

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.6.018.2

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13045

Специфические взаимодействия оксоанионов хрома (VI) с анионообменными мембранами и их влияние на поведение мембран в растворах бихромата калия

Мария Алексеевна Пономарь, Вероника Владимировна Сарапулова[✉],
Вера Владимировна Гуляева, Наталия Дмитриевна Письменская

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия, vsarapulova@gmail.com[✉]

Аннотация. В растворах NaCl (pH 5.7) и K₂Cr₂O₇ (pH 4.0) определены толщина, обменная емкость, влагосодержание, объёмные доли гелевой фазы, концентрационные зависимости удельной электропроводности и диффузионной проницаемости анионообменных мембран PFAEM, AEM Type 1, изготовленных методом заполнения пор инертной подложки ионообменным материалом, и мембраны МА-41П, изготовленной методом горячего прессования размоленной ионообменной смолы и пудры полиэтилена низкого давления. Поведение исследуемых мембран в растворах NaCl аналогично поведению таких же и подобных им мембран, полученному в независимых экспериментальных исследованиях, и находится в хорошем согласии с прогнозируемым известной микрогетерогенной моделью. Вблизи точки изоэлектропроводности их удельная электропроводность растет в ряду PFAEM << МА-41П < AEM Type 1 с увеличением обменной емкости. В более концентрированных растворах она контролируется объемной долей электронейтрального раствора, находящегося в их порах. Интегральные коэффициенты диффузионной проницаемости мембран снижаются с ростом их обменной емкости и с разбавлением внешнего раствора благодаря усилению доннановского исключения коионов. Наличие крупных протяженных макропор на границе ионообменного материала/армирующие волокна коммерческих мембран, во многом определяют их высокую диффузионную проницаемость.

Показано, что в исследованном интервале концентраций раствора K₂Cr₂O₇ электропроводность всех мембран снижается на 1-2 порядка по сравнению с растворами NaCl вследствие специфических взаимодействий оксоанионов Cr (VI) с фиксированными группами мембран. Интегральные коэффициенты диффузионной проницаемости мембран уменьшаются с увеличением концентрации K₂Cr₂O₇ в растворе благодаря его обогащению анионами полихроматов. Транспортные характеристики МА-41П быстро (в течение 2-5 часов) деградируют из-за окисления хроматами ароматической полимерной матрицы и их хемосорбции фиксированными группами. Порозаполненные мембраны, основу которых составляет сополимер винилиденфторид и гексафторпропилен (PFAEM) или полиакриламид (AEM Type 1), являются более стабильными в хроматсодержащих растворах. Фиксированные группы (CH₃)₃N⁺(C₈H₁₇)₃ мембран PFAEM устойчиво функционируют в растворах K₂Cr₂O₇, в отличие от фиксированных групп -N⁺(CH₃)₃ мембран AEM Type 1 и МА-41П.

Ключевые слова: хроматы и дихроматы, анионообменные мембраны, структура, электропроводность, диффузионная проницаемость, селективность, деградация транспортных свойств.

Благодарности: авторы благодарят профессора Yaoming Wang (University of Science and Technology of China, Hefei, People's Republic of China) за предоставление образцов экспериментальной анионообменной мембраны PFAEM. Работа выполнена с использованием оборудования НОЦ «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» ЦКП Кубанского государственного университета. <https://ckp-nano.kubsu.ru/>. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-79-01261, <https://rscf.ru/project/23-79-01261/>.

Для цитирования: Пономарь М.А., Сарапулова В.В., Гуляева В.В., Письменская Н.Д. Специфические взаимодействия оксоанионов хрома(VI) с анионообменными мембранами и их влияние на поведение мембран в растворах бихромата калия // Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 3. С. 342-362. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13045>

Original article

Specific interactions of chromium (VI) oxoanions with anion-exchange membranes and their influence on the behavior of membranes in potassium dichromate solutions

Maria A. Ponomar', Veronika V. Sarapulova[✉], Vera V. Guliaeva, Natalia D. Pismenskaya
Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation, vsarapulova@gmail.com[✉]

Abstract. The thickness, ion exchange capacity, water content, gel phase volume fractions, specific electrical conductivity, and diffusion permeability of three anion-exchange membranes were determined in NaCl (pH 5.7) and $K_2Cr_2O_7$ (pH 4.0) solutions. The membranes studied included PFAEM and AEM Type 1 (pore-filled, manufactured by filling an inert substrate with an ion-exchange material) and MA-41P (hot-pressed from ground ion-exchange resin and low-pressure polyethylene powder). The behavior of the studied membranes in NaCl solutions matches independent experimental data for similar membranes and agrees well with the established microheterogeneous model. Near the isoelectric conductivity point, their specific conductivity increases in the series PFAEM \ll MA-41P $<$ AEM Type 1 with increasing exchange capacity, while in concentrated solutions it becomes governed by the volume fraction of electrically neutral solution in their pores. The integral diffusion permeability coefficients decrease with both increasing ion exchange capacity and external solution dilution due to enhanced Donnan exclusion of co-ions. Notably, commercial membranes show high diffusion permeability primarily caused by large extended macropores at the ion-exchange material/reinforcing fiber interfaces.

In $K_2Cr_2O_7$ solutions, the electrical conductivity of all membranes decreased by 1-2 orders of magnitude compared to NaCl, attributed to specific interactions between Cr(VI) oxoanions and the membranes' fixed groups. The integral diffusion permeability coefficients decreased with increasing $K_2Cr_2O_7$ concentration, likely due to enrichment with polychromate anions. The MA-41P membrane exhibited rapid degradation (within 2-5 hours) due to chromate-induced oxidation of its aromatic polymer matrix and chemisorption by fixed groups. In contrast, PFAEM and AEM Type 1 porous membranes, based on a copolymer of vinylidene fluoride and hexafluoropropylene (PFAEM) or polyacrylamide (AEM Type 1), showed greater stability in chromate solutions. The $(CH_3)_3N^+(C_8H_{17})_3$ fixed groups of the PFAEM membrane remained stable in $K_2Cr_2O_7$, unlike the $-N^+(CH_3)_3$ groups of the AEM Type 1 and MA-41P membranes.

Keywords: chromates and dichromates, anion exchange membranes, structure, electrical conductivity, diffusion permeability, selectivity, degradation of transport properties.

Acknowledgments: the authors thank professor Yaoming Wang (University of Science and Technology of China, Hefei, People's Republic of China) for providing samples of the experimental anion exchange membrane PFAEM. The work was carried out using the equipment of the Scientific and Educational Center "Diagnostics of the Structure and Properties of Nanomaterials" of the Collective Use Center of Kuban State University. <https://ckp-nano.kubsu.ru/>. The study was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation, project No. 23-79-01261, <https://rscf.ru/project/23-79-01261/>.

For citation: Ponomar' M.A., Sarapulova V.V., Guliaeva V.V., Pismenskaya N.D. Specific interactions of chromium (VI) oxoanions with anion-exchange membranes and their influence on the behavior of membranes in potassium dichromate solutions. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2025. 25(3): 342-362. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13045>

Введение

Попадание тяжелых металлов в окружающую среду со сточными водами является серьезной экологической проблемой. Высокая токсичность, способность к накоплению и неразлагаемость могут нанести серьезный вред человеку, флоре и фауне [1-3] даже при небольших концентрациях тяжелых металлов в сточных водах. Хром и его соединения в основном

используются в металлургии, в гальванических производствах и металлообрабатывающей промышленности, при изготовлении электроприборов, для консервации древесины, при дублении кожи, в производстве синтетических рубинов, стекольном производстве, нефтехимическом синтезе, изготовлении керамики, в качестве промышленных катализаторов, а также желтых, красных, зеленых хромовых пигментов в красках [4-7]. Поэтому

соединения хрома (в основном в форме трехвалентных катионов Cr (III) или оксоанионов ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$), содержащих шестивалентный Cr (VI), обнаруживаются в широком спектре сточных вод. Заметим, что в России хромовые руды являются дефицитным сырьем. Большинство месторождений относятся к бедным или средним по качеству и количеству добываемого оксида хрома (III) [8]. Поэтому важной задачей является не только удаление соединений хрома из сточных вод до уровня ниже допустимых пределов [9], но и обеспечение возможности извлечения хрома для повторного использования.

Большинство традиционных методов, таких как химическое осаждение [10] или восстановление [11], экстракция [12], адсорбция [13] или ионный обмен [14-16] имеют высокую стоимость, приводят к образованию больших объемов токсичного шлама, неэффективны при низких концентрациях хрома, нуждаются в больших объемах химических реагентов и при этом демонстрируют недостаточную селективность и степень извлечения целевого компонента. Электродиализ [17] и его комбинации с другими мембранными или электрохимическими методами [7] обеспечивают минимальное использование химических реагентов, возможность масштабирования оборудования и одновременного извлечения катионов Cr (III) и оксоанионов Cr (VI), а также быструю очистку больших объемов сточных вод.

Несмотря на эти преимущества, применению электродиализа для удаления хромсодержащих оксоанионов Cr (VI) посвящено относительно небольшое количество исследований [7, 17-20], особенно, если речь идет о кислых растворах. Это объясняется возникновением широкого спектра явлений, сопровождающих извлечение оксоанионов Cr (VI) методом электродиализа. Например, ряд исследователей наблюдает накопление протонов в камере обессоливания элек-

тродиализатора [21] в допредельных токовых режимах, которое отсутствует при переработке растворов сильных электролитов (например, NaCl). Кроме того, имеет место быстрая деградация транспортных характеристик анионообменных мембран (АОМ), которую связывают с аномально высокой сорбцией хроматов [20,22] и проявлением ими окислительных свойств [23]. В то же время установлено [24], перенос оксоанионов Cr (VI) увеличивается с ростом пористости и влагосодержания сильноосновных АОМ.

В последние годы появился принципиально новый класс ионообменных мембран, которые получают методом заполнения пор инертной подложки однородным ионообменным материалом [25, 26]. И пористые инертные подложки, и ионообменные материалы таких мембран, как правило, изготовлены из современных химически стойких материалов. Причем, новые подходы к сшивке ионообменной полимерной матрицы обеспечивают высокую гибкость основных цепей, что делает порозаполненные мембраны привлекательными для электродиализного извлечения крупных органических или неорганических ионов [26, 27], в том числе, хроматов [28]. Однако сравнительный анализ поведения таких мембран в растворах NaCl и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ пока, по-видимому, не проводился.

