величины (концентрации); S_a^2 – дисперсия коэффициента a , S_b^2 – остаточная дисперсия; S_b^2 – дисперсия коэффициента b .

Доверительные интервалы (погрешности) для значений коэффициентов a и b вычисляли по формулам:

$$\Delta a = t_{(P, f=n-2)} S_a \quad (6.1)$$

$$\Delta b = t_{(P, f=n-2)} S_b \quad (6.2)$$

где Δa и Δb – доверительные интервалы коэффициентов a и b соответственно; n – число вариантов градуировочной кривой; $t_{(P, f=n-2)}$ – коэффициент Стьюдента.

Значимость отклонений экспериментальных точек оценивали, построив доверительные границы Δy рассеяния величины аналитического сигнала y . Получив уравнение теоретической прямой $y = bx + a$, 95% границы Δy определяли, проведя две линии, параллельные прямой, на расстоянии от нее по оси ординат, равном $\pm 1,96 S_y$ [15]. В этом случае области допустимых значений (так называемые коридоры ошибок) строили по МНК на основании расчетов по следующей формуле:

$$S_y = \pm t(P; f) S_0 \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{n(x - \bar{x})^2}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}} \quad (7)$$

Статистическая оценка предела обнаружения. Предел обнаружения – наименьшее содержание аналита, при котором он может быть обнаружен по данной методике анализа с данной доверительной вероятностью. Согласно статистическому подходу [16], предел обнаружения может быть установлен как концентрация, при которой величина аналитического сигнала y_{min} отличается от величины аналитического сигнала фона $y_{фон}$ более, чем на утроенное стандартное отклонение отклика фона $\pm 3s_{фон}$. Для градуировочной зависимости вида $y=a+bx$ предел обнаружения C_{min} находили в соответствии с формулой:

$$C_{min} = \frac{y_{фон} \pm 3s_{фон} - a}{b} \quad (8)$$

Оценка значимости различия экспериментальных параметров двух выборок. Сопоставление результатов, полученных разными методами, осуществлялось проверкой статистической гипотезы о принадлежности выборок одной генеральной совокупности. Для этого проводилась оценка значимости различия их дисперсий и средних значений. Дисперсии двух выборок экспериментальных результатов определения концентрации хлорида натрия в пермеате методами кондуктометрии и эмиссионной фотометрии пламени проводилось при помощи критерия Фишера [17]. Для двух выборочных совокупностей с дисперсиями S_1^2 и S_2^2 и числами степеней свободы $f_1 = m_1 - 1$ и $f_2 = m_2 - 1$, соответственно, рассчитывали значение $F_{эксп}$, как равное отношению большей дисперсии к меньшей: $F = S_1^2(x)/S_2^2(x)$, где $S_1^2(x) > S_2^2(x)$. Полученный результат экспериментальной величины $F_{эксп}$ сравнивали с критическим (табличным) $F_{табл}$ значением F-распределения при числах степеней свободы f_1 (для выборки с большей дисперсией) и f_2 (для выборки с меньшей дисперсией). Если $F_{табл} \geq F_{эксп}$, то дисперсии однородны и сравниваются равноточные результаты измерения. Воспроизводимость равноточных результатов измерений характеризовали величиной средневзвешенной дисперсии \bar{S}^2 :

$$\bar{S}^2(x) = \frac{f_1 S_1^2 + f_2 S_2^2}{f_1 + f_2} \quad (9)$$

Значимость расхождения средних значений двух выборок с учетом среднего разброса значений в них оценивали по критерию Стьюдента (t-критерию):

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\bar{S}(x)} \sqrt{\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}} \quad (10)$$

где \bar{x}_1 и \bar{x}_2 – средние результаты двух выборок, полученные разными методами; \bar{S}_x – средневзве-

шенное стандартное отклонение. Рассчитанное значение величины t сравнивали с критическим (табличным) табл, которое находят для принятой доверительной вероятности P и числа степеней свободы $f = f_1 + f_2$. При $t > t_{табл}(P, f)$ различие между \bar{x}_1 и \bar{x}_2 носит систематический характер. Если $t < t_{табл}(P, f)$, то расхождение между средними результатами анализа, полученными разными методами, носит случайный характер.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнительный метрологический анализ определения концентрации хлорида натрия в растворе методами прямой кондуктометрии и пламенной фотометрии.

