

ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Белякова Наталья Васильевна

ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ И РАЗДЕЛЕНИЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И
СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ,
МОЗАИЧНЫХ И ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАНАХ

02.00.02 – аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
Бутырская Е.В.

Воронеж 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	9
1.1 Мембранные методы разделения в аналитической химии	9
1.2 Диффузия электролитов и неэлектролитов через ионообменные и мозаичные мембраны	16
1.3 Эффект Доннана.....	29
1.4 Углеродные наночастицы как сорбенты для концентрирования органических и неорганических соединений.....	32
1.4.1 Фуллерены и углеродные нанотрубки	32
1.4.2 Фуллерены в процессах пробоподготовки и в качестве стационарных фаз в хроматографии.....	34
1.4.3 Углеродные нанотрубки в процессах пробоподготовки и в качестве стационарных фаз в хроматографии.....	36
1.5 Взаимодействие углеродных нанотрубок с этиленгликолем	41
Выводы к главе 1	45
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	47
2.1 Объекты исследования	47
2.1.1 Ионообменные и мозаичные мембраны и подготовка их к работе	47
2.1.2 Этиленгликоль.....	50
2.1.3 Углеродные наночастицы.....	52
2.2 Методы исследования.....	57
2.2.1 Определение этиленгликоля в водном растворе редоксометрическим титрованием.....	57
2.2.2 Определение ионов Na ⁺ и K ⁺ методом фотометрии пламени	58
2.2.3 Определение характеристик твердофазной экстракции этиленгликоля и разделения этиленгликоля и хлорида калия на углеродных наночастицах.....	60
2.2.4 Диализатор и методика диализа	63

2.3 Статистическая обработка экспериментальных данных	67
ГЛАВА 3. ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ХЛОРИДА КАЛИЯ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ	69
Выводы к главе 3.....	81
ГЛАВА 4. РАЗДЕЛЕНИЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ДИАЛИЗОМ ЧЕРЕЗ МОЗАИЧНЫЕ И ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ	83
4.1 Перенос хлорида калия и хлорида натрия через мозаичные мембраны АК	83
4.2 Перенос этиленгликоля из водного раствора через мозаичную мембрану	92
4.3 Разделение водных растворов солей щелочных металлов и этиленгликоля диализом с мозаичными мембранами.....	93
4.4 Разделение ЭГ и солей щелочных металлов диализом с ионообменными мембранами	98
Выводы к главе 4.....	107
ВЫВОДЫ.....	109
СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ.....	111
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	113

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. Совершенствование методов извлечения гликолей и разделения их водно-солевых растворов является значимым вопросом для решения задач пробоподготовки и повышения аналитических свойств водно-гликолевых смесей. Этиленгликоль (ЭГ), соли щелочных металлов (LiCl, NaCl), а также их смеси используются для ингибирования техногенного гидратообразования при транспортировке природного газа [1]. Смесью минеральных солей и ЭГ присутствует в сточных водах производства антифризов и полиэфирных волокон. Одной из аналитических задач таких производств является контроль содержания ЭГ в его водно-солевых растворах.

Наиболее часто определение ЭГ в водных растворах проводится методом газовой хроматографии. При этом соль накапливается в инъекционных лайнерах хроматографической системы [2], что приводит к ошибкам определения. Поэтому необходимо проведение предварительной пробоподготовки водно-солевых смесей ЭГ, состоящей либо в удалении солей, либо в извлечении ЭГ.

Перспективными сорбентами для экстракции и разделения органических и неорганических химических соединений являются углеродные наночастицы (УНЧ). Выявлено, что их незначительные добавки (0,05 - 2%) в существующие материалы, в том числе в сорбенты, могут значительно улучшить их свойства. Сорбционные свойства УНЧ к этиленгликолю не исследованы, что обуславливает актуальность изучения взаимодействий ЭГ и УНЧ.

Эффективное разделение солей металлов и органических соединений по данным литературы наблюдается при диализе их растворов через дорогостоящие импортные мозаичные мембраны (ММ). В ООО "ИП "Щекиноазот" синтезированы относительно дешевые отечественные ММ марки АК. В литературе отсутствуют исследования по их применению для разделения органических соединений и солей металлов, что определяет актуальность такого исследования.

Зарубежными исследованиями выявлено, что эффективное разделение солей металлов и органических соединений наблюдается при диализе их водных растворов через импортные мозаичные мембраны (ММ). В ООО "ИП "Щекиноазот" синтезированы отечественные ММ марки АК. В литературе отсутствуют исследования по их применению для разделения органических соединений и солей металлов, что определяет актуальность такого исследования.

Извлечение ЭГ может быть выполнено методами экстракции, осаждения, дистилляции, хроматографии, электрохимическими методами. Экономическая предпочтительность и экологическая целесообразность метода диализа определяет актуальность совершенствования методов разделения водных растворов солей металлов и ЭГ безреагентным методом диализа.

Целью диссертационной работы является разработка способа твердофазной экстракции этиленгликоля из водного раствора углеродными наночастицами и способов разделения солей щелочных металлов и ЭГ на углеродных нанотрубках и диализом его водно-солевых растворов с мозаичными и ионообменными мембранами.

Для достижения поставленной цели решены задачи:

1. Исследование взаимодействий ЭГ с УНЧ различных производителей и выявление эффективных УНЧ для целей его твердофазной экстракции из водно-гликолевых растворов и разделения водно-солевых растворов ЭГ.
2. Исследование переноса солей и ЭГ из водных и водно-солевых растворов через мозаичные мембраны АК и ионообменные мембраны МК-40, МА-41.
3. Компьютерное моделирование взаимодействий ЭГ – УНТ в водном растворе методами квантовой химии.
4. Разработка способов твердофазной экстракции и разделения ЭГ и солей щелочных металлов и экспериментальное определение характеристик экстракции и разделения.

Научная новизна работы.

1. Установлено, что наиболее эффективными УНЧ для целей твердофазной экстракции ЭГ и разделения водно-солевых растворов ЭГ являются углеродные нанотрубки (УНТ) ДЕАЛТОМ.

2. Методами квантовой химии выявлено, что на углеродных нанотрубках существуют энергетически неравноценные адсорбционные центры, и адсорбция ЭГ на данных центрах имеет мономолекулярный характер.

3. Показано, что наличие в ММ катионо- и анионообменных областей обеспечивает эффективный перенос через данную мембрану солей щелочных металлов, что не имеет места для ионообменных мембран вследствие эффекта доннановского исключения. Эффективный перенос солей через ММ и низкоэффективный перенос ЭГ служит основой способа их разделения.

4. Установлено, что мозаичная мембрана АК 45 наиболее эффективна для разделения солей щелочных металлов и ЭГ, что обусловлено почти одинаковым процентным соотношением в ионообменном материале данной мембраны катионообменных и анионообменных областей. Наиболее эффективными ионообменными мембранами для целей разделения является мембрана МК-40 в К-форме, что обусловлено отрицательным типом гидратации данного катиона, приводящего к снижению вязкости водно-солевого раствора ЭГ в порах мембраны.

Практическая и теоретическая значимость.

1. Углеродные наносорбенты с высоким сродством к ЭГ могут быть использованы для концентрирования водно-гликолевых растворов и разделения водных растворов, содержащих смесь ЭГ и солей металлов, а также в качестве модификаторов существующих сорбентов для целей аналитической химии и хроматографии.

2. Выявленные углеродные наносорбенты с высоким сродством к ЭГ могут быть применены для улучшения эксплуатационных характеристик антифризов на основе ЭГ, поскольку допирование теплоносителей углеродными нанотрубками, обладающими высоким коэффициентом теплопроводности, существенно улучшает их свойства.

3. Результаты работы могут быть использованы для извлечения этиленгликоля из сточных вод различных производств, использующих ЭГ, для его последующего использования или безопасной утилизации.

4. Установление механизма взаимодействия ЭГ – УНТ является значимым для понимания природы влияния УНТ на свойства сорбентов и антифризов, допированных нанотрубками

5. Выявление природы эффективного разделения ЭГ и солей металлов на мозаичных и ионообменных мембранах является значимым для направленного выбора мембранных систем для эффективного разделения аналитов.

Положения, выносимые на защиту.

1. Твердофазная экстракция ЭГ и разделение водного раствора хлорида калия и этиленгликоля на углеродных нанотрубках Деалтом характеризуется высокой степенью экстракции (86-94%) и разделения (>7), что обусловлено гидрофобно-гидрофильными взаимодействиями в системе "этиленгликоль-вода-хлорид калия-УНТ".

2. Способ разделения этиленгликоля и солей щелочных металлов диализом с мозаичными мембранами, основанный на незначительном переносе через них ЭГ и эффективном переносе солей, что обусловлено отсутствием эффекта исключения электролита из фазы мозаичной мембраны

3. Способ разделения этиленгликоля и солей щелочных металлов диализом с ионообменными мембранами, основанный на эффективном переносе через них этиленгликоля и отсутствии переноса солей вследствие эффекта доннановского исключения, а также использованием периодического режима диализа без протока, увеличивающего движущую силу диализа.

Структура и объем диссертации. Представлена введением, 4-мя главами, выводами, списком цитируемой литературы (185 ист.). Работа изложена на 133 стр. машинописного текста, содержит 36 рисунков, 18 таблиц.

Публикации. Основные положения работы изложены в 15 работах, из них 7 статей опубликованы в журналах, включенных в перечень ВАК РФ.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены на следующих конференциях и симпозиумах: IV Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах ФАГРАН-2008» (Воронеж, 2008); XIII Международной конференции «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (ИОНИТЫ – 2011)» (Воронеж, 2011); Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием (Краснодар, 2012); XIV конференции «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (ИОНИТЫ – 2014)» (Воронеж, 2014); III Всероссийский симпозиум «Кинетика и динамика обменных процессов» (Воронеж, 2014); Международной конференции «Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes» (Сочи, 2015); Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2015); II Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (Краснодар, 2015); VII Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах: ФАГРАН-2015» (Воронеж, 2015).

Личный вклад автора состоял в постановке и выполнении эксперимента, участии в интерпретации результатов, написании статей, подготовке докладов и выступлении на конференциях.

Работа поддержана ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы», Соглашение №14.574.21.0112 от 21.10.2014, идентификатор проекта RFMEFI57414X0112.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Мембранные методы разделения в аналитической химии

Разработка новых аналитических методов является актуальной задачей аналитической химии, важность которой подчеркнута академиком Ю.А. Золотовым, выделившим следующие функции аналитической химии: 1) решение общих вопросов анализа; 2) разработка аналитических методов; 3) решение конкретных задач анализа [3]. Аналитические методы делятся на методы пробоподготовки и методы проведения анализа. Существенная роль в решении проблем пробоподготовки принадлежит методам разделения, что определяет актуальность разработки и совершенствования методов разделения смесей.

В настоящее время существует множество различных методов разделения веществ, и их количество постоянно растет [3-5]. Эти методы позволяют решать проблемы пробоподготовки в лабораторных и промышленных анализаторах независимо от сложности заложенных в них принципов определения веществ, начиная с химических сенсоров и кончая хромато-масс-спектрометрами [6].

Мембранные методы разделения позволяют, например, решать задачи предподготовки при определении газообразных или легколетучих веществ. Объекты анализа мембранных методов – содержащие их газообразные и жидкие среды. Решение подобных задач основано на применении газодиффузионных методов.

Для мембранных методов характерна простота и компактность аппаратного оформления, экологическая чистота, непрерывность процесса, возможность автоматизации, что определяет их преимущества. Именно это привело к быстрому развитию и использованию обратноосмотического и электродиализного опреснения природных вод, электродиализной очистки и концентрирования различных примесей из сточных вод. Также мембранные методы разделения широко применяются для разделения смесей газов, для получения ферментов ультрафильтрацией и т.д. Мембранная технология может заменить

традиционные методы разделения - испарение, ректификацию, экстракцию [6]. Также она используется в областях, где традиционные методы являются малоэффективными, например, при разделении продуктов в процессах электролиза, при проведении реакций ионного замещения, использовании мембран в топливных элементах.

Мембранные методы разделения отличаются типом используемых мембран и механизмом массопереноса веществ через мембраны. [7].

Массоперенос через мембрану осуществляется посредством 3 механизмов:

- молекулярная диффузия - движущей силой является градиент химического потенциала и температуры;

- электромиграция заряженных частиц в электрическом поле, которое возникает при разности потенциалов между границами раздела фаз или с помощью внешнего источника тока.

- конвективный перенос совместно с движущей средой, в которой находится выделяемое вещество.

Газодиффузионные методы. Методы газодиффузионного выделения по определению применяются для выделения веществ, существующих в газообразном состоянии. Изначально они могут находиться в газовой фазе или в водных растворах. При этом в растворенном состоянии они могут существовать в форме тех же химических соединений, как и в газовой фазе, или в других формах, характерных для данного вещества в водных растворах. Для интенсификации процесса массопереноса нужно учитывать следующие факторы:

- 1) Наибольшая эффективность массообмена наблюдается при соотношении скоростей отдающего и принимающего раствора, равном 1. Эффективность массопереноса снижается при отклонении от 1 в любую сторону. Соответственно, оптимальные условия реализуются, когда давления в отдающих и принимающих каналах одинаковые.

2) Эффективность массообмена несколько возрастает при противоточной схеме подачи отдающего и принимающего раствора, что в проточно-инжекционном анализе (ПИА) проявляется в увеличении амплитуды концентрационного пика выделяемого вещества.

При анализе атмосферного воздуха для выделения веществ из газовой фазы в микрообъемы водных растворов широко применяются специальные устройства – проницаемые денудеры (скрубберы) [8]. Функционирование их основано на том, что определяемые вещества диффундируют через газопроницаемую мембрану, отделяющую поток газовой фазы от потока жидкости. Размер пор в мембранах из политетрафторэтилена (полипропилена) не превышает 0,2 мкм

Газодиффузионное выделение в проточно-инжекционном анализе и непрерывно-проточном анализе (НПА) наиболее часто комбинируется с фотометрическими и ионометрическими методами конечного определения. Газодиффузионные методы широко используются при анализе атмосферного воздуха в режиме активного и пассивного мониторинга, аммиака [9], SO₂ [10], циановодорода [11] в природных и сточных водах.

Кроме того, одной из важнейших задач, решаемых с помощью газодиффузионных методов является генерирование стандартных газовых смесей, необходимых для градуировки газоанализаторов [12], а также использование газопроницаемых мембран в газовых сенсорах [13].

Мембранная фильтрация. Концентрирование с использованием мембранной технологии осуществляют через фильтрующие осмотические мембраны под давлением без воздействия высоких температур и перемешивающих механических устройств, максимально сохраняя вещества концентрируемых экстрактов от разрушения. В зависимости от диаметра пор различают процессы:

Обратного осмоса (диаметр пор 0,001-0,01 мкм), ультрафильтрации (диаметр пор 0,01-0,1 мкм) и микрофильтрации (0,1-10 мкм).

В баромембранных процессах используют мембраны на основе ацетата целлюлозы. К недостаткам данных мембран следует отнести узкий интервал

кислотности, нестойкость к действию окислителей. Полиамидные пористые мембраны обладают большей химической стойкостью, поэтому в последние годы интерес к ним достаточно высок.

Мембранная фильтрация используется при анализе воздуха, для выделения веществ, составляющих дисперсионную фазу аэрозолей. В этом случае применяются пористые ПТФЭ мембраны [14]. Большую группу фильтрующих материалов составляют импрегнированные фильтры. В качестве носителя поглотительного раствора используют целлюлозу, гранулы силикагеля, специальную бумагу и т.д. Фильтры, импрегнированные растворами, обычно бывают селективными к выделяемому веществу.

Ультра- и микрофильтрация водных растворов применяется при определении форм существования примесей химических элементов в водных средах на стадии пробоподготовки. Мембранная фильтрация широко применяется для определения органических соединений, например, при контроле аэробного разложения азокрасителей, при определении анионных поверхностно-активных веществ (АПАВ) [15], при изучении форм гуминовых кислот [16] и ассоциации белков с лекарственными препаратами [17].

Диализ. Один из наиболее популярных методов, вызывающий практический интерес у аналитиков - диализ. Для количественного описания диализа используют уравнения диффузии Фика.

$$\bar{J}_i = -\bar{D}_i \text{grad } \bar{C}_i \quad (1.1)$$

где, \bar{J}_i – диффузионный поток вещества через мембрану, \bar{D}_i – коэффициент диффузии, \bar{C}_i – концентрация вещества.

Из уравнения следует, что скорость переноса компонента через мембрану прямо пропорциональна градиенту концентрации.

Перенос вещества индуцируется градиентом концентрации. Для диализа характерно явление пассивного транспорта, в результате которого вещество, диффундируя через инертную мембрану, с ней не взаимодействует.

При облегченной диффузии переносимое вещество вступает в реакцию с другим веществом - переносчиком, образует с ним комплекс, который имеет

более высокий коэффициент диффузии. Особенность переносчика заключается в том, что он не покидает мембрану вместе с переносимым компонентом, а остается в ней и вновь используется для нового транспортного акта. Например, гемоглобин является переносчиком кислорода и увеличивает скорость диффузии в 80 раз [18].

В случае активного переноса происходит превращение переносимого вещества при переходе в фазу мембраны и выходе из нее. На границе отдающая фаза - мембрана образуется новое соединение, которое на противоположной границе распадается с переходом в принимающую фазу, при этом либо образуется новое соединение, либо происходит возвращение в первоначальную форму.

Величина диализного потока, характеризующая диффузионные свойства мембраны, согласно уравнению (1.1), описывается уравнением:

$$\bar{J} = \bar{D} \frac{\bar{C}_{s1} - \bar{C}_{s2}}{d} \quad (1.2)$$

где \bar{J} – диффузионный поток вещества через мембрану, \bar{C}_{s1} и \bar{C}_{s2} – концентрации вещества на границе мембрана-раствор в фазе мембраны, d – толщина мембраны.

Одной из самых перспективных областей применения диализа является контролируемая доставка препаратов. Этот метод применяется, прежде всего, для равномерной подачи лекарств в организм, но может быть эффективно применен для контролируемого выделения удобрений или других физиологически активных веществ в почву. Первая работа по контролируемому выделению лекарственных препаратов была проведена австралийскими исследователями Розе и Нелсоном. Они применили для этой цели трехсекционное устройство, в одной из секций которого находилась вода, в смежной с ней, отделенной мембраной из латекса, находилась соль, а третья секция, ограниченная непроницаемой, но гибкой мембраной, содержала препарат. Проникающая при осмотическом потоке в среднюю секцию через латексную мембрану вода

увеличивала ее объем, и гибкая непроницаемая мембрана выдавливала лекарство

В [19] реализован диализ с целью определения кальция и хлорид ионов в сточных водах с производительностью 90 проб/ч.

Диализ используется для выделения из природных и биологических объектов Cd, Cr, Cu, Ni [20].

В [21] показано, что при диализе 0,1 М этиленгликоля, содержащего 0,01 KNO₃ для мембран МК-40 в К-форме и МА-41 в NO₃ в форме происходит полное разделение электролита и неэлектролита.

Существует ряд работ по использованию в аналитической химии доннановского диализа через ионообменные мембраны. В отличие от обычного диализа, движущей силой которого является концентрационный градиент, в доннановском диализе движущую силу процесса определяет разность доннановских потенциалов, возникающих на границе раздела фаз отдающего и принимающего растворов при наличии между ними концентрационных градиентов ионов [22].

В [23] показана возможность использования метода диализа аминокислот и сахаров с мембранами, предварительно переведенными в водородную форму, как безреагентного метода разделения на стадии выделения аминокислот в биотехнологии. Найдена концентрация раствора, позволяющая достигнуть максимальной эффективности разделения фенилаланина и глюкозы.

Электродиализ. Для электродиализа основным типом массопереноса является электромиграция. Скорость переноса ионов может изменяться подбором соответствующей силы тока. Такой перенос может осуществляться против градиента концентрации.

Электромиграционный поток вещества через мембрану определяется выражением:

$$j_i^m = -u_i z_i c_i F \frac{d\varphi}{dx} \quad (1.3)$$

где u_i , Z_i и c_i —соответственно подвижность, заряд и концентрация ионов в фазе мембраны, $\frac{d\varphi}{dx}$ - градиент потенциала на мембране.

Наиболее широкое развитие получил электродиализ через ионообменные мембраны. Свойства последних определяются наличием в мембране фиксированных групп, связанных с полимерной матрицей. Заряд этих групп компенсируется зарядом подвижного, способного обмену иона. В общем случае селективность мембран ограничена избирательным переносом катионов (катионообменные мембраны) или анионов (анионообменные мембраны). Как в случае диализа, возможности селективного выделения в электродиализном процессе связаны с применением жидких экстракционных мембран. Ускорение переноса вещества через слой экстрагента под действием электрического тока практически снимает ограничения к толщине мембраны, однако при этом резко сужается круг возможных экстракционных систем за счет появления дополнительного условия электролитической диссоциации комплексов в органической фазе.

Одной из наиболее привлекательных областей экстракционных мембран в процессе электродиализа является избирательное выделение ацидокомплексов металлов из растворов с высокой концентрацией минеральных кислот и солей [18, 24]. Наибольшую селективность при этом обеспечивают мембраны на основе нейтральных кислородосодержащих экстрагентов, например, трибутилфосфата.

В [25] изучена возможность использования электродиализа через ионообменные мембраны для деминерализации молочной сыворотки.

В [26] получены исследования электродиализа азотсодержащих сточных вод ОАО «Минудобрения» (г. Россошь, Воронежская обл.). Рассчитаны потоки ионов аммония и нитрат-ионов через ионообменные мембраны, найдены энергетические параметры процесса. Определены оптимальные условия проведения электродиализа.

Для разделения катионов N и K металла в работе [27] был предложен

метод электродиализа с ионообменными мембранами. Метод позволяет получить полное разделение исследуемых ионов вследствие перезарядки катиона щелочноземельного металла при комплексообразовании с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) и последующей миграции катиона щелочного металла через катионообменную мембрану, а аниона, образованного щелочноземельным металлом с ЭДТА через анионообменную мембрану.

Мембранная экстракция. Мембранная экстракция является наиболее широко используемым методом пробоподготовки при анализе природных, пищевых и иных биологических объектов в сочетании практически со всеми методами конечного определения. При осуществлении жидкостной экстракции в проточно-инжекционном анализе чаще всего используются схемы экстракции с непосредственным контактом водной и органической фаз, например, экстракция в сегментированных потоках с последующим разделением водной и органической фаз в сепараторах. При этом предпочтительны мембранные сепараторы с гидрофобными пористыми мембранами [28-29].

1.2 Диффузия электролитов и неэлектролитов через ионообменные и мозаичные мембраны

Разделение веществ диализом через ионообменные и мозаичные мембраны основано на селективных свойствах мембран. Успешное разделение веществ в диализе определяется различием транспортных свойств разделяемых веществ в используемых мембранах. Явление диффузии играет важную роль в мембранных методах разделения и концентрирования (раздел 1.1), среди которых значительное место занимают процессы с применением ионообменных мембран.

По типу обмениваемого с раствором иона ионообменные мембраны делятся на анионообменные, катионообменные, амфотерные и мозаичные мембраны. *Мозаичные мембраны* - мембраны, состоящие из чередующихся и равномерно распределённых в объёме мембраны фрагментов из катионо- и анионообменных материалов. Мозаичные мембраны отличаются от амфотерных

тем, что в последних нет пространственно выделенных катионо- и анионообменных областей.

Модификацией ионообменных мембран можно получить *гибридные органо-неорганические ионообменные мембраны*, по структуре представляющие собой пленку органического ионообменного полимера, в котором равномерно распределены монодисперсные частицы неорганического вещества.

Отдельно можно выделить биполярные ионообменные мембраны. *Биполярные мембраны* состоят из двух слоев мембран различного состава (чаще всего из катионообменного и анионообменного слоев).

Диффузия в ионообменных мембранах. Важнейшим свойством ионообменных мембран является их способность пропускать вещества посредством диффузии. Количественной характеристикой диффузионной способности является коэффициент диффузии в фазе мембраны \bar{D} и коэффициент диффузионной проницаемости P [30]:

$$\bar{J} = \bar{D} \frac{\bar{C}_{s1} - \bar{C}_{s2}}{d} = P \frac{C_{s1} - C_{s2}}{d} \quad (1.4)$$

где \bar{J} – диффузионный поток вещества через мембрану, P – коэффициент диффузионной проницаемости, \bar{D} – коэффициент диффузии, \bar{C}_s и C_s – концентрации вещества на границе мембрана-раствор в фазе мембраны и раствора соответственно, d – толщина мембраны.

Молекулярная диффузия через ионообменные мембраны наиболее вероятно осуществляется через раствор, находящийся в заряженных пустотах мембраны. Поэтому диффузия в мембране является более медленным процессом по сравнению с диффузией в растворе, вследствие извилистости пути, высокой структурной вязкости полимерной матрицы и низкой пористости мембраны. Кроме того, часть пространства мембраны занята цепями полимера и недоступна для диффузии, крупные молекулы и ионы могут затормаживаться в узких порах мембраны, а также вследствие взаимодействия с фиксированными ионами [31].

Скорость диффузии через ионообменные мембраны определяется более медленной (лимитирующей) стадией диффузии. Лимитирующая стадия определяется относительным диффузионным сопротивлением мембраны r_d (отношение проницаемости диффузионного слоя к проницаемости мембраны) [31]

$$r_d = \frac{DC}{\delta} \div \frac{\overline{DC}}{d} \quad (1.5)$$

где, D и \overline{D} – коэффициенты диффузии в растворе и в мембране, C и \overline{C} – концентрации вещества в растворе и мембране, d – толщина мембраны δ – толщина диффузионного слоя в растворе на границе с мембраной, P – коэффициент проницаемости мембраны.

Внешнедиффузионная ("пленочная") кинетика имеет место при $r_d \leq 2$. При этом лимитирующей стадией является перенос вещества в диффузионном слое. Для данной кинетики характерны большие градиенты концентрации в растворе, что имеет место для очень тонких мембран.

При $r_d > 2$ имеет место внутридиффузионная ("гелевая") кинетика, которая на практике встречается наиболее часто в силу отмеченного выше замедления процесса диффузии в мембране по сравнению с раствором.

Смешаннодиффузионная кинетика имеет место, когда диффузию определяют процессы, протекающие и в растворе, и в мембране.

Математические модели молекулярной диффузии неэлектролитов через ионообменные мембраны основываются на первом и втором законах Фика, диффузии электролитов - на уравнении Нернста-Планка.

Диффузия неэлектролитов и электролитов через ионообменные мембраны. Диффузия неэлектролитов и электролитов через ионообменные мембраны имеет свои особенности. При диффузии электролита через мембрану потоки катионов и анионов не являются независимыми вследствие условия электронейтральности. Диффузионные потоки катионов и анионов одинаковы, следовательно, скорость диффузии электролита лимитируется скоро-

стью ионов, находящихся в мембране в меньшем количестве. Для ионообменных мембран такими частицами являются коионы. Доннаном было установлено, что фиксированные ионы ионообменных мембран, образуют электростатический барьер для сорбции коионов. Концентрация коионов в фазе ионита всегда гораздо меньше, чем в фазе контактирующего с ионитом раствора. Но концентрация коионов в фазе ионита эквивалентна количеству необменно сорбированного электролита. Следовательно, электролит частично исключается из фазы ионита (доннановское исключение).

Увеличение концентрации фиксированных ионов в мембране снижает концентрацию коионов, следовательно, ограничивает транспорт электролита, что подтверждено экспериментально в работе [32]. Кроме того, увеличение концентрации фиксированных ионов в мембране увеличивает электростатическое отталкивание коионов и фиксированных ионов, что также тормозит транспорт электролита. Однако увеличение концентрации фиксированных ионов практически не влияет на транспорт неэлектролита [32].

Диффузия неэлектролита вследствие отсутствия у их молекул заряда не связана с другими потоками. Вследствие этого поток неэлектролита через мембрану практически не зависит от одновременной диффузии электролита [30]. Если поры ионообменника достаточно велики и нет взаимодействия ионообменника с неэлектролитом, препятствующего проникновению неэлектролита, то концентрация неэлектролита в ионообменнике практически равна его концентрации во внешнем растворе.

В работе Гельфериха [30] показано, что для потока неэлектролита выполняются в основном те же закономерности, что и для потока самодиффузии, так как поток нейтральных молекул не связан с переносом электрического заряда и поэтому не связан с другими потоками электрическими силами, как в случае потока ионов. Поток неэлектролита внутри мембраны определяется по формуле [30]:

$$J_N = \frac{\bar{D}_N}{d} (\bar{c}_N' - \bar{c}_N''), \quad (1.6)$$

где d – толщина мембраны, \bar{D}_N – коэффициент диффузии неэлектролита в мембране, предполагающийся постоянным, \bar{C}_N' , \bar{C}_N'' концентрации неэлектролита в мембране вблизи отдающей и принимающей секций, соответственно.

Поток (1:1) электролита через ионообменную мембрану определяется по формуле [30]:

$$J \approx K_D \frac{\bar{D}}{X} \frac{c^2}{\delta} \quad (1.7)$$

где, δ – толщина мембраны, \bar{D} – коэффициент диффузии электролита в мембране, K_D – «константа» Доннана, X – эквивалентная концентрация фиксированных групп в мембране, c – эквивалентная концентрация электролита в исходном растворе.

Из уравнения (1.7) следует, что для случая, когда концентрация электролита во внешнем растворе (c) значительно меньше концентрации фиксированных ионов X в мембране, поток электролита через мембрану $J \rightarrow 0$. Перенос же неэлектролита, в силу сказанного выше, имеет место. Данный факт впервые был положен в основу разделения электролитов и неэлектролитов в работах [21,37-39]. [32], [181,185].

Примером переноса неэлектролитов через ионообменные мембраны являются сахара. В работе Бергера [33] был применен электродиализ с чередующимися катионитовыми и анионитовыми мембранами для процессов обессоливания сахарных сиропов. Но в таком процессе наблюдается нежелательный перенос сахаров через мембраны, вследствие диффузии и электроосмоса.

В [34] был исследован перенос лактозы с электролитом NaCl. Сопряженный поток молекул лактозы с NaCl примерно в 100 раз увеличивает перенос неэлектролита по сравнению с диффузионным транспортом. В [35] были определены коэффициенты диффузии глюкозы через мембраны МК-40, МА-40, которые в дальнейшем использовались для вычисления коэффициентов трения молекул глюкозы и мембраны согласно фрикционной модели. В [36]

изучен диализ и электродиализ глюкозы с ионообменными мембранами МК-40 и гомогенной мембраной Полар. Эксперимент позволяет сделать вывод, что, как и при диализе, так и при электродиализе наименее проницаемой для глюкозы является мембрана Полар, поэтому данный тип мембраны может быть использован в электродиализе для дименирализации глюкозы. В [37] показана возможность использования диализа с профилированной катионообменной мембраной в водородной форме как метода разделения смеси аминокислоты и минерального компонента. Установлено, что избирательность переноса аминокислоты через ионообменную мембрану при стационарном диализе ее смеси с минеральным компонентом. Показано, что сопряжение потоков приводит к уменьшению скорости массопереноса как аминокислоты, так и минерального компонента.

В [21, 38] изучен перенос этиленгликоля через ионообменные мембраны. В [21] показано, что при диализе 0,1 М этиленгликоля, содержащего 0,01 KNO_3 для мембран МК-40 в К –форме и МА-41 в NO_3 в форме происходит полное разделение электролита и неэлектролита. При добавке 0,01 м Na_2SO_4 наблюдается незначительный перенос ионов Na через мембрану МК-40. В [38] исследован перенос гликолей через ионообменные мембраны из водно-солевого раствора и обнаружено, что с увеличением молярной массы гликолей и концентрации Na_2SO_4 в разделяемом растворе величины потоков гликолей уменьшаются. Наблюдаемое существенное различие величин потоков для неэлектролита и электролита позволило предложить метод их разделения диализом через ионообменную мембрану в форме, исключаящей диффузию электролита.

В [39] исследован сопряженный диффузионный транспорт аминокислоты и минеральной соли через профилированную сульфокатионообменную мембрану, моделирующий процесс извлечения аминокислоты из промывных вод микробиологического производства, содержащих неизрасходованные при синтезе минеральные компоненты. Сравнительным анализом экспериментальных данных по диффузионному переносу фенилаланина и хлорида натрия из

индивидуальных и смешанных растворов через профилированную сульфокатионообменную мембрану в водородной форме выявлен конкурентный характер сопряжения потоков, приводящий к уменьшению скорости массопереноса компонентов и снижению их фактора разделения. Найдены диапазон концентраций и соотношение компонентов в растворе, соответствующие эффективному разделению фенилаланина и хлорида натрия.

В работе [40] осуществлено практическое измерение переноса растворителя из водно-диэтиленгликолевых растворов и рассчитаны коэффициенты диффузионной проницаемости растворителя в ходе электродиализа раствора диэтиленгликоля.

В работе [41] исследована диффузионная проницаемость мембраны МА-40 по отношению к растворам дикарбоновых кислот. Показано, что проницаемость мембран уменьшается с увеличением молярной массы кислот, а также с уменьшением константы кислотности дикарбоновых кислот.

В работе [42] авторы предлагают микрогетерогенную модель ионообменной мембраны, согласно которой объясняется зависимость коэффициента диффузионной проницаемости мембраны от концентрации электролита.

При диффузии электролита сопротивление потоку оказывают гелевые участки, в которых электролит практически отсутствует. По мере роста концентрации электролита в данных участках диффузионное сопротивление уменьшается. Следовательно, коэффициент диффузионной проницаемости растет.

Важную роль в процессах разделения имеет состояние воды в ионообменниках. В [43, 44] показано, что в мембранах на основе сильнокислотных и высокоосновных ионитов, коэффициенты самодиффузии воды выше, чем коэффициенты диффузии коионов и противоионов. Однако при возрастании сшитости полимерного каркаса, коэффициент самодиффузии воды значительно уменьшается.

Диффузия в мозаичных мембранах. Зарубежные мозаичные мембраны часто изготавливают в виде совокупности параллельных катионо- и анионообменных областей (рис. 1.1). Идея такой структурной организации мембраны предложена Соллнером [45]. Впоследствии такие мембраны показали отличные транспортные характеристики для электролитов [46 - 52]. Если имеет место градиент концентрации электролита по обе стороны мозаичной мембраны (рис. 1.1), то анионы и катионы могут переноситься через нее по соответствующим параллельным путям без нарушения макроскопической электронейтральности. Результатом такого движения является циркуляция тока в мембране. Впервые на это указал Соллнер [45, 47-48], рассмотревший системы, представленные на рис. 1.2 а и 1.2 б. Значения мембранных потенциалов для системы 1.2 б выражаются уравнением Нернста. Для разработки концепции переноса ионов в системе 1.2 а Соллнер [45, 47-48] замкнул систему 1.2 б солевым мостиком, как показано на рис. 1.2 в, считая, что система 1.2 с описывает те же процессы, что и система 1.2 а и указал на циркуляцию тока в мозаичной мембране (сплошные стрелки на рис. 1.2 в).

