

Міністерство освіти і науки України

Національний університет «Києво-Могилянська академія»

Факультет природничих наук

Кафедра хімії

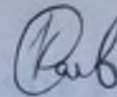
**Кваліфікаційна робота**

освітній ступінь - бакалавр

на тему: «**ВИЛУЧЕННЯ НІТРАТІВ З ГРУНТОВИХ ВОД  
МЕТОДОМ ПОСИЛЕНОЇ УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЇ**»

Виконав: студент 4-го року навчання,  
спеціальності 102-Хімія

Коваль Іван Олександрович



Науковий керівник: Коновалова В.В.  
кандидат технічних наук, доцент

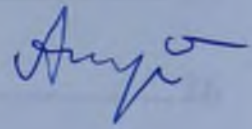


Рецензент

Франченко О.І.  
(прізвище і підпис)

Кваліфікаційна робота захищена  
з оцінкою « 95 балів (відмінно) »

Секретар ЕК: Мурланова Т.В.  
« 11 » листопада 2024 р.



Міністерство освіти і науки України  
Національний університет «Києво-Могиллянська академія»  
Факультет природничих наук  
Кафедра хімії

**Кваліфікаційна робота**  
освітній ступінь - бакалавр

на тему: «**ВИЛУЧЕННЯ НІТРАТІВ З ҐРУНТОВИХ ВОД  
МЕТОДОМ ПОСИЛЕНОЇ УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЇ**»

Виконав: студент 4-го року навчання,  
спеціальності 102-Хімія

Коваль Іван Олександрович



Науковий керівник: Коновалова В.В.  
кандидат технічних наук, доцент

Рецензент \_\_\_\_\_  
(прізвище і підпис)

Кваліфікаційна робота захищена  
з оцінкою « \_\_\_\_\_ »

Секретар ЕК: Мурланова Т.В.  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2024 р.

Київ – 2024

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП</b> .....	<b>4</b>
<b>РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ</b> .....	<b>6</b>
<b>1.1. Нітрати у воді</b> .....	<b>6</b>
<b>1.2. Джерела забруднення та вплив нітратів на здоров'я</b> .....	<b>7</b>
<b>1.3. Методи виявлення та кількісного визначення нітратів у воді.</b>	<b>10</b>
<b>1.3.1. Хроматографічні методи аналізу</b> .....	<b>10</b>
<b>1.3.2. Електрохімічні методи аналізу</b> .....	<b>12</b>
<b>1.3.3. Біосенсорний та проточно-інжекційний аналіз</b> .....	<b>14</b>
<b>1.4. Методи очищення води від нітратів</b> .....	<b>16</b>
<b>1.4.1. Основні фізико-хімічні методи видалення нітратів з води</b>	<b>16</b>
<b>1.4.2. Хімічна та каталітична денітрифікація</b> .....	<b>20</b>
<b>1.4.3. Біологічна денітрифікація</b> .....	<b>22</b>
<b>РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА</b> .....	<b>25</b>
<b>2.1. Матеріали та реактиви</b> .....	<b>25</b>
<b>2.2. Посилена ультрафільтрація</b> .....	<b>26</b>
<b>2.3. Аніонообмінна хроматографія</b> .....	<b>28</b>
<b>РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ</b>	
<b>ДОСЛІДЖЕННЯ</b> .....	<b>32</b>
<b>3.1. Дослідження транспортних характеристик мембрани при ультрафільтрації розчину полімеру</b> .....	<b>32</b>

**3.2. Дослідження впливу концентрації полімеру та рН на коефіцієнт затримання нітратів ..... 33**

**3.3. Дослідження впливу ступеня відбору пермеату на ефективність та продуктивність вилучення нітратів методом посиленої ультрафільтрації ..... 35**

**3.4. Дослідження селективності вилучення нітратів при ультрафільтрації посиленої полімером PDADMAC ..... 37**

**ВИСНОВКИ..... 41**

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ..... 42**

## ВСТУП

Вода є критично важливим ресурсом для людства, оскільки вона підтримує життя всіх організмів та активно використовується у більшості сфер діяльності людини. Однак в наслідок зростання антропогенного впливу на навколишнє середовище водні ресурси можуть забруднюватися і ставати непридатними для використання людиною в якості, як питної води, так і сировини в різних промислових виробництвах. Прісна вода становить близько 2,66% загальних світових водних ресурсів (підземні води, озера та річки, полярні льоди та льодовики), але лише невелика частина (~0,6%) доступна для використання [1]. Тому необхідно дбайливо ставитися до водних запасів планети і ефективно очищати їх.

У підземних водах по всьому світі протягом багатьох років спостерігається поступове збільшення концентрації нітратів. Хоча концентрація нітратів у воді може збільшуватися з різних причин, основним джерелом забруднення є діяльність людини. Нітрати у водойми потрапляють в основному в результаті інтенсивного ведення сільського господарства, через використання азотних добрив, а також скидів неочищених стічних вод та відсутності централізованої системи збирання та очищення побутових стічних вод [2]. За оцінками, тільки 40-60 відсотків азотних добрив поглинаються рослинами, все інше потрапляє у водойми та ґрунтові води [3].

Наявність нітратів у концентраціях більше ніж 50 мг/л в питній воді, може мати негативні наслідки для здоров'я людини, особливо для немовлят [4]. При взаємодії з бактеріальною флорою та слиною нітрати можуть відновлюватися до нітритів, що здатні викликати метгемоглобінемію. Крім того, під дією певних чинників вони можуть утворювати сполуки з канцерогенним властивостями, такі як нітрозаміни та нітрозаміди [5].

На даний момент, через високу потребу в видаленні нітратів з ґрунтових вод в багатьох країнах, розроблено декілька основних фізичних, хімічних та

біологічних методів зниження концентрації нітратів у воді. Але на жаль більшість цих методів є відносно дорогими, потребують специфічних умов і обладнання, доволі складні у виконанні та мають певні проблеми з утилізацією відходів [6-8].

Актуальність роботи полягає у створенні нового, простого у виконанні, ефективного та економічно вигідного методу очищення води від нітратів, на основі об'єднання двох процесів: зв'язування іону  $\text{NO}_3^-$  за допомогою розчинного у воді полімеру в комплекс та ультрафільтрації.

Використання методу комплексоутворення-ультрафільтрації або посиленої ультрафільтрації має цілий ряд переваг у порівнянні з стандартними методами очищення води від нітратів, наприклад низькі витрати на енергію та реагенти, простота та компактність обладнання, при цьому метод має мінімальний вплив на навколишнє середовище.

Мета роботи: розробити метод очищення води від нітратів з використанням водорозчинних полімерів та ультрафільтраційних мембран.

Відповідно до мети роботи було поставлено завдання:

- Розробити та відпрацювати методику виділення з води нітратів методом посиленої ультрафільтрації;
- Дослідити транспортні властивості мембран в процесі посиленої ультрафільтрації;
- Дослідити вплив концентрації полімеру та рН середовища на процес очищення води від нітратів методом посиленої ультрафільтрації за допомогою іонної хроматографії;
- Дослідити селективність методу комплексоутворення-ультрафільтрації за допомогою іонної хроматографії;

## РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

### 1.1. Нітрати у воді

Нітроген є найпоширенішим природним елементом в атмосфері, він становить майже 80% повітря, яким ми дихаємо [9]. Нітроген в різних сполуках має різні ступені окиснення, що обумовлює його складну хімічну природу. Найчастіше в природі він існує в ступенях окиснення -3, 0, +3, +5, типовими прикладами є аміак ( $\text{NH}_3$ ), нітрит ( $\text{NO}_2^-$ ) і нітрат ( $\text{NO}_3^-$ ) іони. Відходи тваринного походження містять значну кількість нітрогену, включеного в органічні сполуки. Сеча містить нітроген переважно у вигляді сечовини ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ). Дія бактерій на органічні речовини призводить до її розкладання та виділення аміаку. Утворений таким чином аміак може бути окислений до нітриту бактеріями, такими як *Nitrosomonas*, який потім окиснюється до нітрату іншими бактеріями, такими як *Nitrobacter*. Ці біологічно опосередковані реакції у загальному називають нітрифікацією [10].

Солі, що містять однозарядний йон  $\text{NO}_3^-$  (рис.1) називаються нітратами, майже всі вони добре розчиняються у воді. Нітрати є важливими поживними речовинами для рослин, але при великих концентраціях вони можуть спричинити значні проблеми з якістю води. Разом із фосфором нітрати в надлишкових кількостях можуть прискорити евтрофікацію, спричиняючи різке збільшення росту водних рослин, які знаходяться в річках. Це, в свою чергу, впливає на рівень розчиненого у воді кисню, температуру та інші показники. Надлишок нітратів здатен викликати гіпоксію і також може стати токсичним для теплокровних тварин у вищих концентраціях за певних умов [11].

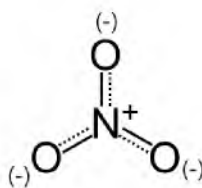


Рис. 1. Нітрат-іон

Зазвичай ґрунтові води містять невелику кількість йонів  $\text{NO}_3^-$ . Вміст нітрату у водах відрізняється в різних регіонах за рядом причин, але основними факторами є людська діяльність та природні чинники, наприклад поклади мінералів та сезони дощів. У більшості водних джерел концентрації коливаються від 3-4 мг/л до 20 мг/л. Проте в деяких регіонах планети (наприклад в Індії) кількість нітратів може значно перевищувати концентрацію 100 мг/л [12-13].

## **1.2. Джерела забруднення та вплив нітратів на здоров'я**

Нітрати вважаються найпоширенішим забруднювачем ґрунтових вод, оскільки вони гарно розчиняються у воді та майже не затримуються у ґрунтах [14]. Джерелом появи нітратів в навколишньому середовищі та ґрунтових водах можуть бути природні фактори, наприклад, магматичні породи, атмосферні опади і продукти симбіозу деяких рослин, а також ціанобактерій і деяких гетеротрофів. Основною проблемою пов'язаною з нітратами є різке зростання їх концентрації в наслідок людської діяльності в останні роки. В свою чергу основними антропогенними джерелами нітратного забруднення є добрива з високим вмістом азоту, що використовуються для сільськогосподарських потреб, скидання погано очищених промислових стічних вод, гній худоби та відходи зі звалищ. В розвинених європейських країнах, де в сільському господарстві активно застосовують різні продукти хімічної промисловості, забруднення нітратами в основному спричинене використанням азотних добрив. Ця проблема особливо стосується неглибоких свердловин через їх розташування поблизу поверхні, де відбувається основне забруднення. Навпаки, у країнах, що тільки розвиваються, наявність високого вмісту нітратів у підземних водах спричинена відсутністю належних санітарних умов [15].

Перетворення нітрогену на різні форми та сполуки і його циркуляція в атмосфері, ґрунтах та воді має назву азотний цикл (рис. 1.1). Колообіг азоту пояснює утворення нітратів природними шляхами або антропогенними чинниками. Спочатку  $\text{N}_2$  вимивається та азотофіксується в ґрунті бактеріями. На

другому етапі фіксований азот зазнає амоніфікації, а утворений аміак реагує та перетворюється на нітрити або нітрати. Ці сполуки, у свою чергу, можуть вимиватися в ґрунтові води або денітрифікуватися деякими бактеріями чи рослинами та повертатися в атмосферу у вигляді газоподібного азоту [16].



**Рис. 1.2.** Схема азотного циклу [17]

Існує тісний зв'язок між концентрацією нітратів  $\text{NO}_3^-$  та хлоридів  $\text{Cl}^-$  при просочуванні стічних вод у ґрунт. Процеси денітрифікації відбуваються, коли співвідношення нітратів до хлоридів зменшується. Високий коефіцієнт співвідношення йонів  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$  може свідчити про забруднення добривами та дощовою водою, тоді як низькі коефіцієнти відповідають забрудненню гноєм. Крім того, великі молярні співвідношення спостерігаються в підземних водах при високих концентраціях іонів хлору, пояснюються забрудненням побутовими стічними водами. Таким чином, за кореляцією концентрацій цих іонів можна визначити причину та природу забруднення [18].

Два протилежні ефекти можуть виникати в результаті значних сезонних коливань та залежно від рельєфу. Під час дощового періоду, внаслідок великої кількості опадів концентрація нітратів в ґрунтових водах може зменшуватися через розбавлення, або навпаки ставати більшою через прокачування в ґрунт води з підвищеним вмістом  $\text{NO}_3^-$  [19].

Загалом, найважливішим джерелом потрапляння нітратів і нітритів в людський організм є овочі і м'ясо, які людина споживає в якості їжі. Однак питна вода також здатна значно впливати на концентрацію нітрат-йонів в організмі. Рекомендований рівень концентрації нітратів у питній воді за даними Всесвітньої організації охорони здоров'я не повинен перевищувати 50 мг/л [20].