Целью данной работы является исследование поведения двух порозаполненных анионообменных мембран в растворах NaCl и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Полученные структурные и транспортные характеристики, а также динамика их изменения в зависимости от длительности контакта с Cr (VI) содержащими растворами будут сопоставлены с характеристиками гетерогенной анионообменной мембраны МА-41П, которая изготовлена традиционным методом горячего прессования. Полученные результаты позволят более осознанно выбирать АОМ для электродиализного концентрирования оксоанионов Cr (VI)

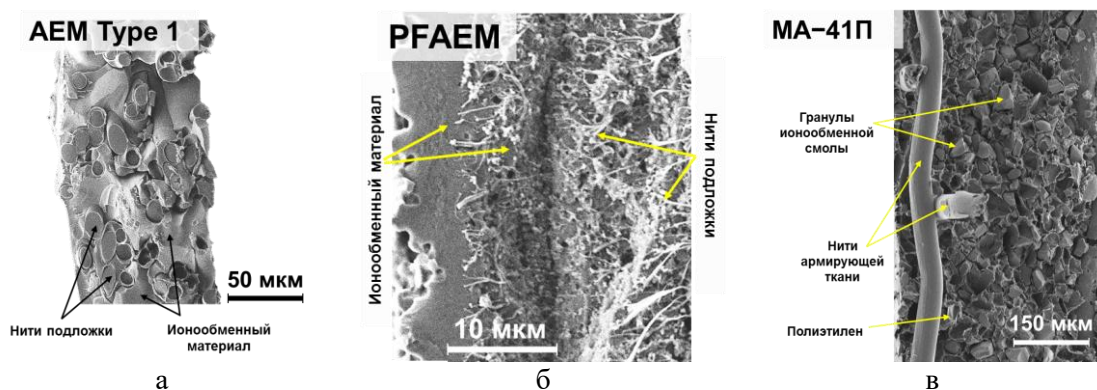


Рис. 1. СЭМ изображение поперечного среза мембран AEM Type 1 (а), PFAEM (б) и MA-41П (в)

Fig. 1. SEM image of a cross-section of AEM Type 1 (a), PFAEM (б) and MA-41P (в) membranes

и/или их извлечения из промышленных стоков

Экспериментальная часть

Мембраны. Исследуемыми анионообменными порозаполненными мембранами являются коммерческая AEM Type 1 (Fujifilm, The Netherlands) и экспериментальная PFAEM [28] (University of Science and Technology of China). Инертная 3D изотропная подложка PFAEM изготовлена из политетрафторэтилена. Она имеет исходную толщину 24 ± 4 мкм, пористость 80% и средний диаметр пор 0.45 мкм [28]. Ионообменным материалом является смесь трикаприлметилхлорида аммония (Аликват 336) и поли(винилиденфторид-со-гексафторпропилена), сшивка которых осуществляется поли(этиленгликоль) диметакрилатом с применением 2,2-диметокси-2,2-фенил ацетофенона, являющегося инициатором УФ полимеризации. Судя по данным, СЭМ (рис. 1а), тонкий слой ионообменного материала находится над подложкой. Остальной материал заполняет поры подложки.

Мембрана FujiFilm AEM Type 1 содержит подложку, представляющую собой 3D структуру, с хаотично расположенными переплетенными полиолефиновыми волокнами диаметром от 5 до 15 мкм (рис. 1б). Она получена с использованием спанбонд-процесса по технологии «Lutrasil» [29]. Ионообменный полимер

из полиакриламида, функционализирован четвертичными аммониевыми основаниями [30]. Он заполняет пространство между волокнами и не образует пленки на поверхности, потому что избыток заполняющего поры состава убирают при изготовлении мембран с помощью гибкого лезвия [31].

Гетерогенная коммерческая макропористая мембрана MA-41П (ООО Щекиноазот, Россия) выбрана для сравнения. Она представляет собой композит из размолотой смолы АВ-17-2П и полиэтилена низкого давления, в который с двух сторон впрессована капроновая сетка [32] (рис. 1в). Смола АВ-17-2П изготовлена из полистирола, регулярно сшитого дивинилбензолом (2%) и функционализированного четвертичными аммониевыми основаниями. Фиксированными группами всех исследуемых мембран, преимущественно, являются четвертичные аммониевые основания. Однако, в отличие от AEM Type 1 и MA-41П, которые содержат $-N^+(CH_3)_3$ группы, мембрана PFAEM имеет группы $(CH_3)N^+(C_8H_{17})_3$, импрегнированные в сетчатую структуру фторсодержащего алифатического полимера. Из данных СЭМ и рентгеноструктурного анализа [33,34] следует, что в мембранах AEM Type 1 и MA-41П присутствует небольшое количество вторичных и третичных аминов: $(-N^+H(CH_3)_2, -N^+H_2(CH_3))$.

Таблица 1. Некоторые характеристики (при 25°C) ионов, входящих в состав использованных растворов.

Table 1. Some characteristics (at 25°C) of the ions included in the solutions used.

Характеристика	Ион				
	Na ⁺	Cl ⁻	Cr ₂ O ₇ ²⁻	HCrO ₄ ⁻	CrO ₄ ²⁻
Кристаллографический радиус, r, Å	1.02 [63]	1.81 [63]	3.20 [63,64]	2.00 [65] 2.70 [64]	2.40 [63,64]
Энергия гидратации, Δ _{hyd} G, кДж моль ⁻¹	383 [63]	344 [63]	(731)	184 [66] (252)	956 [63]
Коэффициент диффузии иона при бесконечном разбавлении, D ₀ ·10 ⁵ , см ² с ⁻¹	1.33 [63]	2.03 [63]	1.3 [67]	1.13 [65] 1.2 [68]	1.13 [63]

Значения энергий гидратации анионов Cr₂O₇²⁻ и HCrO₄⁻ (указаны в скобках), рассчитаны с использованием уравнений, представленных в работе [63].

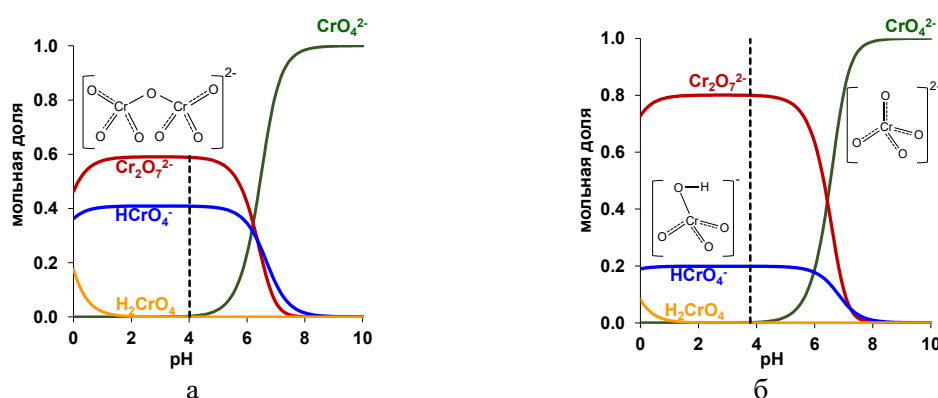
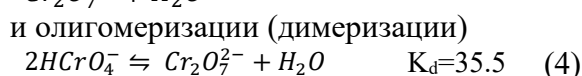
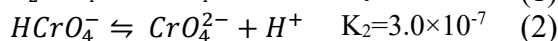
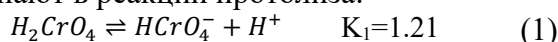


Рис. 2. Распределение различных форм соединений хрома (VI) при молярных концентрациях K₂Cr₂O₇ в растворе 0.025 М (а) и 0.100 М (б). Пунктирной линией отмечено значение pH соответствующего раствора K₂Cr₂O₇.

Fig. 2. Distribution of various forms of chromium (VI) compounds at molar concentrations of K₂Cr₂O₇ in a solution of 0.025 M (a) and 0.100 M (б). The dotted line marks the pH value of the corresponding K₂Cr₂O₇ solution.

Растворы. В экспериментах использовали 0.1-0.5 М растворы NaCl (pH 5.7±0.1) и 0.025-0.1 М растворы K₂Cr₂O₇ (pH 3.9±0.1), приготовленные из соответствующих кристаллических солей квалификации ч.д.а. (фирма-производитель АО «ЛенРеактив») и дистиллированной воды (электропроводность 2.1±0.1 мкСм см⁻¹, pH 5.5±0.2 при 25°C). В таблице 1 представлены некоторые характеристики ионов, входящих в состав использованных растворов.

Известно, [35], что в водных растворах кислоты и оксоанионы хрома (IV) вступают в реакции протолитиза:



Поэтому состав водных растворов K₂Cr₂O₇ зависит от концентрации электролита и pH раствора. Примеры расчета соотношения мольных долей различных форм, содержащих Cr (VI) в водном растворе представлены на рисунке 2. Расчеты выполнены с учетом реакций (1)-(3) по программе MEDUSA/HYDRA. Мольные доли оксоанионов HCrO₄⁻ и Cr₂O₇²⁻, а также значения эквивалентных концентраций растворов K₂Cr₂O₇, рассчитанные с использованием этих значений, показаны в таблице 2.

Таблица 2. Мольные доли оксоанионов HCrO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, а также значения эквивалентных концентраций растворов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, использованных в исследованиях

Table 2. Molar fractions of HCrO_4^- and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ oxoanions, as well as the values of equivalent concentrations of $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solutions used in the studies

Молярная концентрация, моль дм^{-3} (M)	0.025	0.050	0.075	0.100
pH раствора	3.99	3.92	3.81	3.78
Мольные доли оксоанионов HCrO_4^-	0.408	0.291	0.234	0.199
Мольные доли оксоанионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	0.589	0.707	0.764	0.800
Эквивалентная концентрация, моль-экв дм^{-3} (N)	0.040	0.085	0.132	0.180

Из расчетов следует, что в исследуемом диапазоне концентраций $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (pH 3.9 ± 0.1) молекулярная форма (хромовая кислота) практически отсутствует. Доля однозарядных оксоанионов HCrO_4^- снижается с 0.4 (0.025 М раствор) до 0.2 (для 0.100 М раствор). Соответственно, доля двухзарядных оксоанионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ увеличивается с 0.6 (0.025 М раствор) до 0.8 (для 0.100 М раствор). Причем, при pH > 5 подщелачивание раствора приводит к снижению мольной доли обеих этих форм и одновременному росту мольной доли двухзарядных оксоанионов CrO_4^{2-} . Эта информация будет в дальнейшем использована для обсуждения полученных результатов.