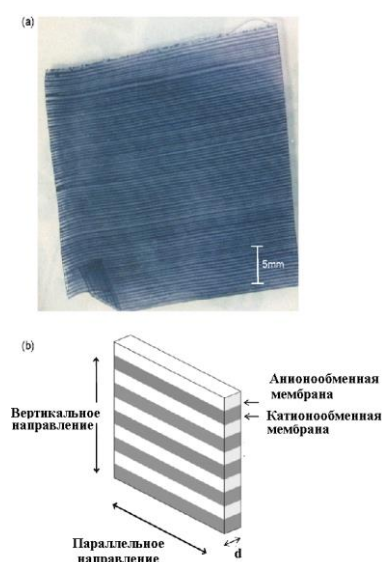


Рисунок 1.1 - а) Фотография заряженной мозаичной мембраны (темная часть - катионообменная часть, светлая - анионообменная часть); б) Схематическое изображение мозаичной мембраны [51]

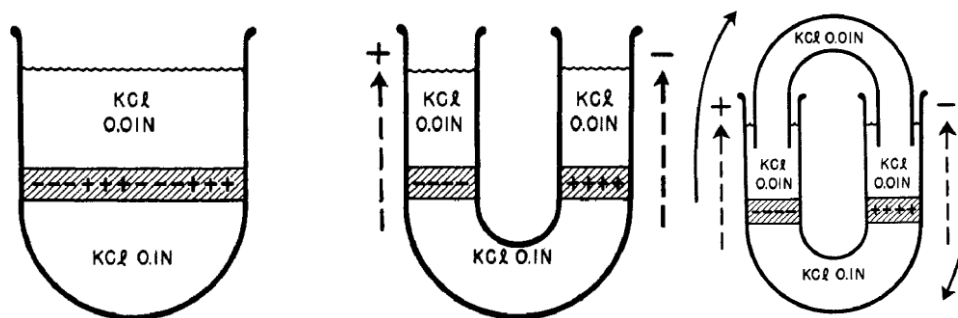


Рисунок 1.2 – а) два раствора KCl различной концентрации, разделенные мозаичной мембраной, б) катионопроницаемая и анионопроницаемая части мозаичной мембраны отделены друг от друга, направления возникающих э.д.с показаны пунктирными стрелками в) циркуляция тока под действием возникающих э.д.с (сплошные стрелки) [45-46].

Впоследствии Вайнштейн [54] описал процесс переноса ионов в мозаичных мембранах с помощью электрической схемы (рис. 1.3).

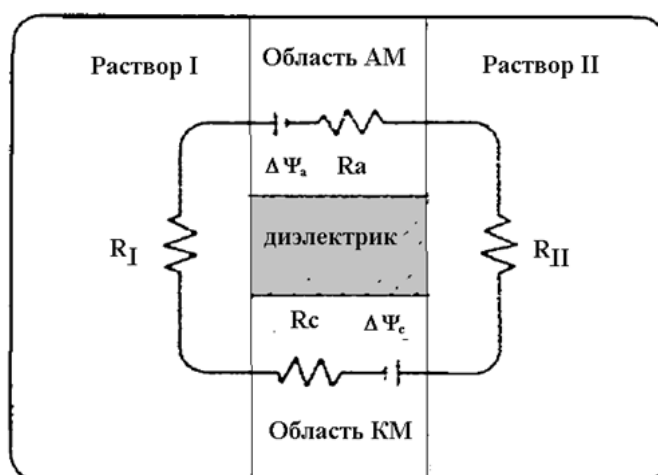


Рисунок 1.3 – Электрическая схема, демонстрирующая циркуляцию тока в мозаичной мембране [52]

Обозначения к рис. 1.3 [54]: Ψ_a^0 и Ψ_c^0 -разность потенциалов в анионо- и катионообменных областях, соответственно, которые могут быть измерены, R_a и R_c - электрические сопротивления анионо- и катионообменных областей, $R_{I,II}$ - сопротивления двух разделенных растворов.

В катионообменной области движутся катионы, в анионообменной в ту же сторону движутся анионы. Поскольку за направление электрического тока

принимается направление движения положительно заряженных частиц, то направления тока в анионо- и катионообменных областях противоположны.

Элементы на рис. 1.3 изолированы друг от друга посредством диэлектрической матрицы, непроницаемой для всех потоков. Отсутствие диэлектрика, как правило, приводит только к незначительной внутренней циркуляции тока [55].

Если предположить, что мембраны полупроницаемы и пренебречь коэффициентами активности, то [54]:

$$\Psi_a = -\Psi_c = \frac{RT}{F} \ln \left\{ \frac{c_1}{c_{11}} \right\}$$

для одновалентного электролита, c_1 и c_{11} - концентрации электролита по обе стороны мозаичной мембраны.

Ток I_{loop} в электрической цепи (рис. 1.3) определяется по правилу Кирхгофа:

$$I_{loop} (R_a + R_c + R_1 + R_{11}) = \Delta\Psi_a - \Delta\Psi_c$$

и равен

$$J_s = \frac{I_{loop}}{F} = \frac{I}{(R_a + R_c + R_1 + R_{11})} \cdot \frac{2RT}{F^2} \cdot \ln \{c_1 / c_{11}\} \quad (1.8)$$

где F - постоянная Фарадея.

Мозаичные мембраны показывают проницаемость солей гораздо больше, чем их проницаемость для неэлектролитов; этот эффект отсутствует в ионообменных мембранах. Существенное различие в величинах проницаемостях солей и неэлектролитов через мозаичные мембраны может служить основой их разделения.

Кедем и Качальский [56], описали механизм переноса воды и электролита через заряженные мозаичные мембраны, используя методологию термодинамики неравновесных процессов. Они представили выражение для проницаемости соли через мозаичную мембрану ω' в виде:

$$\omega' = \gamma_a \omega'_a + \gamma_b \omega'_b + \frac{(\tau'_{1a} - \tau'_{1b})}{c_s (\nu_1 z_1 F)^2} \quad (1.9)$$

где ω'_a и ω'_b - проницаемости соли через катионообменную (а) и анионообменную (б) части мембраны, в случае их независимости друг от друга; γ_a и γ_b - доли поверхности мозаичной мембраны, занимаемые катионообменной и анионообменной областями, c_s - некоторая "средняя" между значениями в растворах I и II концентрация соли, z_1 - зарядовое число катиона электролита, диссоциирующего на ν_1 катионов и ν_2 анионов, τ'_{1a} , τ'_{1b} - числа переноса катионов и анионов через катионообменную (а) и анионообменную (б) области мозаичной мембраны. Последний член в (1.9) описывает неаддитивный вклад в перенос соли через мозаичную мембрану. Кедем и Качальский показали, что его значение на два порядка больше суммы первых двух членов в (1.9). Это объясняет большую проницаемость соли в мозаичных мембранах.

Авторами [49] показана возможность диализного разделения КСI от низкомолекулярных электролитов и нейтральных аминокислот с использованием приготовленной ими мембраны путем внедрения катионообменных и анионообменных порошков в силиконовую резиновую матрицу. Отношение проницаемости хлорида калия к проницаемости неэлектролитов колебалось от 6 в случае этанола до 86 – в случае маннита. Согласно теоретической модели Вайнштейна (1.8) оптимальные показатели диализа достигаются при концентрации соли в приемной секции, отличной от 0. Авторы [49] экспериментально подтвердили этот вывод (рис. 1.4).

Экспериментально была подтверждена теоретическая модель, тем самым становится возможным применение мозаичных мембран для разделения и гемодиализа. Кроме того, авторы также [49] считают, что диализ с мозаичными мембранами является альтернативой электродиализу ввиду того, что уменьшаются энергозатраты.

В работе [50] был исследован ионный транспорт и транспорт воды через

заряженную мозаичную мембрану в присутствии неэлектролита (сахарозы).

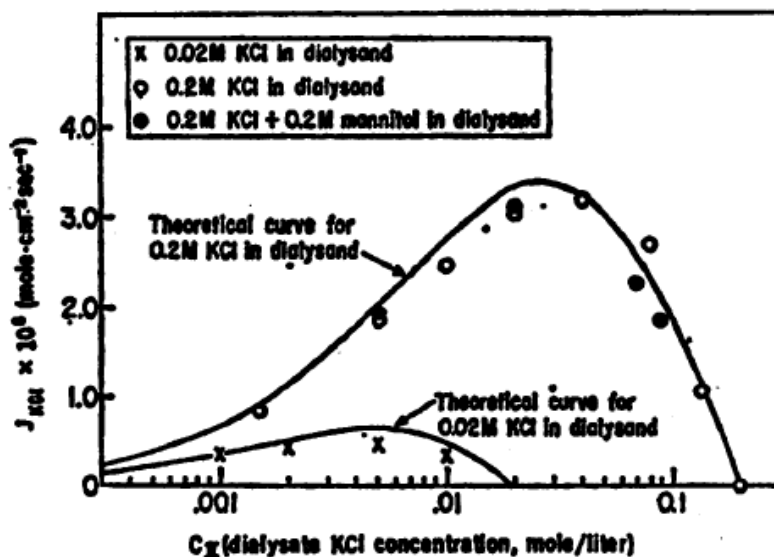


Рисунок 1.4 – Поток KCl через мозаичную мембрану как функция концентрации KCl в приемной секции [47]. Сплошные кривые - теоретические, вычислены для концентраций KCl в приемной секции 0,2 и 0,02 М; точки - экспериментальные данные.

В данной работе также для получения феноменологических уравнений в системе KCl-сахароза была применена методология термодинамики неравновесных процессов. Были оценены такие параметры мембраны, такие как σ (коэффициент отражения) и ω (коэффициент проницаемости), которые сравнивались с простейшей системой (KCl / вода). Показано, что влияние сахарозы на поток KCl незначительно и поток KCl существенно выше потока сахарозы.

В работе [51] были исследован транспорт $CoCl_2$, $CuSO_4$, $NiSO_4$ и $NiCl_2$ через мозаичные мембраны. Результаты указывают на то, что валентность и стехиометрия электролита влияют на водный поток, хотя массовый поток электролита был примерно одинаковым и достаточно высоким для всех 4 электролитов. Суммируя вышеуказанные литературные данные по низкой проницаемости мозаичных мембран для неэлектролитов (этанол, маннит, нейтральные аминокислоты, сахароза) и высокой проницаемости солей щелочных металлов и солей двухзарядных катионов, можно сказать, что диализ с мозаичными мембранами может быть применен для концентрирования разбавленных

водных растворов солей металлов, в том числе и тяжелых, а также для разделения водных растворов органических неэлектролитов и солей металлов.

В работе [53] сообщается о подготовке мембран из слоистых структур заряженных -поли (винил) (ПВА) мембран. Мембраны были изготовлены, путем поочередного сложения катионообменных и анионообменных заряженных областей. Эксперименты по проницаемости проведены в диализной системе, включающей растворы KCl и сахарозу. Поток электролита через мембраны составил $J \sim 10^{-8}$, поток сахарозы - $10^{-10} - 10^{-9}$ моль/(см²с). Авторами сделан вывод об эффективности переноса электролитов, данные мембраны могут быть рекомендованы для опреснения воды в растворах с низкой концентрацией соли.

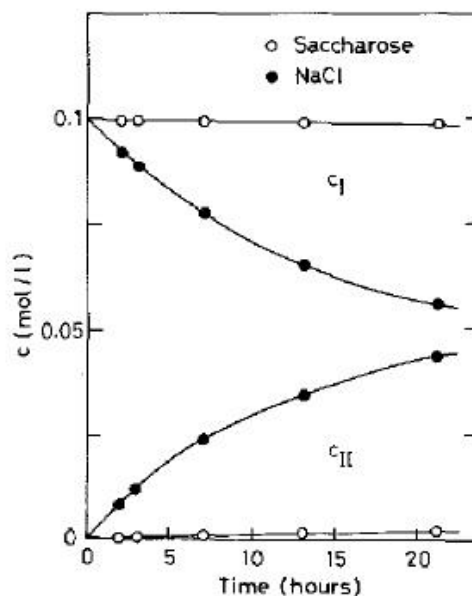


Рисунок 1.5 – Диализ водного раствора NaCl и сахарозы через мозаичную мембрану [55]. Начальная концентрация NaCl и сахарозы – 0,1 моль/л, c_I и c_{II} – концентрации в начальной и приемной секциях, соответственно

Полученные в [57] мозаичные мембраны имели хорошо выраженную доменную структуру и жесткую текстуру пентаблок-полимеров. Наблюдался высокий уровень проницаемости для поваренной соли только из водных раствора поваренной соли смешанной с неэлектролитами, такими как сахароза (рис. 1.5) и низкий уровень проницаемости для сахарозы.

В работе [58] были подготовлены новые мозаичные мембраны из поли-(4 винил пиридин) в форме микросфер с диаметром 250-350 нм в качестве анионообменного элемента и пластин полистирол сульфоновой кислоты в Na форме в качестве катионообменного элемента. Мозаичная структура на поверхности мембраны была подтверждена методом электронной микроскопии. Микросферы непрерывно связывались друг с другом при продвижении от одной до другой стороны поверхности мембраны. При массовой доле микросфер более, чем 20–25 мас %, поток КСl и коэффициент проницаемости КСl были наиболее эффективны.

1.3 Эффект Доннана

При описании распределения ионов между мембраной и равновесным раствором электролита традиционно используется термодинамический подход, использующий соотношения Доннана [18]. Выражения электрохимических потенциалов катионов и анионов в фазах раствора (μ_+, μ_-) и мембраны ($\bar{\mu}_+, \bar{\mu}_-$) имеют вид:

$$\begin{aligned} \mu_+ &= \mu_+^0 + RT \ln a_+ + z_+ F \varphi; & \mu_- &= \mu_-^0 + RT \ln a_- + z_- F \varphi; \\ \bar{\mu}_+ &= \bar{\mu}_+^0 + RT \ln \bar{a}_+ + z_+ F \bar{\varphi}; & \bar{\mu}_- &= \bar{\mu}_-^0 + RT \ln \bar{a}_- + z_- F \bar{\varphi}. \end{aligned} \quad (1.10)$$

где μ_+^0, μ_-^0 и a_+, a_- - стандартное значение химического потенциала и активность катионов (анионов) в растворе, φ - электрический потенциал в растворе, $\bar{\mu}_+^0, \bar{\mu}_-^0$ и \bar{a}_+, \bar{a}_- - стандартное значение химического потенциала и активность катионов (анионов) в мембране, $\bar{\varphi}$ - электрический потенциал в мембране, F – число Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, z_+, z_- - заряд катиона и аниона, соответственно. Активности \bar{a}_+, \bar{a}_- выбраны так, что стандартное значение химического потенциала ионов в мембране такое же как в растворе.

В равновесии электрохимические потенциалы в растворе и мембране равны, следствием чего является возникновение скачка потенциала на границе

мембрана-раствор, который называется доннановской разностью потенциалов, определяемой по формуле:

$$\Delta \varphi_D = \bar{\varphi} - \varphi = -\frac{RT}{z_+ F} \ln \frac{\bar{a}_+}{a_+} = -\frac{RT}{z_- F} \ln \frac{\bar{a}_-}{a_-}$$

Отсюда следует так называемое соотношение Доннана:

$$\left(\frac{\bar{a}_+}{a_+}\right)^{1/z_+} = \left(\frac{\bar{a}_-}{a_-}\right)^{1/z_-} \quad \text{или} \quad \left(\frac{\bar{c}_+}{c_+}\right)^{1/z_+} = K_D \left(\frac{\bar{c}_-}{c_-}\right)^{1/z_-} \quad (1.11)$$

где $K_D < 1$ - «константа» Доннана, связанная с коэффициентами активности катионов и анионов в растворе γ_+, γ_- и в ионите $\bar{\gamma}_+, \bar{\gamma}_-$ соотношением:

$$K_D = \left(\frac{\gamma_+}{\bar{\gamma}_+}\right)^{1/z_+} \left(\frac{\gamma_-}{\bar{\gamma}_-}\right)^{1/z_-}$$

c_+, c_- - концентрации ионов во внешнем равновесном растворе \bar{c}_+, \bar{c}_- - те же концентрации в мембране, связанные условием электронейтральности:

$$z_+ \bar{c}_+ + z_- \bar{c}_- = X, \quad (1.12)$$

где X - эквивалентная концентрация фиксированных групп в мембране.

Условие электронейтральности для раствора $z_+ c_+ + z_- c_- = 0$.

Эквивалентная концентрация «с» электролита в растворе:

$$c = z_+ c_+ = -z_- c_-,$$

$$\text{отсюда } c_+ = \frac{c}{z_+} \quad \text{и} \quad c_- = -\frac{c}{z_-} \quad (1.13)$$

Эквивалентная концентрация \bar{c} коионов в мембране:

$$\bar{c} = -z_- \bar{c}_-,$$

$$\text{отсюда } \bar{c}_- = -\frac{\bar{c}}{z_-} \quad (1.14)$$

Таким образом:

$$z_+ \bar{c}_+ - \bar{c}_- = X$$

$$\text{или } \bar{c}_+ = \frac{X + \bar{c}}{z_+} \quad (1.15)$$

Подставим (1.13-1.15) в соотношения Доннана (1.11), получим:

$$\left(\frac{(X + \bar{c})/z_+}{c/z_+} \right)^{1/z_+} = K_D \left(\frac{\bar{c}/z_-}{c/z_-} \right)^{1/z_-},$$

$$\text{Отсюда } (X + \bar{c})^{1/z_+} \cdot (\bar{c})^{-1/z_-} = K_D c^{1/z_+ - 1/z_-}.$$

В случае $z : z$ электролита ($z_+ = -z_- = z$), получаем:

$$(X + \bar{c}) \cdot \bar{c} = K_D^z c^2$$

Решение данного квадратного уравнения дает эквивалентную концентрацию коионов в мембране как функцию эквивалентной концентрации электролита в растворе:

$$\bar{c} = -\frac{X}{2} + \sqrt{\frac{X^2}{4} + K_D^z c^2} = -\frac{X}{2} + \frac{X}{2} \sqrt{1 + \frac{4K_D^z c^2}{X^2}}.$$

Если $\frac{4K_D^z c^2}{X^2} \ll 1$, используя формулу $\sqrt{1 + \alpha} \approx 1 + \frac{\alpha}{2}$, получаем $\bar{c} \approx K_D^z \frac{c^2}{X}$;

$$\text{Отсюда для } 1:1 \text{ электролита } \bar{c} \approx K_D \frac{c^2}{X}. \quad (1.16)$$

Согласно уравнению для химических потенциалов (1.10), если происходит выравнивание химических потенциалов (при $T = \text{const}$), то изменяется активность катионов (анионов) в фазе мембраны и в растворе.

Различие концентраций ионов в фазе мембраны и в растворе приводит к диффузии ионов из системы с большей концентрацией в систему с их меньшей концентрацией. С другой стороны имеет место условие электронейтральности как для фазы мембраны, так и для раствора.

При этом происходит конкуренция двух процессов: процесс диффузии ионов (за счет разности концентраций ионов в растворе и в мембране) и стремление к сохранению электронейтральности двух фаз.

В наиболее часто встречающемся случае концентрация противоионов в фазе мембраны выше, чем в растворе, что приводит к диффузии подвижных ионов в раствор. Также и коионы на начальном этапе диффундируют из фазы раствора в фазу мембраны, поскольку их концентрация в мембране в начальный момент равна 0. Вследствие этого поверхность мембраны приобретает заряд, совпадающий с зарядом фиксированных ионов, а раствор у поверхности мембраны приобретает противоположный заряд. На границе мембрана – раствор возникает двойной электрический слой (ДЭС), потенциал которого препятствует переходу противоионов в раствор и коионов в мембрану. Величина потенциала ДЭС такова, что концентрация коионов в фазе мембраны всегда меньше их концентрации в растворе. Но концентрация коионов в фазе мембраны эквивалентна количеству необменно сорбированного электролита, вследствие чего электролит частично исключается из мембраны (доннановское исключение).

1.4 Углеродные наночастицы как сорбенты для концентрирования органических и неорганических соединений

1.4.1 Фуллерены и углеродные нанотрубки

Молекулы фуллеренов C_n (n – четное) – химические соединения, состоящие из n атомов углерода, расположенных в вершинах выпуклых замкнутых многогранников с пяти- и шестиугольными гранями, рисунок 1.6 [59]. Каждый атом углерода при этом трижды координирован.

При синтезе фуллеренов в дуговом разряде или при лазерной абляции графитовой подложки из 1812 возможных изомеров C_{60} в большинстве случаев синтезируются фуллерены с симметрией икосаэдра I_h .

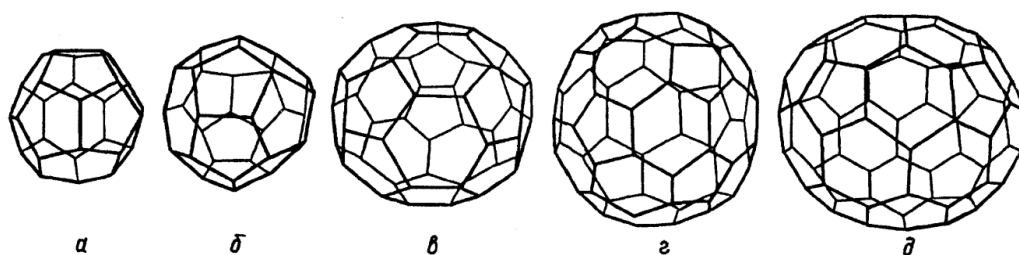


Рисунок 1.6– Молекулы фуллеренов C_n для $n=28$ (а), 32 (б), 50 (в), 60 (г), 70 (д) [59]

Данный изомер имеет 60 вершин и 90 граней, 10 осей третьего порядка C_3 , проходящих через 20 граней, представляющих собой неправильные шестиугольники, 6 осей пятого порядка C_5 , проходящих через 12 противоположно лежащих правильных пятиугольников, 30 осей второго порядка C_2 , проходящих через противоположно лежащие шестьдесят ребер шестиугольник–шестиугольник [60]. Каждый атом углерода в молекуле C_{60} находится в вершинах двух шестиугольников и одного пяти-угольника и принципиально не отличим от других атомов углерода, рисунок 1г. При этом не все связи C-C имеют одинаковую длину. Связь C=C, являющаяся общей стороной для двух шестиугольников, составляет 1.39 Å, а связь C-C, общая для шести- и пятиугольника, равна 1.44 Å [6], по другим источникам 1.401 и 1.456 Å [62-63], соответственно.

Следующим по распространённости является фуллерен C_{70} , отличающийся от фуллерена C_{60} вставкой пояса из 10 атомов углерода в экваториальную область C_{60} (рисунок 1.6,д). Фуллерены с $n>70$ менее распространены.

Углеродные нанотрубки - протяженные цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров. Они могут состоять из одного (однослойные УНТ - ОУНТ) (рис. 1.7 б) или несколько (многослойные УНТ - МУНТ) (рис. 1.7 а) свернутых в трубку гексагональных графитовых слоев – графенов.

Углеродные нанотрубки обладают рядом уникальных физико - химических свойств (высокие сорбционные свойства, прочность, химическая стойкость, теплопроводность, электропроводность и др.), зависящим от их строения и параметров (диаметр, длина, число слоёв, область когерентного рассеяния и др.), которые в свою очередь зависят от метода получения и их технологических режимов [64].

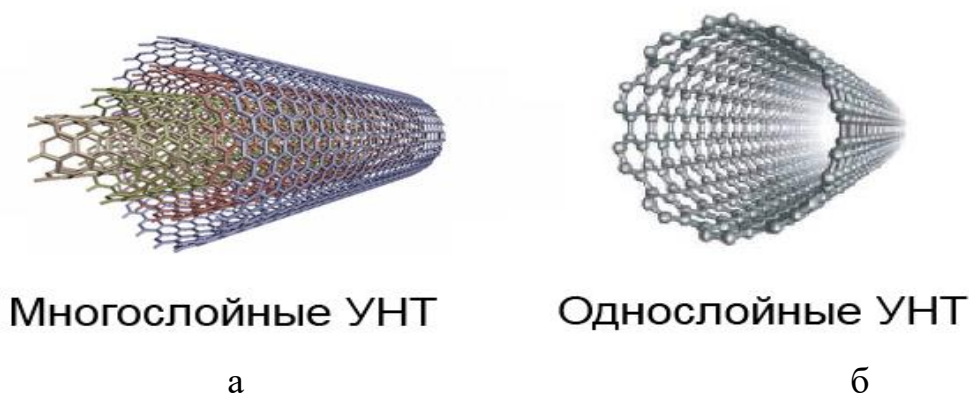


Рисунок 1.7 – Многослойные (а) и однослойные (б) углеродные нанотрубки

Вследствие высоких сорбционных свойств и проявления различных типов межмолекулярных взаимодействий углеродные наночастицы являются эффективными материалами для сорбционных технологий и аналитической химии [64].

1.4.2 Фуллерены в процессах пробоподготовки и в качестве стационарных фаз в хроматографии

Наночуглеродные материалы достаточно широко применяются в качестве адсорбентов для целей концентрирования неорганических и органических соединений в аналитической химии [64- 65]. При этом фуллерены эффективны для концентрирования тяжелых металлов из водных растворов [66]. Достаточно перспективным направлением аналитической химии является применение фуллеренов для выделения тяжелых металлов (свинца, кадмия и др.) в форме хелатов, образованных металлами с различными полидентатными ли-

гандами [67 - 70]. Хроматографический анализ получаемых при этом концентратов при использовании масс-спектрометрического детектирования позволяет провести качественный анализ аналитов и их количественное определение на уровне долей микрограммов на килограмм [64].

Исследованиями выявлена перспективность фуллеренов для сорбционного концентрирования ряда органических соединений. Было показано, что фуллерен C_{60} эффективен для сорбционного извлечения бензола, толуола, этилбензола и ксилола по сравнению с традиционными силикагелями с привитыми алкильными группами и Тенаксом ГА, хотя удельная поверхность фуллерена C_{60} намного меньше [71]. Тем не менее, поскольку удельная поверхность C_{60} меньше таковой других углеродных наноструктур, их применение для извлечения и концентрирования низкомолекулярных органических соединений обычно менее эффективно [64]. Было выявлено, что увеличение полярности органических аналитов приводит к снижению эффективности их сорбции фуллеренами из водных растворов [72- 73].

Вследствие высокой термической стабильности фуллерены перспективны для применения в процессах твердофазной микроэкстракции [74]. Данное свойство позволяет термически десорбировать аналиты в случае газовой хроматографии [74], подобрать условия для элюирования при использовании жидкостной хроматографии.

В [75- 76] фуллерены использованы в качестве стационарных фаз в газовой хроматографии для определения высококипящих полихлорированных бифенилов и полиядерных ароматических углеводородов.

Вследствие склонности фуллеренов к образованию агломератов, в хроматографии чаще применяют не сами фуллерены, а используют их в качестве модификаторов кремнезема [75, 77-79], или сополимера стирола и дивинилбензола [80], или используют производные фуллеренов. Фуллерены, привитые к поверхности, путем ковалентной [78, 80] и нековалентной [77] иммобилизации определяют селективность стационарной фазы.

В настоящее время в качестве стационарных фаз хроматографии используют не материалы на основе фуллеренов, а материалы на основе углеродных нанотрубок (УНТ) [81, 82].

1.4.3 Углеродные нанотрубки в процессах пробоподготовки и в качестве стационарных фаз в хроматографии

Углеродные материалы на основе УНТ наиболее часто используют в процессах пробоподготовки в аналитической химии [83-89], что, в первую очередь, обусловлено их высокими сорбционными свойствами.

Высокие сорбционные свойства углеродных наночастиц обусловлены наличием графитовой поверхности, являющейся хорошим сорбентом с большим значением удельной поверхности ($150 - 1500 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, что намного больше, чем у фуллеренов). В отличие от графита, УНТ являются поверхностной структурой, вся их масса сосредоточена в поверхностных слоях. Кроме того, углеродные наночастицы имеют замкнутую или полузамкнутую полость, внутрь которой могут быть внедрены отдельные атомы и молекулы вследствие капиллярного втягивания [90-91].

. Во многих случаях отмечено, что энергия связи адсорбируемых молекул на 40-50% выше, чем на графите, а скорость переноса легких газов в УНТ на порядок выше, чем в равных по размеру порах цеолитов [92].

УНТ, кроме высокой удельной поверхности и высоких сорбционных характеристик, обладают следующими уникальными для эффективного сорбционного концентрирования свойствами [93]:

— эффективное сорбционное концентрирование органических соединений из водных растворов [85, 94-95] связано с высокой гидрофобностью УНТ, их нерастворимостью в воде, частичной растворимостью только в некоторых органических растворителях;

— возможность термодесорбции и эффективность УНТ в качестве стационарных фаз в газовой хроматографии при сорбционном концентрировании из газовых сред связана с их высокой термической стабильностью (до 1200°C)

в инертной атмосфере [75, 80, 84].

- возможность эффективной регулировки сорбционных свойств УНТ обусловлена возможностью ковалентной функционализации нанотрубок [96-97].

— экспрессное сорбционное концентрирование аналитов из потока газа обусловлено возможностью ковалентной иммобилизации нанотрубками различных твердых носителей.

УНТ применяются для сорбционного извлечения и концентрирования неорганических и органических соединений. Ряд авторов полагает, что УНТ более эффективны для целей очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и органических загрязнителей, чем активированный уголь [98-99].

Для целей пробоподготовки все возрастающий интерес вызывает экстракция твердофазными экстрагентами [100]. Выполненные исследования показывают, что УНТ являются хорошими сорбентами ионов тяжелых металлов — кадмия [101-103], свинца [104-106], никеля [106] и др., что делает их эффективными в процессах твердофазной экстракции. При этом наиболее эффективным является извлечение ионов металлов в форме хелатов. В работе [107] в роли хелатообразующего реагента для извлечения As^{3+} и Sb^{3+} из природной воды использован пирролидиндитиокарбамат аммония. При этом картридж в методе твердофазной экстракции был заполнен ОУНТ, выявлено, что наиболее эффективная адсорбция имеет место при значениях рН, лежащих в интервале 2.0-5.0. Извлечение ионов металлов нанотрубками без применения хелатообразующих реагентов выполнено в работах [108-109].

Концентрирование и сорбционное извлечение металлов наиболее эффективно при использовании в качестве сорбентов модифицированных УНТ [110-114]. Окисленные УНТ содержат на своей поверхности гидроксильные, карбоксильные и карбонильные группы. Исследования показали, что окисленные ОУНТ почти в 6 раз эффективнее для концентрирования и извлечения ионов Cd^{2+} , чем у МУНТ [115]. Показано, что УНТ в 2.5-6.5 раз эффективнее для концентрирования катионов Cu^{2+} и Co^{2+} , чем активный уголь. Это объяс-

няется высокой плотностью отрицательного поверхностного заряда окисленных УНТ.

УНТ широко применяются для концентрирования токсичных органических микропримесей [116-122]. При этом селективность УНТ существенно повышается при модифицировании их поверхности полимерами с молекулярными отпечатками [120-121]. Для определения нелетучих органических соединений используется ВЭЖХ и капиллярный электрофорез. Для определения летучих органических соединений чаще используется газовая хроматография.

Характеристики извлечения ионов металлов и токсичных органических соединений из жидких сред УНТ представлены в табл. 1.1.

Таблица 1.1 – Характеристики извлечения ионов металлов и токсичных органических соединений из жидких сред УНТ [64]

Аналит	Тип УНТ	Метод конечного определения	Достигнутые результаты		Ссылки
			предел обнаружения	R, %	
As ³⁺ , Sb ³⁺	ОУНТ	АФС	20-40 нг · л ⁻¹	91-105	107
	УНТ	ААС с электротермическим атомизатором	20-50 нг · л ⁻¹	96-104	123
Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺ , Fe ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺	МУНТ	ААС с пламенным атомизатором	1-5 мкг · л ⁻¹	88-104	124
Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺ , Fe ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺	Двухстенные УНТ	ААС с пламенным атомизатором	0.5-7 мкг · л ⁻¹	75-100	108
Cu ²⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Pb ²⁺	МУНТ	ААС с пламенным атомизатором	3.5-8 мкг · л ⁻¹	23-106	109
Cd ²⁺	МУНТ	ААС с электротермическим атомизатором	0.01 мкг · л ⁻¹	97-100	110
Ag	УНТ	ААС с пламенным атомизатором	0.35 мкг · л ⁻¹	96-108	111
Hg ²⁺	Окисленные МУНТ	ААС методом холодного пара	12 мг · л ⁻¹	88-95	112
Pd ²⁺	Окисленные МУНТ	ААС с пламенным атомизатором	0.3 мкг · л ⁻¹	81 -91	113

Pb ²⁺	МУНТ - NH ₂	АЭС с ИСП	0.2-0.3 мкг·л ⁻¹	95-110	125-127
V ⁵⁺ , Cr ⁶⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , As ³⁺	УНТ	МС-ИСП	0.4-3 нг·л ⁻¹	90-110	128
Ni, Pb	Окисленные УНТ	ААС с электротермическиматомизатором	0.8,0.07 нг·л ⁻¹	75-100	129
Триазины	МУНТ	ВЭЖХ-УФ	4 - 30 нг·л ⁻¹	86-102	116
Пестициды	МУНТ	ЖХ-УФ	16 - 67 нг·л ⁻¹	36-101	117
Нейротрансмит-	ОУНТ	ВЭЖХ	-	88-94	119
Эмодин	МУНТ	ВЭЖХ	-	82-94	119
Сульфонамиды	ОУНТ, МУНТ-ПМО	КЭ*	30-70 нг·л ⁻¹	99-103	121
Куинолоны	Окисленные МУНТ	КЭ	30-100 нг·л ⁻¹	62-114	122

*КЭ - капиллярный электрофорез, R, % - степень извлечения

Углеродные нанотрубки также применяются в твердофазной микроэкстракции. Характеристики эффективности применения УНТ в твердофазной микроэкстракции в качестве сорбционной фазы представлены в табл. 1.2.