Выбор уравнения градуировочной зависимости. Градуировочные зависимости для определения концентрации хлорида натрия в пермеате кондуктометрическим и методом эмиссионной фотометрии пламени представлены на рис. 1. Для метода эмиссионной фотометрии пламени аналитический сигнал – фототок связан линейной функцией с концентрацией излучающих частиц (рис. 1а). В исследуемом диапазоне разбавленных концентраций хлорида натрия методом прямой кондуктометрии установлено, что удельная электропроводность увеличивается прямо пропорционально росту концентрации (рис. 1б). Соответствующие метрологические характеристики градуировочных графиков приведены в табл. 1 и 2. Доказано, что обе зависимости аналитического сигнала от концентрации хлорида натрия имели линейный характер в диапазоне $10^{-5} - 10^{-4}$ моль/дм³ концентраций градуировочных растворов. Коэффициенты детерминации не превышали величин 0,999.

Указание доверительных интервалов на градуировочных зависимостях относительно линии регрессии (обозначение серым цветом на рис. 1) дало так называемый коридор ошибок [15]. Построение коридора ошибок проводили согласно формуле (7) с учетом статистических оценок коэффициентов a и b (табл. 1 и 2) при $n=6$ и $P=0,95$. Установлено, что крайние точки на обеих градуировочных прямых при одинаковом уровне доверительной вероятности подвержены наибольшему случайному рассеянию в ходе эксперимента. Наиболее узкие доверительные интервалы соответствуют средней величине исследуемого диапазона концентраций градуировочных растворов. Из полученных результатов следует практический вывод о необходимости проведения большего числа параллельных измерений при эксперимен-

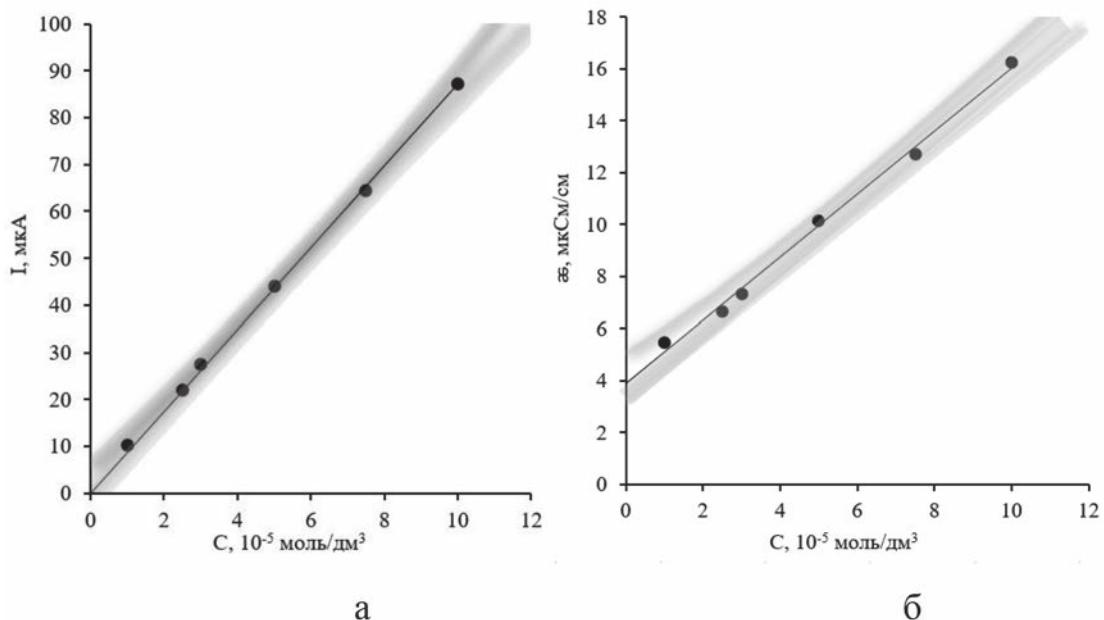


Рис. 1. Концентрационная зависимость аналитического отклика пламенно-фотометрического анализатора (а) и кондуктометра (б) в растворах хлорида натрия

тальном определении концентраций, соответствующих величинам на концах рабочего интервала градуировочной кривой.

Метрологические характеристики градуировочной зависимости, полученной методом эмиссионной фотометрии пламени, представлены в таблице 1.

Оценка значимости величины свободного члена регрессии с использованием критерия Фишера F показала, что $F_{\text{эксп.}} < F_{\text{табл.}} = 2,50 < 2,85$. То есть полученная градуировочная зависимость проходит через начало координат и соответствует виду $y = bx$. Таким образом, инструментальные и фоновые шумы, другие возможные случайные явления, не вносили ощутимого эффекта в анали-

тический сигнал. Расчет величины коэффициента детерминации R^2 выявил, что концентрационная зависимость аналитического сигнала имела линейный характер во всем диапазоне концентраций градуировочных растворов хлорида натрия.