Алгоритм проведения исследований транспортных характеристик АОМ. Перед проведением исследований все мембраны прошли стандартную солевую подготовку [36]. Каждую из них делили на две части (образец № 1 размером $3 \times 3 \text{ см}^2$ и образец № 2 размером $5 \times 5 \text{ см}^2$).

Этап 1. На первом этапе все образцы были уравновешены с 0.1 М раствором NaCl и использованы для получения концентрационных зависимостей удельной электропроводности (образец № 1) и интегрального коэффициента диффузионной проницаемости (образец № 2) мембран в растворах NaCl (0.1-0.5 М). После завершения экспериментов в растворах хлорида натрия, все образцы тщательно отмывались дистиллированной водой.

Этап 2. Образцы № 1 каждой мембраны (в Cl-форме), помещали в емкость с крышкой, которая содержала 200 см^3

водного 0.025 М раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Емкости размещали на перемешивающем устройстве «US-13500» (ULAB, Китай). Через заданные промежутки времени крышку открывали и измеряли сопротивление равновесного раствора и находящегося в нем образца, а также его толщину. Раствор заменяли новой порцией, в которой исследуемый образец находился до следующего измерения. Суммарная длительность контакта образца № 1 с водным 0.025 М раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ составила 25 часов.

Этап 3. Образцы № 1 были и использованы для получения концентрационных зависимостей удельной электропроводности АОМ в 0.025-0.100 М растворах $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$. Образцы № 2 были уравновешены с 0.025 М раствором $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$ в течение 30 часов и затем использованы для изучения диффузионной проницаемости исследуемых мембран в 0.025-0.1 М растворах $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$. Измерения осуществлялись от меньшей к большей концентрации $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$. Длительность пребывания образцов № 1 и 2 в каждом из растворов составляла 4-5 часов.

Концентрации растворов NaCl и $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$ были подобраны таким образом, чтобы обеспечить примерно равные отношения C/C_{iso} при исследовании транспортных характеристик мембран в растворах обоих электролитов (C_{iso} – это эквивалентная концентрация NaCl или $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$ в растворе, при которой его электропроводность равна электропроводности мембраны) [37].

Методы изучения характеристик мембран. Морфология срезов мембран. Изображения срезов сухих мембран получали до изучения их транспортных характеристик с использованием растрового электронного микроскопа JEOL JSM-7500F (JEOL Ltd., Япония). Для улучшения проводимости и повышения качества изображений образцы покрывали тонким (около 5 нм) слоем наночастиц серебра.

Толщина мембран. Измерение проводили не менее 10 раз на различных участках каждого воздушно-сухого и набухшего образцов с использованием цифрового микрометра Micron МКЦ-25 (Micron, Китай). Затем определяли среднее значение толщины мембран и ошибку измерения.

Влагосодержание образца, предварительно уравновешенного с исследуемым раствором, определяли гравиметрическим методом. С помощью фильтровальной бумаги удаляли избыток влаги с поверхности образца и помещали в камеру анализатора влагосодержания MB25 (Ohaus Co., USA). Измерение массы набухшего образца, m_n , проводили при температуре 25 °С. Испарение воды осуществляли при 100 °С до достижения постоянной массы сухого образца, m_c . Влагосодержание мембраны W (%) рассчитывали по формуле:

$$W = \frac{m_n - m_c}{m_c} \times 100\% \quad (5)$$

Удельная влагоёмкость мембран (n_m), представляющая собой среднее количество молекул воды на одну функциональную группу (моль H_2O /моль функц.гр), рассчитывалась по формуле:

$$n_w = \frac{W}{M_{H_2O} \cdot Q} \quad (6)$$

где M_{H_2O} – молярная масса воды, 18 г·моль⁻¹; Q – полная обменная емкость мембраны, ммоль г⁻¹

Полную обменную ёмкость (Q) исследуемых АОМ определяли методом замещения. Предварительно взвешенные и измельченные образцы мембран уравнивали с 0.1 М раствором HCl и затем тщательно отмывали дистиллированной

водой. Отмытые образцы погружали в 1.0 М раствор KNO_3 на 12 часов. Концентрацию ионов Cl^- , попавших в раствор благодаря ионному обмену с анионами NO_3^- , определяли методом аргентометрического титрования. Обменную емкость находили по содержанию хлорид ионов в равновесном растворе:

$$Q = \frac{C_{AgNO_3} V_{AgNO_3}}{m_n} \quad (7)$$

где C_{AgNO_3} – концентрация раствора $AgNO_3$; V_{AgNO_3} – объём раствора $AgNO_3$ пошедшего на титрование ионов Cl^- , m_n – масса набухшего образца АОМ.

Удельная электропроводность. Значения удельной электропроводности κ^* и сопротивления мембран R были получены разностным методом [38] с использованием ячейки-пинцета и анализатора иммитанса RLC GW Instek LCR-76002 (GW Instek, Китай). Измерения осуществлялись на частоте 1 кГц.

Диффузионная проницаемость. Интегральные коэффициенты диффузионной проницаемости мембран P были определены с использованием двухкамерной проточной ячейки по методике, подробно описанной в [39] и известного уравнения:

$$j = P \frac{c}{d} \quad (8)$$

Исследуемая мембрана толщиной d разделяла раствор с заданной (молярной) концентрацией электролита (c) и принимающий раствор (дистиллированная вода в начале эксперимента). Плотность диффузионного потока соли (j) через мембрану находили после достижения мембранной системой стационарного состояния, индикатором которого был постоянный прирост концентрации электролита (dc/dt) в принимающем растворе.

Обсуждение результатов

Характеристики исследованных мембран в растворах NaCl. Некоторые характеристики исследованных мембран представлены в таблице 3. Рисунки 3 и 4 демонстрируют концентрационные зависи-

мости электропроводности и диффузионной проницаемости этих мембран в растворах NaCl.

Плотность мембран увеличивается в ряду МА-41П < АЕМ Type 1 < PFAEM и определяется свойствами материалов, из которых они сделаны. Толщина АОМ и в сухом, и во влажном состоянии увеличивается в ряду PFAEM < АЕМ Type 1 < МА-41П. Значительный прирост в толщине набухших мембран АЕМ Type 1 и МА-41П обусловлен их высокой обменной емкостью в сухом состоянии. Сильно гидратируемые фиксированные группы мембран способствуют накоплению в их объеме связанной воды. В целом, коммерческие мембраны АЕМ Type 1 и МА-41П, обменная емкость которых в сухом состоянии в 3 раза превышает обменную емкость PFAEM, поглощают почти в 3 раза больше воды в сравнении с экспериментальной мембраной. Высокому содержанию воды в коммерческих мембранах, по-видимому, способствует наличие круп-

ных протяженных макропор, которые формируются на границах ионообменного материала (композит)/армирующее волокно. Наличие таких пор и их влияние на содержание воды и транспортные характеристики АЕМ Type 1 и гетерогенных мембран МА-41, способ изготовления которых идентичен примененному для МА-41П, было рассмотрено нами в предшествующих исследованиях [40,41]. Сравнительно небольшое содержание воды в PFAEM, по-видимому, обусловлено не только ее низкой обменной емкостью, но и более сильной адгезией ионообменного материала и волокон пористой подложки по сравнению с мембранами АЕМ Type 1 и МА-41П. Вместе с тем, мембрана PFAEM имеет самую высокую удельную влагоемкость, т.е. количество миллимолей воды, приходящихся на одну фиксированную группу. Этот кажущийся парадокс, скорее всего, связан с высокой подвижностью основных цепей сополи-мера [28], составляющего основу ионообменного материала PFAEM.

Таблица 3. Некоторые характеристики исследуемых мембран

Table 3. Some characteristics of the studied membranes

Марка мембраны	Толщина, мкм	Плотность**, г см ⁻³	Обменная емкость, ммоль г ⁻¹	Влагоемкость***, г H ₂ O /г сух. АОМ, %	Удельная влагоемкость, моль H ₂ O/моль функц. групп	Сопротивление** в 0.5 М растворе NaCl, Ом см ²	f _{2 app}
PFAEM	**24 ± 4 *26 ± 4	1.44 ± 0.02	*0.72 ± 0.02 **0.47 ± 0.5	18 ± 5	21 ± 2	0.5 ± 0.1	0.33 ± 0.03
АЕМ Type 1	*117 ± 5 **124 ± 2	1.15 ± 0.01	*2.20 ± 0.10 **1.39 ± 0.05	57 ± 2	14 ± 1	1.0 ± 0.1	0.13 ± 0.02
МА-41П	*420 ± 5 **532 ± 8	1.05 ± 0.01	*2.09 ± 0.05 **1.25 ± 0.05	60 ± 2	16 ± 1	5.4 ± 0.1	0.23 ± 0.02

Значения приведены для мембран в * воздушно-сухом и ** набухом состоянии (Cl-форма); *** в 0.1 М растворе NaCl

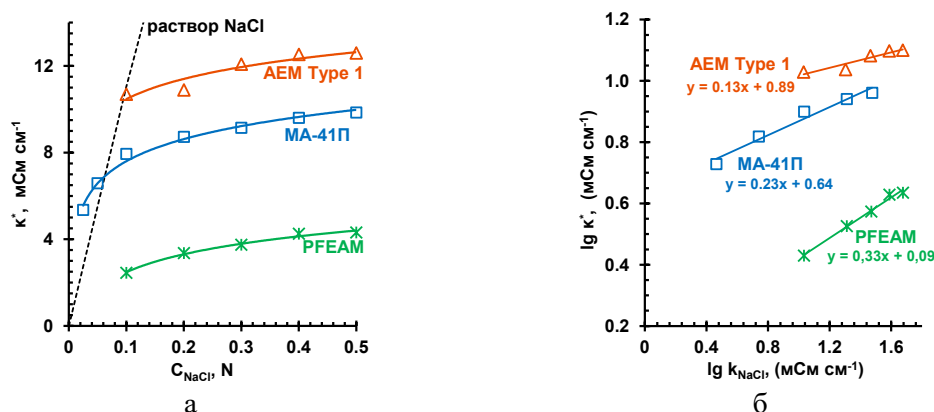


Рис. 3. Концентрационные зависимости электропроводности исследованных мембран (а) и зависимости электропроводности мембран от электропроводности растворов, представленные в логарифмических координатах (б). Данные получены в растворах NaCl.

Fig. 3. Concentration dependences of the electrical conductivity of the studied membranes (a) and the dependences of the electrical conductivity of the membranes on the electrical conductivity of solutions, presented in logarithmic coordinates (b). The data were obtained in NaCl solutions.