Таблица 1.2 – Характеристики эффективности извлечения химических соединений УНТ в твердофазной микроэкстракции [62]

Аналит	Тип УНТ	Метод конечного определения	Достигнутые результаты		Ссылки
			предел обнаружения	R, %	
Монобутилтин, дибутилтин, трибутилтин	ОУНТ	ГХ -МС	5 нг·л ⁻¹	76-85	130
Органофосфорные пестициды	ОУНТ	ГХ -МС	0.3 нг·л ⁻¹	75-85	131
Пиретроидные пестициды	МУНТ - полипиррол	ГХ -ЭЗД	0.12-0.43 мкг·л ⁻¹	83-112	130
Пестициды	ОУНТ	ГХ -МС	27-230 нг·л ⁻¹	75-118	133
Бензол, толуол, этилбензол, о-ксилол	МУНТ - полиэтиленгликоль	ГХ -ЭЗД	3-600 нг·л ⁻¹	90-102	134
	МУНТ—СООН	ГХ-ПВД	0.5-0.7 нг·л ⁻¹	74-87	135
Летучие органические вещества	МУНТ- пополиакрилонитрил	ГХ-ПВД	2-3 мкг·л ⁻¹		136

Метамфетамины, амфетамины	МУНТ - Nafion	ГХ -ЭЗД	0.12-0.26 мкг·л ⁻¹	47-66	137
ПХБ	ОУНТ	ГХ -ЭЗД	0.02-7.5 нг·л ⁻¹	81,9-106,1	138
Диазинон, фентион	МУНТ-СООН	ГХ-ПИД	0.2-0.3 мкг·л ⁻¹	97-104	139
Фенолы	МУНТ-NH ₂	ГХ-ПИД	0.02-0.1 мкг·л ⁻¹	97-104	140
Производные фенола	ОУНТ	ГХ -МС	0.10 мг·кг ⁻¹	79-86	141
Фенолы	МУНТ-СООН	ГХ-ПИД	5-50 нг·л ⁻¹	73-142	133
F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	МУНТ-СООН	ИХ -ЭД	0.06-0.26 мкг·л ⁻¹	65-121	142

В последние годы исследуется возможность применения углеродных нанотрубок в качестве стационарных фаз в газовой и жидкостной хроматографии [81]. Исследованиями выявлено, что применение УНТ в качестве неподвижных фаз в хроматографии позволяет получить лучшие характеристики удерживания соединений с низкими температурами кипения и лучшее разрешение хроматографических пиков аналитов по сравнению с сорбентами с близкими величинами удельной поверхности, например, карбопаками, что объясняется более эффективным массообменом [143-144].

В газовой хроматографии неподвижные фазы на основе УНТ используют и в насадочных, и в капиллярных колонках. Выявлена лучшая селективность газохроматографического разделения изомерных низших алканов и ароматических углеводородов на немодифицированных МУНТ по сравнению с активными древесными углями марок Norit и Chemviron [144- 146].

В большинстве работ по газохроматографическому разделению с УНТ в качестве неподвижных фаз используются капиллярные колонки. Такие колонки получают методом химического осаждения из газовой фазы [145-149] или путем ковалентной прививки и нековалентной иммобилизации [150]. Показано, что применение функционализированных УНТ приводит к росту селективности разделения [145, 146, 151, 152].

Использование УНТ в качестве неподвижных фаз позволяет получить хроматограммы с более узкими пиками по сравнению с другими сорбентами,

что является следствием высокой эффективности массообмена на УНТ.

В работе [153] выявлено, что применение капиллярных колонок с УНТ позволяет с высокой селективностью разделить газы Ar, N₂ и CO₂ (причем лучшие характеристики разделения имели место на ОУНТ по сравнению с МУНТ).

Ковалентная функционализация УНТ, предотвращающая их агрегацию, позволяет увеличить сродство УНТ к полярным органическим соединениям и повышает селективность соответствующих неподвижных фаз [151-153]. Например, функционализированные МУНТ-R-NH₂ более эффективны для разделения отдельных спиртов и сложных эфиров по сравнению с немодифицированными [151].

В обзоре [64] отмечается, что изменить адсорбционные свойства нанотрубок возможно при их обработке окислителями. Окисленные УНТ лучше, чем неокисленные, удерживают и разделяют полярные органические соединения, в частности спирты. Окисление УНТ приводит к росту коэффициента селективности более чем на 100%, и росту числа теоретических тарелок — на 60%. Нефункционализированные УНТ, использованные в качестве неподвижных фаз, приводят к лучшему разделению ароматических соединений. В большинстве случаев функционализированные УНТ обеспечивают более эффективное разделение, чем нефункционализированные [145, 148, 151, 152].

Механизмы адсорбции органических соединений на УНТ рассмотрены в работах [155 – 158]. Авторы [155], обобщив результаты большого числа работ, указывают следующие основные механизмы: гидрофобные взаимодействия, π - π связывающие взаимодействия, электростатические взаимодействия и водородные связи. На сегодняшний день для описания адсорбции органических молекул на УНТ применяются различные модели: Фрейндлиха, Ленгмюра, ВЕТ, Поланьи-Манеса.

1.5 Взаимодействие углеродных нанотрубок с этиленгликолем

Важнейшей областью применения ЭГ (60 % потребления), является его использование в качестве компонента автомобильных антифризов и тормозных жидкостей [159]. Смесь 60 % этиленгликоля и 40 % воды замерзает при -49°C . ЭГ применяется также в качестве теплоносителя в виде раствора в автомобилях, в системах жидкостного охлаждения компьютеров.

Практический интерес к теплоносителям с внедренными в них УНТ, связан с усилением их теплообменных свойств вследствие влияния на свойства данных систем углеродных нанотрубок [160]. Результативность жидкостей для охлаждения электронного оборудования, лазеров, топливных элементов, радиаторов при добавлении в них небольших количеств УНТ существенно повышается [161].

Высокая теплопроводность жидкостей с УНТ объясняется двумя причинами: во-первых, высокой теплопроводностью УНТ ($\sim 3000 \text{ Вт / мК}$), и, во-вторых, очень большим аспектным отношением УНТ (отношение длины к диаметру) [162]. Эффективность введения наночастиц для повышения теплопроводности жидкого теплоносителя была продемонстрирована в ряде работ [163, 164].

В [165] была изучена теплопроводность этиленгликоля и синтетического моторного масла в присутствии многостенных углеродных нанотрубок. Многослойные углеродные нанотрубки были произведены с помощью каталитического осаждения из газовой фазы. Специфические участки поверхности многостенных углеродных нанотрубок получены в диапазоне $40\text{-}300 \text{ м}^2/\text{г}$. Кристаллические фазы УНТ были определены с помощью рентгеновской дифракции. Порошки углеродных нанотрубок добавляли к этиленгликолю. Проблемой получения суспензий УНТ-ЭГ является сложность их приготовления вследствие склонности УНТ к агрегации и запутыванию [166]. Эффективность диспергирования УНТ зависит от соотношения двух конкурентных взаимодействий: ван-дер-Ваальсовых взаимодействий между УНТ и взаимодействия между УНТ и молекулами жидкости, в которой осуществляется диспергирование [167, 168].

Смесь этиленгликоля с УНТ [165] была сначала продиспергирована в устройстве с магнитной мешалкой, после чего полученная суспензия гомогенизировалась интенсивным ультразвуком без использования ПАВ. Измерение теплопроводности проводилось с помощью модифицированного метода горячей проволоки. Результаты показали, что полученные суспензии УНТ-этиленгликоль имели более высокую теплопроводность, чем этиленгликоль без УНТ. Результаты для УНТ- синтетическое моторное масло также демонстрировали ту же тенденцию. Для суспензии УНТ - этиленгликоль при объемной доле УНТ 1% теплопроводность повысилась на 12,4%, для суспензии УНТ - синтетическое моторное масло теплопроводность повысилась на 30% при объемной доле 2%.

В свою очередь этиленгликоль улучшает диспергируемость УНТ в различных системах. Склонность УНТ к агрегации ограничивает применение дисперсий УНТ в различных технологиях. Вайсман и др. сообщили о получении дисперсий УНТ в различных системах с использованием водорастворимых и нерастворимых в воде полимеров [169]. В случае водорастворимого полимера в качестве диспергатора в данной работе использован полиэтиленгликоль (ПЭГ).

Для выявления факторов, влияющих на взаимодействие между УНТ и ПЭГ, позволяющих использовать данную жидкость для разделения гидрофобных УНТ, можно рассмотреть минимальную модель ЭГ-УНТ и в ее рамках исследовать взаимодействие УНТ с молекулой ЭГ. Данная модель также полезна для понимания, является ли причиной повышения теплопередающих свойств смеси ЭГ - УНТ высокая теплопроводность и аспектное отношение УНТ независимо или происходят какие-либо другие изменения в конформации и агрегатных свойствах ЭГ при включении УНТ. В работе [170] было выполнено моделирование бинарной смеси ЭГ- вода и их взаимодействия с УНТ методами молекулярной динамики и квантовой химии. В этом исследовании была изучена природа меж-/ внутримолекулярных взаимодействий в системах

ЭГ - вода и ЭГ - УНТ - вода. Цель работы [170] состояла в исследовании факторов, вносящих вклад в увеличение теплопередающих способностей жидкостей. Авторы поставили перед собой вопросы: а) Как изменяется характер распределения молекул ЭГ и воды в бинарной смеси при добавлении УНТ? б) могут ли УНТ изменить конформацию и меж / внутримолекулярные взаимодействия ЭГ в смеси? в) каким образом увеличение количества УНТ влияет на взаимодействие между ЭГ и водой в бинарной смеси? В результате моделирования установлено, что 1) ЭГ молекулы агрегируются на поверхности УНТ в водной среде за счет гидрофобных взаимодействий. Было показано, что в присутствии УНТ происходит увеличение энергии Н-связи между двумя молекулами ЭГ. Анализ пространственной функции распределения подтвердил данный вывод. Таким образом молекулам ЭГ энергетически выгоднее образовать водородные связи друг с другом, они стремятся "вытолкнуть" этиленгликоль к поверхности нанотрубки, где имеет место физическое взаимодействие молекулы сорбата и сорбента. Это свойство ЭГ увеличивает диспергируемость УНТ в других системах в присутствии ЭГ. Было также показано, что в системах ЭГ - УНТ - вода окружающие молекулы воды выбрасываются наружу. (II) Анализ результатов, полученных методом молекулярной динамики показывает, что небольшая доля гош формы ЭГ в водном растворе в присутствии УНТ превращается в транс форму. Кроме того, доля межмолекулярных Н-связей ЭГ увеличивается при включении УНТ в бинарную смесь. Это оказывает существенное влияние на тепловые свойства всей системы. (III) Рассчитанные энергии образования системы ЭГ - УНТ в газовой фазе с помощью M05-2X/6-31+G** варьируются от 11,76 до 17,78 кДж/моль. Таким образом, ЭГ адсорбируясь на УНТ, повышает теплопроводные свойства водно-гликолевой системы как за счет усиления теплопроводящих свойств ЭГ вблизи УНТ, так и УНТ, обладающих высокой теплопроводностью.

Еще одним преимуществом систем УНТ - ЭГ- вода является усиление их антикоррозионных свойств по сравнению с системами ЭГ-вода, поскольку ЭГ коррозионно активен. Во многих работах обнаружено, что углеродные

нанотрубки, введенные в покрытия металлоконструкций, повышают коррозионную защиту стали и других материалов. Авторы [171-172] показали, что во многих случаях УНТ выступают в качестве физического барьера коррозионного процесса. Это также обуславливает перспективность допирования антифризов нанотрубками.

Перечисленные работы свидетельствуют о существенном взаимодействии ЭГ с УНТ и указывают на возможность применения УНТ для целей твердофазной экстракции и концентрирования этиленгликоля. Однако такие работы в литературе отсутствуют. Для целей сорбционного концентрирования этиленгликоля и извлечения его из разных сред применяют активные угли и перлит [173]. Степень извлечения ЭГ данными сорбентами через 24 часа составляет 74% на АУ, 65 % - на перлите.

Выводы к главе 1.

Тенденции развития методов химического анализа привели к резкому возрастанию интереса аналитиков к мембранным методам разделения. В аналитической химии для концентрирования, разделения и извлечения веществ широко применяются газодиффузионные методы, мембранная фильтрация, диализ и электродиализ, мембранная экстракция. Основным направлением применения газодиффузионных методов является выделение веществ в химических формах, наиболее удобных для последующего определения. Ультра- и микрофильтрация водных растворов применяется при определении форм существования примесей химических элементов в водных средах на стадии пробоподготовки. Диализ является наиболее экономически предпочтительным методом.

При разделении и концентрировании веществ для целей аналитической химии значительное место занимают процессы с применением ионообменных (катионо-, анионообменных и мозаичных) мембран, основанные на явлении

диффузии. Диализ с ионообменными мембранами используется для выделения и концентрирования из природных и биологических объектов тяжелых металлов, разделения электролитов и неэлектролитов.

Мозаичные мембраны обеспечивают более высокую проницаемость для солей по сравнению с обычными ионообменными мембранами и могут быть применены для отделения солей от водорастворимых органических веществ. Для целей разделения водно-солевых растворов этиленгликоля данные мембраны не применялись.

В последнее время в процессах пробоподготовки в аналитической химии часто используют углеродные нанотрубки (УНТ), что, в первую очередь, обусловлено их высокими сорбционными свойствами. Эффективность твердофазной экстракции органических соединений из водных растворов связана с высокой гидрофобностью УНТ, их нерастворимостью в воде, частичной растворимостью только в некоторых органических растворителях. Исследования твердофазной экстракции ЭГ из водных растворов и разделения водно-солевых растворов ЭГ в литературе не представлены. Для концентрирования водно-гликолевых растворов применяют методы упаривания, вымораживания и сорбционного концентрирования. Методы упаривания и вымораживания сопровождаются потерей вещества. Для сорбционного извлечения и концентрирования ЭГ используют активные угли (АУ) и перлит.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

2.1.1 Ионообменные и мозаичные мембраны и подготовка их к работе

В настоящей работе разделение солей металлов и этиленгликоля проводилось с использованием ионообменных (катионообменных и анионообменных) мембран марок МК-40 и МА-41 и мозаичных мембран АК-30, АК-45, АК-80 производства ОАО «Щекиноазот».

Ионообменные мембраны. Гетерогенные ионообменные мембраны (МК-40 и МА-41) представляют собой композиты порошка ионообменных смол и полиэтилена низкого давления, спрессованных в листы при температуре 170°С и давлении 250 атм. с использованием армирующей ткани (капрон или лавсан) [174].

При изготовлении мембраны МК-40 в качестве ионообменной смолы используют сильнокислотный сульфокатионообменник КУ-2. При изготовлении МА-41 - высокоосновный анионообменник АВ-17.

Сильнокислотный сульфокатионообменник КУ-2 получают сульфированием сополимера стирола и дивинилбензола. В ионогенной группе различают фиксированный отрицательный ион – SO_3^- , который ковалентно прикрепляется к полимерной матрице, а также подвижный противоион, который посредством ионного обмена может быть заменен на другой катион (рис.2.1, а).

Высокоосновный анионообменник АВ-17 получают хлорметилированием сополимера стирола с дивинилбензолом с последующим аминированием триметиламином [175]. Ионогенную группу анионита составляет фиксированный ион (четвертичная группа аммониевого основания) и отрицательный подвижный противоион (рис.2.1, б).

Составные повторяющиеся звенья ионообменных смол, использованных для изготовления мембран МК-40 и МА-41 представлены на рис. 2.1.

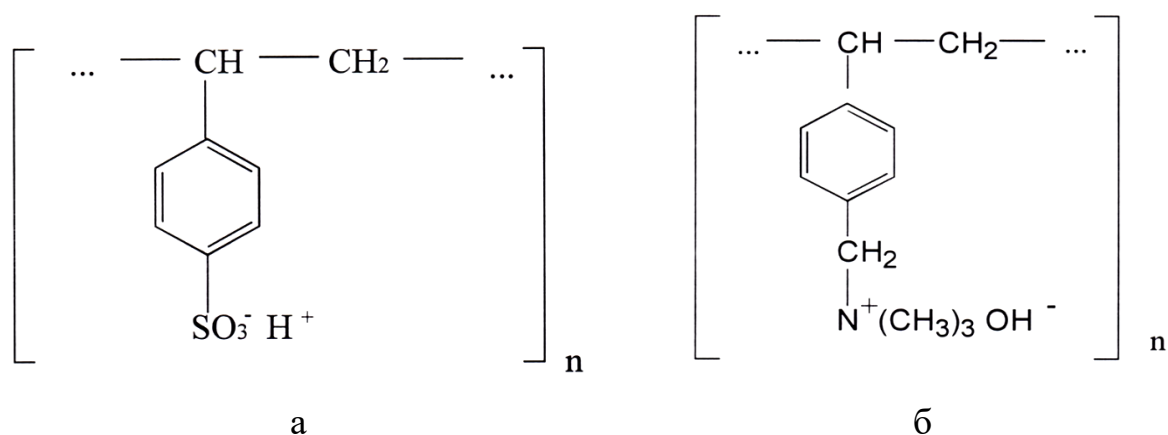


Рисунок 2.1 - Составное повторяющееся звено сульфокатионообменника КУ-2 (а) и анионообменника АВ-17 (б)

В таблице 2.1 приведены основные физико-химические характеристики ионообменные мембран.

Таблица 2.1 - Физико-химические свойства мембран

Характеристика	МК-40	МА-41
Марка ионита	КУ-2	АВ-17
Полная обменная емкость по 10^{-1} моль/л HCl (NaOH), ммоль-экв/г	2,6	2,0
Удельная электропроводность по 10^{-1} моль/л HCl, $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ и по 10^{-1} моль/л NaOH $\text{Ом}^{-1}\text{см}$	$33,0 \times 10^{-3}$ $4,1 \times 10^{-3}$	$5,3 \times 10^{-3}$ $4,8 \times 10^{-3}$
Функциональные группы	$-\text{SO}_3^-$	N^+R_3

Мозаичные мембраны. Мозаичные мембраны (ММ) представляют собой совокупность катионо- и анионообменных областей. В данных мембранах катионы переносятся через катионообменную, а анионы - через анионообменную области одновременно без нарушения макроскопической электронейтральности, что обеспечивает более эффективный перенос по сравнению с традиционными ионообменными мембранами [54]. Основу мозаичных мембран

марок АК производства ООО "ИП "Щекиноазот", использованных в работе составляет смесь измельченного катионообменного и анионообменного материалов спрессованных со связующим материалом. Для получения ММ промышленные ионообменные смолы анионит АВ-17-2П и катионит КУ-2 кондиционируют и сушат. Компоненты (катионообменный материал 10-80 % масс, анионообменный материал 80-10% масс, полимерное связующее - остальное) размельчают и смешивают в смесителе [176]. Полученную смесь расплавляют и дополнительно гомогенизируют, что обеспечивает меньший объем пор в мозаичной мембране по сравнению с традиционной ионообменной мембраной. Затем вальцуют и направляют в пресс, где при давлении 250 атм. и температуре 140°C происходит формирование листа комбинированной мембраны и его армирование. Получаемые мембраны обладают высокой механической прочностью, улучшенными физико-химическими свойствами и их обратимостью после вынужденного высыхания при эксплуатации. Мозаичные мембраны обозначают как АК-N, где число N показывает процентное соотношение анионообменной составляющей в ионообменном материале мембраны. Если катионообменная часть мембраны находится в Na форме, а анионообменная часть - в Cl форме, то говорят, что ММ находится в NaCl форме.

Подготовка мембран к работе. Подготовка ионообменных и мозаичных мембран к работе для разделения ЭГ и солей металлов включает следующую последовательность шагов [177]. Вначале мембрану протирают раствором четыреххлористого углерода, чтобы удалить остатки масляной пленки. После испарения растворителя с поверхности, мембрана подвергается химическому кондиционированию, состоящему в ее последовательной обработке растворами:

1. Погружение на 6 часов в этиловый спирт C_2H_5OH 96%.
2. Погружение на 24 часа в насыщенный раствор NaCl с концентрацией 300 г/л для набухания.
3. Погружение на 24 часа в раствор NaCl с концентрацией 100 г/л.
4. Погружение на 24 часа в раствор NaCl с концентрацией 30 г/л.

5. Погружение мембраны в дистиллированную воду на 48 часов.

Далее для катионообменных мембран:

6. Катионообменную мембрану заливали 10% раствором HCl и выдерживали 48 часов.

7. Мембрану погружали в дистиллированную воду на 48 часов.

8. Катионообменную мембрану заливали 10% раствором NaOH и выдерживали 48 часов.

9. Мембрану отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промываемых вод фенолфталеину.

Для анионообменных мембран после операций 1-5:

6. Анионообменную мембрану заливали 10% раствором NaOH и выдерживали 48 часов.

7. Мембрану выдерживали в дистиллированной воде 48 часов.

8. Анионообменную мембрану заливали 10% раствором HCl и выдерживали 48 часов.

9. Мембрану отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промываемых вод по метилоранжу.

Для того чтобы перевести мембраны в соответствующую солевую форму катионитовые и анионитовые мембраны обрабатывают 5-10% раствором соответствующей соли. В настоящей работе для исключения ионного обмена мембраны использовались в ионных формах, соответствующих виду минеральной соли в разделяемом растворе.

2.1.2 Этиленгликоль

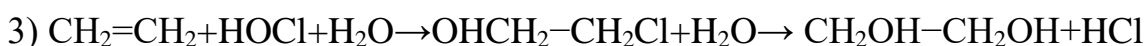
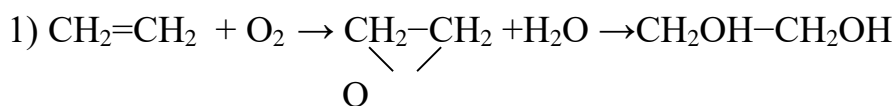
Этиленгликоль – вязкая бесцветная жидкость, сладкая на вкус. Температура кипения составляет $-197,3^{\circ}\text{C}$, температура замерзания $-12,7^{\circ}\text{C}$ плотность $d_{4}^{20}=1,113$. Молекулярная масса этиленгликоля 62,07 г/моль. Этиленгликоль хорошо растворяется в воде, спирте, кетонах, а также умеренно растворяется в бензоле, толуоле, диэтиловом эфире. Этиленгликоль сравнительно устойчив

при высокой температуре - не разлагается при пропускании над пемзой, нагретой до 400°C. Разложение гликоля начинается при 500 - 520°C, а при 550°C происходит уже со значительной скоростью; но даже при этой температуре до 36% этиленгликоля не подвергается разложению.

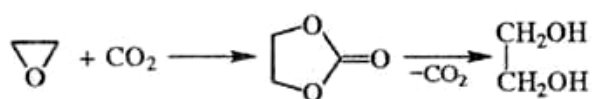
Важным свойством этиленгликоля является его способность сильно понижать температуру замерзания воды. Водный раствор, содержащий 40 объемных % этиленгликоля, замерзает при -25°C, а 60%-ный водный раствор при -40°C. Поэтому этиленгликоль с успехом применяется для приготовления антифризов.

При взаимодействии со щелочными металлами и щелочами этиленгликоль образует гликоляты, с органическими кислотами - сложные эфиры. При взаимодействии с молекулярным кислородом при различных условиях образуются формальдегиды, пероксиды, муравьиная кислота. При окислении этиленгликоля KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ образуется CO_2 и H_2O [178].

В промышленном масштабе этиленгликоль получают при помощи реакций:



ЭГ может быть получен также взаимодействием этиленоксида с CO_2 в присутствии галогенидов щелочных металлов или аммония с последующей гидратацией полученного этиленкарбоната. Температура процесса получения - 80-120°C и давление 2-5 МПа.



Этиленгликоль представляет собой токсичное вещество, ПДК ЭГ в воздухе рабочей зоны - 5 мг/м³. По степени воздействия на организм относится к веществам 3-го класса опасности. ЭГ вызывает отек и некроз клеток тканей печени и почек, угнетающе действует на центральную нервную систему. Летальная доза при приеме внутрь составляет 100—300 мл этиленгликоля (1,5-5 мл на 1 кг массы тела). При попадании ЭГ в организм противоядием служат этанол и 4-метилпиразол.

В организме человека этиленгликоль метаболизируется окислением до гликолевой кислоты, которая распадается до муравьиной кислоты и диоксида углерода. Также ЭГ способен частично окисляться до щавелевой кислоты, которая может вызвать повреждение ткани почек.

Химическое определение, выделенного из организма, этиленгликоля основано на обнаружении продуктов окисления. Окисление производится двумя способами: при нагревании концентрированной HNO₃ до щавелевой кислоты и перйодатом в сернокислой среде до формальдегида.

Этиленгликоль получил широкое использование в качестве компонента автомобильных антифризов и тормозных жидкостей (60 % его потребления.) Смесь 60 % ЭГ и 40 % воды замерзает при температуре -49 °С.

Так как этиленгликоль коррозионно устойчив, поэтому он применяется в качестве ингибитора коррозии. Также ЭГ получил распространение при изготовлении печатных красок (текстильных, типографических, штемпельных) и в производстве полиуретановых смол, применяемых при изготовлении лаков, клеев. Азотнокислый эфир этиленгликоля – сильное взрывчатое вещество, заменяющее нитроглицерин.

2.1.3 Углеродные наночастицы

В работе был использован фуллерен C₆₀ производства ООО NeoTechProduct (Санкт-Петербург), углеродные нанотрубки Деалтом производства ООО «Центр нанотехнологий», Москва, Таунит ТМ, производства

ООО "НаноТехЦентр", г. Тамбов. Характеристики использованных в работе нанотрубок представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Характеристики нанотрубок

Наименование	Параметры	Удельная поверхность, м ² /г
C ₆₀	Плотность: 1,65 (20°C, г/см ³), Температура возгонки (в °C): 800	
Многослойные углеродные нанотрубки Деалтом производства ООО «Центр нанотехнологий»	Средний диаметр 50—60 нм, толщина стенки 15—20 нм, диаметр внутренней полости 10—20 нм, длина 3—7 мкм	90—120
Таунит ТМ, производства ООО "НаноТех-Центр", г. Тамбов	наружный диаметр 30÷80 нм, внутренний диаметр 10÷20 нм, длина 20 мкм и более	180÷200

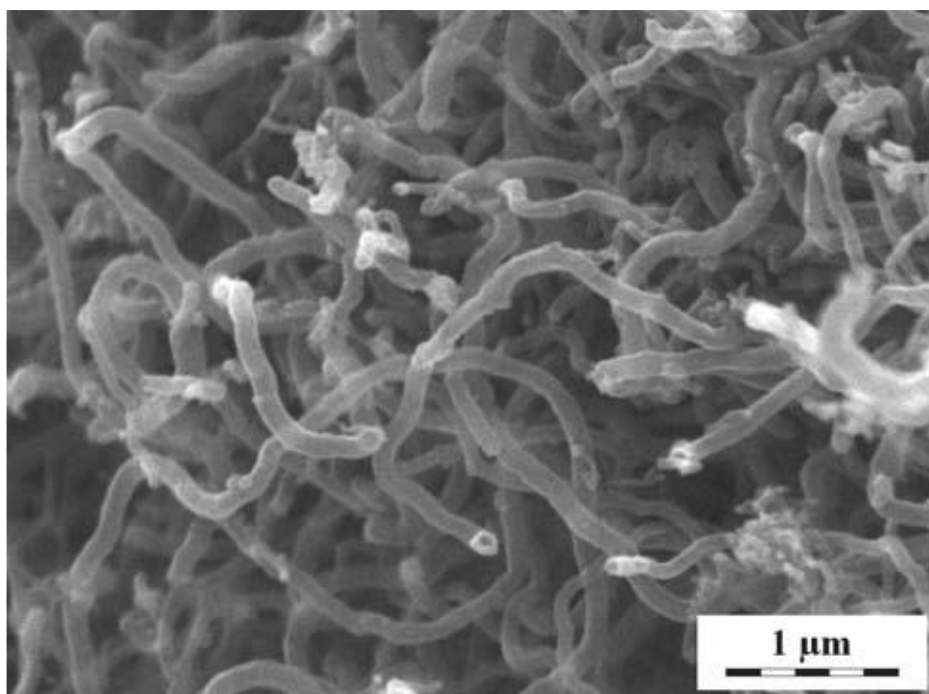


Рисунок 2.2. Многослойные углеродные нанотрубки, Россия, Dealtom

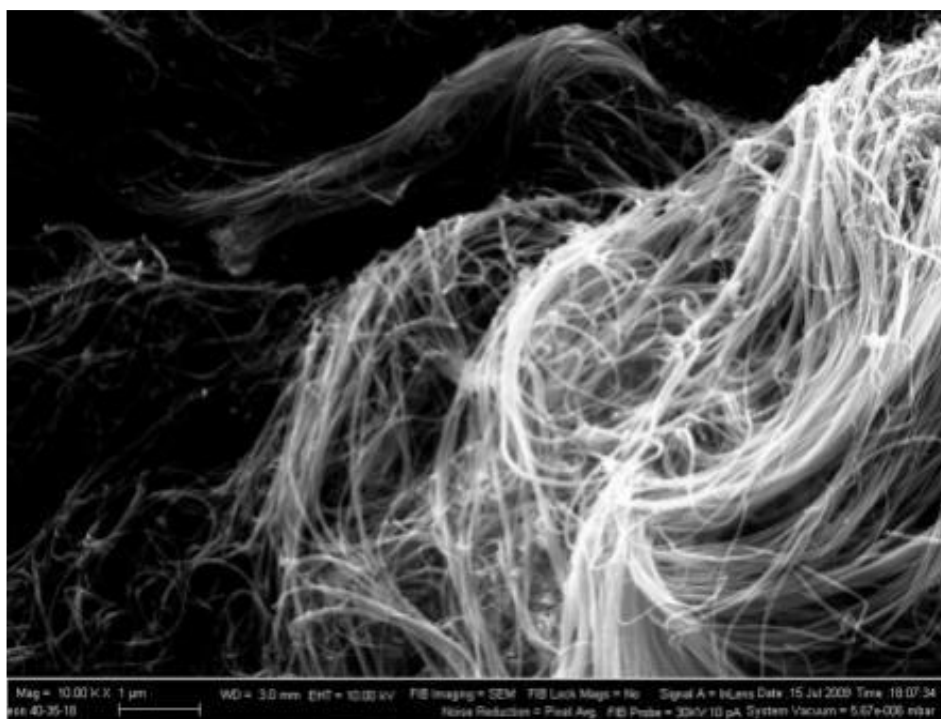


Рисунок 2.3 УНТ Таунит ТМ, Россия

Физические свойства фуллерена C_{60} . Внешний вид фуллерена C_{60} - черные кристаллы. Фуллерены растворяются в толуоле (3,3 мг/мл при 25°C), 1,2 диметилбензоле (9,3 мг/мл при 25°C), 1,2 дихлорбензоле (27 мг/мл при 25°C) и некоторых других.

При комнатной температуре (300К) молекулы фуллерена образуют кристалл с гранцентрированной кубической (ГЦК) кристаллическую решеткой с постоянной решетки $a=b=c=4,2 \text{ \AA}$. При $T=260\text{K}$ происходит изменение кристаллической структуры фуллерена (фазовый переход 1-го рода) с одновременным замораживанием вращательного движения молекул вследствие увеличения энергии межмолекулярного взаимодействия. Так называемая низкотемпературная фаза фуллерена имеет примитивную кубическую (ПК) решетку. Об увеличении взаимодействия между молекулами свидетельствует повышение частоты колебаний атомов в кристаллической решетке, подобно тому как увеличивается собственная частота колебаний грузика определенной массы на пружине при увеличении жесткости пружины.

Температура возгонки: 800°C .

Способы получения:

1. Получают испарением графита в атмосфере гелия под действием лазерного импульса.

2. Образуется при пропускании гелия через электрическую дугу между графитовыми электродами (выход 15%).

3. Природные источники: Обнаружен в минерале шунгит в концентрации 0,001%.

Плотность: 1,65 (20°C, г/см³).

Физические свойства углеродных нанотрубок. Нанотрубки обладают улучшенными механическим свойствам по сравнению с большинством других материалов [30]. Так, например, модуль Юнга УНТ достигает 1,25 ТПа. Данная характеристика УНТ зависит от их диаметра, хиральности и дефектности; для УНТ хиральности (10,10) измеренное и рассчитанное значение модуля Юнга близко к 640 ГПа.

Таблица 2.3 – Прочностные характеристики различных материалов [179]

Характеристика	Графит	Углеродные Волокна	МУНТ	ОУНТ	Сталь
Прочность на растяжение, ГПа	100	3–7	300–600	300–1500	0,4
Модуль упругости, ГПа	1000	200–800	500–1000	1000–5000	2000
Удельная прочность, ГПа	50	2–4	200–300	150–750	0,05
Удельный модуль упругости, ГПа	500	100–400	250–500	500–2500	26
Предельное растяжение, %	10	1–3	20–40	20–40	26

Расчеты показали, что модуль Юнга УНТ может достигать значения 1,75 ТПа, экспериментально измеренное значение данной характеристики состав-

ляет около 1,27 ТПа (для углеродных волокон ~ 820 ГПа). Сравнительные данные прочностных характеристик приведены в таблице 2.3 [179].

Объемная сжимаемость УНТ близка к $0,025 \text{ ГПа}^{-1}$. УНТ эластичны, поскольку при изгибе образуют узлы, которые способны распрямляться. Этим УНТ выгодно отличаются от других материалов с такой же прочностью, являющихся достаточно хрупкими [91].

УНТ обладают значительным магнитосопротивлением: их электропроводность зависит от индукции магнитного поля. Для УНТ характерна анизотропия магнитных свойств [179]. Данные свойства нанотрубок значительно отличаются от свойств алмаза и графита. Их магнитная восприимчивость сильно уменьшается с уменьшением температуры от 300 К.

УНТ имеют очень высокую теплопроводность. Теоретическое значение коэффициента теплопроводности индивидуальных однослойных нанотрубок при 100 К может достигать $36 \text{ кВт}/(\text{м}\cdot\text{К})$, что близко к значению для алмаза ($40 \text{ кВт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ при 105 К). Теплопроводность нанотрубок при комнатной температуре несколько ниже, но превышает значение теплопроводности алмаза и составляет $6,7 \text{ кВт}/(\text{м}\cdot\text{К})$. Экспериментально измеренные величины теплопроводности индивидуальных многослойных УНТ при комнатной температуре составляют $3 \text{ кВт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ [179].

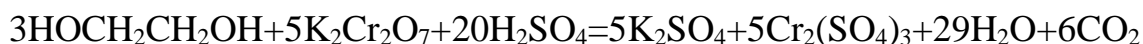
Экспериментальные величины теплопроводности массивов УНТ заметно ниже рассчитанных значений ($200 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ при комнатной температуре) и близки к величинам теплопроводности металлов. Для беспорядочно уложенных УНТ теплопроводность на порядок ниже. Тем не менее, введение УНТ в различные материалы приводит к заметному увеличению их теплопроводности и теплостойкости.

Незначительное объемное содержание наночастиц в полимерных материалах увеличивает их физические характеристики на 10 - 15 %, и температура деструкции при этом повышается.

2.2 Методы исследования

2.2.1 Определение этиленгликоля в водном растворе редоксометрическим титрованием

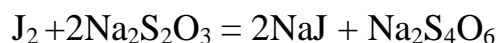
Определение этиленгликоля основано на его окислении избытком $K_2Cr_2O_7$ в присутствии концентрированной H_2SO_4 согласно уравнению реакции:



Затем определяли содержание избытка дихромата калия иодометрически:



Йод, выделившийся в процессе реакции, титровали раствором $Na_2S_2O_3$:



Ход определения

Приготовление окислителя: 6.46г $K_2Cr_2O_7$, 19.5 мл H_2O , 250 мл H_2SO_4 нагревали на песчаной бане, затем охлаждали. Концентрацию окислителя определяли иодометрически в каждом эксперименте.

