

Er

**МЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ
В ТЕХНОЛОГИИ, АНАЛИЗЕ,
МЕДИЦИНЕ**

Саратовский государственный университет имени Г. Чернышевского

Министерство образования и науки РФ
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
Саратовский государственный медицинский университет
им. В.И. Разумовского

Е.Г. Кулапина, В.Ф. Киричук, О.И. Кулапина,
О.В. Михалева, Н.М. Макарова

МЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ТЕХНОЛОГИИ, АНАЛИЗЕ, МЕДИЦИНЕ

Под редакцией профессоров *Е.Г. Кулапиной, В.Ф. Киричука*

Саратов, 2013

УДК 543.554.4+544.726
ББК 24.46
К90

**Е.Г. Кулапина, В.Ф. Киричук, О.И. Кулапина, О.В. Михалева,
Н.М. Макарова**

К90 Мембранные процессы в технологии, анализе, медицине: Учебное пособие для вузов / под ред. проф. Е.Г.Кулапиной и В.Ф. Киричука. – Саратов, 2013. – 152 с.: ил.

В пособии приведены классификация мембран, мембранных процессов, методы получения, исследования мембран, их практическое применение. Рассмотрены мембранные процессы, протекающие в потенциометрических сенсорах, способы модифицирования поверхности мембран, а также транспортные процессы в полимерных мембранах. Отдельная глава посвящена мембранным процессам, протекающим в живых организмах.

Для студентов старших курсов, магистрантов, аспирантов, докторантов, преподавателей классических, медицинских университетов и широкого круга специалистов, работающих в области мембранологии.

Табл. 10 Ил. 17 Библиогр. назв. 268

Р е ц е н з е н т ы:

Кафедра аналитической химии и химической экологии
Института химии СГУ

УДК 543.554.4+544.726
ББК 24.46

Работа издана в авторской редакции

© Е.Г. Кулапина, В.Ф. Киричук, О.И. Кулапина,
О.В. Михалева, Н.М. Макарова. 2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. – <i>Кулапина Е.Г., Михалева О.В.</i>	6
1.1. Мембранная фильтрация. Типы пористых перегородок.....	9
1.2. Особенности механизма селективного переноса.....	12
1.3. Классификация мембран.....	14
1.4. Мембранные процессы разделения.....	18
<i>Библиографический список</i>	21
2. НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ В РАЗДЕЛЕНИИ И ОПРЕДЕЛЕНИИ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ. – <i>Кулапина Е.Г.</i>	22
2.1. Методы получения и исследования нанофильтрационных мембран.....	22
2.2. Способы модифицирования поверхности мембран.....	35
<i>Библиографический список</i>	40
3. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН. – <i>Михалева О.В.</i>	46
3.1. Подготовка питьевой воды.....	47
3.2. Применение в химической промышленности.....	48
3.3. Разделение ионов с использованием нанофильтрации.....	50
3.4. Применение в биологии и медицине.....	52
3.5. Молекулярно-ситовые композиции на основе полиэтиленгликолей и неионных поверхностно-активных веществ.....	53
<i>Библиографический список</i>	57
4. ТРАНСПОРТНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЖИДКОСТНЫХ И ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ МЕМБРАНАХ. – <i>Кулапина Е.Г., Михалева О.В., Макарова Н.М.</i>	61
4.1. Составы жидких и пластифицированных мембран потенциометрических сенсоров.....	61
4.2. Транспортные процессы в полимерных мембранах.....	64
<i>Библиографический список</i>	74

5. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТРАНСПОРТНЫХ ПРОЦЕССОВ В ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ МЕМБРАНАХ, СЕЛЕКТИВНЫХ К ИОННЫМ И НЕИОННЫМ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМ ВЕЩЕСТВАМ. – Макарова Н.М.	78
5.1. Транспортные процессы в ионообменных мембранах	80
5.2. Транспортные процессы в нанофльтрационных мембранах	88
<i>Библиографический список</i>	99
6. МЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В БИОЛОГИЧЕСКИХ МЕМБРАНАХ. – Кулапина О.И., Киричук В.Ф.	101
6.1. Проницаемость клеточных мембран. Функции эритроцитов	101
6.2. Диагностические биологические мембраны	104
6.3. Проницаемость биологических мембран для электролитов	109
6.3.1. Роль Na/K соотношения для диагностики различных заболеваний	109
6.3.2. Проницаемость эритроцитарных мембран (ПЭМ) для ионов калия и натрия... ..	114
6.4. Роль кальция в мембранном процессе	123
6.5. Особенности проницаемости мембран эритроцитов для воды	135
<i>Библиографический список</i>	137

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ

Кулапина Е.Г., Михалева О.В.

Мембранные системы относятся к неравновесным прерывным термодинамическим системам, состоящие в простейшем случае из двух однородных (гомогенных) подсистем, интенсивность взаимодействия между которыми регулирует некоторое устройство, называемое вентилем или мембраной [1].

Термин «мембрана» латинского происхождения и дословно означает «кожица», «оболочка», «перепонка». Впервые мембранный процесс разделения осуществил в 1748 г. французский аббат Жан Антуан Нолле, который с помощью мочевого пузыря свиньи изменил концентрацию водно-спиртового раствора.

У истоков науки о мембранах стояли немецкие физиологи и ботаники. Вслед за физиологом Фиком, установившим феноменологический закон диффузии ботаник Пфедфер постулировал существование клеточных мембран, основываясь на сходстве между клетками и осмометрами, имеющими полупроницаемые мембран, которые были изготовлены Траубе из осадка ферроцианида меди. Затем эстафету подхватили физико - химики, среди которых следует отметить великие имена Нернста (электрохимические аспекты мембранных процессов), Оствальда (роль мембран и биоэлектрических процессах) и Вант Гоффа (теория осмотических процессов).

Широкое внедрение мембранных процессов в практику стало возможно благодаря развитию науки о полимерах, использованию синтетических полимерных мембран, совершенствованию технологии и способов их модификации, выяснению основных закономерностей взаимосвязи структурных

характеристик и условий эксплуатации со свойствами, определяющими трансмембранный перенос.

Мембранная фильтрация — это один из наиболее широко распространенных лабораторных и промышленных процессов.

В той или иной форме мембранная фильтрация применяется уже почти 100 лет, однако лишь с конца 40-х гг. мембранные фильтры начинают выпускать в промышленных масштабах. Используя вначале для бактериологических исследований воды мембраны постепенно начинают применять во многих других областях науки и техники. В 50-е гг. большим шагом вперед явилось использование мембран в биохимии, благодаря чему стало возможным широкое распространение радиоизотопной техники. В 60-е гг. появилось сообщение о первом применении мембран для гибридизации нуклеиновых кислот, а в конце 70-х годов был разработан метод рекомбинации ДНК, что повлекло за собой широкое использование мембран в генном клонировании.

Появление новых стандартов в фармацевтике вызвало широкое применение мембран для стерилизации лекарственных препаратов и крупномасштабного производства растворов для парэнтерального введения. Мембранные модули патронного типа (фильтрпатроны), первоначально разработанные для фармацевтических целей, в настоящее время нашли применение в различных отраслях промышленности. Стерилизация сыворотки крови с помощью мембранной фильтрации стала важнейшей процедурой при приготовлении питательных сред для исследований в области онкологии и производства вакцин. Получение воды, не содержащей коллоидных частиц, является серьезной проблемой во многих отраслях промышленности, особенно в микроэлектронике, и лишь мембранная фильтрация обеспечивает необходимую чистоту воды. Мембраны наряду с указанными применениями широко используются также для фильтрации вод, для быстрого диагностирования индикаторов загрязнения и наличия патогенных

организмов. В биохимии мембранные фильтры применяются в качестве пористых подложек при электрофорезе и для связывания нуклеиновых кислот при изучении гибридизации. Они широко используются в клинической практике, в том числе для установления наличия раковых клеток в ткани, при цитологических исследованиях тканевых жидкостей, для приготовления тех или иных лекарственных средств и т. п.

В аналитической практике вещества, собранные на фильтре, можно подвергнуть рентгеноструктурному анализу, эмиссионной спектроскопии, микроскопии, гравиметрии или активационному анализу. Мембраны используются во многих аналитических приборах, например в газоанализаторах на кислород, в рН-метрах и электролитическом разделении ионов. В процессах диализа и ультрафильтрации используют по существу те же мембранные фильтры, но с другими размерами пор. Ныне одни из самых тонких методов получения высококачественной воды, свободной от ионов, состоит в комбинировании микрофильтрации с обратным осмосом; в последнем случае применяют более тонкопористые мембраны.

Фильтрацию следует отличать от ситования. *Ситование* предполагает разделение частиц большего размера от частиц меньшего размера, тогда как *фильтрация* — это извлечение всех частиц. Рассмотрим оба процесса. В повседневной практике для фильтрации используют волокнистые структуры типа сукна или бумаги для отделения более или менее крупных частиц от жидкости, главным образом в целях ее осветления. Мембранная фильтрация, будучи значительно более сложным процессом, применяется для отделения мелких частиц, большая часть которых невидима невооруженным глазом.

Сама мембранная фильтрация подразделяется на ряд самостоятельных областей. Одна из них (микрофильтрация) предназначена для выделения частиц, тогда как ультрафильтрация — для выделения молекул и в первую очередь макромолекул. Ультрафильтрация — это старый,

широко использовавшийся в химии и биохимии процесс с развитым промышленным применением. Микрофльтрация же появилась сравнительно недавно и также широко применяется в промышленности, в химических и биохимических исследованиях. Еще один процесс мембранной фильтрации — *диализ* — предназначен для отделения совсем небольших молекул с размерами порядка размеров ионов. В некоторых случаях диализ проводят в обратном направлении, тогда он называется *обратным осмосом*.

1.1. Мембранная фильтрация. Типы пористых перегородок.

Размеры частиц, с которыми мы имеем дело при мембранной фильтрации, имеют чрезвычайно широкие пределы. Например, размеры некоторых из самых больших микробных клеток более 10 мкм, а таких биологических объектов, как частицы пыльцы, более 100 мкм. Ближе к нижней границе этой шкалы находятся частицы клеточного уровня—отдельные бактерии имеют размер менее 0,3 мкм. Мембраны нередко используются также в вирусологии, и тут мы имеем дело с частицами еще меньших размеров — порядка 10 нм. Для удаления частиц из воздуха также применяются мембраны. В загрязненном воздухе находится множество вредных веществ, и даже чистый воздух содержит различные частицы.

Необходимо помнить о том, что большинство частиц не являются сферическими. Частицы в форме палочек имеют длину и поперечник. Которая же из этих величин играет более важную роль в фильтрации? Это зависит в некоторой степени от того, как ведет себя отдельно взятая частица в процессе фильтрации. Если она подходит к мембране перпендикулярно ее плоскости, то лимитирующим является поперечник, если же под углом, — то длина частицы. Поскольку в процессе фильтрации анализируемые частицы представляют собой статистический ансамбль, не столь уж существенно, как будет проходить мембрану отдельно взятая частица; важное

значение имеет то, как все частицы будут вести себя в среднем. Поэтому мы будем говорить и о *номинальном* размере частицы; под этим подразумевается размер сферической частицы, которая ведет себя на мембране аналогично исследуемым частицам. Важно помнить о том, что в действительности частицы почти никогда не являются идеальными, так что любые размеры, о которых идет речь, можно считать лишь средними, или номинальными.

Содержание частиц в жидкости может быть выражено либо через их число, либо через их массу. Если для каких-то целей важную роль играют размеры частиц, то содержание можно выразить через распределение частиц по размерам. Например, можно разбить размеры на несколько размерных интервалов (классов), после чего подсчитать число частиц внутри каждого из этих интервалов. Таким образом, можно построить гистограмму, показывающую наглядно, сколько частиц содержится в каждом из размерных классов. При фильтрации жидких систем распределение частиц по размерам, как правило, установить не удастся, однако в случае фильтрационной очистки воздуха знание такого распределения очень важно.

Существуют четыре основных типа пористых перегородок: сеточный, глубинный, микро- и ультрафильтрационный, структуры которых изображены на рис.1. Наиболее простым среди них является сеточный, или ситчатый фильтр, например из нейлона, который используют для выделения водорослей или мелких животных из океанической или озерной воды (рис.1, а). Такой фильтр обычно задерживает частицы диаметром порядка 60 мкм. Другим широко известным фильтром, используемым для обычного осветления, является глубинный фильтр. Он представляет собой волокнистый лист или мат, сделанный из бумаги, асбеста или стекловолокна (рис.1, б), причем расположение волокон относительно друг друга является произвольным.

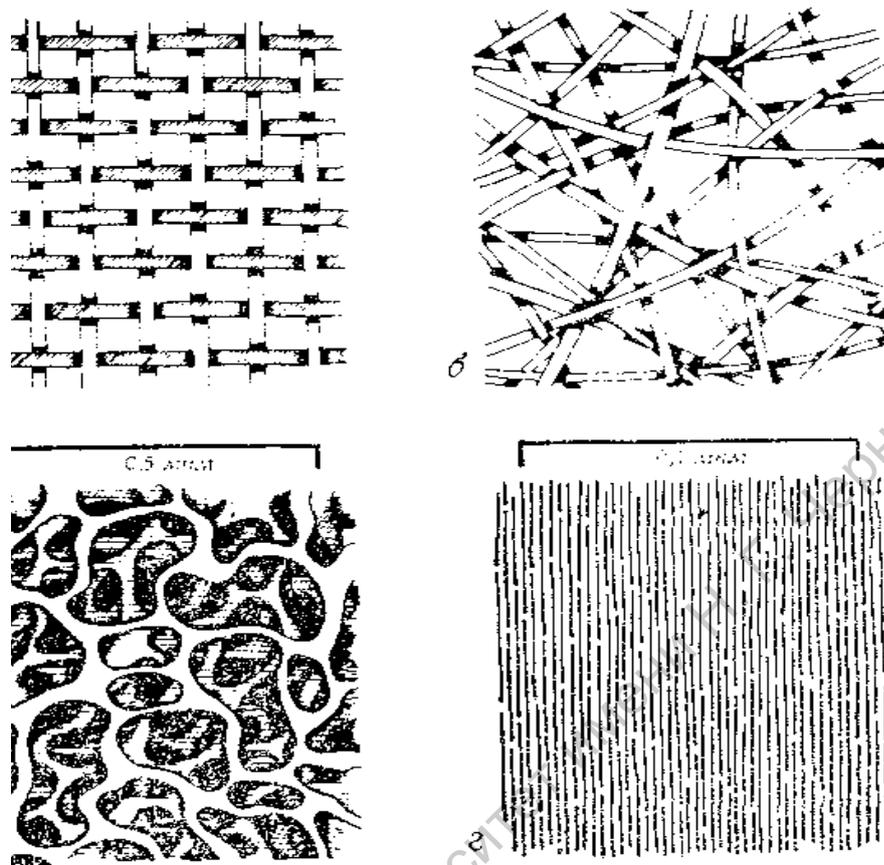


Рис. 1. Структуры пористых перегородок различных типов: *a* - тканая сетка; *б* – целлюлозный или стекловолоконный фильтр; *в* – микропористая мембрана; *г* – плотная полимерная пленка.

Глубинный фильтр действует главным образом так, что частицы по мере прохождения ими через него задерживаются в извилистых каналах, пронизывающих всю толщину фильтра. Для изготовления глубинных фильтров используют бумажное, асбестовое, стеклянное, шелковое, шерстяное, металлическое, нейлоновое, полиэфирное, вискозное, графитовое, керамическое, кварцевое и каучуковое волокно, мех или волос, пеньку, джут, холст, ацетилцеллюлозные нити, титанах калия. В отдельных случаях волокна скрепляются пластиковым жгутом или клеем, после чего спрессовываются в круглые листы или слон, либо формуются в патроны.

1.2. Особенности механизма селективного переноса

В настоящее время для многих мембранных методов созданы математические модели, которые с хорошим приближением могут описать основные закономерности процесса разделения и разбавления растворов в стационарном не очень интенсивном режиме массопереноса. Сложность трансмембранного электромассопереноса прежде всего определяется структурой неоднородности мембран, которая может быть химической или физической, макро- или микронеоднородностью. В одних случаях та неоднородность специально формируется в мембранных материалах (макропористые иониты, гетерогенные материалы), в других - возникает самопроизвольно. Известно, что в процессе синтеза полимеров образуется большое число разнообразных по природе и по размерам дефектов, придающих им структуру с различными уровнями гетерогенности: от микронеоднородностей с размерами, характерными для отдельных групп атомов и молекул, до макронеоднородностей (макропор или агрегатов частиц с размерами 100 нм и более). Подтверждением сказанному могут служить результаты исследования сухих ионообменных мембран методом локального рентгеноструктурного анализа, с помощью которого было зафиксировано скопление ионогенных групп и наличие участков с малым их содержанием.

Структура мембран на основе аморфно-кристаллических полимеров при жидкофазном разделении не является стабильной. Эти полимеры находятся в термодинамически метастабильном и кинетически замороженном состоянии, при их набухании полимерные сегменты приобретают кинетическую подвижность, приводящую к интенсификации релаксационных процессов с различными характерными временами и к выраженным в той или иной степени структурным перестройкам. При этом существенную роль играют внутренние растягивающие напряжения, которые возникают не только при формовании, но и в результате анизотропии набухания мем-

браны, вакуумно-плотно фиксированной в разделительной аппаратуре, когда усадка ее затруднена. Если разделяемая жидкость обладает поверхностно-активными свойствами, то понижается прочность материала, и внутренние напряжения могут локально разрушать материал, увеличивая его микронеоднородность.

Описание массоненоса в неоднородных средах сложно даже в случае малых потоков, когда оправдано использование линейных законов. Ситуация неизмеримо усложняется при переходе к интенсивным режимам электромассо-переноса. В этом случае перестают быть адекватными традиционные модели диффузионно-миграционного транспорта, и может возникнуть необходимость учета нелинейных эффектов, связанных с особенностями сорбции диффундирующих компонентов в неоднородной матрице; а также важную роль начинают играть детали структуры мембран на всех уровнях вплоть до микромасштабов.

Следует обращать внимание на изменение свойств диффундирующих частиц в твердотельной матрице по сравнению с этими свойствами в объеме вещества. Хорошо известно, что вода, сортированная полимерной мембраной, содержащей полярные или ионогенные группы, может находиться как в свободном (обычном), так и в связанном состояниях. Входящая в гидратные оболочки связанная вода имеет другие физико-химические характеристики. В ионообменных мембранах противоионы могут находиться по меньшей мере в трех существенно различных состояниях: в непосредственной близости от фиксированной группы, в полностью диссоциированном состоянии и в виде недиссоциированных ионных пар с ионами. Очевидно, что ионную проводимость и селективную проницаемость определяют поры, находящиеся в диссоциированном состоянии.

В процессе разделения возрастает концентрация менее проникающего компонента у поверхности мембраны. Такое явление получило название концентрационной поляризации, которая проявляется тем в большей сте-

пени, чем выше производительность мембраны. В этом случае возникает диффузионный поток, направленный от мембраны навстречу потоку жидкости через нее. Концентрационная поляризация может приводить к образованию гелей или осадков на поверхности мембраны, что уменьшает эффективность ее работы и влечет за собой необходимость ее очистки или замены.

1.3. Классификация мембран

Классификация мембран и мембранных процессов проводится по природе мембран, природе движущих сил, агрегатному состоянию мембран, по размерам задерживаемых частиц (рис. 2-5).



Рис. 2. Классификации мембран по их природе

В качестве материала мембраны широко используют жидкости в виде моно- или полимолекулярных пленок, полимерные пленки, стекло, металлы, керамику.

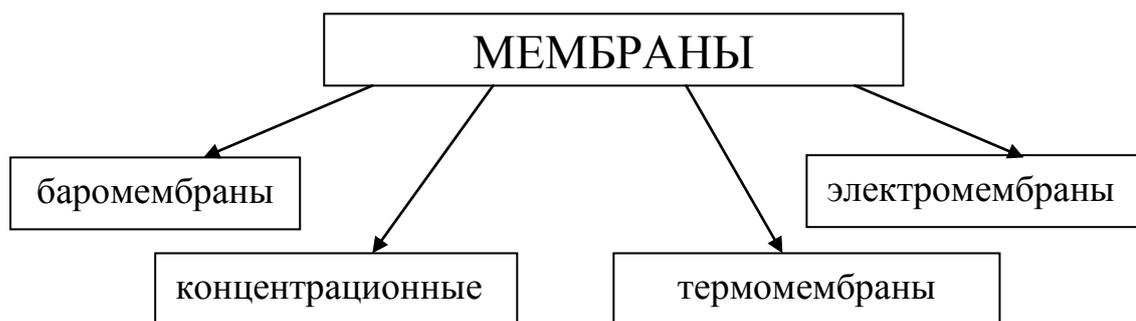


Рис. 3. Классификации мембран по природе движущих сил

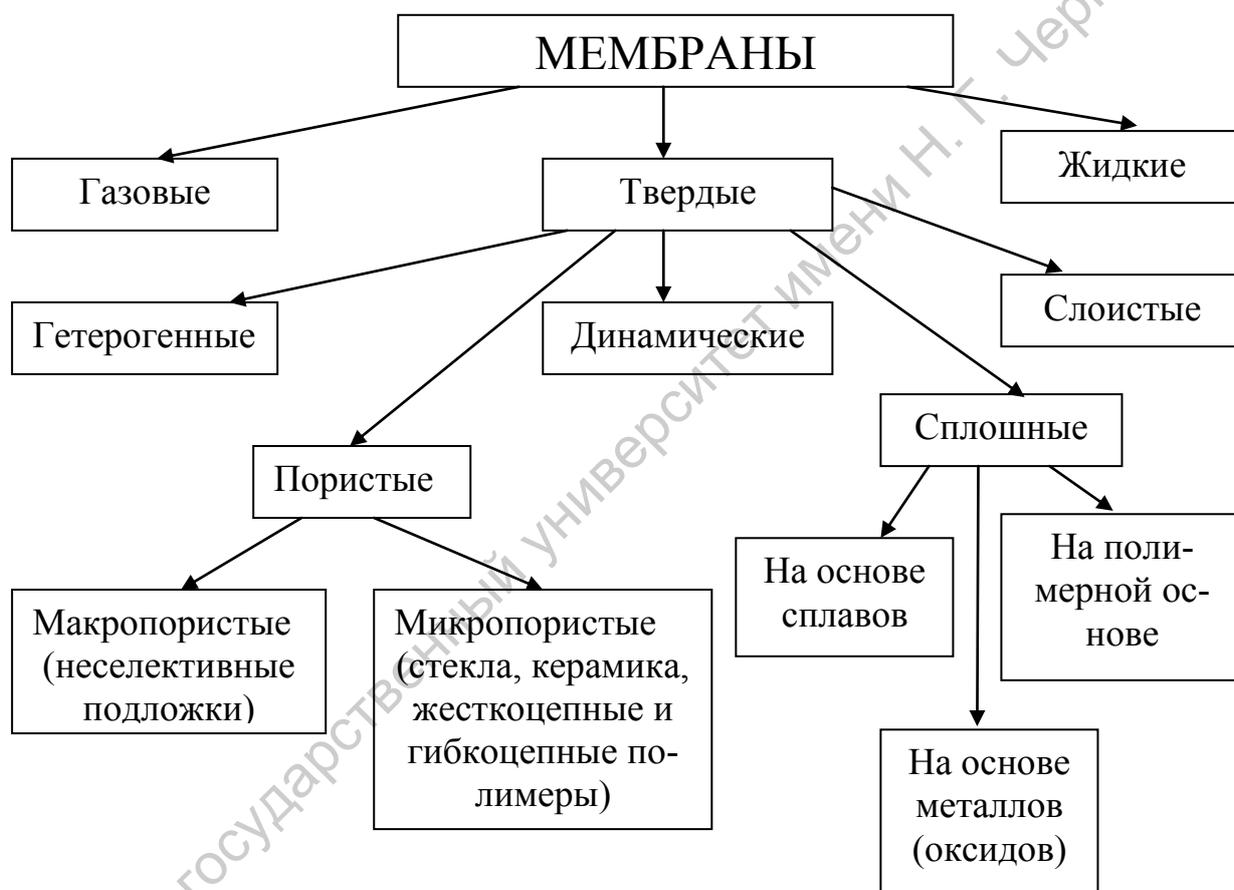


Рис. 4. Классификации мембран по агрегатному состоянию

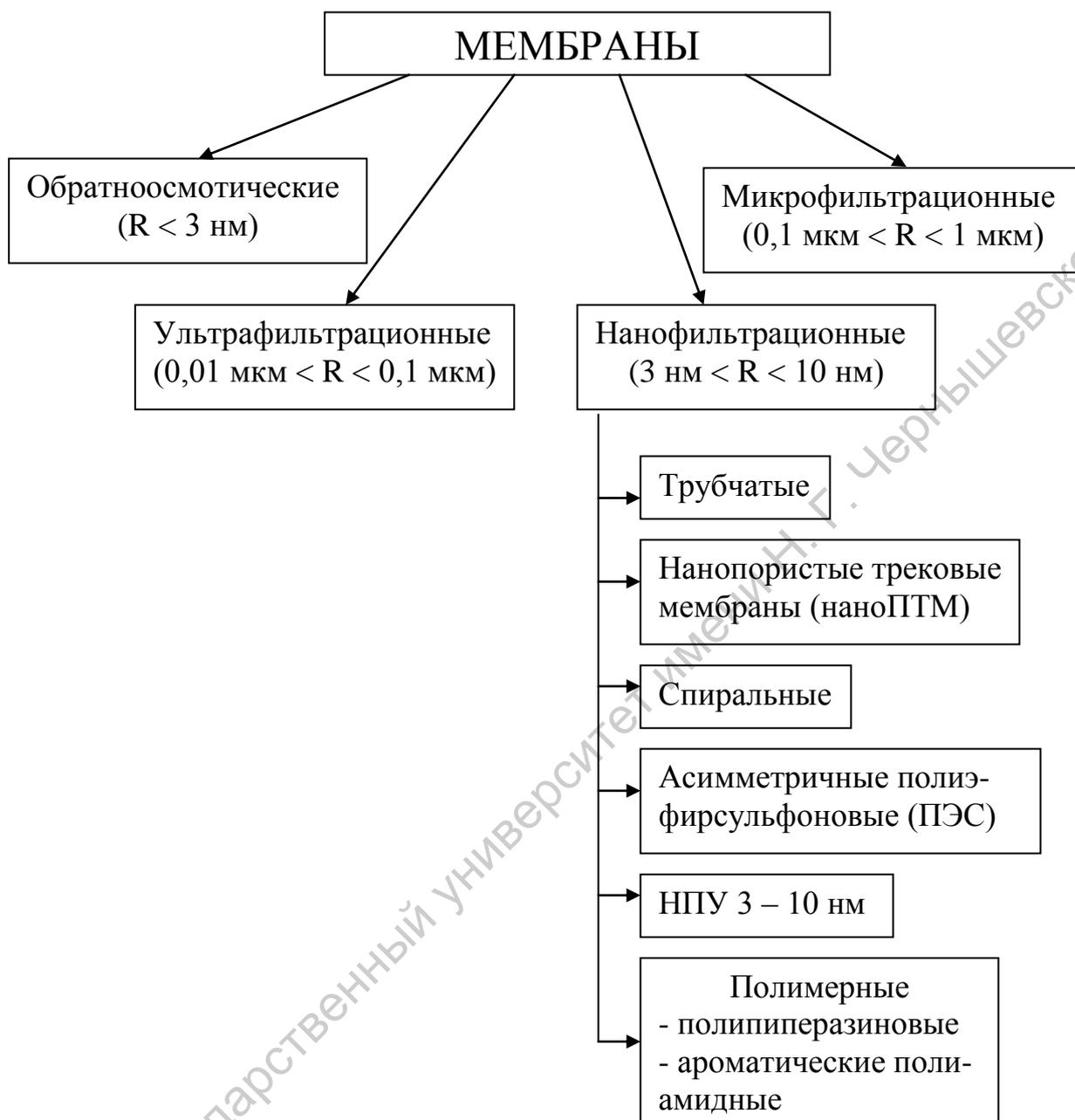


Рис. 5. Классификации мембран по размерам задерживаемых частиц

Структурная форма твердых мембранных материалов весьма разнообразна. Мембраны делятся на пористые, сплошные, слоистые, гетерогенные, динамические. В свою очередь пористые мембраны могут быть макропористыми, которые используются в качестве нселективных подложек, микропористым к ним относятся стекла, керамика, жесткоцепные полимеры и мембраны с флуктуирующими (мерцающими) порами, что ха-

рактарно для гибкоцепных полимеров. Сплошные мембранные материалы представлены полимерами, металлами, сплавами. Слоистые или асимметричные мембраны имеют тонкий селективный (активный) слой, нанесенный на макропористую подложку. Гетерогенные мембраны. Это мембраны с наполнителем, улучшающим их транспортные характеристики, с замкнутыми порами, с дисперсиями блок-сополимеров.

В динамических мембранах активный слой представляет собой гель, который формируется в процессе работы в результате химической реакции при добавлении растворов электролитов и который находится в динамическом равновесии с раствором. Обычно гель (гидроксиды алюминия, циркония, железа и др.) осаждают на пористых подложках из металлокерамики, графита, полимеров.

Современные мембраны, разработанные ведущими фирмами для промышленного использования, представляют собой конструкции из нескольких слоев различных материалов. Например, известны мембраны для процесса первапорации (см. далее), состоящие из селективного непористого полимерного слоя толщиной $0,05 \div 3$ мкм, помещенного на ультрафильтр с открытой пористостью асимметричного строения (диаметр пор увеличивается по мере удаления от селективного слоя) толщиной 100 мкм, и все это для придания механической прочности нанесено на нетканое или тканое полотно из полимерных нитей.

1.4. Мембранные процессы разделения

Баромембранные процессы. Из баромембранных процессов наиболее распространены: газовая эффузия, микро-, ультра- и нанофльтрация и обратный осмос. Эти процессы применяют для газо- и жидкофазного разделения на пористых мембранах.

Газовая эффузия – течение газа через пористую перегородку под действием разности давлений.

Микрофльтрацию применяют для отделения растворителя от коллоидных или взвешенных микрочастиц размерами $0,1 \div 10$ мкм.

Ультрафльтрацию используют для разделения растворов, в которых молекулярная масса растворенных компонентов намного больше молекулярной массы растворителя. Обычно при ультрафльтрации коллоидные и высокомолекулярные вещества отделяются от низкомолекулярных.

Нанофльтрацию или низконапорный обратный осмос применяют для задержки частиц с размерам порядка нанометра.

Обратный осмос – баромембранный процесс разделения истинных растворов.

Размер частиц, проникновение которых через мембрану необходимо предотвратить, тесно связан с размером пор. В микрофльтрационных мембранах он более 50 нм, в ультра- и нанофльтрационных мембранах – $5 \div 50$ нм, в обратноосмотических – $3 \div 5$ нм. Но не только средний размер пор определяет селективность. Высокую селективность при увеличении размера пор можно сохранить за счет придания мембране электрического заряда и увеличения ее гидрофильности. Следует отметить, что размер пор обратноосмотических мембран много больше размеров молекул и ионов. Следовательно, селективность обратного осмоса вообще не связана с ситовым эффектом. Ее причиной является изменение концентрации молекул и ионов под влиянием силового поля поверхности пор.

Мощным рычагом управления селективностью баромембранных методов является их сочетание с другими процессами. Например, электроосмофльтрация – обратный осмос в постоянном электрическом поле. Такой гибридный метод позволяет извлекать целевые вещества из многокомпонентных растворов, в том числе, из природных и сточных вод. Известен также метод КОУФ, сочетающий комплексообразование и ультрафльтра-

цию. В нем используется вспомогательное вещество, образующее комплексы с компонентом, который нужно извлечь. Комплексы легко отфильтровываются, а затем разрушаются, освобождая целевое вещество, и комплексообразователь используется вновь.

Концентрационномембранные процессы. Основными *концентрационномембранными* процессами являются: диффузионное газоразделение, пер-вапорация, диализ. Их используют для разделения газов и жидкостей с помощью непористых мембран из полимеров, стекол, металлических сплавов.

Диффузионное газоразделение – процесс селективного транс-мембранного газопереноса под влиянием градиента концентрации разделяемых компонентов по толщине мембраны, который задают различные парциальные давления газа на противоположных сторонах мембраны. Для бинарной смеси в простейшем случае, когда сорбция равновесна и подчиняется закону Генри, коэффициент диффузии постоянен, десорбция происходит в вакуум и не лимитирует скорость процесса, коэффициент разделения равен отношению коэффициентов проницаемости $\alpha=Q_1/Q_2$, а сама величина Q_1 представляет собой произведение коэффициента диффузии на коэффициент растворимости (константу Генри) $Q_1=\sigma_1 \cdot D_1$. Таким образом, эффект разделения определяется как термодинамическими (σ), так и кинетическими (D) свойствами системы мембрана - газ.

Термин «первапорация» образован из слов «проникание» и «испарение» (permeation) evaporation- reevaporation) и означает испарение жидкостей через мембрану. Процесс состоит в том, что на поверхности жидкости находится мембрана, а пермеат в виде пара отводится током инертного газа, либо конденсируется, попадая в охлаждаемую вакуумированную ловушку. В первапорации используют лиофильные непористые полимерные мембраны. Для них характерна анизотропия набухания, существенно нелинейный профиль концентрации, сильная концентрационная зависимость коэффициента диффузии, неравномерность развития релаксационных про-

цессов по толщине мембраны. Наличие на поверхности жидкости полимерной мембраны полностью подавляет специфику испарения со свободной поверхности. Поэтому во многих случаях селективность разделения очень высокая, а пермеат может быть обогащен как более, так и менее летучим компонентом.

Диализ основан на различных скоростях диффузии растворенных веществ, отличающихся молекулярной массой, через мембрану, разделяющую концентрированный и разбавленный растворы. С течением времени скорость процесса снижается вследствие диффузии растворителя в обратном направлении.