Оценка значимости величины свободного члена регрессии градуировочной зависимости, полученной методом прямой кондуктометрии, показала, что рассчитанная величина критерия Фишера значительно больше табличного значения $F_{\text{эксп.}} > F_{\text{табл.}} = 60,67 > 2,85$. Следовательно, градуировочный график не проходит через начало координат и соответствует зависимости вида $y = a + bx$. Наличие в эксперименте довольно большого фонового сигнала ($a > \Delta a$) обусловлено в основном

Таблица 1

Корреляция сигнала пламенного фотометра и концентрации натрия ($P=0,95, n=6, R^2$ – множественный коэффициент детерминации; S_a^2 – дисперсия коэффициента регрессии a ; S_b^2 – дисперсия коэффициента регрессии b ; S_0^2 – остаточная дисперсия, C_{min} – предел обнаружения)

Вид зависимости аналитического сигнала										
$y = a + bx$					$y = bx$					
$a \pm \Delta a, \mu\text{A}$	S_a^2	$(b \pm \Delta b), 10^3 \text{ мкA} \cdot \text{дм}^3/\text{моль}$	S_b^2	R^2	S_0^2	$(b \pm \Delta b), 10^3 \text{ мкA} \cdot \text{дм}^3/\text{моль}$	S_b^2	R^2	S_0^2	$C_{\text{min}}, 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$
$1,3 \pm 1,5 (a < \Delta a)$	0,3	854 ± 27	0,009	0,999	0,5	873 ± 19	0,005	0,999	1,03	5

Таблица 2

Корреляция сигнала кондуктометра и концентрации хлорида натрия ($P=0,95, n=6, R^2$ – множественный коэффициент детерминации; S_a^2 – дисперсия коэффициента регрессии a ; S_b^2 – дисперсия коэффициента регрессии b ; S_0^2 – остаточная дисперсия, C_{min} – предел обнаружения)

Вид зависимости аналитического сигнала						
$y = a + bx$						
$a \pm \Delta a, \mu\text{Сm}/\text{см}$	S_a^2	$(b \pm \Delta b), 10^3 \text{ мкСm} \cdot \text{дм}^3/\text{см} \cdot \text{моль}$	S_b^2	R^2	S_0^2	$C_{\text{min}}, 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$
$3,9 \pm 0,7 (a > \Delta a)$	0,06	121 ± 12	0,002	0,995	0,1	3

собственной удельной электропроводностью дистиллированной воды, использованной при приготовлении растворов.

Установлено, что величины пределов обнаружения, установленные для методов кондуктометрии и эмиссионной фотометрии пламени имели сопоставимые величины (табл. 1 и 2).

Сравнительный анализ воспроизводимости и средних результатов измерений концентраций хлорида натрия методами прямой кондуктометрии и эмиссионной фотометрии пламени.

Сравнительный анализ применения методов эмиссионной фотометрии пламени и прямой кондуктометрии для определения концентрации хлорида натрия проведен на модельных растворах и при изучении диффузионных свойств мембран МК-40.

Для оценки влияния концентрации раствора соли на правильность результатов анализа, полученных методами кондуктометрии и эмиссионной фотометрии пламени, была рассчитана величина $\Delta C/C$, которая представляет выраженное в процентах отношение разности между концентрацией модельного стандартного раствора и найденной экспериментально концентрацией хлорида натрия к концентрации стандартного раствора (рис. 2). Экспериментально установлено уменьшение погрешности определения с ростом концентрации раствора. В изученном интервале концентраций