В начале каждого эксперимента проводили титрование холостой пробы окислителя, для этого в термостатируемую колбу емкостью 50 мл с помощью пипетки помещали 3,00 мл окислителя и 45 мл H_2O (42 мл при анализе этиленгликоля после сорбции или диализа), охлаждали до комнатной температуры, приливали 15 мл 10% KI. Колбу закрывали притертой крышкой, оставляли в темном месте на 5 мин. Выделившийся йод оттитровывали 0,100 М $Na_2S_2O_3$ до соломенного цвета, затем прибавляли 2-3 капли 1% крахмала, продолжали титрование до перехода окраски от соломенной до голубого цвета.

Концентрацию исходного раствора этиленгликоля, концентрацию этиленгликоля после сорбции и диализа также устанавливали по вышеописанной методике.

Концентрацию этиленгликоля рассчитывали по формуле:

$$C_{ЭГ} = \frac{(V_{хол} - V_1) \times C_T}{10 \times V} \quad (2.1)$$

где $V_{\text{хол}}$ - объем тиосульфата натрия, пошедший на титрование холостой пробы (титрование окислителя), V_1 - объем тиосульфата натрия, пошедший на титрование аликвоты раствора этиленгликоля, V - объем аликвоты раствора этиленгликоля для анализа, C_T - концентрация тиосульфата натрия.

Так как концентрацию окислителя холостой пробы и концентрацию этиленгликоля в анализируемых аликвотах определяли при одних и тех же условиях, систематические погрешности определения нивелируются.

Количество определений для каждого эксперимента равнялось 6. Предел обнаружения этиленгликоля редоксметрическим титрованием составляет 5×10^{-4} моль/дм³.

2.2.2 Определение ионов Na^+ и K^+ методом эмиссионной фотометрии пламени

Определение катионов натрия и калия проводили методом фотометрии пламени с помощью пламенно – фотометрического анализатора жидкостей ПАЖ – 1 по стандартной методике. Для построения градуировочного графика были использованы эталонные растворы с концентрациями содержащим 5; 10; 20; 25, 50, 70, 100 мг/дм³ хлорида натрия (дигидрофосфата калия). Градуировочные графики в координатах показания микроамперметра – концентрация ионов натрия (калия) представлены на рис. 2.4 и 2.5.

Установлено, что при добавлении этиленгликоля, аналитический сигнал не меняется.

Предел обнаружения ионов натрия и калия данным методом составляет 2×10^{-5} М или $4,6 \times 10^{-7}$ г/мл

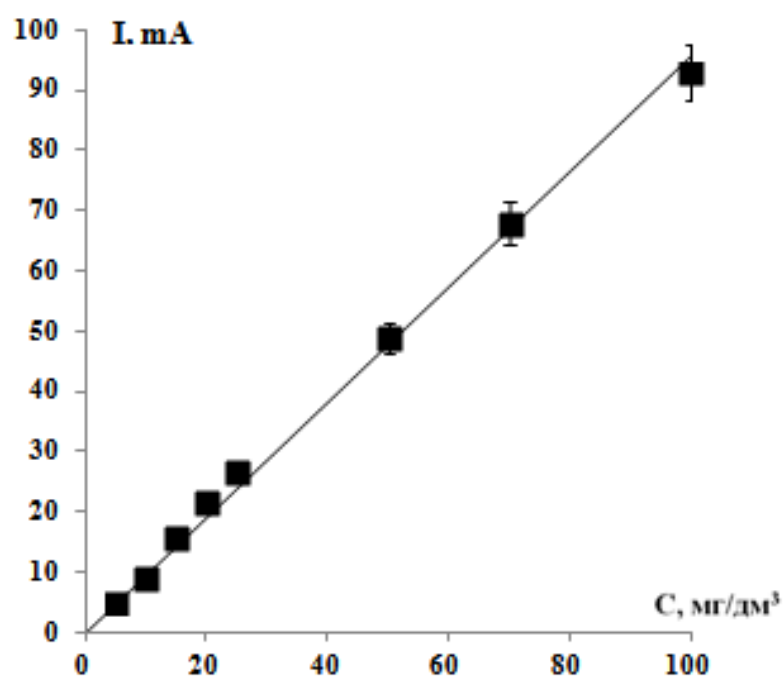


Рисунок 2.4 – Градуировочный график для определения ионов Na⁺

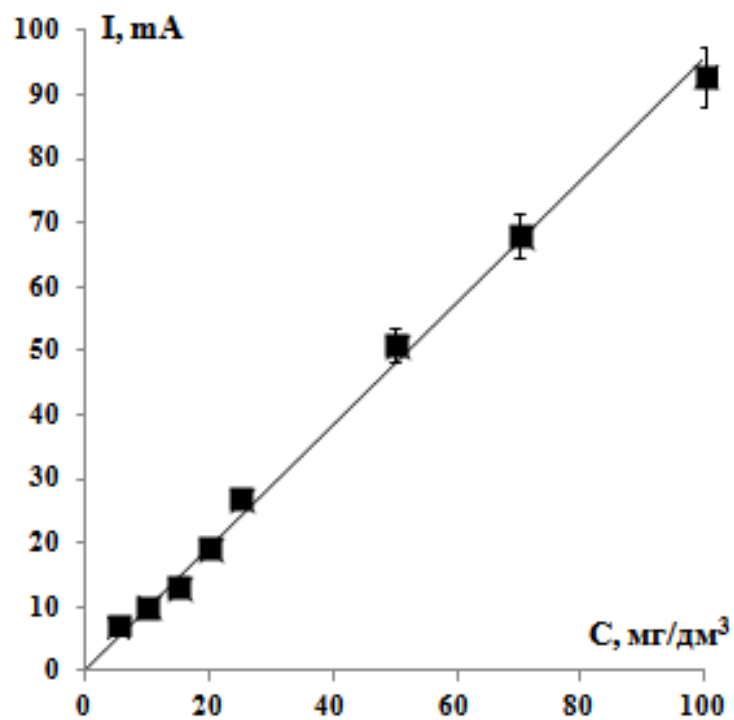


Рисунок 2.5 – Градуировочный график для определения ионов K⁺

2.2.3 Определение характеристик концентрирования ЭГ и разделения ЭГ и хлорида калия на углеродных наночастицах

Концентрирование этиленгликоля на углеродных наночастицах. Характеристики концентрирования ЭГ определяли на основе результатов экспериментального исследования адсорбции аналита на углеродных наночастицах из водных растворов. В ходе эксперимента были определены степень извлечения ЭГ из водных растворов, коэффициент распределения и коэффициент концентрирования ЭГ углеродными наночастицами, построены изотермы адсорбции. Для получения изотермы применяли метод переменных концентраций в сочетании с объемным методом определения адсорбции, заключающимся в определении содержания исследуемых веществ в объеме раствора над адсорбентом. Готовили суспензии водных растворов этиленгликоля различной концентрации с углеродными наночастицами. Навеску сорбента массой $0.010 \text{ г} \pm 0,0002 \text{ г}$ в воздушно-сухом состоянии приводили в контакт с 100.0 см^3 раствора сорбата известной концентрации при заданной температуре. Раствор подвергали ультразвуковому воздействию с использованием ультразвуковой установки МЭФ91 (рисунок 2.6).



Рисунок 2.6 - Ультразвуковой диспергатор МЭФ91

После обработки ультразвуком раствор перемешивали в шейкер-инкубаторе ES-20 (рисунок 2.7) при температуре 20⁰С в течение 4 часов, поскольку кинетическими исследованиями было выявлено, что время установления равновесия составляет 4 часа.



Рисунок 2.7 - Шейкер-инкубатор ES-20 для перемешивания водно-солевого раствора УНТ

После перемешивания раствор центрифугировали на центрифуге K1015 Genturion Sciencing (рисунок 2.8).



Рисунок 2.8 – Центрифуга K1015 Genturion Sciencing

Концентрацию этиленгликоля в супертанате анализировали методом редокс-метрического титрования (формулы (2.1) - (2.3)).

Адсорбцию этиленгликоля углеродными наночастицами (A) определяли по формуле:

$$A = \frac{(C_0 - C_{равн}) V}{m}, \quad (2.2)$$

где C_0 - исходная концентрация ЭГ, $C_{равн}$ - концентрация ЭГ в растворе после сорбции, V - объем водно-гликолевого раствора, m - масса навески УНЧ.

Степень извлечения ЭГ из водных растворов углеродными наночастицами определяли по формуле

$$R = \frac{V_{УНЧ}}{V_{УНЧ} + V_{P-P}} 100\%, \quad (2.3)$$

где V_{P-P} - число молей ЭГ в растворе после сорбции, $V_{УНЧ}$ - число молей ЭГ в углеродных наночастицах после сорбции.

Коэффициент распределения ЭГ между раствором и УНЧ определяли по формуле

$$D = \frac{A}{C_{равн}} \quad (2.4)$$

Адсорбция хлорида калия на углеродных наночастицах. Готовили суспензии водных растворов хлорида калия различной концентрации с углеродными наночастицами. Навеску сорбента массой $0.010 \text{ г} \pm 0,0002 \text{ г}$ в воздушно-сухом состоянии приводили в контакт с 100.0 см^3 раствора КСl известной концентрации при заданной температуре. Далее повторяли процедуру, описанную в предыдущем разделе. Время установления равновесия, установленное кинетическими исследованиями, составило 6 часов. Были построены изотермы адсорбции хлорида калия из водных растворов и рассчитан коэффициент распределения КСl между раствором и УНЧ. Концентрацию хлорида калия в водном растворе определяли методом фотометрии пламени.

Разделение этиленгликоля и хлорида калия на углеродных наночастицах.

Для определения характеристик разделения готовили суспензии водно-солевых растворов этиленгликоля (ЭГ+KCl) различной концентрации с углеродными наночастицами. Навеску сорбента массой $0,010 \text{ г} \pm 0,0002 \text{ г}$ в воздушно-сухом состоянии приводили в контакт с 100.0 см^3 водно-солевого раствора с различными концентрациями ЭГ и хлорида калия при температуре 25°C . Далее повторяли процедуру, описанную в подразделе *концентрирование этиленгликоля на углеродных наночастицах*. Время перемешивания в шейкер-инкубаторе составило 4 часа. Коэффициент разделения хлорида калия и ЭГ на углеродных наночастицах рассчитывали по формуле

$$\alpha = \frac{D_{\text{ЭГ}}}{D_{\text{KCl}}}, \quad (2.5)$$

где $D_{\text{ЭГ}}$ и D_{KCl} - коэффициенты распределения ЭГ и KCl, рассчитанные по формуле (2.7) при исследовании их адсорбции из водно-солевого раствора ЭГ.

Десорбция этиленгликоля на углеродных нанотрубках. Десорбция ЭГ проводилась в статическом режиме в течение 13 часов 0.1 м раствором пропанола-2. Данный растворитель был выбран вследствие эффективного извлечения ЭГ указанным водно-спиртовым раствором с активных углей [180]. УНТ (после сорбции) на фильтре «белая лента» помещались в колбу и заливались 0,1 М водным раствором пропанола-2 и активно перемешивались в шейкер-инкубаторе ES-20 при температуре 25°C , затем раствор центрифугировали на установке центрифуги K1015 Genturion Sciencing. и определяли концентрацию ЭГ после десорбции.

2.2.4 Диализатор и методика диализа

Диализ с ионообменными мембранами. Исследование разделения солей щелочных металлов (KCl, NaCl) и ЭГ через ионообменные мембраны проводили диализом с ионообменными мембранами проводили в непроточной трехкамерной стеклянной ячейке, содержащей рубашку для для термостатирова-

Таблица 2.4 - Исходные растворы для разделения диализом с ионообменными мембранами и мембраны, разделяющие исходную и приемные секции

Диализуемый раствор			Мембрана 1		Мембрана 2	
			Тип	форма	Тип	форма
Концентрация ЭГ, моль/дм ³	Соль	Концентрация соли, моль/дм ³				
$9,90 \cdot 10^{-2}$	Na ₂ SO ₄	0,01	МК-40	Na ⁺	МК-40	Na ⁺
$9,90 \cdot 10^{-2}$	Na ₂ SO ₄		МК-40	Na ⁺	МА-41	SO ₄ ²⁻
$9,92 \cdot 10^{-2}$	Na ₂ SO ₄		МА-41	SO ₄ ²⁻	МА-41	SO ₄ ²⁻
$9,90 \cdot 10^{-2}$	KNO ₃		МК-40	K ⁺	МК-40	K ⁺
$9,88 \cdot 10^{-2}$	KNO ₃		МК-40	K ⁺	МА-41	NO ₃ ⁻
$9,92 \cdot 10^{-2}$	KNO ₃		МА-41	NO ₃ ⁻	МА-41	NO ₃ ⁻
$9,88 \cdot 10^{-2}$	KNO ₃ + NaNO ₃	0,01 + 0,01	МА-41	NO ₃ ⁻	МА-41	NO ₃ ⁻

На первом этапе диализ осуществляли в периодическом режиме без потока. Данный режим заключается в сливании пермеата из приемных секций каждые 15 мин., и их заполнении дистиллированной водой для увеличения градиента концентраций, исходный раствор центральной секции при этом не обновлялся. Для каждого из представленных в таблице 2.1 вариантов начальных растворов было проведено 8 циклов, таким образом время диализа составило 120 мин. После каждого цикла в слитом пермеате определяли концентрацию ЭГ редоксметрическим титрованием, концентрацию хлоридов калия и натрия - методом фотометрии пламени. Выбор интервала времени 15 мин. обусловлен выводами диссертации Рожковой А.Г. [181], где эксперимент проводился в двухкамерной ячейке, и в которой установлено, что в течение первых пятнадцати минут поток этиленгликоля максимален, а затем начинает снижаться [21, 38].

Помимо периодического диализа был проведен непрерывный диализ, при котором растворы в приемной и исходной секциях не обновлялись. Непрерывный диализ проводился 2 часа (что равно 8-ми пятнадцатиминутным циклам).

Ход диализа контролировали отбором проб объемом по 1,0 мл из приемных секций каждые 15 мин.

Диализ с мозаичными мембранами. Исследование разделения солей щелочных металлов (KCl, NaCl) и ЭГ диализом с мозаичными мембранами (ММ) проводили в двухкамерной ячейке с проточной исходной секцией и закрытой приемной секцией, разделенной одной из мозаичных мембран (ММ) АК-30, АК-45, АК-80 (рисунок 2.10). При исследовании переноса водного раствора NaCl для исключения ионного обмена ММ находились в NaCl форме, при исследовании переноса водного раствора KCl - в KCl форме.

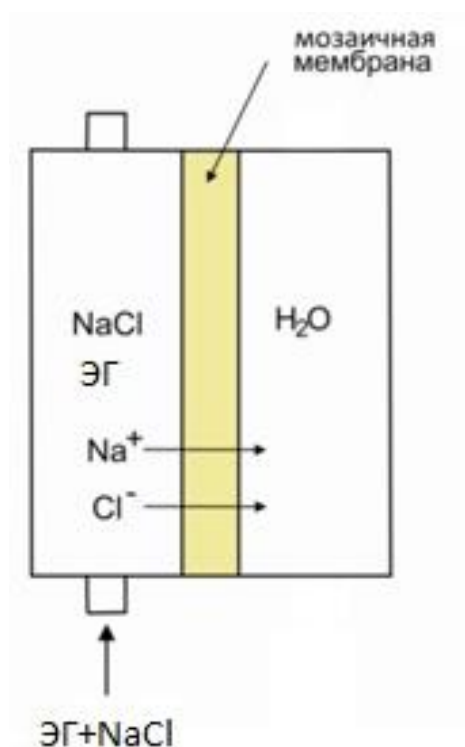


Рисунок 2.10 – Ячейка для разделения ЭГ и солей металлов диализом с мозаичными мембранами

Исследуемые растворы подавали в исходную проточную секцию. Скорость подачи во всех случаях составляла 2,9 мл/мин, так как экспериментально установлено, что при данной скорости наблюдается наибольший поток электролита через мембраны. В приемной секции до начала диализа находилась

дистиллированная вода. Через 15, 30, 60, 120, 180, 240 мин пермеат сливали и анализировали (ЭГ редоксметрическим титрованием, хлориды калия и натрия - методом фотометрии пламени). Приемную секцию заполняли дистиллированной водой.

Рабочие растворы для разделения диализом с мозаичными мембранами представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Разделяемые водно-солевые растворы ЭГ

Концентрация ЭГ, моль/дм ³	Соль	Концентрация соли
$9,90 \cdot 10^{-2}$	NaCl	$1.0 \cdot 10^{-3}$
$9,88 \cdot 10^{-2}$	NaCl	$1.0 \cdot 10^{-2}$
$9,88 \cdot 10^{-2}$	NaCl	$1.0 \cdot 10^{-1}$
$9,92 \cdot 10^{-2}$	KCl	$1.0 \cdot 10^{-3}$
$9,90 \cdot 10^{-2}$	KCl	$1.0 \cdot 10^{-2}$
$9,92 \cdot 10^{-2}$	KCl	$1.0 \cdot 10^{-1}$

2.3 Статистическая обработка экспериментальных данных

При статистической обработке результатов эксперимента оценивали воспроизводимость экспериментальных значений. Воспроизводимость характеризует степень близости между результатами повторных измерений одной и той же величины [182]. В качестве характеристик воспроизводимости рассматривали стандартное отклонение и относительное стандартное отклонение.

С целью уменьшения и устранения систематических погрешностей применяли методы релятивизации (отдельные аналитические операции проводили в идентичных условиях, нивелируя систематические погрешности) [183].

При статистической обработке малого числа измерения ($n \leq 5$) применяли распределение Стьюдента (t-распределение). Характеристику рассеяния результатов в выборочной совокупности описывали стандартным отклонением S и относительным стандартным отклонением S_r :

$$S = \sqrt{\frac{\Delta\bar{x}_1^2 + \Delta\bar{x}_2^2 + \dots + \Delta\bar{x}_n^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \Delta\bar{x}_i^2}{n-1}}, \quad (2.9)$$

где $\Delta\bar{x}_1 = x_1 - \bar{x}$, $\Delta\bar{x}_2 = x_2 - \bar{x}$.

$$S_r = \frac{S_n}{x} \cdot 100\% \quad (2.10)$$

При отсутствии систематической погрешности \bar{x} не всегда совпадает с истинным значением величины. Отличия имеют вероятностный характер. Теория статистики позволяет, исходя из экспериментальных значений среднего и стандартного отклонения, рассчитать доверительный интервал, внутри которого может с заданной вероятностью находиться величина истинного значения [181]. Численное значение ширины доверительного интервала $\Delta\bar{x}$ зависит как от числа выполненных измерений n , так и от выбранного значения доверительной вероятности P :

$$\Delta\bar{x} = \pm \frac{t_{p,n} \cdot S}{\sqrt{n}}. \quad (2.11)$$

ГЛАВА 3 ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ХЛОРИДА КАЛИЯ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

В данной главе исследована возможность извлечения ЭГ из водных растворов углеродными нанотрубками, также возможность разделения водно-солевых растворов ЭГ на данных сорбентах.

На первом этапе провели сравнительный анализ эффективности твердофазной экстракции ЭГ фуллереном C₆₀ (ООО "NeoTechProduct", Санкт-Петербург) и углеродными нанотрубками Таунит ТМ (ООО "НаноТехЦентр", Тамбов), УНТ Деалтом (ООО "Центр нанотехнологий", Москва) из ~ 0,1 М раствора этиленгликоля. Для получения характеристик твердофазной экстракции ЭГ углеродными наночастицами навеску сорбента массой 0.010 г ± 0,0002 г в воздушно-сухом состоянии приводили в контакт со 100.0 см³ раствора 0,0992 М ЭГ при температуре 20⁰С. Затем используя методику, представленную в разделе 2.2.3, определяли концентрацию ЭГ в растворе над сорбентом через 4 часа, поскольку кинетическими исследованиями выявлено, что время установления равновесия в системе водный раствор ЭГ - углеродные наночастицы составляет 4 часа.

На рис. 3.1 представлена адсорбция этиленгликоля исследованными сорбентами после установления равновесия.

Эксперимент показал, что углеродные нанотрубки Деалтом, намного эффективнее адсорбируют этиленгликоль по сравнению с другими наночастицами, поэтому определение характеристик концентрирования этиленгликоля осуществлялось для УНТ Деалтом.

Для получения характеристик твердофазной экстракции ЭГ углеродными наночастицами из водных растворов ЭГ различных концентраций навеску сорбента массой 0.010 г ± 0,0002 г в воздушно-сухом состоянии приводили в контакт со 100.0 см³ раствора ЭГ с концентрациями в интервале 0,01 - 0,2 моль/дм³ при температуре 20⁰С. Затем используя методику, представленную в разделе 2.2.3, определяли концентрацию ЭГ в растворе над сорбентом через 4 часа (С). По формулам (2.5) - (2.9), представленным в разделе 2.2.2

рассчитывали коэффициенты распределения и данные необходимые для построения изотермы сорбции. Полученные характеристики представлены в табл. 3.1.

A, ммоль/г

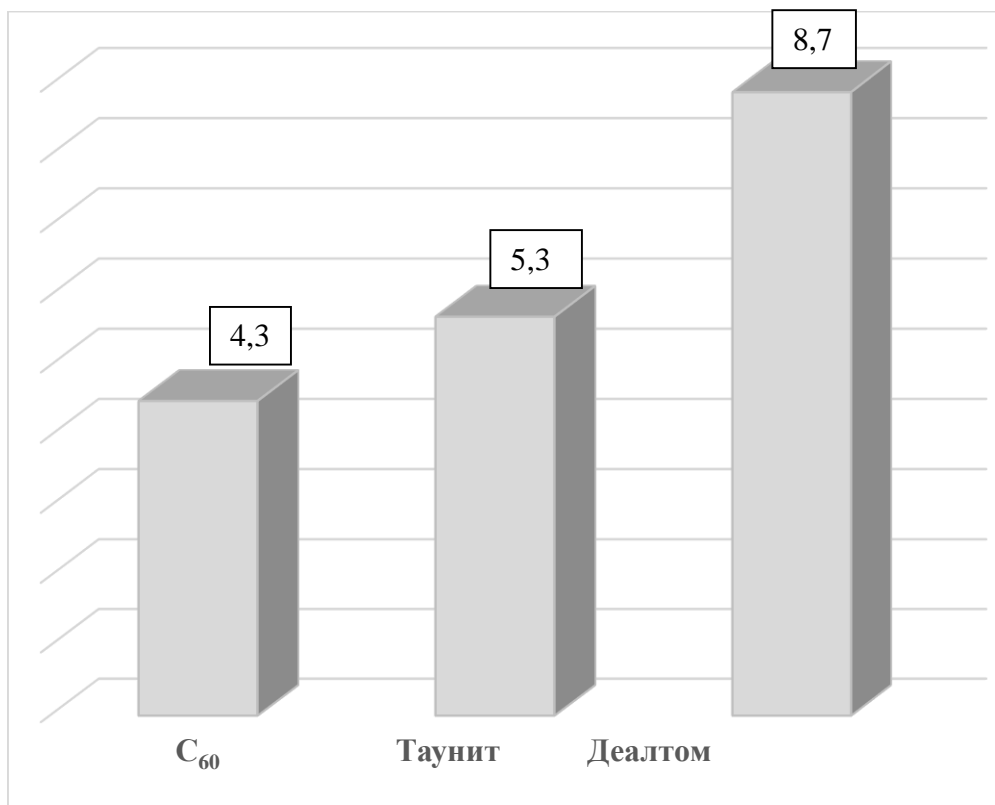


Рисунок 3.1 – Адсорбция этиленгликоля углеродными наночастицами различных производителей ($C_0(\text{ЭГ}) = 9,92 \times 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$): фуллереном C₆₀ (ООО "NeoTechProduct", Санкт-Петербург); углеродными нанотрубками Таунит ТМ ООО "НаноТехЦентр" и Деалтом ООО "Центр нанотехнологий"

Таблица 3.1 - Характеристики эффективности концентрирования ЭГ углеродными нанотрубками Деалтом

C_0 , моль/дм ³	$C_{\text{равн}}$, ммоль/дм ³	A, ммоль/г	R	D
0.0147	1.3±0.1	1.3±0.1	91.2	309.2
0.0250	2.8±0.2	2.2±0.2	89.0	242.7
0.0295	4.8±0.2	2.5±0.2	83.7	154.4
0.0370	6.8±0.2	3.0±0.2	81.6	133.2
0.0480	8.9±0.4	3.9±0.4	81.5	131.8
0.0987	11.7±0.4	8.7±0.4	88.1	223.0
0.1496	18.0±0.5	13.2±0.5	87.9	219.3
0.1583	24.0±0.4	13.4±0.4	84.8	167.9
0.1860	30.5±0.5	15.6±0.5	83.6	152.9
0.1973	36.0±0.5	16.1±0.5	81.7	134.4
0.2098	46.7±0.7	16.3±0.7	77.7	104.8

C_0 и $C_{\text{равн}}$ – начальная и равновесная концентрации ЭГ в растворе; A - величина адсорбции на единицу массы адсорбента, R - степень извлечения ЭГ, K - коэффициент концентрирования ЭГ, D - коэффициент распределения ЭГ между раствором и УНЧ.

С использованием табл. 3.1 построили изотерму адсорбции ЭГ на УНТ Деалтом, так как выявлено, что на УНТ Деалтом из децимолярного раствора сорбируется наибольшее количество ЭГ - 8,7 ммоль/г (рис 3.2). Высокая адсорбционная способность УНТ обусловлена значительной площадью поверхности УНТ (1300 м²/г) и высокой энергией адсорбции соединений на графеновой поверхности, свернутой в нанотрубку.

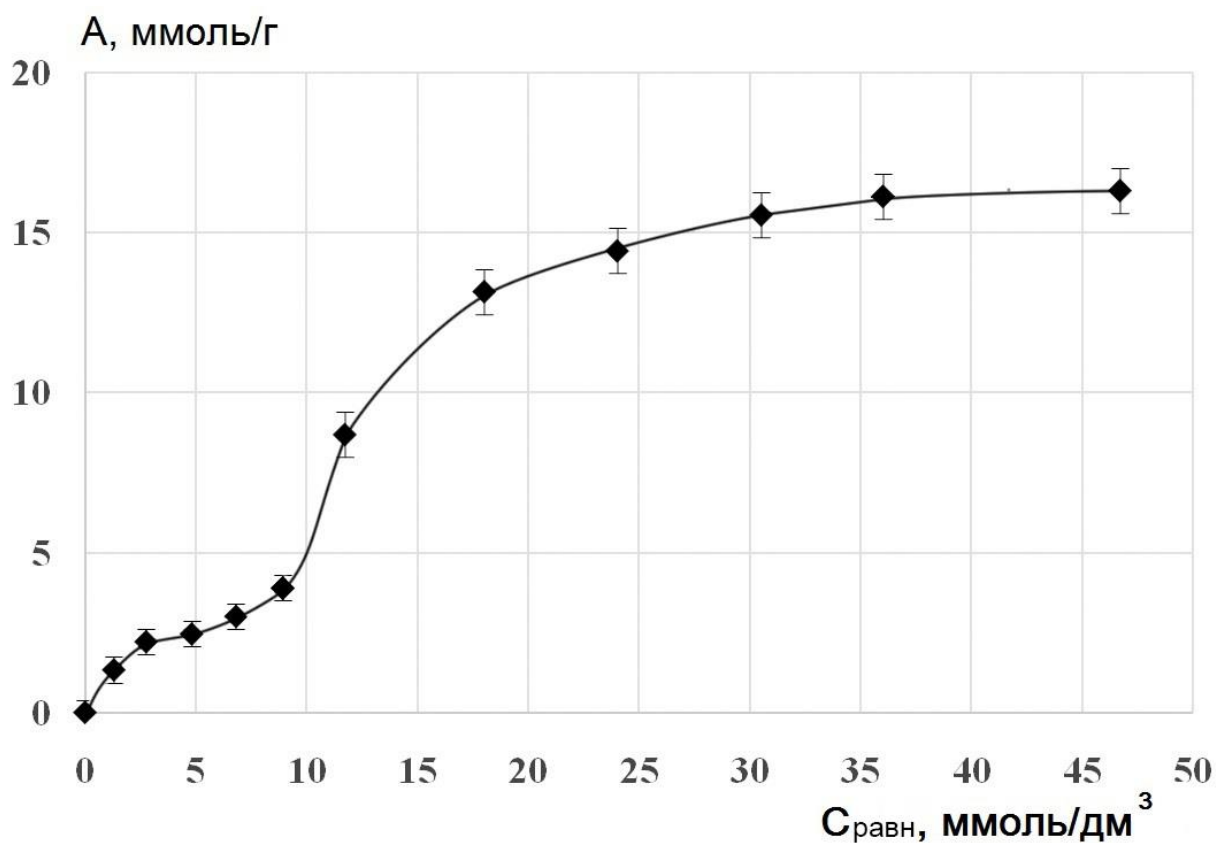


Рисунок 3.2 – Изотерма адсорбции этиленгликоля на УНТ Деалтом

Изотерма имеет перегибы и относится по классификации Брунауэра к IV типу изотерм адсорбции. Для анализа изотермы необходимо проанализировать возможные механизмы адсорбции ЭГ углеродными нанотрубками. Для этого выполнено компьютерное моделирование взаимодействий углеродных нанотрубок с этиленгликолем с использованием квантово-химической модели V3LYP/6-31G(d,p). Оптимизированные структуры исследованных систем представлены на рис. 3.3, энергетические характеристики – в табл.3. 2.

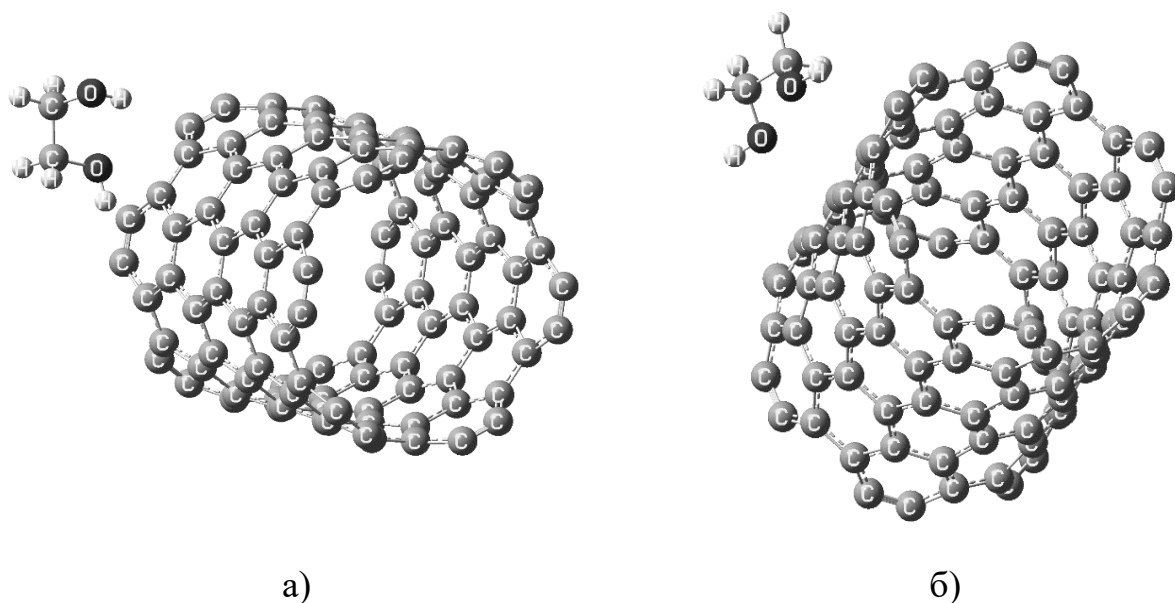


Рисунок 3.3 – Оптимизированные структуры этиленгликоль - УНТ (6,6) при адсорбции концом (а) и боковой поверхностью наночастицы (б).

Таблица 3.2 – Рассчитанные энергии адсорбции этиленгликоля углеродными нанотрубками в газовой фазе и водной среде

Расположение сорбата относительно УНТ	Энергии адсорбции, кДж/моль			
	ЭГ+УНТ (4,4)		ЭГ+УНТ (6,6)	
	Газовая фаза	Вода	Газовая фаза	Вода
Концевое ($E_{конц}$)	53.88	43.60	55.80	44.14
Боковое ($E_{бок}$)	37.75	33.06	44.73	34.82
$\frac{E_{конц} - E_{бок}}{kT}$, T = 293.15 К	6.6	4.3	4.5	3.8
γ	752.3	75.5	94.4	45.9

Как видно из табл. 3.2 энергии адсорбции этиленгликоля боковой поверхностью УНТ меньше таковых при адсорбции концом УНТ. Применение

модели сольватации снижает эффективность адсорбции, однако не меняет указанного соотношения. Отношение вероятностей адсорбции конечным участком и боковой поверхностью УНТ определяется по формуле:

$$\gamma = \frac{P_{\text{конц}}}{P_{\text{бок}}} \sim \exp\left(\frac{E_{\text{конц}} - E_{\text{бок}}}{kT}\right), \quad (3.1)$$

k - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура.

Результаты расчета величины γ для $T=293.15$ К представлены в последней строке табл. 3.2. Как следует из таблицы вероятность адсорбции ЭГ концом УНТ существенно выше вероятности адсорбции боковой поверхностью нанотрубки. Поэтому в первую очередь ЭГ будет адсорбироваться конечным участком УНТ. После заполнения данных адсорбционных центров начнется адсорбция боковой поверхностью.

Наиболее вероятными являются два механизма адсорбции ЭГ углеродными нанотрубками: адсорбция конечным участком наночастицы и адсорбция боковой поверхностью УНТ. Таким образом, при адсорбции ЭГ на УНТ происходит смена механизмов - от адсорбции концом наночастиц к адсорбции боковой поверхностью УНТ. Поэтому вид изотерм адсорбции свидетельствует не о полимолекулярной сорбции, а о смене сорбционного механизма. В пользу мономолекулярной адсорбции свидетельствует также тот факт, что ЭГ в оптимизированных структурах атомами кислорода повернут к нанотрубке (рис. 3.3), и молекулам ЭГ второго слоя энергетически выгоднее образовать водородные связи с молекулами окружающей воды, чем с молекулой ЭГ первого слоя. Это обусловлено тем, что как следует из рис. 3.3, молекула ЭГ второго слоя может взаимодействовать только с углеводородной частью молекулы 1 слоя.

В оптимизированной структуре УНТ - этиленгликоль молекула этиленгликоля повернута ОН группой к УНТ и расположена вблизи конца УНТ. Это объясняется тем, что поляризуемость УНТ максимальна вдоль оси нано-

трубки. Молекула этиленгликоля в гош-форме обладает дипольным моментом, поэтому между данной молекулой и УНТ возникает индукционное взаимодействие, это взаимодействие максимально, когда молекула этиленгликоля находится вблизи конца УНТ, поскольку максимальный дипольный момент в УНТ индуцируется вдоль оси УНТ.