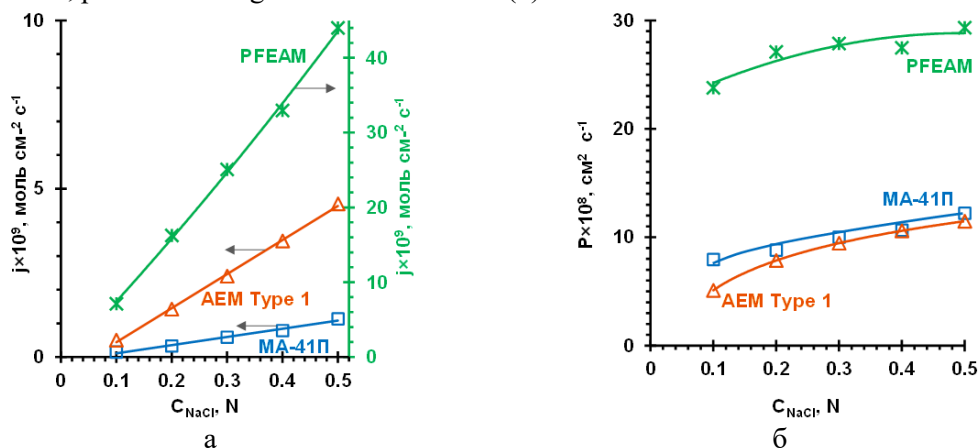


Рис. 4. Концентрационные зависимости плотности потоков (а) и интегральных коэффициентов диффузионной проницаемости (б) исследованных мембран в растворах NaCl.

Fig. 4. Concentration dependences of the flux density (a) and integral coefficients of diffusion permeability (b) of the studied membranes in NaCl solutions.

Эта особенность структуры облегчает проникновение свободной воды в поры мембраны. В целом, набухание в растворе NaCl приводит к снижению обменной емкости всех исследованных АОМ на $37 \pm 3\%$.

Концентрационные зависимости удельной электропроводности (κ^*) исследуемых мембран (рис.3а) не отличаются от многих других, полученных в растворах NaCl [41-43]. Они количественно описываются микрогетерогенной моделью [37], которая рассматривает мембрану как микрогетерогенную набухшую среду, состоящую из двух фаз. Межгелевая фаза содержит электронейтральный раствор,

состав которого идентичен составу внешнего раствора. Раствор локализуется в центральной части мезо- и макропор. Гелевая фаза объединяет все остальные компоненты мембраны, включая полимерные цепи с фиксированными группами, электрический заряд которых уравновешивается зарядом подвижных противоионов. В соответствии с микрогетерогенной моделью в окрестностях точки изоэлектропроводности (пересечения кривых, характеризующих концентрационные зависимости электропроводности раствора и мембраны) значения κ^* в ос-

новном определяются обменной емкостью мембран. Действительно, в этом диапазоне концентраций NaCl удельная электропроводность исследуемых АОМ растет в том же ряду, что и их обменная емкость (табл. 3): $PFAEM \ll MA-41П < AEM \text{ Type 1}$. С увеличением концентрации электролита (NaCl) во внешнем растворе все большее влияние на электропроводность мембран оказывает объем пор, занятый электронейтральным раствором, состав которого идентичен составу внешнего раствора. Наклон зависимостей удельная электропроводность мембран - удельная электропроводность внешнего раствора, представленных в логарифмических координатах (рис.3б), позволяет судить о доле объема мембран (межгелевом пространстве), занятой электронейтральным раствором. Для мембран, изготовленных традиционными методами (МА-41П и др.), значения этого параметра, который обозначают как f_{2app} , качественно согласуются с влагосодержанием АОМ. Заметим, однако, что эта взаимосвязь прослеживается только, если структурный параметр α , характеризующий взаимное расположение гелевой и межгелевой фаз в мембране, находится в пределах $-0.2 < \alpha < 0.2$ [37, 44]. В случае порозаполненных мембран такая зависимость нарушается, потому что в них доминирует или параллельное ($\alpha = -1$), или последовательное ($\alpha = 1$) расположение гелевой и межгелевой фаз. Расчеты, выполненные с использованием микро-гетерогенной модели, показывают [44], что параметр f_{2app} дает заниженные значения объемной доли электронейтрального раствора в мембране, если преобладает параллельное расположение гелевой и межгелевой фаз (мембрана АЕМ Type 1). В случае преобладания последовательного расположения гелевой и межгелевой фаз параметр f_{2app} дает завышенные значения объемной доли электронейтрального раствора (мембрана РФАЕМ).

Основное влияние на диффузию электролита через мембрану, разделяющую

концентрированный и разбавленный раствор, оказывает ее толщина. Как и для многих других мембран [41,44] плотность потока NaCl через исследуемые АОМ (рис.4а) увеличивается с ростом концентрации электролита и уменьшением толщины мембран: $MA-41П < AEM \text{ Type 1} \ll PFAEM$. Еще одним важным параметром, влияющим на диффузионную проницаемость, является обменная емкость АОМ. Чем выше ее значение, тем сильнее доннановское исключение коионов из гелевой фазы мембраны. Поэтому самая тонкая мембрана РФАЕМ, которая имеет самую низкую обменную емкость (табл.1), характеризуется самой высокой плотностью потока NaCl по сравнению с другими исследованными АОМ. С увеличением концентрации внешнего раствора влияние доннановского исключения коионов из гелевой фазы мембран ослабевает [45]. Поэтому плотность потока NaCl, переносимого через исследуемые мембраны, растет. Заметим, что при определении интегрального коэффициента диффузионной проницаемости по уравнению (8) плотность потока нормируется на толщину мембран и концентрацию электролита. Поэтому значение P , в основном, зависит от обменной емкости (концентрации фиксированных групп) и структурных параметров мембраны, в частности, f_{2app} . Мембрана РФАЕМ, которая характеризуется низким значением Q и высоким значением f_{2app} демонстрирует самые высокие значения интегрального коэффициента диффузионной проницаемости. Мембраны МА-41П и АЕМ Type 1, которые имеют близкие значения Q , характеризуются близкими величинами P . Небольшое увеличение интегральных коэффициентов диффузионной проницаемости МА-41П, по-видимому, вызвано наличием более крупных макропор (более высокими значениями f_{2app}) по сравнению с мембраной АЕМ Type 1.

Эволюция характеристик исследуемых мембран в зависимости от длительности контакта с раствором $K_2Cr_2O_7$. Рисунок 5 отображает изменение цвета мембран по отношению к внешнему раствору в зависимости от времени пребывания в растворе $K_2Cr_2O_7$. На рисунке 6 представлены зависимости сопротивления (а) и толщины (б) исследуемых АОМ от длительности контакта с водным 0.025 М (0.04 N) раствором $K_2Cr_2O_7$.

Цвета растворов (рис.5д) находятся в хорошем соответствии с прогнозируемым (рис. 2) распределением мольных долей оксоанионов Cr(VI). До тех пор, пока в растворах содержится значимое количество красно-оранжевых анионов $Cr_2O_7^{2-}$, в них преобладают оранжевые

оттенки. Вблизи pH 7, когда концентрация анионов $Cr_2O_7^{2-}$, стремительно падает, а концентрация желтых анионов CrO_4^{2-} стремительно растет, растворы приобретают лимонные оттенки. При pH 8 и более, когда мольная доля анионов CrO_4^{2-} приближается к единице, лимонный цвет растворов остается неизменным. Разная окраска анионов $Cr_2O_7^{2-}$, и CrO_4^{2-} позволяет качественно оценить pH внутреннего раствора мембран и судить о преобладающей в них форме оксоанионов. Через 30 мин после погружения находящихся в Cl⁻ форме образцов мембран в раствор $K_2Cr_2O_7$ (pH 3.9 ± 0.1), АЕМ Type 1 и МА-41П приобретают цвет, соответствующий цвету раствора при pH 7 (рис.5а). Эти изменения цвета

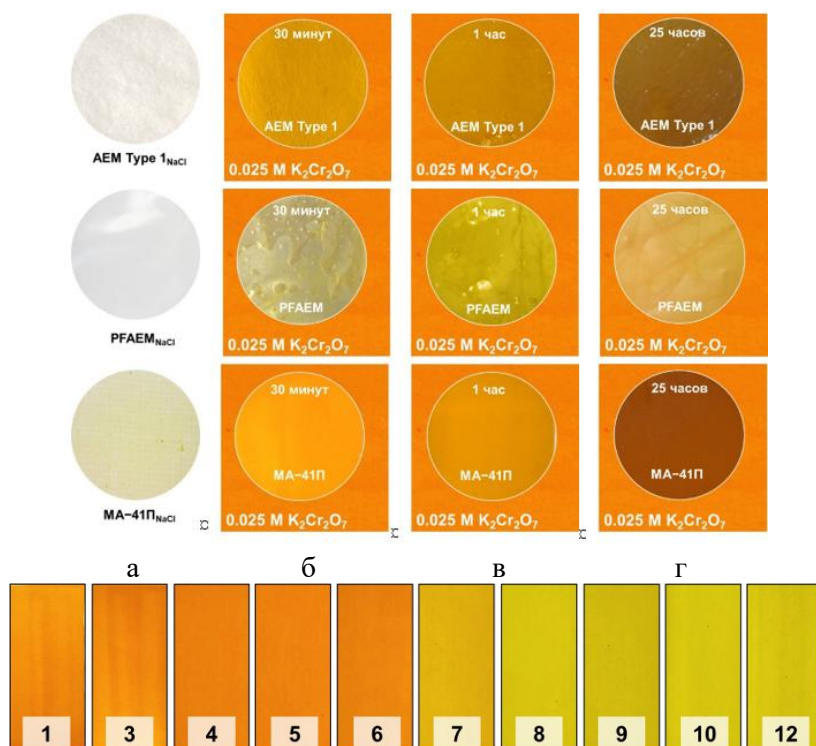


Рис. 5. Цвет исследуемых мембран, уравновешенных с 0.025 М (0.04 N) раствором NaCl (а) и после контакта с 0.025 М (0.04 N) раствором $K_2Cr_2O_7$ (pH 4.0 ± 0.1) в течение 30 минут (б), 1 часа (в) и 25 часов (г). Колориметрическая шкала на рисунке (д) отображает цвет 0.025 М (0.04 N) раствора $K_2Cr_2O_7$, соответствующий значениям его pH. Эти значения указаны цифрами. Погрешность измеренных значений pH равна ± 0.1 .