Термо- и электромембранные процессы. К *термомембранным* процессам относится мембранная дистилляция. Мембранная дистилляция состоит в селективном переносе паров воды через микропористую гидрофобную мембрану, разделяющую два водных раствора, находящихся при различных температурах. Обычно температура концентрированного раствора составляет $50 \div 80^\circ\text{C}$, а дистиллята $20 \div 25^\circ\text{C}$. Для проведения процесса не требуется избыточное рабочее давление и может быть использована низкопотенциальная теплота. Движущей силой мембранной дистилляции является разность давлений насыщенных паров растворителя, обусловленная разностью температур, которая является регулируемым и управляющим параметром процесса.

Наиболее распространенным *электромембранным* процессом является электродиализ-метод разделения растворов электролитов под действием разности электрических потенциалов, которая создается на обе стороны чередующихся анионо- и катионообменных мембран. Электродиализаторы состоят из ряда камер, через которые прокачивают раствор электролитов. В крайних камерах расположены электроды. Поскольку анионообменные мембраны пропускают только анионы, а катионообменные - только катионы, то камеры поочередно обогащаются и

обедняются электролитом. В результате поток исходного раствора разделяется на два потока: разбавленный (обес- соленный) и концентрированный. Элементарным звеном электродиализатора является так называемая парная камера, состоящая из одной катионо- и одной анионообменной мембран, также из растворов в каналах обессоливания, концентрирования.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Дытнерский Ю. И.* Баромембранные процессы. Теория и расчет. М.: Химия. 1986. 272 с.
2. *Дубяга В. П., Перепечкин Л. П., Каталевский Е. Е.* Полимерные мембраны. М.: Химия. 1981. 232 с.
3. *Брык М. Т., Цапюк Е. А.* Ультрафильтрация. Киев.: Наукова думка. 1989. 288 с.
4. *Мулдер М.* Введение в мембранную технологию. М.: Мир. 1999. 514 с.
5. *Брок Т.* Мембранная фильтрация. М.: Мир. 1987. 462 с.
6. *Рейд Ч.Е.* Принципы обратного осмоса // Технологические процессы с применением мембран. М.: Мир. 1976. С. 115.
7. *Заболоцкий В.И., Никоненко В.В.* Перенос ионов в мембранах. М.: Наука. 1996. 392 с.
8. *Москвин Л.Н., Царицина Л.Г.* Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. Л.: Химия. 1991. 256 с.
9. *Хванг С.-Т., Камермейер К.* Мембранные процессы разделения. М.: Химия. 1981. 464 с.
10. *Тимашев С.Ф.* Физико-химия мембранных процессов. М.: Химия. 1988. 240 с.
11. *Дытнерский Ю.И.* Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия. 1978. 352 с.

2. НАНОФИЛЬТАЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ В РАЗДЕЛЕНИИ И ОПРЕДЕЛЕНИИ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ

Кулапина Е.Г.

2.1. Методы получения и исследования наночистотационных мембран

Методом парофазного химического осаждения, стимулированного СВЧ плазмой, на шаблонах из нанопористой пленки оксида алюминия, полученной анодным окислением алюминия, получены двумерные матрицы из вертикально ориентированных, алмазных наночилиндров и нанотрубок площадью $4,6 \times 10^2 \text{ см}^2$. Для получения наночилиндров на дно нанопор диаметром 50 нм вводили затравочные нанокристаллы алмаза размером 50 нм, а для получения нанотрубок затравочные нанокристаллы алмаза размером 5 нм наносили на стенки пор. Осаждение происходило сначала в порах, затем продолжалось на мембране в виде сплошной пленки, которая служила подложкой для наноструктуры. Полученные нанонити отделяли от Al_2O_3 в концентрированной фосфорной кислоте при 250°C и исследовали методами растровой электронной микроскопии и спектроскопии красного света [1].

Полиэлектролитные полислои для наночистотационного и диффузионного диализов получали путем простой чередующейся адсорбции поликатионов и полианионов. В зависимости от использованных полиэлектролитов, полиэлектролитные полислои мембраны могут удалять соли из растворов сахаров, разделять белки или обеспечивать зависящее от размера молекул прохождение специфических сахаров. Для разделения сахаров использовали пленки поли(стиролсульфонат)/поли(диаллилдиметиламмонийхлорид), которые обеспечивают прохождение глюкозы с 98%

удерживания раффинозы. Мембраны способны разделять NaCl и сахарозу (селективность~10) [2].

Высококачественные мембраны синтезировали каталитическим гидролизом тетраэтилортосиликата в водном растворе, содержащем этанол и HNO₃. Отмечено, что диффузия газов в мембранах одно- и двухстадийных процессов увеличивается с повышением температуры, проницаемость обеих мембран неодинакова. Двухстадийная мембрана имеет ряд преимуществ: более высокие коэффициенты разделения (на 2-3 порядка) смесей из H₂, CO₂ и He, C₂H₂. Проведение золь-гель процесса в две стадии дает возможность получать пленки с меньшим размером пор (~3А) [3].

В работе [4] конденсированные многоядерные ароматические соединения, синтезированные из пирена, фенантрена и 1,4-бензодиметанола, растворяли в тетрагидрофуране и применяли в качестве пленок на наружной поверхности пористых трубок-подложек из α-Al₂O₃. Свежесформованные пленки подвергали карбонизации при 400-1000°C. Получали углеродные мембраны на основе указанных соединений, проницаемости которых для водно-компонентных газов (He, H₂, CO₂ и др.) были наибольшими при температуре карбонизации 600°C, где формировалась, главным образом, мезопористая структура. Углеродные мембраны распознавали молекулы газов по их молекулярным диаметрам, за исключением He и H₂.

Гидрофобные газоразделительные мембраны, полученные способом плазменной полимеризации, представляют собой тонкие пленки толщиной 400-500 нм, осажденные на пористых Al₂O₃-субстратах. Проницаемость композитов проверена путем увеличения давления и изобарным методом. Низкие плотности энергии плазменной полимеризации и смесь кремнийорганических и фторорганических исходных веществ приводит к достаточно низким факторам разделения (~0,3) смеси вода/метан и высоким показателям проницаемости мембран. Спектральный ИК-анализ подтверждает, что структура пленки определяется, главным образом, кремнийорганическим

компонентом. Фторорганические соединения вызывают фторирование метильных групп пленки, о чем свидетельствует полоса ИК-поглощения при $900-880 \text{ см}^{-1}$ [5].

Разработана технология изготовления мембран с однородным диаметром пор 260 нм при расстоянии между порами 510 нм, толщина которой составляет 0,1 мкм. Материалом мембран служит нитрид кремния, подложка выполнена из кремния с макропорами. При изготовлении мембран применен метод лазерной интерференции литографии. Полученные мембраны выдерживают давление до 3 бар, а их пропускная способность для чистой воды на 1-2 порядка больше, чем у обычных неорганических мембран [6].

Авторами [7] путем смешивания жесткого полимера, альгината натрия и эластичного полимера, поливинилового спирта, получены смешанные мембраны для перфорационного разделения смесей этанол-вода. Влияние содержания поливинилового спирта на морфологию смешанной мембраны оценивали с помощью сканирующей электронной микроскопии. Для повышения стабильности мембран в воде при первапорационном разделении смеси этанол-вода смешанные мембраны с содержанием ПВС 10% сшивали глутаровым альдегидом.

В работе [8] рассмотрена проблема использования нанопористых мембран из Al_2O_3 в качестве идеальных матриц для формирования наноструктурированных материалов. Уникальные свойства мембран (прозрачность, химическая и термическая стабильность, регулируемый размер пор и другие) и очень простой способ получения композитов анодным окислением в многопротонных кислотах весьма благоприятны для использования мембран в качестве неорганических матричных материалов.

Авторами [9] получены монокристаллы в форме стержня углеродных нанотрубок с единственной стенкой. Каждый из кристаллов представляет четко упорядоченный ряд нанотрубок с идентичными диаметрами и хи-

ральностью. Синтез углеродных нанотрубок включает в себя попеременное вакуумное испарение Cd и Ni через отверстия керамических мембран размером 300 нм. Диффундирующий через отверстия пар отлагается на субстрате. В результате получают ряд колонок, состоящих из чередующихся нанослоев Cd и Ni. Эти колонки затем нагревают до температуры 950°C в присутствии магнитного поля.

Разработана оптимальная технология плазмохимического синтеза наноструктурированных мембран путем осаждения частиц эрозионной плазмы на пористые органические и неорганические подложки. Средняя толщина мембраны колеблется в интервале 7-12 мкм при среднем диаметре сквозных пор 0,1-0,3 мкм и объемной пористости 10-12% [10].

Новые двухслойные мембраны цеолит NaA-силикалит-1 на трубке из пористого α -оксида алюминия получены методом затравочного гидротермального синтеза. Процедура включала предварительную затравку с наноразмерными кристаллами и последовательный повторный рост при гидротермальной обработке. Разработанный метод пригоден для получения и других многослойных цеолитных мембран [11].

Получены композитные мембраны с мозаичным зарядом формированием полого волокна в качестве мембранной подложки и получением селективного слоя на внутренней поверхности волокна межфазной полимеризацией. Мембраны с мозаичным зарядом обнаруживают высокую проницаемость солей, таких как соли Ca^{2+} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} и т. д., задерживая в то же время сахарозу. Мембраны с мозаичным зарядом могут быть эффективно использованы в промышленности, чтобы отделять многовалентные соли от органических веществ с молекулярной массой более 300 г/моль [12].

Разработаны нанопористые композитные мембраны на основе SiO_2 для разделения газовых смесей. Мембраны получают посредством покрытия погружением трубчатых подложек из $\text{SiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (средний размер пор 1,6 нм) смесями метилтриэтоксиланов или тетрапропиламмоний бро-

мида с золев SiO_2 (размеры частиц <1 нм) в этаноле. С целью улучшения коэффициента разделения газовых смесей, мембраны модифицируют обработкой смесью тетраэтоксисилана с этанолом (1:4) в течение 10 мин. Наномембраны исследованы методами ТГА, ДТА, электронной микроскопии и ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием. Коэффициент разделения смесей N_2 - CO_2 составляет 19. Мембраны могут быть использованы для разделения других смесей, например, He-N_2 , He – метан [13].

Золотые нанопроволоки осаждали в поры поликарбонатной шаблонной мембраны. Последующее травление таких мембран кислородной плазмой приводит к селективному удалению полимера с поверхности с освобождением концов Au-нанопроволок [14].

В работе [15] на специально сформированный поливолоконный субстрат из полисульфона с особой морфологией наращивали рабочий слой из полиамида путем межфазной полимеризации водного раствора пиперазина и тримезоилгексана. Исследовано влияние параметров полимеризации на характеристики полволоконных композитов мембран.

Авторами [16] проведено комплексное исследование свойств пористых стеклянных мембран, полученных путем кислотного выщелачивания натриевоборосиликатных стекол. Показано влияние состава и условий термообработки исходных и пористых стекол на их структурные параметры.

Достижения и перспективы в области создания неорганических газоразделительных мембран с углеродным разделительным слоем, получаемым методом карбонизации полимерных прекурсоров рассмотрены в работе [17].

Две торговые (FilmTecNF45 и Desac SDK) и две новые полиэфирсульфоновые нанофильтрационные мембраны, изготовленные фирмой «BPT» («Bio Pure Technology»), испытаны в сильно кислых средах (HNO_3 , H_2SO_4). Установлено, что под действием азотной и серной кислот происходит разложение мембран в результате окисления тонкого покров-

ного слоя. Выяснение причин разложения мембран позволяет создать лучшие и более устойчивые нанофильтрационные мембраны [18].

В работе [19] показано, что эластомеры, наполненные цеолитом, имеют сшитую пористую структуру, что позволяет изготавливать из них мембраны для нанофильтрации растворителей. Получаемые мембраны имеют улучшенную проницаемость и селективность для неполярных растворителей при повышенных температурах по сравнению с коммерческими.

Новая микропористая мембрана синтезирована из полимерного наноконпозиционного материала, интеркалированного слюдой найлона 6, путем изотермального погружения-осаждения в чистой водяной бане. Мембрана не имела тонкого плотного поверхностного слоя и состояла из микропор и пучкообразных кристаллитов, которые, переплетаясь, образовывали бинепрерывную структуру [20].

В работе [21] неорганическую композиционную мембрану из α - Al_2O_3 - SiO_2 на керамической трубчатой подложке получали модификацией пленок из α - Al_2O_3 золем SiO_2 , полученным золь-гель методом. Толщина тонкой пленки SiO_2 составляла 750 Å, а диаметр пор был <5 Å. Полученные молекулярноситовые мембраны на основе SiO_2 показали высокую проницаемость по отношению к водороду и высокие селективности при разделении H_2/N_2 и H_2/CO_2 газовых смесей.

Монолитные керамические фрагменты из SiO_2 , TiO_2 и Al_2O_3 были приготовлены с помощью золь-гель процессов. Все полученные фрагменты были мезопористыми, причем средний размер пор составлял 3,5; 7,7 и 2,9 нм для SiO_2 , TiO_2 и Al_2O_3 соответственно. Протонная проводимость изменяется линейно в зависимости от относительной влажности для Al_2O_3 , тогда как для TiO_2 и Al_2O_3 обнаружено резкое увеличение протонной проводимости при увеличении относительной влажности в интервале от 58 до 81% [22].

Различные методы синтеза молекулярно-ситовых (цеолитных) мембран (*in situ*, гидротермальной кристаллизации, золь-гель, из паровой фазы) предложены авторами [23]. Приведены условия реакции, стадии синтеза, выходы и селективность молекулярно-ситовых мембран.

Рассмотрены основные причины, механизмы и факторы, оказывающие влияние на загрязнения мембран (состав питания; pH и ионная сила, взаимодействия между компонентами; предварительная фильтрация и удаление агрегатов; физико-химические свойства, размеры пор, распределение пор по размерам мембран; давление; температура; скорость движения потока). Описаны три модели процесса загрязнения мембран и способы улучшения показателей их работы: контроль за пограничным слоем; генерация турбулентности, модифицирование мембран, действие внешнего поля (электрического, магнитного). Дано описание способа очистки мембран: физический, химический, физико-химический, биологический [24].

Тонкий слой оксида циркония на полимерной подложке получен посредством простого золь-гель метода, использующего неорганическую соль и метанол. Метод оказался эффективным в плане уменьшения стадий золь-гель технологии и был применен ко многим видам полимерных подложек, не только гидрофильных, но и гидрофобных [25].

В работе [26] представлена технология получения тонких катионообменных мембран с сульфокислотными группами. Пленочные мембраны изготавливались методом плазменной полимеризации с последующим гидролизом галогеносульфоновых групп. В качестве исходного материала использовались бензолсульфонилфторид и бензолсульфонилхлорид. Плазменный полимер, образованный с использованием бензолсульфонилфторида, имеет катионообменную емкость, сравнимую с коммерческими полимерными катионообменными мембранами.

Методом отливки с применением растворителя изготовлены хитозановые и сшитые с помощью глутарового альдегида хитозановые мембрана-

ны, характеристики которых изучены с применением инфракрасной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и метода измерения контактного угла. Установлено, что мембраны обладают хорошей проницаемостью для ионов щелочных и щёлочноземельных металлов, которая уменьшается в ряду $K^+ > Na^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+}$. С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии показано наличие в мембране двух типов воды. Содержание свободной воды возрастает с увеличением степени поперечной связанности мембраны [27].

Рассмотрено конструирование мембран радиационной прививкой [28]. Предложено получение органических-неорганических нанопористых мембран облучением поверхности мембран ионами [29]. Показаны высокие проницаемость в воде, селективность по сахарозе и глюкозе и устойчивость к загрязнению гуминовой кислотой. Размер пор эффективно контролируется временем обработки плазмой и толщиной граничного слоя [29].

Изготовлены наномембраны с упорядоченной структурой в результате проведения послойной сборки при вращательном движении и микроконтактной печати [30]. Послойная сборка позволяет придавать дополнительные функции каждому слою. Методы литографии и контактной печати осуществляют тонкий контроль за составом в плоскости на микроуровне. Авторы [30] применили комбинацию методов, расширив область применения нанотрубок из золота и углерода. Такие мембраны имеют толщину менее 100 нм, обладают улучшенными механическими свойствами, проявляют новое, анизотропное механическое свойство. Сканирование методом спектроскопии комбинационного рассеяния показало, что наномембраны обладают интересными оптическими свойствами.

Разработан способ изготовления нанофильтрационных мембран путем проведения полимеризации мономера на границе раздела фаз в разных условиях с варьированием продолжительности реакции и концентрации мономера [31]. Данные атомной силовой микроскопии дают информацию

о размерах и распределении пор мембран и шероховатости поверхности. Исследована способность мембран выделять NaCl и Na₂SO₄ из растворов.

Активные ароматические полиаминовые слои тонкопленочных композитных наночисточных мембран получены через межфазную полимеризацию из трех различных типов полиамина: п-фенилендиамина, м-фенилендиамина, тримезоилхлорида на подложках из сплава «полисульфонсульфированный полисульфон» [32]. Химические компоненты, структуру поперечных сечений и термические свойства активных слоев и объем мембраны характеризовали ИК-спектроскопией с фурье-преобразованием и ИК-спектроскопией неполного внутреннего отражения, сканирующей электронной спектроскопией, ДСК и ТГА. Обнаружен взаимопроникающий слой между активным слоем и подложкой. Мембраны использованы для разделения многовалентных ионов, умягчения грунтовых вод и обработки сточных вод [32].

В работе [33] описаны свойства хитозан-полиуретановых композитных мембран, для получения которых использовали четыре различных типа полиуретанов, синтезированных на основе 4,4-дифенилметандиизоцианата, толуендиизоцианата, этиленгликоля, гликоля с полибутадиеном, содержащим концевые ОН-группы. В зависимости от химического состава полиуретана определены механические свойства композитов и сформированных мембран. Установлено, что механические свойства мембран зависят от химического строения полиуретана и межмолекулярного взаимодействия между полиуретаном и хитозаном.

Методы получения и исследования наночисточных мембран представлены в табл. 1.

Таблица 1

Методы получения и исследования наночистратационных мембран

Состав мембран	Метод получения	Размеры пор, нм	Методы исследования	Литература
1	2	3	4	5
	Метод парофазного химического осаждения		Растровая электронная микроскопия, спектроскопия красного света	[1]
Полиэлектролиты	Чередующаяся адсорбция			[2]
Тетраэтилортосиликат	Каталитический гидролиз в водном растворе, содержащем этанол и HNO_3	0,3		[3]
Конденсированные многоядерные ароматические соединения, синтезированные из пирена, фенантрена и 1,4-бензодиметанола	Растворение в тетрагидрофуране, карбонизация при 400-1000°C			[4]
Смесь кремнийорганических и фторорганических веществ	Способ плазменной полимеризации		Спектроскопия	[5]
Нитрид кремния	Метод лазерной интерференции литографии	260		[6]
Жесткий полимер, альгинат натрия и эластичный полимер, ПВС	Путем смешения		Сканирующая электронная микроскопия	[7]
Al_2O_3	Анодное окисление в многопротонных кислотах			[8]
Cd и Ni	Попеременное вакуумное испарение			[9]
Частицы эрозионной плазмы	Осаждение	100		[10]
Двухслойные мембраны цеолит Na-силикатит-1 на трубке из пористого α -оксида алюминия	Метод затравочного гидротермального синтеза		Сканирующая электронная микроскопия, рентгенография	[11]
Композитные мембраны с мозаичным зарядом	Межфазная полимеризация			[12]
На основе SiO_2	Покрытие трубчатых подложек $\text{SiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ смесями метилтриэтоксиланов или тетрапропиламмоний бромида с золев SiO_2 в этаноле	1,6	ТГА, ДТА, электронная микроскопия и ИК-спектроскопия с фурье-преобразованием	[13]
Полисульфон, полиамид	Межфазная полимеризация			[15]
Натриевоборосиликатные стекла	Кислотное выщелачивание			[16]

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5
Углеродный разделительный слой	Карбонизация полимерных прекурсоров			[17]
Полиэфирсульфоновые ультрафильтрационные носители				[18]
Эластомеры, наполненные цеолитом				[19]
Полимерный нанопозиционный материал	Изотермальное погружение-осаждение			[20]
α -Al ₂ O ₃ -SiO ₂ на керамической трубчатой подложке	Модификацией пленок из α -Al ₂ O ₃ золем SiO ₂ , полученным золь-гель методом	<0,5		[21]
Монолитные керамические фрагменты из SiO ₂ , TiO ₂ и Al ₂ O ₃	Золь-гель процессы	3,5; 7,7 и 2,9 соответственно		[22]
Оксид циркония на полимерной подложке	Золь-гель метод			[25]
Бензолсульфонилфторид и бензолсульфонилхлорид	Метод плазменной полимеризации, гидролиз галогеносульфоновых групп			[26]
Хитозановые мембраны	Метод отливки с применением растворителя		Инфракрасная спектроскопия, рентгеноструктурный анализ и метод измерения контактного угла	[27]
Фторсодержащие полиимиды	Облучение поверхности мембран ионами, обработка плазмой			[29]
Нанотрубки из золота и углерода	Путем проведения послойной сборки при вращательном движении и микроконтактной печати		Спектроскопия комбинационного рассеяния	[30]
	Полимеризация мономера на границе раздела фаз		Атомная силовая микроскопия	[31]
п-фенилендиамин, м-фенилендиамин, тримезоилхлорид на подложках из сплава «полисульфонсульфированный полисульфон»	Межфазная полимеризация		ИК-спектроскопия неполного внутреннего отражения и с фурье-преобразованием, сканирующая электронная спектроскопия, ДСК и ТГА	[32]
Полиуретаны на основе 4,4-дифенилметандиизоцианата, толуендиизоцианата, этиленгликоля, гликоля с полибутадиеном, содержащим концевые OH-группы				[33]

Таким образом, в литературе описаны наночистотрационные мембраны на основе полиэлектролитов [2], тетраэтилортосиликата [3], конденсированных многоядерных ароматических соединений [4], на основе смеси кремнийорганических и фторорганических веществ [5], нитрида кремния [6], жесткого полимера альгината натрия и эластичного полимера поливинилового спирта [7], Al_2O_3 [8], Cd и Ni [9], частиц эрозионной плазмы [10], цеолита Na-силикалита-1 на трубке из пористого α -оксида алюминия [11], оксида кремния [13], полисульфона, полиамида [15], натриевоборосиликатных стекол [16], полиэфирсульфоновых ультрачистотрационных носителей [18], эластомеров, наполненных цеолитом [19], полимерного наночистотрационного материала [20], оксидов алюминия и кремния [21], монокристаллических керамических фрагментов из SiO_2 , TiO_2 и Al_2O_3 [22], оксида циркония на полимерной подложке [25], бензолсульфонилфторида и бензолсульфонилхлорида [26], хитозановые мембраны [27], мембраны на основе фторсодержащих полиимидов [29], нанотрубок из золота и углерода [30], п-фенилендиамина, м-фенилендиамина, тримезоилхлорида на подложках из сплава «полисульфонсульфированный полисульфон» [32], полиуретанов синтезированных на основе 4,4-дифенилметандиизоцианата, толуендиизоцианата, этиленгликоля, гликоля с полибутадиеном, содержащим концевые OH-группы [33].

Мембраны получают методами:

- парочазного химического осаждения [1];
- чередующейся адсорбции [2];
- каталитическим гидролизом в водном растворе, содержащем этанол и HNO_3 [3];
- способом плазменной полимеризации [5];
- методом лазерной интерференции литографии [6];
- путем смешения [7];
- анодного окисления в многопротонных кислотах [8];

- попеременного вакуумного испарения [9];
- осаждения [10];
- методом затравочного гидротермального синтеза [11];
- межфазной полимеризации [12, 15];
- покрытием трубчатых подложек $\text{SiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ смесями метилтриэтоксиланов или тетрапропиламмоний бромида с золев SiO_2 в этаноле [13];
- кислотного выщелачивания [16];
- карбонизации полимерных прекурсоров [17];
- изотермального погружения-осаждения [20];
- модификацией пленок из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ золев SiO_2 , полученным золь-гель методом [21];
- золь-гель процессов [22, 25];
- методом плазменной полимеризации с последующим гидролизом галогеносульфоновых групп [26];
- методом отливки с применением растворителя [27];
- облучением поверхности мембран ионами, обработкой плазмой [29];
- путем проведения послойной сборки при вращательном движении и микроконтактной печати [30];
- полимеризации мономера на границе раздела фаз [31];
- межфазной полимеризации [32];

Для исследования поверхности и определения размеров пор используются методы:

- растровой электронной микроскопии [1];
- спектроскопии [5];
- сканирующей электронной микроскопии [7];
- рентгенографии [11];
- ТГА, ДТА [13];
- электронной микроскопии [13];
- ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием [13, 32];

- инфракрасная спектроскопия [1, 27];
- рентгеноструктурного анализа и метод измерения контактного угла [27];
- спектроскопии комбинационного рассеяния [30];
- атомной силовой микроскопии [31];
- ИК-спектроскопия неполного внутреннего отражения, сканирующая электронная спектроскопия, ДСК и ТГА [32].

Некоторые характеристики нанопермембранных мембран (диффузионные, селективные, электроповерхностные и адсорбционные свойства, анализ пермембранных характеристик и др.) обобщены Михалевой О.В. и Кулапиной Е.Г. в обзорах [34, 35].

2.2. Способы модифицирования поверхности мембран

С целью повышения селективности разделения, уменьшения размера пор, проводится модифицирование поверхности наномембран различными способами и реагентами.

Исследованы селективные и электрокинетические свойства мембраны ОПМН-КМЗ после перезарядки ее первоначально отрицательно заряженной поверхности катионами тория [36]. Для модифицированной мембраны обнаружены гораздо более высокие коэффициенты задержки хлоридов щелочных металлов и аммония, а также хлорида магния, чем для немодифицированного образца. После десорбции катионов тория с поверхности пор мембрана продолжала сохранять селективные свойства, характерные для модифицированного состояния. Для электролитов с однозарядными ионами обнаружена перезарядка мембраны, при этом получена зависимость коэффициента задержки растворов этих солей от потенциала адсорбции катиона в их составе. Выдвинуто предположение о существовании энергетической «памяти» поверхности мембраны к катионам тория.

С целью снижения размера пор авторами [37] разработана керамическая мембрана, модифицированная новым способом отложения CaCO_3 на ее поверхности. Модифицирующее вещество CaCO_3 получают по быстрой реакции CaCl_2 с Na_2CO_3 . Определение распределения пор по размерам и сканирующие электронные микрофотографии показали, что у пятикратно спеченных модифицированных X- Al_2O_3 -мембран размер пор до и после модификации составил 3 и 1,8 нм, соответственно процесс модификации оказывает определяющее влияние и на толщину верхнего поверхностного разделительного слоя мембран.

Катионообменные мембраны модифицировали полианилином путем полимеризации анилина в присутствии пероксодисульфата аммония на мембране; при этом повышается селективная проницаемость к ионам натрия при электродиализе [38].

Авторами [39] для прививки радикалов на поверхность мембраны использованы метакриловая кислота и полиэтиленгликольметакрилат. Поверхность прививки исследовали методом разбавленного общего отражения - ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье, а также измерением потенциала.

Изучена адсорбция основных, нейтральных и кислых белков на полиэтилентерефталатных трековых мембранах в зависимости от pH растворов [40]. Показано, адсорбция определяется сочетанием ионных и гидрофобных взаимодействий белков с поверхностью; при этом белки адсорбировались в виде ассоциатов. Проведено модифицирование поверхности мембран полиэтиленмином и полиэтиленгликолем. Найдено, что совместное модифицирование мембран этими полимерами в значительной степени снижает адсорбцию основных и нейтральных белков, а также основного красителя, и незначительно увеличивает адсорбцию кислых белков.

Для модификации поверхности мембран использована плазменная обработка в контролируемой атмосфере. Отмечена легкость введения в поверхностный слой кислотных и основных функциональных групп [41].

Для повышения задерживания солей проведена модификация поверхности полиамидных и ацетатацеллюлозных коммерческих наночистых мембран путем имплантации F^- ионов. Измерения дзета-потенциала немодифицированных и модифицированных мембран показали повышение электроотрицательности их поверхности [42].

Новые неорганические наночистые мембраны получены модифицированием диоксида циркония титанатами для снижения размеров пор [43]. Модифицирование ZrO_2 титанатами с этилендиаминовыми группами или пирофосфатными группами приводило к изменению изоэлектрической точки порошка ZrO_2 . Увеличение удерживания на 25% достигнуто, когда приращенные полифосфатные группы предварительно были обработаны раствором Fe^{3+} . Новые мембраны для наночистости обладают сродством к ионам тяжелых металлов и могут быть использованы для снижения содержания данных ионов в фильтруемых средах без добавления полимеров [44].

Для увеличения эффективности разделения иловой смеси поверхность поливинилхлоридных мембран модифицируется мономером м-винил-2-пирролидинона. После нанесения его в виде сверхтонкой пленки поверхность облучается УФ-радиацией. Установлено, что вследствие модификации размер пор мембраны уменьшился с 0,95 до 0,55 мкм, скорость потока через мембрану возросла с 13,07 до 23,35 л/м²ч, скорость образования отложений на поверхности мембраны значительно уменьшилась [45].

Нанесение на поверхность трековых мембран органосилоксанов приводило к уменьшению адсорбции веществ на их поверхности. Оптимизированы условия нанесения модифицирующего покрытия. Исследованы изменения проницаемости по воздуху и воде, адсорбция и электроповерхно-

стные свойства мембран с различными размерами пор. Показано, что структурные и рабочие характеристики модифицированных трековых мембран сохраняются в нейтральных и слабокислых растворах [46].

В табл. 2 сведены литературные данные по модификаторам нанофильтрационных мембран, указаны эффекты модифицирования.

Таблица 2

Модификаторы и эффекты модифицирования наномембран

Состав мембран	Модификатор	Эффект модифицирования	Литература
1	2	3	4
Мембрана ОПМН-КМЗ	Катионы тория	Перезарядка ее первоначально отрицательно заряженной поверхности мембраны, более высокие коэффициенты задержки хлоридов щелочных металлов и аммония, а также хлорида магния	[36]
Керамические	CaCO ₃	Снижение размера пор мембран от 3 до 1,8 нм	[37]
Катионообменные	Полианилин, полученный путем полимеризации анилина	Селективная проницаемость к ионам натрия при электродиализе	[38]
Нанофильтрационные	Метакриловая кислота и полиэтиленгликоль-метакрилат		[39]
Полиэтилентерефталатные трековые	Полиэтиленимин и полиэтиленгликоль	Снижает адсорбцию основных и нейтральных белков, незначительно увеличивает адсорбцию кислых белков	[40]
Нанофильтрационные	Плазменная обработка в контролируемой атмосфере. Введение кислотных и основных функц. групп		[41]
Нанофильтрационные из ацетата целлюлозы и композитные полиамидные	Импантация ионов F ⁻	Повышение электроотрицательности и задерживания солей	[42]

Продолжение табл. 2

1	2	3	4
Наночелювтрационные неорганические на основе диоксида циркония	Титанаты	Снижение размера пор	[43]
Неорганические наночелювтрационные мембраны	Титанаты, содержащие этилендиаминные или пирофосфатные группы	Наночелювтрация ионов тяжелых металлов	[44]
Трековые	Органосилоксаны	Уменьшение адсорбции веществ на поверхности мембран	[46]
Поливинилхлоридные	Мономер м-винил-2-пирролидинон и УФ-радиация	Размер пор мембраны уменьшился с 0,95 до 0,55 мкм, скорость потока через мембрану возросла с 13,07 до 23,35 л/м ² ч, скорость образования отложений на поверхности мембраны значительно уменьшилась	[45]

Таким образом, на основании анализа литературных данных можно заключить, что основными методами модификации наночелювтрационных мембран являются:

- введение в поверхность пор различных ионов [36, 42];
- введение функциональных групп [41, 44];
- нанесение органических и неорганических соединений на поверхность мембран [37-40, 43, 45, 46].

При этом повышается селективность разделения, снижаются размеры пор мембран.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Hideki M., Takashi Y., Kenji Y., Kazuvuki N., Ichizo Y., Tata R.N., Akira F.* Synthesis of well-aligned diamond nanocylinders// *Adv. Mater.* 2001. №4. P.247-249.

2. *Matthew M. D., Merlin B. L.* Controlling the nanofiltration properties of multilayer polyelectrolyte membranes through variation of film composition// *Langmuir.* 2004. №26. P.11545-11551.

3. *Diniz da Costa J.C., Lu G.Q., Rudolph V., Lin Y.S.* Novel molecular sieve silica (Mss) membranes: characterisation and permeation of single-step and two-step sol-gel membranes// *J.Membr.Sci.* 2002. №1. P.9-21.

4. *Katsuki K., Satoru G., Shigeharu M.* Carbon molecular sieving membranes derived from condensed polynuclear aromatic (COPNA) resins for gas separations// *Ind. and Eng. Chem. Res.* 1998. №11. P. 4262-4266.

5. *Goerbig O., Nehlsen S., Mueller J.* Hydrophobic properties of plasma polymerized thin film gas selective membranes// *J. Membr. Sci.* 1998. №1. P.115-121.

6. *Van Rijn Cees J.M., Veldhuis Gert J., Kuiper Stein.* Nanosieves with microsystem technology for microfiltration applications// *Nanotechnology.* 1998. №4. P. 343-345.

7. *Yeom C.K., Lee K.-H.* Characterization of sodium alginate and poly(vinyl alcohol) blend membranes in pervaporation separation// *Biosens. and Bioelectron.* 1998. №5. P.949-959.

8. *Hanaoka T.-A., Heilmann A., Kroll M., Kormann H.-P., Sawitowski T., Schmid G., Jutzi P., Klipp A., Kreibig U., Neuendorf R.* Alumina membranes - templates for novel nanocomposites// *Appl. Organomet. Chem.* 1998. № 5. P. 367-373.

9. NanoLube magic// *Chem. and Eng. News.* 2001. №16. P.6.

10. Григорьев Г.В., Мартынов П.Н., Ягодкин И.В., Пурисов И.Е., Скворцов С.С., Григоров В.В., Ващенко Л.Я. Плазмохимическая технология получения на неструктурированных керамических мембран для фильтрации жидкостей и газов// Нов. пром. технол. 2004. №3. С.44-48.

