

**Секция 2**  
**НАИЛУЧШИЕ ДОСТУПНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И РАЗВИТИЕ**  
**ТЕХНИКИ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ПРОИЗВОДСТВ**

**УДК 543.257**

**Данилова Е.А., канд. хим. наук, доц.,**  
**Ольшанская Л.Н., д-р хим. наук, проф.,**  
**Грицаенко О.А., студент**  
*(Саратовский государственный технический университет имени*  
*Гагарина Ю.А., г. Саратов, Россия)*

**ВЫБОР КОНСТРУКЦИИ НИКЕЛЬ-СЕЛЕКТИВНОГО**  
**ЭЛЕКТРОДА**

*Установлена оптимальная конструкция никель-селективного твердотельного электрода с иммобилизованными в полимерную электродную матрицу никельгексацианоферратами, позволяющая осуществлять наиболее точное определение ионов никеля в водных растворах.*

*Ключевые слова: ионы никеля, ионоселективные электроды, полимерная электродная мембрана, дрейф потенциала, электродная функция*

Широкое использование ионоселективных электродов (ИСЭ) обусловлено их ценой, экспрессностью, широким спектром измеряемых компонентов, в большинстве случаев простотой обслуживания. Однако для некоторых ИСЭ недостатком является неудобство конструкции, низкий ресурс работы, поэтому дальнейшее развитие конструкции электрохимических сенсоров является актуальной задачей и на сегодняшний день.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния конструкции разработанного авторами твердофазного никельселективного электрода на основе никельгексацианоферратов ( $\{\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}$ ), иммобилизованных в полиэтилентерефталатную (ПЭТФ) матрицу [1] на основные эксплуатационные характеристики ИСЭ: диапазон концентраций, чувствительность, селективность, быстродействие (время установления потенциала), точность, воспроизводимость и сходимость результатов определения ионов никеля в водных средах.

Объектами изучения были конструкции электродов (рис. 1):

- ИСЭ № 1 – стеклянный корпус электрода, электродная мембрана сформирована в виде шара (капли).
- ИСЭ № 2 – электродная мембрана, сформированная на стекле и армированная радиально токоотводами, клеена в полимерный корпус электрода.

Для ИСЭ № 1 и 2 токопроводящей основой служила хромоникелевая проволока.

- ИСЭ № 3 - Токопроводящая основа изготовлена в виде таблетки из хромоникелевой стали. Мембрана нанесена на подложку намазным способом. Не рабочие части электрода изолировались лаком или помещались в корпус ПВХ.

Модельные растворы  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{NiCl}_2$  в диапазоне концентраций  $0,000001 - 1$  моль/л готовили из точных навесок солей, марки ч.д.а путем последовательного двукратного разбавления.

Критериями оценки работы ИСЭ были выбраны параметры: сходимость, воспроизводимость, стабильность работы ИСЭ, время отклика ( $\tau_{\text{пер}}$ ), дрейф потенциала (D), крутизна электродной функции ( $\Delta S$ ).

Электродные характеристики Ni-СЭ устанавливали в серии потенциметрических кривых электродов двух изучаемых составов в 3-х параллельных измерениях на потенциостате «Р-30» при температуре  $293^\circ\text{K}$  относительно хлорсеребряного электрода сравнения (ХСЭ) марки ЭВЛ-1. Электродная функция рассчитана из графической зависимости  $E_{\text{ст}}, \text{lgC}$ .

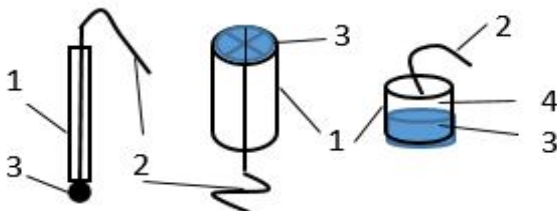


Рис. 1. Конструкции ИСЭ: 1- корпус, 2- токоотвод, 3-мембрана, 4 - токопроводящая основа.