Fig. 5. The color of the studied membranes balanced with 0.025 M (0.04 N) NaCl solution (a) and after contact with 0.025 M (0.04 N) $K_2Cr_2O_7$ solution (pH 4.0 ± 0.1) for 30 minutes (b), 1 hour (c) and 25 hours (d). The colorimetric scale in the figure (e) displays the color of 0.025 M (0.04 N) $K_2Cr_2O_7$ solution corresponding to its pH values. These values are indicated in numbers. The error of the measured pH values is ± 0.1 .

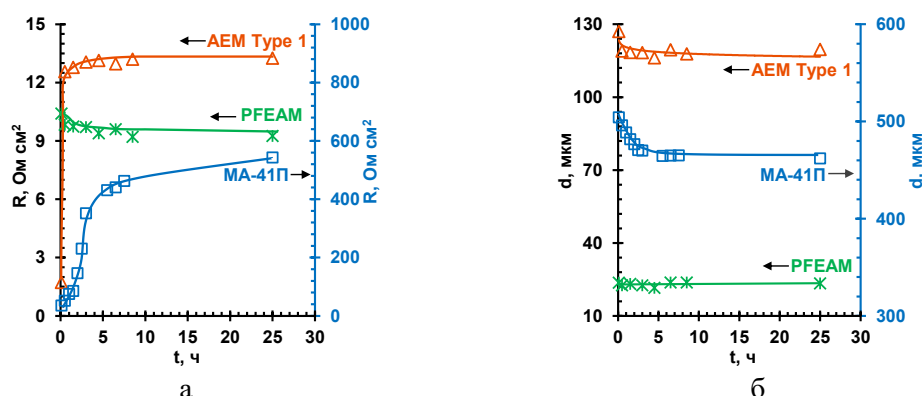


Рис. 6. Зависимости сопротивления (а) и толщины (б) исследуемых АОМ от длительности их контакта с водным 0.025 М (0.04 N) раствором $K_2Cr_2O_7$.

Fig. 6. Dependences of the resistance (a) and thickness (b) of the studied AOM on the duration of their contact with an aqueous 0.025 M (0.04 N) solution of $K_2Cr_2O_7$.

позволяют предположить, что в мембранах хроматы ведут себя подобно фосфатам, трансформации которых подробно изучены нами в предшествующих исследованиях [46, 47]. По-видимому, попадая в АОМ, анионы $Cr_2O_7^{2-}$ превращаются в CrO_4^{2-} по реакции (3). Обогащение мембран анионами CrO_4^{2-} может идти и по реакции (2) благодаря превращению в них однозарядных анионов $HCrO_4^-$. В обоих случаях, этому процессу способствует доннановское исключение из мембран протонов (ионов гидроксония), как ко-ионов [45]. Косвенным подтверждением этой гипотезы является упомянутое нами во Введении подкисление растворов, из которых извлекают хроматы методом электродиализа [21], а также тот факт, что выброс в камеру обессоливания протонов не удастся снизить, применяя традиционные приемы модифицирования АОМ, которые направлены на предотвращение переноса через них протонов из камеры концентрирования [48,49]. Увеличение длительности контакта образцов АЕМ Type 1 и МА-41П с раствором $K_2Cr_2O_7$ приводит к появлению коричневых тонов в их окраске (рис.5 б,в). Причем, изменения цвета мембраны МА-41П являются наиболее существенными. Такой цвет не является характерным ни для одной из форм оксоанионов $Cr(VI)$. По-

этому более вероятной причиной его появления являются изменения химического состава АЕМ Type 1 и МА-41П, вызванные специфическими взаимодействиями хроматов с функциональными группами ионообменных материалов [50-52]. Заметим также, что хроматы являются окислителями и могут разрушать полимеры, входящие в состав мембран [23]. Известно, что химическая деградация имеет место в случае ионообменных матриц на основе полиолефинов и усиливается при переходе к ароматическим матрицам на основе полистирола [53]. Применение химически стойких полимеров и замена дивинилбензола на длинноцепочные алифатические сшивающие агенты, увеличивают эластичность ионообменной матрицы PFAEM и в значительной мере снижают ее разрушение хроматами. Об этом свидетельствует цветовая гамма образцов PFAEM, находившихся в контакте с раствором $K_2Cr_2O_7$ в течение 25 часов (рис.5б,в,г). Заметим, что во внутреннем растворе мембраны, так же, как и в других случаях, преобладают оксоанионы CrO_4^{2-} . Этот простой эксперимент позволяет объяснить динамику изменений характеристик исследованных мембран после их погружения в раствор $K_2Cr_2O_7$ (рис.6).

Действительно, мембрана МА-41П, химическая структура которой претерпевает наиболее существенные изменения, демонстрирует самый высокий рост электрического сопротивления (рис. 6а) и уменьшения толщины (рис. 6б) при длительном контакте с раствором $K_2Cr_2O_7$. Сопротивление мембраны АЕМ Type 1, которая содержит полимеры на основе полиолефинов, также увеличивается, а толщина уменьшается. Однако, эти изменения не являются столь драматичными как в случае мембраны МА-41, имеющей ионообменную матрицу на основе полистирола, сшитого дивинилбензолом. Повидимому, материал волокон, из которых изготовлена подложка АЕМ Type 1, не обеспечивают необходимой упругости и образует слишком крупные поры, чтобы полностью препятствовать изменению геометрических размеров этой мембраны.

Мембраны МА-41П и АЕМ Type 1 содержат некоторое количество слабоосновных аминов, которые выступают в качестве хелаторов оксоанионов Cr (VI). Между атомами водорода первичных и вторичных аминов фиксированных групп и кислородом оксоанионов Cr (VI) образуются водородные связи [1, 53]. Кроме того, не исключено взаимодействие слабоосновных аминов, находящихся в мембране, и анионов CrO_4^{2-} с обобществлением водорода по донорно-акцепторному механизму, аналогично тому, которое имеет место в фосфатсодержащих растворах [54]. Воздействие оксоанионов Cr (VI) как окислителей на четвертичные аммониевые основания, которые доминируют в качестве функциональных групп исследованных мембран, может привести к увеличению количества слабоосновных аминов при длительном контакте мембран с хроматсодержащими растворами. Механизмы их накопления подробно описаны в обзоре [55]. Результатом перечисленных взаимодействий является потеря мембранами МА-41П и АЕМ Type 1 обменной емкости, что ведет к увеличению их электрического сопротивления.

Четвертичные амины мембраны РФАЕМ $(CH_3)N^+(C_8H_{17})_3$ содержат длинноцепочные заместители водорода, что делает их более устойчивыми к превращению в первичные и вторичные амины по сравнению с другими мембранами, которые содержат группы $-N^+(CH_3)_3$. Поэтому поведение РФАЕМ, в основном, определяется накоплением в ней двухзарядных оксоанионов CrO_4^{2-} , частично заменяющих однозарядные анионы $HCrO_4^-$, а также более крупные (табл.1), а потому – менее подвижные оксоанионы $Cr_2O_7^{2-}$. Такое изменение состава противоионов приводит к увеличению проводимости (снижению сопротивления) РФАЕМ (рис.6а). Наличие жесткой и упругой подложки, регулярные поры которой заполняет ионообменный материал, препятствует изменению линейных размеров РФАЕМ даже в тех случаях, когда меняется гидрофильно/гидрофобный баланс ее объема. Действительно, толщина этой мембраны не претерпевает каких-либо видимых изменений при переходе от NaCl к $K_2Cr_2O_7$ во внешнем растворе (табл.4) и при длительном контакте с хроматами (рис.6б).

Весьма примечательным является тот факт, что, влагосодержание всех мембран существенно снижается при переносе их из растворов NaCl в хроматсодержащие растворы (табл. 4). Такие изменения наблюдаются и в независимых исследованиях [56, 57]. Авторы этих статей связывают наблюдаемый эффект с «большей гидрофобностью хромат-ионов по сравнению с хлоридами». Однако, более высокие значения энергии гидратации хроматов по сравнению с хлоридами (табл.1) делают эту причину дискуссионной. В случае АЕМ Type 1 и МА-41П более вероятной причиной представляется потеря функциональными группами электрического заряда (и способности к гидратации) вследствие специфических взаимодействий с хроматами. Мембрана РФАЕМ имеет низкую обменную емкость. Поэтому электростатическое отталкивание

Таблица 4. Значения влагоёмкости и толщины исследуемых мембран, после 24 часов контакта с 0.025 М (0.04 N) раствором $K_2Cr_2O_7$ (обозначены индексом $K_2Cr_2O_7$). Данные нормированы на влагоёмкость и толщину этих мембран в 0.04 М (0.04 N) растворе NaCl (обозначены индексом NaCl).

Table 4. Values of moisture capacity and thickness of the studied membranes, after 24 hours of contact with 0.025 M (0.04 N) $K_2Cr_2O_7$ solution (indicated by the $K_2Cr_2O_7$ index). The data are normalized for the moisture capacity and thickness of these membranes in 0.04 M (0.04 N) NaCl solution (indicated by the NaCl index).

Мембрана	$d_{K_2Cr_2O_7}/d_{NaCl}$	$W_{K_2Cr_2O_7}/W_{NaCl}$
PFAEM	0.99	0.75
AEM Type 1	0.91	0.65
MA-41П	0.85	0.36

ее гидратированных фиксированных групп, которое называют среди основных причин набухания ионообменных материалов [45], вряд ли оказывает существенное влияние на набухание ее ионообменного материала. Более вероятно, что наблюдаемый эффект вызван увеличением связанной воды в порах PFAEM при замене раствора NaCl раствором $K_2Cr_2O_7$. Однако, это предположение требует тщательной проверки в дальнейших исследованиях.

Концентрационные зависимости электропроводности и диффузионной проницаемости исследованных мембран в растворах $K_2Cr_2O_7$. Концентрационные зависимости транспортных характеристик исследуемых мембран в растворах $K_2Cr_2O_7$, представлены на рисунках 7 и 8. Напомним, что они получены после контакта образцов PFAEM, AEM Type 1 и MA-41П с 0.025 М (0.04 N) раствором $K_2Cr_2O_7$ не менее 25 часов.

Примечательным является тот факт, что электропроводность всех мембран в этих растворах (рис. 7а) оказывается на порядок ниже, чем в растворах NaCl (рис. 3а). Похожие зависимости наблюдаются в работе [58]. Наименьшую электропроводность демонстрирует мембрана MA-41П, структура которой подверглась наибольшей деградации при контакте с хроматосодержащим раствором (рис. 5, 6). Электропроводность порозаполненных мембран растет с увеличением значения их обменной емкости (табл. 2). Однако в случае растворов $K_2Cr_2O_7$ величина, являющаяся

отношением $\kappa^*(\text{AEM Type 1})/\kappa^*(\text{PFAEM})$, уменьшается в сравнении с получаемой в растворах NaCl. Например, в случае 0.1 N концентраций этих электролитов значения параметра $\kappa^*(\text{AEM Type 1})/\kappa^*(\text{PFAEM})$ равны 2.1 ($K_2Cr_2O_7$) и 4.1 (NaCl). Как уже обсуждалось в разделе 3.2. причиной этой разницы является частичная потеря мембраной AEM Type 1 функциональных групп, участвующих в переносе противоионов.