Нітрати становлять значний ризик для здоров'я людини, оскільки сприяють перетворенню гемоглобіну в метгемоглобін, в результаті чого організм втрачає здатність ефективно транспортувати кисень до тканин. Шлунково-кишкові інфекції здатні провокувати метгемоглобінемію перетворенням  $\text{NO}_3^-$  в  $\text{NO}_2^-$ , через наявність певних денітрифікуючих бактерій. Клінічно симптоми порушення транспорту кисню проявляються, коли рівень метгемоглобіну досягає 10% від нормальної концентрації гемоглобіну. Цей стан призводить до ціанозу, а при більш високих рівнях може викликати асфіксію. У дорослих нормальний рівень метгемоглобіну становить, як правило, нижче 2%, тоді як у немовлят віком до трьох місяців він нижче 3% [21]. Під дією кислого середовища в кишково-шлунковому тракті нітрати іноді здатні перетворюватися в нітрозаміни, які можуть викликати рак. Нещодавні дослідження [22] показали, що нітрат конкурентно інгібує поглинання йоду, що негативно впливає на щитовидну залозу. Також існує помітна кореляція між захворюваністю на цукровий діабет 1 типу та концентрацією нітратів у питній воді.

Незважаючи на шкідливість питної води та харчових продуктів, з великим вмістом нітратів, також існує і певний позитивний вплив на людське здоров'я спричинений цими іонами. Нітрати істотно знижують ризик серцево-судинних захворювань. Крім того, споживання нітратів з їжею може збільшити в організмі кількість нітроген (II) оксиду, молекули, яка бере участь у регуляції центральної нервової системи та впливає на когнітивні функції і роботу мозку [23].

### **1.3. Методи виявлення та кількісного визначення нітратів у воді**

На даному етапі розвитку сільського господарства, моніторинг якості ґрунтових вод є дуже важливим та актуальним завданням, але виникає значна проблема точного визначення вмісту нітратів, через наявність у середовищі подібних до  $\text{NO}_3^-$  іонів, таких як нітрит-, амоній-, фосфат- і сульфат-йони. У природній воді існують різні зовнішні впливи, такі як температура, вібрація та інші чинники, які суттєво впливають на точність вимірювань [11, 24]. Вдосконалені методи аналізу грають ключову роль в усуненні перешкод, які можуть виникнути при дослідженні нітратів у воді в навколишньому середовищі, промисловості та продуктах харчування. На даний момент створено багато покращених способів визначення нітратів у воді: хроматографія, аналіз потоку ін'єкцій, електрохімічні та спектрофотометричні методи, біосенсори, оптоволоконні та електромагнітні датчики [25-26].

Існує два основні методи визначення нітрат-іонів: прямий і непрямий. Непрямі методи, як правило, дорогі через необхідність використання складного обладнання для забезпечення точного кількісного аналізу. Вони також потребують використання значної кількості хімічних реагентів, досвіду для правильного виконання вимірювання та утворюють хімічні відходи. Навпаки, прямі методи мають достатню точність та економічно вигідні. Однак помітним недоліком прямих методів є можливість появи похибок при вимірюванні, які викликані зовнішнім впливом та іншими забрудненнями. Вибір методу аналізу води на нітрати головним чином зумовлений необхідною точністю вимірювання, умовами середовища та доступністю [24, 27].

#### **1.3.1. Хроматографічні методи аналізу**

Хроматографія є одним з найпопулярніших методів, що використовують для визначення концентрації нітратів у воді. Головний принцип хроматографії полягає в розділенні речовин у зразку між з рухомою та стаціонарною фазою в

хроматографічній системі. Транспорт для аналізованих компонентів проби є рухома фаза безперервно протікає у системі і. Нерухома фаза може бути, як твердою так і рідкою речовиною, нанесеною на твердий носій або на внутрішню поверхню капіляра. Головна функція нерухомої фази - це здатність оборотно взаємодіяти з аналізованими компонентами проби, затримуючи їх [28].

Існує кілька доступних методів хроматографічного аналізу, наприклад іоннообмінна хроматографія, високоефективна рідинна хроматографія, газова хроматографія та тонкошарова хроматографія. Саме іонна хроматографія набула широкого застосування у аналізі нітратів. Іонообмінна хроматографія заснована на розділенні молекул на основі їх іонних взаємодій. У стаціонарній фазі є заряджені функціональні групи, які взаємодіють з іонізованими молекулами аналізованої речовини протилежного заряду. У цьому методі іони нітратів зв'язуються з іонообмінним матеріалом на колонці, після чого вони відокремлюються від інших іонів за допомогою розчинника, який протікає через колонку [29]. Система іонного хроматографа складається з розчинника (елюента), насоса, дегазатора, інжектора, робочої колонки, кондуктометра, теплообмінника, супресора та детектора. Істотними недоліками методу вважаються вартість, громіздкість обладнання і неможливість вимірювання нітратів прямо на місці.

Хроматографію також поєднують з УФ-спектроскопією, флуориметрією, інфрачервоною та мас-спектроскопією. Пряме вимірювання поглинання ультрафіолетового світла нітрат-іонами визнано швидким, простим і точним методом визначення нітратів. УФ-випромінювання проходить через воду без поглинання, що зменшує ускладнення при виявленні нітрат-іонів у воді. У методі УФ-спектроскопії визначення нітратів в спектрі відбувається на довжині 200 - 210 нм. Однак ультрафіолетове світло також сильно поглинається в цьому діапазоні довжин хвиль органічними розчинниками, а деякі сольові компоненти також можуть погіршувати. Для усунення цих проблем цих використовують фільтри з активованим вугіллям [30].

Також розроблено новий модифікований метод ВЕРХ з фотохімічною реакцією після колонки та хемілюмінесцентним детектором, який має покращену селективність та чутливість для виявлення нітратів. Він простіший у використанні за більшість інших способів, принцип його дії заснований на іонообмінному розділенні та фотохімічній реакції [31].

### 1.3.2. Електрохімічні методи аналізу

Електрохімічні методи можна розділити на декілька різних категорій залежно від того яким способом відбувається виявлення нітратів. Імпедиметричні, вольтамперометричні та потенціометричні методи засновані на здатності фіксувати наявність нітрат іонів у воді відповідно за допомогою імпедансу, струму або за різницею потенціалів. В електрохімічній комірці для аналізу нітратів можна використовувати різні матеріали електродів, такі як мідь, срібло, платина, золото, графен тощо. Матеріал електрода та обраний метод вимірювання впливають на чутливість, межу виявлення (LOD) і визначають можливість повторного використання датчика [32].

Ці методи отримали широке застосування в водоочищенні завдяки своїй простоті, високій чутливості до нітрат-іонів у воді, компактності та низькому енергоспоживанню. Однак традиційні електрохімічні комірки зазвичай великі за розміром і не підходять для портативних пристроїв. Зараз проводяться дослідження [33] які спрямовані на розробку мобільних та недорогих пристроїв, які повинні бути мініатюрними і достатньо чутливими для постійного моніторингу концентрації  $\text{NO}_3^-$  іонів.

Метод потенціометрії базується на застосуванні рівняння Нернста для знаходження активності (концентрації) досліджуваного іона за допомогою експериментального визначення електрорушійної сили ланцюга або потенціалу індикаторного електрода. Звичайна потенціометрична система складається з двох напівелементів, кожна з яких містить електрод (індикаторний і порівняльний), занурений у розчин іонів, де вимірюється електрохімічний

потенціал електрода. Два напівелементи з'єднані сольовим містком, що містить інертний електроліт, наприклад хлорид калію. Пористі фритти прикріплені до кінців цього сольового містка, що дозволяє іонам в електроліті рухатися між напівелементами. Суттєвими перевагами цього способу є те, що він не потребує додаткових хімічних реагентів та великих об'ємів досліджуваних розчинів, має високу селективність та низькі границі кількісного визначення нітратів [25, 34]. Для покращення продуктивності до системи інтегрують йонселективні електроди, що дозволяє безпосередньо визначати концентрацію вільних йонів. Вигодою від такої модернізації є нерушівна дія та відсутність потреби в попередній обробці аналізованих зразків [35].

Використання мембран сприяє селективності потенціометрії до  $\text{NO}_3^-$  іонів і позитивно впливає на чутливість. Легований поліпірол, широко використовується, як чутливий мембранний матеріал для потенціометричних систем, через його високу електропровідність і відносну стабільність. Також застосовують мембрани, виготовлені з комплексів двовалентного цинку та хлориду тригексилтетрадецилфосфонію, які здатні підвищувати селективність, зменшуючи електричний опір [36]. Через те, що більшість потенціометричних датчиків з полімерними мембранами доволі громіздкі існує попит на розробку мікродатчиків. Датчик такого розміру створює ряд переваг, таких висока мобільність та низька вартість. Для виготовлення мікросхеми потенціометричного датчика використовуються різні матеріали, наприклад чіпи на основі силіцій нітриду та гнучкі поліімідні плівки [25].

Іншим електрохімічним методом аналізу є амперометрія. В цьому методі потенціал електрода контролюється за допомогою приладів, а струм котрий виникає внаслідок окислення або відновлення реєструється як аналітичний сигнал. Прикладений потенціал є постійним, а кінцевий струм вимірюється як функція часу. В амперометрії сила струму, що виникає у зразку, пропорційна кількості присутніх молекул, що дозволяє розрахувати її за законом Фарадея [37]. Цей метод відрізняється надзвичайно низькою межею виявлення нітратів на рівні  $10^{-18}$  моль, що робить його надзвичайно корисним. Модифіковані

поліпірольні нанодротяні електроди на основі графітових, мають межу виявлення в 1,5 мікромоль, а чутливість досягає 335 мА/М·см<sup>2</sup> [38].

Циклічна вольтамперометрія — це потужний та широко використовуваний метод аналізу, у цьому методі прикладена до електродів напруга спочатку лінійно зростає, а після досягнення максимального значення лінійно знижується до початкового значення. В процесі перетворень вимірюють залежність струму від напруги. Як правило така система складається з трьох електродів: електроду порівняння, робочого електроду і протиелектроду. Робочий електрод сприяє електрохімічній реакції, змінюючи прикладений потенціал для досягнення потрібного на електроді порівняння. Електрод порівняння використовують для вимірювання потенціалів інших електродів. Коли потенціал прикладається до робочого електрода, тече струм, а протиелектрод забезпечує безперервний потік електронів, замикаючи ланцюг, уможливаючи таким чином процеси відновлення або окислення. Допоміжний електрод замикає цей ланцюг, забезпечуючи безперервний потік електронів внаслідок процесу відновлення або окислення. В якості матеріалів для електродів в цьому способі використовують: суміші срібла, графітового порошку та метакрилатної смоли, кадмій, покритий міддю скловуглець [39].

### **1.3.3. Біосенсорний та проточно-інжекційний аналіз**

Біосенсорний аналіз є прямим методом виявлення нітратів у воді. Системи такого аналізу, для кількісного визначення концентрації цільових іонів у розчині зразка, використовують біологічні матеріали в поєднанні з системою виявлення та схемою формування сигналу. Для визначення концентрації, аналіт безпосередньо контактує з біосенсором і чутливим матеріалом. Біологічний матеріал взаємодіє з іонами надаючи відповідні данні. Потім цю взаємодію перетворюють на електричний сигнал, який вимірюється сенсорною системою. Спосіб перетворення сигналу залежить від типу біосенсора. Біологічні елементи, такі як ДНК, ферменти, імунологічні системи, рецепторні білки та цілі клітини,

можуть служити матеріалами для розпізнавання нітратів. Сигнал трансдукції за своєю природою може бути акустичним, хімічним, електрохімічним або оптичним. Біосенсори мають високу чутливість і селективність, що дозволяє їм ефективно функціонувати в різних середовищах.

За останні два десятиліття значно зросла зацікавленість у біосенсорах для виявлення нітратів через доступність відповідних ферментів та їх результативне використання в якості сенсорних матеріалів. Запатентовано швидкий, чутливий і стабільний кондуктометричний ферментний біосенсор для визначення концентрації нітратів у воді. Для досягнення високої чутливості електроди біосенсора модифікували, поєднавши метилвіологен з нітратредуктазою. Розроблений сенсор має швидкий відгук та межу виявлення нітрат-йонів в 0,005 мм. [40].

Для аналізу навколишнього середовища також було запроваджено проточно-інжекційний метод визначення нітратів у водія. Він має високу продуктивність аналізу, потребує невеликих об'ємів реагенту та зразка, є недорогим і простим у використанні, має низьку границю. Точну пробу аналізованої рідини, що вводиться в потік інертного розчину-носія, який безперервно рухається в напрямку детектора. У внутрішньому потоці формується зона зразка. На шляху до детектора рідини, що тестується, змішується з носієм, відбувається розмивання проби. Відбувається безперервне вимірювання в детекторі фізичної величини, яка залежить від концентрації аналіту в потоці розчину [41].

Найбільш поширеними речовинами для виявлення нітратів є реактив Грісса, кислотний пероксид водню і сульфаніламід. Тим не менше існують деякі недоліки такого методу, наприклад використання небезпечних реагентів, наприклад кадмію, який є шкідливим для здоров'я людини та погіршує забруднення навколишнього середовища. Крім того, система періодично вимагає складного технічного обслуговування, а для приготування зразка потрібна попередня підготовка [42].

## 1.4. Методи очищення води від нітратів

Нітрат є стабільним і добре розчинним іоном з низькою здатністю до співосадження. Через такі характеристики, очищення води за допомогою стандартних методів, таких як фільтрація та вапняне пом'якшення, хлорування сильно ускладнено. Зараз розроблено покращенні методи видалення нітратів з води такі як, іонний обмін, зворотний осмос, електродіаліз, використання іммобілізованих ферментів, хімічна, каталітична та біологічна денітрифікація. Однак кожен з цих процесів має, як певні переваги так і недоліки, що зумовлює вибір методу в залежності від середовища та мети очищення [43].