11. Zhang Xiongf, Liu Haiou, Yeung King Lun. Novel two-layered zeolite NaA-silicalite-1 membranes// J. Phys. and Chem. Solids. 2005. № 6. P. 1034-1038.

12. Zhang Hao Qin, Liu Jin Dun. Preparation of composite charge-mosaic hollow fiber membrane by interfacial polymerization// Chin. Chem. Lett. 2004. №5. P. 609-610.

13. Lee Y. E., Kang B. S., Hyun S. K, Lee C. H. Organic-templating approach to synthesis of nanoporous silica composite membranes. II. MTES-templating and CO₂ separation// Separ. Sci. and Technol. 2004. №15. P.3541-3557.

14. Ytt Shufang, Li Naichao, Whartan John, Martin Charlesr. Nano wheat fields prepared by plasma-etching gold nanowire-containing membranes// Nano Lett. 2003. №6. P.815-818.

15. Zhang Yu-feng, Liu En-hua, Wu Yun, Huan Guo-lan, Du Qi-yun, Xiao Changfa. Получение полиамидных нанофильтрационных полволоконных композитных мембран и их характеристики//Tianjin gongye daxue хуебао. J. Tianjin Polytechn. Univ. 2004. V. 23. №1. P.8-10.

16. Волкова А.В., Ермакова Л.Э., Сидорова М.П., Антропова Т.В., Дроздова И.А. Влияние термообработки на структурные и электрокинетические свойства мембран из пористых стекол// Коллоид, журн. 2005. № 3. С. 299-307.

17. Алексеева О.К., Амирханов Д.М. Достижения и перспективы в области создания неорганических газоразделительных мембран с углеродным разделительным слоем// Рос. хим. журн. 2004. № 5. С. 82-89.

18. *Plait S., Nyslrom M., Bollino A., Capannelli C.* Stability of NF membranes under extreme acidic conditions// J. Membr. Sci. 2004. №1. P.91-103.

19. *Gevers Lieven E.M., Vankelecom Ivo F.J., Jacobs Pierre A.* Zeolite filled polydimethylsiloxane (PDMS) as an improved membrane for solvent-resistant nanofiltration (SRNF)// Chem. Commun. 2005. №19. P.2500-2502.

20. *Cheng Liao-Ping, Lin Dor-Jong, Yang Kai-Chuan.* Formation of mica-intercalated-Nylon 6 nanocomposite membranes by phase inversion method// Membr. Sci. 2000. №1-2. P.157-166.

21. *Jiang B.Q., Gu L, Zhang W.L., Sun Y.S., Lin F.* Preparation of silica molecular sieve membrane for hydrogen separation// Acta Met. Sin. 1999. №5. P.1077-1081.

22. *Vichi P.M., Colomer M.J., Anderson M.A.* Nanopore ceramic membranes as novel electrolytes for proton exchange membranes// Electrochem. and Solid-State Lett. 1999. №7. P.313-316.

23. *Wenxuan J., Bingsi L.* Прогресс и обзор исследований молекулярно-оггвых мембран// J. Fushun Petrol. Inst. 2000. №1. P.28-33.

24. *Zhao Yan-jun, Wu Kai-fen, Wang Zheng-jun, Zhao Liang, Li Shu-shen.* Fouling and cleaning of membrane a literature review// J. Environ. Sci. 2000. №2. P.241-251.

25. *Kakuta Yoshihisa, Atoguchi Takashi, Yao Shigeru.* Novel method for synthesizing zirconium oxide thin membrane on/into polymer membranes// Chem. Lett. 2000. №5. P.476-477.

26. *Uchimoto Yoshiharu, Endo Eishi, Yasuda Kazuaki, Yamasaki Yuki, Takehara Zen-Ichiro, Ogumi Zempachi, Kitao Osamu.* Preparation of thin cation-exchange membranes using glow discharge plasma polymerization and its reactions// J. Electrochem. Soc. 2000. P.111-118.

27. *Fang Yue-e, Lu Xiao-bing, Wang Huan-ting, Cheng Qing, Chen Bo-jun, Chen Guo-jun, Wang Yong-jie, Wang Shaogen.* Studies of permeabilities of

metallic ions through crosslinked chitosan membranes// Chem. Res. Chim. Univ. 1998. №4. P.408-413.

28. *Gupta Bhuvanesh, Anjum Nishat, Jain Rachna, Revagade Nilesh, Singh Harpal.* Development of membranes by radiation-induced graft polymerization of monomers onto polyethylene films// J. Makromol. Sci. 2004. №3. P.275-309.

29. *Sasaki Takafumi, Nagaoka Shoji, Tezuka Teppei, Suzuki Yoshiaki, Iwaki Masaya, Kawakami Hiroyoshi.* Preparation of novel organik-inorganik nanoporous membranes// Polym. Adv. Technol. 2005. №9. P.698-701.

30. *Crawshaw Jane.* Nanomembranes with novel properties// Chem. World. 2005. №11. P.24. Цит. по журн. Мембраны.

31. *Mohammad A. Wahab., Hilal Nidal, Semam M. Nizam Abu.* Interfacially polimerized nanofiltration membranes: atomic force microscopy and salt rejection studies// J. Appl. Polym. Sci. 2005. №3. P.602-612.

32. *Song Yujun, Liu Fuan, Sun Benhui.* Preparation, characterization, and application of thin film composite nanofiltration membranes// J. Appl. Polym. Sci. 2005. V 95. №5. P.1251-1261.

33. *Peng Zhi-ping, Liu Peng-sheng, Liang Bao-xia, Che Shao-jun.* Свойства хитозан-полиуретановых композитных мембран// Polym. Mater. Sci. Technol. 2005. V 21. №3. P.152-155.

34. *Михалева О.В., Кулатина Е.Г.* Наночелювтрационные мембраны. Способы получения. Применение/ Деп. обзор. ВИНТИ. М., 2007. №75-В2007. 39с.

35. *Михалева О.В., Кулатина Е.Г.* Методы исследования наночелювтрационных мембран. Способы их модифицирования/ Деп. обзор. ВИНТИ. М., 2007. №76-В2007. 31с.

36. *Саббатовский К.Г.* Влияние энергии адсорбционных центров на селективность наночелювтрационной мембраны// Мембраны. 2002. №13. С. 52-58.

37. *Li Wei, Xu Xien.* Novel modified alumina membrane separating ethanol/water mixtures by vapor permeation// J. Chem. Ind. and Eng. (China). 1998. V. 49. № 6. P. 745-749.

38. *Sata Toshikatsu, Ishii Yuuko, Kawamura Kohei, Matsusaki Koji.* Composite membranes prepared from cation exchange membranes and polyacrylonitrile and their transport properties in electro dialysis// J. Electrochem. Soc. 1999. V. 146. №2. P. 585-591.

39. *Belfer S., Purmson Y., Fainshtein R., Radchenko Y., Kedem O.* Surface modification of commercial composite polyamide reverse osmosis membranes// J. of Membrane Sci. 1998. 139. Ks 2.

40. *Митрофанова Н.В., Нечаев А.И., Хохлова Т.Д., Мчедлишвили Б.В.* Адсорбция белков и красителей на полиэтилентерефталатных трековых мембранах, модифицированных полимерами// Коллоид, журн. 2003. Т. 65. №2. С. 248-251.

41. *Bryjak M., Gancarz I., Pozniak G.* Modification of porous membranes by plasma treatment// Book of Abstrakt. 15 Symp. Phys.-Chem. Meth. Mixtures Separ. "ARS Separatoria 2000". Bydgoszcz. 2000. P. 68-71.

42. *Mukherjee Pama, Jones Kimberfy L., Abitoye Joshua O.* Surface modification of nanofiltration membranes by ion implantation// J. Membr. Sci. 2005. V. 254. № 1-2. P. 303-310.

43. *Bouguen A., Chaufer B., Rabiller Batidry M., Michel F.* Enhanced retention of neutral solute and charged solute of NF inorganic membrane by grafting and j physico-chemical treatment// Book of Abstracts. 6th Inter. Conf. Inorg. Memr. Montpellier. 2000. P. 173.

44. *Bouguen A., Rabiller-Baudry M., Chaufer B., Michel F.* Retention of heavy metals ions with NF inorganic membranes by grafting chelating groups// Book of Abstracts. 6th Inter. Conf. on Inorg. Membr. Montpellier. 2000. P. 49.

45. *Kim Dae Sik, Kang Jong Seok, Lee Young Moo.* Slicrofiltration of activated sludge using modified PVC membranes: Effect of pulsing on flux recovery// *Separ. Sci. and Technol.* 2003. V. 38. № 3. P. 591-.612.

46. *Kitaeva N.K., Minailo L.V., Popova I.V.* Change of superficial properties track membranes// *Physical-Chemical Foundation of High Technologies of the XXIst Centori: Intern. Confer. Dedicated to 60th Anniversari of the Institute of Physical Chtmistri, Russ. Acad. Sci. M.* 2005. C.284.

Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

3. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН

Михалева О.В.

С помощью мембранных процессов удается охватить практически весь диапазон возникающих разделительных задач: от самых тонких – концентрирование изотопов урана методом газовой эффузии – до относительно «грубых» микрофильтрационная очистка жидкостей высокой степени чистоты от взвешенных частиц субмикронных размеров.

Современные мембранные процессы отличаются высокой селективностью, низкими энергозатратами, простотой аппаратного оформления, служат основой создания безотходных технологий. В настоящее время их используют в химической, нефтехимической, газовой, фармацевтической, микробиологической, атомной, электронной, пищевой промышленности, медицине, водоподготовке с различными целевыми назначениями, в аналитическом приборостроении, в устройствах для преобразования и хранения информации и в других областях.

Наиболее важной и крупномасштабной задачей, решаемой с помощью обратного осмоса, электродиализа, частично мембранной дистилляции является деминерализация, то есть снижение в воде общего солевого содержания или удаление из нее солей, неприемлемых в тех или иных конкретных условиях. Деминерализацию, направленную на получение питьевой воды, называют опреснением. При этом солевой состав полученной воды должен отвечать определенным требованиям или он может быть скорректирован добавками необходимых компонентов. В получении чистой воды заинтересованы многие отрасли промышленности. Огромное количество воды, освобожденной от солей жесткости, потребляет энергетика. В производствах электронной и радиотехнической промышленности ис-

пользую высокочистые вещества и поэтому вынуждены использовать воду, содержание солей в которой должно быть ниже, чем в дистиллированной. Деминерализацию, направленную на получение такой воды, называют обессоливанием. Кроме того, очистка сточных вод различных производств включает как составную часть процесс деминерализации. При выборе метода и решения конкретной задачи деминерализации очень важны начальное содержание и предварительная очистка воды, обеспечивающие стабильную работу мембран. По оценкам мирового производства деминерализованной воды, полученной мембранными методами, достигает более 10 млн. м³/сут.

В химической и нефтехимической промышленности диффузионное газоразделение, ультрафильтрацию, первапорацию и др. применяют для выделения водорода и гелия из природных и продувочных газов, кислорода и азота из воздуха, разделения высоко- и низкомолекулярных соединений и т.д. Следует отметить, что с помощью металлических мембран из сплава палладия с серебром в промышленном масштабе при температуре 550-660 К под давлением 2,1 МПа и с производительностью до 50 м³/ч получен пермеат, содержащий 99,9995% об. водорода.

Существует много практически важных задач, для решения которых необходим простой и дешевый способ обогащения воздуха кислородом.

3.1. Подготовка питьевой воды

Наночисточные мембраны имеют огромные перспективы при применении их в системах подготовки питьевой воды. Особенно эффективен процесс наночистоты при обработке вод с высокими показателями цветности. В обзоре [1] рассмотрены основные достижения в совершенствовании систем наночистоты, полученные в результате исследований,

проведенных на последние 8-10 лет в области синтеза новых мембран, новых конструкций аппаратов, изучения процессов загрязнения мембран.

В ряде случаев используется доочистка фильтрата после мембранных установок [2]. Селективность нанофильтрационных мембран связана с их электроповерхностными свойствами [3,4].

В работе [5] представлены результаты экспериментов по изучению селективности мембран к микроэлементам, таким как железо, фториды, стронций и барий. Уровень концентрации этих веществ в воде определяет ее пригодность для питья.

При использовании современных композитных нанофильтрационных мембран с заряженной поверхностью, качество очистки воды (селективность) в огромной степени зависит от состава воды, в частности, от соотношения концентраций двухвалентных и одновалентных ионов. Поэтому особый интерес представляет умение прогнозировать макрокомпонентный состав очищенной воды и «проскок» в фильтрат микрокомпонентов. Прогнозирование шестикомпонентного состава очищенной воды с использованием нанофильтрационных мембран типа ОПМН-К («Владикор») описано в работах [1, 4, 6].

Впервые в мировой практике на одной из станций водоподготовки в Париже применен метод нанофильтрации [7]. Производительность станции 140000 м³/сут, количество мембранных модулей, используемых одновременно, превышает 9000.

3.2. Применение в химической промышленности

В химической и фармацевтической промышленности применение мембранных процессов до настоящего времени находится на ранней стадии. Однако эти процессы имеют важное значение, как усовершенствованные, надежные и экономичные способы, являющиеся альтернативой обычным способам [8].

Разделение смеси из полиэлектролита (полиакрилат натрия) и хлорида натрия проводилось на мембранах двух типов: из полипиперазина и из ароматических полиамидов. Эффективность удаления хлорида натрия составила 62% и 84% соответственно [9]. Разделение модельной системы хлорид натрия (0-17%) и молочная кислота (0-2%) проводилось с использованием нанофильтрационных мембран FILMTEC™* NF-200B. Установлено, что при постоянном значении рН поток снижается при увеличении количества соли; зависимость от рН изменяется от минимума при нейтральном значении рН в бессолевых растворах и монотонно увеличивается с ростом рН в присутствии соли [10].

Мембраны на основе водорастворимой сульфэтилцеллюлозы и сплава метилметакрилата и 3-сульфопропилового эфира метакриловой кислоты для применения и разделения ароматических и алифатических углеводов [11]. Интерполимерные мембраны подвергали сшиванию в присутствии ионов Ca^{2+} . Показано, что эффективное разделение на мембране смесей бензола с циклогексаном и толуола с гептаном происходит при температуре 50-80° с производительностью до 1 кг/ч·м².

Показана возможность разделения смеси C_2H_4 и C_2H_6 с применением дисковых и трубчатых мембран из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, модифицированных CuCl_2 . Максимальный коэффициент разделения, равный 1,4, получают при 60°С [12].

Схема системы мембранного разделения изомеров с использованием полых волокон, содержащих жидкостные мембраны на основе 3-циклодекстрина предложена авторами [13]. В случае разделения п- и о-нитроанилина исходный и принимающий растворы составлены на основе смеси (80:20) н-октанола и н-гептана, а жидкостные мембраны - на основе 0,7 М раствора циклодекстрина. В случае разделения цис- и транс-стильбенов жидкостные мембраны изготавливают из 0,02-0,2 М раствора циклодекстрина.

Разделение органических растворителей является новой областью применения наночистотации. Описано несколько полимерных наночистотационных мембран для этих разделений, производимых в промышленном масштабе, причем главная острота проблемы заключается в ограниченной их химстойкости в органических растворителях [14].

3.3. Разделение ионов с использованием наночистотации

Разработаны новые эмульсионные жидкостные мембраны, содержащие моно-2-этилгексильный эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты для выделения Co^{2+} из разбавленного сульфатного раствора, содержащего эквивалентные количества Ni^{2+} . Исследовано влияние концентрации кислоты с внутренней стороны мембраны, pH с внешней стороны, концентрации переносчика, времени контакта фаз и типа ПАВ на фактор разделения. Показано, что полиаминовые мембраны РХ 100 обеспечивают лучшую пропускательность для Co^{2+} , чем Span 80. Достигнуто 98% выделение Co^{2+} наряду с менее чем 1% выделением Ni^{2+} из растворов с концентрацией каждого иона 0,16 г/л [15].

Исследованы селективные и электрокинетические свойства наночистотационной мембраны ОПМН-КМЗ с селективным слоем из пиперазина и тримезоилхлорида по отношению к водным растворам нитратов бария, иттрия и тория в широком интервале их концентраций. Обнаружено, что после перезарядки первоначально отрицательно заряженной поверхности этой мембраны катионами тория коэффициенты задержки хлоридов щелочных металлов, аммония и магния становятся гораздо выше. После десорбции катионов тория с поверхности пор мембрана продолжает сохранять селективность, характерную для модифицированного состояния. Установлена зависимость коэффициента задержки растворов солей с однозарядными ионами от потенциала адсорбции катиона в их составе. Выдвину-

то предположение о существовании «конформационно-энергетической памяти» поверхности мембраны к катионам тория [16].

Селективное удаление Co(II) из имитированных жидких отходов ядерной промышленности проведено с помощью различных наночистотных мембран при различных значениях pH раствора, концентрациях Co(II) и фоновых концентрациях ионов. Показана взаимосвязь между задерживанием Co(II) и химическим равновесием в растворе во время наночистоты [17].

Различные заряженные наночистотные мембраны использованы для разделения хлоридов, сульфатов и нитратов калия, натрия, кальция и магния. Установлено, что удержания коммерчески доступных наночистотных мембран по отношению к катионам располагаются в следующей последовательности (в порядке увеличения): Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и не зависят от полярности фиксированного заряда используемой мембраны и от вида аниона [18].

Установлены зависимости характеристик нового типа наночистотных композитных мембран от составов реальных технологических растворов в условиях наночистоты и диализа на проточных ячейках и рулонных элементах различной конструкции для разделения ионов Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} . Показано, что мембраны обладают ярко выраженными фракционирующими свойствами по отношению к системе типа $\text{Me}^{2+}/\text{H}^+/\text{An}$ вследствие высокого переноса протонов, что свидетельствует о возможности их использования в процессах регенерации различных агрессивных технологических растворов и при создании безотходных технологий [19].

Изучены характеристики переноса воды и ионов через перфторсульфонатные иономерные мембраны Nafion 115 и 117 в растворах HCl/FeCl_3 , HCl/NiCl_2 и HCl/CuCl_2 при разных соотношениях компонентов. Установлено, что трехвалентные катионы имеют большее сродство к мембранам,

чем двухвалентные, и обеспечивают большее содержание воды в мембранах. На ионную проводимость мембран заметно влияют противоионы, а проводимость H^+ -ионов зависит от природы присутствующих катионов. На подвижность других катионов H^+ -ионы не влияют. Коэффициент переноса молекул воды зависит от ионного состава мембран и возрастает в присутствии примесных катионов [20].

Авторами [21] изучен процесс разделения Cu^{2+} и Pt^{4+} при извлечении из бинарных кислых хлоридных растворов жидкими мембранами, содержащими техническую ди(2-этилгексил)фосфорную кислоту с добавками триоктиламина в 1,2-дихлорэтане, в условиях гальваностатического электродиализа. Показано влияние плотности тока, состава водных растворов и жидких мембран на скорость извлечения Si^{2+} .

3.4. Применение в биологии и медицине

Для выделения эритроцитов из цельной крови предложен метод непрерывной магнитной сепарации с созданием высокого градиента напряженности магнитного поля вблизи газопроницаемой мембраны. Трубочатый сепаратор длиной 3,6 м применен для разделения венозной человеческой крови, разбавленной плазмой до гематокритного числа 13%. Сепаратор можно использовать для отделения плазмы [22].

Авторами [23] создана недорогая экологически чистая керамическая мембрана для отделения вирусов. Новый способ получения Al_2O_3 нанометрических размеров (алюмоксанов) в водном растворе позволяет получать поры контролируемых размеров (20-50 нм), причем возможно снижение размеров пор до 1-2 нм, что обеспечит отфильтрование вирусов.

В работе [24] изучена проницаемость глюкозы и альбумина из бычьей сыворотки через мембраны из хитозана, поливинилового спирта и ПВА, при этом использовались проточные ячейки из 2 разделяемых отделений.

Проницаемость молекул через указанные мембраны увеличивается с уменьшением гидрофобности мембраны. Коэффициенты распределения глюкозы и альбумина в исследуемых полимерных мембранах, показывают, что проницаемость молекул через мембраны происходит по механизму пористого типа.

На примере овалбумина, альбумина сыворотки крови человека, ингибитора трипсина соевых бобов, лизоцима и цитохрома С показана возможность разделения протеинов с помощью мембран с регулируемым размером пор и хорошими механическими свойствами, изготовленных из хитозана и сшитых диглицидиловым эфиром этиленгликоля. При $pH < 7$ поверхность таких анионообменников заряжена положительно, и они могут адсорбировать протеины с $pH < 6$. Показана возможность разделения с применением разработанных мембран пар вышеуказанных протеинов [25].

3.5. Молекулярно-ситовые композиции на основе полиэтиленгликолей и неионных поверхностно-активных веществ

Исследовано влияние добавки полиэтиленгликоля (ПЭГ) в качестве порообразователя на формирование структуры мембран и их проницаемость. Для формирования мембран использовали полисульфон и N-метил-2-пирролидон. Свойства мембран, полученных при варьировании молекулярной массы ПЭГ-добавки, исследованы сканирующей электронной микроскопией, измерением производительности мембран по воде и удержания ПЭГ. Термодинамические и кинетические свойства мембранообразующей системы изучены с помощью определения степени коагуляции, светопропускания и вязкости. Рассмотрена корреляция между конечной структурой мембраны и ее проницаемостью, а также термодинамическими и кинетическими свойствами мембранообразующих систем [26].

Исследовано влияние содержания полиэтиленгликоля на газопроницаемость (CO_2 , H_2 , O_2 , CH_4 и N_2) и селективность мембран на основе смесей ПЭГ с ацетатом целлюлозы. Показана возможность разделения CO_2 и N_2 , CO_2 и CH_4 ; размеры пор варьируются используемыми ПЭГ (молекулярная масса 200-2000) [27].

Изучена проницаемость мембран из сплава этилцеллюлозы и полиэтиленгликоля для ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} и Fe^{3+} в присутствии альгиновой кислоты в зависимости от pH. Установлена возможность отделения методом ультрафильтрации Fe^{3+} от Cu^{2+} и Ni^{2+} [28].

Влияние неионогенных поверхностно-активных веществ на основе полиэтиленгликоля разной степени гидрофобности (с разным числом оксиэтильных групп в ПЭГ и метиленовых групп в простой эфирной группе), а также мембран разной степени гидрофобности (полисульфоновые и из ацетата целлюлозы) с разной границей величины фильтруемых молекул на эффективность процесса ультрафильтрации, улучшенной мицеллами. Концентрация ПАВ составляла 100-кратную величину их критической концентрации мицеллообразования. Установлено, что поток через полисульфоновую мембрану заметно уменьшается в результате адсорбции, вызванной гидрофобным взаимодействием ПАВ и материала мембраны. В случае мембран из ацетата целлюлозы это наблюдается в значительно меньшей степени из-за ее гидрофильности. Отталкивание ПАВ возрастает с уменьшением размера пор и увеличением гидрофобности ПАВ. В случае полисульфонных мембран отталкивание ПАВ зависит от их молекулярной массы и силы гидрофобного взаимодействия между ПАВ и материалом мембраны [29].

Примеры практического применения наночистратационных мембран приведены в таблице.

Таблица

Примеры практического применения нанофильтрационных мембран

Состав мембран	Разделяемые компоненты	Условия разделения	Литература
1	2	3	4
На основе SiO ₂	Смеси N ₂ -CO ₂ , He-N ₂ , He – метан		[30]
Мембраны двух типов: из полипиперазина и из ароматических полиамидов	Полиэлектролит (полиакрилат натрия) и хлорид натрия		[9]
Нанофильтрационные мембраны FILMTEC™* NF-200B	Хлорид натрия (0-17%) и молочная кислота (0-2%)		[10]
Водорастворимая сульфэтилцеллюлоза и сплав метилметакрилата и 3-сульфопропилового эфира метакриловой кислоты	Смеси бензола с циклогексаном и толуола с гептаном	Температура 50-80°C	[11]
Дисковые и трубчатые мембраны из α-Al ₂ O ₃ , модифицированные CuCl ₂	Смесь C ₂ H ₄ и C ₂ H ₆	Температура 60°C	[12]
Жидкостные мембраны на основе 3-циклодекстрина	Смесь п- и о-нитроанилина		[13]
Эмульсионные жидкостные мембраны, содержащие мо-но-2-этилгексилэфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты	Разделение Co ²⁺ , Ni ²⁺ из сульфатных растворов		[15]
Мембраны ОПМН-КМЗ с селективным слоем из пиперазина и тримезоилхлорида	Водные растворы нитратов бария, иттрия и тория		[16]
Заряженные нанофильтрационные мембраны	Хлориды, сульфаты и нитраты калия, натрия, кальция и магния		[18]
Новый тип нанофильтрационных композитных мембран	Zn ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Cr ²⁺ , Cr ³⁺	Нанофильтрация и диализ на проточных ячейках и рулонных элементах различной конструкции	[19]
Жидкие мембраны, содержащие техническую ди(2-этилгексил) фосфорную кислоту с добавками триоктиламина в 1,2-дихлорэтане	Cu ²⁺ и Pt ⁴⁺	Гальваностатический электродиализ	[21]

Продолжение табл.

1	2	3	4
	Сепарация эритроцитов из цельной крови	Непрерывная магнитная сепарация с созданием высокого градиента напряженности магнитного поля вблизи газопроницаемой мембраны, плотность магнитного потока 2 Т, скорость потока крови 12 л/ч	[22]
Керамическая мембрана	Отделение вирусов		[23]
Мембраны из хитозана, поливинилового спирта и ПВА	Проницаемость глюкозы и альбумина из бычьей сыворотки	В проточных ячейках из 2 разделяемых отделений	[24]
Мембраны, изготовленные из хитозана и сшитые диглицидиловым эфиром этиленгликоля	Овалбумин, альбумин сыворотки крови человека, ингибитор трипсина соевых бобов, лизоцим и цитохром С	pH<7	[25]
Мембраны на основе смесей ПЭГ с ацетатом целлюлозы	CO ₂ и N ₂ , CO ₂ и CH ₄		[27]
Мембраны из сплава этилцеллюлозы и полиэтиленгликоля	Cu ²⁺ , Ni ²⁺ и Fe ³⁺	В присутствии альгиновой кислоты в зависимости от pH	[28]

На основании данных табл. 3 можно заключить, что наночистые мембраны используются в процессах очистки вод [1], в химической промышленности [18, 9, 10, 13], в газовой промышленности [30, 12, 27], в разделении ионов металлов [15, 16, 19, 21, 28], а также биологических объектов (эритроциты, протеины и др.) [22-25].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Первов А.Г., Андрианов А. П., Ефремов Р.В., Козлова Ю.В.* Новые тенденции в разработке современных нанофильтрационных систем для подготовки питьевой воды высокого качества: Обзор // Мембраны. 2005. № 25. С. 18-34.
2. *Саббатовский К.Г.* Селективность и электрокинетические свойства мембраны ОПМН-КМЗ по отношению к водным растворам электролитов // Мембраны. 2001. №11. Р. 38-44.
3. *Pervov A.G.* RO and NF membrane systems for drinking water production and their maintenance techniques // Desalination. 2000. P. 315-321.
4. *Макаров Р.И., Первов А.Г., Андрианов А.П.* Прогноз качества воды, обработанной с помощью нанофильтрационных мембран ОПМН // Мембраны. 2002. №15. С. 3-9.
5. *Первов А.Г., Ефремов Р.В., Андрианов А.П., Макаров Р.И.* Оптимизация использования процесса нанофильтрации при подготовке воды питьевого качества// Мембраны. 2004. №15. С.3-9.
6. *Первов А.Г., Макаров Р.И., Андрианов А.П., Ефремов Р.В.* Мембраны: новые перспективы освоения рынка питьевой воды // Водоснабжение и сан. техника. 2002. №10. С. 26-29.
7. *Beros M., Ventresque C., Bablon G., Chagneau G.* Angewandte Nanofiltration in einem Wasserkwerk in Frankreich // Wasser + Boden. 2000. № 12. P. 25-32.
8. *Rudiger K., Ulrich M.-B., Joachim S.* Einsatz von membranentrennverfahren in der chemischen industrie // Chem. Ind. Techn. 1998. №10. P.1265-1270.
9. *Gilron J., Gara N., Kedem O.* Experimental analysis of negative salt rejection in nanofiltration membranes // J. Membr. Sci. 2001. № 2. P. 223-236.

10. *Freger V., Arnot T.C., Howell J.A.* Flux and rejection in nanofiltration of concentrated organic/inorganic salt mixtures // *Euromembrane 2000: Conf.* P. 230-231.

11. *Schwarz H.-H., Malsch G.* Polyelectrolyte membranes for aromatic-aliphatic hydrocarbon separation by pervaporation // *J. Membr. Sci.* 2005. №1-2. P. 143-152.

12. *Lin Y.S., Ji W., Wang Y., Higgins R.J.* Cuprous-chloride-modified nanoporous alumina membranes for ethylene-ethane separation // *Ind. and Eng. Chem. Res.* 1999. № 6. P. 2292-2298.

13. *Mandal D.K., Guha A.K., Sirkar K.K.* Isomer separation by a hollow fiber contained liquid membrane permeator // *J. Membr. Sci.* 1998. № 1-2. P. 13-24.

14. *Van der Bruggen B., Geens J., Vandecasteele C.* Influence of organic solvents on the performance of polymeric nanofiltration membranes // *Separ. Sci. and Technol.* 2002. № 4. P. 783-797.

15. *Kasaini H., Nakashio F., Goto M.* Application of emulsion liquid membranes to recover cobalt ions from a dual-component sulphate solution containing nickel ions // *J. Membr. Sci.* 1998. №2. P. 159-168.

16. *Саббатовский К. Г.* Влияние адсорбции многозарядных катионов на селективность нанофильтрационной мембраны // *Коллоид. журн.* 2003. №2. С. 263-269.

17. *Choo Kwang-Ho, Kwon Dae-Joong, Lee Kwang-Won, Choi Sang.* Selective removal of cobalt species using nanofiltration membranes // *Environ. Sci. and Technol.* 2002. № 6. P. 1330-1336.

18. *Rautenbach R., Lohscheidt M.* Einfluss der Kationen auf die Selektivität von Nanofiltrationsmembranen // *Filtr. und Separ.* 1998. №4. P. 155-160.

19. *Поворов А.А., Карачевцев В.Г., Вдовин П.А., Платонов К.Н., Игонин Б.В.* Разделение ионов методом нанофильтрации на заряженных композитных мембранах в кислой среде // *Тез. докл. Всерос. науч. конф. «Мембраны-98».* М. 1998. С. 167.

20. *Okada Tatsuhiro, Ayato Yuusuke, Yuasa Makoto, Sekine Isao.* The effect of impurity cations on the transport characteristics of perfluorosulfonated ionomer membranes // *J. Phys. Chem. B.* 1999. №17. P. 3315-3322.

21. *Садырбаева Т.Ж.* Электродиализное разделение меди (II) и платины (IV) жидкими мембранами на основе ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты // *Журн. прикл. химии.* 2005. №4. С. 581-585.

22. *Takayasu M., Kelland D.R., Minervini J.V.* Continuous magnetic separation of blood components from whole blood // *Trans. Appl. Supercond.* 2000. №1. P. 927-930.

23. Ceramic virus filter // *Membr. Technol.* 1998. № 95. P. 2.

24. *Kushwaha Veena B.* Permeation of molecules through different polymeric membranes // *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. № 14. P. 3469-3472.

25. *Xianfang Z., Ruckenstein E.* Cross-linked macroporous chitosan anion-exchange membranes for protein separations // *J. Membr. Sci.* 1998. №2. P.195-205.

26. *Kim J.-H., Lee K.-H.* Effect of PEG additive on membrane formation by phase inversion // *J. of Membr. Sci.* 1998. №2. P. 153-163.

27. *Li J., Wang S., Nagai K., Nakagawa T., Mau A.W.* Effect of polyethyleneglycol on gas permeabilities and permselectivities in its cellulose acetate blend membranes // *J. Membr. Sci.* 1998. № 2. P. 143-152.

28. *Solpan D., Sahan M.* The separation of Cu^{2+} and Ni^{2+} from Fe^{3+} ions by complexation with alginic acid and using a suitable membrane // *Separ. Sci. and Technol.* 1998. № 6. P. 909-914.

29. *Kum C.K., Kim S.S., Kim D.W., Lim J.C., Kim J.J.* Removal of aromatic compounds in the aqueous solution via micellar enhanced ultrafiltration. Part 1. Behavior of nonionic surfactants // *J. Membr. Sci.* 1998. № 1. P.13-22.

30. *Lee Y.E., Kang B.S., Hyun S.K, Lee C. H.* Organic-templating approach to synthesis of nanoporous silica composite membranes. II. MTES-templating and

CO₂ separation // Separ. Sci. and Technol. 2004. №15. P.3541-3557.

Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

4. ТРАНСПОРТНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЖИДКОСТНЫХ И ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ МЕМБРАНАХ

Кулапина Е.Г., Михалева О.В., Макарова Н.М.

Потенциометрические сенсоры составляют значительную часть среди электрохимических сенсоров. К ним относятся все типы мембранных селективных электродов (стеклянные, халькогенидные стеклянные, с твердыми, жидкостными пластифицированными мембранами), а также газовые и биоспецифические сенсоры. Основы функционирования указанных сенсоров изложены в ряде монографий и учебных пособий [1-10].

В потенциометрических химических сенсорах используется явление образования электрического потенциала на поверхности электрода, помещенного в раствор, содержащий ионы, которые могут обмениваться с поверхностью. Величина потенциала связана с активностью (концентрацией) ионов в растворе.

Для потенциометрических сенсоров характерны поверхностные (электродные) и объемные (транспортные) свойства.

Подробно теория действия и практические аспекты применения ИСЭ изложены в ряде монографий [2, 5-8]. Остановимся кратко на электродах с жидкостными и пластифицированными мембранами.