Подчеркнем, что во всех исследуемых мембранах хроматы в основном находятся в форме двухзарядных оксоанионов CrO_4^{2-} . Движение этих ионов в мембранах может тормозиться вследствие электростатического взаимодействия одновременно с двумя фиксированными группами и/или образования комплексов с четвертичными аммониевыми основаниями [59, 60] благодаря наличию неподеленной электронной пары атомов азота функциональных групп ионообменных материалов [50]. Этими специфическими взаимодействиями обусловлено снижение электропроводности всех исследованных мембран, в том числе и мембраны PFAEM, структура которой в наименьшей степени подвержена деградации в растворах $K_2Cr_2O_7$.

Заметим, что микрогетерогенная модель [37] не учитывает специфических взаимодействий фиксированных групп и противоионов. Поэтому найденные значения f_{2app} (рис. 7б) оказываются сильно

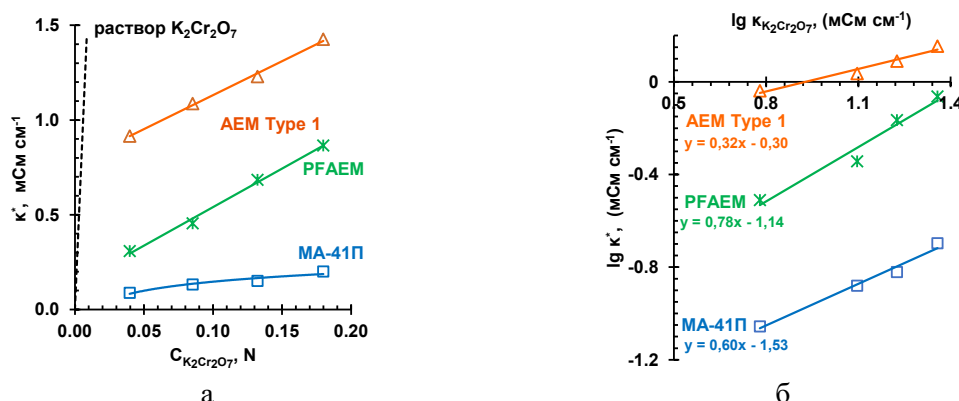


Рис. 7. Концентрационные зависимости электропроводности исследованных мембран (а) и зависимости электропроводности мембран от электропроводности растворов, представленные в логарифмических координатах (б). Данные получены в растворах $K_2Cr_2O_7$.

Fig. 7. Concentration dependences of the electrical conductivity of the studied membranes (a) and the dependences of the electrical conductivity of the membranes on the electrical conductivity of solutions, presented in logarithmic coordinates (б). The data were obtained in $K_2Cr_2O_7$ solutions.

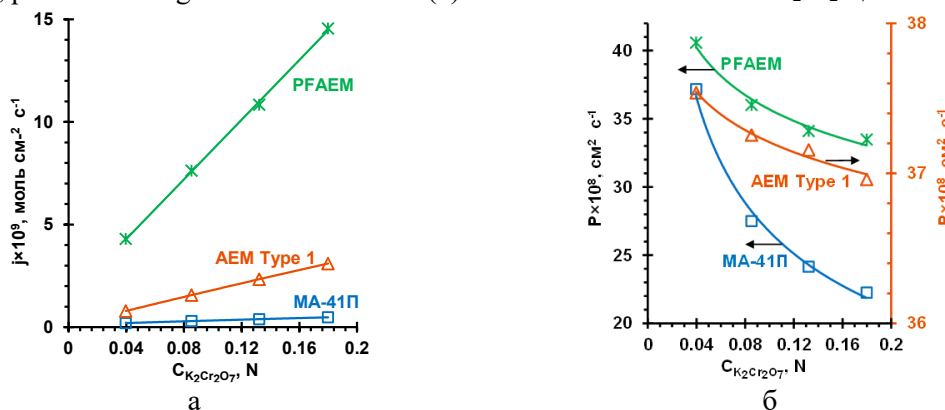


Рис. 8. Концентрационные зависимости плотности потоков (а) и интегральных коэффициентов диффузионной проницаемости (б) исследованных мембран в растворах $K_2Cr_2O_7$.

Fig. 8. Concentration dependences of the flux density (a) and integral coefficients of diffusion permeability (б) of the studied membranes in $K_2Cr_2O_7$ solutions.

завышенными по сравнению с найденными в растворах NaCl (рис.3б) и не позволяют составить объективную картину о структуре PFAEM, AEM Type 1 и MA-41П. Однако примерно одинаковое приращение значений f_{2app} в растворах $K_2Cr_2O_7$ по сравнению с NaCl позволяет заключить, что торможение движения хроматов вследствие их специфических взаимодействий с сильноосновными фиксированными группами присуще всем исследованным мембранам.

Ход концентрационных зависимостей плотностей потоков хроматов в мембранах PFAEM, AEM Type 1 и MA-41П (рис.8а) подобен наблюдаемому в раство-

рах NaCl (рис.4а), хотя значения j оказываются в 2 и более раз выше при одинаковых концентрациях растворов $K_2Cr_2O_7$ и NaCl. Однако, концентрационные зависимости интегральных коэффициентов диффузионной проницаемости (рис.8б) имеют не вполне обычный вид, который резко отличается от характерного для растворов NaCl (рис.4б). Аналогичный ход этих зависимостей наблюдался нами в растворах Na_2SO_4 [41] и NaH_2PO_4 [40]. В случае фосфатсодержащих растворов он обусловлен тем, что обогащение мембран двухзарядными ионами должно увеличиваться с разбавлением внешнего раствора благодаря усилению доннановского исключения из мембраны протонов

как коионов. Замена однозарядных противоионов двухзарядными приводит к увеличению сорбции мембраной дополнительного количества коионов, что и является причиной увеличения диффузионной проницаемости с разбавлением внешнего раствора. В случае сульфатсодержащих растворов основной причиной необычного хода зависимостей $P - C$ является существенное уменьшение коэффициента диффузии сульфата натрия с ростом его концентрации. Эта особенность наблюдается даже в достаточно разбавленных (сантимольных) растворах и вызвана высокой способностью сульфатионов к структурированию воды и образованием ассоциатов. По-видимому, в растворах $K_2Cr_2O_7$ работают оба этих фактора. Разбавление этого раствора приводит к интенсификации перехода оксоанионов $HCrO_4^-$ в форму $HCrO_4^{2-}$. Увеличение их концентрации способствует к увеличению доли полихроматов в центральной части пор мембран, диффузия в которых идет по тем же законам, что и во внешнем растворе. Напомним, что внутренний раствор мембран имеет тот же состав, что и внешний раствор (рис.2, табл.2). Поэтому коэффициенты диффузии электролита снижаются [61,62], а вязкость хроматсодержащих растворов растет с увеличением их концентрации. Кроме того, крупные оксоанионы полихроматов могут испытывать стерические затруднения при движении через исследованные мембраны PFAEM, AEM Type 1 и МА-41П, хотя ионообменные материалы которых имеют достаточно крупные поры и разрабатывались специально для переноса крупных анионов.

Заключение

В растворах $K_2Cr_2O_7$ (рН 4.0 ± 0.1) и NaCl (рН 5.7 ± 0.1) определены толщина, обменная емкость, влагосодержание, объёмные доли электронейтрального раствора, концентрационные зависимости удельной электропроводности и диффу-

зионной проницаемости анионообменных мембран PFAEM, AEM Type 1, изготовленных методом заполнения пор инертной подложки ионообменным материалом, и МА-41П, изготовленной методом горячего прессования размолотой ионообменной смолы и пудры полиэтилена низкого давления.

Поведение мембран в растворах NaCl находится в хорошем согласии с прогнозируемым известной микрогетерогенной моделью. Вблизи точки изоэлектропроводности их удельная электропроводность растет в ряду PFAEM << МА-41П < AEM Type 1 с увеличением обменной емкости. В более концентрированных растворах она контролируется объемной долей электронейтрального раствора, находящегося в их порах. Интегральные коэффициенты диффузионной проницаемости мембран снижаются с ростом их обменной емкости и с разбавлением внешнего раствора благодаря усилению доннановского исключения коионов.

В исследованном диапазоне концентраций $K_2Cr_2O_7$ ($0.04-0.18$ экв-моль $дм^{-3}$) внутренний раствор всех мембран обогащен оксоанионами CrO_4^{2-} , тогда как во внешнем растворе и в электронейтральном растворе, занимающем центральную часть мезо- и макропор мембран, находятся оксоанионы $HCrO_4^-$ и $Cr_2O_7^{2-}$. Причем, мольная доля $Cr_2O_7^{2-}$ растет с увеличением концентрации $K_2Cr_2O_7$. Транспортные характеристики МА-41П быстро (в течение 2-5 часов) деградируют из-за окисления хроматами ароматической полимерной матрицы и их хемосорбции фиксированными группами. Порозаполненные мембраны, основу которых составляют сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена (PFAEM) или полиакриламид (AEM Type 1), являются более стабильными в хроматсодержащих растворах. Фиксированные группы $(CH_3)N^+(C_8H_{17})_3$ мембраны PFAEM устойчиво функционируют в растворах $K_2Cr_2O_7$, в отличие от фиксированных групп $-N^+(CH_3)_3$ мембран AEM Type 1 и

МА-41П. По этим причинам электропроводность мембран увеличивается в ряду МА-41П << РФАЕМ < АЕМ Type 1. Специфические взаимодействия оксоанионов Cr (VI) с фиксированными группами приводят к снижению на 1-2 порядка электропроводности всех мембран по сравнению с растворами NaCl. Интегральные коэффициенты диффузионной проницаемости мембран уменьшаются с