### 1.4.1. Основні фізико-хімічні методи видалення нітратів з води

Зворотний осмос, іонний обмін і електродіаліз є найбільш поширеними і ефективними технологіями видалення нітратів з води. Йонний обмін базується на використанні іонітів, що являють собою сітчасті полімери складної будови, зв'язані з іоногенними групами ковалентними зв'язками. Механізм іонного обміну полягає в заміні йона, зв'язаного з інертною матрицею, іншим іоном-забруднювачем через розрив та утворення нового зв'язку. Під час процесу вода, що містить нітрати, пропускається через шар сильноосновної аніонообмінної смоли, отриманої з четвертинних амонієвих сполук. Іони нітрату обмінюються на хлорид або бікарбонат іони на смолі, доки її обмінна здатність не вичерпається. Для відновлення використаної смоли використовують концентрований розчин бікарбонату натрію або хлориду натрію [44].

В даний час смоли, що використовуються в галузі водоочистки, мають форму пористих гранул або кульок. Їх структура приставляє собою взаємопов'язану мережу вуглеводнів, до яких приєднані розчинні іонні функціональні групи. Селективність смол зростає в такому порядку:  $\text{HCO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$  [44, 45]. Через наявність сульфат-іонів може відбуватися зниження здатності смоли до видалення нітратів. Для усунення цієї проблеми були

розроблені смоли, які мають підвищену селективність до нітрат-іонів. Більшість цих смол подібні до звичайних, що містять групу триметиламіну, але мають більший розмір аміногруп, що ускладнює приєднання двовалентних іонів, таких як сульфати. Було синтезовано велику кількість нітратселективних смол, але лише дві з них є комерційно доступними – трибутиламін і триетиламін. Однак сульфати здатні взаємодіяти з обмінними центрами смоли, витісняючи нітрати, які раніше осіли на них, якщо ємність аніонообмінника вичерпана для нітратів. За цих обставин відбувається так званий «демпінг нітратів», рівень нітратів у очищеній воді може на деякий час перевищити рівень нітратів у неочищеній воді, поки не відбудеться розпад сульфатів [46].

Використання іонообмінних смол є ефективним і доступним способом зниження вмісту нітратів у воді, призначеній для споживання людиною. За допомогою цього методу полегшено керування водоочисним процесом, забезпечується простота автоматизації, а також він гарантує зменшення впливу зміни температури на очищення в типовому робочому діапазоні. Техніка іонного обміну часто використовується в очисних спорудах. Іонообмінники мають здатність утримувати певну кількість йонів іони, відому як іонообмінна ємність. Після досягнення максимальної ємності, вони потребують проведення процесу регенерації [47].

Іонообмінна смола легко видаляє нітрати зі стічних вод, але їх вилучення із смоли під час регенерації є складним завданням, оскільки для видалення одного нітрат-іона потрібно кілька іонів хлору. Розчин отриманий в результаті регенерації містить багато хлоридів, нітратів, сульфатів і бікарбонатів, через що потребує спеціальної утилізації на водоочисних спорудах [46].

Основними недоліками цього методу є ускладнена утилізація регенерата, яка може становити значну частину від загальної вартості процесу, підвищена корозійна активність води в результаті попадання у воду хлорид- і бікарбонат-іонів, низька селективність смол до нітратів через те, що, більшість смол віддають перевагу у приєднанні сульфат-іону, оскільки він має вищу валентність [48].

Зворотний осмос — це процес очищення суть якого полягає у фільтрації води через напівпроникну мембрану. Вода, що подається в камеру зворотного осмосу, під дією тиску, який перевищує відповідний осмотичний тиск, проникає через напівпроникну мембрану у напрямку протилежному осмосу. Мембрана діє як сито, затримуючи більші іони, такі як нітрати, при цьому молекули води проходять крізь неї. Зазвичай для зміни напрямку осмотичного потоку води застосовується тиск у діапазоні від 2070 до 10350 кПа.

Мембрани, що використовуються у виробництві установок зворотного осмосу, виготовляються з ацетилцелюлози та подібних полімерних матеріалів, оскільки вони повинні витримувати високий тиск. Ці мембрани, як правило, не виявляють селективності до якогось конкретного іона, хоча коефіцієнт затримки, безпосередньо пов'язаний з валентністю іонів, присутніх у воді. Процес зворотного осмосу зазвичай призводить до одночасного видалення більшості йонів, присутніх у воді, включаючи нітрати. Як наслідок, рН очищеної води буде змінюватися, а отже процес додатково потребує доочищення та коригування рН для стабілізації кислотності [49].

Коефіцієнт затримки нітрат-іонів в воді при використанні системи високого тиску може сягати 85%, але ця технологія вимагає значних витрат енергії. Зворотний осмос вимагає ретельного контролю характеристик сирової води та попередньої обробки і фільтрації для видалення твердих зважених частинок, щоб запобігти пошкодженню мембран. Зворотний осмос є одним з найдорожчих методів централізованого очищення, який економічно вигідний, лише тоді коли існує потреба у комплексному очищенні стічних вод.

Мембрани, які використовуються в процесі зворотного осмосу, необхідно регулярно очищати. Для видалення забруднювачів, що затримуються на поверхні мембран використовують речовини з кислотними властивостями. Частота очищення та заміни мембрани визначається характеристиками води. Мембрана з часом втрачає свою ефективність через деградацію, і потребує заміни. Термін служби мембрани становить від 5 до 20 років [50].

В результаті проведення процесу зворотного осмосу виникає потреба в утилізації значної кількості концентрованого розчину (20–45% від початкового об'єму води). Необхідно обробити концентрат перед скиданням в каналізаційну систему, через надзвичайно високу концентрацію розчинених солей та інших матеріалів. Альтернативні варіанти утилізації концентрату включають, закачування його в глибокі свердловини, інфільтраційні басейни та осушувальні системи, а також скидання концентрату у солону воду, такі як моря та океани [47].

Головною перевагою зворотного осмосу є високий ступінь очистки води незалежно від початкової якості сировини. Додаткові переваги невеликий розмір апаратури, високий рівень автоматизації та видалення багатьох типів забруднень. Та попереднє очищення води перед використанням зворотного осмосу вимагає значних витрат реагентів. Нанофільтрація не забезпечує очищення води від нітратів.

Електродіаліз – це процес водоочищення, суть якого полягає в зануренні в воду електродів і подачі між ними змінного електричного струму. У процесі електродіалізу нітрат-іони рухаються до аноду і проходять крізь електрично заряджену поверхню напівпроникних аніонобмінних мембран. В наступній комірці іони затримуються непроникною катіонобмінною мембраною та потрапляють в потік концентрату, котрий постійно рециркулює. Система електродіалізу потребує подачі води під тиском в 345-578 кПа [51].

Метод електродіалізу здатен зменшувати концентрацію нітратів з більше ніж 50 мг/л до 25 мг/л. Для проведення процесу необхідна попередня фільтрація ґрунтових вод. Якщо марганець і залізо присутні у сирій воді у високих концентраціях, попередньою обробкою потрібно зменшити їх кількість до 0,3 мг/л для марганцю та 0,1 мг/л для заліза. Для очищення електродіалізних мембран використовують розбавлені розчини кислот. Залежно від того, як якість води впливає на процес, очищення мембран проводять принаймні раз на тиждень. Метод до того ж потребує постійного моніторингу вмісту нітратів у воді, вже очищеній електродіалізом [47].

Електродіаліз кращий у порівнянні зі зворотним осмосом через використання менших тисків, більшу швидкість видалення та високу селективність до нітратів. Цей метод є доволі дорогим у використанні та підходить в основному для очищення малих об'ємів води, через що не знайшов широкого застосування в процесах очищення стічних та гуртових вод від нітратів [52].

Також великий потенціал у видаленні нітратів має новий метод комплексоутворення-ультрафільтрації (PEUF). Принцип методу заснований на здатності полімеру, взаємодіяти з іонами, присутніми у стічній воді, утворювати з ними комплекс великого розміру та в наслідок цього затримуватися мембраною. Цей процес широко застосовується видалення важких металів зі стічних вод, але як показали дослідження він має можливість очищати воду і від  $\text{NO}_3^-$  іонів. На відміну від традиційної мембранної технології розділення, PEUF може затримувати низькомолекулярні речовини і навіть іони з водного розчину, чого звичайним методом важко досягти, через великий розмір пор ультрафільтраційної мембрани.

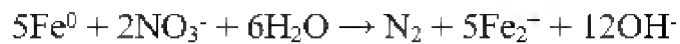
Полімери, що використовуються у методі комплексоутворення-ультрафільтрації: поліетиленімін, поліакриламід та полідіалілдиметиламоній хлорид. Коефіцієнт затримання нітратів при використанні цих полімерів сильно залежить від рН середовища, але при оптимальних значеннях становить понад 80%. Перевагами методу є простота та висока ефективність, але він потребує ретельного контролю різних параметрів середовища та постійного очищення мембран [53].

#### **1.4.2. Хімічна та каталітична денітрифікація**

Суть хімічної денітрифікації полягає у відновленні нітратів до молекулярного азоту за допомогою різних хімічних сполук. Для зменшення концентрації нітратів у забрудненій воді зазвичай використовуються різні

метали. Серед них найбільш поширеними є: наночастинки заліза нульової валентності, оксид алюмінію та магній.

Метали з нульовою валентністю завдяки своїй здатності віддавати електрони можуть розкласти нітрат аніони відновленням. Наприклад наночастинки заліза нульової валентності та нітрату відбувається окисно-відновна реакція. Результатом цієї реакції є утворення азоту (рис. 1.3.), а також побічних продуктів, амоніаку та нітритів. Діапазон ефективності видалення нітратів у розчині залежить від ряду факторів, таких як рН, розмір та структура наночастинок, час контакту між частинками заліза та йонами. Наприклад, ефективність видалення нітратів при початковій концентрації в 50 мг/л становить 95 % при рН 4, часі контакту в 60 хв. і концентрації наночастинок заліза 15 г/л [54].



**Рис. 1.3.** Відновлення нітратів до азоту нуль валентним залізом [55]

Також для видалення нітратів використовують алюмінієвий порошок і магній. Ефективність видалення нітратів цими металами при оптимальних умовах становить понад 90%. Основні переваги хімічної денітрифікації це: відсутність відходів, висока швидкість, селективність та ефективність процесу. Але разом з тим, істотним недоліком методу, що обмежує його використання, є сильна залежність ефективності від температури чи рН [54].

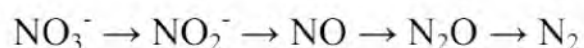
Для вилучення нітритів і нітратів з води також був створений метод каталітичної денітрифікації. У присутності водню Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> каталізатори здатні ефективно відновлювати нітрати до азоту (98%) і аміаку. Було виявлено, що нітрати з початковою концентрацією 100 мг/л можуть бути повністю видалені з води за допомогою каталізаторів, що складаються зі свинцю (5%), міді (1,25%) і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Реакція проходить протягом 50 хв, з найкращим результатом при рН 6–8 і температурі 10°C.

Крім того для видалення  $\text{NO}_3^-$  із підземних вод використовують метод електрокаталітичного відновлення. У процесі електрокаталізу застосовують комерційно доступну вугільну тканину з 30% поверхневим покриттям родію, в наслідок чого концентрація  $\text{NO}_3^-$  у підземних водах знижується з 73 до 39 мг/л протягом 40-60 хв [56].

### 1.4.3. Біологічна денітрифікація

Біологічна денітрифікація – це метод відновлення нітратів до молекулярного азоту за допомогою денітрифікуючих бактерій. Біологічну денітрифікацію в промислових масштабах для очищення води використовували у Європі та Північній Америці. Основними причинами обмеженого застосування технології, є занепокоєння щодо появи можливого бактеріального забруднення, виникнення залишкової органіки в очищеній воді та потреба у використанні великих кількостей хлору.

Багато видів бактерій можуть жити без кисню та отримувати енергію анаеробним шляхом, використовуючи процес денітрифікації. Відновлення нітратів до газоподібного азоту відбувається в декілька етапів (рис.1.4.). Нітрати служать кінцевими акцепторами електронів замість кисню і призводять до генерації АТФ в організмах бактерій. Коли електрони переходять від донора до акцептора, мікроорганізм отримує енергію, яку в подальшому використовує для підтримки життєдіяльності [4].



**Рис.1.4.** Етапи біологічної денітрифікації

Залежно від способу отримання енергії бактерії поділяються на дві основні категорії: автотрофи та гетеротрофи. Більшість денітрифікуючих бактерій є гетеротрофними та потребують в якості донора електронів, органічний вуглець,

для подальшого перетворення нітратів на азот. Джерелами карбону можуть бути такі речовини, як метанол, сахароза, карбон (II) оксид, етанол, метан, та оцтова кислота. Співвідношення між кількістю етанолу, використаного для денітрифікації нітратів та кількістю відновленого азоту становить 0,5.

Розроблено метод денітрифікації бактеріями *Pseudomonas denitrificans* з використанням альгінату натрію та етанолу, як джерела вуглецю. здатен знизити концентрацію нітратів з 100 до 0,1 мг/л. Обмеження процесу викликані коротким терміном служби альгінатної матриці та низькою швидкістю, з якою субстрат і продукти реакції дифундують через неї. Для вирішення цих проблем, створено біоплівковий реактор, який відокремлює воду від денітрифікуючих бактерій [57].