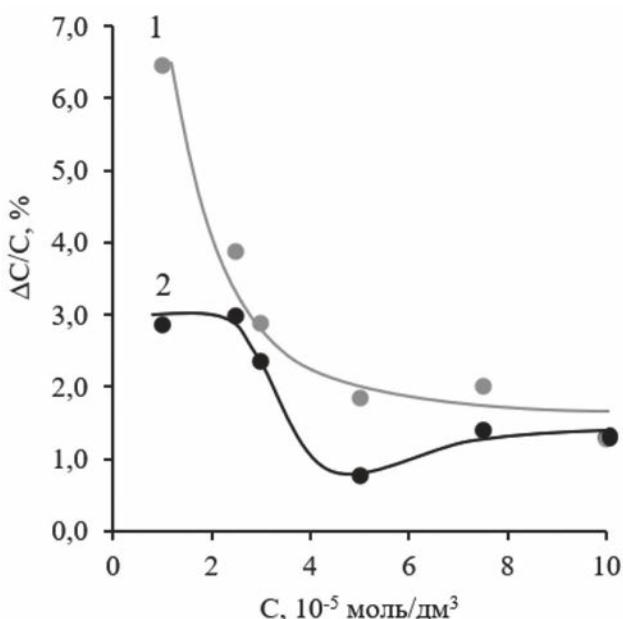


Рис. 2. Концентрационная зависимость относительной погрешности определения концентрации раствора хлорида натрия методом прямой кондуктометрии (1) и эмиссионной фотометрии пламени (2)

погрешность определения методами кондуктометрии и эмиссионной фотометрии пламени не превышала 7% и 3% соответственно.

Результаты контроля содержания соли в растворе пермеата при диализе 0,5000 М раствора хлорида натрия через мембрану МК-40 с разным размером частиц ионообменной смолы представлены на рис. 3. В процессе диффузионного диализа концентрация хлорида натрия в растворе пермеата в начале процесса увеличивалась, затем мембранный система приходила в стационарное состояние. Для оценки диффузионных характеристик мембран используются величины концентраций, соответствующих стационарному диффузионному потоку вещества. Поэтому для сравнительного анализа были взяты две пары выборок экспериментальных результатов, соответствующих стационарному состоянию.

Для каждой из полученных пар выборок экспериментальных величин концентраций, полученных двумя разными методами ($m_1=m_2=16$), согласно формулам 9 и 10 было доказано, что дисперсии сравниваемых выборок S_1^2 и S_2^2 однородны. Для двух выборок концентраций в эксперименте с мембраной с радиусом частиц < 50 мкм (кривая 1 рис. 3) величина критерия Фишера $F_{\text{эксп.}} < F_{\text{рабл.}} (f_1=f_2=15) = 1,00 < 2,40$ при $P=0,95$. Для выборок концентраций в эксперименте с размером частиц < 20 мкм (кривая 2 рис. 3) $F_{\text{эксп.}} < F_{\text{рабл.}} (f_1=f_2=15) = 1,02 < 2,40$. Поэтому выборки, полученные сравниваемыми методами, содержат равноточные результаты измерений. Расхождение средних результатов выборок по t -критерию показало, что при доверительной вероятности $P=0,95$ различия между средними значениями выборок случайно. В экспериментах с мембраной с размером частиц < 50 мкм (кривая 1 рис. 3) величина $t_{\text{эксп.}} < t_{\text{рабл.}} (0,95; 30) = 0,20 < 2,04$. Различие средних результатов концентрации экспериментальной выборки для мембраны с радиусом частиц < 20 мкм (кривая 2 рис. 3) также имеет случайный характер. С учетом величины средневзвешенного стандартного отклонения $S^- = 9,8 \cdot 10^{-6}$ величина $t_{\text{эксп.}} < t_{\text{рабл.}} (0,95; 30) = 0,15 < 2,04$. Таким образом, сравнительный анализ воспроизводимости и средних величин концентраций хлорида натрия, измеренных методами кондуктометрии и эмиссионной фотометрии пламени, показал, что выборочные совокупности являются набором одной генеральной совокупности. Для расчета концентраций хлорида натрия обе выборки были объединены в одну более представительную.

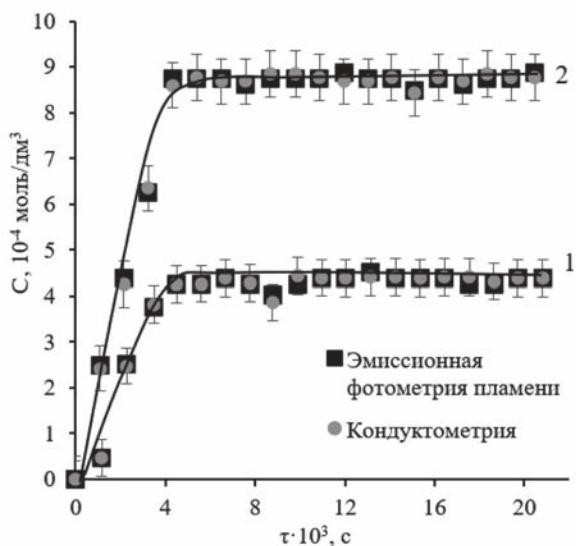


Рис. 3. Кинетические зависимости концентрации раствора пермеата при диализе 0,5000 М раствора хлорида натрия через мембрану МК-40. Размер частиц ионообменной смолы, мкм: < 50 (1); < 20 (2)