4.1. Составы жидких и пластифицированных мембран потенциометрических сенсоров

Жидкие мембраны представляют собой раствор электродноактивного компонента (ЭАК) в органическом растворителе, не смешивающимся с водой. Органическую фазу отделяют от водного раствора пористой инертной мембраной. Активное вещество мембраны является солью или ионным

ассоциатом большого органического аниона (или катиона) и иона противоположного знака, к которому чувствителен (обратим) электрод. Такими мембранами могут быть, например, мембраны, образованные несмешивающимся с водой растворителем, помещенным между двумя растворами. Поведение такой мембраны определяется коэффициентом распределения соли ионообменника с определяемым ионом между водным раствором и несмешивающимся с водой растворителем, образованием ионных пар в фазе мембраны и степенью проницаемости мембраны по отношению к посторонним ионам.

Если пористая перегородка пропитана органическим растворителем с растворенными в нем катионами достаточно больших размеров (четвертичные аммониевые соли, комплексы переходных металлов и др.), то такая мембрана реагирует на изменение активности ионов. И наоборот, если пропитывающий пористую перегородку раствор содержит анионные комплексообразующие агенты или анионы большого размера, то мембрана чувствительна к изменению активности катионов. При этом жидкий ионообменник не должен растворяться в исследуемом растворе и в растворе сравнения.

Жидкостные ионообменные мембраны можно изготовить и на основе растворов нейтральных молекул, например таких, как циклодекстрины, циклические антибиотики или соединения, образующие хелатные комплексы с определяемыми катионами. Наиболее известным примером указанных электродов является электрод на основе валиномицина, коэффициент селективности которого по отношению к ионам калия почти на два порядка превышает аналогичный коэффициент для лучших стеклянных электродов.

Теория возникновения потенциала в случае жидкостных мембран основана на учете распределения вещества между двумя несмешивающи-

мися жидкостями. Наблюдаемые при этом закономерности достаточно сложны [2, 5-9].

Электроды с жидкими мембранами неудобны в работе. Основным недостатком таких электродов является истечение раствора ионообменника в исследуемый раствор, что заставляет постоянно подпитывать мембрану с ее краев. Другой источник проблем связан с трудностями в заполнении всех пор мембраны раствором ионообменника. На принципе функционирования жидких мембран созданы пластифицированные мембраны, в которых органический растворитель, пластификатор и ионообменник внедрены в инертную матрицу.

Во многих случаях один и тот же ионообменник можно использовать в электродах обоих типов. Для получения достаточно прочной и эластичной пленки растворитель ионообменника должен быть одновременно пластификатором полимера. В качестве матрицы чаще всего применяют пленки из поливинилхлорида, пластифицированного эфирами фталевой, фосфорной и других кислот. Для изготовления мембраны к тетрагидрофурану добавляют ионообменник и поливинилхлорид. Далее раствор помещают в стеклянное кольцо на стеклянную пластинку и дают тетрагидрофурану медленно (при комнатной температуре) испариться. Вместо тетрагидрофурана иногда используют циклогексанон. Толщина получаемой мембраны составляет около 0,2 мм. Затем из мембраны вырезают диск диаметром 3 – 4 мм и прикрепляют его к корпусу электрода. Таким же образом можно изготовить твердоконтактные электроды, погружая платиновую, серебряную проволоку или графитовый стержень в соответствующие растворы (электроды с нанесенным покрытием). Выпускаются также миниатюрные ИСЭ для клинических анализов.

Для изготовления мембран можно использовать и другие полимерные материалы, но они не получили широкого распространения, так как

несовместимы с большинством ионообменников. В качестве второго полуэлемента, как правило, применяют хлоридсеребряный электрод.

Полимерные мембраны имеют довольно высокое электрическое сопротивление (порядка 1 – 5 МОм); они должны обладать хотя бы небольшой проводимостью (что необходимо для измерения потенциала в соответствии с законом Ома). Носителем заряда, по-видимому, является подвижный комплекс ионофора с ионом или ионообменник.

4.2. Транспортные процессы в полимерных мембранах

Разработка, исследование и использование ионоселективных электродов с пластифицированными мембранами остается основной темой многих исследователей. Особое внимание уделяется мембранному транспорту.

По определению Шлегля, мембрана представляет собой конечную по размерам фазу, разделяющую две другие фазы и обладающую различным специфическим сопротивлением проникновению разных компонентов. По агрегатному состоянию мембраны, применяемые в электродах, могут быть твердыми, стеклообразными, жидкими, пластифицированными и газообразными. Для эффективного отделения верхних фаз, которыми обычно бывают водные растворы, желательно, чтобы мембраны были непористыми и нерастворимыми в воде [8].

В пластифицированных мембранах раствор ионообменника заключен в полимерную пленку с добавками пластификатора [2]. Изготавливать такую мембрану герметичной гораздо легче, чем все другие; к тому же на изготовление расходуется лишь незначительный объем ионообменного раствора. Причем электроды с такими пленочными мембранами по стабильности потенциала и других характеристик, удобству в эксплуатации,

сроку функционирования превосходят жидкостные, сохраняя полностью селективность данной электродной композиции [5].

В монографии [11] изложены результаты фундаментальных исследований, проанализированы сложившиеся в литературе представления о структуре ионообменных мембран, явлениях транспорта ионов в них и роли прилегающих к поверхности мембраны диффузионных слоев. С учетом структурной неоднородности мембран выведены уравнения переноса, в качестве исходных положений использованы принципы неравновесной термодинамики и подходы моделирования переноса и на микроскопическом уровне. Особое внимание уделено уравнению Нернста-Планка, лежащему в основе современных описаний процессов переноса в мембранных системах. Рассмотрены особенности переноса ионов через границы раздела мембрана - раствор и через внутренние границы раздела фаз в мембране.

Современные представления о транспорте вещества в твердых телах, основные методы изучения ионного переноса, результаты исследований процессов переноса в мембранных системах, протекающих под действием различных движущих сил, включая градиенты концентраций, электрического и электрохимического потенциала описаны в работе [12].

Авторами [13] предложен подход для описания равновесных и транспортных характеристик ионообменных мембран в смешанных растворах электролитов. Расчет электропроводности мембран в гетероионной форме, чисел переноса противоионов, а также эквивалентных долей обменной емкости, занятой каждым противоионом, выполнен на основе теории обобщенной проводимости с привлечением уравнения Никольского.

Транспорт неорганических веществ. Авторами [14] измерены мембранный потенциал, диффузия NaCl и KCl, а также электрические параметры (сопротивление и емкость на частотах от 10 до 10^6 Гц) асиммет-

ричных полиэфирсульфоновых мембран в интервале изменения концентрации электролитов от 10^{-3} до $5 \cdot 10^{-2}$ М. На основании полученных результатов рассчитаны концентрация зарядов в мембранах, числа переноса ионов, проницаемость солей мембран для ионов и солей, а также оценена толщина плотного подслоя, которая составила $0,20 \pm 0,03$ мкм. Показано, что асимметрия мембран оказывает сильное влияние на мембранный потенциал; скорость массопереноса солей в значительной степени зависит от толщины диффузионного слоя вблизи поверхности мембран.

Определены коэффициенты диффузии солей CoCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, характеризующие прохождение их водных растворов через стеклянные мембраны с преобладающими радиусами пор от 70 до 4,5 нм. Уменьшение радиусов пор мембран сопровождается снижением диффузионной подвижности электролитов [15].

Измерены значения бионных мембранных потенциалов, возникающих по обе стороны катионообменной мембраны, разделяющей водные растворы двух различных электролитов (NaCl-HCl , KCl-HCl и $\text{NH}_4\text{Cl-HCl}$) с одинаковыми концентрациями от 0,025 до 0,1М. Изложены термодинамические основы этого явления, и показано, что по значениям бионных мембранных потенциалов можно вычислить числа переноса ионов указанных электролитов и плотность фиксированного заряда мембран [16].

Изучен перенос ионов двухвалентной меди через мембрану из триацетата целлюлозы, содержащую лауриновую кислоту (переносчик) и трис-(2-этилгексил)фосфат (пластификатор). Сравнение полученных результатов с результатами переноса ионов меди через закрепленную жидкую мембрану, содержащую тот же переносчик и пластификатор, показывает, что в обоих случаях перенос через мембрану контролируется диффузией комплекса металла и переносчика. Коэффициент диффузии в мембране из триацетата целлюлозы в 22 раза ниже, чем в жидкой мембране [17].

Многоканальная проточная ячейка с проницаемой жидкой мембраной для оценки химических форм меди описана в работе [18]. Определена проницаемость и толщина диффузионного слоя, усредненные по всему каналу. Среднее значение проницаемости в исходном растворе оценивали по экспериментальным результатам.

Исследовано проникновение Pd(II) через жидкие мембраны на носителях, пропитанные ди-(2-этилгексил)тиофосфорной кислотой в керосине. Предложенная модель описывает механизм переноса, включающий следующие стадии: диффузию через исходный водный диффузионный слой, быструю межфазную химическую реакцию и диффузию через мембрану. Экспериментальные данные количественно объясняются математическими уравнениями, описывающими скорость переноса [19].

Авторами [20] исследованы процессы катионной диффузии Li^+ и Na^+ через мембрану из сульфокислотного полиамида, протекающие под действием разности химического потенциала ионов водорода. Рассчитаны величины коэффициентов диффузии катионов, выявлена зависимость коэффициента диффузии от концентрации в растворе гидроксид-ионов.

Исследована композиционная мембрана на основе полипиррола с пористой полипропиленовой пленкой с максимальным размером пор 0,2 мкм, толщиной 20 мкм. Проницаемость и селективность различных солей натрия (NaCl , NaClO_3 , CH_3COONa , бензоат натрия, Na_2SO_4 , малонат натрия) через мембраны варьировали, изменяя прикладываемое напряжение. Проницаемость анионов при положительных потенциалах обусловлена миграцией через положительные участки полипирролового слоя, а также диффузией, вызванной перепадом концентрации и потенциала. Главными факторами, определяющими характер проницаемости различных видов анионов, были размер и валентность анионов. Композиционная мембрана эффективно работала как функциональная разделительная мембрана, ион-

ная проницаемость которой регулировалась величиной прилагаемого напряжения [21].

Транспорт воды. Результаты определения проницаемости мембраны МФ-4СК (аналог Nafion) по воде с использованием методики испарения воды с поверхности мембраны и методики изотопных меток представлены в работе [22]. Показано, что скорость изотопного обмена водорода и кислорода воды через мембрану одинакова в пределах точности эксперимента. Сделано заключение о том, что перенос изотопа осуществляется за счет молекулярной диффузии воды через мембрану.

Методами термического анализа, ИК-спектроскопии и ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля исследованы особенности состояния и подвижности молекул воды в мембранах на основе частично имидизированной ароматической полиамидокислоты, МК-100 и мембраны на основе сульфонатсодержащих ароматических полиамидов. Получена информация о структуре транспортных каналов и определены значения коэффициентов самодиффузии для образцов мембран на основе полиамидокислоты и полиамидов [23].

Теоретически и экспериментально изучен массоперенос ионов и воды через мембраны толщиной 120 мкм. В соответствии с предложенной моделью полагали, что скорость процесса определяется тремя коэффициентами: проницаемости, диффузии солей и отражения их от мембраны [24].

Транспорт газов. Разработана общая модель транспорта газов в твердых нанопористых мембранах на основе модели запыленного газа, диффузии в растворе и поверхностной диффузии. Полученные решения общей модели предназначены для описания транспорта водорода в мембране, а именно в непористом, нанопористом, микропористом и макропористом интервале. Найдено, что модель пригодна для прогнозов относительно транспорта водо-

рода через твердые мембраны [25].

Таким образом, на основании литературных данных можно заключить, что исследованы процессы переноса через мембраны катионов натрия, лития, калия, аммония, меди (II), свинца (II), кобальта (II); хлоридов, перхлоратов, ацетатов, сульфатов, воды, водорода.

При исследовании транспорта неорганических соединений использовали метод измерения мембранных потенциалов, методы термического анализа, ИК-спектроскопии, ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля, а также проточную ячейку с проницаемой жидкой мембраной.

В результате проведенных исследований были определены числа переноса ионов, плотность фиксированного заряда мембран, концентрация зарядов в мембранах, толщина плотного подслоя, скорость переноса, а также коэффициенты проницаемости и диффузии.

Было выяснено влияние на скорость переноса неорганических веществ следующих факторов:

- для катионов:
 - концентрации переносимого вещества;
 - значения бионного мембранного потенциала;
 - толщины диффузионного слоя;
 - радиуса пор мембран.
- для анионов – размеров и зарядов ионов.

Транспорт органических веществ. Исследована и количественно описана кинетика ионообменной сорбции органических катионов на поверхности ионообменных мембран с низкой диэлектрической проницаемостью, являющихся основой большинства ионоселективных электродов. Установлено, что скорость ионообмена определяется, прежде всего, липофильностью вытесняющего иона, а время достижения равновесного состояния является диффузионно-контролируемым параметром. Предложен меха-

низ ионного обмена гидрофобных органических катионов на поверхности селективных мембран [26].

Авторами [27] экспериментально исследована диффузия фенилаланина через анионообменные мембраны МА-40 и МА-41. В гидроксильных формах потоки значительно больше, чем при диализе в хлоридных формах. Различия в скоростях диффузии качественно объяснены электростатическими взаимодействиями ионов на поверхности и в порах мембран. Для диффузии аминокислот через мембраны в гидроксильной форме обнаружена аналогия с облегченным транспортом.

Разработан принципиально новый метод измерения межфазной разности потенциалов на границе ионообменная мембрана-раствор электролита, позволяющий оценить величину доннановской разности потенциалов [28]. Исследованы системы с катионитовыми мембранами МК-40, МФ-4СК и растворами минеральных электролитов и аминокислот.

Определены коэффициенты диффузии фенола и 1,2-, 1,3-, 1,4-дигидроксибензолов, характеризующие транспорт их водных растворов через стеклянные мембраны с преобладающим радиусом пор от 70 до 4.5 нм. Установлено, что уменьшение радиуса пор сопровождается во всех случаях снижением диффузионной подвижности [30].

Таким образом, на основании литературных данных можно заключить, что исследованы процессы переноса через мембраны следующих органических соединений:

- аминокислот (глицина, лизина, фенилаланина);
- солей азотсодержащих органических оснований (дипразина, димедрола, дибазола, папаверина);
- фенола;
- дигидроксибензолов.

При исследовании транспорта органических соединений использовали метод измерения межфазной разности потенциалов, диализ, кондукто-

метрию и ультрафильтрацию.

В результате проведенных исследований были определены скорость массопереноса, доннановская разность потенциалов, объемный поток, время достижения равновесного состояния, а также коэффициенты задержания и диффузионная подвижность.

Было выяснено влияние на скорость переноса органических веществ следующих факторов:

- концентрации переносимого вещества;
- липофильности вытесняющего иона;
- радиуса пор мембран;
- электростатических сил.

Транспорт поверхностно-активных веществ. Влияние образования динамических мембран и начальных поляризационных явлений при ультрафильтрации растворов сульфонола на мембранах УПМ-50 показано в работе [29]. Изучены особенности процесса для молекулярного и мицеллярного растворов, зависимости объемного потока и коэффициентов задержания от концентрации сульфонола.

Результаты электрохимического исследования катионообменных мембран (определение потенциала и электропроводности) в растворах NaCl, содержащих лаурилсульфат натрия или хлорид цетилпиридиния, обсуждены в работе [31]. Показана возможность изменения ионной селективности мембран путем иммобилизации на них катионоактивных и анионоактивных поверхностно-активных веществ.

Изучено влияние pH, ионной силы дисперсионной среды, природы адсорбированного ПАВ и внешнего напряжения на перенос бензолсульфоната через трековую поликарбонатную мембрану с гидравлическим радиусом пор 4,9-5,9 нм, на стенки которых путем электролиза наносили покрытие из золота [32]. В качестве ПАВ использовали тиолы: слабую 11-меркаптоунде-

кановую кислоту ($\text{HSC}_{10}\text{H}_{20}\text{COOH}$) и сильную 3-меркапто-1-пропаносульфоновую кислоту ($\text{HSC}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{H}$), образующие на поверхности золота самоорганизованные монослои. Показано, что pH раствора и потенциал поверхности пор являются основными управляющими факторами ионного транспорта через мембраны, позволяющими изменять его в 170 раз [32].

Установлено, что добавление ПАВ в литьевого раствор может индуцировать или подавлять процесс образования макропор в полимерных мембранах в зависимости от смешиваемости добавляемого ПАВ с коагулянтном; рост макропор обусловлен всасыванием растворителя из окружающего полимерного раствора, проведены оптические исследования и анализ скорости роста макропор [33].

Изучен диализ растворов ПАВ через пористые мембраны, дано количественное описание понижения проницаемости при диализе вследствие физической адсорбции ПАВ на стенках пор мембран. Показано, что электростатические силы не определяют сорбцию диффундирующего вещества, а доминирующим является ван-дер-ваальсово взаимодействие. Для исследованных мембран получены зависимости числа адсорбционных слоев, образующихся на стенках пор мембран, от среднего размера молекулы диффундирующего вещества. Выведены уравнения для этих зависимостей, которые позволяют рассчитывать проницаемость при диализе растворов ПАВ, а также выбирать оптимальное соотношение «производительность-селективность» по целевому компоненту при использовании ПАВ как добавки [34].

Предложен новый мембранный метод определения критической концентрации мицелл. Мицеллярные агрегаты и мономерные ПАВ можно разделить с помощью ультрафильтрационной мембраны с соответствующим размером пор. Точное количество ПАВ в растворе после ультрафильтрации определялось методом двухфазного титрования. Отмечено, что такой способ определения критической концентрации мицелл зависит

от разницы в размерах молекул ПАВ и их мицелл. Полученные значения критической концентрации мицелл хорошо совпадают с литературными данными [35].

Описано влияние неионогенных ПАВ на потенциометрический сигнал ионоселективных электродов на основе нейтрального переносчика. Для исследований взяты пластифицированные поливинилхлоридные мембраны с добавками ряда ионофоров. Показано, что на эффективность катионселективных мембранных электродов сильно влияет присутствие ПАВ с полиэтиленоксидными участками (Brij 35 и Triton X-100) в образце, что объясняется распределением неионогенных ПАВ в фазе мембраны и сопутствующей повышенной экстракцией других катионов (главным образом K^+ и Na^+). Разработана теоретическая модель для описания потери ионной селективности как функции коэффициента распределения ПАВ в мембране, относительных констант связывания первичного и мешающих ионов с ПАВ и ионофором - нейтральным носителем, а также концентрации ПАВ. Отмечены значительные погрешности при измерениях содержания катионов при использовании Brij 35 или Triton X-100; наиболее ярко данный эффект выражен для мембран с добавками ионофоров, слабо связывающих анализируемые катионы. Показано, что подобные влияния могут быть устранены при изменении типа неионогенного ПАВ [36].

Таким образом, на основании литературных данных можно заключить, что исследованы процессы переноса через мембраны следующих поверхностно-активных веществ:

- сульфонола;
- тиолов (11-меркаптоундекановой, 3-меркапто-1-пропаносульфоновой кислот);
- лаурилсульфата натрия;
- хлорида цетилпиридиния.

При исследовании транспорта поверхностно-активных веществ ис-

пользовали метод измерения мембранных потенциалов, диализ, ультрафильтрацию, двухванные эксперименты, потенциометрию.

В результате проведенных исследований были определены значения межфазных потенциалов, проницаемость ионов, критическая концентрация мицелл, электропроводность и коэффициенты селективности.

Было выяснено влияние на скорость переноса поверхностно-активных веществ следующих факторов:

- pH;
- размера молекулы диффундирующего вещества;
- ионной силы дисперсионной среды;
- природы адсорбированного ПАВ;
- внешнего напряжения;
- радиуса пор мембран.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Каттралл Р.В. Химические сенсоры. М.: Научный мир. 2000. 143 с.
2. Корыта И., Штулик К. Ионоселективные электроды. М.: Мир. 1989. 272 с.
3. Власов Ю.Г., Легин А.В., Рудницкая А.М. // Журн. аналит. химии. 1997. Т.52. №8. С.837
4. Власов Ю.Г., Легин А. В. Химические сенсоры на пороге XXI века: от единичных «селективных» сенсоров до систем неспецифичных (неселективных) сенсоров («электронный нос», «электронный язык» Б. П. Никольский. Жизнь, труды, школа. С.-Пб.: Изд-во С.-Пб. ун-та. 2000. С.267
5. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды. Л.: Химия. 1980. 240 с.

6. *Морф В.* Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. М.: Мир. 1985. 280 с.
7. *Байулеску Г., Кошофреу В.* Применение ион-селективных мембранных электродов в органическом анализе. М.: Мир. 1980. 230 с.
8. *Ma T.S., Hassan S.S.M.* Organic analysis using ion-selective electrodes. London, New-York, 1982. Part 1. V.1. 184 p.; V.2. 284 p.
9. *Будников Г.К., Майстренко В.Н., Веселев М.Р.* Основы современного электрохимического анализа. М.: Мир. 2003. 592 с.
10. *Камман К.* Работа с ионоселективными электродами. М.: Мир. 1980. 283 с.
11. *Заболоцкий В.И., Никоненко В.В.* Перенос ионов в мембранах. Мембранная электрохимия. М.: Наука. 1996. 392 с.
12. *Ярославцев А.Б., Никоненко В.В., Заболоцкий В.И.* Ионный перенос в мембранных и ионообменных материалах // Успехи химии. 2003. Т.72. № 5. С. 438-470.
13. *Гнусин Н.П., Демина О.А.* Свойства ионообменных мембран в гетероионной форме // Журн. физ. химии. 2003. Т.77. № 4. С. 753-757.
14. *Sanas A., Benavente J.* Electrochemical characterization: an asymmetric nanofiltration membrane with NaCl and KCl Mutions: influence of membrane asymmetry on transport parameters // J. Colloid and Interface Sci. 2002. 246. № 2. P. 328-334.
15. *Пак В.И., Непомнящий А.Б., Буркат Т.М., Малькова С.В.* Диффузия водных растворов CoCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в мембранах из пористого стекла // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 12. С. 1959-1962.
16. *Singh K., Tiwari A.K., Mishra N.* Studies on bi-ionic membrane potentials // J. Indian Chem. Soc. 1998. V.75. № 7. P. 407-409.
17. *Paugam M. F., Buffle J.* Comparison of carrier-facilitated copper (II) ion transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane // J. Membr. Sci. 1998. V.147. № 2. P. 207-215.

18. *Tomaszewski L., Buffle J., Galceran J.* Theoretical and analytical characterization of a flow-through permeation liquid membrane with controlled flux for metal speciation measurements // *Anal. Chem.* 2003. V.75. № 4. P. 893-900.

19. *Rovira M., Sastre A.M.* Modelling of mass transfer in facilitated supported liquid-membrane transport of palladium(II) using di-(2-ethylhexyl) thiophosphoric acid // *J. Membr. Sci.* 1998. V. 149. № 2. P. 241-250.

20. *Гончаров В.В., Котов В.Ю., Федотов Ю.А., Ярославцев А.Б.* Исследование катионной диффузии через ионообменные мембраны // *Журн. неорг. химии.* 2002. Т.47. № 3. С. 365-369.

21. *Morita Mitsuaki.* Effects of applied potentials on permselectivity of ions through polypyrrole/porous-polypropylene composite membrane // *J. Appl. Polym. Sci.* 1998. V. 70. №4. P. 647-653.

22. *Розенкевич М. Б., Растунова И. Л., Иванчук О. М., Прокунин С.В.* Скорость переноса воды через сульфокатионитовую мембрану МФ-4СК // *Журн. физ. химии.* 2003. Т.77. № 6. С. 1108-1112.

23. *Нетесова Г.А., Соколова С.А., Дьяконова О.В., Котов В.В., Белоглазов В.А., Кузнецова И.В., Толстихина Л.Н.* ИК- и ЯМР-спектроскопическое и термогравиметрическое определение воды в новых полиамидоимидных мембранах. Каталог реф. и стат. Международного Форума «Аналитика и аналитики». Т. 1. Воронеж. 2003. С. 159.

24. *Sherwood J.D., Craster B.* Transport of water and ions through a clay membrane // *J. Colloid and Interface Sci.* 2000. V.230. № 2. P. 349-358.

25. *Habib K., Habib A.* General model of hydrogen transport through nanoporous membranes // *Composites. B.* 2004. V.35. № 2. P. 191-195.

26. *Харитонов С.В.* Кинетика и механизм ионообменной сорбции органических катионов на поверхности жидкостных ионоселективных мембран // *Коллоид. журн.* 2003. Т.65. № 5. С. 672-678.

27. Васильева В.П., Шапошник В.А., Землянухина И.А., Григорчук О.В. Облегченная диффузия аминокислот в анионообменных мембранах // Журн. физ. химии. 2003. Т.77. № 6. С. 1129-1132.

28. Бобрешова О.В., Кулинцов П.И., Новикова Л.А. Межфазная разность потенциалов в электромембранных системах с растворами аминокислот // Сорбц. и хроматограф. процессы. 2003. Т.3. № 3. С. 310-319.

29. Козлов С.В. Ультрафильтрация водных растворов сульфанола // Журн. прикл. химии. 2000. Т.73. № 8. С. 1391-1394.

30. Пак В.Н., Непомнящий А.Б., Буркат Т.М. Диффузия водных растворов фенола и дигидроксибензолов через пористые стеклянные мембраны // Журн. физ. химии. 2003. Т.77. № 11. С. 1979-1982.

31. Shahi V.K., Makawana B.S., Thampe S.K., Rangerajan R. Electrochemical characterization of cation exchange membrane with immobilized anionic and cationic surfactants // Indian J. Chem. A. 1999. V. 38. № 2. P. 124-129.

32. Chun K.-Y., Stroeve P. External control of ion transport in nanoporous membranes with surfaces modified with self-assembled monolayers // Langmuir. 2001. V.17. № 17. P. 5271-5275.

33. Wang Da-Ming, Lin Fung-Ching, Wu Tian-Tsair, Lai Juin-Yih. Formation mechanism of the macrovoids induced by surfactant additives // J. Membr. Sci. 1998. V. 142. № 2. P. 191-204.

34. Пегельский М.Б., Абрамзон А.А. Особенности диффузии поверхностно-активных веществ через пористую мембрану // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 6. С. 1085-1088.

35. Fang Y., Xia Y.-M., Wu Y.-L., Ni B.-Q., Zhu W.-B. A novel method for determining critical micelle concentrations of anionic surfactants by ultrafiltration membrane // Chem. J. Chin. Univ. 1998. V. 19. № 9. P. 1501-1503.

36. Malinowska E., Meyerhoff M.E. Influence of different type of nonionic surfactants on the performance of cationselective polymeric membrane electrodes // Book Abstr.: Int. Symp. Electrochem. and Biosensors. Budapest. 1998. L-23.

5. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТРАНСПОРТНЫХ ПРОЦЕССОВ В ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИВИНИЛ-ХЛОРИДНЫХ МЕМБРАНАХ, СЕЛЕКТИВНЫХ К ИОННЫМ И НЕИОННЫМ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМ ВЕЩЕСТВАМ

Макарова Н.М.

Мембраны любого типа способны к разделению проникающих компонентов. Процесс проникновения компонентов включает распределение на границах мембрана – раствор и перемещение внутри мембраны. При анализе процессов мембранного транспорта используется понятие коэффициента проницаемости, который можно рассчитать из количества прошедшего через мембрану вещества при ее известной толщине и площади. Коэффициент проницаемости является комплексной характеристикой процесса прохождения вещества через мембрану и часто зависит от многих параметров процесса, в частности от коэффициента диффундирующего вещества в растворе [1-4].

Исследование транспортных процессов в пластифицированных мембранах дает информацию об ионах – основных переносчиках заряда, об обратимости ионообменных процессов на границе мембрана – раствор, о скоростях протекания в мембранах элементарных процессов и о лимитирующей стадии процесса переноса ионов [5].

Исследование транспортных свойств ионообменных мембран необходимо для изучения механизма потенциалообразования ПАВ-сенсоров на основе органических ионообменников, разделения компонентов в смесях с помощью фильтрационных мембран. Механизм отклика потенциометрических сенсоров основан на процессе транспорта ПАВ через мембранную поверхность к электронному проводнику. Процессы массопереноса ПАВ в

полимерных мембранах осложнены поверхностными явлениями и адсорбцией на мембранной поверхности [6,7].

Количественная оценка проницаемости и потока ионов через полимерные ионообменные мембраны и молекулярные сита проводилась в условиях диффузионного массопереноса и постоянного тока при варьировании:

- времени установления диффузионного равновесия;
- природы и концентрации электродноактивного компонента (ЭАК) в ионообменных мембранах;
- природы и концентрации примембранного раствора;
- толщины мембран;
- природы порообразователей.

Изучение процессов диффузионного массопереноса через полимерные мембраны проводилось в условиях диффузионного массопереноса в ячейке, состоящей из двух отделений (в одном – раствор поверхностно-активного вещества, в другом – дистиллированная вода), между которыми располагалась ионообменная или нанофльтрационная мембрана. Изменение концентрации ПАВ различных типов в обеих секциях проводилось методом прямой потенциометрии (по градуировочному графику) или потенциометрическим титрованием с ПАВ-селективными электродами. Ионообменные мембраны и молекулярные сита получали по методикам [10].

Проникновение веществ через исследуемые ионообменные мембраны осуществлялось посредством градиента концентрации компонентов по разные стороны мембраны. Пропускающая способность ионообменных мембран зависит от размеров ионов проникающих веществ. Для описания процесса проникновения вещества при диффузионном массопереносе используется модель растворения/диффузии, согласно которой компоненты обмениваются с аналогично заряженными ионами в фазе мембраны, а затем диффундируют через мембрану в сторону уменьшения градиента кон-

центрации. Различное проникновение веществ в секцию приемника связано со стерическим эффектом и скоростью диффузии компонентов [8].

Перенос поверхностно-активного вещества через полимерную мембрану последовательно проходит следующие стадии: диффузию через пограничный слой, адсорбцию вещества на поверхности мембраны, перенос через мембрану, десорбцию из мембраны, диффузию через пограничный слой с обратной стороны мембраны.

Количественно описать диффузионный массоперенос через полимерную мембрану можно с использованием упрощенного уравнения потока:

$$J = P \cdot (C_1 - C_2)$$

где J – поток ионов; P – коэффициент проницаемости, м/с; C_1 и C_2 – концентрации растворов 1 и 2, причем $C_1 > C_2$, М; для проницаемости мембран уравнение [5,9]:

$$P = - \frac{\ln \left\{ 1 - \left(1 + \frac{V_2}{V_1} \right) \cdot \frac{C_2^\tau}{C_1^0} \right\}}{s \cdot \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) \cdot \tau} \quad (2)$$

где P – коэффициент проницаемости, м/с; V_1 – объем секции 1 (источник), м³; s – рабочая площадь поверхности мембраны, м²; V_2 – объем секции 2 (приемник), м³; C_2^τ – средняя молярная концентрация раствора в секции 2 в момент времени τ , моль/м³; C_1^0 – исходная молярная концентрация раствора в секции 1, моль/м³.

5.1. Транспортные процессы в ионообменных мембранах

Изучение транспортных процессов ионных ПАВ проводилось через ионообменные полимерные пластифицированные мембраны на основе ионных ассоциатов алкилсульфатов алкилпиридиния, в которых варьиро-

вали анионные и катионные составляющие; неионных ПАВ – через мембраны, содержащие соединения полиоксиэтилированных нонилфенолов с различным числом оксиэтильных групп (НФ- m) с ионами бария и тетрафенилборатом (ТФБ) Ва(II)-НФ- m -ТФБ ($C_{ЭАК} = 0,04-1$ масс.%).

В качестве примембранных растворов применялись растворы ионных ПАВ (до- три-, тетра-, гексадецилсульфатов натрия (ДДС, ТДС, ТТДС, ГДС) и хлоридов додецил-, цетил- и октадецилпиридиния (ДДП, ЦП, ОДП)) с концентрациями от $1 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ М и неионных ПАВ (НФ- m , $m=12-100$).

Объемные свойства ПАВ-селективных мембран на основе алкилсульфатов-алкилпиридиния, проявляющих катион-анионную селективность, исследованы при варьировании составов мембран, концентрации ЭАС и контактирующих растворов методом электропроводности, э.д.с. и приложенного потенциала. При этом получены зависимости стационарного сопротивления мембран, скорости переноса ионов от числа метиленовых звеньев в молекулах алкилсульфатов и катионов алкилпиридиния. По стационарным значениям удельной электропроводности оценены кажущиеся константы диссоциации алкилсульфатов алкилпиридиния в фазе мембран. Установлено, что стационарное сопротивление мембран коррелирует с условными константами диссоциации органических ионообменников в фазе мембран. Определены также числа переноса ионов алкилсульфатов и алкилпиридиния в фазе мембраны. Показано, что анионы алкилсульфатов и катионы алкилпиридиния являются основными переносчиками заряда в фазе мембраны ПАВ-селективных электродов [10].

Было установлено, что равновесие между растворами источника и приемника, как в условиях диффузионного массопереноса, так и приложенного тока устанавливается во времени. На рис. 1 представлены зави-

симости концентрации додецилсульфата натрия (ДДС) в обогащаемом растворе от времени и концентрации приембранного раствора.

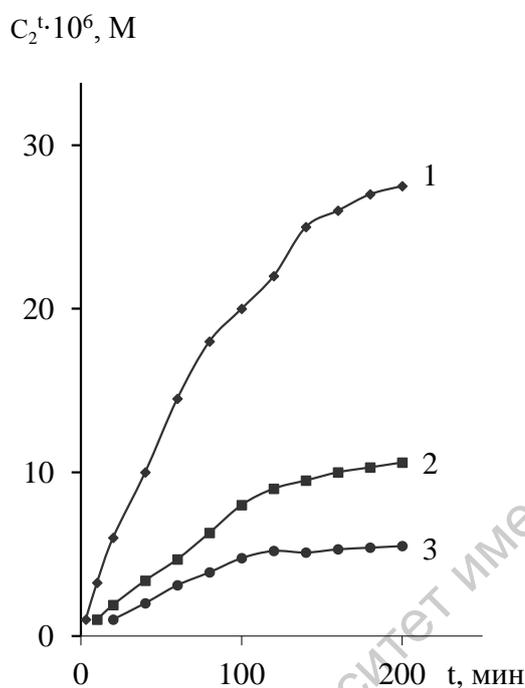


Рис. 1. Измерение концентрации ДДС в пермеате (приемнике) от времени. Концентрации приембранного раствора ДДС $1 \cdot 10^{-2} M$ (1), $1 \cdot 10^{-3} M$ (2), $1 \cdot 10^{-4} M$ (3) ($C_{\text{ПП-ДДС}} = 0,4\%$)

В табл. 1,2 в качестве примера представлены рассчитанные величины коэффициентов проницаемости и потоки ионов для ионообменных мембран на основе алкилсульфатов алкилпиридиния при варьировании толщины мембран, концентрации ЭАС и приембранного раствора.