Деякі бактерії з родів *Thiosphaera*, *Paracoccus* та *Thiobacillus* можуть здійснювати денітрифікацію автотрофно, використовуючи в якості джерела енергії водень або сульфур різних ступенів окиснення ( $S^0$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ). Під час автотрофної денітрифікації знижується рівень рН, через утворення іонів  $H^+$ . Щоб підтримувати рН в оптимальних для мікробної життєдіяльності значеннях, до розчину додають  $CaCO_3$ . При автотрофному типі живлення, як джерело вуглецю для мікробного синтезу, використовується вуглекислий газ або бікарбонат [58].

Основними перевагами при використанні методів біологічного денітрифікації для видалення нітратів з води є: висока екологічність, мінімальна кількість утворених відходів та економічна вигода. Низка факторів може погіршувати ефективність процесу денітрифікації наприклад, температура, рН, концентрація кисню у воді, співвідношення кількості азоту до карбону та наявність інших речовин [8].

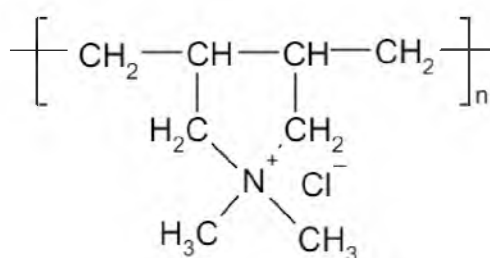
## Висновок до розділу 1.

Незважаючи на широке різноманіття методів видалення з води нітратів та нітритів для подальшого дослідження був обраний метод ультрафільтрації комплексоутворення або посиленої ультрафільтрації, що базується на зв'язуванні нітритів водорозчинним поліелектролітом, у випадку нітратів поліаніоном, та вилучення даного комплексу на ультрафільтраційних мембранах. Даний метод є простим у виконанні, та не потребує високих тисків, температур, електроенергії, дорогих каталізаторів, та не призводить до додаткового забруднення води.

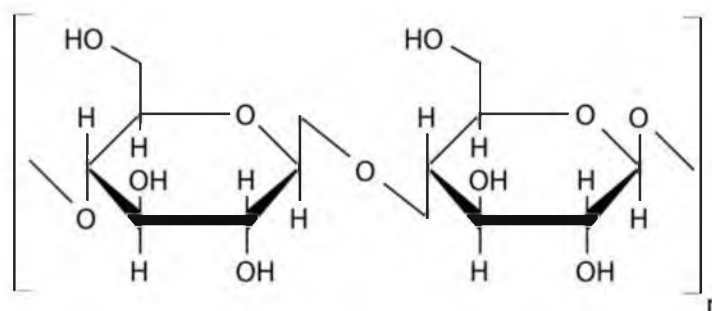
## РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 2.1. Матеріали та реактиви

Для приготування робочого розчину нітратів використовували сіль натрій нітрату ( $\text{NaNO}_3$ ) та 20% водний розчин полідіалілдиметиламоній хлориду (PDADMAC) (Sigma-Aldrich, США), з середньою молекулярною масою 200-350 кДа., в якості комплексоутворювача.



При проведенні ультрафільтрації застосовували комерційні мембрани Mucrodyn Nadir (Німеччина) з регенованої целюлози, що мають відсікальну здатність 30 кДа.



Для досягнення необхідних значень кислотності середовища використовували 0,1 н. розчин гідроксиду натрію ( $\text{NaOH}$ ) та 0,1 н. розчин хлоридної кислоти ( $\text{HCl}$ ). Також, для дослідження селективності методу використовували сіль натрій сульфату ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

Обладнання:

- циліндрична комірка непроточного типу Amicon 8050 (Milipore, США) з магнітною мішалкою;
- мішалка магнітна IKA ® RCT basic;
- рН-метр Ulab MP 511;
- іонний хроматограф ECO IC 925 (Metrohm, Швейцарія);
- аналітичні ваги Ohaus Pioneer PA 114C.

## 2.2. Посилена ультрафільтрація

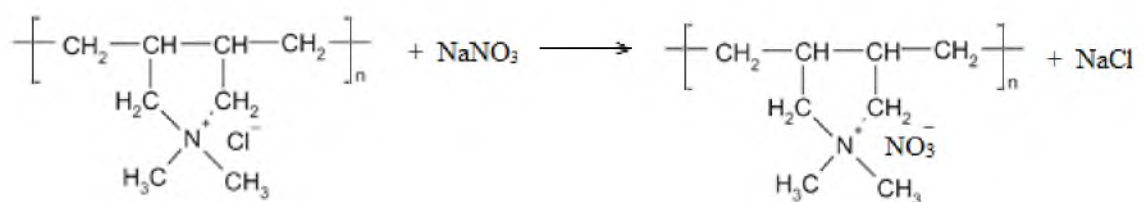
Ультрафільтрація води – це процес баромембранного розділення, суть якого полягає в тому, що рідина під тиском пропускається через напівпроникну мембрану. Сполуки, що мають високу молекулярну масу і відповідно великі розміри молекул, не здатні проходити крізь мембрану, в той час як низькомолекулярні сполуки, в тому числі і вода просочуються через пори. Ультрафільтраційні мембрани мають розмір пор у межах від 0,001 до 0,1 мкм.

Молекули та іони малих розмірів за нормальних умов не можуть бути відфільтровані за допомогою ультрафільтраційного розділення, через недостатню відсікальну здатність ультрафільтраційних мембран. Один із способів модифікувати процес ультрафільтрації, покращивши здатність затримувати малі молекули розчиненої речовини, полягає в додаванні до вихідних розчинів водорозчинного поліелектроліту, який може зв'язувати іони забруднювачі, тим самим істотно збільшуючи їх молекулярний розмір та перешкоджати проходженню крізь мембрану. Цей метод отримав назву полімер-посиленої ультрафільтрації (PEUF).

Механізм зв'язування полягає в виникненні хімічного зв'язку між хелатними полімерами і розчиненими іонами та як наслідок їх адсорбції на протилежно зарядженому ліганді. Ліганди четвертинного поліаміну є акцепторами електронів, а іони виступають в ролі донорів електронів, утворюючи таким чином хімічний зв'язок. Міцність зв'язку між іонами та

лігандами зростає зі збільшенням електроноакцепторної здатності полімеру. Для інтерпретації взаємодій між ними, зазвичай використовують двофазні ізотерми адсорбції. Але фізико-хімічні взаємодії між полімерами та протиіонами не до кінця вивчені і потребують подальших досліджень [53].

Як комплексоутворювач в дослідженні використовували водорозчинний поліелектроліт полідіалілдиметиламоній хлорид, через його водоочисні властивості та екологічну безпечність.



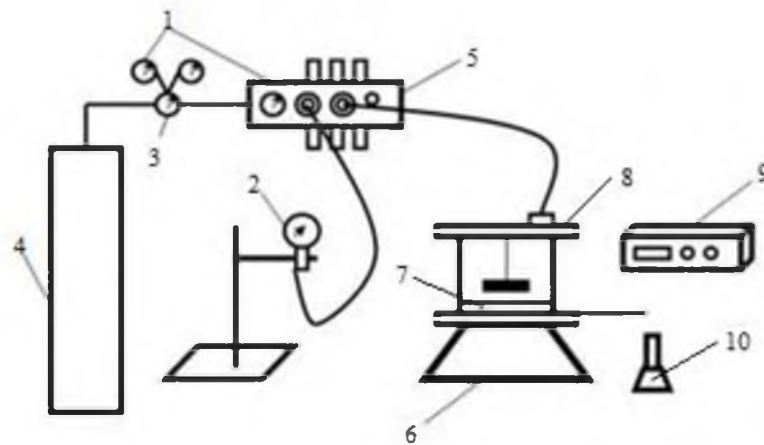
**Рис. 2.1.** Реакція зв'язування PDADMAC з нітратами

Для подальшого проведення комплексоутворення з 20% розчину PDADMAC приготували 200 мл. 1% водного розчину полімеру. Для приготування робочого розчину з концентрацією нітратів 1 г/л, відібрали у колбу об'ємом 100 мл наважку солі  $\text{NaNO}_3$  масою 0,137 г та довели до мітки дистильованою водою. Потім у окрему колбу відбирали 10 мл робочого розчину  $\text{NO}_3^-$  та попередньо визначену кількість полімеру. Для дослідження впливу початкової концентрації полімеру на коефіцієнт затримування і об'ємний потік, приготували розчини з різною концентрацією (0,1; 0,2; 0,3; 0,5 %) полімера. Коефіцієнт затримування визначали при ступені відбору 10%. Вплив рН досліджували додаючи до робочого розчину 0,1 н. розчини лугу ( $\text{NaOH}$ ) та кислоти ( $\text{HCl}$ ), а для визначення селективності методу додавали 10 мл розчину солі  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при різних рН, з такою самою концентрацією, як і у нітратах.

Для проведення процесу посиленої ультрафільтрації використовували циліндричну комірку непроточного типу Amicon 8050 (Millipore, США), внутрішній об'єм якої становить 50 мл. Всі частини комірки, які контактують із розчинами, виготовлені з матеріалів стійких до корозії. Процес ультрафільтрації

проводили при кімнатній температурі  $20 \pm 2$  °С. Робочий тиск створювали за допомогою стисненого азоту, діапазон робочих тисків в комірці становив від 50 до 200 кПа. Площа ефективною поверхні целюлозної мембрани складала  $13,4 \times 10^{-4}$  м<sup>2</sup>. Магнітну мішалку було встановлено для покращення процесу розділення та зменшення впливу на нього концентраційної поляризації. Швидкість її обертання завжди становила 320 обертів в хвилину.

Схема фільтраційної установки непроточного типу зображена на рис. 2.2.



**Рис. 2.2.** Схема фільтраційної установки непроточного типу: 1,2 - манометри; 3 - газовий редуктор; 4 - балон зі стиснутим азотом; 5 - розподільник газу; 6 - магнітна мішалка; 7 - мембрана; 8 - мембранна комірka; 9 – датчик частоти обертання пристрою для перемішування; 10 - збірник фільтрату.

Процес ультрафільтрації проводили, поки не відфільтрувалось 10 мл пермеату. В кінці кожного циклу циліндричну комірku промивали дистильованою водою.

### 2.3. Аніонообмінна хроматографія

Іонообмінна хроматографія є різновидом методу високоефективної рідинної хроматографії, що використовується для визначення якісного складу та кількісного вмісту іонів у воді. Основний принцип методу полягає в

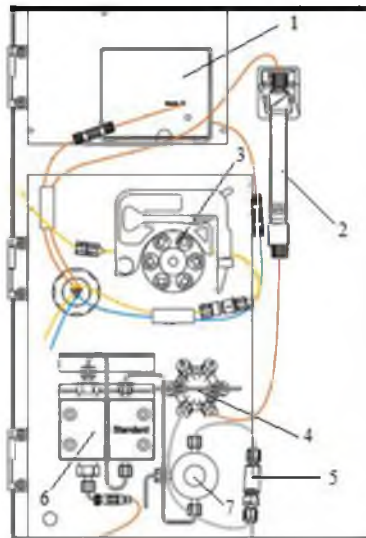
електростатичній взаємодії між іонами в досліджуваній рідині та протилежно зарядженими групами, присутніми в нерухомій фазі. Розчини зразків під тиском вводять в хроматографічну колонку, де іони поглинаються іонітом. Коли рідина для екстракції іонів (елюент) пропускають через колонку, а поглинені іони починають відокремлюватися та виходити з колонки. Першими виходять іони або заряджені молекули з низькою спорідненістю до нерухомої фази чи взагалі не зв'язані, останніми з колонки виходять іони, що мають сильну силу взаємодії з іонообмінником.

В залежності від типу іонообмінника, що використовується, таку хроматографію поділяють на аніонообмінну та катіонообмінну. В аніонообмінній хроматографії органічна матриця смоли, що має позитивний заряд, здатна зв'язувати негативно заряджені іони, що витісняють протиіон. Хроматографи з аніонообмінними колонками мають здатність вимірювати концентрації таких аніонів, як  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $PO_4^-$  і  $SO_4^-$ .

Вихідні дані, отримані в результаті іонно-хроматографічного аналізу, представлені у виді графіків, на яких зображено залежність часу елюювання від концентрації іонів в розчині. Тривалість часу, необхідного для виходу аніонів з нерухомої фази, називається часом елюювання або часом утримання. Час за котрий іони проходять через колонку, характерний для кожного типу іонів, після чого вони виділяються з колонки окремо один від одного. Концентрацію іонів можна розрахувати, використовуючи висоту та ширину піку, де більша площа піку корелює з вищою концентрацією певного аніону. Більшість приладів іонної хроматографії мають програмне забезпечення, яке здатне автоматично обчислювати цю площу.

Для ідентифікації аніонів вимірюють електропровідність розчину за допомогою кондуктометра. Іони рухомої фази вибірково видаляються перед детектором, оскільки вони здатні ускладнювати визначення іонів аналіту, при виході з колонки через створення фонові провідності. Іони рухомої фази видаляються за допомогою елюентного супресора або нейтралізуються допоміжними речовинами [59].