Диффузионные свойства сульфокатионообменной мембраны МК-40 с разным размером частиц ионообменной смолы

Известно, что величина диффузионного потока через мембрану лимитируется потоком ионов и зависит от концентрации функциональных групп в мембране и концентрации внешнего раствора [18]. В каждом случае были получены экспериментальные выборки концентраций соли в пермеате, измеренные методами кондуктометрии и эмиссионной фотометрии пламени. Проводился анализ на возможность их объединения. На основе характеристик объединенной выборки рассчитывались величины диффузионных потоков соли через мембрану. В ходе работы исследован диффузионный перенос через мембрану МК-40 хлорида натрия в диапазоне концентраций от 0,0100 до 1,0000 моль/дм 3 . Полученные концентрационные зависимости плотности диффузионных потоков хлорида натрия через мембранны МК-40 с разным размером частиц ионообменной смолы представлены на рис. 4.

Анализ объединенных выборок показал, что в экспериментах с сульфокатионообменной мембраной концентрация раствора пермеата в стационарном состоянии составляла $C(\text{NaCl}) = (8,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ моль/дм 3 ($P=0,95$; $n=32$) и $C(\text{NaCl}) = (4,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ моль/дм 3 ($P=0,95$; $n=32$) при размере частиц ионообменной смолы < 20 мкм и < 50 мкм, соответственно.

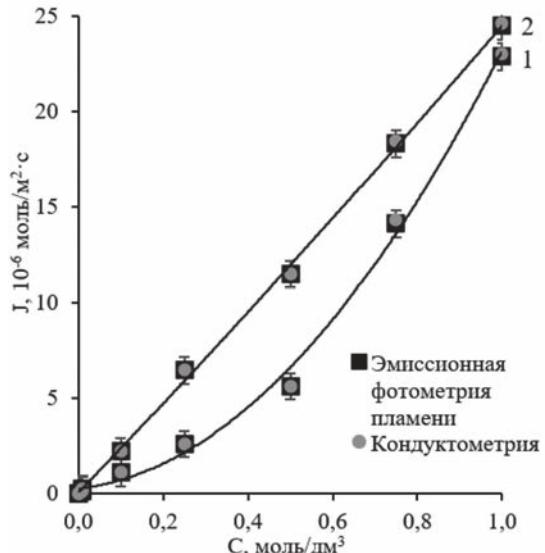


Рис. 4. Концентрационные зависимости плотности диффузионного потока хлорида натрия через мембранны МК-40. Размер частиц ионообменной смолы, мкм: < 50 (1); < 20 (2)

Установлено, что с уменьшением размера ионообменных частиц при практически постоянной обменной емкости мембран и с увеличением концентрации раствора хлорида натрия величина диффузионного потока растет (рис. 4). Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными работ [19, 20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен сравнительный анализ определения концентрации хлорида натрия в водных разбавленных растворах методами прямой кондуктометрии и эмиссионной фотометрии пламени. Методами математической статистики установлено, что результаты измерения этими методами концентрации в модельных растворах соли принадлежат одной выборке, а их различия носят случайный характер. Предел обнаружения хлорида натрия, рассчитанный по $3s$ -критерию, для методов прямой кондуктометрии и эмиссионной фотометрии пламени составляет $3 \cdot 10^{-6}$ и $5 \cdot 10^{-6}$ М соответственно. В изученном интервале концентраций относительная погрешность определения методами кондуктометрии и эмиссионной фотометрии пламени не превышала 7% и 3% соответственно.

Экспериментальный анализ объединенных выборок результатов измерений концентраций соли в пермеате выявил, что с уменьшением размера частиц ионообменной смолы концентрация раствора и плотность диффузионного потока че-