Уменьшение проницаемости и, следовательно, диффузии при увеличении концентрации ПАВ в источнике, вероятно, связано с более быстрой насыщаемостью мембраны и, как следствие, возникновением в системе

значительной разности потенциалов на поверхности и в фазе мембраны, а также с увеличением толщины двойного электрического слоя, образованного ионами ПАВ из раствора и компонентами ЭАК из мембраны, и адсорбцией ПАВ на поверхности мембраны. Это в свою очередь приводит к ослаблению переноса ионов через межфазную поверхность, т.е. уменьшению потока ионов, а сам перенос ограничен не только диффузией через мембрану, но и диффузией через водный пограничный слой, формирующийся на ее поверхности в результате контакта с водным раствором алкилсульфат-иона (рис. 2).

Таблица 1

Проницаемости мембран и потоки алкилсульфат-ионов в зависимости от природы и концентрации ЭАК (n = 3, P = 0,95)

ЭАК	$C_{ЭАС}$, моль/кг ДБФ	Источник $1 \cdot 10^{-3}$ М	Проницаемость P, м/с	Поток ионов J, моль/м ² ·с
ДДП-	0,005	ТДС	$(2,95 \pm 0,07) \cdot 10^{-7}$	$(2,85 \pm 0,07) \cdot 10^{-7}$
ДДС	0,005	ТТДС	$(2,66 \pm 0,09) \cdot 10^{-7}$	$(2,62 \pm 0,09) \cdot 10^{-7}$
	0,005	ГДС	$(2,28 \pm 0,06) \cdot 10^{-7}$	$(2,22 \pm 0,06) \cdot 10^{-7}$
	0,001	ДДС	$(1,66 \pm 0,05) \cdot 10^{-7}$	$(1,64 \pm 0,05) \cdot 10^{-7}$
	0,001	ТТДС	$(1,36 \pm 0,06) \cdot 10^{-7}$	$(1,34 \pm 0,06) \cdot 10^{-7}$
	0,001	ГДС	$(9,10 \pm 0,04) \cdot 10^{-8}$	$(8,90 \pm 0,04) \cdot 10^{-8}$
	ДДП-	0,01	ТДС	$(3,70 \pm 0,07) \cdot 10^{-7}$
ТДС	0,005	ТДС	$(2,71 \pm 0,06) \cdot 10^{-7}$	$(2,45 \pm 0,06) \cdot 10^{-7}$
ДДП- ТТДС	0,01	ТТДС	$(2,90 \pm 0,09) \cdot 10^{-7}$	$(2,71 \pm 0,09) \cdot 10^{-7}$
	0,005		$(2,21 \pm 0,06) \cdot 10^{-7}$	$(2,02 \pm 0,06) \cdot 10^{-7}$
	0,002		$(1,60 \pm 0,04) \cdot 10^{-7}$	$(1,40 \pm 0,04) \cdot 10^{-7}$
	0,001		$(1,11 \pm 0,08) \cdot 10^{-7}$	$(1,10 \pm 0,08) \cdot 10^{-7}$
ДДП- ГДС	0,01	ГДС	$(1,56 \pm 0,04) \cdot 10^{-7}$	$(1,42 \pm 0,04) \cdot 10^{-7}$
	0,005		$(1,22 \pm 0,08) \cdot 10^{-7}$	$(1,10 \pm 0,08) \cdot 10^{-7}$
	0,002		$(0,92 \pm 0,07) \cdot 10^{-7}$	$(0,83 \pm 0,07) \cdot 10^{-7}$
	0,001		$(8,00 \pm 0,10) \cdot 10^{-8}$	$(7,06 \pm 0,10) \cdot 10^{-8}$

Таблица 2

Проницаемости мембран и потоки алкилсульфат-ионов в зависимости от концентраций ЭАК (ДП-ДС), примембранного раствора ДС и толщины мембран (n = 3, P = 0,95)

$C_{\text{ЭАС}}$, моль/кг ДФФ	Толщина мембран, мм	Концентрация источника, М	Проницаемость P, м/с	Поток ионов J, моль/м ² ·с
0,01	0,30	$1 \cdot 10^{-2}$	$(1,26 \pm 0,06) \cdot 10^{-7}$	$(1,26 \pm 0,06) \cdot 10^{-6}$
		$5 \cdot 10^{-3}$	$(1,81 \pm 0,03) \cdot 10^{-7}$	$(9,61 \pm 0,09) \cdot 10^{-7}$
		$1 \cdot 10^{-3}$	$(4,05 \pm 0,05) \cdot 10^{-7}$	$(3,80 \pm 0,05) \cdot 10^{-7}$
		$5 \cdot 10^{-4}$	$(7,52 \pm 0,03) \cdot 10^{-7}$	$(3,20 \pm 0,04) \cdot 10^{-7}$
		$1 \cdot 10^{-4}$	$(2,49 \pm 0,03) \cdot 10^{-6}$	$(2,25 \pm 0,03) \cdot 10^{-7}$
0,005	0,32	$1 \cdot 10^{-2}$	$(8,30 \pm 0,04) \cdot 10^{-8}$	$(8,27 \pm 0,04) \cdot 10^{-7}$
		$5 \cdot 10^{-3}$	$(1,20 \pm 0,03) \cdot 10^{-7}$	$(6,30 \pm 0,07) \cdot 10^{-7}$
		$1 \cdot 10^{-3}$	$(3,20 \pm 0,03) \cdot 10^{-7}$	$(3,00 \pm 0,03) \cdot 10^{-7}$
		$5 \cdot 10^{-4}$	$(5,10 \pm 0,06) \cdot 10^{-7}$	$(2,10 \pm 0,05) \cdot 10^{-7}$
		$1 \cdot 10^{-4}$	$(1,10 \pm 0,04) \cdot 10^{-6}$	$(1,04 \pm 0,04) \cdot 10^{-7}$
0,005	0,48	$1 \cdot 10^{-2}$	$(5,92 \pm 0,04) \cdot 10^{-8}$	$(5,92 \pm 0,04) \cdot 10^{-7}$
		$5 \cdot 10^{-3}$	$(7,80 \pm 0,04) \cdot 10^{-8}$	$(4,41 \pm 0,04) \cdot 10^{-7}$
		$1 \cdot 10^{-3}$	$(1,96 \pm 0,08) \cdot 10^{-7}$	$(1,94 \pm 0,08) \cdot 10^{-7}$
		$5 \cdot 10^{-4}$	$(3,40 \pm 0,03) \cdot 10^{-7}$	$(1,42 \pm 0,03) \cdot 10^{-7}$
		$1 \cdot 10^{-4}$	$(7,84 \pm 0,07) \cdot 10^{-7}$	$(7,44 \pm 0,07) \cdot 10^{-8}$

С уменьшением концентрации ЭАК и увеличением толщины мембраны значения проницаемостей и потоков ионов принимают более низкие значения (табл.1). С увеличением концентрации ЭАС, т.е. с увеличением числа заряженных центров в мембране проницаемости и потоки ионов пропорционально увеличиваются.

$P \cdot 10^7, \text{ м/с}$

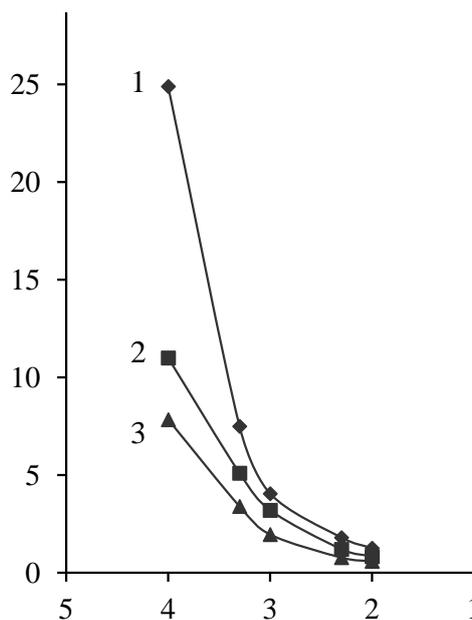


Рис. 2. Зависимости проницаемости ионообменных мембран от концентрации раствора ДДС в источнике и толщины мембран.

$C_{\text{ДДС-ДДС}} = 0,4\%$, $h = 0,31 \text{ мм}$ (1); $0,005$, $h = 0,31 \text{ мм}$ (2); $0,005$, $h = 0,48 \text{ мм}$ (3).

Дополнительный вклад в насыщение приемника вносят протекающие в той или иной степени процессы «вымывания» ЭАК из фазы мембраны. Чем меньше концентрация ЭАК и чем больше оно ассоциировано, тем быстрее в системе достигается равновесие. Для мембран с наименее ассоциированным ЭАК требуется значительно большее время для установления равновесия, что связано с медленным «вымыванием» ЭАК из мембранной фазы.

Для доказательства вклада экстракционного распределения ионов в транспортный процесс были исследованы фоновые мембраны. Зависимости проницаемости фоновых мембран и потоки ионов имеют слабо выраженный экспоненциальный характер. Увеличение проницаемости с увели-

чением концентрации источника связано с возрастанием доли проэкстрагированных частиц в фазу мембраны.

Таким образом, при различных концентрациях ЭАК перенос ионов осуществляется по различным механизмам. В отсутствие ЭАК перенос противоионов происходит по экстракционному механизму. В случае мембран с высокой концентрацией ЭАК экстракционный процесс уменьшается, так как мембранный растворитель насыщается противоионами. При уменьшении концентрации примембранного раствора возрастает релиз ЭАК из мембраны и проницаемость увеличивается. Наоборот, при увеличении концентрации примембранного раствора, происходит снижение проницаемости, что связано с замедлением релиза и уменьшением степени экстракции частиц из-за наличия в мембране ЭАК.

С увеличением длины углеводородного радикала алкилсульфатионов в составе электродно-активных соединений и в источнике проницаемости и потоки ионов уменьшаются (рис. 3). Это, возможно, связано с уменьшением подвижности ионов во внутренних слоях мембраны и уменьшением степени диссоциации ЭАК.

Статические характеристики ионообменных мембран (сорбционная емкость, степень обогащения, селективность) зависят от природы и концентрации поверхностно-активного вещества в растворе-источнике.

При увеличении концентрации раствора катионного ПАВ в секции источника его адсорбционная способность усиливается, что приводит к увеличению сорбционной ёмкости ионообменной мембраны.

Согласно правилу Траубе с увеличением длины углеводородного радикала ПАВ его адсорбционная способность увеличивается [11,12], и соответственно, возрастает значение сорбционной ёмкости и, следовательно, степени обогащения мембраны.

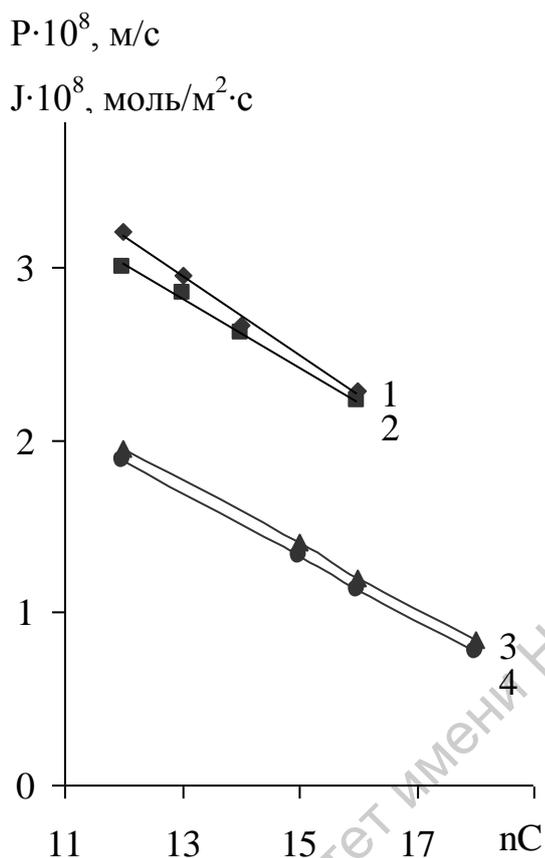


Рис. 3. Зависимости проницаемости (1,3) и потока ионов (2,4) от длины углеводородного радикала алкилсульфатов (1,2) и катионов алкилпиридиния (3,4) ($C_{\text{ДП-ДДС}} = 0,2\%$, $C_{\text{ПАВ}} = 10^{-3} \text{ М}$)

Количественные характеристики мембранного транспорта в условиях постоянного тока оказались выше, чем в условиях диффузионного массопереноса, поскольку перенос ионов происходит за счет диффузии и миграции (рис.4). Характер зависимостей характеристик от природы и концентрации примембранных растворов при постоянном токе аналогичны полученным в условиях диффузионного массопереноса.

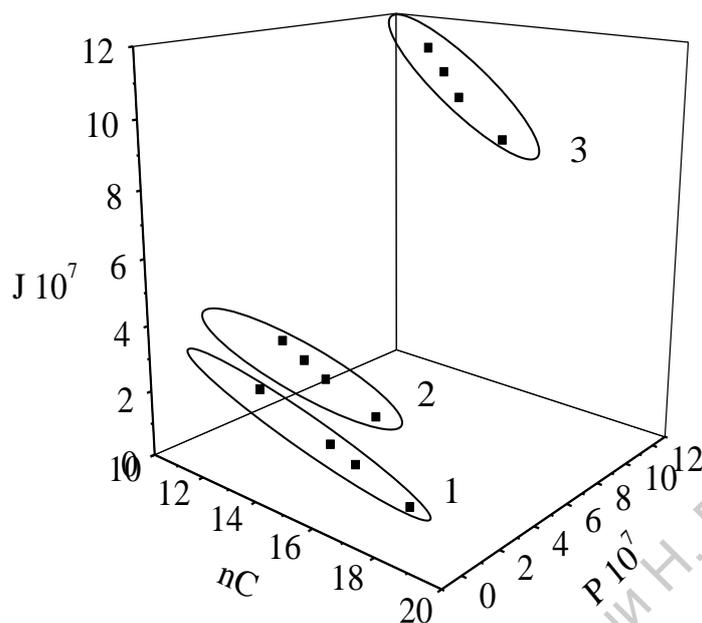


Рис.4. Зависимости P , J , nC для катионных (1), анионных (2,3) ПАВ в условиях диффузии (1,2) и постоянного тока ($I = 5 \text{ мкА}$) (3)

Полученные зависимости свидетельствуют о том, что электродно-активные вещества в фазе мембраны находятся в диссоциированном состоянии и переносчиками зарядов являются ионы ПАВ.

5.2. Транспортные процессы в нанofilьтрационных мембранах

Транспортные процессы, протекающие в полимерных нанofilьтрационных мембранах (молекулярных ситах) характеризуют их важнейшие физико-химические свойства, способы получения и определяют направления практического применения для разделения веществ.

Описание процессов переноса синтетических поверхностно-активных веществ в нанofilьтрационных мембранах осложнено диффузи-

ей через границу раздела мембрана/раствор, транспортом частиц в мембранной фазе, взаимодействиями частиц между собой и с растворителем, составом мембраны, размером порообразователей и др. [6,13].

Количественная оценка диффузионного массопереноса (проницаемости, потоки, диффузии, распределения и селективности, сорбционной емкости, степени обогащения) через нанофильтрационные мембраны с различными порообразователями проводилась для ионных ПАВ с различной длиной углеводородного радикала и для полиоксиэтилированных нонилфенолов (неионных ПАВ) с различным числом оксигрупп.

Перенос гомологов ионных и неионных поверхностно-активных веществ исследовался через нанофильтрационные мембраны, имеющие различные диаметры пор, в зависимости природы, концентрации контактирующих растворов, природы порообразователей.

В табл.3,4 представлены рассчитанные количественные характеристики мембранного транспорта алкилсульфатов натрия и полиэтоксилатов через нанофильтрационные мембраны при варьировании природы порообразователя, природы и концентрации растворов полиэтоксилатов в источнике, а также условий эксперимента.

Состояние равновесия при диффузионном массопереносе достигалось через 150-170 мин. Зависимости концентрации, например, нонилфенола в обогащаемом растворе от времени при различной концентрации вещества в секции источника демонстрирует рис. 5. Чем выше исходная

концентрация поверхностно-активного вещества в источнике, тем большая его часть переходит в приемник. Зависимости имеют сходный характер как для неионных, так и для ионных ПАВ.

Таблица 3

Зависимости проницаемости и потока алкилсульфат-ионов через молекулярные сита от размеров порообразователя и концентрации источника ($C_{\text{ПАВ}} = 1\%$, $I=5\text{мкА}$, $n=3$, $P=0,95$)

Порообразователь	Источник	Концентрация источника, М	Проницаемость Р, м/с	Поток ионов J, моль/м ² с
ДДС	ДДС	$1 \cdot 10^{-2}$	$(1,73 \pm 0,09) \cdot 10^{-6}$	$(1,57 \pm 0,09) \cdot 10^{-5}$
		$5 \cdot 10^{-3}$	$(2,84 \pm 0,03) \cdot 10^{-6}$	$(1,15 \pm 0,03) \cdot 10^{-5}$
		$1 \cdot 10^{-3}$	$(8,68 \pm 0,10) \cdot 10^{-6}$	$(5,38 \pm 0,10) \cdot 10^{-6}$
		$5 \cdot 10^{-4}$	$(1,21 \pm 0,04) \cdot 10^{-5}$	$(3,68 \pm 0,04) \cdot 10^{-6}$
		$1 \cdot 10^{-4}$	$(2,11 \pm 0,08) \cdot 10^{-5}$	$(9,33 \pm 0,08) \cdot 10^{-7}$
		ТДС	$1 \cdot 10^{-3}$	$(6,50 \pm 0,10) \cdot 10^{-6}$
	ТТДС	$1 \cdot 10^{-3}$	$(4,52 \pm 0,09) \cdot 10^{-6}$	$(3,32 \pm 0,09) \cdot 10^{-6}$
	ГДС	$1 \cdot 10^{-3}$	$(1,07 \pm 0,07) \cdot 10^{-6}$	$(0,97 \pm 0,07) \cdot 10^{-6}$
ТДС	ДДС	$1 \cdot 10^{-3}$	$(8,79 \pm 0,08) \cdot 10^{-6}$	$(5,38 \pm 0,08) \cdot 10^{-6}$
	ГДС	$1 \cdot 10^{-3}$	$(3,20 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}$	$(2,21 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}$
ТТДС	ДДС	$1 \cdot 10^{-3}$	$(8,80 \pm 0,09) \cdot 10^{-6}$	$(5,40 \pm 0,09) \cdot 10^{-6}$
	ГДС	$1 \cdot 10^{-3}$	$(4,60 \pm 0,09) \cdot 10^{-6}$	$(3,10 \pm 0,09) \cdot 10^{-6}$
ГДС	ГДС	$1 \cdot 10^{-3}$	$(7,11 \pm 0,06) \cdot 10^{-6}$	$(4,79 \pm 0,06) \cdot 10^{-6}$
	ТТДС	$1 \cdot 10^{-3}$	$(7,92 \pm 0,07) \cdot 10^{-6}$	$(5,04 \pm 0,07) \cdot 10^{-6}$
	ТДС	$1 \cdot 10^{-3}$	$(8,40 \pm 0,08) \cdot 10^{-6}$	$(5,20 \pm 0,08) \cdot 10^{-6}$
	ДДС	$1 \cdot 10^{-3}$	$(8,95 \pm 0,09) \cdot 10^{-6}$	$(5,41 \pm 0,09) \cdot 10^{-6}$
ДДП	ДДП	$1 \cdot 10^{-2}$	$(1,21 \pm 0,04) \cdot 10^{-6}$	$(8,81 \pm 0,04) \cdot 10^{-6}$
		$5 \cdot 10^{-3}$	$(2,12 \pm 0,04) \cdot 10^{-6}$	$(6,62 \pm 0,04) \cdot 10^{-6}$
		$1 \cdot 10^{-3}$	$(5,20 \pm 0,08) \cdot 10^{-6}$	$(3,20 \pm 0,08) \cdot 10^{-6}$
		$5 \cdot 10^{-4}$	$(6,81 \pm 0,09) \cdot 10^{-6}$	$(2,21 \pm 0,09) \cdot 10^{-6}$
		$1 \cdot 10^{-4}$	$(10,4 \pm 0,07) \cdot 10^{-6}$	$(0,72 \pm 0,07) \cdot 10^{-6}$

Таблица 4

**Основные параметры диффузионного массопереноса в зависимости от природы и концентрации растворов
полиоксиэтилированных нонилфенолов (n=3, P=0,95)**

Порообразо- ватель	Источ- ник	$C_{исх}$, моль/л	P , м/с	J , моль/(м ² *с)	D , м ² /с	K_p	CE , мг·экв/г	R , %	S , %	
НФ-22	НФ-12	$1 \cdot 10^{-4}$	$(2,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$	$(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-10}$	$12,1 \pm 0,6$	$4,7 \pm 1,4$	$5,5 \pm 0,4$	$91,8 \pm 0,4$	
		$5 \cdot 10^{-4}$	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(5,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$	$(6,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-11}$	$20,0 \pm 0,8$	$21,1 \pm 2,1$	$3,4 \pm 0,3$	$95,0 \pm 0,2$	
		$1 \cdot 10^{-3}$	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(5,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-11}$	$22,3 \pm 0,7$	$39,0 \pm 2,6$	$3,1 \pm 0,4$	$95,5 \pm 0,3$	
	НФ-22	$1 \cdot 10^{-4}$	$(6,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	$(3,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-7}$	$(1,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-9}$	$4,0 \pm 0,5$	$4,9 \pm 1,2$	$14,4 \pm 0,5$	$74,3 \pm 0,3$	
		$5 \cdot 10^{-4}$	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(5,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$	$(1,2 \pm 0,28) \cdot 10^{-10}$	$13,5 \pm 0,6$	$41,1 \pm 3,2$	$4,3 \pm 0,8$	$92,6 \pm 0,4$	
		$1 \cdot 10^{-3}$	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(9,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-11}$	$15,6 \pm 0,5$	$65,7 \pm 4,6$	$4,0 \pm 0,3$	$93,6 \pm 0,2$	
	НФ-40	$1 \cdot 10^{-4}$	$(3,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(2,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(3,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-10}$	$8,4 \pm 0,3$	$2,6 \pm 0,4$	$8,0 \pm 0,4$	$88,1 \pm 0,4$	
		НФ-60	$1 \cdot 10^{-4}$	$(1,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$	$14,7 \pm 0,5$	$2,7 \pm 0,4$	$4,7 \pm 0,2$	$93,2 \pm 0,4$
	НФ-60	$5 \cdot 10^{-4}$	$(1,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(8,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$	$(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$	$15,0 \pm 0,4$	$6,2 \pm 0,9$	$4,8 \pm 0,6$	$93,3 \pm 0,5$	
		НФ-100	$1 \cdot 10^{-4}$	$(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$	$(8,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-11}$	$18,4 \pm 0,6$	$1,1 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,5$	$94,6 \pm 0,5$
	НФ-40	НФ-12	$5 \cdot 10^{-4}$	$(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(7,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$	$12,8 \pm 1,5$	$24,9 \pm 2,2$	$5,2 \pm 0,3$	$92,2 \pm 0,8$
			$1 \cdot 10^{-4}$	$(4,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(3,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$	$(5,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$	$7,0 \pm 0,8$	$0,9 \pm 0,1$	$9,9 \pm 0,8$	$85,6 \pm 0,8$
НФ-22		$1 \cdot 10^{-4}$	$(4,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(3,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$	$(5,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$	$7,0 \pm 0,8$	$0,9 \pm 0,1$	$9,9 \pm 0,8$	$85,6 \pm 0,8$	
		$1 \cdot 10^{-3}$	$(2,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-10}$	$13,3 \pm 0,7$	$7,1 \pm 1,1$	$5,5 \pm 0,5$	$92,5 \pm 0,5$	
НФ-60	$1 \cdot 10^{-4}$	$(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-10}$	$15,0 \pm 0,5$	$6,1 \pm 0,9$	$4,0 \pm 0,4$	$93,3 \pm 0,4$		

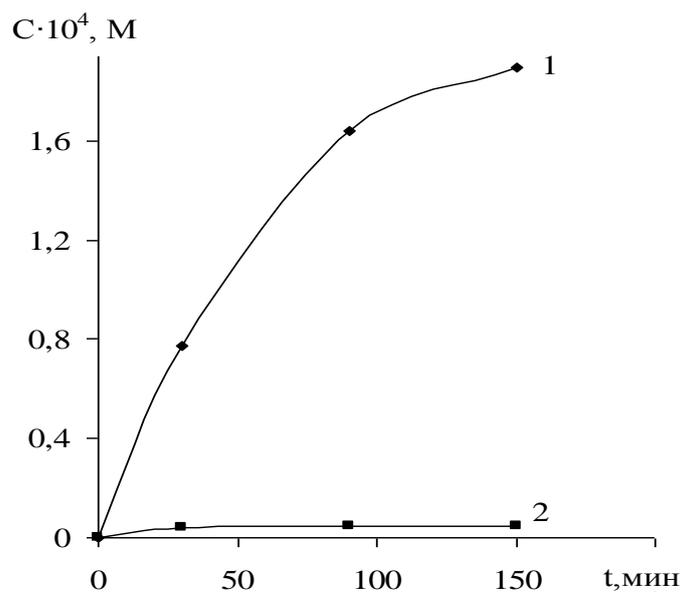


Рис. 5. Зависимости концентрации НФ-22 в пермеате от времени при диффузионном массопереносе через наночистую мембрану (порообразователь НФ-22, 1%) из растворов НФ-22: $1 \cdot 10^{-3}$ М (1) и $1 \cdot 10^{-4}$ М (2)

При увеличении концентрации ПАВ в источнике (примембранном растворе) в условиях диффузионного массопереноса усиливается адсорбция крупных молекул ПАВ на поверхность мембраны и, следовательно, эффект “забивания” поровых отверстий, о чем свидетельствует снижение переноса частиц и уменьшение их концентрации в приемнике (рис. 6). Вследствие гидрофильности молекулы поверхностно-активных веществ обладают большой адсорбционной способностью и образуют слои на поверхности мембраны при ее контакте с растворами ПАВ, уменьшая тем самым пористость мембраны. Чем более разбавлен раствор ПАВ в источнике, тем большая его часть переходит в приемник.

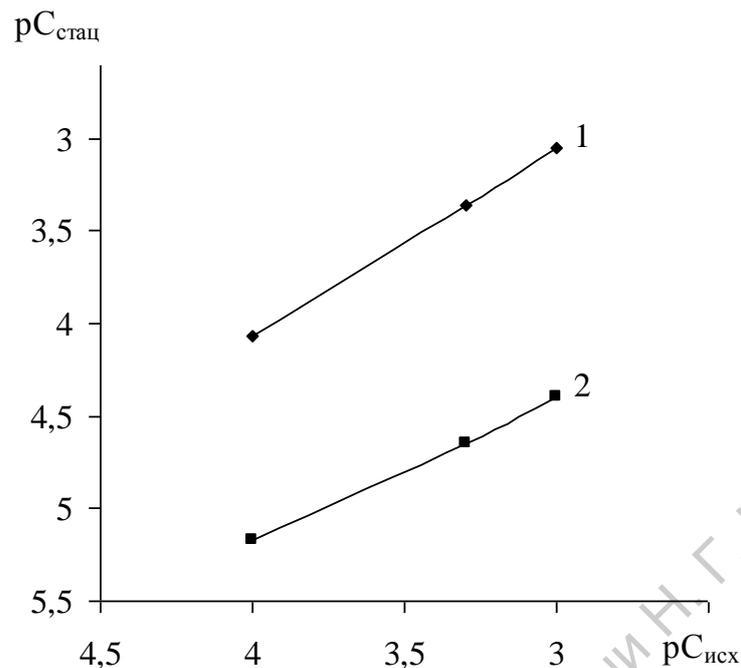


Рис.6. Зависимости стационарной концентрации НФ-12 при диффузионном массопереносе в источнике (1) и приемнике (2) от концентрации исходного раствора (порообразователь НФ-22, 1 %)

Аналогично ионообменным мембранам при увеличении концентрации ПАВ в источнике проницаемость нанофильтрационных мембран уменьшается, а поток увеличивается (рис.7). Это связано с быстрой насыщаемостью мембран и адсорбцией ПАВ на поверхности мембраны. При увеличении концентрации ПАВ увеличивается общее количество прошедшего сквозь нанофильтрационную мембрану вещества, и увеличивается поток ионов.

С увеличением длины углеводородного радикала в ионных ПАВ или длины полиоксиэтильной цепи у неионных ПАВ проницаемость и поток ионов уменьшаются (табл. 3,4; рис. 8).

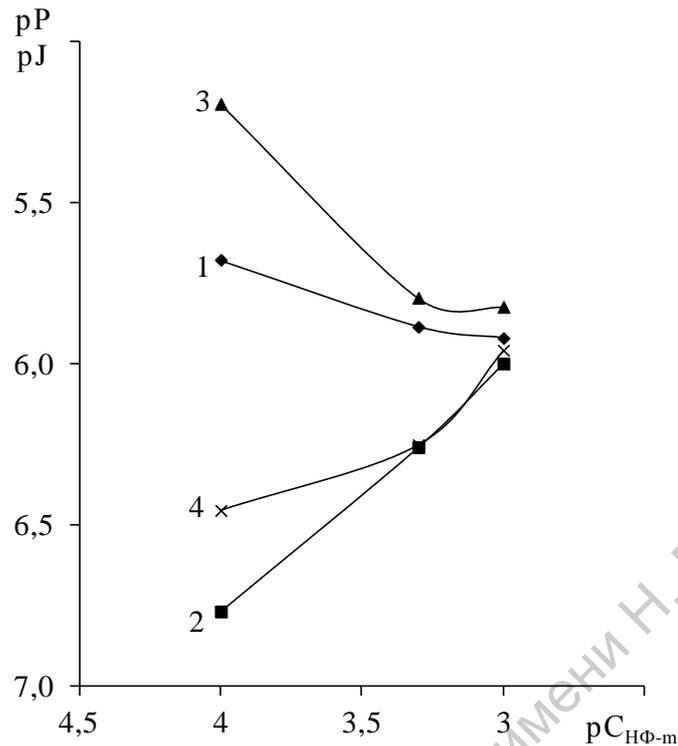


Рис. 7. Зависимости проницаемости мембраны (1, 3) и потока полиэтоксилатов (2, 4) от концентрации источника НФ-12 (1, 2) и НФ-12 (3, 4) (порообразователь НФ-22, 1 %)

С течением времени происходит уменьшение коэффициента диффузии и при достижении равновесного состояния его значение принимает практически постоянное значение. Такое изменение коэффициента диффузии, противоречащее теории мембранных процессов, связано с нарастанием адсорбционных слоев на поверхности мембраны и согласуется с результатами эксперимента, описанного в работе [14]. Факт уменьшения D при увеличении концентрации раствора ПАВ в источнике вытекает из определения коэффициента диффузии. Поскольку коэффициент диффузии характеризует количество вещества, прошедшее через мембрану, то с увеличением концентрации исходного раствора нонилфенола уменьшается его количество в приемнике и коэффициент диффузии соответственно снижается.

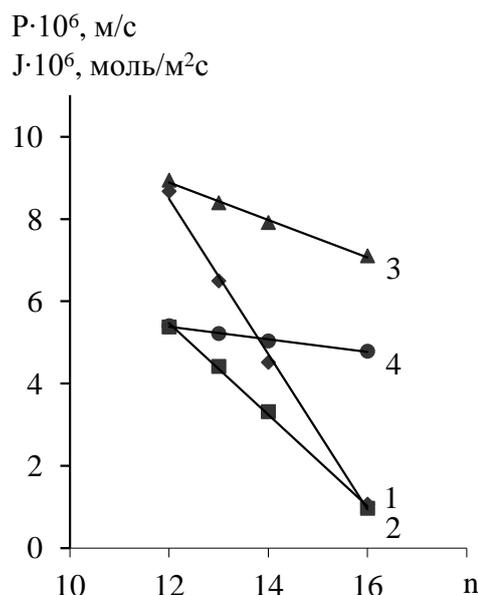


Рис.8. Зависимости проницаемости (1,3) и потока ионов (2,4) через молекулярные сита от длины углеводородного радикала анионного ПАВ в 10^{-3} М растворе источника. Порообразователи ДДС (1,2) и ГДС (3,4). ($C_{\text{ПАВ}} = 1\%$, $I = 5$ мкА)

Для исследуемых систем с течением времени эксперимента происходит перенос поверхностно-активного вещества через мембрану и соответственно накопление его в пермеате, поэтому коэффициент распределения уменьшается. При этом вследствие увеличения адсорбции ПАВ на поверхности мембраны ее сорбционная емкость и степень обогащения увеличиваются. При установлении равновесия параметры принимают постоянные значения.

При увеличении концентрации раствора ионного (неионного) ПАВ в секции источника его адсорбционная способность усиливается, при этом константа распределения вещества и сорбционная емкость наночистотной мембраны увеличиваются, а количество вещества, прошедшего через мембрану к моменту достижения равновесия, которое характеризует степень обогащения, уменьшается.

Константы распределения больше единицы, т.е. молекулы ПАВ удерживаются нанофильтрационными мембранами. Причем для гомолога поверхностно-активного вещества с размерами меньшими размеров порообразователя в мембране K_p выше, чем для того, у которого размер соответствует размеру порообразователя. Видимо, происходит агрегация молекул ПАВ, и они удерживаются мембраной. Аналогичная тенденция наблюдается при переносе поверхностно-активного вещества с размером большим размера порообразователя. Возможность агрегации и большие размеры молекул ПАВ по сравнению с размерами пор стерически затрудняют его проникновение через поры нанофильтрационных мембран. Кроме того, в целом при увеличении концентрации исходных растворов ПАВ константы распределения проявляют более высокие значения, т.е. усиливается влияние стерического эффекта, сорбции ПАВ на мембране и их задержка мембраной увеличивается. Наоборот, уменьшение констант распределения способствует увеличению диффузионной проницаемости и переноса ПАВ через нанофильтрационные мембраны.