Дослідження проводили на хроматографі ECO IC 925 (Metrohm, Швейцарія) з колонкою Metrosep A Supp 5 - 150/2.0, де в якості аніонообмінної смоли використовується полівініловий спирт з функціональними четвертинними амонієвими групами. В якості рухомої фази застосовували водний буфер, суміш  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (3,2 ммоль/л) та  $\text{NaHCO}_3$  (1,0 ммоль/л). Схема хроматографа ECO IC 925 зображена на рис. 2.3.



**Рис. 2.3.** Схема іонного хроматографа ECO IC 925: 1 – детектор; 2 – хроматографічна колонка; 3 – перистальтичний насос; 4 – інжекційний клапан; 5 – вбудований фільтр; 6 – насос високого тиску; 7 – клапан продування.

Перед проведенням аналізу на кількісне визначення нітрат-іонів, іонний хроматограф потребує калібрування. За допомогою процесу калібрування можна встановити лінійну залежність між площею піка на хроматограмі та концентрацією відповідного іона, а також визначити характерний для кожного іона час затримки. Для калібрування хроматографа використали серію стандартних розчинів з відомими концентраціями іонів  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ . На основі отриманих даних, для створення рівняння, котре дає зв'язок між концентрацією іонів і площею піку, використали лінійний метод найменших квадратів. Отриману лінійну залежність в подальшому застосовували для визначення невідомих концентрацій іонів.

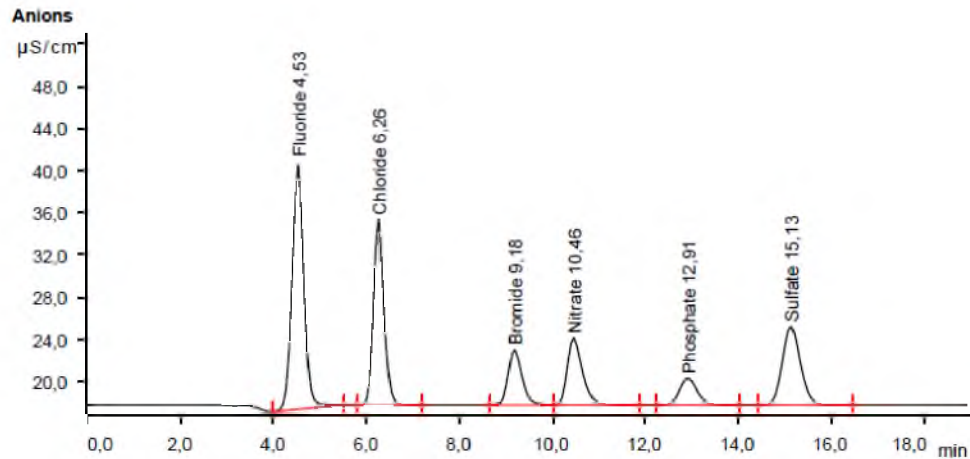


Рис. 2.4. Калібрувальна хроматограма

Під час введення проби в хроматограф слід уникати потрапляння повітря та ретельно промити. Для аналізу, шприцом відібрали по 5 мл пермеату з кожного відфільтрованого розчину. Хроматографічний аналіз проводили протягом 15-20 хв, при тиску 8,5-10 МПа та об'ємній швидкості потоку 0,180 мл/хв.

Коефіцієнт затримування ( $R, \%$ ) нітратів розрахували за допомогою рівняння 2.5:

$$R = \left(1 - \frac{C_1}{C_0}\right) \cdot 100\% \quad (2.5)$$

де  $C_1$  – концентрація нітратів у відфільтрованому розчині (мг/л);  $C_0$  – концентрація нітратів у вихідному розчині.

Об'ємний потік ( $J_v, \text{л}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ ) розчину нітратів крізь мембрану розрахували за формулою:

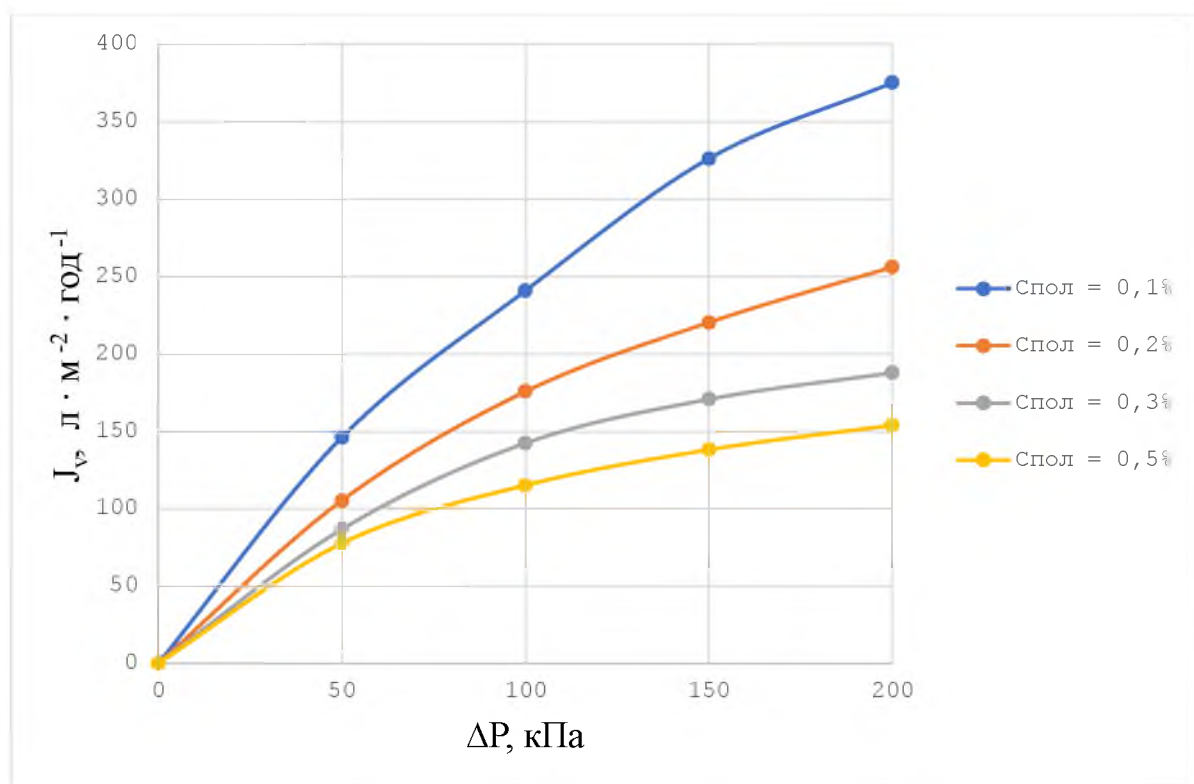
$$J_v = \frac{\Delta V}{S \cdot \Delta t} \quad (2.6)$$

де  $\Delta V$  – об'єм перміату ( $\text{м}^3$ ) котрий пройшов через мембрану, що має площу  $S$  ( $\text{м}^2$ ) за час  $\Delta t$  (год).

## РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

### 3.1. Дослідження транспортних характеристик мембрани при ультрафільтрації розчину полімеру

Для оцінки впливу полідіалілдиметиламоній хлориду на транспортні характеристики мембрани провели дослідження залежності об'ємного потоку від прикладеного тиску при різних концентраціях полімеру (рис. 3.1.).



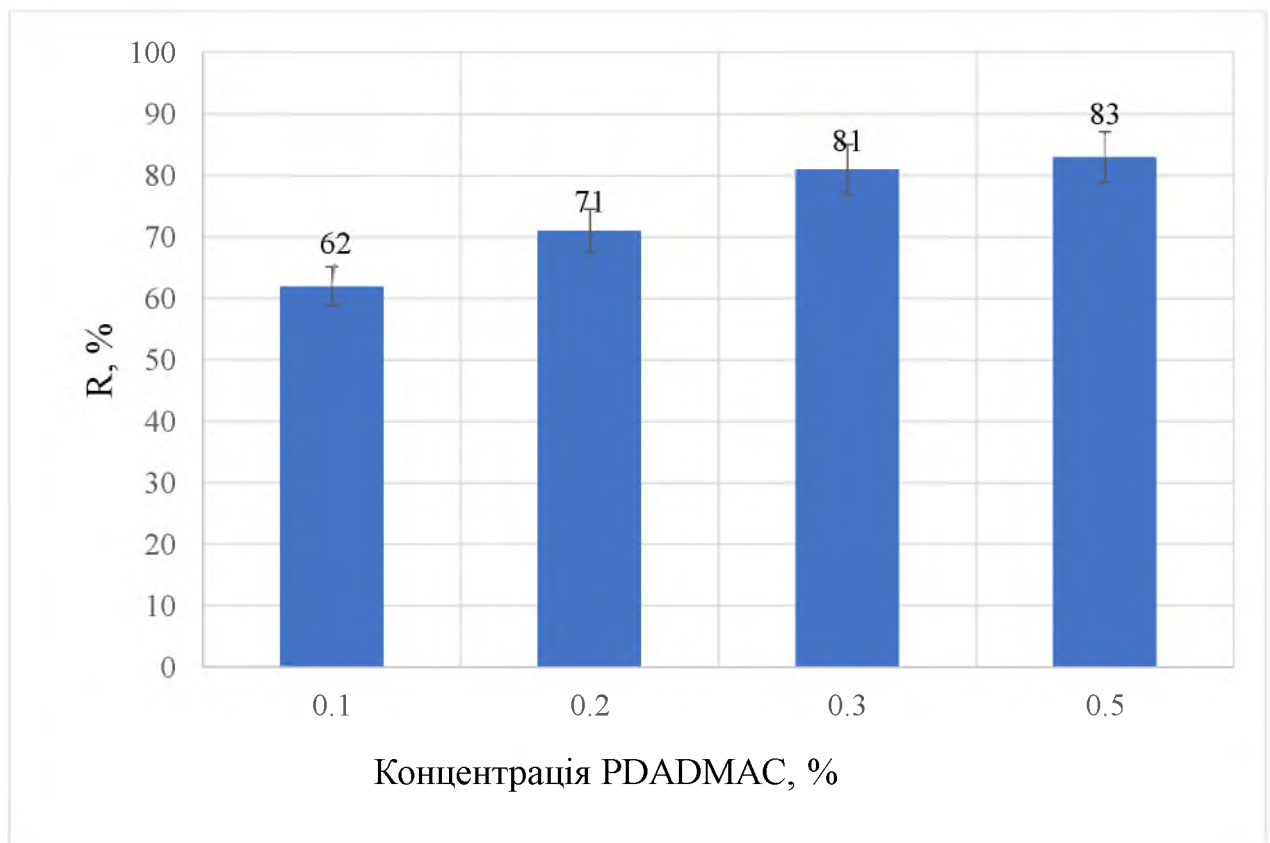
**Рис 3.1.** Залежність величини об'ємного потоку мембрани UC030 від робочого тиску за різних концентрацій PDADMAC. (Концентрація нітратів  $C = 100$  мг/л,  $pH = 5,8$ , швидкість перемішування 320 об/хв.)

Як видно з рис. 3.1., при ультрафільтрації розчину полімеру через целюлозну мембрана UC030 спостерігається стандартне зменшення величини об'ємного потоку при збільшенні концентрації полімеру у розчині, що пояснюється збільшенням в'язкості розчину. Було помічено, що за значень тиску

50-200 кПа та концентрації 0,5% граничний потік не досягається. В наслідок чого можна зробити висновок, що при даній концентрації явище концентраційної полімеризації при робочих тисках, мало впливає на транспортні властивості мембрани.

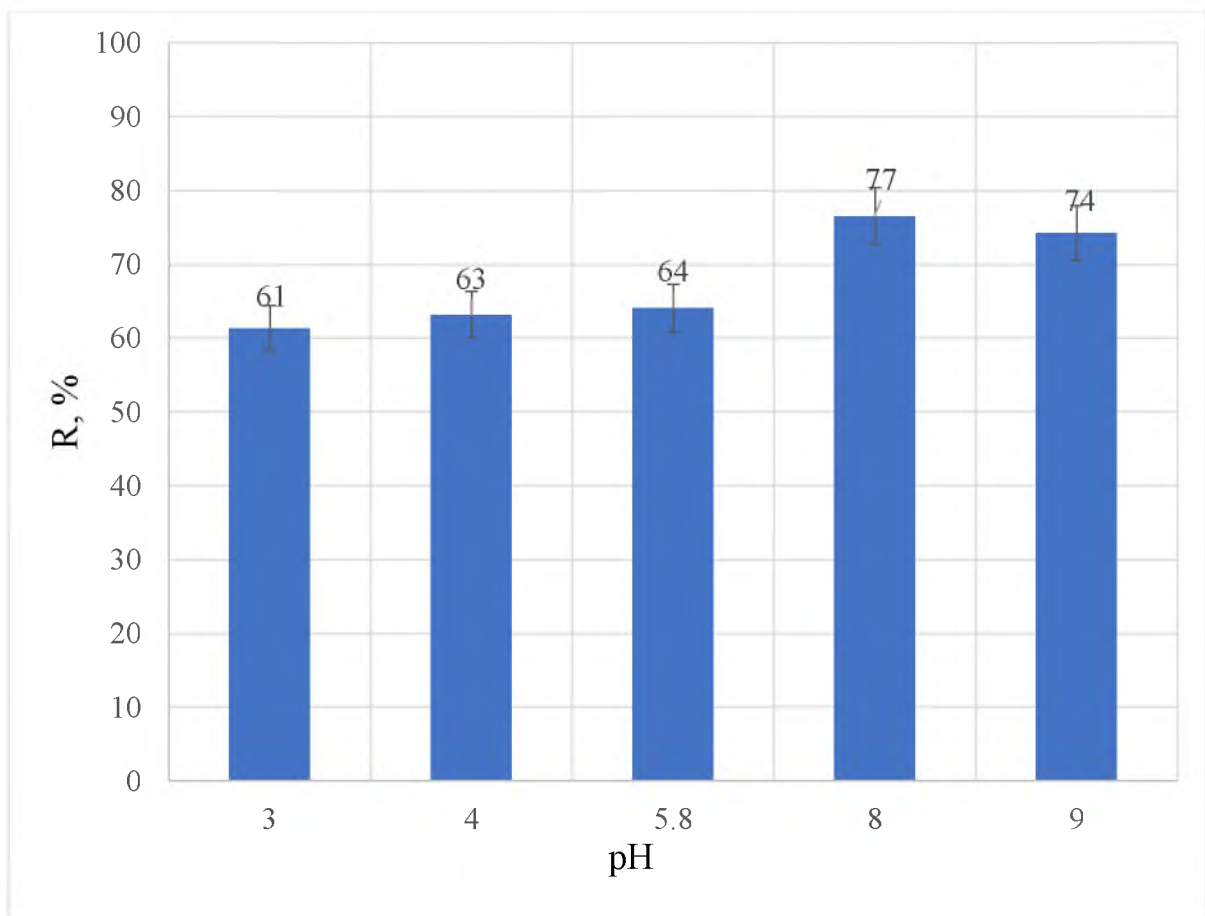
### 3.2. Дослідження впливу концентрації полімеру та рН на коефіцієнт затримання нітратів

Для визначення оптимальних умов, що забезпечують найвищий ступінь затримки нітратів методом посиленої ультрафільтрації та оцінки його ефективності дослідили залежність коефіцієнту затримки нітрат-іонів від концентрації PDADMAC (рис. 3.2.) та від значень рН (рис. 3.3.) у водних розчинах.