Для доказательства адсорбции ЭГ углеродной нанотрубкой был также проведен сравнительный анализ энергий взаимодействия молекулы ЭГ с УНТ и молекулы ЭГ с другой молекулой ЭГ (димеризация ЭГ). Для этого был рассчитан димер этиленгликоля в рамках метода функционала плотности (B3LYP/6-31G(d,p)). Оптимизированная структура димера ЭГ представлена на рис. 3.4.

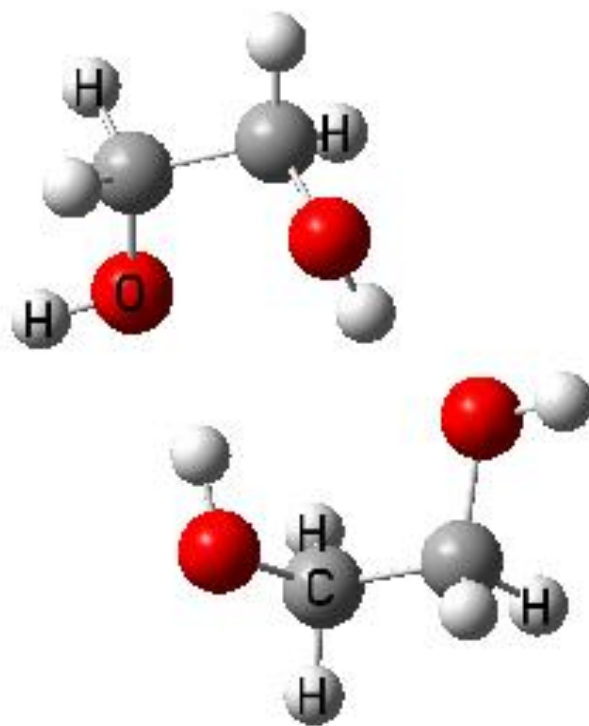


Рисунок 3.4 – Оптимизированная структура димера ЭГ

Энергия димеризации ЭГ ($E_{\text{ЭГ-ЭГ}}$) рассчитана по формуле:

$$E_{\text{ЭГ-ЭГ}} = 2E_{\text{ЭГ}} - E_{\text{димера}} = 44,1 \text{ кДж/моль (газовая фаза)}$$

$$E_{\text{ЭГ-ЭГ}} = 41,7 \text{ кДж/моль (вода)}$$

Из сравнения энергий взаимодействия молекул ЭГ друг с другом и с УНТ (табл. 3.2) следует, что молекуле ЭГ энергетически выгоднее адсорбироваться на поверхности УНТ, чем образовать димер. Таким образом, вследствие гидрофобных взаимодействий молекулы ЭГ выталкиваются к поверхности УНТ, где поворачиваются к УНТ гидроксильной группой и взаимодействуют с ними посредством физических взаимодействий.

Оба участка изотермы адсорбции (рис. 3.2) представлены для их количественного описания в координатах уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха. Уравнение Ленгмюра выражается в виде:

$$A = A_{\infty} \frac{K_L C}{1 + K_L C}, \quad (3.2)$$

его линейная форма:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{K_L A_{\infty}} \cdot \frac{1}{C} + \frac{1}{A_{\infty}}, \quad (3.3)$$

уравнение Фрейндлиха имеет вид:

$$A = K_F C^{1/n} \quad (3.4)$$

и его линейная форма:

$$\lg A = \lg K_F + (1/n) \lg C, \quad (3.5)$$

где A - величина адсорбции на единицу массы адсорбента (ммоль/г), A_{∞} - предельная величина адсорбции (ммоль/г); C – равновесная концентрация адсорбата в растворе (ммоль/л); K_L – константа равновесия Ленгмюра (л/ммоль), K_F

- константа изотермы Фрейндлиха, соответствующая адсорбционной емкости $\{(л^{1/n} \cdot ммоль^{1-1/n})/г\}$; n – константа Фрейндлиха, характеризующая интенсивность адсорбции.

Для двух участков изотермы с различными механизмами адсорбции рассчитаны по линейным уравнениям Ленгмюра и Фрейндлиха величины предельной адсорбции, констант и коэффициентов корреляции (R^2). Результаты приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3 – Параметры адсорбции этиленгликоля углеродными нанотрубками, рассчитанные с использованием уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха

Механизм адсорбции	Равновесная концентрация ЭГ	Параметры	
		изотерма Ленгмюра	изотерма Фрейндлиха
адсорбция концом УНТ	$C < 8.9 ммоль/л$	$A_{\infty(1)} = 4.60 ммоль/г$ $K_{L(1)} = 0.32 л/ммоль$ $R_{(1)}^2 = 0.972$	$K_{F(1)} = 1.20 (л^{1/n} \cdot ммоль^{1-1/n})/г$ $n_{(1)} = 1.96$ $R_{(1)}^2 = 0.962$
адсорбция боковой поверхностью УНТ	$C > 8.9 ммоль/л$	$A_{\infty(2)} = 25.91 ммоль/г$ $K_{L(2)} = 0,05 л/ммоль$ $R_{(2)}^2 = 0.936$	$K_{F(2)} = 3.25 (л^{1/n} \cdot ммоль^{1-1/n})/г$ $n_{(2)} = 2.26$ $R_{(2)}^2 = 0.872$

Значения коэффициентов корреляции линеаризованных уравнений показывают, что адсорбция этиленгликоля с большой вероятностью описывается теорией мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.

Как следует из табл. 3.3, предельное количество этиленгликоля при адсорбции на открытых концах УНТ составляет 4.6 ммоль на 1 г адсорбента; при адсорбции боковой поверхностью наночастиц максимум адсорбции соответствует 26.6 ммоль/г.

Снижение величины константы $K_{L(2)}$ и рассчитанные значения энергии адсорбции (табл. 3.2) свидетельствует о меньшем сродстве этиленгликоля к боковой поверхности адсорбента.

Из таблицы 3.1 следует, что этиленгликоль достаточно эффективно адсорбируется УНТ Деалтом, степень его извлечения из водного раствора данными нанотрубками составляет 77 - 91 %. Достаточно большие распределения свидетельствуют о высоком сродстве ЭГ и УНТ Деалтом.

Десорбция ЭГ из УНТ Деалтом. Используя методику, представленную в разделе 2.2.3 проведена десорбция ЭГ из УНТ Деалтом.

На рис 1. представлена зависимость степени десорбции ЭГ в статическом режиме от времени ($C_{0ЭГ} = 0,1$ моль/дм³). Из рис. 1 видно, что степень десорбции ЭГ за 13 часов составляет 71 %, при $t > 650$ мин кривая практически выходит на плато.

Наличие хлорида калия не влияет на десорбцию ЭГ, КСl не десорбируется 0,1 М водным раствором пропанола -2.

Степень десорбции, %

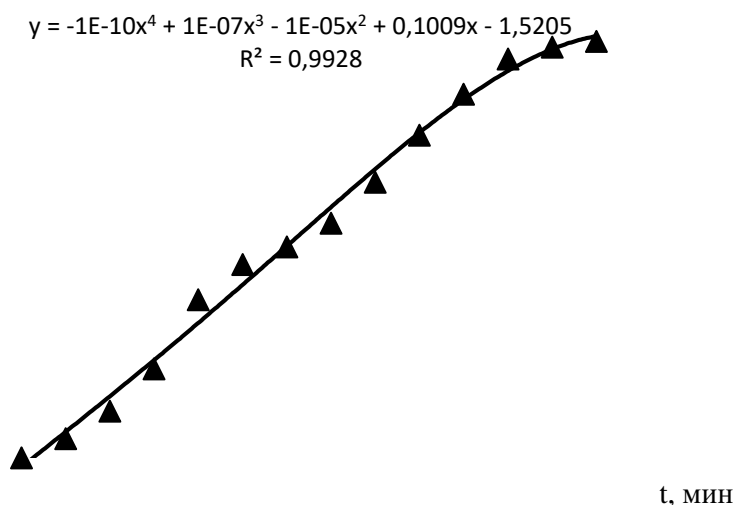


Рис 3.5 Зависимость степени десорбции ЭГ ($C_{0ЭГ} = 0,1$ моль/дм³) от времени при статическом режиме

Адсорбция хлорида калия на УНТ Деалтом. Для обоснования возможности разделения ЭГ и хлорида калия на УНТ Деалтом провели исследова-

дование адсорбции КСl на указанных нанотрубках из водного раствора, используя методику, изложенную в разделе 2.2.2. Характеристики адсорбции представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Характеристики адсорбции хлорида калия на УНТ Деалтом

C_0 , ммоль/л	$C_{равн}$, ммоль/л	R, %
0.5	0,48±0.3	4,0
1.0	0,96±0.2	4,0
10	9.8±0.2	2,0
50	48.7±0.3	2,5
100	99.8±0.1	0,2
150	147.7±0.3	1,5

C_0 и $C_{равн}$ – начальная и равновесная концентрации хлорида калия в растворе;

A - величина адсорбции на единицу массы адсорбента, R - степень извлечения.

Эксперимент показал, что хлорид калия практически не сорбируется углеродными нанотрубками, что может быть положено в основу разделения хлорида калия и химических соединений, обладающих высоким сродством к углеродным нанотрубкам, например, этиленгликоля и хлорида калия.

Разделение водных растворов этиленгликоля и хлорида калия углеродными нанотрубками Деалтом. Для исследования возможности извлечения этиленгликоля из его водно-солевых растворов нанотрубками Деалтом были исследованы адсорбционные свойства данных нанотрубок к ЭГ и КСl из водно-солевых растворов ЭГ, представленных в таблице 3.5.

Как следует из таблиц 3.5, 3.1 и 3.4 наличие в растворе хлорида калия незначительно увеличивает адсорбцию этиленгликоля, а наличие этиленгликоля снижает адсорбцию хлорида калия. Достаточно высокие коэффициенты разделения ЭГ и КСl и степени извлечения ЭГ позволяют рассматривать УНТ как эффективные сорбенты для разделения водно-солевых растворов ЭГ и извлечения из них ЭГ.

Таблица 3.5 - Характеристики разделения ЭГ и КСl на УНТ Деалтом

До сорбции, ммоль/дм ³		После сорбции, ммоль/дм ³		Степень извлече- ния ЭГ, %	Степень извлече- ния КСl, %	Кoeffи- циент раз- деления ЭГ и КСl
C ⁰ _{ЭГ}	C ⁰ _{КСl}	C _{равн. ЭГ}	C _{равн. КСl}			
9,7	10	0.7±0.1	9.8±0.2	93.0	2.0	14.0
9,4	50	0.6 ±0.1	48.7±0.2	93.7	2.6	15.5
9,4	100	0.6 ±0.1	99.8 ±0.1	93.4	0.2	15.1
49,4	10	6.8 ±0.2	9.8 ±0.1	86.1	2.0	7.0
49,4	50	5.9 ±0.2	48.7±0.3	87.9	2.6	8.0
49,7	100	6.9±0.2	99.8±0.1	86.1	0.2	7.2
98,8	10	9.8±0.3	9.8±0.1	90.0	2.0	9.9
99,0	50	9.0±0.3	48.7±0.3	90.9	2.6	10.7
99,0	100	11.0±0.3	99.8±0.1	88.9	0.2	8.9

Высокая адсорбция ЭГ и низкая адсорбция хлорида калия из водных растворов обусловлена следующими причинами. ЭГ в водном растворе взаимодействует с молекулами воды посредством водородных связей. Энергия Н-связей вода-вода больше энергии водородных связей ЭГ-вода, поскольку молекула ЭГ крупнее молекулы воды, и она не встраивается в сетку водородных связей водного окружения и разрушает данную сетку. При наличии в системе углеродных нанотрубок имеет место гидрофобное взаимодействие - молекулам воды энергетически выгоднее образовать водородные связи друг с другом, чем с молекулой этиленгликоля, и они стремятся "вытолкнуть" этиленгликоль к поверхности УНЧ, где имеет место физическое взаимодействие молекулы ЭГ и УНЧ.

Хлорид калия гидрофилен. Катион калия гидратируется молекулами воды и образует с ними более прочные связи, чем с УНТ (энергия гидратации К⁺ одной молекулой воды ~ 90 кДж/моль, энергия взаимодействия ЭГ с УНТ

представлена в таблице 3.2). Поэтому при наличии в солевом растворе нанотрубок, катион калия у поверхности УНТ находится только со своей гидратной оболочкой, т.е. между катионом и УНТ имеются молекулы воды. Однако вследствие свойства гидрофобности УНТ [184] взаимодействие УНТ и молекул воды отсутствует или является слабым, что обуславливает значительно меньшее сорбционное взаимодействие гидратированного катиона калия и УНТ по сравнению с взаимодействием ЭГ УНТ.

Выводы к главе 3.

Показано, что углеродные нанотрубки Деалтом являются эффективными сорбентами для твердофазной экстракции ЭГ из водно-гликолевых растворов (коэффициент концентрирования 23 - 27, степень извлечения 77-91% при однократном извлечении, коэффициенты распределения 104-309 для 0,01 - 0,2 М исходных растворов). Изотерма адсорбции ЭГ на УНТ Деалтом подтверждает эффективную экстракцию ЭГ. Изотерма имеет перегиб и 2 плато. На основе выполненного квантово-химического расчета энергий адсорбции ЭГ на модельных УНТ показано, что наличие 2-х плато обусловлено сменой сорбционного механизма (от адсорбции ЭГ конечным участком УНТ к адсорбции боковой поверхностью УНТ). В пользу мономолекулярной адсорбции свидетельствует также тот факт, что ЭГ в оптимизированных структурах атомами кислорода повернут к нанотрубке, и молекулам ЭГ второго слоя энергетически выгоднее образовать водородные связи с молекулами окружающей воды, чем с молекулой ЭГ первого слоя. Значения коэффициентов корреляции линеаризованных уравнений показывают, что адсорбция этиленгликоля концом УНТ и боковой поверхностью УНТ с большой вероятностью описывается теорией мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.

Показано, что углеродные нанотрубки Деалтом являются эффективными сорбентами для разделения водно-солевого раствора ЭГ и хлорида калия (коэффициенты разделения лежат в интервале 7 - 15 для случая исходных растворов ЭГ и KCl с концентрациями 0,01М-0,1 М). Эффективное разделение

обусловлено высокой адсорбцией данными УНТ этиленгликоля и отсутствием адсорбции хлорида калия из водных растворов (степень извлечения ЭГ из водно-солевого раствора ЭГ составляет 86 - 94% при однократном извлечении, степень извлечения хлорида калия не более 2,6%)

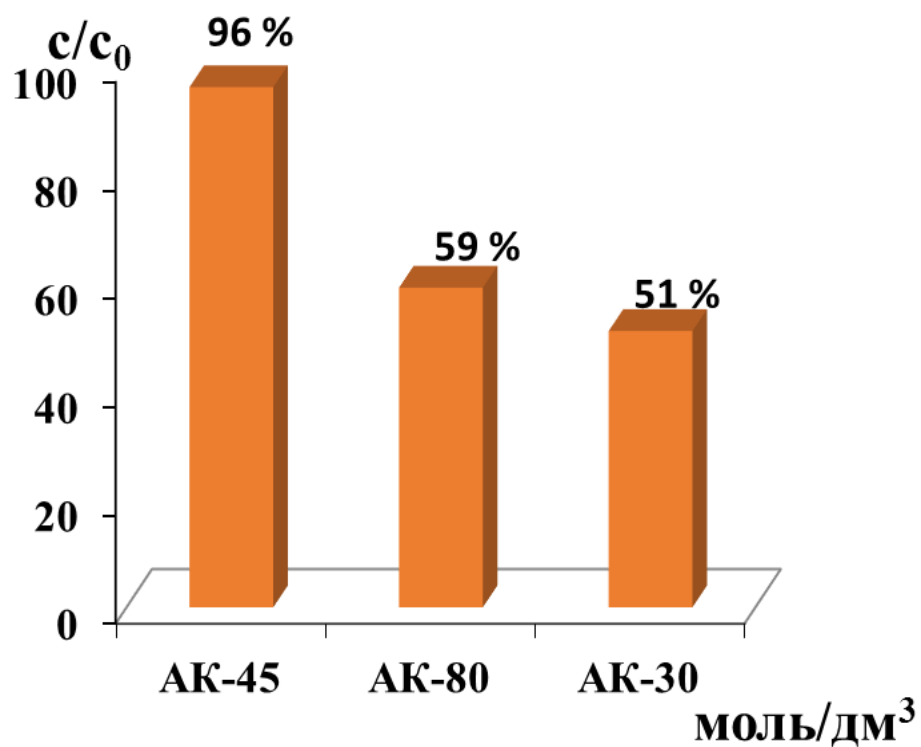
ГЛАВА 4. РАЗДЕЛЕНИЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ДИАЛИЗОМ ЧЕРЕЗ МОЗАИЧНЫЕ И ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ

Для выяснения основ разделения ЭГ и солей щелочных металлов на первом этапе исследовали перенос через мозаичные мембраны солей из солевых водных растворов и ЭГ из водно-гликолевого раствора.

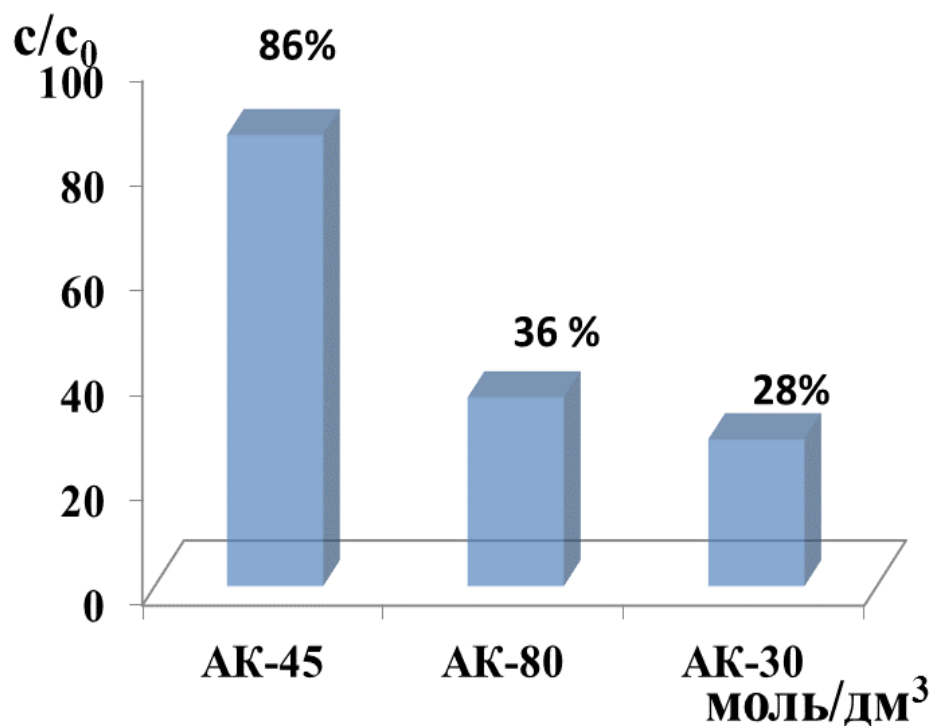
4.1 Перенос хлорида калия и хлорида натрия через мозаичные мембраны АК

Исследование переноса солей щелочных металлов через мозаичные мембраны проводили методом диализа в двухкамерной ячейке с проточной исходной секцией и закрытой приемной секцией, разделенной одной из мозаичных мембран АК-30, АК-45, АК-80 (рисунок 2.8, методика описана в разделе 2.2.4). В исходную секцию последовательно подавали растворы солей NaCl (KCl) с концентрациями 0.001, 0.01 и 0.1 моль/дм³. В приемной секции до начала диализа находилась дистиллированная вода. Каждые 15, 30, 60, 120, 180, 240 мин. пермеат сливали и анализировали.

В табл. 4.1 представлены значения отношений концентраций электролита в приемной секции (С) к их концентрации в начальной секции (%) для различных времен диализа NaCl (KCl) через мозаичные мембраны АК-30, АК-45, АК-80 в NaCl форме и катионообменную мембрану МК-40 в Na форме. Установлено, что уже через 15 минут для всех мозаичных мембран электролит наблюдается в приемной секции в отличие от катионообменной мембраны МК-40, где для малых начальных концентраций электролита действует доннановское исключение, вследствие которого электролит через ионообменную мембрану не переносится.



а)



б)

Рисунок 4.1 – Эффективность переноса солей NaCl, KCl через мозаичные мембраны АК-30, АК-45, АК-80 через 240 мин диализа а) NaCl, б) KCl, $C_0=10^{-3}$ М

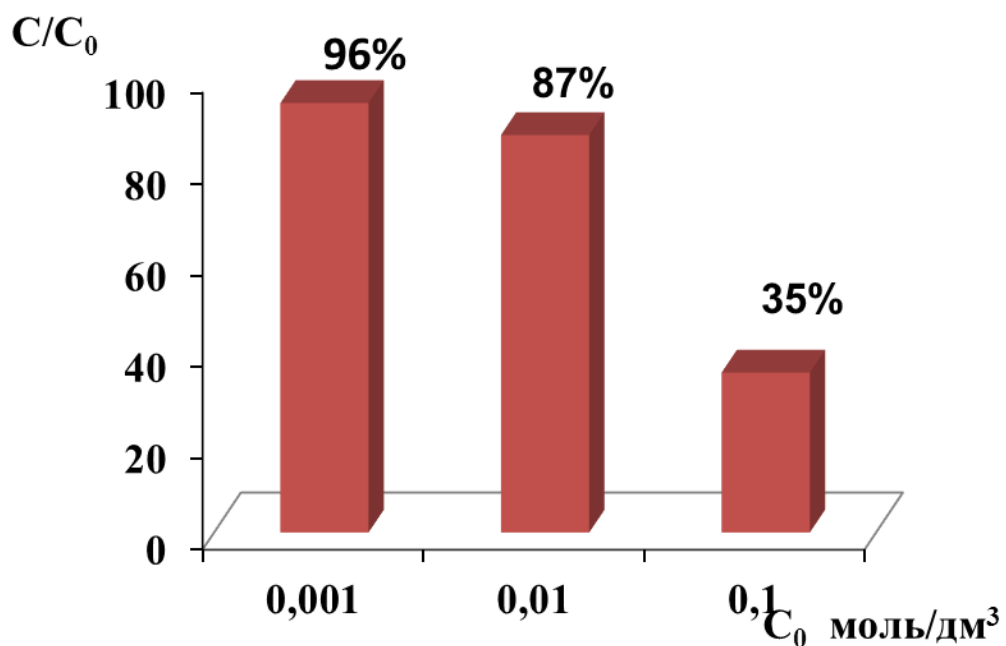


Рисунок 4.2 – Эффективность переноса NaCl из водных растворов через мозаичную мембрану АК-45 для различных исходных концентраций, время диализа – 4 часа, C - концентрация NaCl в приемной секции, C_0 - в исходной секции

Вследствие выбора ионной формы мозаичной мембраны (NaCl) и раствора электролита (NaCl) ионный обмен отсутствует, и электролит может переноситься посредством необменной сорбции молекулярной диффузией. Перенос через мозаичные мембраны малых концентраций электролитов объясняется следующим: ионообменная мембрана вследствие доннановского исключения не пропускает коионы (анионы для катионообменной мембраны, катионы для анионообменной мембраны). Но катионообменная часть мозаичной мембраны отталкивая анионы пропускает катионы, а ее анионообменная часть отталкивая катионы пропускает анионы [54]. Таким образом, мозаичная мембрана даже при малых концентрациях соли может пропускать и катионы, и анионы и переносить электролит посредством молекулярной диффузии с соблюдением условия электронейтральности внутри мембраны. Причем установлено, что для малых начальных концентраций соли в исходном растворе имеет место ее *большая* проницаемость через мозаичные мембраны, чем для

больших. Так, в случае разделяющей мембраны АК-45 и начальной концентрации NaCl 0,001 моль/л через 3 часа концентрация составляет 94% исходной концентрации, для $C_0 = 0,01$ моль/л - 87%, а для $C_0 = 0,1$ моль/л - только 35% (рис. 4.2).

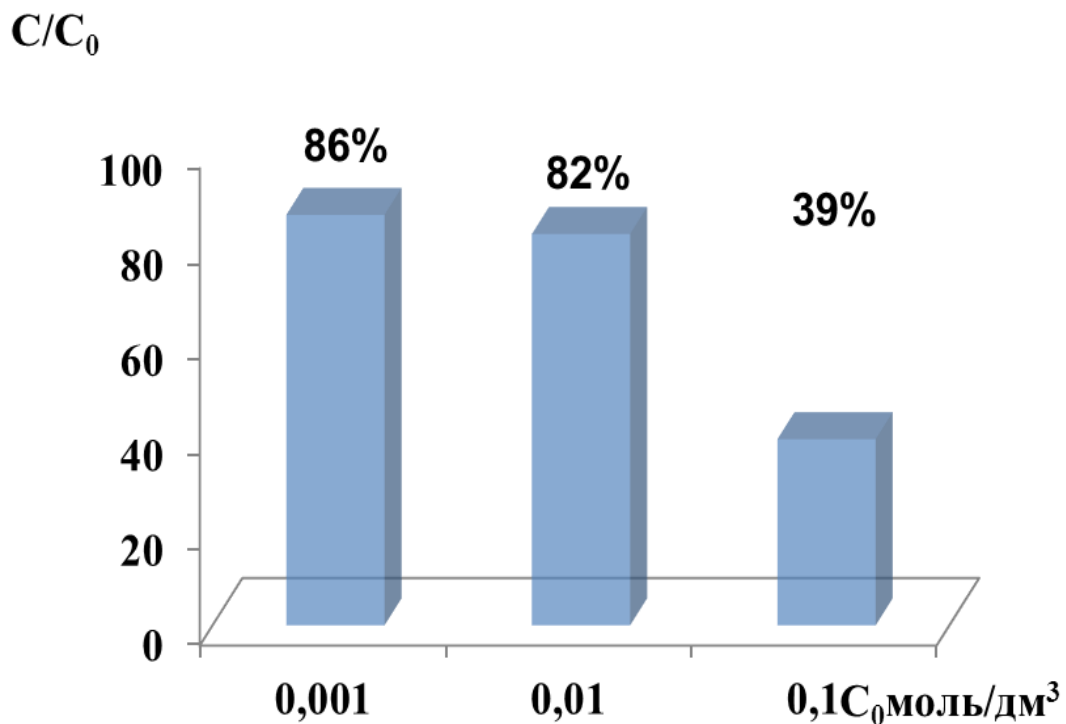


Рисунок 4.3 – Эффективность переноса KCl из водных растворов через мозаичную мембрану АК-45, время диализа – 4 часа, C - концентрация KCl в приемной секции, C_0 - в исходной секции

Таблица 4.1 – Отношение концентрации соли в приемной секции к концентрации в исходной секции (%) для различного времени диализа NaCl, KCl через мозаичные мембраны

Мембрана, форма	Начальная концентрация NaCl, KCl (C_0), моль/дм ³																	
	10 ⁻³						10 ⁻²						10 ⁻¹					
	Время, мин																	
	15	30	60	120	180	240	15	30	60	120	180	240	15	30	60	120	180	240
Мозаичные мембраны																		
AK-30																		
NaCl	15±0.7	20±1.0	21±1.1	33±1.3	41±1.9	51±1.7	6±0.3	8±0.4	12±0.5	26±1.2	32±1.5	44±1.9	8±0.4	10±0.4	18±0.8	25±1.2	32±1.4	35±1.9
KCl	2.6±0.1	4±0.3	6.5±0.4	20±0.8	26±1.0	28±1.1	4±0.3	7.5±0.4	13.5±0.5	19±1.0	25±1.2	30±1.4	3±0.1	6±0.3	7.5±0.4	11±0.5	14±0.6	21±1.1
AK-45																		
NaCl	15±0.7	21±1.0	38.5±1.8	55.6±2.8	94±3.6	96±2.9	22±0.9	32±1.4	45±2.0	64±2.7	87±3.5	89±3.9	9±0.4	12±0.5	21±0.9	30±1.4	35±1.5	37±1.6
KCl	7.5±0.4	12.5±0.6	22.5±1.1	35±1.8	66±3.2	86±3.5	12±0.6	25±1.2	50±2.6	56±2.8	63±2.8	82±3.4	8.5±0.4	15±0.7	18±0.8	20±1.0	36±1.5	39±1.5
AK-80																		
NaCl	22±0.9	25±1.1	26±1.1	34±1.6	51±2.3	59±2.6	6±0.3	12±0.5	15±0.6	18±0.8	30±1.5	36±1.9	4±0.3	6±0.3	10±0.5	19±0.8	23±1.2	28±1.5
KCl	5±0.2	6.5±0.4	8±0.4	20±1.0	28±1.4	36±1.9	3±0.1	6±0.3	12.5±0.5	16±0.9	19±0.9	25±1.2	3±0.1	6±0.3	7.5±0.4	11±0.5	15±0.8	21±1.1
Ионообменная мембрана																		
MK-40																		
NaCl	Не обнаруживается							0.8±0.1	1.2±0.1	1.6±0.1	3±0.1	3.2±0.2	2±0.1	2.5±0.2	3.1±0.2	3.3±0.1	3.5±0.2	3.5±0.1
KCl	Не обнаруживается							0.4±0.1	0.4±0.1	0.8±0.1	0.8±0.1	0.8±0.1	1±0.1	2.5±0.3	3±0.2	3.5±0.1	3.5±0.2	4.5±0.3

Доверительный интервал рассчитан при доверительной вероятности $P = 0,95$ и $f = 4$.

Это обусловлено структурными особенностями мембраны. Действительно, в простейшем модельном случае мозаичную мембрану можно представить в виде соприкасающихся в шахматном порядке катионообменной и анионообменной частей, рис. 4.4.

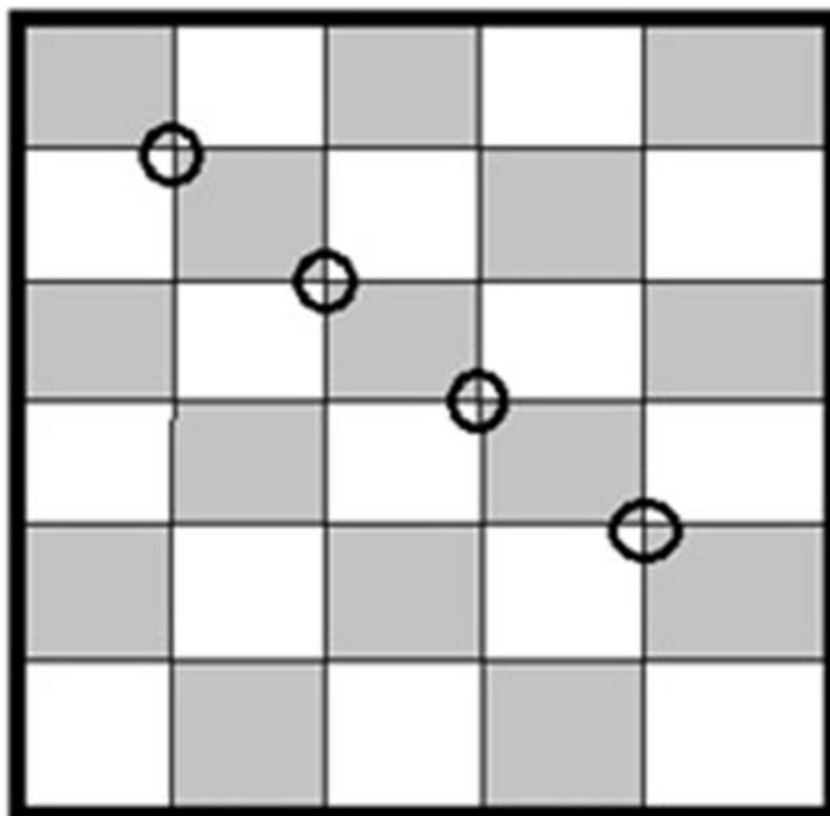


Рисунок 4.4 – Простейшая модель мозаичной мембраны, серые квадраты - катионообменные мембраны (область переноса катионов), белые квадраты - анионообменные мембраны (область переноса анионов). Кружки - узкие места соприкосновения ионообменных мембран.

Катионы вследствие доннановского исключения переносятся через катионообменную часть мозаичной мембраны, поскольку ее поверхность отталкивает анионы. Аналогично анионы переносятся через анионообменную часть, поскольку ее поверхность отталкивает катионы [54]. В мозаичной мембране существуют "узкие" места соприкосновения ионообменных мембран разных типов (показаны кружками на рис. 4.4). Вследствие этого существует максимальная пропускная способность мозаичной мембраны к ионам каждого

знака, обусловленная величиной площади соприкосновения однотипных ионообменных мембран. Поэтому, несмотря на большую разность концентраций в начальной и конечной секциях, при увеличении концентрации в начальной секции, перенос ограничен данными "узкими" местами, что приводит к снижению проницаемости при увеличении концентрации электролита в начальной секции.

На рис.4.5 -4.7 представлены зависимости концентраций NaCl и KCl в приемной секции как функции времени диализа для мозаичных мембран АК-30, АК-45 и АК-80 и различных начальных концентраций в исходной секции.