рез мембрану МК-40 возрастает. Таким образом, увеличение размера частиц ионообменной смолы может способствовать увеличению селективности мембраны за счет снижения диффузионного переноса электролита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Romanyuk N. Modified bipolar membrane for electrodialysis processing of highly concentrated sodium nitrate and boric acid solution / N. Romanyuk, J. Loza, S. Loza, N. Kovalchuk, V. Zabolotsky // Chimica Techno Acta. – 2025. – Vol. 12. – № 1. – P. 1-11.
2. Порожный М.В. Нейтрализационный дialis смешанного раствора фенилаланина и минеральной соли: влияние концентрации и скорости протока растворов / М.В. Порожный, В.В. Гиль, А.Э. Козмай // Мембранные и мембранные технологии. – 2023. – Т. 13. – №15. – С. 358-368.
3. Заболоцкий В.И. Перенос ионов в мембранных / В.И. Заболоцкий, В.В. Никоненко. – Москва : Наука, 1996. – 393 с.
4. Перельгин Ю.П. Кондуктометрический метод определения концентрации натрия хлорида в стерильных растворах / Ю.П. Перельгин, А.Н. Митрошин, М.Ю. Перельгин // Вестник Пензенского государственного университета. – 2023. – № 3. – С. 68-71.
5. Шуткина Е.А. Диффузионная проницаемость анионообменных мембран в растворах дигидрофосфата натрия / Е.А. Шуткина, Е.Е. Невакшенова, Н.Д. Письменская, С.А. Мареев, В.В. Никоненко // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2015. – Т. 17. – №4. – С. 566-578.
6. Хайрулина А.Г. Определение натрия и калия в природных водах методом фотометрии пламени / А.Г. Хайрулина, С.В. Темерев // Известия Алтайского государственного университета. – 2012. – Т. 2. – № 3 (75). – С. 146-149.
7. Дамаскин Б.Б. Электрохимия: учебное пособие / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – Санкт-Петербург : Лань, 2022. – 672 с.
8. Байрамов В.М. Основы электрохимии : учеб. пособие для вузов / В.М. Байрамов ; под ред. В.В. Лунин. – Москва : Академия, 2005. – 236 с.
9. Гарифзянов А.Р. Эмиссионная фотометрия пламени и атомно-абсорбционная спектроскопия / А.Р. Гарифзянов. – Казань: Казан. гос. ун-т им. В.И. Ульянова Ленина, 2009. – 94 с.
10. Барсуков В.И. Исследование некоторых влияющих факторов при определении щелочных элементов методом пламенной эмиссионной фотометрии / В.И. Барсуков, М.В. Гребенников, О.С. Дмитриев, А.А. Емельянов, А.А. Барсуков // Вестник ТГТУ. – 2017. – Т. 23. – № 2. – С. 323-331.
11. Berezina N.P. Characterization of ion-exchange membrane materials: properties vs structure / N.P. Berezina, N.A. Kononenko, O.A. Dyomina, N.P. Gnasin // Advances in Colloid and Interface Science. – 2008. – Vol. 139. – № 1-2. – P. 3-28.
12. Беспалова Я.Р. Диффузионная проницаемость гетерогенной мембраны МК-40 с разным размером частиц сульфокатионообменной смолы / Я.Р. Беспалова, С.В. Добрыдень, В.И. Васильева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2024. – Т. 24. – № 5. – С. 744-752.
13. Реактивы. Пламенно-фотометрический метод определения примесей натрия, калия, кальция и стронция. ГОСТ 26726-2019. – Москва : Стандартинформ, 2019. – 20 с.
14. Дерффель К. Статистика в аналитической химии / К. Дерффель. – Москва : Мир, 1994. – 267 с.
15. Круглов С.В, Мельникова Т.В. Лабораторный практикум по курсу «Инструментальные методы анализа». – Обнинск: ИАТЭ, 2007. – 84 с.
16. Васильева В.И. Спектроскопические методы анализа: учеб. пособие / В.И. Васильева, Н.А. Белanova, А.В. Паршина. – Воронеж : Издательский дом ВГУ, 2025. – 167 с.
17. Смагунова А.Н. Методы математической статистики в аналитической химии / А.Н. Смагунова, О.М. Карпукова. – Ростов н/Д : Феникс, 2012. – 346 с.
18. Николаев Н.И. Диффузия в мембранных / Н.И. Николаев. – Москва : Химия, – 1980. – 232 с.
19. Васильева В.И. Транспортные и структурные характеристики гетерогенных ионообменных мембран с различной дисперсностью ионообменника / В.И. Васильева, Е.Е. Мещерякова, О.И. Чернышова, М.А. Бровкина, И.В. Фалина, Э.М. Акберрова, С.В. Добрыдень // Мембранные и мембранные технологии – 2024. – Т. 14. – № 2. – С. 143-154.
20. Васильева В.И. Влияние состава гетерогенных ионообменных мембран на их структуру и электротранспортные свойства / В.И. Васильева, Е.Е. Мещерякова, И.В. Фалина, Н.А. Кононенко, М.А. Бровкина, Э.М. Акберрова // Мембранные и мембранные технологии – 2023. – Т. 13. – № 3. – С. 163-171.