Потенциметрические измерения позволили установить влияние конструкции ИСЭ на его эксплуатационные характеристики. Выявлено, что электродные характеристики ИСЭ №1 самые неудовлетворительные: самый высокий дрейф, самое высокое значение времени отклика и самая нестабильная работа (табл. 1)

Характеристики ИСЭ №2 и ИСЭ №3 практически одинаковы, дрейф потенциала мал и с увеличением концентрации растворов снижается до нуля. Для всех конструкций ИСЭ для параметра - время отклика нами отмечается тенденция увеличения времени отклика при разбавлении растворов, хотя однозначной зависимость времени установления стационарного потенциала от концентрации растворов установить не удалось. Причин влияния конструкции электрода на его электродные характери-

стики может быть несколько.

Таблица 1

Характеристики ИСЭ различных конструкций в растворах  $\text{NiCl}_2$

С, моль/л	D, мВ/сут			t ус., с			ΔE, мВ		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1,0	0	0	0	60	0	0	0		
0,5	0	0	0	60	150	50	0	5	5
0,25	0	0	0	80	50	50	10		
0,1	0	0	0	100	0	0	0		
0,01	0	0	0	60	0	0	25		
$10^{-3}$	5	0,01	0	350	200	80	20		
$10^{-4}$	1	0	0,03	250	350	150	50	20	20
$10^{-5}$	5	0	0	800	500	350	25		
$10^{-6}$	15	0,03	0,03	850	650	450	30		

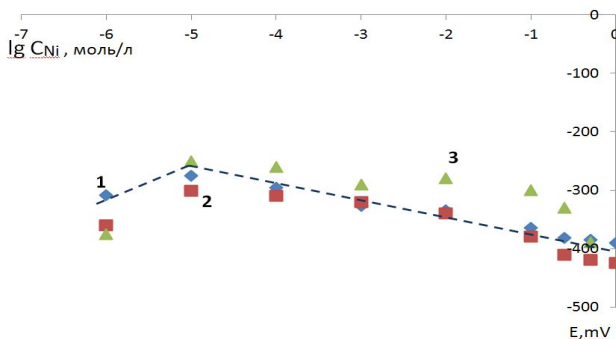


Рис. 2. Электродная функция  $\text{NiСЭ}$  в растворах соли  $\text{NiCl}_2$  в зависимости от толщины электродной мембраны, мкм: 1-100; 2-200; 3-500.

Во-первых, изменение конструкции ИСЭ дает различную толщину электродной мембраны: Для ИСЭ №3 – 100 мкм; ИСЭ № 2- 200 мкм и для ИСЭ № 1 – 500 мкм.

Сравнение угла наклона электродных функций (рис. 2), позволяет сделать вывод, о том, что увеличение толщины электродной мембраны, вызывает увеличение отклонения крутизны электродной функции от теоретической Нернстовской зависимости. Крутизна электродной функции ИСЭ № 3 для толщины мембраны 100 мкм отвечает 30 мВ (что согласуется с теоретической Нернстовской зависимостью для 2-х зарядного иона (никель +2)).

Для статической обработки материала исследований, в данной работе 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 [2, 3].

Для ИСЭ № 3 достоверность аппроксимации самая высокая - 0,9867, для ИСЭ № 2 и № 1 соответственно толщины мембран 200 и 500 мкм, достоверность аппроксимации  $\approx 0,7$  (ИСЭ №2 0,6576, ИСЭ №1 0,6984) (рис. 3).