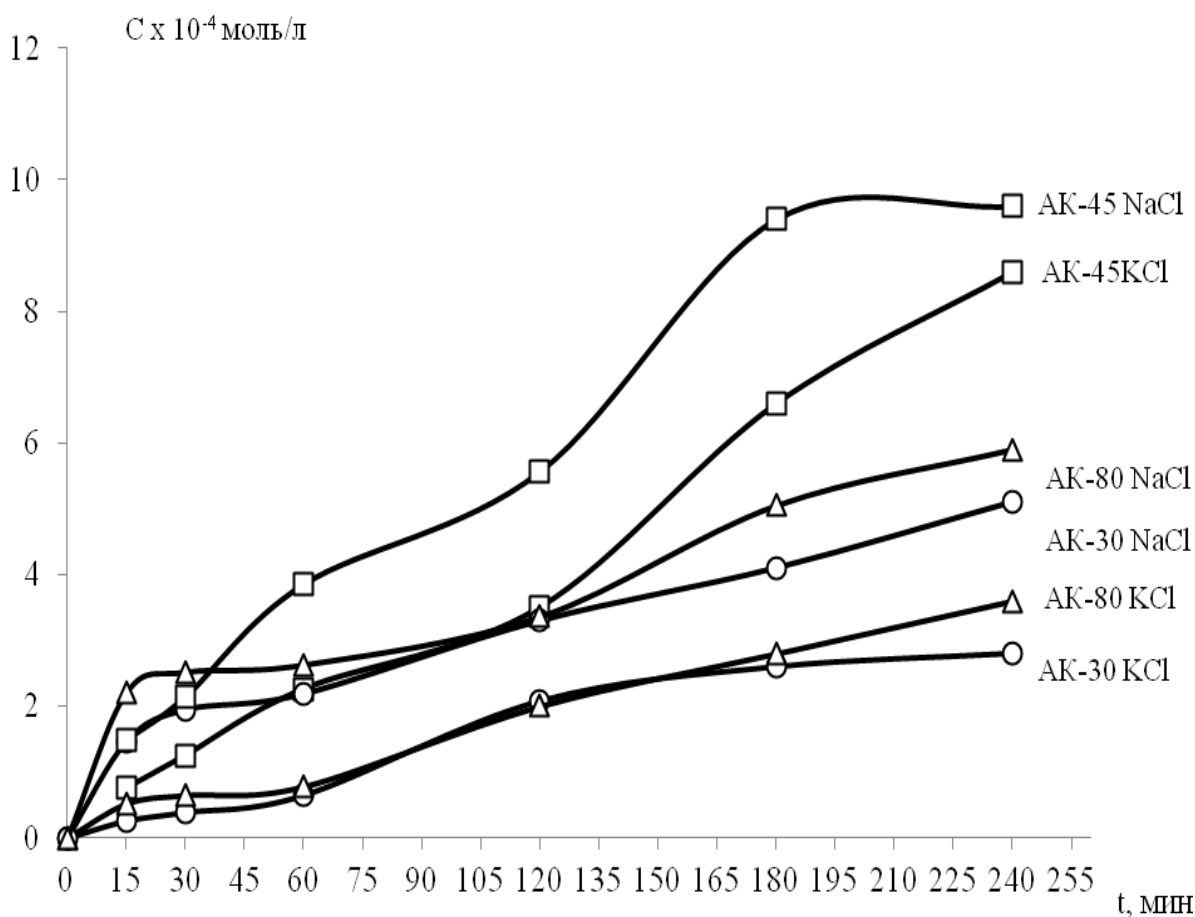


Рисунок 4.5 – Зависимость концентрации NaCl, KCl в приемной секции от времени ($C_0 = 0,001$ моль/дм³) для мембран АК-30, АК-45, АК-80

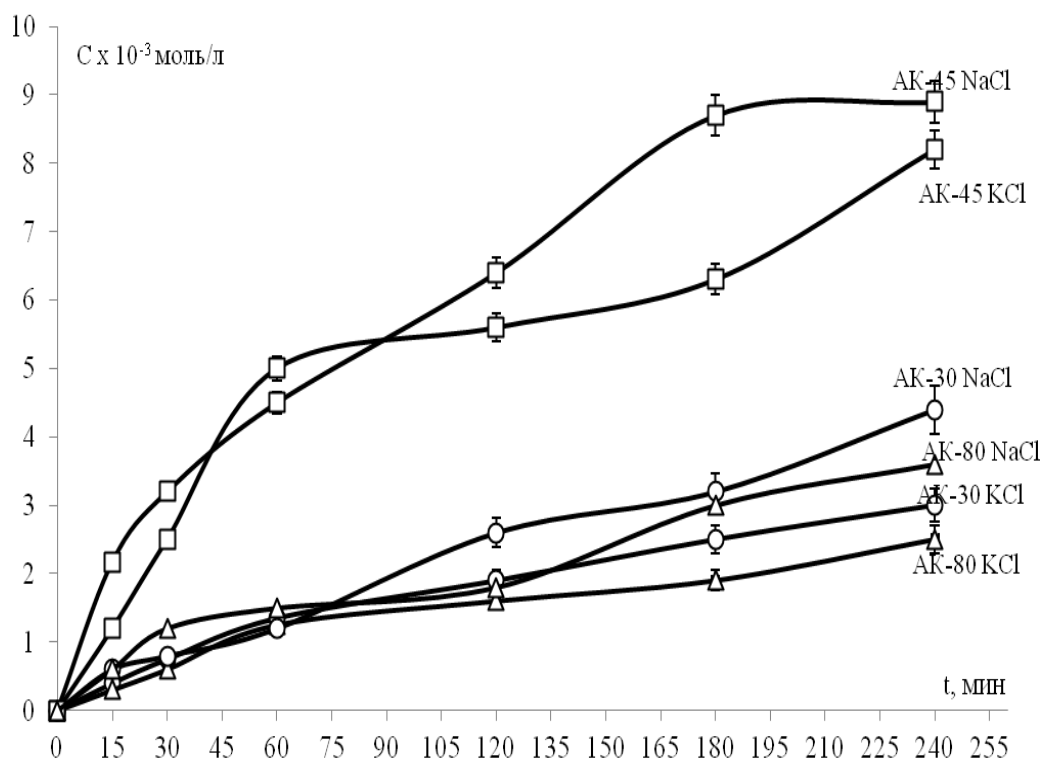


Рисунок 4.6 – Зависимость концентрации NaCl, KCl в приемной секции от времени ($C_0 = 0,01$ моль/ дм³) для мембран АК-30, АК-45, АК-80

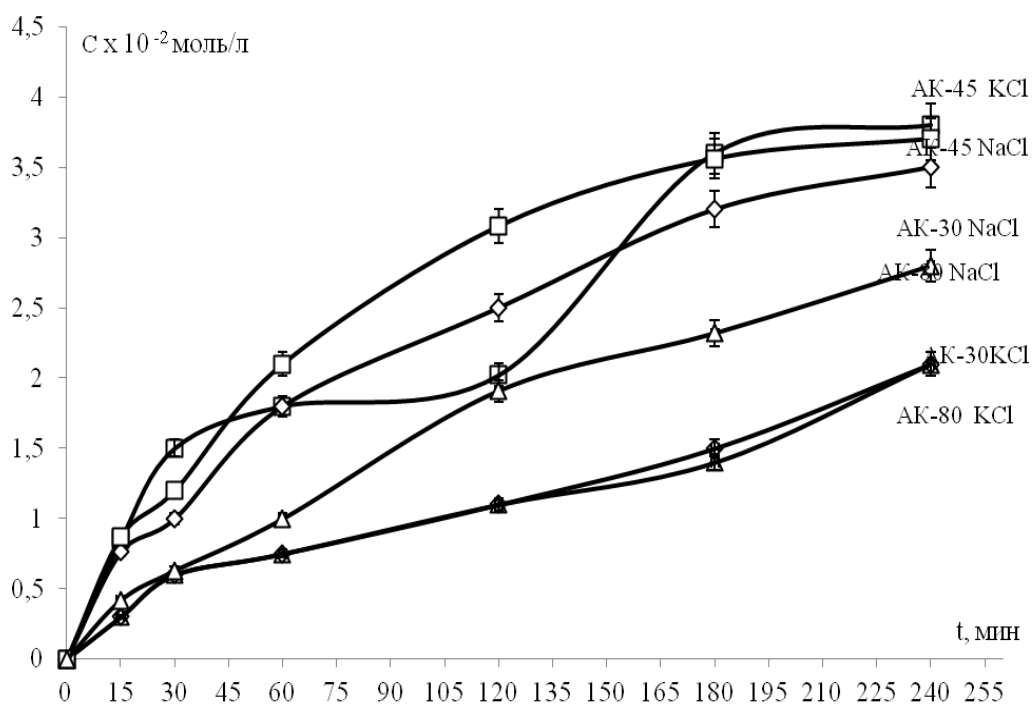


Рисунок 4.7 – Зависимость концентрации NaCl, KCl в приемной секции от времени диализа ($C_0 = 0,1$ моль/ дм³) для мембран АК-30, АК-45, АК-80

Графики 4.5-4.7 являются нелинейными и имеют перегибы, что не позволяет описать диффузию постоянной величиной плотности потока и постоянным коэффициентом проницаемости. В ряде случаев графики зависимости $C(t)$ для мозаичных мембран имеют 3 участка: первый и третий участки имеют большую скорость роста концентрации соли в приемной секции при увеличении времени диализа, второй участок имеет значительно меньшую скорость роста концентрации в приемной секции (иногда почти плато). По-видимому, это обусловлено извилистостью пути движения электролита и наличием тупиковых путей, после попадания в которые электролит диффундирует по более узким каналам, по сравнению с каналом, заканчивающимся внутри мембраны и не имеющим выхода в приемную секцию.

Как видно из табл. 4.1 и рис. 4.5-4.7 мембрана АК-45 является наиболее эффективной для переноса NaCl и KCl для всех рассмотренных концентраций. Это обусловлено тем, что в данной мембране соотношение анионообменной и катионообменной частей 45:55 и для каждого знака иона существуют почти одинаковые по объему области переноса. Для мембраны АК-50 перенос электролита должен быть максимален. Для мембраны АК-30, содержащей 30% анионообменной и 70% катионообменной мембраны, перенос электролита меньше, чем для АК-45, поскольку перенос осуществляется молекулярной диффузией (условие электронейтральности), а объем анионообменной области в 2,3 раза меньше объема катионообменной области, и анионообменная область лимитирует перенос электролита.

Из табл. 4.1 и рис. 4.5-4.7 следует, что хлорид калия переносится медленнее хлорида калия.

Таким образом, вследствие различия зарядовых свойств поверхностей ионообменных и мозаичных мембран свойства данных мембран к переносу электролитов существенно различаются. В целом для всей мозаичной мембраны доннановское исключение электролита не имеет места, хотя в отдель-

ности для каждой из ее ионообменных составляющих (катионообменной, анионообменной), естественно потенциал Доннана препятствует проникновению коионов в мембрану.

Из табл. 4.1 также следует, что при увеличении концентрации соли до 0,1 моль/л ее перенос через мозаичную мембрану АК-45 не так значительно превышает перенос через мембраны АК-30 и АК-80 как в случаях начальных концентраций электролита 0,001 моль/л и 0,01 моль/л. Это обусловлено тем, что с ростом начальной концентрации соли, как вытекает из теории Доннана, концентрация необменно сорбированного электролита в ионообменной мембране возрастает и ионообменная мембрана не является практически полностью непроницаемой для электролита как в случае его малых концентраций.

4.2 Перенос этиленгликоля из водного раствора через мозаичную мембрану

Исследование переноса ЭГ через мозаичные мембраны проводили методом диализа в двухкамерной ячейке с проточной исходной секцией и закрытой приемной секцией, разделенной одной из мозаичных мембран АК-30, АК-45, АК-80 (рисунок 2.8, методика описана в разделе 2.2.4). В исходную секцию последовательно подавали водные растворы ЭГ с концентрациями 0.01 и 0.1 моль/дм³. В приемной секции до начала диализа находилась дистиллированная вода. Каждые 15, 30, 60, 120, 180 мин пермеат сливали и анализировали.

На рис. 4.8 представлена зависимость концентрации ЭГ (исходная концентрация 0,1 М) в приемной секции диализатора от времени через АК-45. Как следует из рисунка, ЭГ через мембраны в KCl и NaCl-формах практически не переносится. Перенос ЭГ через мембрану АК-45 в KCl форме составляет 4,3% за 4 часа и 2,5% за 3 часа для мембраны в NaCl - форме. За это время переносится практически 90% солей щелочных металлов из их водных растворов в случае их исходных концентраций 0,01 моль/дм³ и 0,001 моль/дм³ (табл. 4.2). Это позволяет использовать мозаичную мембрану АК-45 для разделения ЭГ и солей щелочных металлов. В работе также был исследован перенос 0,01 М ЭГ

через мозаичные мембраны, составивший менее 2%. Дальнейшие исследования были ограничены одной концентрацией ЭГ в исходной секции, а именно, $\approx 0,1 \text{ M}$. ($9,90 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$).

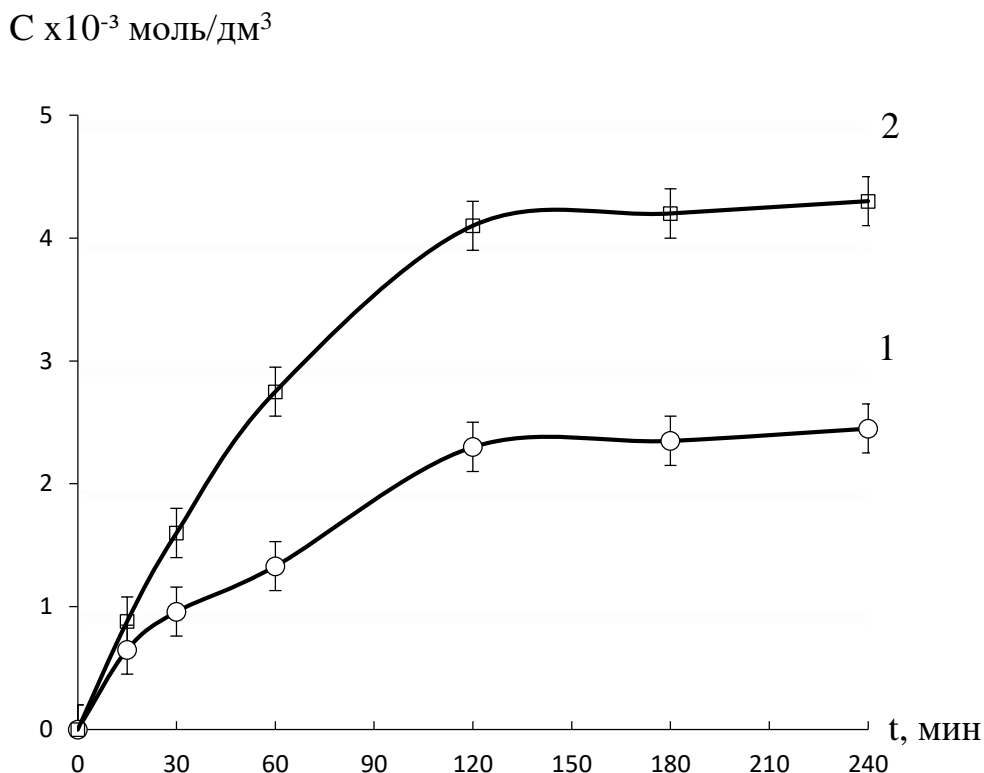


Рисунок 4.8 – Зависимость концентрации ЭГ в приемной секции от времени в случае разделяющей мембраны АК-45 в NaCl-форме (кривая 1) и в KCl-форме (кривая 2). Концентрация ЭГ в начальной секции $9,90 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$.

4.3 Разделение водных растворов солей щелочных металлов и этиленгликоля диализом с мозаичными мембранами

Основой для разделения водных растворов солей щелочных металлов и этиленгликоля диализом с мозаичными мембранами (ММ), как следует из разделов 4.1 и 4.2, служит интенсивный перенос через ММ солей и незначительный перенос через них ЭГ. В отличие от этого, разделение ЭГ и солей щелочных металлов диализом с ионообменными мембранами [21, 38, 180, 185] основано на доннановском исключении электролита из мембраны и переносе ЭГ.

Исследование разделения водно-солевых растворов ЭГ диализом с мозаичными мембранами проводили в двухкамерной ячейке с проточной исходной секцией и закрытой приемной секцией, разделенной одной из мозаичных мембран АК-30, АК-45, АК-80 (рисунок 2.8, методика описана в разделе 2.2.4). В исходную секцию последовательно подавали водно-солевые растворы ЭГ, представленные в табл. 4.2.

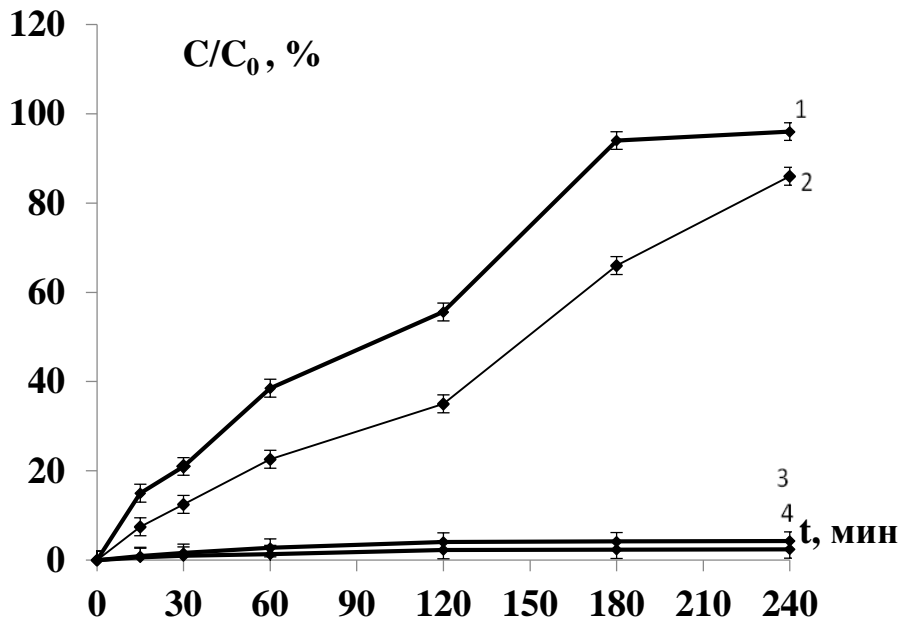
Таблица 4.2 Исходные растворы для разделения диализом с мозаичной мембраной АК- 45

1	$9.90 \cdot 10^{-2}$ М ЭГ + $1.0 \cdot 10^{-3}$ М NaCl	4	$9.92 \cdot 10^{-2}$ М ЭГ + $1.0 \cdot 10^{-3}$ М KCl
2	$9.88 \cdot 10^{-2}$ М ЭГ + $1.0 \cdot 10^{-2}$ М NaCl	5	$9.90 \cdot 10^{-2}$ М ЭГ + $1.0 \cdot 10^{-2}$ М KCl
3	$9.88 \cdot 10^{-2}$ М ЭГ + $1.0 \cdot 10^{-1}$ М NaCl	6	$9.92 \cdot 10^{-2}$ М ЭГ + $1.0 \cdot 10^{-1}$ М KCl

В приемной секции до начала диализа находилась дистиллированная вода. Каждые 15, 30, 60, 120, 180, 240 мин. пермеат сливали и анализировали, приемную секцию вновь заполняли дистиллированной водой.

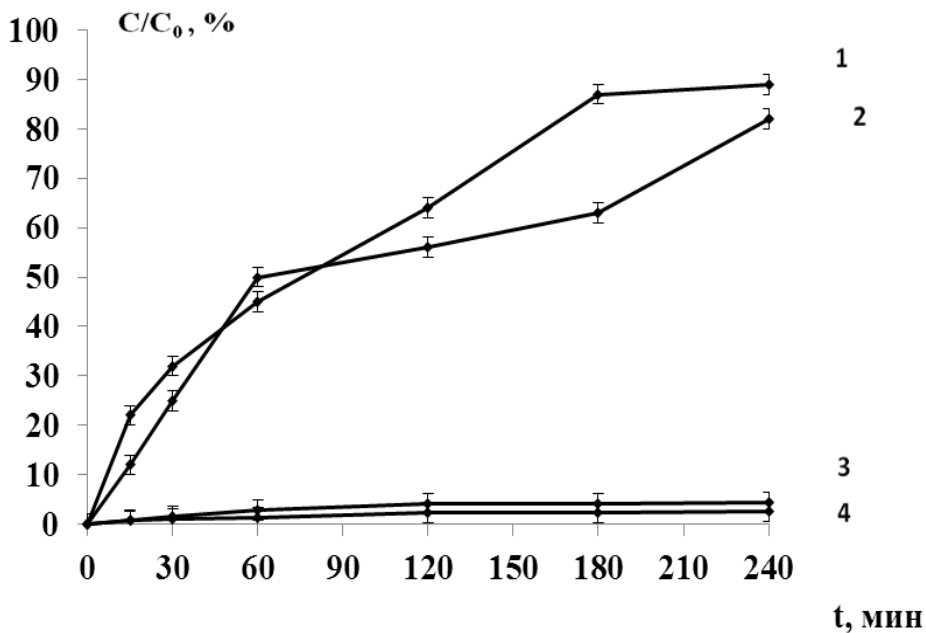
Перенос ЭГ через мозаичную мембрану из его водно-солевого раствора также, как и для случая его водного раствора, очень незначителен, добавка соли не влияет на перенос ЭГ, который также составляет 4,3% для мембраны АК-45 в KCl форме и 2,5% для мембраны в NaCl – форме за 4 часа.

На рис. 4.9-4.11 - представлена зависимость отношения C/C_0 концентрации ЭГ (соли) в приемной секции к концентрации в исходной секции от времени диализа водно-солевого раствора через мембрану АК-45. При диализе растворов 1-3 (табл. 4.2) для исключения ионного обмена, мембрана АК-45 находилась в NaCl форме, а для растворов 4-6 (табл. 4.2) - в KCl-форме.



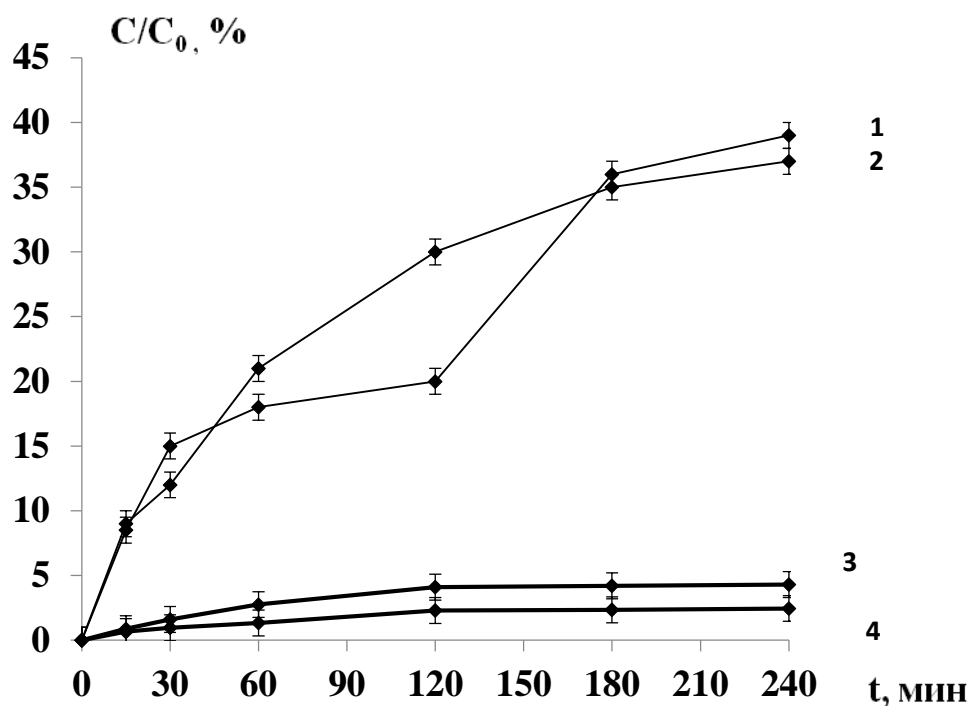
1- NaCl , 2- KCl, 3 - ЭГ через АК-45 в KCl, 4 - ЭГ через АК-45 в NaCl

Рис. 4.9 Отношения C/C_0 концентрации ЭГ (соли) в приемной секции к концентрации в исходной секции от времени диализа водно-солевого раствора ЭГ через мембрану АК-45. $C_{исх} (NaCl, KCl) = 0,001$ моль/дм³, $C_{исх} (ЭГ) \approx 0,1$ моль/дм³



1- NaCl , 2- KCl, 3 - ЭГ через АК-45 в KCl, 4 - ЭГ через АК-45 в NaCl

Рис. 4.10 Отношения C/C_0 концентрации ЭГ (соли) в приемной секции к концентрации в исходной секции от времени диализа водно-солевого раствора ЭГ через мембрану АК-45. $C_{исх} (NaCl, KCl) = 0,01$ моль/дм³, $C_{исх} (ЭГ) \approx 0,1$ моль/дм³



1- NaCl , 2- KCl, 3 - ЭГ через АК-45 в KCl, 4 - ЭГ через АК-45 в NaCl

Рис. 4.11 Отношения C/C_0 концентрации ЭГ (соли) в приемной секции к концентрации в исходной секции от времени диализа водно-солевого раствора ЭГ через мембрану АК-45. $C_{исх} (NaCl, KCl) = 0, 1$ моль/дм³, $C_{исх} (ЭГ) \approx 0,1$ моль/дм³

Эксперимент также показал, что добавка ЭГ не влияет на перенос солей щелочных металлов для малых начальных концентраций электролита $C_0=0,001$ моль/дм³ и $C_0=0,01$ моль/дм³. А именно, через мозаичную мембрану АК-45 из водно-солевого раствора ЭГ переносится 94% NaCl, ($C_0=0,001$ моль/дм³) и 84% KCl ($C_0=0,001$ моль/дм³). Аналогично для $C_0=0,01$ моль/дм³ перенос через данную мембрану NaCl составляет 87% и 76% KCl за 4 часа диализа. Данные результаты практически совпадают с результатами табл. 4.1, в которой представлены характеристики переноса солей щелочных металлов через мозаичную мембрану из их водных растворов.

Для концентрации соли $C_0 = 0,1$ моль/дм³ в разделяемом водно-солевом растворе ЭГ, наличие ЭГ несколько увеличивает перенос электролита по сравнению с таковым из солевого раствора.

Используя определенные в пермеате значения концентраций ЭГ и солей NaCl и KCl через 3 часа диализа (NaCl) и 4 часа диализа (KCl), рассчитали коэффициенты разделения ЭГ и солей по формуле

$$\alpha = \frac{C_{Me^+} / C_{ЭГ}}{C_{Me^+}^0 / C_{ЭГ}^0} \quad (4.1)$$

где C_{Me^+} , $C_{ЭГ}$ - концентрация ионов металла и ЭГ в приемной секции диализатора, $C_{Me^+}^0$, $C_{ЭГ}^0$ - начальные концентрации ионов металла и ЭГ в разделяемом растворе. Рассчитанные коэффициенты разделения ЭГ и NaCl, характеризующие эффективность разделения представлены в табл. 4.3.

Таблица 4.3 – Коэффициенты разделения ЭГ и NaCl после 3-х часов диализа и ЭГ и KCl после 4-х часов диализа

Диализуемый раствор			Коэффициент разделения α
$C_{ЭГ}^0$, моль/дм ³	Соль	$C_{соли}^0$, моль/дм ³	
$9.90 \cdot 10^{-2}$	NaCl	$1.0 \cdot 10^{-3}$	38.0
$9.88 \cdot 10^{-2}$	NaCl	$1.0 \cdot 10^{-2}$	30.8
$9.88 \cdot 10^{-2}$	NaCl	$1.0 \cdot 10^{-1}$	23.7
$9.92 \cdot 10^{-2}$	KCl	$1.0 \cdot 10^{-3}$	19.4
$9.90 \cdot 10^{-2}$	KCl	$1.0 \cdot 10^{-2}$	17.5
$9.92 \cdot 10^{-2}$	KCl	$1.0 \cdot 10^{-1}$	13.4

Значительная величина коэффициентов разделения свидетельствует об эффективном разделении солей щелочных металлов и этиленгликоля диализом с мозаичными мембранами (ММ).

Суммируя данные настоящей работы и литературные данные по низкой проницаемости ММ для неэлектролитов (этанол, маннит, нейтральные аминокислоты [49], сахароза [50] и высокой проницаемости солей щелочных металлов [50] и солей двухзарядных катионов CoCl_2 , CuSO_4 , NiSO_4 и NiCl_2 [49] - можно сказать, что диализ с ММ может быть применен для концентрирования разбавленных растворов солей металлов и разделения водных растворов органических веществ и солей металлов.

4.4 Разделение ЭГ и солей щелочных металлов диализом с ионообменными мембранами

Исследование разделения солей щелочных металлов (KCl , NaCl) и ЭГ диализом с ионообменными мембранами проводили в трехкамерной непроточной ячейке, изготовленной из стекла (рис. 2.9). Эксперимент проведен по методике, описанной в разделе 2.2.4. В центральную секцию, отделенную от крайних приемных секций ионообменными мембранами 1 и 2 (табл. 4.4), подавали водно-солевой раствор ЭГ (табл. 4.4), приемные секции заполняли дистиллированной водой. Одновременно включали секундомер и винтовые стеклянные мешалки, с помощью которых растворы в секциях интенсивно перемешивали.

На первом этапе исследовали разделение солей щелочных металлов и ЭГ диализом в периодическом режиме без протока. В данном режиме каждые 15 мин. пермеат из приемных секций сливали и заполняли их дистиллированной водой для увеличения градиента концентраций, исходный раствор центральной секции при этом не обновлялся. Так повторяли 8 раз (циклов), т.е. общее время диализа составило 120 мин.

Таблица 4.4 – Разделяемые водно-солевые растворы ЭГ и мембраны, отделяющие исходную и приемные секции

Диализуемый раствор				Мембрана 1		Мембрана 2	
				Тип	форма	Тип	форма
№	Концентрация ЭГ, моль/дм ³	Соль	Концентрация соли, моль/дм ³				
1	$9.90 \cdot 10^{-2}$	Na ₂ SO ₄	0,01	МК-40	Na ⁺	МК-40	Na ⁺
2	$9.90 \cdot 10^{-2}$	Na ₂ SO ₄		МК-40	Na ⁺	МА-41	SO ₄ ²⁻
3	$9.92 \cdot 10^{-2}$	Na ₂ SO ₄		МА-41	SO ₄ ²⁻	МА-41	SO ₄ ²⁻
4	$9.90 \cdot 10^{-2}$	KNO ₃		МК-40	K ⁺	МК-40	K ⁺
5	$9.88 \cdot 10^{-2}$	KNO ₃		МК-40	K ⁺	МА-41	NO ₃ ⁻
6	$9.92 \cdot 10^{-2}$	KNO ₃		МА-41	NO ₃ ⁻	МА-41	NO ₃ ⁻
7	$9.88 \cdot 10^{-2}$	KNO ₃ + NaNO ₃	0,01 + 0,01	МА-41	NO ₃ ⁻	МА-41	NO ₃ ⁻

В пермеате определяли концентрацию ЭГ редоксметрическим титрованием (раздел 2.2.1) и соли - методом фотометрии пламени (раздел 2.2.2). Экспериментально установлено, что при исходной концентрации электролита 0,01 моль/дм³ – фототок пламенного фотометра для всех изученных систем (табл. 4.3) во всех циклах равен нулю. Отсюда следует, что при данной концентрации электролита в разделяемых водно-солевых растворах ЭГ, соль через ионообменную мембрану не переносится. Это можно объяснить доннановским исключением электролита из мембраны. Согласно теории Доннана поток электролита через ионообменную мембрану определяется по формуле:

$$J \approx K_D \frac{\bar{D} c^2}{X \delta} \quad (4.2)$$

где, δ - толщина мембраны, \bar{D} - коэффициент диффузии электролита в мембране, K_D —«константа» Доннана, X - эквивалентная концентрация фиксированных групп в мембране.

Принимая значения $\bar{D}=10^{-7}\text{см}^2/\text{с}$, $X = 5$ моль/дм³, $\delta = 0,06$ см, характерные для ионообменных мембран, получаем, что для концентрации электролита $C_0=0,01$ моль/дм³ значение $J = 7,3 \times 10^{-13}$ моль/см²с. Таким образом, при данной концентрации, электролит в пермеате не должен обнаруживаться, перенос же ЭГ, как показано ниже, достаточно интенсивен, что является основой для их разделения.

Среднюю плотность потока этиленгликоля через мембраны 1 и 2, которые рассчитывали по формуле:

$$J_{1,2} = C_{1,2}V/St \quad (4.3)$$

где $J_{1,2}$ - плотность потока, моль/см²с; $C_{1,2}$ - концентрация ЭГ в приемных секциях 1 и 2, (моль/дм³); S - рабочая площадь мембраны (см²), t – время, прошедшее сначала эксперимента до времени отбора пробы (с).

Суммарную (в обе приемные секции) среднюю плотность потока ЭГ рассчитывали по формуле:

$$J = J_1 + J_2 \quad (4.4)$$

В таблице 4.5 представлена суммарная средняя плотность потока этиленгликоля через ионообменные мембраны 1 и 2, отделяющие исходную секцию от приемных (рис.2.7).

Как следует из таблицы 4.5 на величину суммарной плотности потока влияет тип и ионная форма мембраны. Максимальная суммарная плотность потока этиленгликоля наблюдается при диализе с ионообменными мембранами МК-40 в К-форме и МА-41 в NO_3^- форме.

На рис. 4. 12 представлена зависимость суммарной плотности потока от времени при диализе для 0,1 М ЭГ и смеси электролитов - 0,01МКNO₃+0,01М

NaNO₃, с мембранами МА-41 в NO₃⁻ форме в периодическом режиме без потока. Из графика видно, что в данном случае суммарная плотность потока этиленгликоля через мембраны 1 и 2 имеет порядок 10⁻⁸, т.е. имеет место эффективный перенос этиленгликоля, перенос солей для данных исходных концентраций отсутствует.

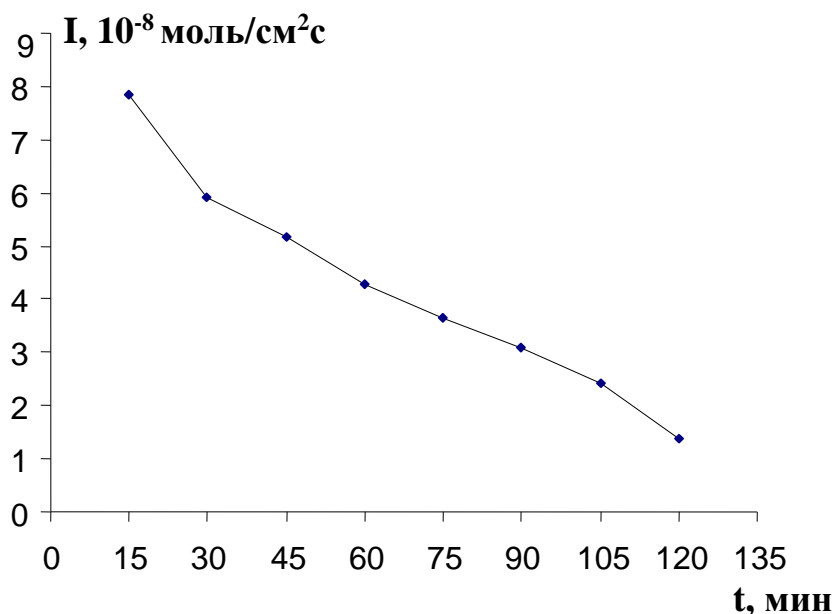


Рисунок 4.12 – Зависимость суммарной плотности потока ЭГ от времени при диализе раствора, содержащего 0,1 М ЭГ и смесь электролитов 0,01 М KNO₃+0,01 М NaNO₃

Экспериментально определенные концентрации ЭГ в приемных секциях 1 и 2 использовали для расчета степени извлечения этиленгликоля из центральной секции. Степень извлечения R этиленгликоля рассчитывали по формуле:

$$R \sum_{i=1}^n = \frac{v_1 + v_2}{v_0} \times 100\% \quad (4.5)$$

где v₁ - число молей этиленгликоля в приемной секции 1; v₂- число молей этиленгликоля в приемной секции 2; v₀- число молей этиленгликоля в исходной секции через время t = 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120 мин.