С увеличением размеров переносимых молекул, например, нонилфенолов и констант распределения, коэффициенты диффузии, сорбционная емкость и степень обогащения мембран в целом уменьшается, так как нонилфенолы с большим размером молекул в меньшей степени сорбируются в порах мембраны (табл.4). Снижение коэффициентов диффузии с увеличением молекулярной массы диффундирующих ПАВ характерно также для веществ, принадлежащих к различным другим классам соединений [15].

Параметры диффузионной проницаемости поверхностно-активных веществ зависят от размеров пор в нанофильтрационных мембранах. При варьировании размеров порообразователей в сторону увеличения коэффициент распределения и сорбционная емкость мембран увеличивается, а степень обогащения уменьшается, так как большее количество молекул ПАВ сорбируется в порах сита.

Наночелтратрационне мембраны используются не только для определения различных веществ с помощью сенсоров, но и для их разделения, что основано на способности мембран избирательно обеспечивать селективный транспорт проникающих компонентов. Селективность является одной из основных технологических характеристик мембран, определяющих направления их практического применения [2]. Мембраны обладают высокой избирательностью к переносимым ПАВ. Более информативными являются значения коэффициентов селективности при изучении процессов разделения смесей гомологов ПАВ при использовании наночелтратрацион- ных мембран с различными порообразователями (табл. 4).

Кривые титрования НФ-60 в источнике и приемнике при использовании наночелтратрационной мембраны с порообразователем НФ-30 представлены на рис.9.

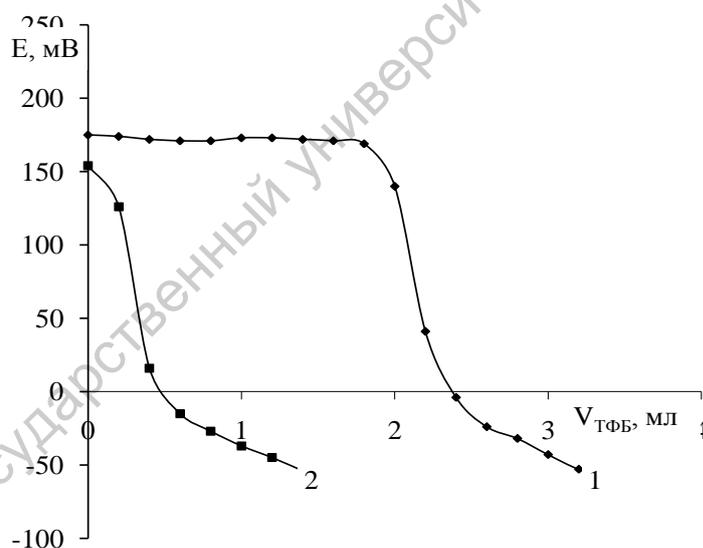


Рис.9. Кривые титрования НФ-60 в источнике (1) и приемнике (2) в условиях диффузионного массопереноса ($C_{ТФБ} = 1 \cdot 10^{-3}$ М; $V_{ал.} = 2$ мл; $C_{НФ-60} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; порообразователь – НФ-30, 1 %)

Для исследования разделяющей способности молекулярных сит в качестве источника использовали бинарные смеси гомологов алкилсульфатов натрия при их различном соотношении. При использовании молекулярного сита с порообразователем ГДС кривые титрования смеси до- и гексадецилсульфатов натрия имеют два скачка, что свидетельствует о прохождении обоих компонентов в приемник (рис. 10 а). В случае, когда порообразователем является ДДС, кривые титрования имеют один скачок, что свидетельствует о наличии в приемнике ДДС (рис. 10 б). При этом, также возможно незначительное содержание ГДС в приемнике вследствие возможной агрегации молекул порообразователя.

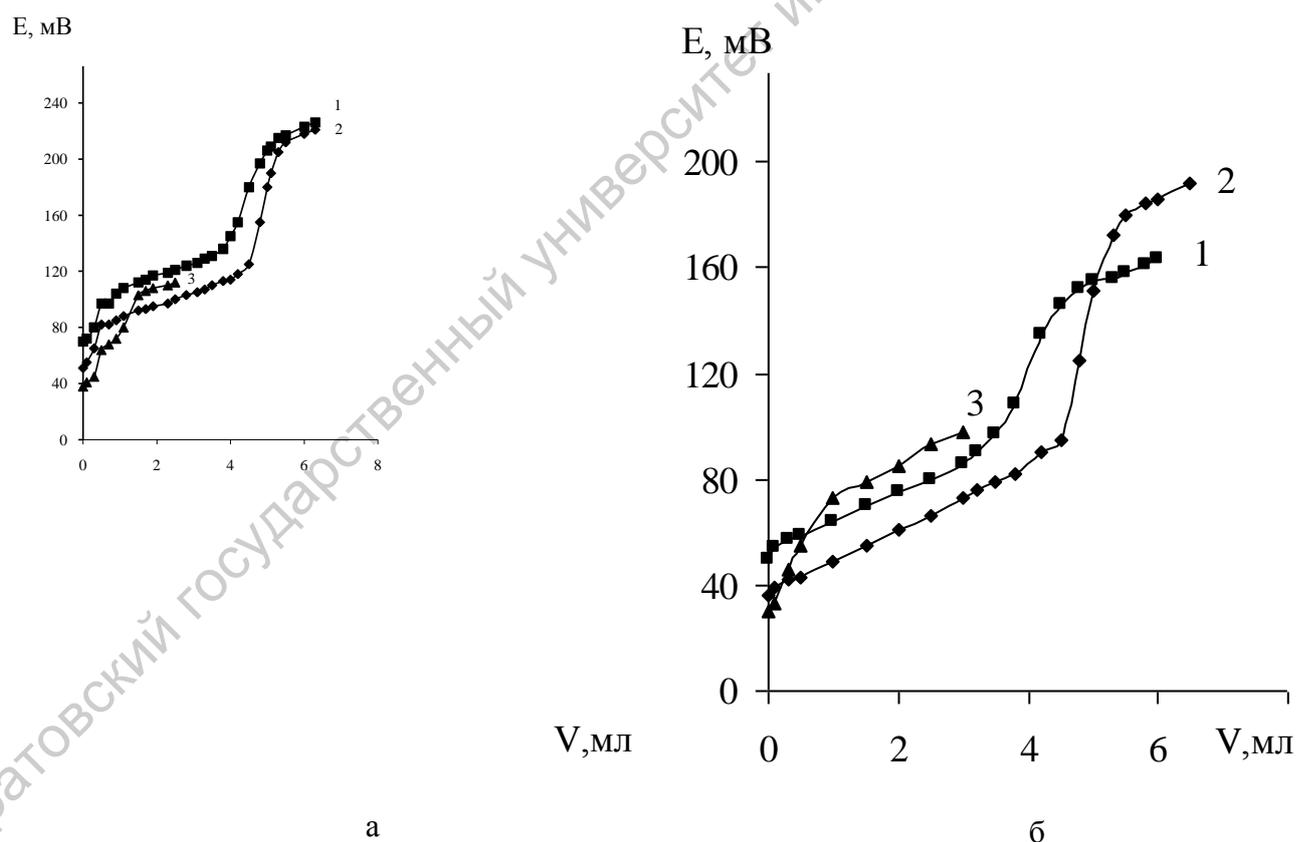


Рис.10. Кривые титрования смесей ДДС и ГДС при соотношении 4:1 (1); 5:1 (2); 1:4 (3). $C_{\text{ДДС}}=1 \cdot 10^{-3}$ М; порообразователи – ГДС (а), ДДС (б).

Таким образом, на основании зависимостей количественных характеристик от времени диффузии, природы порообразователя, природы и концентрации контактирующего раствора перспективно оценить применение наночистотационных мембран с различными порообразователями для разделения смесей ионных и неионных поверхностно-активных веществ с различной длиной углеводородного радикала и оксиэтильной цепи соответственно.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Морф В.* Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. М.: Мир. 1985. 280 с.
2. *Николаев Н.И.* Диффузия в мембранах. - М.: Химия, 1980. - 232 с.
3. *Антонов В.Ф.* Мембранный транспорт // Соросовский образовательный журнал. - 1997. - № 6. - С.14-20.
4. *Корыта И., Штулик К.* Ионоселективные электроды. М.: Мир. 1989. 272 с.
5. *Харитонов С.В.* Кинетика и механизм ионообменной сорбции органических катионов на поверхности жидкостных ионоселективных мембран // Коллоид. журн. 2003. Т.65. № 5. С. 672-678.
6. *Кулапина Е.Г., Михалева О.В., Макарова Н.М.* Транспортные свойства наночистотационных пластифицированных поливинилхлоридных мембран // Журн.аналит.химии. 2008. Т. 63. №5. С.467-473.
7. *Хванг С.-Т., Каммермейер К.* Мембранные процессы разделения: Пер. с англ. под ред. проф. Дытнерского Ю.И. М.: Химия. 1981. 464 с.
8. *Wijmans J.G., Baker R.W.* The solution-diffusion model: a review // J.Membr. Sci. 1995. V.107. P.1–21.

9. *Jee J.-G., Kwun O.C., Jhon M.S., Ree T.* A study for the viscous flow of sodium chloride through cuprophane membrane // Bull. Korean Chem. Soc. - 1982. – V.3, № 1. - P.23 - 30.

10. *Кулапина Е.Г., Чернова Р.К., Кулапин А.И.* Потенциометрические сенсоры для определения синтетических поверхностно-активных веществ. Саратов: Научная книга. 2008. 179 с.

11. *Абрамзон А.А.* Поверхностно-активные вещества: свойства и применение. Л.: Химия. 1981. 304 с.

12. *Холмберг К., Йонссон Б., Кронберг Б., Линдман Б.* Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / пер. с англ. Г.П.Ямпольской; под ред. Б.Д.Сумма. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2010. 528 с.

13. *Кулапина Е.Г., Макарова Н.М., Михалева О.В.* Транспортные свойства пластифицированных поливинилхлоридных мембран на основе алкилсульфатов алкилпиридиния в условиях диффузионного массопереноса и постоянного тока // Электрохимия. 2008. Т.44. №12. С.1438-1443.

14. *Петельский М.Б., Абрамзон А.А.* Особенности диффузии поверхностно-активных веществ через пористую мембрану // Журн. физ. химии. 1999. Т.73. №6. С.1085-1088.

15. *Рейтлингер С.А.* Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия. 1972. 272 с.

6. ТРАНСПОРТНЫЕ ПРОЦЕССЫ В БИОЛОГИЧЕСКИХ МЕМБРАНАХ

Кулапина О.И., Киричук В.Ф.

6.1. Проницаемость клеточных мембран. Функции эритроцитов

Миллионы лет эволюции создали наноразмерные биологические мембраны для регулирования основных физиологических функций в живых организмах. Установлено, что физиологическая активность живых организмов усиливается при увеличении отношения поверхности мембран к их объему, что в ряде случаев достигается уменьшением толщины мембран [1,2].

Изучение проницаемости кровеносных капилляров как в физиологических, так и в патологических условиях в настоящее время представляет большое теоретический и практический интерес [3-6].

Известные к настоящему времени методы исследования проницаемости капиллярного русла обобщены в обзорной работе И.А. Зайцевой с соавторами [7].

Отмечается, что известные методы исследования проницаемости можно разделить на несколько групп. Существуют методы, как использующие различные кожные раздражители, так и основанные на анализах крови, взятой из вен «застойной» и «незастойной» руки (метод Лендиса и его модификации, или на сравнении анализов крови, взятой из артерии и вены). Известны методы исследования капиллярной проницаемости с применением окрашивания. Для исследования капиллярной проницаемости используются радиоактивные метки, в основном это – ^{131}I , реже ^{51}Cr , ^{24}Na , H_2^{15}O , ^{14}C - сахараза. Радиоактивные метки вводят внутримышечно, внутрикожно, внутривенно. Исследования проводились как на животных (кро-

лики, крысы), так и на людях. Флуоресцентные методы, микроскопические методы (капиллярная микроскопия и капиллярная микрофотография), методы, основанные на измерении осмотического давления, метод отрицательного давления, томография, электрофизиологический метод имеют преимущество перед кожными пробами, так как результаты исследования выражаются числовыми показателями.

Эти методы объемны в исполнении и отчасти субъективны.

В последние годы для изучения проницаемости стали использовать мембраны клеток крови. В качестве естественной модели для исследования общих характеристик, в том числе проницаемости всех биологических мембран, наиболее удобны эритроциты, так как была доказана корреляция между изменениями свойств эритроцитов и клеточных мембран внутренних органов [8-10]. Метаболические процессы, протекающие в клетке крови, в частности, эритроцитах, при стрессе и клинической патологии отражают реакцию клеток на уровне всего организма [11,12].

Функции эритроцитов. Эритроцитам присущи три основные функции: *транспортная, защитная и регуляторная* [13,14].

Транспортная функция эритроцитов заключается в том, что они транспортируют O_2 и CO_2 , аминокислоты, полипептиды, белки, углеводы, ферменты, гормоны, жиры, холестерин, различные биологически активные соединения (простагландины, лейкотриены и др.), микроэлементы и др.

Защитная функция эритроцитов заключается в том, что они играют существенную роль в специфическом и неспецифическом иммунитете и принимают участие в сосудисто-тромбоцитарном гемостазе, свертывании крови и фибринолизе.

Регуляторную функцию эритроциты осуществляют благодаря содержащемуся в них гемоглобину; регулируют рН крови, ионный состав плазмы и водный обмен. Проникая в артериальный конец капилляра, эритроцит отдает воду и растворенный в ней O_2 и уменьшается в объеме, а пе-

реходя в венозный конец капилляра, забирает воду, CO_2 и продукты обмена, поступающие из тканей и увеличивается в объеме.

Благодаря эритроцитам во многом сохраняется относительное постоянство состава плазмы. Это касается не только солей. В случае увеличения концентрации в плазме белков эритроциты их активно адсорбируют. Если же содержание белков в крови уменьшается, то эритроциты отдают их в плазму [15-17].

Эритроциты являются носителями глюкозы и гепарина, обладающего выраженным противосвертывающим действием. Эти соединения при увеличении их концентрации в крови проникают через мембрану внутрь эритроцита, а при снижении — вновь поступают в плазму.

Совокупность имеющихся в литературе данных позволяет сделать вывод о том, что плазматическая мембрана эритроцита – важнейший элемент клетки; она одновременно является и механической оболочкой с регулируемыми физическими свойствами, и "диспетчерской" клетки, осуществляющей координацию работы клетки в зависимости от физических и химических сигналов, поступающих к ней в организме [2].

В силу своей специализации (перенос кислорода от легких к тканям) эритроцит по механическим свойствам является уникальной клеткой, так как в отличие от других клеток постоянно подвергается выраженным деформирующим воздействиям в кровеносном русле [13,16,18].

Для нормального функционирования эритроцит должен в течение относительно длительного периода времени сохранять свою целостность и быть хорошо деформируемым; последнее свойство важно прежде всего для нормальной микроциркуляции. В свою очередь деформируемость определяется рядом факторов, основные из которых – форма клетки и эластичность мембраны. Сейчас можно считать доказанным, что эти свойства мембраны эритроцита и клетки в целом обусловлены наличием белковой

мембранной структуры, именуемой мембранным скелетом клетки и расположенной на внутренней стороне мембраны [13,19].

6.2. Диагностические биологические материалы

Биологические объекты представляют собой продукты растительно-го и животного происхождения: ткани, органы, жидкости организма, продукты жизнедеятельности и т.д.

Среди биологических объектов в связи с большим значением в медицине выделяются диагностические материалы – пробы жидкостей и тканей организма, анализ которых позволяет охарактеризовать состояние, функционирование как отдельных органов и систем, так и организма в целом. В норме химический состав конкретных объектов изменяется в достаточно узком интервале. Важнейшей особенностью биологических организмов является уникальная способность поддерживать постоянство основных биохимических показателей, отклонения от средних значений свидетельствуют о вероятности патологического процесса [20,34].

К биологическим диагностическим материалам относят кровь, плазму и сыворотку крови [22-25], слюну, жидкость ротовой полости [26-28], спинномозговую жидкость, мочу, желудочный сок [29,30], пунктаты органов и тканей [20,31], волосы и т.д. Объектами исследования в медицине чаще всего служат цельная кровь, плазма и сыворотка крови, моча. Отбор проб ликвора и пунктатов тканей травматичен и не производится без объективной необходимости [32,33]. На сегодняшний день, наибольшее практическое значение в клинической диагностике имеет анализ крови [35,36].

Кровь – плазма со взвешенными форменными элементами, продукт жизнедеятельности многих органов и тканей [35,36]; $\frac{1}{3}$ крови находится в артериях, $\frac{2}{3}$ – в венах. Количество крови составляет – 5–10% от массы тела. Плазма представляет собой водно-солевой раствор белков.

Состав **плазмы**: вода 90 – 91%; органические вещества плазмы крови (белки, азотсодержащие вещества небелковой природы, безазотистые органические компоненты, ферменты, витамины, гормоны) 8 – 9%; неорганические (катионы натрия, калия, кальция, магния, лития; анионы – хлориды, фториды, карбонаты, гидрокарбонаты) 1%. Концентрация белков плазмы крови 60 – 80 г/л, из них: альбумины 30 – 50 г/л, глобулины 30 – 34 г/л, фибриноген 3 – 3,3 г/л; отношение количества альбуминов к глобулинам 1,5 – 2. С физической и биофизической точек зрения кровь представляет собой сложную дисперсную систему, в состав которой входят: дисперсионная среда (молекулярный раствор солей и органических соединений) и дисперсная фаза, представленная полидисперсными элементами (форменными элементами крови). Рассеяние света разведенной кровью определяется параметрами эритроцитов. В эритроците около 70 % воды и 25 % гемоглобина, 3 % составляют липиды, соли, ферментные белки [22,24].

В условиях клинической лаборатории венозную кровь отбирают в количестве до 10 мл. Около половины объема крови составляет плазма, которую отделяют центрифугированием. Капиллярная кровь отбирается в количестве не более 0,5 мл. В этом случае для отделения плазмы или сыворотки необходимо специальное оборудование. Перспективным считается развитие бескровных или малокровных методов анализа, удовлетворяющих этическим требованиям. В этом плане представляет интерес анализ жидкости ротовой полости [28,37].

Преимущества анализа слюны по сравнению с анализом крови заключаются в следующем: безболезненность взятия пробы, простота, удобство, отсутствие риска внесения инфекции, невозможность травмы кожи и стенки сосуда, адекватность концентрации вещества фармакотерапевтическому эффекту полости рта, учет возможности проникновения веществ через гистогематические барьеры и др. [37,38].

Слюна как диагностически значимая жидкость. Основной жидкостью в полости рта, реализующей ионообменные реакции между различными зонами, тканями и органами, является слюна [39]. Слюна содержит около 99,42% воды и 0,58% растворенных органических и минеральных веществ. Смешанная слюна или ротовая жидкость отличается от секрета слюнных желез дополнительным присутствием микрофлоры, например бактерий, грибов, спирохет и др., продуктов их метаболизма, слущенных эпителиальных клеток, слюнных телец, мокроты, выделений из полости носа, эритроцитов и др. [40].

Слюна представляет собой вязкую слегка опалесцирующую мутноватую жидкость. Ее вязкость обусловлена присутствием гликопротеидов. Компонентами слюны являются хлориды, карбонаты, фосфаты и другие соли натрия, калия, кальция и магния. Концентрация электролитов неодинакова. Слюна содержит органические вещества, которых в 2-3 раза больше, чем минеральных солей [41]. В составе слюны выделяются различные белки, свободные аминокислоты, некоторые углеводы, мочевины, аммиак и другие вещества.

В ротовой полости слюна выполняет целый ряд функций, как пищеварительных, так и непищеварительных. Прежде всего, она участвует в ротовом пищеварении, за счет своих свойств способствует механической и химической обработке пищи [42]. Исследования слюны направлены на уточнение ее биохимического состава, выявление защитных свойств и диагностического значения. Чтобы использовать биохимические показатели слюны в прогностических целях в ходе диспансеризации, необходимы критерии нормы. Разработка нормативов по ряду биохимических показателей слюны у детей решалась авторами [43].

В настоящее время важное диагностическое значение имеет определение содержания ионов калия, натрия, кальция, хлоридов в биосредах, для

определения которых перспективно применение ионоселективных электродов [44-53].

Мембраны эритроцитов проницаемы к ряду неорганических и органических веществ, определяя количественные содержания которых, судят о патологических процессах в организме человека.

Физиологическое значение ионов щелочных и щелочноземельных металлов в организме очень велико и подробно рассматривается в биологической химии [39]. Значение минеральных элементов определяется тем, что они входят в состав всех клеток органов и тканей, участвуют в поддержании осмотического давления и обеспечивают постоянство рН жидкостей организма, участвуют в процессах мышечного сокращения, нервной проводимости, являются структурными компонентами многих ферментов и витаминов, образуют остов костей и т.д. Недостаток минеральных веществ отражается на состоянии обменных процессов всего организма [39].

Калий – составляет 0,25% от массы тела. Калий является преимущественно внутриклеточным ионом. Во внеклеточном пространстве содержится только 2% от общего количества, а остальное - в клетках, где связан с углеводными соединениями. Именно концентрация калия в плазме крови имеет первостепенное значение для проведения немедленного лечения. Как гиперкалиемия, так и гипокалиемия, если они значительно выражены, представляются опасными и требуют лечения вне зависимости от состояния резервов внутриклеточного калия. Для нормальной деятельности сердца и нервно-мышечной системы важное значение имеет низкая внеклеточная концентрация ионов калия (так же, как кальция и магния) [54].

Калий всасывается на протяжении всего желудочно-кишечного тракта. Часть калия откладывается в печени и коже, а остальная поступает в общий кровоток. Его обмен очень быстро протекает в мышцах, кишечнике, почках и печени. В эритроцитах и нервных клетках более медленный обмен калия. Он играет ведущую роль в возникновении и проведении нерв-

ного импульса, необходим для синтеза белков (на 1 г белка – 20 мг ионов калия), АТФ, гликогена, принимает участие в формировании потенциала покоя. Выделяется в основном с мочой и меньше с калом [38].

Натрий – основной катион внеклеточного отдела. Составляет 0.08 % от массы тела. Он играет главную роль в поддержании осмотического давления. При отсутствии или ограничении в поступлении натрия в организм его выделение с мочой почти полностью прекращается. Натрий всасывается в верхнем отделе тонкого кишечника при участии белков-переносчиков и требует затраты АТФ. Его суточная потребность варьирует в зависимости от водно-солевого обеспечения организма. Депонируется в коже и мышцах. Кишечная потеря натрия происходит при диареях [54].

Натрий участвует в возникновении и поддержании электрохимического потенциала на плазматических мембранах клеток; регулирует состояние водно-солевого обмена; участвует в регуляции работы ферментов; является компонентом $K^+ - Na^+$ насоса [37,38].

Значение кальция в организме человека огромно. Кальций – один из факторов свертывания крови, важнейший участник большинства физиологических процессов, в которых ему принадлежит важная роль: нервно-мышечная проводимость, сокращение и расслабление мышц, включая сердечную, секреция гормонов и других биологически активных веществ, свертывания крови, формирования кости и хряща, секреторная деятельность желудка и пр.

Недостаток ионов кальция (гипокальциемия) наблюдается при поражениях почек и некоторых других заболеваниях, избыток (гиперкальциемия) – при злокачественных новообразованиях с поражениями костных тканей, переломах костей, нарушениях функции паращитовидных желез и т.д.

Объектами анализа для определения концентрации кальция в организме человека могут быть плазма, сыворотка, цельная кровь и другие

биологические жидкости и клетки. Большое значение имеет определение его в жидкости полости рта [37].

Авторами [45,46,48] разработаны методики ионометрического определения в смешанной слюне и сыворотке крови ионов натрия и калия, ионизированной фракции кальция, имеющих наибольшее диагностическое значение в медицинской практике, а также ионов хлора, активирующих амиллазу с применением ионоселективных электродов.

6.3. Проницаемость биологических мембран для электролитов

6.3.1. Роль Na/K-соотношения для диагностики различных заболеваний

Минеральный обмен – совокупность процессов всасывания, распределения, усвоения и выделения минеральных веществ, находящихся в организме преимущественно в виде неорганических соединений [1,2].

В генерации и поддержании мембранного потенциала основную роль играют два транспортных белка. Один из них - это белок, служащий каналом утечки ионов калия. Другой - это натрий-калиевый насос, который поддерживает градиенты концентраций этих ионов по обе стороны мембраны: натрий-калиевый насос активно качает ионы натрия из клетки, а ионы калия в клетку. В результате концентрация ионов калия становится внутри клетки выше, чем снаружи, а концентрация ионов натрия – наоборот [55].

Натрий-калиевый насос существует практически во всех клетках и огромную роль играет в работе нервных клеток [36,55]. Натрий-калий транспортный белок представляет собой фермент аденозинтрифосфатазу (АТФ). На внутренней поверхности мембраны она расщепляет аденозинтрифосфат на аденозиндифосфат и фосфат. На транспортировку трех мо-

лекул натрия из клетки и двух молекул калия в клетку расходуется энергия одной молекулы АТФ. Следовательно, за один цикл из клетки удаляется один положительный заряд. Это увеличивает отрицательность внутриклеточного мембранного потенциала (примерно, на 10 мВ). Транспортный белок выполняет эту операцию с высокой скоростью: от 150 до 600 ионов натрия в секунду [56]. Натрий-калиевый насос специфически ингибируется (тормозится) сердечным гликозидом убаином (строфантином); при снижении температуры процесс замедляется. Он снижается также, если истощается запас метаболической энергии [57].

В оценке состояния электролитного баланса имеют значение лишь очень низкие\очень высокие показатели содержания калия, выходящие за рамки нормы. В клинических условиях к гипокалиемии относят концентрацию калия ниже 3,5 ммоль/л, а к гиперкалиемии - выше 5,0 ммоль/л [58]. В основе причин гипокалиемии лежат четыре основных механизма: уменьшенное потребление калия, усиленный переход калия из внеклеточной жидкости внутрь клетки, уменьшенный выход калия из клетки и увеличенная потеря калия. Существует два главных пути потери калия - желудочно-кишечный тракт и почки (гипокалиемия "истощения"). Потери калия происходят при многократной рвоте, кишечной непроходимости, а также при всех заболеваниях, сопровождающихся диареей.

В основе причин гиперкалиемии лежат три основных механизма: усиленное потребление калия, переход калия из внутриклеточного во внеклеточное пространство и сниженная его потеря. Патогенетический механизм, связанный с усиленным переходом калия из внутриклеточного во внеклеточное пространство, имеет место при ацидозе, синдроме длительного сдавления, тканевой гипоксии, недостатке инсулина и при передозировке препаратов дигиталиса. Гиперкалиемия клинически проявляется парестезиями, сердечными аритмиями. Угрожающими симптомами калиевой интоксикации являются коллапс, брадикардия, помрачение сознания [58,59].

Натрий экскретируется почками (с мочой), желудочно-кишечным трактом (с калом) и кожей (с потом). Почечный механизм регуляции натрия - самый важный фактор в поддержании концентрации натрия в плазме. Многие причины гипонатриемии и/или гипернатриемии связаны с нарушением функции почек. Гипонатриемия - состояние, при котором концентрация натрия в плазме крови ниже 135 ммоль/л. Нарастание дефицита натрия приводит к снижению гематокрита и развитию олигурии на фоне гипотензии, наблюдается некоторое снижение натрия в сыворотке. При концентрации натрия в сыворотке крови 115 ммоль/л и ниже у пациента появляются признаки спутанности сознания, он жалуется на усталость, головную боль, тошноту, рвоту, анорексию. При концентрации 110 ммоль/л проявления нарушений сознания усиливаются и пациент впадает в кому. Если это состояние своевременно не корректируется, развивается гиповолемический шок и наступает смерть [58].

Гипернатриемия (концентрация натрия в сыворотке выше 150 ммоль/л) могут вызвать:

- дегидратация при водном истощении (повышенные потери воды через дыхательные пути во время одышки, при лихорадке, трахеостоме, проведении ИВЛ в условиях недостаточного увлажнения дыхательной смеси, использовании неувлажненного кислорода, открытом лечении ожогов, длительном потении без соответствующей водной компенсации). Принято считать, что избыток каждых 3 ммоль/л натрия в сыворотке сверх 145 ммоль/л означает дефицит 1 л внеклеточной воды:

- солевая перегрузка организма;
- несахарный диабет (нечувствительность рецепторов почек к АДГ);
- почечные заболевания, протекающие с олигурией;
- гиперальдостеронизм (избыточная секреция альдостерона аденомой или опухолью надпочечников).

Натрий-калиевая-АТФ-аза помогает регулировать объем клетки, т.к. она контролирует внутриклеточную концентрацию растворенных веществ, а, следовательно, и осмотические силы, приводящие к разбуханию или сжатию клетки [59].

Причиной изменения психической деятельности человека в условиях интоксикации является нарушение функционального состояния клеток головного мозга. Важную роль в обеспечении нормального функционирования клетки играют мембранно-связанные ферменты – Na,K-АТФаза и Са-АТФаза, участвующие в регуляции распределения Na^+ , K^+ , Ca^{2+} между клетками и клеточным пространством, поскольку они определяют биоэлектрические свойства мембран нервных клеток [60].

Выявлено влияние солей NaCl и AlCl_3 на базальные и стимулированные гиперосмотическим сжатием активности Na^+/H^+ -обмена и Na^+ , K^+ , 2Cl^- -котранспорта в клетках гладких мышц и эритроцитах крысы, исследовано авторами. Базальный Na^+/H^+ -обмен стимулируется фторидом в гладкомышечных клетках и не зависит от NaF в эритроцитах [61,62].

Активность Na^+ , K^+ -насоса и внутриклеточная концентрация Na^+ в эритроцитах кроликов с экспериментальной гиперхолестеринемией определялась в работе [63]. По истечении достаточно длительного периода кормления животных холестерином наблюдали достоверную активацию Na^+ , K^+ -насоса, снижение внутриклеточного содержания натрия в эритроцитах кроликов.

Авторами [64] показано влияние на скорость Na^+ , H^+ -обмена в эритроцитах больных хронической почечной недостаточностью в условиях гемодиализа. Терапия рекомбинантным человеческим эритропоэтином не приводит к нормализации Na^+ , H^+ -обменного механизма.

Известно, что эндотелиальные клетки сосудов, помимо присущих им метаболических и антитромботических свойств, играют важную роль в регуляции сосудистого тонуса. Авторами [65] сопоставлены эффекты эндо-

телины и форболового эфира на Na^+, H^+ -обмен в гладкомышечных клетках сосудов. Об активности обменника судили по изменениям внутриклеточного рН с помощью специфического флюоресцентного зонда.

Показано, что устойчивость сердечно-сосудистых функций животных определяется особенностями медиаторных процессов мозга [66]; хроническое воздействие этанола на животных приводит к увеличению активности Na, K -АТФазы в мембранах мозга, эритроцитов, скелетных мышц, печени [61].

Na, K -АТФаза в мембране может находиться как в мономерном, так и в олигомерном состоянии, при этом вращательная подвижность меченого фермента, его молекулярные размеры в различных конформационных состояниях различаются для мономеров и олигомерных ассоциатов в процессе Na, K -АТФазного цикла [67].

Рассмотрены механизмы, обеспечивающие регуляцию активности Na, K -АТФазы в различных тканях. Показана роль Na, K -АТФазы как белка-рецептора, обеспечивающего передачу сигнала внутри клетки не только за счет изменения концентраций биологически важных катионов, но и путем непосредственного взаимодействия с белками-партнерами [68-73].

Таким образом, в эритроцитарных мембранах происходят различные ионные обмены. Водно-электролитный обмен – это совокупность процессов поступления, всасывания, распределения и выделения из организма воды и электролитов. Он обеспечивает постоянство ионного состава, кислотно-основного равновесия и объема жидкостей внутренней среды организма.

Na/K -соотношение играет важную роль для диагностики различных заболеваний. Определение в гомогенатах ткани сердечной мышцы калиево-натриевого соотношения является высокоинформативным способом идентификации ишемии миокарда, субкортикальной атеросклеротической энцефалопатии, сосудистой деменции, болезни Альцгеймера, гипокалиемии, гиперкалиемии, гипонатриемии, гипернатриемии.

6.3.2. Проницаемость эритроцитарных мембран (ПЭМ) для ионов калия и натрия

Нарушения функций клеток лежат в основе многих патологических процессов. При этом особое место отводится изучению процессов, раскрывающих механизмы нарушения структуры и функции клеточных мембран и проницаемости эритроцитарных мембран для различных веществ [74].

Основу структурной организации мембран составляет бимолекулярный слой с асимметрично встроенными мембранными белками. Он представлен преимущественно фракциями фосфолипидов и холестерином. Фосфолипиды обеспечивают проницаемость и активный транспорт биоорганических веществ и электролитов, в частности натрия и калия [75].

Одной из актуальных проблем медико-биологической науки является исследование роли структурно-функциональных нарушений при различных заболеваниях. Исследована проницаемость мембран эритроцитов для моновалентных ионов (K^+/Na^+) у больных стенокардией, эссенциальной артериальной гипертензией (ЭГ) и гипертензией почечного генеза [76,77]. Выявлены изменения ПЭМ транспорта одновалентных ионов: у больных с ЭГ в отличие от здоровых подростков изменена ПЭМ для одновалентных ионов: отмечаются задержка ионов Na^+ и ускорение обратного поступления ионов K^+ [77].

Исследование структурно-метаболических особенностей мембран эритроцитов у пациентов с невротическими расстройствами (невротения, расстройства адаптации) у ряда больных выявили увеличение микровязкости липидной фазы мембраны эритроцитов, у других – угнетение активности Na,K -АТФазы [77]. Авторы считают, что причина неоднородности изменений изученных показателей связана с различным характером адаптационных возможностей организма в условиях действия стрессогенных факторов.