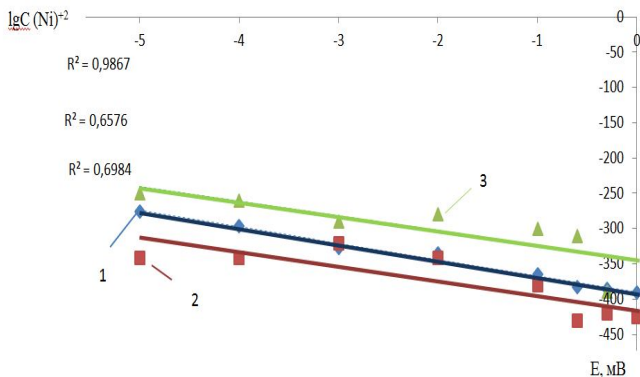


Рис. 3. Статистическая обработка электродной функции NiСЭ в растворе NiCl<sub>2</sub> в зависимости от толщины электродной мембраны, мкм: 1-100; 2-200; 3-500.

Следовательно, мембрана с толщиной 100 мкм дает результаты измерения потенциала наиболее точные, сходимые и воспроизводимые, а также наиболее близкие к теоретическим, таким образом толщина 100 мкм, является оптимальной для ИСЭ, а следовательно конструкция ИСЭ №3 (таблетка) - наиболее удачная.

Полученные данные хорошо согласуются с результатами микроструктурных исследований. Микроструктурные исследования проводили на микроскопе ПОЛАМ Р-312. Как видно из рис. 4 при увеличении толщины мембраны в ряду 100→200→500 мкм заметно увеличивается шероховатость поверхности и глубина пор, что в конечном итоге отражается на точности и селективности определения ионов никеля и может быть второй причиной влияния конструкции на параметры электрода.

Данное явление, возможно связано с затрудненной стадией диффузии определяемого иона в мембране, либо с какой-либо конкурирующей реакцией на электроде, возможно из-за не гомогенности состава мембраны при толщине свыше 100 мкм.

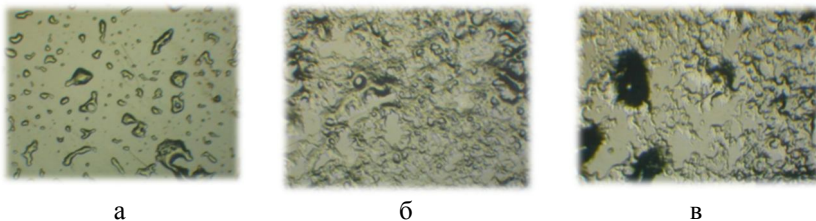


Рис. 4. Микроструктура поверхности полимерного твердотельного никельселективного электрода при увеличении в 90 раз для различных толщин мембраны, мкм: а – 100; б-200; в-500.

### ***Выводы***

Установлено, что оптимальной конструкцией ИСЭ является конструкция ионоселективного электрода № 3 (таблетка) с толщиной электродной мембраны 100 мкм.

Мембраны с толщиной свыше 100 мк имеют не гомогенный состав, высокую шероховатость, что отражается в затруднении диффузии определяемого иона и возможном протекании конкурирующих реакций на поверхности электрода и/или в его объеме.

Исследования сходимости и воспроизводимости ИСЭ, определение электродных характеристик: времени отклика, дрейфа, концентрационного интервала определения иона, крутизны электродной функции выявило, что ИСЭ конструкции № 3 показывают наиболее точные результаты близкие к теоретическим Нернстовским зависимостям.

### **Библиографический список**

1. Данилова Е.А., Ольшанская Л.Н., Хомутова Т.Ю., Сидоровнина О.П. Твердофазный никельселективный электрод для потенциометрического контроля объектов окружающей среды // Экология и промышленность России. 2016. Т. 20. № 1. С. 14-17.
2. Гайдышев И.Г. Анализ и обработка данных: специальный справочник. - СПб: Питер. 2001. 752 с.
3. Мاستицкий, С.Э., Шитиков В.К. Статистический анализ и визуализация данных с помощью R. 2014. 401 с. [Электронный ресурс]: Электронная книга. Режим доступа: <http://r-analytics.blogspot.com>.