Таблица 4.5 – Суммарная плотность потока этиленгликоля через ионообменные мембраны при периодическом режиме диализа

Мембрана, ионная форма		Диализуемый раствор	Суммарная плотность потока этиленгликоля (J, 10 ⁻⁸ моль/см ² с) через ИМ							
			Номер цикла							
1	2		1	2	3	4	5	6	7	8
МК-40, К ⁺	МК-40, К ⁺	9.90·10 ⁻² М ЭГ + 0,01 М КNO ₃	10,70±0,31	7,20±0,26	4,85±0,20	4,38±0,19	3,13±0,13	2,07±0,09	1,64±0,08	1,43±0,07
МК-40, К ⁺	МА-41, NO ³⁻	9.88·10 ⁻² М ЭГ + 0,01 М КNO ₃	8,63±0,28	6,49±0,23	5,03±0,22	2,47±0,12	2,13±0,10	1,55±0,07	1,23±0,05	1,09±0,05
МА-41, NO ³⁻	МА-41, NO ³⁻	0,1 МЭГ + 0,01 М КNO ₃	6,53±0,23	5,53±0,21	4,76±0,21	4,07±0,19	2,29±0,10	2,09±0,10	1,50±0,07	1,29±0,08
МА-41, NO ³⁻	МА-41, NO ³⁻	9.88 ·10 ⁻² М ЭГ +0,01 М КNO ₃ +0,01 М NaNO ₃	7,85±0,29	5,91±0,22	5,17±0,21	4,28±0,19	3,65±0,13	3,07±0,11	2,40±0,08	1,39±0,07
МА-41, SO ₄ ²⁻	МА-41, SO ₄ ²⁻	9.92·10 ⁻² М ЭГ + 0,01 М Na ₂ SO ₄	3,39±0,15	3,12±0,13	2,51±0,12	2,42±0,10	2,39±0,12	1,77±0,08	1,51±0,09	1,50±0,08
МА-41, SO ₄ ²⁻	МК-40, Na ⁺	9.90·10 ⁻² М ЭГ + 0,01 М Na ₂ SO ₄	3,71±0,16	2,95±0,13	2,56±0,10	2,33±0,10	2,24±0,10	1,97±0,09	1,37±0,08	1,17±0,05
МК-40, Na ⁺	МК-40, Na ⁺	9.90·10 ⁻² М ЭГ + 0,01 М Na ₂ SO ₄	3,07±0,13	3,03±0,13	2,6±0,11	2,08±0,08	1,92±0,08	1,62±0,08	1,4±0,07	0,74±0,0 3

На рис 4.13 представлена зависимость степени извлечения этиленгликоля от времени диализа для различных типов и ионных форм мембран для периодического режима диализа без протока. Из кривых видно, что наибольшая степень извлечения (66%) наблюдается при диализе через ионообменные мембраны МК-40 в К-форме. Это объясняется тем, что катион калия уменьшает вязкость воды, в то время, как ион Na ее увеличивает. Уменьшение вязкости носит название «отрицательной» гидратации, именно это явление ответственно за больший перенос этиленгликоля через ионообменную мембрану МК-40 в К - форме.

На рис. 4.14 представлена зависимость степени извлечения R этиленгликоля из его водно-солевого раствора, содержащего 2 типа электролита в периодическом режиме диализа. Видно, что и в этом случае диализ протекает интенсивно. За 2 часа через мембраны 1 и 2 (1,2 - МК-40, К-форма) переносится 60% ЭГ.

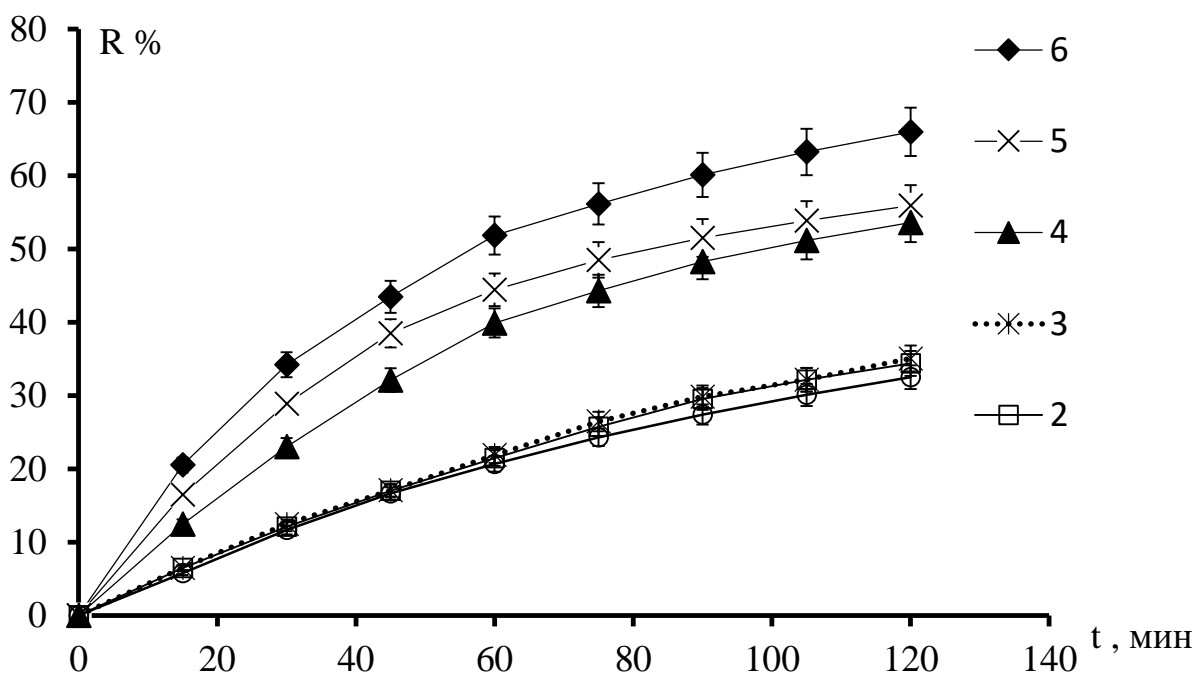


Рисунок 4.13 –Зависимость степени извлечения ЭГ от времени диализа ($\approx 0,1$ М ЭГ+ $0,01$ М соль) через ионообменные мембраны при периодическом режиме:

- 1) мембрана 1- МК-40, Na-форма, мембрана 2 - МК-40, Na-форма;
- 2) мембрана 1 - МК-40, Na-форма, мембрана 2 - МА-41, SO_4^{2-} -форма;
- 3) мембрана 1- МА-41, SO_4^{2-} -форма, мембрана 2 - МА-41, SO_4^{2-} -форма;

- 4) мембрана 1- МА-41, NO₃-форма, мембрана 2 - МА-41, NO₃-форма;
- 5) мембрана 1- МК-40, К-форма, мембрана 2 - МА-41, NO₃-форма;
- 6) мембрана 1- МК-40, К-форма, мембрана 2 - МК-40, К-форма.

Нумерация графиков на рисунке соответствует исходным растворам, представленным в табл. 4.4.

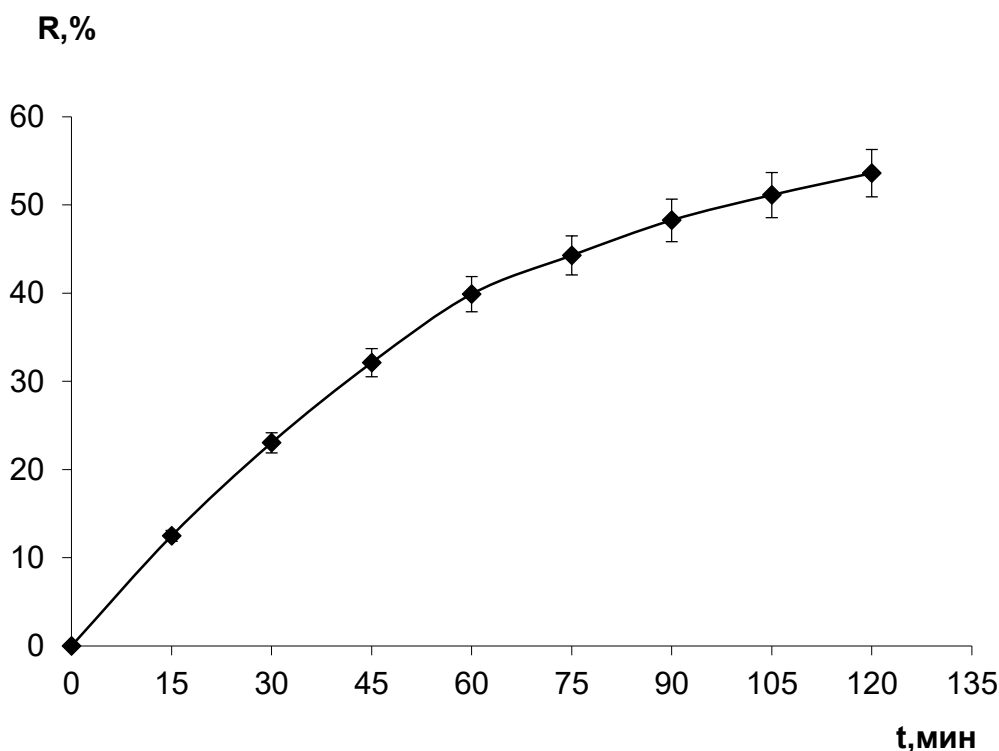


Рисунок 4.14 – Зависимость степени извлечения этиленгликоля от времени диализа при диализе растворов, содержащих $\approx 0,1$ ЭГ ($9,88 \cdot 10^{-2}$ М ЭГ) и $0,01\text{MNaNO}_3 + 0,01\text{MKNO}_3$ (периодический режим диализа, ионообменные мембраны 1 и 2: МА-41, NO₃ – форма)

Помимо периодического диализа был проведен непрерывный диализ без протока в аналогичной трехкамерной ячейке (рис. 2.9). В данном режиме диализ проводился непрерывно 2 часа (что равно 8-ми пятнадцатиминутным циклам). Растворы в приемной и исходной секциях в течение диализа не обновлялись. Ход диализа контролировали отбором проб объемом по 1,0 мл из приемных секций каждые 15 мин. Эксперимент показал, что при непрерывном режиме за два часа диализа из центральной секции переносится 24 % ЭГ, а при периодическом режиме без протока – 66 % в случае разделяющих мембран

МК-40 в К-форме (рис 4.15). Это объясняется тем, что при периодическом режиме, сливание пермеата обеспечивает увеличение градиента концентрации – движущей силы диализа. Таким образом, диализ в периодическом режиме является наиболее эффективным для целей извлечения этиленгликоля.

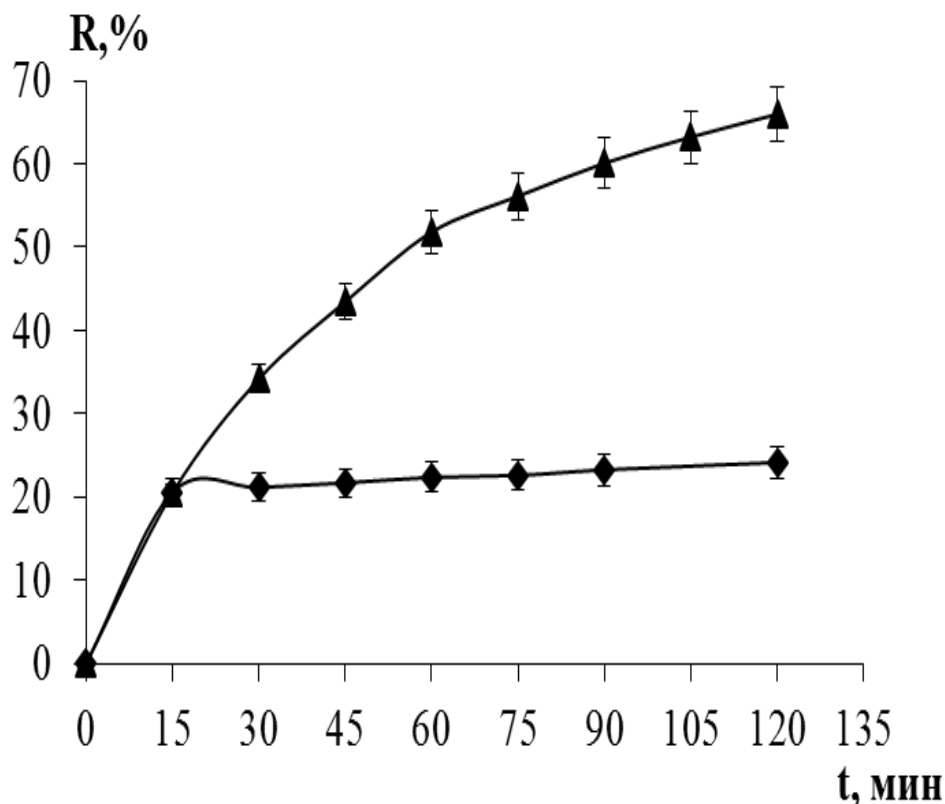


Рисунок 4.15 – Зависимость степени извлечения этиленгликоля от времени диализа: нижняя кривая - непрерывный режим диализа раствора, содержащего 0,1 М ЭГ и 0,01М KNO₃; верхняя кривая - периодический режим диализа раствора, содержащего 0,1 М ЭГ и 0,01 М KNO₃; мембрана 1- МК-40,К-форма; мембрана 2- МК-40,К –форма

Для оценки эффективности разделения для периодического режима рассчитали коэффициенты разделения ЭГ и солей через ионообменные мембраны после 120 минут диализа по формуле:

$$\alpha = \frac{C_{ЭГ} / C_{Me^+}}{C_{ЭГ}^0 / C_{Me^+}^0} \quad (4.6)$$

Расчитанные коэффициенты представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Коэффициент разделения (α) ЭГ и солей щелочных металлов при диализе водно-солевых растворов ЭГ с ионообменными мембранами разных типов (рис. 4.13)

№	Концентрация ЭГ, моль/дм ³	Соль	Концентрация соли, моль/дм ³	Мембрана 1	Форма	Мембрана 2	Форма	α
1	$9.90 \cdot 10^{-2}$	Na ₂ SO ₄	0,01	МК-40	Na ⁺	МК-40	Na ⁺	158
2	$9.90 \cdot 10^{-2}$	Na ₂ SO ₄		МК-40	Na ⁺	МА-41	SO ₄ ²⁻	173
3	$9.92 \cdot 10^{-2}$	Na ₂ SO ₄		МА-41	SO ₄ ²⁻	МА-41	SO ₄ ²⁻	177
4	$9.90 \cdot 10^{-2}$	KNO ₃		МК-40	K ⁺	МК-40	K ⁺	334
5	$9.88 \cdot 10^{-2}$	KNO ₃		МК-40	K ⁺	МА-41	NO ₃ ⁻	281
6	$9.92 \cdot 10^{-2}$	KNO ₃		МА-41	NO ₃ ⁻	МА-41	NO ₃ ⁻	270

условия эксперимента, соответствующие определенному номеру, представлены в табл.4.4

Достаточно большие величины коэффициентов разделения свидетельствуют об эффективном разделении.

Выводы к Главе 4.

Разделы 4.1-4.3. Исследование переноса солей щелочных металлов через мозаичные мембраны проводили методом диализа в двухкамерной ячейке с проточной исходной секцией и закрытой приемной секцией, разделенной одной из мозаичных мембран АК-30, АК-45, АК-80. Исследован перенос солей (NaCl, KCl) из водно-солевых растворов, ЭГ из водно-гликолевого раствора, а также хлоридов калия, натрия и ЭГ из водно-солевых растворов ЭГ. Установлена высокая проницаемость мозаичных мембран для солей и их низкая проницаемость для ЭГ. Особенно эффективны мозаичные мембраны для переноса солей щелочных металлов из маломинерализованных водных растворов в отличие от традиционных ионообменных мембран, где данный перенос отсутствует вследствие явления Доннана. Причем установлено, что для малых начальных концентраций соли в исходном растворе имеет место ее *большая* проницаемость через мозаичные мембраны, чем для *больших*. Так, в случае разделяющей мембраны АК-45 и начальной концентрации NaCl 0,001 моль/л через 3 часа концентрация в приемной секции составляет 94% исходной, для $C_0 = 0,01$ моль/л – 87 %, а для $C_0 = 0,1$ моль/л - только 35% аналогично для хлорида калия за 4 часа – 86 %, 82 % и 39 %, соответственно. Определены характеристики разделения ЭГ и солей щелочных металлов диализом их водных растворов через мозаичные мембраны АК-30, АК-45 и АК-80. Наиболее эффективными для разделения данных растворов являются мозаичные мембраны АК-45. Коэффициенты разделения ЭГ и хлоридов щелочных металлов при диализе с мозаичной мембраной АК-45 лежат в интервале 13-38, что свидетельствует об эффективном разделении.

Раздел 4.4. Усовершенствован способ разделения этиленгликоля и солей щелочных металлов, основанный на доннановском исключении электролита при диализе с ионообменными мембранами, ранее разработанный в [180]. Периодический режим диализа для целей извлечения этиленгликоля является более эффективным по сравнению с непрерывным режимом без протока: при пе-

риодическом режиме за 2 часа диализа из водно-солевого раствора этиленгликоля (0,1 М ЭГ + 0,01 М KNO_3) извлекается 66 % этиленгликоля, при непрерывном режиме 24 %. Это обусловлено тем, что сливание пермеата и заполнение приемных секций дистиллированной водой при периодическом режиме обеспечивает увеличение градиента концентрации – движущей силы диализа.

ВЫВОДЫ

1. Углеродные нанотрубки Деалтом являются эффективными сорбентами для твердофазной экстракции ЭГ из водного раствора (степень извлечения 77-91 %) и водно-солевого раствора (степень извлечения 86-94 %).

2. Коэффициенты разделения водно-солевого раствора (ЭГ и КСl) на УНТ Деалтом лежат в интервале 7 – 15. Эффективность применения данных нанотрубок для целей разделения обусловлена гидрофобно-гидрофильными взаимодействиями в системе "этиленгликоль-вода-хлорид калия-УНТ".

3. Разработан способ разделения водно-солевых растворов ЭГ диализом с мозаичными мембранами. Наиболее эффективной для разделения водных растворов ЭГ и солей щелочных металлов является ММ АК-45, что обусловлено структурными особенностями мембраны. Коэффициенты разделения ЭГ и хлоридов щелочных металлов диализом с данной мембраной лежат в интервале 13-38. Выявлено, что мозаичные мембраны эффективны для переноса солей щелочных металлов из маломинерализованных водных растворов в отличие от традиционных ионообменных мембран, где данный перенос отсутствует вследствие явления Доннана. За 4 часа диализа через мембрану АК-45 в NaCl-форме переносится 96 % NaCl ($C_0 \approx 0,001$ моль/дм³), 87 % NaCl ($C_0 \approx 0,01$ моль/дм³), для KCl формы – 86 % и 82 % KCl соответственно.

4. Разработан способ разделения этиленгликоля и солей щелочных металлов, основанный на доннановском исключении электролита при диализе с ионообменными мембранами. Периодический режим диализа без протока является наиболее эффективным по сравнению с непрерывным режимом без протока: при периодическом режиме за 2 часа диализа из водно-солевого раствора этиленгликоля ($\approx 0,1$ М ЭГ + $0,01$ М KNO₃) извлекается 66 % этиленгликоля, при непрерывном режиме 24 %. Это обусловлено тем, что сливание пермеата и заполнение приемных секций дистиллированной водой при периодическом режиме, обеспечивает увеличение градиента концентрации – движущей силы диализа. Достаточно интенсивный перенос ЭГ для ионообменных

мембран (величина потока имеет порядок 10^{-8} моль/см² с) и отсутствие переноса солей вследствие доннановского исключения обеспечивают эффективное разделение ЭГ и солей металлов диализом с ионообменными мембранами.

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, СИМВОЛОВ И ПРИНЯТЫХ В РАБОТЕ СОКРАЩЕНИЙ

Аббревиатуры

ЭГ – этиленгликоль

ГХ – газовая хроматография

УНЧ – углеродные наночастицы

УНТ – углеродные нанотрубки

ОУНТ – однослойные углеродные нанотрубки

МУНТ – многослойные углеродные нанотрубки

ММ – мозаичные мембраны

ИМ – ионообменные мембраны

ПДК – предельно-допустимая концентрация

ПТФЭ – политетрафторэтилен

ПИА – проточно-инжекционный анализ

НПА – непрерывно-проточный анализ

АПАВ – анионные поверхностно-активные вещества

ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота

Обозначения

J_i – диффузионный поток вещества i -компонент через мембрану; моль·см⁻² с⁻¹

D_i – коэффициент диффузии i -компонента через мембрану, м²/с

C_i – концентрация вещества i -компонента, моль/дм³

d – толщина мембраны, м

\overline{C}_{s1} , \overline{C}_{s2} – концентрации вещества на границе мембрана-раствор в фазе мембраны, моль/дм³

J_i^m – электромиграционный поток компонента через мембрану, моль·см⁻² с⁻¹

F – число Фарадея, Кл/моль⁻¹

δ – толщина диффузионного пограничного слоя в растворе на границе с мембраной, см

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К)

T – абсолютная температура, К

P – интегральный коэффициент диффузионной проницаемости мембраны, см²/с

Ψ_a^0, Ψ_c^0 – разность потенциалов в анионо- и катионообменных областях, Дж/Кл
 R_a и R_c – электрические сопротивления анионо- и катионообменных областей, Ом

ω_a' и ω_b' – проницаемость соли через катионообменную (а) и анионообменную (б) части мембраны, м³/(м²с)

τ_{1a}' , τ_{1b}' – числа переноса катионов и анионов через катионообменную (а) и анионообменную (б) области мозаичной мембраны

$\Delta\varphi_D$ – донанновский потенциал разность

A – адсорбция, ммоль/г

R – степень извлечения, %

K – коэффициент концентрирования

D – коэффициент распределения

k – постоянная Больцмана, Дж/К

T – абсолютная температура, К

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Mohammadi A. H., Richon D. Methane hydrate phase equilibrium in the presence of salt (NaCl, KCl, or CaCl₂) + ethylene glycol or salt (NaCl, KCl, or CaCl₂) + methanol aqueous solution: Experimental determination of dissociation condition / J. Chem. Thermodynamics. 2009. Vol. 41. P. 1374–1377.
- 2 Livesey J. F., Perkins S. L., Tokessy N. E., et al. Simultaneous Determination of Alcohols and Ethylene Glycol in Serum by Packed-or Capillary-Column Gas Chromatography / Clinical chemistry. 1995. Vol. 41. N 2. P. 300-305.
- 3 Золотов Ю.А. Аналитическая химия: проблемы и достижения [Текст] / Ю.А. Золотов. – М.: Наука, 1992. – 284 с.
- 4 Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе [Текст] / А. Мицуике. – М.: Химия, 1986. – 151 с.
- 5 Кузьмин Н.М. Концентрирование следов элементов [Текст] / Н.М. Кузьмин, Ю.А. Золотов. – М.: Наука, 1988. – 268 с.
- 6 Москвин Л.Н. Мембранные методы разделения веществ в аналитической химии [Текст] / Л.Н. Москвин, Т.Г. Никитина // Журнал аналитической химии. – 2004. – Т. 59, №1. – С. 6-22.
- 7 Москвин Л.Н. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии [Текст] / Л.Н. Москвин, Л.Г. Царицына. – Л.: Химия, 1991. – 256 с.
- 8 Frenzel W. Permeation denuder for sampling and continuous analysis of gases Part 1. System configuration, basic studies and application to atmospheric ammonia and sulfur dioxide [Text] / W. Frenzel // Anal. Chem. Acta. – 1994. – V. 291, No. 3. – P. 305-320.
- 9 Andrew K.N. On-line flow injection monitoring of ammonia in industrial liquid effluents [Text] / K.N. Andrew, P.I. Worsfold, M. Comber // Anal. Chim. Acta. – 1995. – V. 314, No. 1-2. – P. 33-43.
- 10 Frenzel W. Universal FIA system for gas and liquid analysis utilizing integration of membrane separation and detection [Text] / W. Frenzel // 8th International Symposium on Flow Analysis, Warsaw, 25–29 June 2000: Book Abstr. – P. 62.

- 11 Sweilen J.A. Study of equilibria in cyanide systems by gas-diffusion measurement of hydrogen cyanide [Text] / J.A. Sweilen // *Anal. Chim. Acta.* – 1996. – V. 336, No. 1-3. – P. 131-140.
- 12 Другов Ю.С. Газохроматографический анализ газов [Текст] / Ю.С. Другов, Л.А. Конопелько. – М.: МОИМПЕКС, 1995. – 464 с.
- 13 Никольский Б.П. Ионселективные электроды [Текст] / Б.П. Никольский, Е.А. Матерова. – Л.: Химия, 1980. – 238 с.
- 14 Cee R. Sampling of inorganic gases and vapours [Text] / R. Cee, J.C. Ku // *Analyst.* – 1994. – V.119, No. 1. – P.57-63.
- 15 Plum A. Process monitoring of anaerobic azo dye degradation by high-performance liquid chromatography–diode array detection continuously coupled to membrane filtration sampling modules [Text] / A. Plum, G. Braun, A. Rehorek // *J. Chromatogr. A.* – 2003. – V. 987, No. 1-2. – P. 395-402.
- 16 Duarte R.M.B.O. Comparison between diafiltration and concentration operation modes for the determination of permeation coefficients of humic substances through ultrafiltration membranes [Text] / R.M.B.O. Duarte, E.B.H. Santos, A.C. Duarte // *Anal. Chim. Acta.* – 2001. – V. 442, No. 1. – P. 155-164.
- 17 Li B. Flow-injection chemiluminescence detection for studying protein binding for drug with ultrafiltration sampling [Text] / B. Li, Zh. 81, L. Zhao // *Anal. Chim. Acta.* – 2002. – V. 468, No. 1. – P. 65-70.
- 18 Хванг С.-Т. Мембранные процессы разделения [Текст] / С.-Т. Хванг, К. Каммермайер. – М.: Химия, 1981. – 464 с.
- 19 van Staden J.F. Tandem on-line dialysis with a double and single dialyser in flow injection dialysis — Simultaneous determination of calcium and high chloride in industrial effluents [Text] / J.F. van Staden // *J. Anal. Chem.* – 1995. – V. 351, No 2. – P. 181-185.
- 20 Torto N. A study of microdialysis sampling of metal ions [Text] / N. Torto, J. Mwatseteza, G. Sawula // *Anal. Chim. Acta.* – 2002. – V. 456, No. 2. – P. 253-261.
- 21 Рожкова М.В. Разделение минеральных солей и неэлектролитов (этиленгликоля) диализом через ионообменные мембраны [Текст] / М.В. Рожкова, А.Г.

- Рожкова, Е.В. Бутырская // Журнал аналитической химии. – 2007. – Т. 62, № 8. – С. 790-796.
- 22 Li N.N. Separation of Hydrocarbons by Liquid Membrane Permeation [Text] / Li N.N. // Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop. – 1971. – V. 10, No. 2. – P. 215-221.
- 23 Разделение фенилаланина и глюкозы диализом с сульфокатионообменной мембраной [Текст] / В.И. Васильева, В.А. Шапошник, Е.О. Овчаренко, О.В. Григорчук // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2002. – Т. 2, № 5. – С. 535–544.
- 24 Yao D. Monitoring reactive oxygen species in vivo using microdialysis sampling and chemiluminescence detection as an alternative global method for determination of total antioxidant capacity / D. Yao, A. G. Vlessidis, N.P. Evmiridis [Text] // Anal. Chim. Acta. – 2002. – V.467, No. 1-2. – P. 133-134.
- 25 Деминерализация молочной сыворотки электродиализом с ионообменными мембранами [Текст] / В.А. Шапошник, В.С. Мацнева, К.К. Полянский, А.А. Бунин // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2004. – Т. 4, № 1. – С. 44-50.
- 26 Электродиализ в очистке азотсодержащих сточных вод предприятия по производству минеральных удобрений [Текст] / С.И. Нифталиев, О.А. Козаде-рова, К.Б. Ким, Ю.М. Малявина // Химическая промышленность сегодня. – 2014. – № 7. – С. 52-56.
- 27 Фам Тхи Ле На Разделение катионов натрия и кальция электродиализом с ионообменными мембранами [Текст] / Ле На Фам Тхи, В.А. Шапошник, М.А. Макарова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10, № 2. – С. 246-252
- 28 Ивасхно С.Ю. Мембранная экстракция неорганических веществ. Итоги науки и техники. Серия Неорганическая химия [Текст] / С.Ю. Ивасхно, А.В. Афанасьев, Г.А. Ягодин. – Т. 13. – М.: ВИНТИ, 1985.

- 29 Supported liquid membranes for the determination of vanillin in food samples with amperometric detection [Text] / M. Luque, E. Luque-Peres, A. Rios [et al.] // *Anal. Chim. Acta.* – 2000. – V. 410, No. 1-2. - P.127-134.
- 30 Гельферих Ф. Иониты [Текст] / Ф. Гельферих. – М.: Изд-во иностр. лит., 1962. – 490 с.
- 31 Шапошник В.А. Явления переноса в ионообменных мембранах [Текст] / В.А. Шапошник, В.И. Васильева, О.В. Григорчук. – М.: Моск. физ.-техн. ин-т, 2001. – 199 с.
- 32 Manecke G. Trennung von Elektrolyten und Nichteurolyten mit Hilfe von ionenaustauscher Membranen [Text] / G. Manecke, H. Heller // *Z. Elektrochem.* – 1957. – V.61, No. 1. – P. 150-158.
- 33 Деминерализация методом электродиализа: (ионитовые мембраны) [Текст] / Пер. с англ. под ред. Б.Н. Ласкорина и Ф.В. Раузена. – М.: Госатомиздат, 1963. – 351 с.
- 34 Рожкова М.В. Перенос лактозы через ионообменные мембраны при электродиализе [Текст] / М.В. Рожкова, В.А. Шапошник, А.К. Мизилина, В.И. Тягунова // *Журнал прикладной химии.* – 1992. – Т. 65, № 11. – С. 2508-2511.
- 35 Шапошник В.А. Фрикционная модель сопряженного транспорта ионов и молекул неэлектролита через ионообменную мембрану при электродиализе [Текст] / В.А. Шапошник, М.В. Рожкова, А. Хамуд. // *Электрохимия.* – 1997. – Т. 33, № 2. – С. 159-162.
- 36 Сравнительная оценка проницаемости катионообменных мембран к глюкозе в ходе диализа и электродиализа ее растворов [Текст] / М.В. Рожкова, Д.В. Буравлев, В.И. Ермоленко [и др.] // Труды VIII рег. конф. «Проблемы химии и химической технологии». – Воронеж, 2000. – С. 74.
- 37 Стационарный диализ с профилированной сульфокатионообменной мембраной смеси фенилаланина с дигидрофосфатом калия [Текст] / Е.А. Воробьева, В.И. Васильева, О.В. Григорчук, К.Л. Чегерева // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2010. – Т.10, № 5. – С. 741-745.

- 38 Перенос гликолей через ионообменную мембрану МА-41 из водных и водно-солевых растворов [Текст] / М.В. Рожкова, А.Г. Рожкова, Е.В. Бутырская, В.А. Шапошник // Журнал физической химии. – 2007. – Т.81, № 3. – С. 482-487.
- 39 Васильева В.И. Динамика разделения аминокислоты и минеральной соли при стационарном диализе растворов с профилированной сульфокатионообменной мембраной МК-40 [Текст] / В.И. Васильева, Е.А. Воробьева // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86, № 11. – С. 1852.
- 40 Перенос растворителя в процессе электродиализа водно-диэтиленгликолевых растворов [Текст] / Иващенко В.Ф., Гребенюк В.Д. [и др.] // Химия и технология воды. – 1987. – Т.9. № 2. – С. 179-209.
- 41 Исаев Н.И., Золотарева Р.И. О влиянии концентрационной диффузии на эффективность электродиализного переноса [Текст] / Н.И. Исаев, Р.И. Золотарева // Известия ВУЗов. – 1969. – № 12. – С. 75-78.
- 42 Зоркий П.М. Структурная химия на рубеже веков [Текст] / П.М. Зоркий // Рос. хим. журн. – 2001. – Т. XLV, № 2. – С. 3-10.
- 43 Федотов Н.А. Определение коэффициента самодиффузии воды в ионообменных мембранных электролитах [Текст] / Н.А. Федотов, К.Х. Урусов, Я.Б. Скуратник // Журнал физической химии. – 1972. – Т. 46, № 11. – С. 2842-2844.
- 44 Рожкова М.В. Оценка свойств анионитовых мембран при электродиализной регенерации стоков, содержащих органические вещества [Текст] / М.В. Рожкова // Теория и практика сорбционных процессов. – 1983. – Вып. 16. – С. 92-95.
- 45 Sollner K. Uber mosaikmembranen [Text] / K. Sollner // Bio. Chem. Z. – 1932. – V. 244. – P. 370.
- 46 Transport properties of charge-mosaic membranes II. Experimental studies [Text] / J.N. Weinstein, B.M. Misra, D.Kalif [et al.] // Desalination. – 1973. – V. 12, No. 1. – P. 1-17.

- 47 Neihof R. Quantitative Electrochemical Theory of the Electrolyte Permeability of Composite Membranes Composed of Selectively Anion-Permeable and Selectively Cation-Permeable Parts, and Its Experimental Verification. 1. An outline of the theory and its quantitative test in model systems with auxiliary electrodes / R. Neihof, K. Sollner // *J. Phys. Colloid.* – 1950. – Vol. 54. – P. 157-176.
- 48 Neihof R. Quantitative Electrochemical Theory of the Electrolyte Permeability of Composite Membranes Composed of Selectively Anion-Permeable and Selectively Cation-Permeable Parts, and Its Experimental Verification. II. A quantitative test of the theory in model systems which do not involve the use of auxiliary electrodes [Text] / R. Neihof, K. Sollner // *The Journal of General Physiology.* – 1955. – V. 33. – P. 613-622.
- 49 Weinstein J.N. Charge-mosaic membranes: Dialytic separation of electrolytes from nonelectrolytes and amino acids [Text] / J.N. Weinstein, S.R. Caplan // *Science.* – 1970. – V. 169, No. 3942. – P. 296-298.
- 50 Fukuda T. KCl transport mechanism across charged mosaic membrane in KCl–sucrose mixed system [Text] / T. Fukuda, W. Yang, A. Yamauchi // *Journal of Membrane Science.* – 2003. – V. 212, No. 1–2. – P. 255-261.
- 51 Grzenia D.L. Electrolyte dialysis using charge-mosaic membranes [Text] / D.L. Grzenia, A. Yamauchi, S.R. Wickramasinghe // *J. Desalination and Water Treatment.* – 2009. – V. 4. – P. 306–310.
- 52 Yamauchi A. Ion Transport through Diffusion Layer Controlled by Charge Mosaic Membrane [Text] / A. Yamauchi // *Int. J. Chem. Eng.* – 2012. – V. 2012. – Article ID 417179. - 7 p.
- 53 Charge mosaic membranes prepared from laminated structures of PVA-based charged layers: 1. Preparation and transport properties of charged mosaic membranes [Text] / M. Higa, D. Masuda, E. Kobayashi [et al.] // *Journal of Membrane Science.* – 2008. – V. 310, No. 1-2. – P. 466–473.
- 54 Weinstein J.N. Transport properties of charge-mosaic membranes I. Theoretical models [Text] / J.N. Weinstein, B.J. Bunow, S.R. Caplan // *Desalination.* – 1972. – Vol. 11, No. 3. – P. 341-377.