У больных инсулинзависимым сахарным диабетом обнаружено достоверное увеличение мембранного потенциала и доли открытия Ca^{2+} -активируемых K^+ -каналов по сравнению с эритроцитами здоровых доноров [79]. Инсулинотерапия снижала мембранный потенциал эритроцитов больных до контрольных значений [80]. В эритроцитах больных, вероятно, нарушен ионный транспорт и концентрации K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , что нарушает их функционирование при инсулинзависимом сахарном диабете.

Показано влияние противовоспалительного препарата флюфенамовой кислоты и нистатина на активность Ca^{2+} -активируемого K^+ -канала в культивируемых почечных клетках [81,82].

Установлено, что увеличение концентрации внутриклеточного кальция от 1 до 100 мкМ сопровождается 100-кратным увеличением проницаемости для ионов калия (открытие K^+ -каналов) и гиперполяризацией мембраны. Оба эффекта частично блокируются трифторперазином и полностью кальмидозолиумом [83,84].

На эритроцитах человека установлено, что обнаруженные высокоселективные калиевые каналы в отличие от других клеток не управляются мембранным потенциалом. Эти каналы активировались внутриклеточным Ca^{2+} [85].

Литературные данные по проницаемости эритроцитарных мембран для ионов калия и натрия систематизированы и представлены в табл. 1.

Таким образом, неорганические ионы (K^+ , Na^+) существенно влияют на ПЭМ при различных патологиях (стабильная стенокардия, гипертензия, сахарный диабет, алкоголизм). Для моновалентных ионов наблюдается нарушение ПЭМ (задержка ионов Na^+ и ускорение обратного поступления K^+). Все исследования проведены на образцах крови.

Таблица 1

Проницаемость эритроцитарных мембран для ионов калия и натрия

Ион	Объект исследования	Пробоподготовка и объем пробы	Заболевание	Результаты	Метод исследования	Литература
1	2	3	4	5	6	7
Na ⁺ /K ⁺	Эритроциты человека	Стабилизатор крови- гепарин. Эритроциты осаждали центрифугированием, дважды промывали 25-кратным раствором сахарозы	Здоровые люди. Стабильная стенокардия	Определяли пассивную скорость транспорта ионов Na ⁺ через мембрану эритроцитов	Пламенная фотометрия	75, 76
Na ⁺ /K ⁺		Стабилизатор- гепарин (50 ЕД/мл крови). Эритроциты осаждали центрифугированием при 1000g в течение 15 мин	Стабильная стенокардия	Изучали нарушение ПЭМ для K ⁺ и Na ⁺ при болезнях сердца	Пламенная фотометрия	76
Na ⁺ /K ⁺	Кровь	Эритроциты освобождали от плазмы путем осаждения, дважды промывали 10 объемами 150 мМ NaCl и осаждали вторично.	Эссенциальная артериальная гипертензия	Отмечается задержка ионов Na ⁺ и ускорение обратного поступления ионов K ⁺	Пламенная фотометрия	77
K ⁺	Свежая донорская кровь	Эритроциты освобождали от плазмы и форменных элементов осаждением, затем 3-кратно промывали в среде, содержащей 145 мл NaCl.		Исследовали влияние кальция на проницаемость для K ⁺ и на электрический потенциал мембраны эритроцитов человека	Ионометрия	78, 115
K ⁺	Кровь		Сахарный диабет; алкоголизм	Изучена роль липидного матрикса и белков МК в регуляции Ca ²⁺ -зависимой калиевой проницаемости мембраны эритроцитов	Метод регистрации мембранного потенциала	79, 80

1	2	3	4	5	6	7
Na ⁺ , K ⁺	Эритроциты человека	Свежую гепаринированную кровь центрифугировали при 3000 об/мин в течение 10 мин; затем эритроциты отмывали от плазмы 3 раза физиологическим раствором		При модификации мембран эритроцитов нистатином рассчитан поток ионов при изменении условий функционирования Na ⁺ , K ⁺ - АТФазы	Ионометрия	82
Na ⁺ , K ⁺ , H ⁺	Эритроциты человека	Эритроциты промывали от плазмы физиологическим раствором, содержащим 5 мМ фосфата натрия	Гипертоническая болезнь	Активация Na ⁺ /H ⁺ обмена как закисление цитоплазмы		77
K ⁺	Кровь крыс	Кровь центрифугировали в течение 30 мин при 2500 об/мин, часть плазмы отсасывали, а оставшуюся плазму и лейкоциты удаляли, эритроциты центрифугировали дополнительно в течение 5 мин при 3000 об/мин.		Установлено повышение концентрации калия в крови, достигаемое внутривенной инфузией растворов хлористого калия и увеличением содержания калия в пищевом рационе.	Пламенная фотометрия	83

В литературе имеются сведения по содержанию ионов натрия, калия, кальция, хлоридов в слюне, в смешанной слюне пациентов, при некоторых видах нервно-эмоционального труда [86], слюннокаменной болезни [87], кариесе [88] и других заболеваниях, а также о методах определения содержания ионов натрия и калия в биосредах

Концентрация электролитов, особенно натрия, в слюне в значительной степени обусловлена активностью симпатико-адреналовой системы и может использоваться для косвенной характеристики ее функционального состояния в процессе работы человека. Исследования проводили в динамике дня, недели, года и проводили сравнение полученных данных в зависимости от умственной деятельности, степени эмоционального напряжения. Содержание натрия в слюне определяли методом пламенной фотометрии [86].

Содержание натрия и калия в слюне, полученной из протоков подчелюстных и околоушных слюнных желез в состоянии покоя и после стимуляции пилокарпином, определяли методом пламенной фотометрии. Нарушение у больных злокачественными опухолями верхних отделов дыхательного и пищеварительного тракта стимулирует электролитное равновесие организма, которое ведет к повышенному *выделению из организма солей натрия и задержке калия.*

Содержание натрия и калия в слюне у детей при заболеваниях желудка и желчевыводящих путей по сравнению с детьми контрольной группы различаются - градиент натрий/калий имеет тенденцию к повышению.

Определены количественные параметры содержания в слюне общего белка, кальция, фосфора, натрия, калия, хлора, а также рН и вязкость, которые можно использовать для прогнозирования исходов лечения больных с помощью метода литотрипсии, а также для предварительной диагностики слюннокаменной болезни [87].

Структурные свойства смешанной слюны исследованы в работе [88]. Установлено статистически достоверное подкисление слюны и повышение ее оптической плотности у лиц с кариесом. Полученные данные могут быть использованы для объяснения механизмов нарушения гомеостаза в полости рта и оценки эффективности средств профилактики и лечения зубов на его ранних стадиях.

Выявлены в смешанной нестимулированной слюне здорового человека физиологические границы концентраций всех химических элементов, доступных определению с помощью комплекса современных инструментальных активационных флуоресцентных методов анализа. Оценена степень влияния на них таких факторов, как пол, суточная и сезонная цикличность, рацион питания, биогеохимические и этнические особенности [37].

Литературные данные по содержанию ионов натрия и калия и методах их определения в слюне представлены в табл. 2.

Таким образом, показано, что содержание ионов натрия и калия в слюне можно определять различными методами; результаты определения используются для диагностики различных заболеваний.

Таблица 2

Литературные данные по содержанию ионов натрия и калия в слюне и методах их определения

Исследуемый объект	Отбор проб	Определяемые элементы, их содержание	Метод определения	Результаты	Литература
1	2	3	4	5	6
Слюна здорового ребенка	После ополаскивания полости рта водой проводили сплевывание смешанной слюны в пробирку в течение 15 мин	К-0,64±0,06мкэкв/л Na-35,6±0,84мкэкв/л	Пламенная фотометрия	На основании полученных результатов разработаны способы прогнозирования и диагностики язвенной болезни и хронических гастродуоденитов	40
Слюна людей, при тяжелой физической нагрузке	Исследования проводились 6 раз в сутки: в утренние и дневные часы на рабочем месте (8, 12, 16) и в профилактории в вечерние и ночные часы (20, 24, 4). Собирался смешанный секрет без стимуляции.	К Na	Пламенная фотометрия	Получены различные содержания натрия в слюне в рабочие и нерабочие дни. Повышение концентрации натрия в слюне в нерабочие дни объясняется усилением работы парасимпатической системы. В содержании калия не проявляется столь высокой разницы.	86
Слюна студентов	Исследования выполнялись в динамике дня, недели, года и проводили сравнение в зависимости от видов умственной деятельности (лекции, практические занятия), степени эмоционального напряжения (контрольные работы, зачеты, экзамены).	Na, мг % Понедельник до занятий: 24,0±0,9 после: 27,0±1,0 Среда до: 22,0±0,5 после: 15,3±1,2 Пятница до: 18,2±0,9 после: 25,3±1,3	Пламенная фотометрия	Выявлены особенности изменения и взаимосвязи функциональной активности ЦНС и симпатико-адреналовой системы студентов в зависимости от исходного состояния организма, интенсивности и длительности работы, характера умственной деятельности, степени нервно-эмоционального напряжения и психологической мотивации.	37

Продолжение табл.2

1	2	3	4	5	6
Слюна здоровых беременных и небеременных женщин	Смешанную слюну собирали без стимуляции в течение 5 мин. За час до взятия слюны запрещалось употребление пищи, жидкостей и курение. Взяты 6-разовые порции слюны с 4-часовым интервалом	K Na Cl	Метод индивидуального усредненного группировочного «косайнор» анализа	Имеются расхождения ритмической координации и перестройка фазовой архитектоники между изучаемыми показателями слюны, что, возможно, связано с общими метаболическими сдвигами и становлением водно-солевого гомеостаза на новый уровень	35
Слюна детей при заболеваниях органов пищеварения	Слюну собирали натошак после предварительного ополаскивания полости рта водой	Здоровые дети: K:83 мг % Na:11,6 мг %		При заболеваниях желудка средние величины содержания натрия и калия в слюне повышались. Содержание калия снижалось при патологии печени и гиперацидности и повышалось при гипоацидности. Во всех случаях патологии градиент натрий/калий имел тенденцию к повышению	88
Слюна пациентов со слюнокаменной болезнью		K:8,92±0,73ммоль/л Na:21,4±0,7ммоль/л Контрольная группа: K:19,2±6,4ммоль/л Na:17,6±12,8ммоль/л	Ионометрия	У пациентов со СКБ по сравнению с контрольной группой содержание калия было понижено, а натрия – повышено	87
Слюна молодых людей с кариесом	Смешанную слюну собирали в период с 15 до 16 часов не ранее чем через 2 ч после приема пищи и полоскания полости рта водопроводной и дистиллированной водой. Для удаления грубодисперсных частиц, образующих осадок, слюну фильтровали	Na 1-я группа (индекс КПУ: 3,0±0,62): 0,44±0,05г/л 2-я группа (индекс КПУ:10,1±0,62): 0,38±0,03г/л	Потенциометрический метод	Объяснены молекулярные механизмы нарушения гомеостаза в полости рта	88

1	2	3	4	5	6
Слюна здоровых людей	Слюну, сплевывали в полиэтиленовые пробирки; объем слюны 10-15 мл. Слюну сразу же замораживали и затем высушивали с помощью адсорбционно-криогенного лиофилизатора до постоянного веса	Na, мкг/мл 7 ч: 191±65 11 ч: 60,4±8,3 15 ч: 103±13	Метод адсорбционно-го анализа на нейтронах ядерного реактора с использованием гаммакороткоживущих радионуклидов	Оценили степень влияния на содержание натрия в слюне таких факторов, как пол, суточная и сезонная цикличность, климат и рацион питания, биогеохимические и этнические особенности	42
Слюна здоровых людей	Для определения натрия слюну разводят в 20 раз, калия - в 100 раз. Стандартные растворы: 140 ммоль/л Na и 5 ммоль/л K	Норма: Na-0,28±0,044 г/л K-0,928±0,055 г/л	Пламенная фотометрия	Определяли различные электролиты в слюне	43

6.4. Роль кальция в мембранном транспорте

В биологических жидкостях организма кальций находится в нескольких фракциях (рис.1): около половины – в виде ионизированного Ca^{2+} , около 1/3 представлено белковосвязанным кальцием и остаток содержится в комплексных соединениях с цитратом, фосфатами, карбонатом и др. анионами [89].

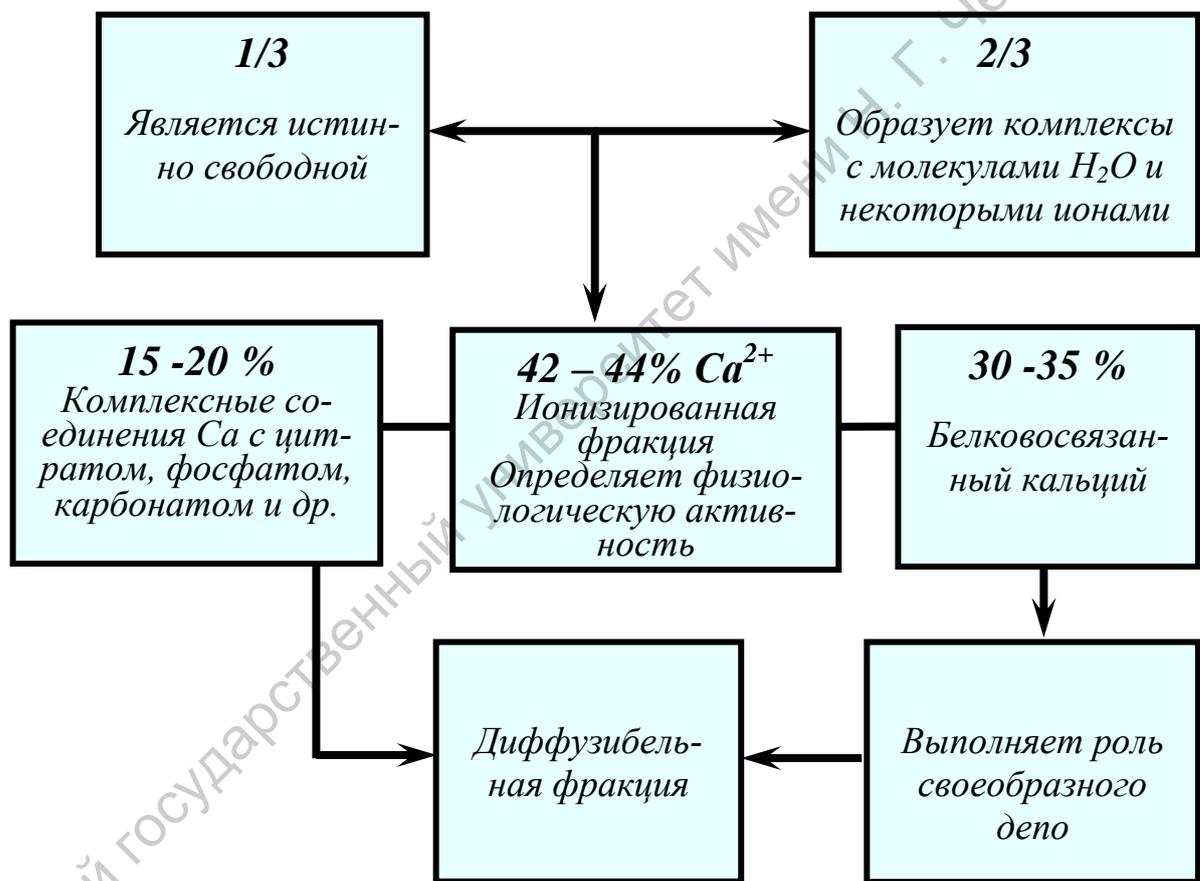


Рис.1. Распределение фракций общего кальция в биологических жидкостях организма

Наиболее часто для определения концентрации кальция анализу подвергают сыворотку крови, которую получают при отделении тромба от свернувшейся вне организма крови.

В крови кальций существует в форме свободных, несвязанных ионов, часть ионов кальция связана с белками сыворотки крови, преимущественно с альбуминами, а также с небелковыми анионами [89]. В свете современных воззрений содержание кальция в сыворотке крови можно рассматривать как величину, занимающую ключевое положение в сложной системе кальциевого гомеостаза. Приводимые в литературе данные по содержанию элементов в крови и сыворотке весьма противоречивы, что обусловлено проблемами, связанными со сложностью определения кальция в клинических объектах вообще, и сыворотке крови в частности. Нормальный уровень концентраций кальция в крови и сыворотке людей варьируется в достаточно широких пределах $-2,1 - 2,75$ ммоль/л, из них $1,05 - 1,3$ ммоль/л приходится на ионизированную фракцию [44].

Общий кальций в сыворотке крови состоит из нескольких фракций, различающихся по физико-химическим и физиологическим свойствам (рис. 1).

Кальций относится к числу ионов, значительно концентрирующихся в слюне по сравнению с кровью. Одним из количественных показателей транспорта его из крови в слюну является так называемый коэффициент проницаемости (S/P), отражающий отношение концентрации кальция в слюне к этому параметру в плазме крови. Отношение (S/P) для Ca^{2+} находится в интервале от 1,3 до 4,6. Установлено, что Ca^{2+} , введенный собакам парентерально в виде солей, попадает в кровь и в первые сутки максимально поступает в жидкость ротовой полости. Уже в первые минуты после введения в слюне Ca^{2+} в 2 – 4 раза больше, чем в крови. Вслед за этим содержание кальция в слюне резко снижается, после чего наблюдается несколько более замедленный спад. Сопоставление данных о концентрации биоэлементов в жидкости ротовой полости и их свободной несвязанной

фракции в плазме крови может выявить определенные закономерности, позволяющие использовать для исследования вместо проб крови более доступных проб слюны [20,28,30,37].

Определение ионизированного кальция (Ca^{2+}) в биологических жидкостях представляет особый интерес, поскольку эта форма физиологически наиболее активна и гомеостатически регулируема.

Таким образом, при изучении обмена кальция в организме человека, установлено, что весь кальций, содержащийся в биологических жидкостях, по своему составу неоднороден. Лишь 42 – 44% кальция представлено в виде ионизированной или свободной Ca^{2+} фракции, которая определяет собой физиологическую активность.

Ионы Ca^{2+} играют важную роль в клеточной физиологии, так как служат сигналом, под действием которого клетки начинают выполнять свои запрограммированные функции. Концентрация Ca^{2+} в клетке регулируется связыванием с различными соединениями и транспортом через плазматическую и внутриклеточную мембраны.

Основной механизм переноса Ca^{2+} в клетки – открытие Ca^{2+} каналов, описанное множество которых интенсивно изучается [90-93].

Кальциевые токи, протекающие через потенциал – зависимые каналы L – типа, играют ключевую роль в регуляции частоты и силы сердечных сокращений, формировании потенциалов действия, выбросе нейротрансмиттеров, регуляции активности нейронов [94]; высокопороговые кальциевые каналы являются важными регуляторами нейрональной активности. Управляя выходом кальция в цитоплазму, эти белковые структуры контролируют выброс нейромедиаторов, влияют на генерацию потенциалов действия и индуцируют экспрессию генов [95].

Литературные данные свидетельствуют о том, что проницаемость кальциевых каналов к одновалентным и двухвалентным катионам обладает

целым рядом специфических черт, которые отсутствуют у других потенциал – зависимых каналов.

Методом броуновской динамики исследовано прямое прохождение ионов Ca^{2+} и Na^+ через модельный потенциал – зависимый кальциевый канал L – типа и дано структурное обоснование селективности и проницаемости кальциевых каналов [96].

Данные литературы свидетельствуют о способности двух- и трехвалентных ионов металлов специфически взаимодействовать с потенциалозависимыми Ca^{2+} -каналами клеточной мембраны. Изучено влияние внеклеточной аппликации Fe^{3+} и Fe^{2+} на высокопороговый Ca^{2+} -ток нейронов моллюска и показано, что Fe^{3+} и Fe^{2+} снижают проводимость Ca^{2+} -каналов нейрональной мембраны, причем в отношении $\text{Fe}^{3+} > \text{Fe}^{2+}$ [97].

Известно, что изменения pH во внеклеточной и внутриклеточной средах оказывают существенное влияние на функционирование различных каналов [98,99]. Исследовано влияние ионов Ca^{2+} на их мобилизацию из внутриклеточных запасов интактных и пермеабилizованных дигитонином (15 мкМ) клеток асцитной карциномы Эрлиха [100].

В обзоре [101] указывают на существование трех основных путей воздействия сфингоидных оснований – играющих определенную роль среди многочисленных модуляторов и лигандов в регуляции Ca^{2+} -гомеостаза, на Ca^{2+} -потоки в клетках разных типов: 1) воздействие на Ca^{2+} -депо, опосредованное через другие сигнальные пути; 2) прямое воздействие на рецепторы Ca^{2+} -освобождающих каналов и Ca^{2+} -АТФ-азу в Ca^{2+} -депо; 3) воздействие, опосредованное через регуляцию экспрессии белка – каналоформера Vcl-2 , встраивающегося в мембраны Ca^{2+} -депо. Сделан вывод о возможности физиологического значения модулирующей роли сфингозина и его производных для внутриклеточных Ca^{2+} -сигнальных путей.

Изучение транспорта кальция через митохондриальную мембрану мозга крысы при гипераммонемии показали, что ион аммония является регулятором потоков кальция в митохондриях [102]. После введения аммиака животным митохондрии обладают повышенным эндогенным содержанием Ca^{2+} , ослабленной способностью поглощать Ca^{2+} из среды инкубации.

Роль различных компонентов Ca^{2+} - выводящей системы плазматической мембраны лимфоцитов, а также регуляция их активности исследована авторами [103,104]. Лимфоциты получали из периферической крови людей методом дифференциального центрифугирования. Сделано предположение, что $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ - обменник не вносит существенный вклад в кинетику выведения Ca^{2+} из цитоплазмы лимфоцитов.

Изучено влияние ионов Ca^{2+} и ингибитора кальмодулина на активность Ca^{2+} - АТФазы эритроцитов человека, хранившихся в течение 1-15 суток при 4°C [105]. Полученные данные в сочетании с теоретическими рассуждениями показывают, что в хранящихся эритроцитах базальная концентрация цитозольного Ca^{2+} может меняться в несколько раз, но способность Ca^{2+} - АТФазы предотвращать необратимую перегрузку клетки ионами Ca^{2+} существенно не уменьшается.

Ca^{2+} - активируемые – K^+ - каналы обнаружены в различных типах клеток и контролируют вход Ca^{2+} через потенциалозависимые Ca^{2+} каналы.

В обзоре [106] обобщены современные представления о структурно – функциональной организации ионных каналов – макси – Ca^{2+} - активируемых K^+ - каналов. Особое внимание уделяется молекулярной субъединичной структуре канала и механизмам конформационных изменений, обеспечивающих его переходы между открытым и закрытым состояниями.

Ацетилхолин (АЦХ), АТФ и ряд других эндотелийзависимых вазодилататоров вызывают выделение Ca^{2+} из внутриклеточных депо и гиперполяризацию эндотелиальных клеток в результате активации Ca^{2+} - активи-

руемых K^+ - каналов. Высказано предположение, что активируемые АТФ и АЦХ Ca^{2+} - сигналы пространственно разделены и генерируются на участках плазматической мембраны, в которых преимущественно локализованы либо каналы низкой, либо каналы промежуточной проводимости [107].

Таким образом, ионам Ca^{2+} отводится немаловажная роль в мембранном транспорте. Показано, что для потенциалозависимые Ca^{2+} - каналы, являются основными для переноса ионов кальция в клетки. Изучена проницаемость кальциевых каналов к катионам. Отражена роль в мембранном транспорте – белков – Са- АТР- аз.

Для определения **фракций кальция** в биологических жидкостях организма используются различные методы (рис.2).

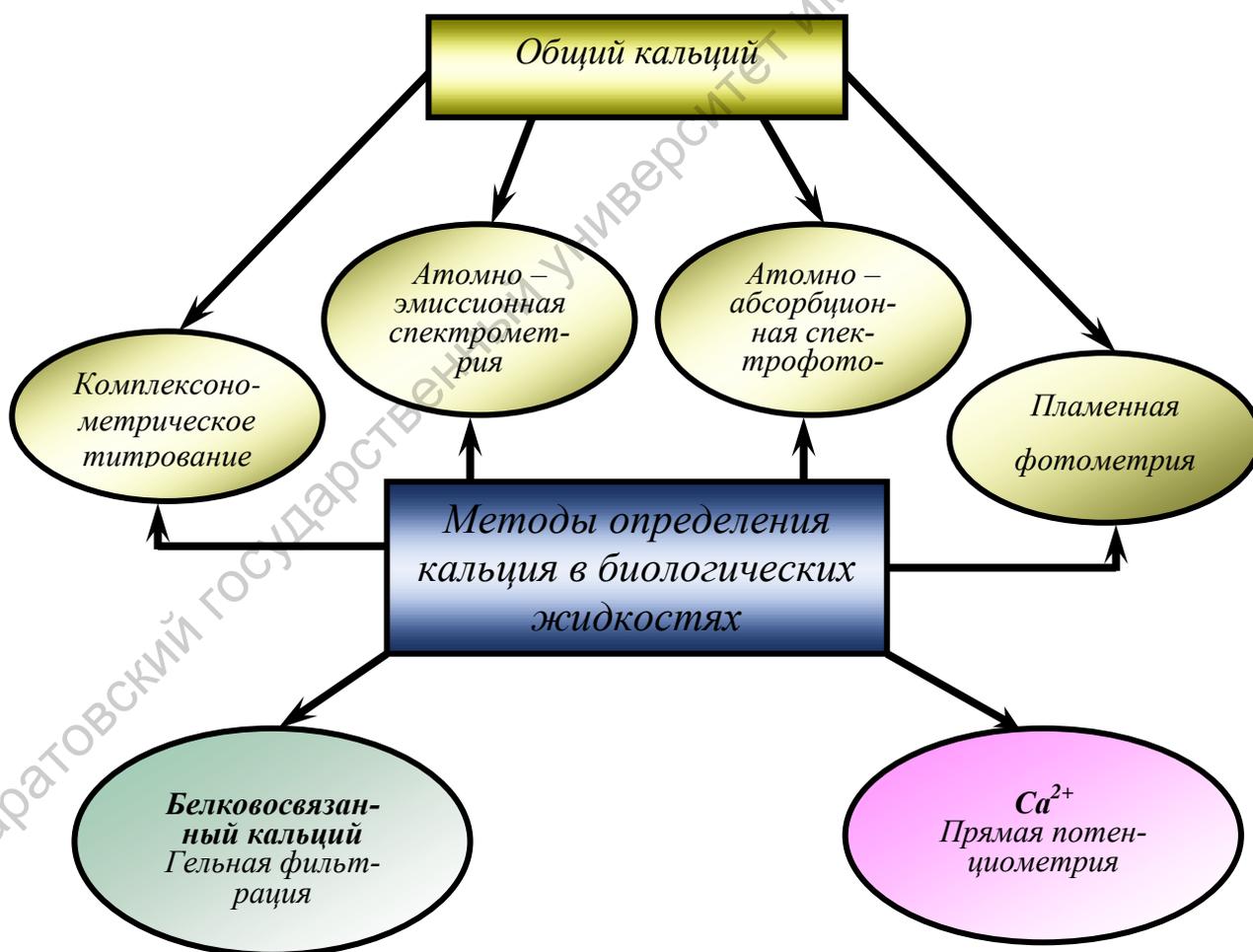


Рис.2. Методы определения ионизированного, общего и белковосвязанного кальция в биологических жидкостях организма

Предложен метод комплексонометрического определения общего кальция в сыворотке крови и смешанной слюне с использованием в качестве индикаторов: мурексида и флюорексона [108]. Необходимым условием определения является контроль кислотности среды.

Спектроскопические методы широко используют для определения общего кальция в биологических жидкостях.

Авторами [108] проведено сравнительное исследование содержания кальция в смешанной слюне детей методами спектрофотометрии пламени и комплексонометрии. Смешанную слюну без стимуляции натошак собирали у 154 школьников Архангельска в возрасте 7 – 15 лет. Полученные данные при сравнительном исследовании содержания общего кальция, позволяют говорить о хорошем совпадении результатов.

С целью выяснения нарушения гомеостаза кальция при множественном кариесе зубов у детей 3, 6 и 12 лет, проведено определение содержания общего кальция в смешанной слюне и сыворотке методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии [109]. При этом наблюдали незначительное увеличение $Ca^{общ}$.

Проведено определение концентрации кальция в сыворотке крови у 144 обследованных детей (здоровых и при некоторых формах патологии внутренних органов) методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии [110]. Несмотря на сохранение средних значений в границах нормы, патологические состояния сопровождаются увеличением концентрации кальция в сыворотке.

Особенности суточной динамики обмена кальция у женщин из разных климатогеографических регионов в различные фазы менструального цикла исследовали авторы [111]. Определение Ca в смешанной нестимулированной слюне проводилось на атомно-абсорбционном спектрофотометре. Выявлено, что время усиленной экскреции кальция со слюной наблю-

дается в утренние часы, с 05 до 11 часов, а время снижения экскреции биоэлемента приходится на дневные часы.

Определение кальция в сыворотке крови методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии проведено в работе [112]. Использовали дифракционный атомно-эмиссионный спектрометр с дуговым источником возбуждения спектров. Сухое озоление проб сыворотки проводили в кварцевой печи в присутствии графитового порошка в качестве коллектора при $t \leq 450$ °С в течение двух часов.

Авторами [87] был исследован состав ротовой жидкости в зависимости от результатов лечения пациентов со слюнокаменной болезнью (образование камней). Определение содержания кальция в смешанной слюне проводили спектрофотометрическим методом по реакции взаимодействия Ca^{2+} с о-крезолфталеинкомплексом в щелочной среде. Концентрация кальция у больных в ротовой жидкости была понижена ($0,64 \pm 0,11$ ммоль/л) по сравнению с контрольной группой ($1,875 \pm 0,125$ ммоль/л).

Методы прямой потенциометрии. Особенно важным является определение ионизированного кальция в крови и смешанной слюне. Методы прямой ионометрии позволяют определить концентрацию ионизированной фракции. Для определения ионов кальция в крови применяют электроды с пластифицированными мембранами [113]. В качестве ионофоров применяют ЕТН 1001–3,6–диоксаоктандиамид, диоктилфосфат кальция, бис-(дип-октилфенилфосфат) кальция. Описано применение $\text{Ca} - \text{СЭ}$ в составе анализаторов [48].

В работе [109] концентрацию Ca^{2+} в смешанной нестимулированной слюне устанавливали потенциометрическим методом с помощью ионоselectивных электродов. Выявлена прямая зависимость концентрации Ca^{2+} от интенсивности кариеса.

Исследовано влияние продолжительной, в течение 90 минут, физической нагрузки мощностью $17 \text{ кгм} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{кг}^{-1}$ на содержание Ca^{2+} в крови у тре-

нированных на выносливость спортсменов и у нетренированных лиц [114]. Обнаружено уменьшение концентрации ионизированного Ca^{2+} в крови при физической нагрузке. Содержание Ca^{2+} измеряли методом прямой потенциометрии с использованием ионоселективных электродов.

Результаты определения концентрации Ca^{2+} в сыворотке крови у больных с ангинами и паратонзиллитами методом прямой ионометрии представлены в работе [115]. Применение ионоселективного полевого транзистора в нефрологии для определения ионов калия в плазме крови описано авторами [116].

Несмотря на актуальность ионометрического определения кальция в биологических объектах, имеются только единичные работы в этом направлении.

Преимуществами ионометрического метода определения электролитов крови являются: простота, экспрессность, малая трудоемкость процедуры определения; доступность аппаратного оформления, возможность автоматизации; малый объем пробы; безагрегатное исследование “живого” объекта; уникальная возможность непосредственного измерения ионизированной формы, имеющей наибольшее физиологическое значение [44,48,115].

Основные методы определения фракций общего и ионизированного кальция в биологических жидкостях организма представлены в табл.3.

Таблица 3

Методы определения фракций общего и ионизированного кальция в биологических жидкостях

Исследуемый объект	Метод определения	Отбор проб	Содержание кальция		Вывод	Литература
			Ca ^{общ}	Ca ²⁺		
1	2	3	4	5	6	7
Слюна 154 школьников Архангельска в возрасте 7-15 лет	Пламенная фотометрия (ПФ), комплексонометрия (К)	Смешанная слюна без стимуляции в количестве 10-15 мл подвергалась центрифугированию при 3000 об/мин в течение 10 мин	0,0405± 0,001 г/л (ПФ) 0,0396± 0,001 г/л (К)		Результаты полученные различными методами совпадают	97
Слюна здоровых людей	Пламенная фотометрия	Слюну разводят в 10 раз (0.5 мл слюны и 4,5 мл бидистиллированной воды)	Норма: 0,039±0,002 г/л или 0,97±0,05 ммоль/л		Разработана методика определения общего кальция в слюне	108
Слюна и сыворотка крови детей 3, 6 и 12 лет с различной интенсивностью кариеса	Ca ^{общ} – фотометрия, а Ca ²⁺ - потенциометрия	Смешанная нестимулированная слюна	3 года слюна: 0,91-1,02 сыворотка: 2,53-2,59 6 лет слюна: 0,9-1,04 сыворотка: 2,52-2,56 12 лет: слюна: 0,93-1,12 сыворотка: 2,61-2,65	3 года: слюна: 0,5-0,74 сыворотка: 1,16-1,24 6 лет: слюна: 0,51-0,81 сыворотка: 1,16-1,25 12 лет: слюна: 0,93-1,12 сыворотка: 2,61-2,65	У детей 3, 6 и 12 лет с множественным кариесом определяется сдвиг гомеостаза Ca, который сопровождается перераспределением его фракций в смешанной нестимулированной слюне с резким повышением Ca ²⁺ при незначительном увеличении Ca ^{общ}	109

1	2	3	4	5	6	7
Сыворотка крови здоровых детей и при некоторых формах патологии внутренних органов	Атомно-абсорбционная спектрофотометрия	Пробу крови брали утром натощак из локтевой вены в	моль/л Ночной энурез 2,3±0,23 Гастродуоденит 2,0±0,3 Целиакия 2,0±03 Васкулит 2,1±0,3 Анемия 2,0±02		Меньшая, чем в контроле, концентрация ионов кальция выявлена при целиакии, гастродуодените, васкулите и анемии	110
Смешанная слюна женщин	Атомно-абсорбционная спектрофотометрия	Смешанная слюна собиралась без стимуляции			Усиление экскреции кальция со слюной наблюдается в утренние часы, с 05 до 11 часов, а время снижения приходится на дневные и вечерние часы	111
Сыворотка крови здоровых людей	Атомно-эмиссионная спектрометрия	Сухое озоление проб сыворотки крови проводили в кварцевой печи в присутствии графитового порошка при $t \leq 450^\circ\text{C}$ в течение двух часов	$C_{\text{cp}}(\text{Ca}) = 130 \text{ мг/л}$		Разработана методика определения кальция в сыворотке крови человека	112
Слюна пациентов со слюнокаменной болезнью (СКБ)	Спектрофотометрия	Смешанная нестимулированная слюна	ммоль/л больные: 0,64±0,11 контроль: 1,875±1,125		У пациентов со СКБ содержание Са по сравнению с контрольной группой существенно понижено	87

Продолжение табл.3

1	2	3	4	5	6	7
Капиллярная кровь из пальца	Прямая потенциометрия	Забор крови осуществляли до физической нагрузки и после		ммоль/л спортсмены: до-0,917; после-0,89 студенты: до-0,917 после-0,98	В контрольной группе концентрация кальция Ca^{2+} при физической нагрузке увеличивалась	114
Сыворотка крови больных ангинами и паратонзиллитами	Прямая потенциометрия	Сыворотку крови в количестве 0,2 мл разбавляли до 1 мл водой, подкисляли HCl до pH=4,0		ммоль/л №1 0,59±0,03 №2 0,56±0,02 №3 0,70±0,03 №4 0,21±0,02 №5 0,70±0,03	Наибольшее диагностическое значение имеет активность свободных ионов	115

Итак, для определения кальция в биосредах используются различные варианты спектроскопических методов, комплексонометрия и ионометрия. Ионометрия позволяет определить ионизированную форму кальция (II), которая является физиологически активной.