**Рис. 3.2.** Залежність коефіцієнту затримання  $\text{NO}_3^-$ -іонів від концентрації PDADMAC. (Початкова концентрація нітратів = 100 мг/л, рН = 5,8 , швидкість перемішування 320 об/хв.)

Як видно з рис. 3.2. навіть при відносно невеликих концентраціях в 0,1% коефіцієнт затримування становить  $62 \pm 5$  %, а отже кількість незв'язаних з полімером і відповідно потрапивших у пермеат нітратів є нижчою за ГДК (50 мг/л). Коефіцієнт затримування різко зростає на 19% при підвищенні робочої концентрації PDADMAC з 0,1% до 0,3%. При збільшенні концентрації полімера з 0,3% до 0,5% ступінь затримування збільшується несуттєво з 81% до 83%.



**Рис. 3.3.** Залежність коефіцієнту затримування  $\text{NO}_3^-$ -іонів від рН. (Початкова концентрація нітратів = 100 мг/л, робоча концентрація PDADMAC = 0,1%, швидкість перемішування 320 об/хв.)

Згідно з даними, що отримані за допомогою хроматографічного аналізу (рис. 3.3.) здатність полімеру зв'язуватися у комплекси з нітрат-іонами сильно залежить від значень рН. При низьких (3-4) значеннях водневого показника, в кислому середовищі, коефіцієнт затримування становить  $62 \pm 5$  % при цьому з

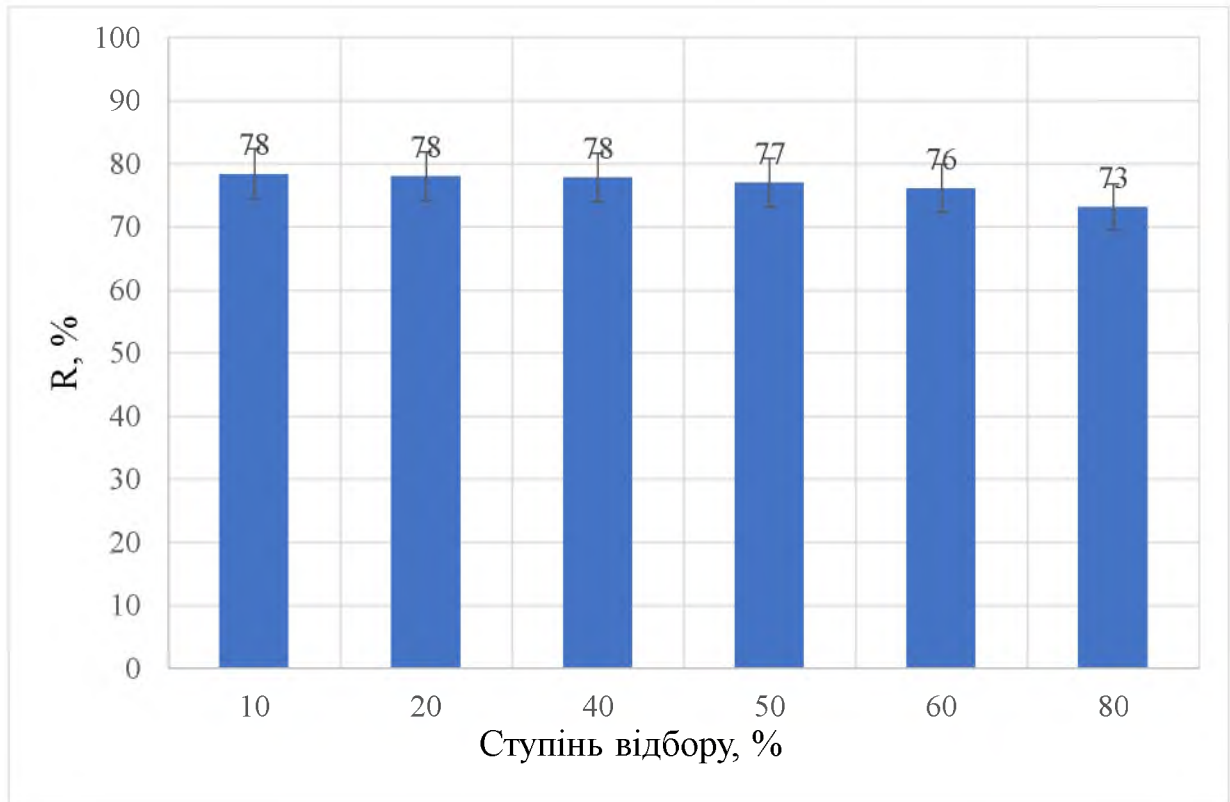
підвищенням значень коефіцієнт затримування зростає. Найбільшого значення 77% коефіцієнт затримки досягає при рН 8,0. Зменшення затримування нітратів при рН 9,0, можна пояснити наявністю у розчині великої кількості  $\text{OH}^-$  іонів, котрі конкурують з нітратами в утворенні зв'язку з полімером.

Отже, аналіз отриманих результатів показав, що оптимальними значеннями для затримування нітратів з досліджуваних розчинів є з рН середовища 8 та концентрація полімеру 0,3%.

### **3.3. Дослідження впливу ступеня відбору пермеату на ефективність та продуктивність вилучення нітратів методом посиленої ультрафільтрації**

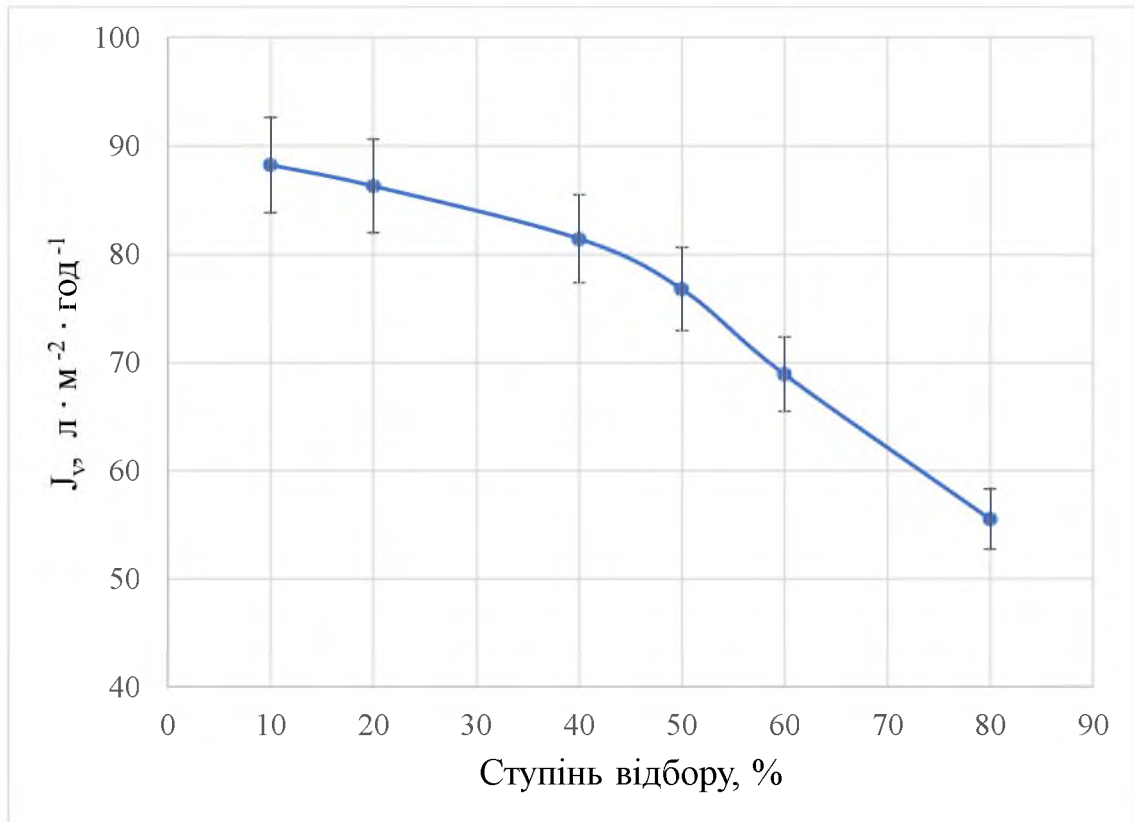
Ступінь відбору пермеату є важливим параметром процесу ультрафільтрації, що визначає його продуктивність та ступінь концентрування розчинів. Із збільшення ступеню відбору пермеату, ступінь концентрування вихідного розчину збільшується. Так як полімер не проходить через мембрану, цього концентрація над мембраною зростає, що може призводити до утворення гелевого шару над мембраною і знижувати продуктивність процесу.

На рис 3.4 та 3.5 представлені результати дослідження впливу ступеню відбору на коефіцієнт затримування мембрани (рис. 3.4.), а також на продуктивність процесу ультрафільтрації (рис. 3.5.). Він визначається як відношення об'єму перміата до загального об'єму вихідного розчину та виражається у відсотках.



**Рис. 3.4.** Залежність коефіцієнту затримування  $\text{NO}_3^-$ -іонів від ступеня відбору пермеату. (Початкова концентрація нітратів = 100 мг/л, робоча концентрація PDADMAC = 0,1%, рН = 8, швидкість перемішування 320 об/хв.)

Проаналізувавши отриманий графік (рис. 3.4.) можна зробити висновок, що зі збільшенням ступеня відбору з 10 до 80% коефіцієнт затримки нітратів поступово зменшується з 78 до 73%. Така залежність може бути пояснена тим, що при збільшенні ступеня відбору та проходженні більшої кількості води через целюлозну мембрану, в ретентаті значно збільшується як концентрація полімеру так і концентрація нітратів.



**Рис. 3.5.** Залежність значень об'ємного потоку від ступеня відбору пермеату. (Концентрація нітратів = 100 мг/л, робоча концентрація PDADMAC = 0,1%, рН = 8, швидкість перемішування 320 об/хв.)

Як видно з рисунку 3.5. значення об'ємного потоку  $J_v$  зі збільшенням ступеня відбору з 10 до 80% зменшується 88 до  $55 \pm 3$  л · м<sup>-2</sup> · год<sup>-1</sup>. Можна зробити висновок, що зменшення  $J_v$  на  $32 \pm 3$  л · м<sup>-2</sup> · год<sup>-1</sup> викликане, як і у випадку зі зменшенням коефіцієнту затримки, впливом концентраційної поляризації.