- 55 Ishizu K. Transport of electrolytes through charge mosaic composite membranes / K. Ishizu, M. Amemiya // *Journal of Membrane Science*. – 1992. – V. 65. – P. 129-140.
- 56 Kedem O. Permeability of composite membranes. Part 1. - Electric current, volume flow and flow of solute through membranes [Text] / O. Kedem, A. Katchalsky // *Trans. Faraday. Soc.* – 1963. – V. 59. – P. 1918-1942.
- 57 Fujimoto T. Artificial membranes from multiblock copolymers 1. Fabrication of a charge-mosaic membrane and preliminary tests of dialysis and piezodialysis [Text] / T. Fujimoto, K. Ohkoshi, Y. Miyaki // *Journal of Membrane Science*. – 1984. – V. 20. – P. 313~324.
- 58 Charge-mosaic membrane prepared from microspheres [Text] / M. Takizawa, Y. Sugito, N. Oguma [et al.] // *Journal of Polymer Science A*. – 2003. – V. 41, No. 9. – P. 1251–1261.
- 59 Елецкий А.В. Фуллерены [Текст] / А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов // *УФН* – 1993. – Т. 163, №2. – С. 33 – 60.
- 60 Дьячков П.Н. Электронные свойства и применение нанотрубок [Текст] / П.Н. Дьячков. – Москва: Бином Лаб. Знаний, 2011. – 488 с.
- 61 Фуллерены: структурные, физико-химические и нелинейно-оптические свойства [Текст] / В.П. Белоусов [и др.] // *Оптический журнал*. – 1997. –Т. 64, № 12. –С. 3-37.
- 62 Bond lengths in free molecules of buckminsterfullerene, C₆₀, from gas-phase electron diffraction [Text] / K. Hedberg [et al.] // *Science*. – 1991. – V. 254, No. 5030. – P. 410-412.
- 63 Crystal-Structure of Osmylated C₆₀: Confirmation of the Soccer Framework [Text] / J.M. Hawkins [et al.] // *Science*. – 1991. – V. 252, No. 5003. – P. 312-313.
- 64 От углеродных наноструктур к высокоэффективным сорбентам для хроматографического разделения и концентрирования [Текст] / В.Н. Постнов, О.В. Родинков, Л.Н. Москвин [и др.] // *Успехи химии*. – 2016. – Т. 85, вып. 2. – С. 115-138.

- 65 Recent applications of carbon-based nanomaterials in analytical chemistry: Critical review [Text] / K. Scida, P.W. Stege, G. Haby[et al.] // *Anal. Chim. Acta.* – 2011. – V. 691, No. 1-2. – P. 6-17.
- 66 Potential of nanoparticles in sample preparation [Text] / R. Lucena, B.M. Simonet, S. Cardenas [et al.] // *J. Chromatogr. A.* – 2011. – V. 1218, No. 4. – P. 620-637.
- 67 Gallego M. Fullerenes as sorbent materials for metal preconcentration / M. Gallego, Y.P. de Pena, M. Valcarcel // *Anal. Chem.* – 1994. – V. 66. – P. 4074-4078.
- 68 Development of a method for the determination of inorganic cadmium and cadmium metallothioneins in fish liver by continuous preconcentration on fullerene and flame atomic absorption spectrometry / J. Munoz, J.R. Baena, M. Gallego [et al.] // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2002. – V. 17. – P. 716-720.
- 69 Speciation of Inorganic Lead and Ionic Alkyllead Compounds by GC/MS in Pre-screened Rainwaters / J.R. Baena, S. Cardenas, M. Gallego [et al.] // *Anal. Chem.* – 2000. – V. 72, No. 7. – P. 1510-1517.
- 70 Munoz J. Speciation analysis of mercury and tin compounds in water and sediments by gas chromatography–mass spectrometry following preconcentration on C₆₀ fullerene / J. Munoz, M. Gallego, M. Valcarcel // *Anal. Chim. Acta.* – 2005. – V. 548, No. 1-2. – P. 66-72.
- 71 Serrano A. Fullerenes as sorbent materials for benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene isomers preconcentration / A. Serrano, M. Gallego // *J. Sep. Sci.* – 2006. – V. 29, No. 1. – P. 33-40.
- 72 Thermodynamic Characteristics of Adsorption of Organic Compounds on Molecular Crystals of C₆₀ Fullerene / V.Y. Davydov, E.V. Kalashnikova, V.L. Karnatsevich [et al.] // *Russ. J. Phys. Chem. A.* – V. 74, No. 4. – P. 619-624.
- 73 Ballesteros E. Analytical potential of fullerene as adsorbent for organic and organometallic compounds from aqueous solutions / E. Ballesteros, M. Gallego, M. Valcarcel // *J. Chromatogr. A.* – 2000. – V. 869, No. 1-2. – P. 101-110.

- 74 Silva E.A.S. Recent trends in SPME concerning sorbent materials, configurations and in vivo applications / E.A.S. Silva, S. Risticovic, J. Pawliszyn // *Trac-Trends Anal. Chem.* – 2013. – V. 43. – P. 24-36.
- 75 Speltini A. Analytical application of carbon nanotubes, fullerenes and nanodiamonds in nanomaterials-based chromatographic stationary phases: A review / A. Speltini, D. Merli, A. Profumo // *Anal. Chim. Acta.* – 2013. – V. 783. – P. 1-16.
- 76 Synthesis and characteristics of [60]fullerene polysiloxane stationary phase for capillary gas chromatography / P.F. Fang, Z.R. Zeng, J.H. Fan [et al.] // *J. Chromatogr. A.* – 2000. – V. 867, No. 1-2. – P. 177-185.
- 77 Fullerene-modified silica materials designed for highly efficient dyes photodegradation / E.A. Rogozea, A. Meghea, N.L. Olteanu [et al.] // *Mater. Lett.* – 2015. – V. 151. – P. 119-121.
- 78 Single-Walled Carbon Nanotubes Used as Stationary Phase in GC / L.M. Yuan, C.X. Ren, L. Li [et al.] // *Anal. Chem.* – 2006. – V. 78, No. 18. – P. 6384-6390.
- 79 Reciprocal principle of molecular recognition in supramolecular chromatography-highly selective analytical separation of cyclodextrin congeners on a silica-bonded fullerene stationary phase / A. Bogdanski, D. Wistuba, K.L. Larsen [et al.] // *New. J. Chem.* – 2010. – V. 34. – P. 693-698.
- 80 Chiou C.S. Fullerene C60-cryptand chromatographic stationary phase for separations of anions/cations and organic molecules / C.S. Chiou, J.S. Shih // *Anal. Chim. Acta.* – 2000. – V. 416, No. 2. – P. 169-175.
- 81 Carbon nanostructures as sorbent materials in analytical processes [Text] / M. Valcarcel, S. Cardenas, B.M. Simonet [et al.] // *Trac-Trends Anal. Chem.* – 2008. – V. 27, No. 1. – P. 34-43.
- 82 Pyrzynska K. Use of nanomaterials in sample preparation [Text] / K. Pyrzynska // *Trac-Trends Anal. Chem.* – 2013. – V. 43. – P. 100-108.
- 83 Zhang M. Progress in stationary phases modified with carbonaceous nanomaterials for high-performance liquid chromatography [Text] / M. Zhang, H. Qiu // *Trends Anal. Chem.* – 2015. – V. 65. – P. 107-121.

- 84 Ferrez-Lopez B. Carbon nanotubes and graphene in analytical sciences [Text] / B. Ferrez-Lopez, A. Merkoci // *Microchim. Acta.* – 2012. – V. 179, No. 1-2. – P. 1-16.
- 85 Carbon nanotubes as solid-phase extraction sorbents prior to atomic spectrometric determination of metal species: A review [Text] / C.H. Latorre, J.A. Mendez, J.B. Garcia [et al.] // *Anal. Chim. Acta.* – 2012. – V. 749. – P. 16-35.
- 86 Recent applications of carbon nanotube sorbents in analytical chemistry [Text] / B. Socas-Rodriguez, A.V. Herrera-Herrera, M. Asensio-Ramos [et al.] / *J. Chromatogr. A.* – 2014. – V. 1357. – P. 110-146.
- 87 Valcarnes M. Role of Carbon Nanotubes in Analytical Science [Text] / M. Valcarnes, S. Cardenas, B.M. Simonet // *Anal. Chem.* – 2007. – V. 79, No. 13. – P. 4788-4797.
- 88 Carbon nanotubes applications in separation science: A review [Text] / A.V. Herrera-Herrera, M.A. Gonzales-Curbelo [et al.] // *Anal. Chim. Acta.* – 2012. – V. 734. – P. 1-30.
- 89 Carbon-based sorbents: Carbon nanotubes [Text] / X. Liang, S. Liu, S. Wang [et al.] // *J. Chromatogr. A.* – 2014. – V. 1357. – P. 53-67.
- 90 Елецкий А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур [Текст] / А.В. Елецкий // *УФН.* – 2004. – Т. 174, № 11. – С. 1191-1231.
- 91 Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок [Текст] / Э.Г. Раков // *Успехи химии.* – 2001. – Т. 70, № 10. – С. 934-973.
- 92 Бадамшина Э.Р. Модифицирование углеродных нанотрубок и синтез полимерных композитов с их участием [Текст] / Э.Р. Бадамшина, М.П. Гафурова, Я. И. Эстрин // *Успехи химии.* – 2010. – Т. 79, №11. – С. 1027-1064.
- 93 Carbon nanotubes for power applications [Text] / R.P. Raffaele, B.J. Landu, J.D. Haris [et al.] // *Mater. Sci. Eng.* – 2005. – V. 116. – P. 233-243.
- 94 Мищенко С.В. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение [Текст] / С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев. – М.: Машиностроение, 2008. – 320 с.

- 95 Darwish A.D. Fullerenes [Text] / A.D. Darwish // Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A: Inorg. Chem. – 2013. – V. 109. – P. 436-452.
- 96 Meng L. Advanced technology for functionalization of carbon nanotubes [Text] / L. Meng, C. Fu, Q. Lu // Prog. Nat. Sci. – 2009. – V. 19, No. 7. – P. 801-810.
- 97 Non-Covalent Functionalization of Carbon Nanotubes with Surfactants and Polymers [Text] / C.Y. Hu, Y.J. Xu, S.W. Duo [et al.] // J. Chin. Chem. Soc. – 2009. – V. 56, No. 2. – P. 234-239.
- 98 Березкин В.И. Введение в физическую адсорбцию и технологию углеродных адсорбентов [Текст] / В.И. Березкин. – Санкт-Петербург: Виктория плюс, 2013. – 409 с.
- 99 Hussian C.M. Micropreconcentration units based on carbon nanotubes (CNT) [Text] / C.M. Hussian, S. Mitra // Anal. Bioanal. Chem. – 2011. – V. 399, No. 1. – P. 75-89.
- 100 Сноу Н. Новые направления в газохроматографическом анализе фармацевтических препаратов [Текст] / Н. Сноу // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2003. – Т. XLVII, № 1. – С. 49 – 54.
- 101 Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes [Text] / Y.H. Li, S.W. Wang, Z.L. Luan [et al.] // Carbon. – 2003. – V. 41, No. 5. – P. 1057-1062.
- 102 Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotube [Text] / G.D. Vukovic, A.D. Marinkovic, M. Colic [et al.] // Chem. Eng. J. – 2010. – V. 157, No. 1. – P. 238-248.
- 103 Investigation of the Role of Surface Chemistry and Accessibility of Cadmium Adsorption Sites on Open-Surface Carbonaceous Materials [Text] / Z. Gao, T.J. Bandosz, Z. Zhao [et al.] // Langmuir. – V. 24, No. 20. – P. 11701-11710.
- 104 Lead adsorption on carbon nanotubes [Text] / Y.H. Li, S. Wang, J. Wei [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 2002. – V. 357, No. 3-4. – P. 263-266.
- 105 Different morphologies of carbon nanotubes effect on the lead removal from aqueous solution [Text] / Y.H. Li, Y. Zhu, Y. Zhao [et al.] // Diamond Relat. Mater. – 2006. – V. 15, No. 1. – P. 90-94.

- 106 Carbon nanotubes-iron oxides magnetic composites as adsorbent for removal of Pb(II) and Cu(II) from water [Text] / X. Peng, Z. Luan, Z. Di [et al.] // Carbon. – 2005. – V. 43, No. 4. – P. 880-883.
- 107 Simultaneous speciation of inorganic arsenic and antimony in water samples by hydride generation-double channel atomic fluorescence spectrometry with on-line solid-phase extraction using single-walled carbon nanotubes micro-column [Text] / H. Wu, X. Wang, B. Liu [et al.] // Spectrochim. Acta B. – 2011. – V. 66, No. 1. – P. 74-80.
- 108 Soylak M. Simultaneous Enrichment-Separation of Metal Ions from Environmental Samples by Solid-Phase Extraction Using Double-Walled Carbon Nanotubes [Text] / M. Soylak, Y.E. Unsal // J. AOAC Int. – 2009. – V. 92, No. 4. – P. 1219-1224.
- 109 Ozcan S.G. Column solid phase extraction of iron(III), copper(II), manganese(II) and lead(II) ions food and water samples on multi-walled carbon nanotubes [Text] / S.G. Ozcan, N. Satiroglu, M. Soylak // Food Chem. Toxicol. – 2010. – V. 48, No. 8-9. – P. 2401-2406.
- 110 Carbon Nanotubes-Loaded Silica Gel for Preconcentration of Trace Silver with Detection by Flame Atomic Absorption Spectrometry [Text] / H-M. Yu, W. Sun, M-L. Chen [et al.] // Chin. J. Anal. Chem. – 2010. – V. 38, No. 12. – P. 1721-1726.
- 111 A new flow injection preconcentration method based on multiwalled carbon nanotubes for the ETA-AAS determination of Cd in urine [Text] / J. Alvarez-Mendez, J. Barciela-Garcia, R.M. Pena-Crecente [et al.] // Talanta. – 2011. – V. 85, No. 5. – P. 2361-2367
- 112 Effect of oxidation and geometrical dimensions of carbon nanotubes on Hg(II) sorption and preconcentration from real waters [Text] / A.H. El-Sheikh, Y.S. Al-Degs, R.M. Al-As'ad [et al.] // Desalination. – 2011. – V. 270, No. 1-3. – P. 214-220.

- 113 Separation and preconcentration of palladium using modified multi-walled carbon nanotubes without chelating agent [Text] / C-G. Yang, Y. Zhang, S. Wang [et al.] // *Microchim. Acta.* – 2011. – V. 173, No. 3. – P. 361-367.
- 114 Sitko R. Modification of carbon nanotubes for preconcentration, separation and determination of trace-metal ions [Text] / R. Sitko, B. Sawitsza, E. Malicka // *Trac-Trends Anal. Chem.* – 2012. – V. 37. – P. 22-31.
- 115 Perez-Aguilar N.V. The adsorption kinetics of cadmium by three different types of carbon nanotubes [Text] / N.V. Perez-Aguilar, P.E. Diaz-Flores, J.R. Rangel-Mendez // *J. Colloid Interface Sci.* – 2011. – V. 364, No. 2. – P. 279-287.
- 116 Flow-through Dispersed Carbon Nanofiber-Based Microsolid-Phase Extraction Coupled to Liquid Chromatography for Automatic Determination of Trace Levels of Priority Environmental Pollutants [Text] / W. Bonjob, M. Miro, M.A. Segundo [et al.] // *Anal. Chem.* – 2010. – V. 83, No. 13. – P. 5237-5244.
- 117 Multi-walled carbon nanotubes–dispersive solid-phase extraction combined with nano-liquid chromatography for the analysis of pesticides in water samples [Text] / M. Asensio-Ramos, G. D'Orazio, J. Hernandez-Borges [et al.] // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2010. – V. 400, No. 4. – P. 1113-1123.
- 118 Determination of parabens in cosmetic products using multi-walled carbon nanotubes as solid phase extraction sorbent and corona-charged aerosol detection system [Text] / I. Marquez-Sillero, E. Aquilera-Herrador, S. Cardenas [et al.] // *J. Chromatogr. A.* – 2010. – V. 1217, No. 1. – P 1-6.
- 119 Extraction of neurotransmitters from rat brain using graphene as a solid-phase sorbent, and their fluorescent detection by HPLC [Text] / K-J. Huang, S. Yu, J. Li [et al.] // *Microchim. Acta.* – 2012. – V. 176, No. 3. – P. 327-335.
- 120 Novel molecularly imprinted polymers based on multiwalled carbon nanotubes with bifunctional monomers for solid-phase extraction of rhein from the root of kiwi fruit [Text] / X. Yang, Z.H. Zhang, J.X. Li [et al.] // *J. Sep. Sci.* – 2012. – V. 35, No. 18. – P. 2414-2421.
- 121 Polo-Luque M.L. Solid phase extraction-capillary electrophoresis determination of sulphonamide residues in milk samples by use of C18-carbon nanotubes as hybrid

sorbent [Text] / M.L. Polo-Luque, B.M. Simonet, M. Valcarcel // *Analyst*. – 2013. – V. 138. – P. 3786-3791.

122 Preparation of ursolic acid imprinted polymers based on multi-walled carbon nanotubes and their application in solid phase extraction [Text] / Z.H. Zhang, X. Yang, H.B. Zhang [et al.] // *Acta Polym. Sin.* – 2011. – V.12. – P.1470-1476

123 Lopez-Garcia I. Use of carbon nanotubes and electrothermal atomic absorption spectrometry for the speciation of very low amounts of arsenic and antimony in waters [Text] / I. Lopez-Garcia, R.E. Rivas, M. Hernandez-Cordoba // *Talanta*. – 2011. – V. 86. – P. 52-57.

124 Soylak M. Use of Multiwalled Carbon Nanotube Disks for the SPE of Some Heavy Metals as 8-Hydroxquinoline Complexes [Text] / M. Soylak, Y.E. Unsal // *J. AOAC Int.* – 2011. – V. 94. – P. 1297-1303.

125 Optimization of ethylenediamine-grafted multiwalled carbon nanotubes for solid-phase extraction of lead cations [Text] / Z-J. Hu, Y. Cui, S. Liu [et al.] // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2012. – V. 19, No. 4. – P. 1237-1244.

126 Solid-phase extraction of lead (II) ions using multiwalled carbon nanotubes grafted with tris(2-aminoethyl)amine [Text] / Y. Cui, S. Liu, Z-J. Hu [et al.] // *Microchim. Acta.* – 2011. – V. 174. – P. 107-114.

127 Multiwalled carbon nanotubes modified with 2-aminobenzothiazole modified for uniquely selective solid-phase extraction and determination of Pb(II) ion in water samples [Text] / R. Li, X. Chang, Z. Li [et al.] // *Microchim. Acta.* – 2011. – V. 172, No. 3-4. – P. 269-276.

128 Preparation of iminodiacetic acid functionalized multi-walled carbon nanotubes and its application as sorbent for separation and preconcentration of heavy metal ions [Text] / J. Wang, X. Ma, G. Fang [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2011. – V. 186, No. 2-3. – P. 1985-1992.

129 On-line solid phase extraction of Ni and Pb using carbon nanotubes and modified carbon nanotubes coupled to ETAAS [Text] / M. Savio, B. Parodi, L.D. Martinez [et al.] // *Talanta*. – 2011. – V. 85, No. 1. – P. 245-251.

130 Single-walled carbon nanotubes as solid-phase microextraction adsorbent for the determination of low-level concentrations of butyltin compounds in seawater [Text] / N. Rastkaria, R. Ahmadkhaniha, N. Samadi [et al.] // *Anal. Chim. Acta.* – 2010. – V. 662, No. 1. – P. 90-96.

131 Simultaneous Determination of Parathion, Malathion, Diazinon, and Pirimiphos Methyl in Dried Medicinal Plants Using Solid-Phase Microextraction Fibre Coated with Single-Walled Carbon Nanotubes [Text] / R. Ahmadkhaniha, N. Samadi, M. Salimi [et al.] // *Sci. World J.* – 2012. – V. 2012. – 8 p.

132 Electropolymerized multiwalled carbon nanotubes/polypyrrole fiber for solid-phase microextraction and its applications in the determination of pyrethroids [Text] / L. Chen, W. Chen, C. Ma [et al.] // *Talanta.* – 2011. – V. 84, No. 1. – P. 104-108.

133 Single-walled carbon nanotubes coated fibers for solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometric determination of pesticides in Tea samples [Text] / F. Wu, W. Lu, J. Chen [et al.] // *Talanta.* – 2010. – V. 82, No. 3. – P. 1038-1043.

134 A novel solid-phase microextraction using coated fiber based sol–gel technique using poly(ethylene glycol) grafted multi-walled carbon nanotubes for determination of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene in water samples with gas chromatography-flame ionization detector [Text] / A Sarafraz-Yazdi, A Amiri, C Rounaghi [et al.] // *J. Chromatogr. A.* – 2011. – V. 1218, No. 34. – P. 5757-5764.

135 Es'haghi Z. Optimization of a novel method for determination of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes in hair and waste water samples by carbon nanotubes reinforced sol–gel based hollow fiber solid phase microextraction and gas chromatography using factorial experimental design [Text] / Z. Es'haghi, M. Ebrahimi, M.S. Hosseini // *J. Chromatogr. A.* – V. 1218, No. 21. – P. 3400-3406.

136 Preparation of a polyacrylonitrile/multi-walled carbon nanotubes composite by surface-initiated atom transfer radical polymerization on a stainless steel wire for solid-phase microextraction [Text] / I. Minet, L. Hevesi, M. Azenha [et al.] // *J. Chromatogr. A.* – 2010. – V. 1217, No. 17. – P. 2758-2767.

- 137 A new strategy for basic drug extraction in aqueous medium using electrochemically enhanced solid-phase microextraction [Text] / J Zeng, J Zou, X Song [et al.] // *J. Chromatogr. A.* – 2011. – V. 1218, No. 2. – P. 191-196.
- 138 Solid-phase microfibers based on polyethylene glycol modified single-walled carbon nanotubes for the determination of chlorinated organic carriers in textiles [Text] / Y. Sun, W.Y. Zhang, J. Xing [et al.] // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2011. – V. 401, No. 5. – P. 1685-1694.
- 139 Bagheri H. Chemically bonded carbon nanotubes on modified gold substrate as novel unbreakable solid phase microextraction fiber [Text] / H. Bagheri, Z. Ayazi, H. Sistani // *Microchim. Acta.* – 2011. – V.174, No. 3-4. – P. 295-301.
- 140 Preparation of metal wire supported solid-phase microextraction fiber coated with multi-walled carbon nanotubes [Text] / J. Feng, M. Sun, L. Xu [et al.] // *J. Sep. Sci.* – 2011. – V. 34, No. 18. – P. 2482-2488.
- 141 Sensitive determination of bisphenol A and bisphenol F in canned food using a solid-phase microextraction fibre coated with single-walled carbon nanotubes before GC/MS [Text] / N. Rastkari, R. Ahmadkhaniha, M. Yunesian [et al.] // *Food Add. Cont.: Part A.* – 2010. – V. 27, No. 10. – P. 1460-1468.
- 142 Li Q. Electrosorption-enhanced solid-phase microextraction of trace anions using a platinum plate coated with single-walled carbon nanotubes [Text] / Q. Li, Y. Ding, D. Yuan // *Talanta.* – 2011. – V. 85, No. 2. – P. 1148-1153.
- 143 Hussain C.M. Microtrapping characteristics of single and multi-walled carbon nanotubes [Text] / C.M. Hussain, C. Saridata, S. Mitra // *J. Chromatogr. A.* – 2008. – V. 1185, No. 2. – P. 161-166.
- 144 Li Q. Evaluation of multi-walled carbon nanotubes as gas chromatographic column packing [Text] / Q. Li, D. Yuan // *J. Chromatogr. A.* – 2003. – V. 1003, No. 1-2. – P. 203-209.
- 145 Multi-walled carbon nanotubes as the gas chromatographic stationary phase: Role of their functionalization in the analysis of aliphatic alcohols and esters [Text] / D. Merli, A. Speltini, D. Ravelii [et al.] // *J. Chromatogr. A.* – 2010. – V. 1217, No. 46. – P. 7275-7281.

- 146 Separation of alkanes and aromatic compounds by packed column gas chromatography using functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes as stationary phases [Text] / A. Speltini, D. Merli, E. Quartarone [et al.] // *J. Chromatogr. A.* – 2010. – V. 1217, No. 17. – P. 2918-2924.
- 147 Karwa M. Gas Chromatography on Self-Assembled, Single-Walled Carbon Nanotubes [Text] / M. Karwa, S. Mitra // *Anal. Chem.* – 2006. – V. 78, No. 6. – P. 2064-2070.
- 148 Hussain C.M. Altering the polarity of self-assembled carbon nanotubes stationary phase via covalent functionalization [Text] / C.M. Hussain, C. Saridara, S. Mitra // *RSC Adv.* – 2011. – V. 1. – P. 685-689.
- 149 Hussain C.M. Self-Assembly of Carbon Nanotubes via Ethanol Chemical Vapor Deposition for the Synthesis of Gas Chromatography Columns [Text] / C.M. Hussain, C. Saridara, S. Mitra // *Anal. Chem.* – 2010. – V. 82, No. 12. – P. 5184-5188.
- 150 Single-walled carbon nanotubes for improved enantioseparations on a chiral ionic liquid stationary phase in GC [Text] / L. Zhao, P. Ai, A.H. Duan [et al.] // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2011. – V. 399, No. 1. – P. 143-147.
- 151 Improving selectivity in gas chromatography by using chemically modified multi-walled carbon nanotubes as stationary phase [Text] / A. Speltini, D. Merli, D. Dondi [et al.] // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2012. – V. 403, No. 4. – P. 1157-1165.
- 152 Solid-phase extraction system for Pb (II) ions enrichment based on multiwall carbon nanotubes coupled on-line to flame atomic absorption spectrometry [Text] / A.F. Barbosa, M.G. Segatelli, A.C. Pereira [et al.] // *Talanta.* – 2007. – V. 71, No. 4. – P. 1512-1519.
- 153 Safavi A. Single-walled carbon nanotubes as stationary phase in gas chromatographic separation and determination of argon, carbon dioxide and hydrogen [Text]

/ A. Safavi, N. Maleki, M.M. Doroodmand // *Anal. Chim. Acta.* – 2010. – V. 675, No. 2. – P. 207-212.

154 One-Step Decatungstate-Photomediated PEGylation of Single-Walled Carbon Nanotubes [Text] / D. Ravelli, S. Montanaro, C. Tomasi [et al.] // *ChemPlusChem.* – 2012. – V. 77, No. 3. – P. 210-216.

155 Mechanisms for strong adsorption of tetracycline to carbon nanotubes: a comparative study using activated carbon and graphite as adsorbents [Text] / L.L. Ji [et al.] // *Environ. Sci. Technol.* – 2009. – Vol. 43, No. 7. – P. 2322-2327.

156 Chen W. Adsorption of polar and nonpolar organic chemicals to carbon nanotubes [Text] / W. Chen, L. Duan, D.Q. Zhu // *Environ. Sci. Technol.* – 2007. – Vol. 41, No. 24. – P. 8295-8300.

157 Adsorption of hydroxyland amino-substituted aromatics to carbon nanotubes [Text] / W. Chen [et al.] // *Environ. Sci. Technol.* – 2008. – Vol. 42, No. 18. – P. 6862-6868.

158 Chen J. Adsorption of nonionic aromatic compounds to single-walled carbon nanotubes: effects of aqueous solution chemistry [Text] / J. Chen, W. Chen, D. Zhu // *Environ Sci Technol.* – 2008. – Vol. 42, No. 19. – P. 7225-7230.

159 Widmalm G. Comparison of Langevin and molecular dynamics simulations. Equilibrium and dynamics of ethylene glycol in water [Text] / G. Widmalm, R.W. Pastor // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1992. – V. 88. – P. 1747-1754.

160 Xie H. Review on the Preparation and Thermal Performances of Carbon Nanotube Contained Nanofluids [Text] / H. Xie, L. Chen // *J. Chem. Eng. Data.* – 2011. – V. 56, No. 4. – P. 1030-1041.

161 Measuring the Thermal Conductivity of a Single Carbon Nanotube [Text] / M. Fujii, X. Zhang, H.Q. Xie [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – V. 95, No. 6. – P. 065502

162 Cherkasova A.S. Particle Aspect-Ratio and Agglomeration-State Effects on the Effective Thermal Conductivity of Aqueous Suspensions of Multiwalled Carbon Nanotubes [Text] / A.S. Cherkasova, J.W. Shan // *J. Heat Transfer.* – 2010. – V. 132, No. 8. – P. 82402-82413.

- 163 Jha N. Thermal conductivity studies of metal dispersed multiwalled carbon nanotubes in water and ethylene glycol based nanofluids [Text] / N. Jha, S. Ramaprabhu // *J. Appl. Phys.* – 2009. – V. 106. – P. 084317.
- 164 Model for thermal conductivity of CNT-nanofluids [Text] / H.E. Patel, K.B. Anoop, T. Sundararajan [et al.] // *Bull. Mater. Sci.* – 2008. – V. 31, No. 3. – P. 387-390.
- 165 Enhancement of thermal conductivity with carbon nanotube for nanofluids [Text] / M.S. Liu, M.C.C. Lin, I.T. Huang [et al.] // *Commun. Heat Mass Transfer.* – 2005. – V. 32, No. 9. – P. 1202-1210.
- 166 Dispersion of single wall carbon nanotubes by in situ polymerization under sonication [Text] / C. Park, Z. Ounaies, K.A. Watson [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 2002.- V. 364, No. 3-4. – P. 303-308.
- 167 Dependence of the thermal conductivity of nanoparticle-fluid mixture on the base fluid [Text] / H.Q. Xie, J.C. Wang, T.G. Xi [et al.] // *J. Mater. Sci. Lett.* – 2002. – V. 21, No. 19. – P. 1469-1471.
- 168 Gharagozloo P.E. Temperature-Dependent Aggregation and Diffusion in Nanofluids [Text] / P.E. Gharagozloo, K.E. Goodson // *Int. J. Heat Mass Transfer.* – 2011. - V. 54, No. 4. – P. 797–806.
- 169 Vaisman L. Dispersions of Surface-Modified Carbon Nanotubes in Water-Soluble and Water-Insoluble Polymers [Text] / L. Vaisman, G. Marom, H.D. Wagner // *Adv. Funct. Mater.* – 2006. – V. 16, No. 3. – P. 357-363.
- 170 LinY.S. Constructing a force interaction model for thermal conductivity computation using molecular dynamics simulation: Ethylene glycol as an example [Text] / Y.S. Lin, P.Y. Hsiao, C.C. Chieng // *J. Chem. Phys.* – 2011. – V. 134. – P. 154509.
- 171 Corrosion studies of carbon nanotubes–Zn composite coating [Text] / B.M. Praveen, T.V. Venkatesha, Y.A. Naik [et al.] // *Surface and Coatings Technology.* – 2007. – Vol. 201, №. 12. – P. 5836-5842.
- 172 Corrosion behavior of carbon nanotubes–Ni composite coating [Text] / X.H. Chen, C.S. Chen, H.N. Xiao [et al.] // *Surface and Coatings Technology.* – 2005. – Vol. 191, №. 2–3. – P. 351-356.

- 173 Исследование адсорбционной очистки сточных вод производства органического синтеза с использованием промышленного отхода перлита [Текст] / Шулаев М. В., Баширов Р. Р., Емельянов В. М. // Башкирский химический журнал. – 2009– Т. 16. № 3. – С. 23-30.
- 174 Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки: каталог / Г.З. Нефедова, З.Г. Климова, Г.С. Сапожникова; под ред. А.Б. Пашкова. – М.: НИИТЭХим, 1977. – 31 с.
- 175 Физико-химические свойства ионообменных материалов / Н.П. Березина [и др.]. – Краснодар: Изд-во Кубан. гос. ун-та, 1999. – 82 с.
- 176 Пат. 115240 РФ. Комбинированные мембраны с заранее заданной избирательной селективностью / Кулинцов П.И., Бобринская Г.А., Агупова М.В., Селеменев В.Ф., Гаршина Т.И., Сокол Б.А., Савош Э.К.; патентообладатель: ООО "ИП "Щекиноазот". – № 2011102537/05; заявл. от 24.01.2011; опубл. 27.04.2012.
- 177 Глазкова И.Н. Методы исследования физико-химических свойств ионитовых мембран / И.Н. Глазкова, Л.И. Глухова. – М.: ЦНИИАтоминформ, 1981. – 96 с.
- 178 Дымент О.Н. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена / О.Н. Дымент, К.С. Казанский, А.М. Мирошников. – М.: Химия, 1976. – 376 с.
- 179 Раков А.Г. Нанотрубки и фуллерены / А.Г. Раков. - М.: Логос, 2006 - 376 с.
180. Gas chromatography in air pollution analysis [Text] / Berezkin V., Drugov Y //Journal of Chromatography Library. – 1991. – V.49
- 181 Рожкова А.Г. Метод разделение электролитов и этиленгликоля диализом с ионообменными мембранами: диссертация. канд. хим. наук: 02.00.02 / А.Г. Рожкова. - Воронеж. гос. ун-т, 2008. – 129 с.
- 182 Кристиан Г. Аналитическая химия: в 2 т. / Г. Кристиан; перевод с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – Т. 1. – 623 с.

- 183 Основы аналитической химии: в 2 кн. / под ред. Ю.А. Золотова. – 2-е изд. – М.: Высшая школа, 1999. – Кн. 1. – 351 с.
- 184 Jeon H. Corrosion protection by epoxy coating containing multi-walled carbon nanotubes / H. Jeon, J. Park, M. Shon // J. Ind. Eng. Chem. – 2013. – V. 19, No. 3. – P. 849–853.
- 185 Белякова Н.В. Разделение этиленгликоля и солей щелочных металлов на углеродных нанотрубках и мозаичных мембранах [Текст] / Н.В. Белякова, Е.В. Бутырская, В.Ф. Селеменев, В.А. Шапошник // Заводская лаборатория и диагностика материалов. – 2018. – Т. 84, вып. 6. - С. 11-17.