Воронежский Государственный Университет
*Беспалова Яна Романовна, студент кафедры
аналитической химии
E-mail: bespalova.yana2003@yandex.ru

Voronezh State University
Bespalova Yana R., student, department of
analytical chemistry
E-mail: bespalova.yana2003@yandex.ru

Васильева Вера Ивановна, д. х. н., профессор
кафедры аналитической химии
E-mail: viv155@mail.ru

Vasil'eva Vera I., PhD., DSci., Full Professor,
department of analytical chemistry
E-mail: viv155@mail.ru

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE APPLICATION OF THE DIRECT CONDUCTOMETRY AND FLAME EMISSION PHOTOMETRY METHODS IN STUDYING THE DIFFUSION PROPERTIES OF THE CATION EXCHANGE MEMBRANE MK-40

Ya.R. Bespalova, V.I. Vasil'eva

Voronezh State University

Abstract. This study examines the capabilities and limitations of direct conductometry and flame emission photometry methods for analyzing dilute sodium chloride solutions. The research focused on model NaCl solutions and permeate solutions obtained through salt diffusion across MK-40 sulfocation-exchange membranes. The sodium chloride concentrations in the solutions ranged from 10^{-5} to 10^{-4} mol/dm³, selected to match typical concentration levels encountered in diffusion dialysis processes.

Metrological evaluation of the calibration curves for both analytical methods demonstrated linear relationships within the studied concentration range, expressed by the equations $y = (3,9 \pm 0,7) + (121 \pm 12) \times 10^3 \cdot C$ for direct conductometry and $y = (873 \pm 19) \times 10^3 \cdot C$ for flame emission photometry. Both methods exhibited excellent linearity, with determination coefficients (R^2) exceeding 0.99. Analysis of the error margins surrounding the regression lines indicated that the most precise measurements (narrowest confidence intervals) were obtained near the midpoint of the concentration range for both techniques. Furthermore, the calculated detection limits for sodium chloride, determined using the 3σ criterion, were found to be similar for both methods, ranging between $(3-5) \times 10^{-6}$ M.

Experimental results demonstrated that flame emission photometry provided superior accuracy for sodium chloride concentration determination, exhibiting lower relative errors compared to conductometry. Across the investigated concentration range, the maximum relative errors were 7% for conductometric measurements and 3% for photometric analysis. The study also revealed an inverse relationship between determination error and solution concentration, with errors decreasing by a factor of 2-3 as the salt concentration increased from 10^{-5} to 10^{-4} mol/dm³. Comparative analysis using Fisher's criterion and t-tests confirmed that both methods produced statistically homogeneous and equally precise results, with any observed differences being random variations.

Analysis of combined datasets from permeate measurements revealed correlations between membrane diffusion properties and ion-exchange resin particle size. Specifically, smaller resin particles were associated with higher NaCl concentrations and increased diffusion fluxes through the membrane, consistent with established literature in this field.

Keywords: conductometry, flame photometry, heterogeneous membrane, particle size of sulfocation exchange resin, diffusion permeability

REFERENCES

1. Romanyuk N. Modified bipolar membrane for electrodialysis processing of highly concentrated sodium nitrate and boric acid solution / N. Romanyuk, J. Loza, S. Loza, N. Kovalchuk, V. Zabolotsky // Chimica Techno Acta. – 2025. – Vol. 12. – № 1. – P. 1-11.
2. Porozhnyi M.V. Neitralizatsionnyi dializ smeshannogo rastvora fenilalanina i mineral'noi soli:

- vliyanie kontsentratsii i skorosti protoka rastvorov / M.V. Porozhnyi, V.V. Gil', A.E. Kozmai // Membrany i membrannye tekhnologii. – 2023. – Vol. 13. – № 15. – P. 358-368.
3. Zabolotskii V.I. Perenos ionov v membranakh / V.I. Zabolotskii, V.V. Nikonenko. – Moscow: Nauka, 1996. – 393 p.
4. Perelygin Yu.P. Konduktometricheskii metod opredeleniya kontsentratsii natriya khlorida v steril'nykh rastvorakh / Yu.P. Perelygin, A.N. Mitroshin, M.Yu. Perelygin // Vestnik Penzenskogo gosudarstvennogo universiteta. – 2023. – № 3. – P. 68-71.
5. Shutkina E.A. Diffuzionnaya pronitsaemost' anionoobmennykh membran v rastvorakh digidrofosphata natriya / E.A. Shutkina, E.E. Nevakshenova, N.D. Pis'menskaya, S.A. Mareev, V.V. Nikonenko // Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy. – 2015. – Vol. 17. – № 4. – P. 566-578.
6. Khairulina A.G. Opredelenie natriya i kaliya v prirodnnykh vodakh metodom fotometrii plameni / A.G. Khairulina, S.V. Temerev // Izvestiya Altaiskogo gosudarstvennogo universiteta. – 2012. – Vol. 2. – № 3 (75). – P. 146-149.
7. Damaskin B.B. Elektrokhimiya: uchebnoe posobie / B.B. Damaskin, O.A. Petrii, G.A. Tsirlina. – Sankt-Peterburg : Lan', 2022. – 672 p.
8. Bairamov V.M. Osnovy elektrokhimii : ucheb. posobie dlya vuzov / V.M. Bairamov ; pod red. V.V. Lunin. – M. : Akademiya, 2005. – 236 p.
9. Garifzyanov A.R. Emissionnaya fotometriya plameni i atomno-absorbsionnaya spektroskopiya / A.R. Garifzyanov. – Kazan': Kazan. gos. un-t im. V.I. Ul'yanova Lenina, 2009. – 94 p.
10. Barsukov V.I. Issledovanie nekotorykh vliyayushchikh faktorov pri opredelenii shchelochnykh elementov metodom plamennoi emissionnoi fotometrii / V.I. Barsukov, M.V. Grebennikov, O.S. Dmitriev, A.A. Emel'yanov, A.A. Barsukov // Vestnik TGTU. – 2017. – Vol 23. – № 2. – P. 323-331.
11. Berezina N.P. Characterization of ion-exchange membrane materials: properties vs structure / N.P. Berezina, N.A. Kononenko, O.A. Dyomina, N.P. Gerasim // Advances in Colloid and Interface Science. – 2008. – Vol. 139. – № 1-2. – P. 3-28.
12. Bespalova Ya.R. Diffuzionnaya pronitsaemost' geterogennoi membrany MK-40 s raznym razmerom chashits sul'fokationoobmennoi smoly / Ya.R. Bespalova, S.V. Dobryden', V.I. Vasil'eva // Sorbsionnye i khromatograficheskie protsessy. – 2024. – Vol. 24. – № 5. – P. 744-752.
13. Reaktivy. Plamenno-fotometricheskii metod opredeleniya primesei natriya, kaliya, kal'tsiya i strontsiya. GOST 26726-2019. – Moscow : Standartinform, 2019. – 20 p.
14. Derffel' K. Statistika v analiticheskoi khimii / K. Derffel'. – Moscow: Mir, 1994. – 267 p.
15. Kruglov S.V, Mel'nikova T.V. Laboratornyi praktikum po kursu «Instrumental'nye metody analiza». – Ochninsk: IATE, 2007. – 84 p.
16. Vasil'eva V.I. Spektroskopicheskie metody analiza: ucheb. posobie / V.I. Vasil'eva, N.A. Belanova, A.V. Parshina. – Voronezh : Izdatel'skii dom VGU, 2025. – 167 s.
17. Smagunova A.N. Metody matematicheskoi statistiki v analiticheskoi khimii / A.N. Smagunova, O.M. Karpukova. – Rostov n/D : Feniks, 2012. – 346 p.
18. Nikolaev N.I. Diffuziya v membranakh / N.I. Nikolaev. – Moscow: Khimiya, – 1980. – 232 p.
19. Vasil'eva V.I. Transportnye i strukturnye kharakteristiki geterogennoykh ionoobmennykh membran s razlichnoi dispersnost'yu ionoobmennika / V.I. Vasil'eva, E.E. Meshcheryakova, O.I. Chernyshova, M.A. Brovkin, I.V. Falina, E.M. Akberova, S.V. Dobryden' // Membrany i membrannye tekhnologii – 2024. – Vol. 14. – № 2. – P. 143-154.
20. Vasil'eva V.I. Vliyanie sostava geterogennoykh ionoobmennykh membran na ikh strukturu i elektrotransportnye svoistva / V.I. Vasil'eva, E.E. Meshcheryakova, I.V. Falina, N.A. Kononenko, M.A. Brovkin, E.M. Akberova // Membrany i membrannye tekhnologii – 2023. – Vol. 13. – № 3. – P. 163-171.