увеличением концентрации $K_2Cr_2O_7$ в растворе благодаря его обогащению анионами полихроматов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Pakade, V.E.; Tavengwa, N.T.; Madikizela, L.M. Recent Advances in Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solutions by Adsorptive Methods. *RSC Adv.* 2019; 9: 26142-26164. <https://doi.org/10.1039/C9RA05188K>
2. Wang, Q.; Zhang, Y.; Li, Y.; Ren, J.; Qu, G.; Wang, T.; Jia, H. Simultaneous Cu-EDTA Oxidation Decomplexation and Cr(VI) Reduction in Water by Persulfate/Formate System: Reaction Process and Mechanisms. *Chem. Eng. J.* 2022; 427: 131584. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131584>
3. Zhitkovich, A. Chromium in Drinking Water: Sources, Metabolism, and Cancer Risks. *Chem. Res. Toxicol.* 2011; 24: 1617-1629. <https://doi.org/10.1021/tx200251t>
4. Stojanova, O.F.; Izmajlova, D.R.; Kurolap, N.S.; Shaposhnik, V.A. Tehnologija Ochistki Proizvodstvennyh Hromstokov. *Problemy himii i himicheskoy tehnologii.* 1996; 135135 (In Russ.)
5. Tan, M.; Yang, S.; Song, C.; He, Z.; Wang, J.; Liu, Y.; Liu, F.; Zhang, Y. Selective Removal of Chromium and Chloride by Flow Electrode Capacitive Deionization (FCDI) with Carrier-Facilitated Ion Exchange Membrane. *Chem. Eng. J.* 2024; 499: 156182. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.156182>
6. Informacionno-Tehnicheskij Spravochnik Po Nailuchshim Dostupnym Tehnologijam "Ochistka Stochnyh Vod Pri Proizvodstve Produktii (Tovarov), Vypolnenii Rabot i Okazanii Uslug Na Krupnyh Predpriyatijah" ITS 8-2022; Moskva, 2022 (In Russ.)
7. Sadyrbaeva, T.Z. Removal of Chromium(VI) from Aqueous Solutions Using a Novel Hybrid Liquid Membrane—Electrodialysis Process. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 2016; 99: 183-191. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.07.011>
8. Informacionno-Tehnicheskij Spravochnik Po Nailuchshim Dostupnym Tehnologijam "Gornodobyvajushhaja Promyshlennost'. Obshhie Processy i Metody" ITS 16-2023; Moskva, 2023 (In Russ.)
9. Informacionno-Tehnicheskij Spravochnik Po Nailuchshim Dostupnym Tehnologijam "Likvidaci Ob'ektov Nakoplenno Vreda Okruzhajushhej Srede" ITS 53-2022; Moskva, 2022 (In Russ.)
10. Informacionno-Tehnicheskij Spravochnik Po Nailuchshim Dostupnym Tehnologijam "Sistemy Obrabotki (Obrashhenija) So Stochnymi Vodami i Othodjashhimi Gazami v Himicheskoy Promyshlennosti" ITS 47-2023; Moskva, 2023 (In Russ.)
11. Golder, A.K.; Chanda, A.K.; Samanta, A.N.; Ray, S. Removal of Hexavalent Chromium by Electrochemical Reduction–Precipitation: Investigation of Process Performance and Reaction Stoichiometry. *Sep. Purif. Technol.* 2011; 76: 345-350. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.11.002>
12. El-Hefny, N.E. Comparison of Liquid–Liquid Extraction of Cr(VI) from Acidic and Alkaline Solutions by Two Different Amine Extractants. *Sep. Purif. Technol.* 2009; 67: 44-49. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.03.004>
13. Kumbhar, P.; Patil, S.; Narale, D.; Sartape, A.; Jambhale, C.; Kim, J.-H.; Kolekar, S. Biobased Carbon for Effective Removal of Rhodamine B and Cr(VI) from Aqueous Solution: Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Study. *Biomass Convers. Biorefinery.* 2024; 14: 3535-3550. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02625-8>
14. Stojanova, O.F.; Shaposhnik, V.A.; Shkutina, I.V. Sorbcija i Razdelenie Neorganicheskikh Anionov v Razbavlenykh Hromsoderzhashhih



- Rastvorah. *Problemy himii i himicheskoy tekhnologii*. 1998; 3: 163-165. (In Russ.)
15. Yan, R.; Luo, D.; Fu, C.; Wang, Y.; Zhang, H.; Wu, P.; Jiang, W. Harmless Treatment and Selective Recovery of Acidic Cu(II)-Cr(VI) Hybrid Wastewater via Coupled Photo-Reduction and Ion Exchange. *Sep. Purif. Technol.* 2020; 234: 116130. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116130>
16. Addala, A.; Boudiaf, M.; Elektorowicz, M.; Bentouhami, E.; Bengourba, Y. Amberlite IRC-718 Ion Chelating Resin Extraction of Hazardous Metal Cr (VI) from Aqueous Solutions: Equilibrium and Theoretical Modeling. *Water Sci. Technol.* 2021; 84: 1206-1216. <https://doi.org/10.2166/wst.2021.309>
17. Vallejo, M.E.; Persin, F.; Innocent, C.; Sistat, P.; Pourcelly, G. Electrotransport of Cr(VI) through an Anion Exchange Membrane. *Sep. Purif. Technol.* 2000; 21: 61-69. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(00\)00189-1](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(00)00189-1)
18. dos Santos, C.S.L.; Miranda Reis, M.H.; Cardoso, V.L.; de Resende, M.M. Electrodialysis for Removal of Chromium (VI) from Effluent: Analysis of Concentrated Solution Saturation. *J. Environ. Chem. Eng.* 2019; 7: 103380. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103380>
19. Liu, Y.; Ke, X.; Wu, X.; Ke, C.; Chen, R.; Chen, X.; Zheng, X.; Jin, Y.; Van der Bruggen, B. Simultaneous Removal of Trivalent Chromium and Hexavalent Chromium from Soil Using a Modified Bipolar Membrane Electrodialysis System. *Environ. Sci. Technol.* 2020; 54: 13304-13313. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c04105>
20. Mkheidze, N.; Gotsiridze, R.; Davitadze, R.; Kontselidze, L.; Mkheidze, S. Improvement of Technological Modes of Electrodialysis Apparatus for Treatment of Chromium-Containing Waste Waters. *Ecol. Eng. Environ. Technol.* 2021; 22: 47-54. <https://doi.org/10.12912/27197050/139409>
21. Lorrain, Y.; Pourcelly, G.; Gavach, C. Transport Mechanism of Sulfuric Acid through an Anion Exchange Membrane. *Desalination*. 1997; 109: 231-239. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(97\)00069-6](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(97)00069-6)
22. Vallejo, M.E.; Huguet, P.; Innocent, C.; Persin, F.; Bribes, J.L.; Pourcelly, G. Contribution of Raman Spectroscopy to the Comprehension of Limiting Phenomena Occurring with a Vinylpyridinium Anion Exchange Membrane during the Electrolysis of Cr(VI) Solutions. *J. Phys. Chem. B*. 1999; 103: 11366-11371. <https://doi.org/10.1021/jp992676q>
23. Shishkina, S. V.; Zhelonkina, E.A.; Kononova, T. V. Effect of Chromium Compounds on the Properties of Ion-Exchange Membranes. *Pet. Chem.* 2013; 53: 494-499. <https://doi.org/10.1134/S0965544113070165>
24. Çengelöglu, Y.; Tor, A.; Kir, E.; Ersöz, M. Transport of Hexavalent Chromium through Anion-Exchange Membranes. *Desalination*. 2003; 154: 239-246. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(03\)80039-5](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(03)80039-5)
25. Ran, J.; Wu, L.; He, Y.; Yang, Z.; Wang, Y.; Jiang, C.; Ge, L.; Bakangura, E.; Xu, T. Ion Exchange Membranes: New Developments and Applications. *J. Memb. Sci.* 2017; 522: 267-291. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.09.033>
26. Choi, J.; Kim, W.-S.; Kim, H.K.; Yang, S.; Jeong, N.J. Ultra-Thin Pore-Filling Membranes with Mirror-Image Wave Patterns for Improved Power Density and Reduced Pressure Drops in Stacks of Reverse Electrodialysis. *J. Memb. Sci.* 2021; 620: 118885. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118885>
27. Chan, K.H.; Malik, M.; Azimi, G. Separation of Lithium, Nickel, Manganese, and Cobalt from Waste Lithium-Ion Batteries Using Electrodialysis. *Resour. Conserv. Recycl.* 2022; 178: 106076. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.106076>
28. Wang, B.; Yan, J.; Wang, H.; Li, R.; Fu, R.; Jiang, C.; Nikonenko, V.; Pismenskaya, N.; Wang, Y.; Xu, T. Ionic Liquid-Based Pore-Filling Anion-Exchange Membranes Enable Fast Large-Sized Metallic Anion Migration in Electrodialysis. *J. Memb. Sci.* 2023; 670: 121348. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121348>
29. Bhat, G.S.; Malkan, S.R.; Islam, S. Spunbond and Meltblown Web Formation. In *Handbook of Nonwovens*; Woodhead Publishing, 2022; 217-278.
30. Güler, E.; van Baak, W.; Saakes, M.; Nijmeijer, K. Monovalent-Ion-Selective Membranes for Reverse Electrodialysis. *J. Memb. Sci.* 2014; 455: 254-270. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.12.054>
31. Van Engelen, J.A.W. Composite Membranes 2017, 15.
32. Pismenskaya, N.D.; Pokhidnia, E.V.; Pourcelly, G.; Nikonenko, V.V. Can the Electrochemical Performance of Heterogeneous Ion-Exchange Membranes Be Better than That of