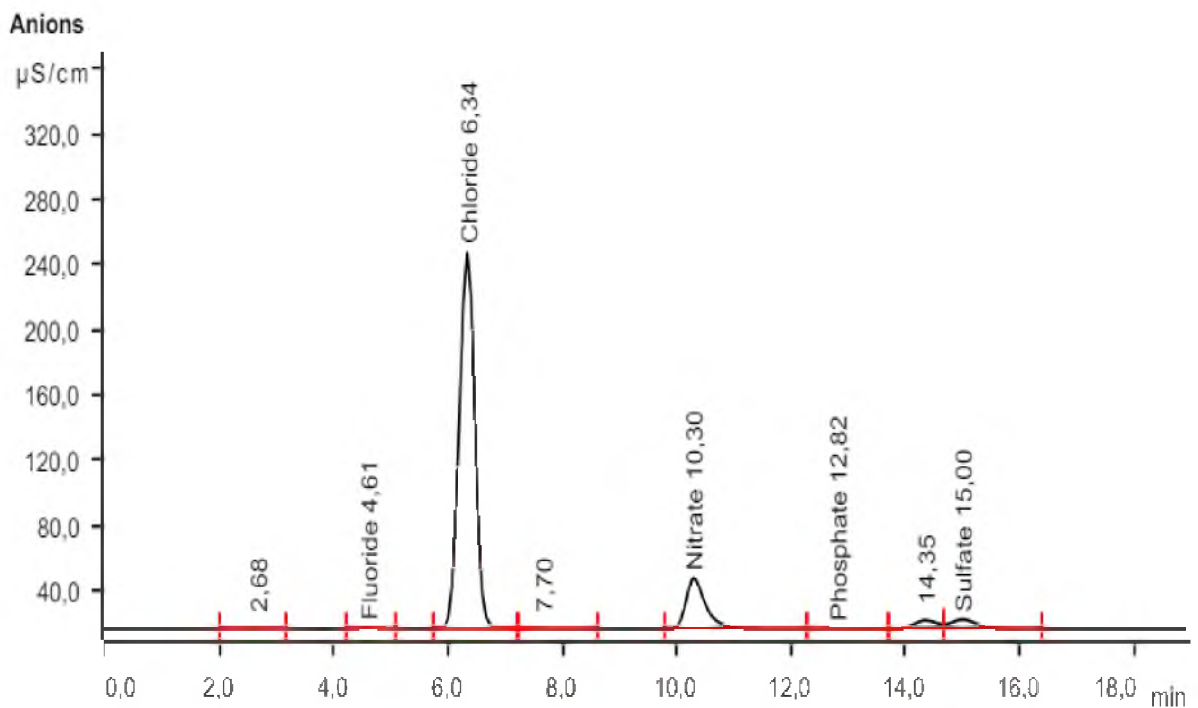
### **3.4. Дослідження селективності вилучення нітратів при ультрафільтрації посиленої полімером PDADMAC**

Для визначення селективності методу було проведено експериментальне дослідження впливу наявності у розчині сульфат-іонів на коефіцієнт затримування нітратів. Під час проведення експерименту до розчину нітратів

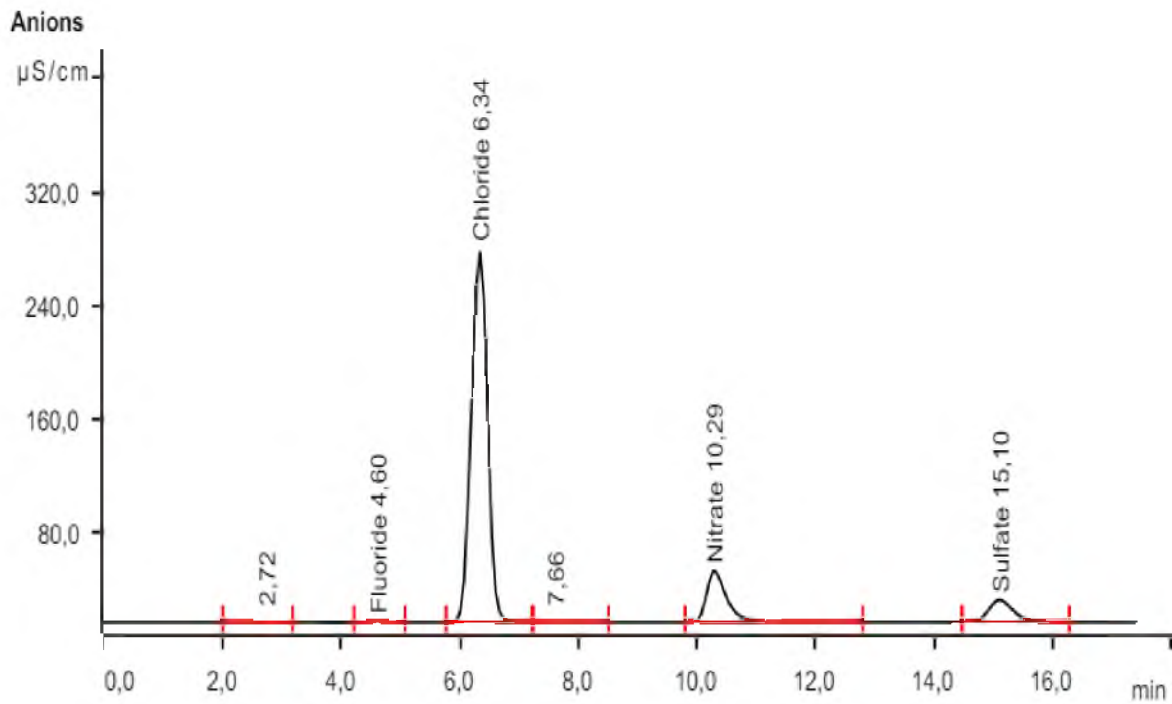
додавали таку саму кількість попередньо приготованого розчину сульфатів при різних значеннях рН. Отримані результати представлені у таблиці 3.1. та на рисунках 3.6.-3.8.

**Таблиця 3.1.** Залежність коефіцієнта затримування нітрат-іонів від наявності сульфат-іонів при різних рН. (Початкова концентрація нітратів = 100 мг/л, робоча концентрація PDADMAC = 0,1%, Початкова концентрація сульфатів = 100 мг/л, швидкість перемішування 320 об/хв.)

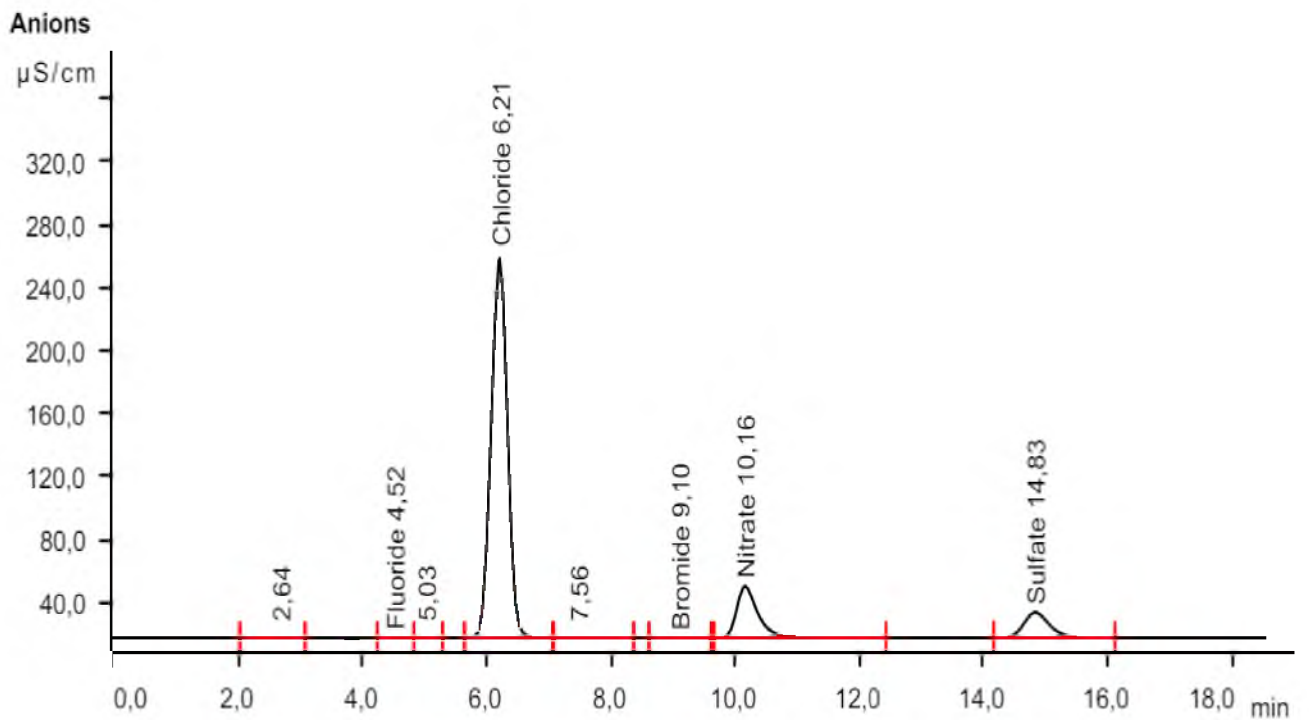
рН	C(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), мг/л	C(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ), мг/л	R(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ),%	R(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ),%
4,8	22,14	57,17	77,86	42,83
5,8	18,21	50,10	81,79	49,90
8,3	23,02	53,13	76,60	46,87



**Рис. 3.6.** Хроматограма розчину нітратів та сульфатів після проведення посиленої ультрафільтрації при рН = 5,8.



**Рис. 3.7.** Хроматограма розчину нітратів та сульфатів після проведення посиленої ультрафільтрації при рН = 4,8.



**Рис. 3.8.** Хроматограма розчину нітратів та сульфатів після проведення посиленої ультрафільтрації при рН = 8,3.

Проаналізувавши отримані результати можемо зробити висновок, що полімер PDADMAC має нижчу селективність до  $\text{NO}_3^-$  у порівнянні з  $\text{SO}_4^{2-}$ . Коефіцієнт затримання нітратів за наявності в розчині  $\text{SO}_4^{2-}$  при всіх досліджуваних рН значно знижується у порівнянні з коефіцієнтами затримання у розчинах нітратів без  $\text{SO}_4^{2-}$  (рис. 3.3.), так наприклад при рН 8 у розчині без сульфатів коефіцієнт  $R \text{NO}_3^-$  становить 76,5 %, а у розчині з сульфатами всього лише 46,9%. Найбільший коефіцієнт затримання, як нітрат- так і сульфат-іонів спостерігається при рН 5,8 і становить відповідно 49,9 та 81,8%. При рН 4,8 та 8,3 коефіцієнт  $R$  нижчий через наявність у розчині великої кількості конкурентних аніонів, таких як  $\text{Cl}^-$  чи  $\text{OH}^-$ . Кращу селективність катіонного полімеру PDADMAC до сульфатів у порівнянні з нітратами, можна пояснити більшим негативним зарядом  $\text{SO}_4^{2-}$ .

## ВИСНОВКИ

1. Розроблено методику очищення води від нітратів методом посиленої ультрафільтрації, з використанням водорозчинного поліаніоніту – полідіалілдиметиламоній хлориду (PDADMAC).
2. Досліджено вплив концентрації полімеру PDADMAC на транспортні характеристики мембрани UC030, з регенованої целюлози. Визначено, що при робочих тисках (50-200 кПа) значення об'ємного потоку знижується зі збільшенням концентрації полімеру у розчині.
3. Досліджено вплив концентрації полімеру PDADMAC та рН середовища на ефективність процесу очищення водних розчинів нітратів методом посиленої ультрафільтрації. Визначено оптимальні умови, при яких коефіцієнт затримання нітратів є найвищим: рН = 8 та робочій концентрації PDADMAC = 0,3 %. Досліджено вплив ступеня відбору пермеату на ефективність та продуктивність процесу очищення води від нітратів методом посиленої ультрафільтрації. Встановлено, що при перевищенні ступеня відбору в 40% коефіцієнт затримки нітратів та об'ємний потік зменшується за рахунок явища концентраційної поляризації.
4. Досліджено селективну здатність утворювати комплекси з нітратами полімеру PDADMAC. Визначено, що селективність аніонообмінного полімеру PDADMAC до нітратів нижче ніж до сульфатів, а коефіцієнт затримки нітратів при наявності в розчині такої самої концентрації  $\text{SO}_4^{2-}$  становить менше 50% при різних значеннях рН, що може бути пов'язано з більшим негативним зарядом сульфат-іону та як наслідок його кращій здатності утворювати комплекси з катіонним полімером PDADMAC.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] M. Shrimali, K.P. Singh, New methods of nitrate removal from water, *Environmental Pollution*. 112 (2001) 351–359. doi:10.1016/s0269-7491(00)00147-0.
- [2] S. Suthar, P. Bishnoi, S. Singh, P.K. Mutiyar, A.K. Nema, N.S. Patil, Nitrate contamination in groundwater of some rural areas of Rajasthan, India, *Journal of Hazardous Materials*. 171 (2009) 189–199. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.05.111.
- [3] V. Benes, V. Pěkný, J. Skorepa, J. Vrba, Impact of diffuse nitrate pollution sources on groundwater quality--some examples from Czechoslovakia., *Environmental Health Perspectives*. 83 (1989) 5–24. doi:10.1289/ehp.89835.
- [4] Archana, S.K. Sharma, R.C. Sobti, Nitrate removal from ground water: A Review, *E-Journal of Chemistry*. 9 (2012) 1667–1675. doi:10.1155/2012/154616.
- [5] H.M. El-Lateef, M.M. Khalaf, A.E. Al-Fengary, M. Elrouby, Removal of the harmful nitrate anions from potable water using different methods and materials, including zero-Valent Iron, *Molecules*. 27 (2022) 2552. doi:10.3390/molecules27082552.
- [6] M. Mohsenipour, S. Shahid, K. Ebrahimi, Removal techniques of nitrate from water, *Asian Journal of Chemistry*. 26 (2014) 7881–7886. doi:10.14233/ajchem.2014.17136.
- [7] V. Matějů, S. Čížinská, J. Krejčí, T. Janoch, Biological Water Denitrification—a review, *Enzyme and Microbial Technology*. 14 (1992) 170–183. doi:10.1016/0141-0229(92)90062-s.
- [8] A. Kapoor, T. Viraraghavan, Nitrate removal from drinking water—review, *Journal of Environmental Engineering*. 123 (1997) 371–380. doi:10.1061/(asce)0733-9372(1997)123:4(371).
- [9] E.K. Berner, R.A. Berner, *The global water cycle: Geochemistry and environment*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1987.
- [10] C.S. Gee, J.T. Pfeffer, M.T. Suidan, nitrosomonas and nitrobacter interactions in biological nitrification, *Journal of Environmental Engineering*. 116 (1990) 4–17. doi:10.1061/(asce)0733-9372(1990)116:1(4).