6.5. Особенности проницаемости мембран эритроцитов для воды

Несмотря на довольно многочисленные исследования транспорта катионов через мембрану эритроцитов, недостаточно изучен вопрос о проницаемости эритроцитарных мембран для воды. Вместе с тем объёмно-жидкостный фактор играет немаловажную роль.

Методом ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) в работе [116] была изучена диффузионная ПЭМ для воды в зависимости от уровня повышенного артериального давления. Количественной оценкой ПЭМ для воды служило время обмена. Сущность её состоит в измерении с помощью ЯМР времени поперечной магнитной релаксации ядер водорода молекул воды в крови, обогащенной парамагнитными ионами.

Для изучения диффузии воды в эритроциты человека после обработки их сульфгидрильными реагентами использовали метод ЯМР [185]. Показано, что наличие реагентов не влияло на диффузию воды.

Используя также метод ЯМР, определяли величину диффузионной проницаемости воды. Авторы [118] установили, что величина проницаемости воды варьируется и увеличивается с температурой.

Ряд работ был посвящён осмотической проницаемости эритроцитов [119,120]. С целью изучения осмотической проницаемости эритроцитов для воды авторы [120] использовали оптическую систему, в которой рассеяние света, проходящего через суспензии эритроцитов, изменяется в зависимости от изменений объёма взвешенных клеток.

На проницаемость эритроцитарных мембран влияет температура и ионная сила среды. Так, например, в работе авторов [119] были определены коэффициенты проницаемости $[\text{H}^3]_2\text{O}$, $[\text{C}^{14}]$ -антипурина, $[\text{C}^{14}]$ -ацетамида и гомологического ряда $[\text{C}^{14}]$ -спиртов в диапазоне температур 10-37° С. Для всех спиртов (кроме гексанола) коэффициенты проницаемости были максимальными при 37° С. Установлено, что проницаемость липофильных веществ через мембрану эритроцитов коррелирует как с растворимостью вещества в липидах, так и с размерами молекулы вещества.

Авторами [121] показано, что Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , сорбируясь на мембране, существенно изменяют её проницаемость для воды и ионов, а также механические свойства. Ионы K^+ и Ca^{2+} придают реконструированным эритроцитам криолабильные свойства, в то время как Na^+ и Mg^{2+} способствуют их криорезистентности [122].

Для исследования проницаемости мембран эритроцитов применим метод спектра мутности – метод исследования структурно-сложных дисперсных систем [123]. Данный метод нашёл применение для анализа биологических систем – клеток тканей, вирусов и бактерий [124]. Имеются также предложения об использовании данного метода для исследования физико-химических свойств эритроцитов крови [125,126].

Авторами [127-130] метод спектра мутности применен для исследования проницаемости мембран эритроцитов для воды практически здоровых лиц и больных с инфекционно-соматической патологией. При этом оценивались физико-химические параметры эритроцитов: средний радиус эритроцита, средний объем эритроцита, относительный и абсолютный показатели преломления эритроцитов, концентрация и содержание сухого вещества в эритроците, содержание воды в эритроците, плотность эритроцита.

Для оценки нарушений проницаемости мембран эритроцитов авторами [130] предложен показатель проницаемости мембран эритроцитов,

который представляет собой отношение содержания воды к концентрации сухого вещества в эритроците. Указанные параметры оценивались для больных в период разгара болезни и в период ранней реконвалесценции. Установлено, что на фоне антибактериальной терапии у больных при различных инфекционно-соматических патологиях происходит снижение содержания воды в эритроцитах, повышение концентрации сухого вещества в эритроцитах и нормализация показателя проницаемости мембран эритроцитов. Вероятно, это связано с действием антибактериального препарата на возбудителя с последующей ликвидации токсемии, что приводит к восстановлению проницаемости мембран эритроцитов.

Таким образом, можно заключить, что мембраны эритроцитов проницаемы для неорганических, органических веществ. Особую значимость при различных инфекционных заболеваниях имеет определение содержания воды в эритроцитах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Б. Албертс, Д. Брей, Дж. Льюис и др. Молекулярная биология клетки. в 3-х томах. М.: Мир, 1994.
2. Бергельсон Л.Л. Мембраны, молекулы, клетки. М: Наука. 1982. 181 с.
3. Казначеев В.П., Дзизинский А.А. Клиническая патология транспиллярного обмена. М.: 1975. 249 с.
4. Казначеев Л.М., Парфенов А.С., Стороженко Л.Г. Реологические свойства крови у больных с культями конечностей и сопутствующей ишемической болезнью сердца // Тер. архив. 1997. №5. С.69-71.
5. De Franeschi L., Bachir D. Oral magnesium supplements reduce erythrocyte dehydration in patients with sickle cell disease // J. Clin. Invest. 1997. V.100. №7. P.1847-1852.

6. *Wolf M.V., Porter L.P., Watson P.D.* Effect of elevated venous pressure on capillary permeability in cat hindlimbs // Amer. J. Physiol. 1989. V.257. №6. Pt.2. P.2025-2032.

7. *Зайцева И.А., Кулапина О.И., Королева С.А.* Методы исследования капиллярной проницаемости // Деп. В ВИНТИ, М. №1507-В98-36с.

8. *Кагава Я.* Биомембраны. М.: Высшая школа. 1985. 303 с.

9. *Михайлович В.А., Марусанов В.В., Бичун А.Б. и др.* Проницаемость эритроцитарных мембран и сорбционная способность эритроцитов - оптимальные критерии тяжести эндогенной интоксикации // Анестезиол. и реаниматология. 1993. №5. С.66-69.

10. *Markle Ronald A., Boyd M.L., Coryell V H.* Substance P increases rat aortic albumin permeability // Life Sci. 1990. V. 46. №13. P. 965-696.

11. *Антонова Т.В., Николаенко С.Л., Лиознов Д.А.* Оценка течения инфекционного процесса по состоянию мембран лимфоцитов периферической крови // Клин.лаб.диаг. 1999. №7. С.23-24.

12. *Эстрин В.В., Муравьев О.В., Комаров А.Ф.* Влияние гемосорбции и ультрафиолетового облучения крови на морфологические свойства эритроцитов при сепсисе у новорожденных // Анестезиология и реаниматология. 1993. №2. С.40-43.

13. *Муравьев А.В., Зайцев Л.Г., Муравьев А.А и др.* Микрореологические свойства разных популяций эритроцитов у людей с повышенным артериальным давлением и у физически активных лиц // Физиология человека. 2000. Т.26. №4. С.101-105.

14. *Атауллаханов Ф.И., Бутылин А.А., Витвицкий В.М и др.* Физическая биохимия крови: от описания к пониманию // Гематол. и трансфузиол. 2008. Т.53. №5. С.42-48.

15. *Матюшичев В.Б., Шамратова В.Г.* Участие лейкоцитов в контроле электрокинетических свойств эритроцитов // Физиология человека. 2008. Т.34. №2. С.77-82.

16. *Матюшичев В.Б., Шамратова В.Г.* Механизмы изменений электрофоретической подвижности эритроцитов при нефропатологии // Цитология. 1996. Т.38. №1. С.85.

17. *Казеннов А.М., Маслова М.Н.* Влияние мембранного скелета безъядерных эритроцитов на свойства транспортных АТФаз // Цитология. 1991. Т.3. №11. С.32-41.

18. *Казеннов А.М., Маслова М.Н.* Структурно-биохимические свойства мембраны безъядерных эритроцитов // Физиологический журнал СССР им. И.М.Сеченова. 1987. Т.7. №12. С.1587-1594.

19. *Громов П.С., Шандала А.М., Ковалев Л.И. и др.* Изучение белков мембран эритроцитов человека методом двумерного электрофореза // Бюл. экспер.биологии и медицины. 1986. №7. С.28-30.

20. *Судаков К.В.* Физиология. Основы и функциональные системы. М.: Медицина, 2000. 784 с

21. *Краев А.В.* Анатомия человека. М.: Медицина, 1978. 560 с.

22. *Гаврилова О.К.* Справочник по переливанию крови и кровезаменителей. М.: Медицина. 1982. 304с.

23. *Ткаченко Б.И.* Основы физиологии человека. Санкт-Петербург: Международный фонд истории науки. 1994. Т.1. 567 с.

24. *Алимова Е.К.* Физиологические показатели организма здорового человека: Морфологический состав и биохимические показатели крови. Ростов н/Д. 1985. 84 с.

25. *Захаров В.Б.* Анатомия и физиология человека. М.: Просвещение. 2000. 288 с.

26. *Будылина С.М., Дегтярев В.П.* Физиология челюстно-лицевой области. М.: Медицина. 2000. 352 с.

27. *Боровский Е.В., Леонтьев В.К.* Биология полости рта. М. Медицина. 1991. 304 с.

28. *Денисов А.Б.* Слюнные железы, слюна. М.:РАМН. 2003. ч.1. 136с., ч.2. 52с.

29. *Агаджаян Н.А., Тель Л.З., Циркин В.И., Черноокова С.А.* Физиология человека. Санкт-Петербург: Сотис. 1998. 537 с.

30. *Батуев А.С.* Биология. Человек / Словарь-справочник. М.: Дрофа. 2000. 160 с.

31. *Марри Р., Гриннер Д., Мейес П. и др.* Биохимия человека. М.: Мир. 1993. Т.2. 415 с.

32. *Анохин П. К., Орлов И.В.* Большая медицинская энциклопедия. 1992.870 с.

33. *Сыромятникова Н.В., Гончарова В.А., Котенке Т.В.* Метаболическая активность легких. Л.: Медицина. 1987. 468 с.

34. *Карпищенко А.И.* Медицинская лабораторная диагностика. Справочник. С.-П.: Интермедика.1997. 304 с.

35. *Шустов В.Я.* Клиническая гематология. Саратов. Изд-во Саратов.ун-та. 1994. 240 с.

36. *Кисляк Н.С., Ленская Р.В.* Клетки крови у детей в норме и при патологии. М.: Медицина.1978. 256 с.

37. *Коротько Г.Ф.* Секретция слюнных желез и элементы саливадиагностики. М.: РАЕН. 2006. 195 с.

38. *Бабаева А.Г., Шубникова Е.А.* Структура, функция и адаптивный рост слюнных желез. М.: Изд. МГУ, 1979. 192 с.

39. *Колб В.Г., Камышников В.С.* Справочник по клинической биохимии. Минск: Беларусь. 1982. 366 с.

40. *Гаврилова О.А.* Количественная характеристика физико-химических свойств ротовой жидкости у дошкольников // Стоматология.- 2004. №2. С.54-56.

41. *Е.М. Лакин, М.М. Зорян, М.М. Кац и др.* Определение содержания лекарственных веществ в слюне в клинических и экспериментальных ис-

следованиях фармакокинетики // Фармакология и токсикология. 1987. Т.50. №4. С.93-100.

42. Лабораторные методы исследования в клинике / Справочник: под ред. проф. В.В. Меньшикова. М.: Медицина. 1987.368 с.

43. *Коркоташвили Л.В., Комарова Л.Г.* Биохимические параметры слюны здорового ребенка // Лабор.дело. 1988. №12. С.22-23.

44. *Хаваш Е.* Ионно- и молекулярно-селективные электроды в биологических системах. М.: Мир.1988. 221с.

45. *Зайцева И.А., Кулапина Е.Г., Кулапина О.И. и др.* Определение катионных компонентов крови с использованием ионоселективных электродов // Деп.в ВИНТИ. М. 14.03.97.№776-3-97. 23 с.

46. *Зайцева И.А., Кулапина Е.Г., Кулапина О.И. и др.* Сенсоры для определения некоторых органических и неорганических веществ в крови// Деп. в ВИНТИ. М. №21. 67 В-97. 24 с.

47. *Burnett R.W., Covington A.K., Fogh Andersen N.* Use of Ion-Selective Electrodes for Blood-Electrolyte Analysis // Clin. Chem. Lab. Med.-2000. V.38. №4. P.363.

48. *Кулапина Е.Г., Митрохина С.А., Кулапина О.И.* Ионоселективные электроды в анализе электролитов крови (обзор) // Заводск.лаборатория. Диагностика материалов. 2005. Т.71. №7. С.3-11.

49. *Bakker E., Diamond D., Levenstam A., Pretsch E.* Ion sensors: current limits and new trends // Anal. Chem. Acta. 1999. V. 393. №1-3. P.11-18.

50. *Pineros M.A., Shaff J.E., Kochian L.V., Bakker E.* Selectivity of Liquid Membrane N,N,N',N'- Tetrabutyl- 3,6-dioxaoctanedithioamide // Electroanalysis. 1998. V.10. №14. P.937-941.

51. *Scheipers A., Wabmus O., Sundermeier C., et al* Potentiometrik ion-selektive silicon sensors for the on-line monitoring of blood electrolytes // Anal. Chim. Acta. 2001. V. 439. №1. P.29-38.

52. *Rumenjaka V., Milardovich S., Kruhaks I., Grabarich B.S.* The study of some possible measurement errors in clinical blood electrolyte potentiometric (ISE) analysers // *Clinika Chimica Acta*. 2003. V. 335. №1-2. P.75-81.

53. *Oliveira C.M., Rebelo M.J., Camoes M.F.* Factors Affecting the Potentiometric Evaluation of K^+ in Protein Containing Solution // *Electroanalysis*.- 1999. V.11. №10-11. P.825-828.

54. *Бышевский А.Ш., Терсенов О.А.* Биохимия для врача. Екатеринбург: Уральский рабочий. 1994. 384 с.

55. *Лопина О.Д.* Взаимодействие каталитической субъединицы Na,K -АТФазы с клеточными белками и другими эндогенными регуляторами // *Биохимия*. 2001. Т.66. №10. С.1389-1400.

56. *Рязанцева Н.В., Новицкий В.В.* Структурные нарушения и изменения активности Na,K -АТФазы в мембране эритроцитов у пациентов с невротическими расстройствами // *Бюлл. exper. биол. и мед.* 2002. Т.134. №7. С.85-88.

57. *Гурло Т.Г., Аксенцев С.Л., Окунь И.М. и др.* Участие мембранного каркаса и интермедиатов фосфолипидного обмена в объемной регуляции Na^+ , K^+ , $2Cl^-$ – и K^+ , Cl^- – котранспорта в эритроцитах крысы // *Биол. мембраны*. 1991. Т.8. №8. С.870-875.

58. *Маршалл В.Дж.* Клиническая биохимия. С.-Пб.: Невский диалект. 1999. 368 с.

59. *Комаров Ф.И., Коровкин Б.Ф., Меньшиков В.В.* Биохимические исследования в клинике. Элиста: Джангар. 1998. 250 с.

60. *Фролькис В.В., Кобзарь А.Л., Соколова О.В.* Инвентарный механизм гормональной регуляции Na,K -АТФазы // *Бюлл. exper. биол. и мед.* 1996. №7. С.9-11.

61. *Замай Т.Н., Титова Н.М., Замай А.С. и др.* Влияние алкогольной интоксикации на содержание воды и активность Na,K -АТФазы и Са-

АТФазы в головном мозге крыс // Бюлл. exper. биол. и мед. 2002. Т.134. №12. С.627-629.

62. Колосова И.А., Бернхард Й., Орлов С.Н. и др. Роль GTP-связывающих белков в регуляции активации Na^+/H^+ -обмена и Na^+ , K^+ , 2Cl^- -котранспорта: действие фторид-иона // Биохимия. 1993. Т.58. вып.3. С.457-460.

63. Макаров В.Л. Модуляция активности Na^+ , K^+ -насоса и Na^+/Li^+ -обмена в эритроцитах кроликов на разных стадиях кормления холестерином // Биохимия. 1995. Т.60. вып.9. С.1468-1475.

64. Кубатиев А.А., Рудько И.А., Ермоленко В.М. Влияние рекомбинантного человеческого эритропоэтина на скорость Na^+/H^+ -обмена в эритроцитах больных хронической почечной недостаточностью, леченных гемодиализом // Бюлл. exper. биол. и мед. 1997. №12. С.613-615.

65. Пинелис В.Г., Лоншамп М.О., Шульц Ж. и др. Влияние эндотелина на Na^+/H^+ -обмен в гладкомышечных клетках сосудов // Бюлл. exper. биол. и мед. 1992. №12. С.594-597.

66. Кубасов И.В., Кривой И.И., Лопатина Е.В. Роль Na,K -АТФазы в пресинаптическом последствии экзогенного ацетилхолина в диафрагме крысы // Бюлл. exper. биол. и мед. 1997. №5. С.531-534.

67. Рубцов А.М., Личунь Я., Лопина О.Д. и др. Исследование вращательной подвижности мембраносвязанной Na,K -АТФазы // Биохимия. 1994. Т.59. №12. С.1900-1909.

68. Акимова О.А., Долгова Н.В., Маст Н.В. и др. Выявление белков, взаимодействующих с Na,K -АТФазой // Биохимия. 2003. Т.68. С.1271-1279.

69. Драбкина Т.М., Кривой И.И. От разнообразия молекулярных форм к функциональной специализации олигомерных белков. Никотиновый холинорецептор, ацетилхолинэстераза и Na^+ , K^+ -АТФаза // Цитология. 2004. Т.46. №2. С.89-91.

70. Асташев М.Е., Казаченка В.Н., Гриневич А.А. Влияние K^+ как проникающего иона на активность одиночных K^+ -каналов // Биол. мембраны. 2004. Т.21. №3. С.233-240.

71. Щербаков А.А., Чизмаджев Ю.А., Лени А.А. и др. Импедансная спектроскопия транспорта ионов натрия в Na^+ , K^+ -АТФазе // Биол. мембраны. 2005. Т.22. №6. С.511-523.

72. Аюян А.Г., Соколов В.С., Апель Х.-Ю. Влияние молей холина на скорость лимитирующей стадии активного транспорта ионов натрия Na^+ , K^+ -АТФ-азой // Биол.мембраны. 2004. Т.21. №5. С.400-414.

73. Марахова И.И., Карицкая И.И., Виноградова Т.А. и др. Изменение транспортной активности натриевого насоса и уровня экспрессии Na^+ , K^+ -АТФазы при активации лимфоцитов человека // Цитологии. 2003. Т.45. №11. С.1149-1157.

74. Калинина Л.М., Чещевик А.Б., Гуль Л.М. Метод определения проницаемости мембран эритроцитов для моновалентных ионов // Лабор. дело. 1990. №10. С.53-55.

75. Рахимджанов А.Р., Шамсиев Э.С. Характеристика мембран эритроцитов здоровых людей // Лабор. дело. 1989. №8. С.22-24.

76. Калинина Л.М., Чещевик А.Б. Проницаемость мембран эритроцитов для моновалентных ионов у больных стабильной стенокардией // Вопросы мед. химии. 1991. №2. С.39-40.

77. Кавтарадзе В.Г., Надирадзе Н.И., Ломоури М.А. и др. Проницаемость мембран эритроцитов для одновалентных ионов натрия и калия с эссенциальной артериальной гипертензией и гипертензией почечного генеза // Кардиология. 1990. Т.30. №3. С.53-55.

78. Дмитриев Р.И., Пестов Н.Б., Корнеев Т.В. и др. Ca^{2+} - АТФ- аза секреторного пути, локализованная преимущественно в плазматической мембране // Биол. мембраны. 2003. Т.20. №6. С.480-485.

79. Прокопьева В.Д., Петрова И.В., Ситожевский А.В. и др. Исследование роли липидного матрикса и белков мембранного каркаса в регуляции Ca^{2+} -активируемых K^+ -каналов эритроцитов у больных алкоголизмом и сахарным диабетом 2 типа // Бюлл. exper. биол. и мед. 2002. №10. С.401-404.

80. Кубатиев А.А., Балашова Т.С., Балаболкин М.И. и др. Особенности транспорта K^+ через мембрану эритроцитов больных инсулинзависимым сахарным диабетом: влияние инсулинотерапии // Бюлл. exper. биол. и мед. 1996. №7. С.109-113.

81. Кочетков К.В., Казаченко В.Н., Маринов Б.С. Концентрационно-зависимые потенциация и ингибирование активности одиночных Ca^{2+} -активируемых K^+ -каналов флюфенамовой кислотой // Биол. Мембраны. 2000. Т.17. №2. С.223-233.

82. Борисов Ю.А., Соболева О.Ю., Суглобова Е.Д. Ионметрическое изучение потоков Na^+ и K^+ через мембрану эритроцитов человека, модифицированную нистатином // Цитология. 1991. Т.33. №1. С.24-31.

83. Наточин Ю.В., Шахматова Е.И., Баженова А.Ф. и др. Влияние добавления ионов Co^{2+} на осмоляльность и концентрацию ионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} в сыворотке крови у крыс // Физиол.журн. 1991. Т.77. №4. С.77-82.

84. Трчунян А.А., Василян А.В. АТФ-азная активность и транспорт K^+ в мембранах анаэробно выращенных *trk*-мутантов *Escherichia coli* // Биохимия. 1993. Т.58. №7. С.1062-1070.

85. Орлов С.Н., Покудин Н.И., Котелевцев Ю.В. Транспорт клаида, анионов и активность Na -насоса мембраны эритроцитов: три различных механизма регуляции внутриклеточным кальцием // Биохимия. 1987. Т.52. №8. С.1373-1386.

86. Пономаренко И.И. Содержание натрия в слюне при некоторых видах нервно-эмоционального труда студентов // Гигиена и санитария. 1982. № 5.1. С. 29-32.

87. *Афанасьев В.В., Ткаленко А.Ф., Абдусаламов М.Р.* Состав жидкости смешанной слюны в зависимости от результатов лечения пациентов со слюннокаменной болезнью с помощью метода сиалолитотрипсии // *Стоматология.* 2003. №5. С.36-38.

88. *Леонтьев В.К., Галиулинина М.В., Ганзина И.В. и др.* Структурные свойства смешанной слюны у лиц с кариесом при разных значениях индексов КПУ // *Стоматология.* 2002. №4. С.29-30.

89. *Мерзон А.К., Коломиец В.В., Дидина С.Е.* Кальциемия: методологические и методические аспекты // *Лабор. дело.* 1985. №5. С.264-268.

90. *Зефиоров А.Л., Абдрахманов М.М., Григорьев П.Н. и др.* Внутриклеточный кальций и механизмы эндоцитоза синаптических везикул в двигательном нервном окончании лягушки // *Цитология.* 2006. Т.48. №1. С.34-38.

91. *Асташкин Е.И., Беликова Н.А., Тилькунова Н.А. и др.* Система выведения Ca^{2+} из цитоплазмы через плазматическую мембрану лимфоцитов человека и влияние на ее активность аллицина // *Биол.мембраны.* 2003. Т.20. №4. С.341-348.

92. *Дерябина Ю.И., Исакова Е.П., Шурубор Е.И. и др.* Кальцийзависимая неспецифическая проницаемость внутренней митохондриальной мембраны не индуцируется в митохондриях // *Биохимия.* 2004. Т.69. С.1261-1270.

93. *Сарис Н.Е., Карафоли Э.* Роль митохондрий в перераспределении внутриклеточного кальция: исторический обзор // *Биохимия.* 2005. Т.70. №2. С.231-239.

94. *Маркевич Н.И., Корыстова А.Ф., Гринченко А.С.* Регуляция Ca^{2+} -каналов L-типа в кардиоцитах крысы // *Биол. мембраны.* 2000. Т.17. №1. С.88-101.

95. Максимюк О.П., Лозовая Н.А., Копаница М.В. и др. G-белок-опосредованное ингибирование кальциевых каналов N-и P/Q-типов // Биол. мембраны. 2002. Т.19. №1. С.42-48.

96. Вересов В.Г. Стохастическое имитационное моделирование прямого прохождения ионов Ca^{2+} и Na^+ через потенциал – зависимые кальциевые каналы // Биол. мембраны. 2003. Т.20. №6. С.504-515.

97. Солнцева Е.И., Буканова Ю.В., Скребицкий В.Г. Влияние ионов железа на кальциевые и калиевые каналы мембраны нейрона // Биол. мембраны. 2004. Т.21. №4. С.319-324.

98. Сторожевых Т.П., Пиннелис В.Г., Винская Н.П. и др. Ведущая роль Ca^{2+} - АТФ-азы плазматической мембраны в восстановлении Ca^{2+} - гомеостаза нейронов после глутаматного удара // Бюлл. exper. биол. и мед. 2003. Т.135. №2. С.162-165.

99. Бейлина С.И., Матвеева Н.Б., Ключева А.А. и др. Действие блокаторов кальциевых каналов плазматической мембраны на автоколебания сократительной активности и двигательное поведение плазмодия *Physarum polycephalum* // Биол. мембраны. 2004. Т.21. №2. С.112-119.

100. Сигова А.А., Зинченко В.П., Каймачников Н.П. Ca^{2+} - зависимость выхода Ca^{2+} из внутриклеточных запасов интактных и пермеабилizованных клеток асцитной карциномы Эрлиха // Биол. мембраны. 2000. Т.17. №2. С.207-216.

101. Векшина О.М. Роль сфингозина и его производных в регуляции Ca^{2+} - гомеостаза // Биол. мембраны. 2000. Т.17. №4. С.341-368.

102. Косенко Е.А., Венедиктова Н.И., Каминский Ю.Г. и др. Транспорт кальция через митохондриальную мембрану мозга крысы при гипераммонемии // Биол. мембраны. 2003. Т.20. №2. С.150-160.

103. Дмитриев Р.И., Пестов Н.Б., Корнеев Т.В., Сорокина Е.С., Казьмин А.А., Костина М.Б., Шахпаронов М.И. SPCA, Ca^{2+} - АТФ- аза сек-

реторного пути, локализована преимущественно в плазматической мембране. // Биол. мембраны. 2003. Т.20. №6. С.480-485.

104. *Вересов В.Г.* Молекулярные основы протонного блокирования Ca^{2+} -каналов L-типа. Моделирование методом броуновской динамики// Биол. мембраны. 2002. Т.19. №4. С.336-346.

105. *Рыбина В.В., Еленская И.А., Каймачников Н.П.* Регуляция активности Ca^{2+} -АТР-азы ионами Ca^{2+} и кальмодулином в эритроцитах человека при различном времени хранения // Биол. мембраны. 2001. Т.18. №4. С.287-293.

106. *Казаченко В.Н., Кочетков К.В.* Макси Ca^{2+} -активируемые K^{+} -каналы: структура и воротный механизм // Биол. мембраны. 2003. Т.20. №2. С.99-120.

107. *Марченко С.М.* Ацетилхолин и АТФ гиперполяризуют эндотелий, активируя различные типы Ca^{2+} -активируемых K^{+} -каналов // Бюлл. экспер. биол. и мед. 2002. Т.134. №11. С.490-498.

108. Современные биохимические методы исследования слюны в стоматологии / Методические рекомендации. М.: 1990. 24 с.

109. *Елизарова В.М., Петрович Ю.А.* Нарушение гомеостаза кальция при множественном кариесе зубов у детей // Стоматология. 2002. №1. С.67-71.

110. *Кузнецова А.А., Наточин Ю.В.* Изучение физико-химических параметров сыворотки крови и функции почек у детей при некоторых формах патологии внутренних органов // Физиология человека. 2004. Т.30. №3. С.103-109.

111. *Радьш И.В., Ходорович А.М., Старшинов Ю.П. и др.* Циркадные ритмы макроэлементного состава слюны у женщин из различных климато-географических регионов // Вестник Оренбург. Ун-та. 2004. №4. С.69-71.

112. *Полякова Е.В., Шуваева О.В.* Определение кальция, магния, железа, меди, цинка и фосфора в сыворотке крови методом дуговой

атомно – эмиссионной спектрометрии // Журн. аналит. химии. 2005. Т.60. №10. С.1054-1058.

113. Королева С.А., Кулапина Е.Г., Верижникова Е.В. Ионметрическое определение электролитов крови при патологии новорожденных // Современ. пробл. теор. и эксперим. химии. Саратов. 1999. С.30.

114. Меньшиков И.В. Свободные жирные кислоты и Ca^{2+} в плазме крови после продолжительной физической нагрузки у спортсменов, тренирующих выносливость // Физиология человека. 2004. Т.30. №4. С.124-129.

115. Кулапина О.И., Киричук В.Ф., Митрохина С.А. Определение диагностически значимых катионов в биологических средах с применением ионоселективных электродов // Органические реагенты в организованных средах. Саратов: Научная книга. 2003. С.272-273.

116. Borisov Yu., Bratov A., Gavrilenko P. et al. Application of an ion-selective field effect transistor with- a photocured polymer membrane in nephrology for determination of potassium ions in dialysis solutions and in blood plasma // Talanta. 2000. V.52. №3. P.533-538.

116а. Андреева И.Д., Давыдова Л.И., Ковалева О.Н. Проницаемость эритроцитарных мембран для воды при артериальной гипертонии. Данные эпидемиологического исследования // Терапевтический архив. 1986. 58. №II. С.42-44.

117. Bassingthwaigte J.B., Sparks H.V. Indicator dilution estimation of capillary endothelial transport // Annu. Rev. Physiol. 1986. V.48. P.321-334.

118. Benga G., Pop V.J., Popescu O., Borza V. On measuring the diffusional water permeability of human red blood cells and ghosts by nuclear magnetic resonance // J. Biochem. and Biophys. Meth. 1990. V. 21. № 2. P.87-102.

119. Garrick Rita Anne, Patel Balvant C, Chinard Francis P. Erythrocyte permeability to lipophilic solutes changes with temperature // Amer. J. Physiol. 1982. V. 242. №1. P.74-80.

120. *Terwilligen S.A.* Osmotic water permeability of human red cells // *J. Gen. Physiol.* 1981. V.77. №5. P.549-570.

121. *Селезнев С.А., Назаренко Г.И., Зайцев В.С.* Клинические аспекты миерогемодиализации. Л.: Медицина. 1985. 178 с.

122. *Смолин Ю.Н., Сарбаш В.И., Команов А.В. и др.* Влияние ионной силы среды на осмотические свойства эритроцитов // *Биофизика.* 1980. Т. 25. вып. 2. С.343-344.

123. *Кленин В.И.* Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: изд-во Саратов.ун-та. 1995. 736 с.

124. *Кленин В.И., Степовик Л.В., Хайруллина А.Б. и др.* Определение относительного показателя преломления, размеров и концентрации эритроцитов по спектру мутности // *Биофизика.* 1978. Т.23. вып.4. С.658-660.

125. *Хайруллина А.Б., Шумилина С.Ф.* Определение функции распределения эритроцитов по размерам методом спектральной прозрачности // *Журн. прикл. спектроскопии.* 1973. Т19. №2. С.340-343.

126. *Хайруллина А.Б., Шумилина С.Ф.* Способ определения полидисперсности и концентрации эритроцитов в цельной крови и тромбоцитов в тромбоцитарной массе // *Журн. прикл. спектроскопии.* 1973. Т19. №3. С.538-542.

127. *Зрячкин Н.И., Зайцева И.А. Кулапина О.И. и др.* Изучение проницаемости клеточных мембран эритроцитов у больных дифтерией ротоглотки методом спектра мутности // *Эфферентная терапия.* 2001. №3. С.63-66.

128. *Кулапина О.И., Киричук В.Ф., Утц И.А.* Экспресс-диагностика тонзиллярной патологии по проницаемости эритроцитарных мембран. Сб.науч.трудов «Клинич.лабор. диагн. и соврем.мед.технологии». Ставрополь: СТГМА. 2006. С.67-71.

129. Кулапина О.И., Утц И.А., Киричук В.Ф. Оценка течения инфекционного процесса по проницаемости эритроцитарных мембран // Клинич.лабор.диагностика. 2011. №3. С.33-36.

130. Кулапина О.И., Киричук В.Ф., Зайцева И.А., Утц И.А. Показатель проницаемости мембран эритроцитов при тонзиллярной патологии // Клинич.лабор.диагностика. 2006. №6. С.53-55.

Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

Учебное издание

*Кулапина Елена Григорьевна
Киричук Вячеслав Федорович
Кулапина Ольга Ивановна
Михалева Ольга Викторовна
Макарова Наталья Михайловна*

МЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ТЕХНОЛОГИИ,
АНАЛИЗЕ, МЕДИЦИНЕ

Оригинал-макет

Н.М. Макарова

Подписано в печать Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. Уч.-изд. л. Тираж . Заказ № .