- Homogeneous Membranes? *J. Memb. Sci.* 2018; 566: 54-68. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.08.055>
33. Sarapulova, V.; Shkorkina, I.; Mareev, S.; Pismenskaya, D.; Kononenko, N.; Larchet, C.; Dammak, L.; Nikonenko, V. Transport Characteristics of Fujifilm Ion-Exchange Membranes as Compared to Homogeneous Membranes AMX and CMX and to Heterogeneous Membranes MK-40 and MA-41. *Membranes (Basel)*. 2019; 9: 84. <https://doi.org/10.3390/membranes9070084>
34. Zabolotskii, V.I.; Chermit, R.K.; Sharafan, M. V. Mass Transfer Mechanism and Chemical Stability of Strongly Basic Anion-Exchange Membranes under Overlimiting Current Conditions. *Russ. J. Electrochem.* 2014; 50: 38-45. <https://doi.org/10.1134/S102319351401011X>
35. Szabó, M.; Kalmár, J.; Ditrói, T.; Bellér, G.; Lente, G.; Simic, N.; Fábíán, I. Equilibria and Kinetics of Chromium(VI) Speciation in Aqueous Solution – A Comprehensive Study from PH 2 to 11. *Inorganica Chim. Acta*. 2018; 472: 295-301. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.05.038>
36. Berezina, N.P.; Kononenko, N.A.; Dyomina, O.A.; Gnusin, N.P. Characterization of Ion-Exchange Membrane Materials: Properties vs Structure. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008; 139: 3-28. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.01.002>
37. Zabolotsky, V.I.; Nikonenko, V. V. Effect of Structural Membrane Inhomogeneity on Transport Properties. *J. Memb. Sci.* 1993; 79: 181-198. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(93\)85115-D](https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)85115-D)
38. Karpenko, L.V.; Demina, O.A.; Dvorkina, G.A.; Parshikov, S.B.; Larshe, K.; Okler, B.; Berezina, N.P. Sravnitel'noe Izuchenie Metodov Opredeleniya Udel'noj Jelektroprovodnosti Ionoobmennyyh Membran. *Jelektrohimija* 2001; 37: 328-335. (In Russ.)
39. Pismenskaya, N.D.; Nevakshenova, E.E.; Nikonenko, V. V. Using a Single Set of Structural and Kinetic Parameters of the Microheterogeneous Model to Describe the Sorption and Kinetic Properties of Ion-Exchange Membranes. *Pet. Chem.* 2018; 58: 465-473. <https://doi.org/10.1134/S0965544118060087>
40. Pismenskaya, N.; Sarapulova, V.; Nevakshenova, E.; Kononenko, N.; Fomenko, M.; Nikonenko, V. Concentration Dependencies of Diffusion Permeability of Anion-Exchange Membranes in Sodium Hydrogen Carbonate, Monosodium Phosphate, and Potassium Hydrogen Tartrate Solutions. *Membranes (Basel)*. 2019; 9: 170. <https://doi.org/10.3390/membranes9120170>
41. Sarapulova, V.V.; Titorova, V.D.; Nikonenko, V.V.; Pis'menskaja, N.. Transportnye Harakteristiki Gomogennyh i Geterogennyh Ionoobmennyyh Membran v Rastvorah NaCl, CaCl₂ i Na₂SO₄. *Наименование журнала*. 2019; 9: 98-213. (In Russ.)
42. Shaposhnik V. A. Kinetic of the electrodialysis. Voronezh: VGU, 1989. 176 p. (In Russ.)
43. Vasilieva, V.I.; Meshcheryakova, E.E.; Falina, I. V.; Kononenko, N.A.; Brovkina, M.A.; Akberova, E.M. Effect of Heterogeneous Ion-Exchange Membranes Composition on Their Structure and Transport Properties. *Membr. Technol.* 2023; 5: 139-147. <https://doi.org/10.1134/S2517751623030083>
44. Sarapulova, V.; Pismenskaya, N.; Titorova, V.; Sharafan, M.; Wang, Y.; Xu, T.; Zhang, Y.; Nikonenko, V. Transport Characteristics of CJMAEDTM Homogeneous Anion Exchange Membranes in Sodium Chloride and Sodium Sulfate Solutions. *Int. J. Mol. Sci.* 2021; 22: 1415. <https://doi.org/10.3390/ijms22031415>
45. Helfferich, F.G. Ion Exchange; Dover Publications: New York, USA, 1995; 624 p.
46. Sarapulova, V.; Nevakshenova, E.; Pismenskaya, N.; Dammak, L.; Nikonenko, V. Unusual Concentration Dependence of Ion-Exchange Membrane Conductivity in Ampholyte-Containing Solutions: Effect of Ampholyte Nature. *J. Memb. Sci.* 2015; 479: 28-38. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.01.015>
47. Belashova, E.D.; Pismenskaya, N.D.; Nikonenko, V.V.; Sistat, P.; Pourcelly, G. Current-Voltage Characteristic of Anion-Exchange Membrane in Monosodium Phosphate Solution. Modelling and Experiment. *J. Memb. Sci.* 2017; 542: 177-185. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.002>
48. Cong, M.; Jia, Y.; Wang, H.; Wang, M. Preparation of Acid Block Anion Exchange Membrane with Quaternary Ammonium Groups by Homogeneous Amination for Electrodialysis-Based Acid Enrichment. *Sep. Purif. Technol.* 2020; 238: 116396. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116396>



49. Chen, Q.; Luo, J.; Liao, J.; Zhu, C.; Li, J.; Xu, J.; Xu, Y.; Ruan, H.; Shen, J. Tuning the Length of Aliphatic Chain Segments in Aromatic Poly(Arylene Ether Sulfone) to Tailor the Micro-Structure of Anion-Exchange Membrane for Improved Proton Blocking Performance. *J. Memb. Sci.* 2022; 641: 119860. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119860>
50. Saldadze, K.M.; Kopylova, V.D. Complex-Forming Ion Exchangers; Khimiya: Moscow, 1980; 336 p. (In Russ.)
51. Gode, F.; Pehlivan, E. Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution by Two Lewatit-Anion Exchange Resins. *J. Hazard. Mater.* 2005; 119: 175-182. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.12.004>
52. Bao, S.; Duan, J.; Zhang, Y. Recovery of V(V) from Complex Vanadium Solution Using Capacitive Deionization (CDI) with Resin/Carbon Composite Electrode. *Chemosphere.* 2018; 208: 14-20. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.149>
53. Balan, C.; Volf, I.; Bilba, D. Chromium (VI) Removal from Aqueous Solutions by Puro-lite Base Anion-Exchange Resins with Gel Structure. *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* 2013; 19: 615-628. <https://doi.org/10.2298/CICEQ120531095B>
54. Pismenskaya, N.; Rybalkina, O.; Solonchenko, K.; Butylskii, D.; Nikonenko, V. Phosphates Transfer in Pristine and Modified CJMA-2 Membrane during Electrodialysis Processing of $\text{Na}_x\text{H}(3-x)\text{PO}_4$ Solutions with PH from 4.5 to 9.9. *Membranes (Basel).* 2023; 13(7): 647. <https://doi.org/10.3390/membranes13070647>
55. Merle, G.; Wessling, M.; Nijmeijer, K. Anion Exchange Membranes for Alkaline Fuel Cells: A Review. *J. Memb. Sci.* 2011; 377: 1-35. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.04.043>
56. Delimi, R.; Sandeaux, J.; Sandeaux, R.; Gavach, C. Properties of an Anion Exchange Membrane in Contact with Aqueous Solutions of Sodium Chloride and Sodium Benzenecarboxylate or Benzenesulfonate. *J. Memb. Sci.* 1995; 103: 83-94. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00310-U](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00310-U)
57. Marken, F.; Hayman, C.M.; Bulman Page, P.C. Chromate and Dichromate Electro-Insertion Processes into a N,N,N',N'-Tetraoctylphenylenediamine Redox Liquid. *Electroanalysis.* 2002; 14: 172. <https://doi.org/10.1002/1521-4109>
58. Badessa, T.; Shaposhnik, V. The Dependence of Electrical Conductivity of Ion-Exchange Membranes on the Charge of Counter Ion. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy.* 2014; 16: 129-133.
59. Alonso, A. Modelling and Simulation of Integrated Membrane Processes for Recovery of Cr(VI) with Aliquat 336. *J. Memb. Sci.* 1996; 110: 151-167. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00228-6](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00228-6)
60. Senila, M. Polymer Inclusion Membranes (PIMs) for Metal Separation-Toward Environmentally Friendly Production and Applications. *Polymers (Basel).* 2025; 17: 725. <https://doi.org/10.3390/polym17060725>
61. Vacek, V.; Rod, V. Diffusion Coefficients of Potassium Chromate and Dichromate in Water at 25 °C. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 1986; 51: 1403-1406. <https://doi.org/10.1135/cccc19861403>
62. Iadicco, N.; Paduano, L.; Vitagliano, V. Diffusion Coefficients for the System Potassium Chromate-Water at 25 °C. *J. Chem. Eng. Data.* 1996; 41: 529-533. <https://doi.org/10.1021/je9502861>
63. Marcus, Y. Ions in Solution and Their Solvation; Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2015; 298 p.
64. Hoffmann, M.M.; Darab, J.G.; Fulton, J.L. An Infrared and X-Ray Absorption Study of the Equilibria and Structures of Chromate, Bichromate, and Dichromate in Ambient Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. A.* 2001; 105: 1772-1782. <https://doi.org/10.1021/jp0027041>
65. Wu, T.; Tian, J.; Shi, X.; Li, Z.; Feng, J.; Feng, Z.; Li, Q. Predicting Anion Diffusion in Bentonite Using Hybrid Machine Learning Model and Correlation of Physical Quantities. *Sci. Total Environ.* 2024; 946: 174363. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.174363>
66. Scindia, Y.M.; Pandey, A.K.; Reddy, A.V.R.; Manohar, S.B. Selective Preconcentration and Determination of Chromium(VI) Using a Flat Sheet Polymer Inclusion Sorbent: Potential Application for Cr(VI) Determination in Real Samples. *Anal. Chem.* 2002; 74: 4204-4212. <https://doi.org/10.1021/ac025640u>
67. Miller, S.L.; Orlemann, E.F. Non-Additivity of Polarographic Diffusion Currents with Mixtures of Certain Reducible Species. *J. Am. Chem. Soc.* 1953; 75: 2001-2003. <https://doi.org/10.1021/ja01104a516>



68. Velasco, G.; Gutiérrez-Granados, S.; Ponce de León, C.; Alatorre, A.; Walsh, F.C.; Rodríguez-Torres, I. The Electrochemical Re-

duction of Cr(VI) Ions in Acid Solution at Titanium and Graphite Electrodes. *J. Environ. Chem. Eng.* 2016; 4: 3610-3617. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.08.004>

Информация об авторах / Information about the authors

М.А. Пономарь – аспирант, младший научный сотрудник, ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

В.В. Сарапулова – к.х.н., старший научный сотрудник, ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

В.В. Гуляева – магистрант, лаборант, ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

Н.Д. Письменская – д.х.н., профессор, ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

M.A. Ponomar – Postgraduate Student, Junior Researcher, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation

V.V. Sarapulova – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation; e-mail: vsarapulova@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-7902-6662>

V.V. Gulyaeva – Master's student, laboratory assistant, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation; e-mail: vera_gulyaeva_2002@mail.ru; <https://orcid.org/0009-0002-9370-9432>

N.D. Pisenskaya – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation; e-mail: n_pismen@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-5736-0136>

Статья поступила в редакцию 19.05.2025; одобрена после рецензирования 30.06.2025; принята к публикации 06.07.2025.

The article was submitted 19.05.2025; approved after reviewing 30.06.2025; accepted for publication 06.07.2025.