[11] Md.E. Alahi, S.C. Mukhopadhyay, Detection methods of nitrate in water: A Review, *Sensors and Actuators A: Physical*. 280 (2018) 210–221. doi:10.1016/j.sna.2018.07.026.

[12] S.K. Huno, E.R. Rene, E.D. van Hullebusch, A.P. Annachhatre, Nitrate removal from groundwater: A review of Natural and engineered processes, *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*. 67 (2018) 885–902. doi:10.2166/aqua.2018.194.

[13] B.T. Croll, C.R. Hayes, Nitrate and water supplies in the United Kingdom, *Environmental Pollution*. 50 (1988) 163–187. doi:10.1016/0269-7491(88)90190-x.

[14] A. Bhatnagar, M. Sillanpää, A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water, *Chemical Engineering Journal*. 168 (2011) 493–504. doi:10.1016/j.cej.2011.01.103.

[15] E. Abascal, L. Gómez-Coma, I. Ortiz, A. Ortiz, Global diagnosis of nitrate pollution in groundwater and review of Removal Technologies, *Science of The Total Environment*. 810 (2022) 152233. doi:10.1016/j.scitotenv.2021.152233.

[16] M. Gutiérrez, R.N. Biagioni, M.T. Alarcón-Herrera, B.A. Rivas-Lucero, An overview of nitrate sources and operating processes in arid and semiarid aquifer systems, *Science of The Total Environment*. 624 (2018) 1513–1522. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.12.252.

[17] В.А. Мазур, О.П. Ткачук, Л.А. Яковець. "Нітрати: зниження забруднення зернової і зернобобової продукції." Вінниця: ТОВ "Друк" 168 (2022)

[18] C. Su, F. Zhang, X. Cui, Z. Cheng, Z. Zheng, Source characterization of nitrate in groundwater using hydrogeochemical and multivariate statistical analysis in the Muling-Xingkai Plain, Northeast China, *Environmental Monitoring and Assessment*. 192 (2020). doi:10.1007/s10661-020-08347-6.

[19] C. Su, F. Zhang, X. Cui, Z. Cheng, Z. Zheng, Source characterization of nitrate in groundwater using hydrogeochemical and multivariate statistical analysis in the Muling-Xingkai Plain, Northeast China, *Environmental Monitoring and Assessment*. 192 (2020). doi:10.1007/s10661-020-08347-6.

[20] World Health Organization, and WHO. Guidelines for drinking-water quality. Vol. 1. World Health Organization, 2004.

[21] H.M. El-Lateef, M.M. Khalaf, A.E. Al-Fengary, M. Elrouby, Removal of the harmful nitrate anions from potable water using different methods and materials, including zero-Valent Iron, *Molecules*. 27 (2022) 2552. doi:10.3390/molecules27082552.

[22] J.M.S. van Maanen, A. van Dijk, K. Mulder, M.H. de Baets, P.C.A. Menheere, D. van der Heide, et al., Consumption of drinking water with high nitrate levels causes hypertrophy of the thyroid, *Toxicology Letters*. 72 (1994) 365–374. doi:10.1016/0378-4274(94)90050-7.

[23] M. Parvizishad, A. Dalvand, A.H. Mahvi, F. Goodarzi, A review of adverse effects and benefits of nitrate and nitrite in drinking water and food on human health, *Health Scope*. In Press (2017). doi:10.5812/jhealthscope.14164.

[24] J. Davis, K.J. McKeegan, M.F. Cardosi, D.H. Vaughan, Evaluation of phenolic assays for the detection of nitrite, *Talanta*. 50 (1999) 103–112. doi:10.1016/s0039-9140(99)00110-1.

[25] A. Azmi, A.A. Azman, S. Ibrahim, M.A. Yunus, Techniques in advancing the capabilities of various nitrate detection methods: A Review, *International Journal on Smart Sensing and Intelligent Systems*. 10 (2017) 1–39. doi:10.21307/ijssis-2017-210.

[26] G. Ellis, I. Adatia, M. Yazdanpanah, S.K. Makela, Nitrite and nitrate analyses: A clinical biochemistry perspective, *Clinical Biochemistry*. 31 (1998) 195–220. doi:10.1016/s0009-9120(98)00015-0.

[27] M.A. Friedberg, M.E. Hinsdale, Z.K. Shihabi, Analysis of nitrate in biological fluids by capillary electrophoresis, *Journal of Chromatography A*. 781 (1997) 491–496. doi:10.1016/s0021-9673(97)00583-9.

[28] P. Niedzielski, I. Kurzyca, J. Siepak, A new tool for inorganic nitrogen speciation study: Simultaneous determination of ammonium ion, nitrite and nitrate by ion chromatography with post-column ammonium derivatization by Nessler reagent

and diode-array detection in rain water samples, *Analytica Chimica Acta*. 577 (2006) 220–224. doi:10.1016/j.aca.2006.06.057.

[29] J.A. Morales, L.S. de Graterol, J. Mesa, Determination of chloride, sulfate and nitrate in groundwater samples by Ion Chromatography, *Journal of Chromatography A*. 884 (2000) 185–190. doi:10.1016/s0021-9673(00)00423-4.

[30] A.C. Edwards, P.S. Hooda, Y. Cook, Determination of nitrate in water containing dissolved organic carbon by ultraviolet spectroscopy, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 80 (2001) 49–59. doi:10.1080/03067310108044385.

[31] Y. Zuo, C. Wang, T. Van, Simultaneous determination of nitrite and nitrate in dew, rain, snow and lake water samples by ion-pair high-performance liquid chromatography, *Talanta*. 70 (2006) 281–285. doi:10.1016/j.talanta.2006.02.034.

[32] M.A. Yunus, S.C. Mukhopadhyay, Novel planar electromagnetic sensors for detection of nitrates and contamination in natural water sources, *IEEE Sensors Journal*. 11 (2011) 1440–1447. doi:10.1109/jsen.2010.2091953.

[33] S. Aravamudhan, S. Bhansali, Development of micro-fluidic nitrate-selective sensor based on doped-polypyrrole nanowires, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 132 (2008) 623–630. doi:10.1016/j.snb.2008.01.046.

[34] S.S.M. Hassan, H.E.M. Sayour, S.S. Al-Mehrezi, A novel planar miniaturized potentiometric sensor for flow injection analysis of nitrates in wastewaters, fertilizers and pharmaceuticals, *Analytica Chimica Acta*. 581 (2007) 13–18. doi:10.1016/j.aca.2006.08.011.

[35] M.O. Mendoza, E.P. Ortega, O.A. de Fuentes, Y. Prokhorov, J.G. Luna Barcenas, Chitosan/bentonite nanocomposite: Preliminary studies of its potentiometric response to nitrate ions in water, 2014 IEEE 9th IberoAmerican Congress on Sensors. (2014). doi:10.1109/ibersensor.2014.6995562.

[36] C. Wardak, Solid contact nitrate ion-selective electrode based on Ionic liquid with stable and reproducible potential, *Electroanalysis*. 26 (2014) 864–872. doi:10.1002/elan.201300590.

[37] R.A. Wallingford, A.G. Ewing, Capillary zone electrophoresis with electrochemical detection, *Analytical Chemistry*. 59 (1987) 1762–1766. doi:10.1021/ac00141a005.

[38] S. Sloss, A.G. Ewing, Improved method for end-column amperometric detection for capillary electrophoresis, *Analytical Chemistry*. 65 (1993) 577–581. doi:10.1021/ac00053a015.

[39] M.E. Bodini, D.T. Sawyer, Voltammetric determination of nitrate ion at parts-per-billion levels, *Analytical Chemistry*. 49 (1977) 485–489. doi:10.1021/ac50011a037.

[40] W. Xuejiang, S. Dzyadevych, J. Chovelon, N. Renault, C. Ling, X. Siqing, et al., Conductometric nitrate biosensor based on methyl viologen/NAFION®/nitrate reductase interdigitated electrodes, *Talanta*. 69 (2006) 450–455. doi:10.1016/j.talanta.2005.10.014.

[41] M. Yaqoob, B. Folgado Biot, A. Nabi, P.J. Worsfold, Determination of nitrate and nitrite in freshwaters using flow-injection with luminol chemiluminescence detection, *Luminescence*. 27 (2011) 419–425. doi:10.1002/bio.1366.

[42] C.E. López Pasquali, P. Fernández Hernando, J.S. Durand Alegría, Spectrophotometric simultaneous determination of nitrite, nitrate and ammonium in soils by flow injection analysis, *Analytica Chimica Acta*. 600 (2007) 177–182. doi:10.1016/j.aca.2007.03.015.

[43] M.F. Dahab, Nitrate treatment methods: An overview, *Nitrate Contamination*. (1991) 349–368. doi:10.1007/978-3-642-76040-2\_26.

[44] S. Samatya, N. Kabay, Ü. Yüksel, M. Arda, M. Yüksel, Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins, *Reactive and Functional Polymers*. 66 (2006) 1206–1214. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2006.03.009.

[45] H.E. Gomaa, A.A. Alotaibi, Fatma.A. Gomaa, E. Bajuayfir, A. Ahmad, K.M. Alotaibi, Integrated ion exchange-based system for nitrate and sulfate removal from water of different matrices: Analysis and Optimization Using Response Surface Methodology and Taguchi Experimental Design Techniques, *Process Safety and Environmental Protection*. 153 (2021) 500–517. doi:10.1016/j.psep.2021.07.045.

- [46] D. Clifford, X. Liu, Ion Exchange for nitrate removal, *Journal AWWA*. 85 (1993) 135–143. doi:10.1002/j.1551-8833.1993.tb05971.x.
- [47] A. Matei, G. Racoviteanu, Review of the technologies for nitrates removal from water intended for human consumption, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 664 (2021) 012024. doi:10.1088/1755-1315/664/1/012024.
- [48] D. Squire, J. Murrer, P. Holden, C. Fitzpatrick, Disposal of reverse osmosis membrane concentrate, *Desalination*. 108 (1997) 143–147. doi:10.1016/s0011-9164(97)00019-2.
- [49] J. Bohdziewicz, M. Bodzek, E. Wąsik, The application of reverse osmosis and nanofiltration to the removal of nitrates from groundwater, *Desalination*. 121 (1999) 139–147. doi:10.1016/s0011-9164(99)00015-6.
- [50] V.B. Jensen, J.L. Darby, C. Seidel, C. Gorman, Nitrate in potable water supplies: Alternative management strategies, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 44 (2014) 2203–2286. doi:10.1080/10643389.2013.828272.
- [51] A. El Midaoui, F. Elhannouni, M. Taky, L. Chay, M.A. Menkouchi Sahli, L. Echihabi, et al., Optimization of nitrate removal operation from ground water by electrodialysis, *Separation and Purification Technology*. 29 (2002) 235–244. doi:10.1016/s1383-5866(02)00092-8.
- [52] F. Hell, J. Lahnsteiner, H. Frischherz, G. Baumgartner, Experience with full-scale electrodialysis for nitrate and hardness removal, *Desalination*. 117 (1998) 173–180. doi:10.1016/s0011-9164(98)00088-5.
- [53] X. Li, L. He, X. Liao, Y. Song, C. Huang, K. Luo, et al., Removal of nitrate from wastewater with polymer-enhanced ultrafiltration (PEUF), *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 781 (2021) 052030. doi:10.1088/1755-1315/781/5/052030.
- [54] A.P. Murphy, Chemical removal of nitrate from water, *Nature*. 350 (1991) 223–225. doi:10.1038/350223a0.
- [55] B.A. Till, L.J. Weathers, P.J. Alvarez, Fe(0)-supported autotrophic denitrification, *Environmental Science & Technology*. 32 (1998) 634–639. doi:10.1021/es9707769.

[56] J.W. Peel, K.J. Reddy, B.P. Sullivan, J.M. Bowen, Electrocatalytic reduction of nitrate in water, *Water Research*. 37 (2003) 2512–2519. doi:10.1016/s0043-1354(03)00008-3.

[57] W. Zhang, J. Shen, H. Zhang, C. Zheng, R. Wei, Y. Gao, et al., Efficient nitrate removal by pseudomonas mendocina GL6 immobilized on biochar, *Bioresource Technology*. 320 (2021) 124324. doi:10.1016/j.biortech.2020.124324.

[58] W. Zhou, Y. Sun, B. Wu, Y. Zhang, M. Huang, T. Miyanaga, et al., Autotrophic denitrification for nitrate and nitrite removal using sulfur-limestone, *Journal of Environmental Sciences*. 23 (2011) 1761–1769. doi:10.1016/s1001-0742(10)60635-3.

[59] R. Michalski, Principles and applications of Ion Chromatography, Application of IC-MS and IC-ICP-MS in Environmental Research. (2016) 1–46. doi:10.1002/9781119085362.ch1.