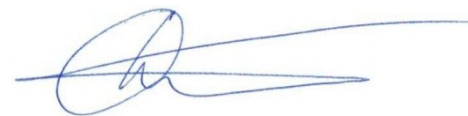


На правах рукописи



ТРОФИМОВ ДЕНИС АЛЕКСАНДРОВИЧ

**Модифицированные и армированные трековые мембраны:
разработка и применение при анализе вод**

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2018

Работа выполнена в лаборатории концентрирования Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

Научный руководитель: **Шкинев Валерий Михайлович**
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории концентрирования института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН, г. Москва)

Официальные оппоненты: **Филичкина Вера Александровна**
кандидат химических наук, заведующая кафедрой сертификации и аналитического контроля национального исследовательского технологического университета "МИСиС" (СиАК НИТУ "МИСиС", г.Москва)

Булычев Николай Алексеевич
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник отдела люминесценции им. С.И. Вавилова, физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (ФИАН РАН, г. Москва)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН, г. Москва).

Защита состоится 21 февраля 2019г. в 11:00 часов на заседании Диссертационного совета Д.002.109.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) по адресу: 119991, Москва, ул. Косыгина 19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГЕОХИ РАН и на сайте Института: http://www.geokhi.ru/Thesis/2018-2019/Кандидатские/Трофимов/Диссертация_Трофимов_ДА.pdf. Текст диссертации размещен на сайте ВАК России <http://vak.ed.gov.ru/>

Автореферат разослан « » _ 201 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Захарченко Елена Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Мембранные методы находят широкое применение для фракционирования компонентов различных образцов, в том числе природных вод, поскольку позволяют получить информацию о распределении элементов между макромолекулами и частицами различного размера. Известно, что токсичность и биологическая активность элементов в воде определяются не только общим их содержанием, но и соотношением концентраций существующих форм, а именно количеством элементов в виде ионов, растворенных низкомолекулярных соединений, комплексов с макромолекулами или в формах, связанных с коллоидными и твердыми частицами.

Среди многообразия выпускаемых мембран особое место занимают трековые мембраны, поскольку обладая уникальными характеристиками по распределению размера пор, они не приносят в анализируемый раствор дополнительных примесей и практически исключают потери определяемых компонентов за счет их сорбции на поверхности мембран. Основным недостатком трековых мембран является их относительно низкая производительность, которая в свою очередь может быть повышена за счет их химической и геометрической модификации или после более интенсивного облучения, способствующего образованию большого числа пор на единицу площади. При этом стоит отметить, что зачастую получение высокопористых мембран приводит к ухудшению их прочности. Для улучшения механических свойств мембран целесообразно использовать их армирование.

Кроме этого, основным недостатком существующего мембранного оборудования, применяемого для фракционирования больших объемов анализируемых проб вод, является чувствительность мембран к засорению, что приводит к уменьшению производительности оборудования и искажению результатов анализа за счет образования так называемых «намывных мембран». В этом случае целесообразно использование ячеек с «тангенциальным потоком жидкости».

Таким образом, для развития методов фракционирования весьма актуальна задача синтеза, изучения и применения мембран с улучшенными свойствами (мало адсорбирующих разделяемые компоненты, обладающих высокой производительностью и селективностью).

Цель работы. Основной целью данной работы являлась разработка метода анализа компонентов природных вод с использованием трековых мембран с улучшенными свойствами, полученными путем их химической, механической и «геометрической» модификации.

Задачи исследования:

- разработка способа анализа основанного на фракционировании макромолекул и частиц природных вод с использованием модифицированных трековых мембран, отличающегося высокой производительностью и селективностью;

- получение новых типов трековых мембран методом плазменного нанесения защитного слоя с последующим травлением и образованием пор конической формы;

- получение новых типов трековых мембран методом нанесения полимера из раствора или твердого вещества и его плазмоинициированной прививки на поверхность;

- получение новых типов трековых мембран методом плазмоинициированной прививки температурно-чувствительных полимеров для достижения возможности направленного регулирования размеров пор;

- увеличение прочностных характеристик трековых мембран путем армирования;

- изучение возможностей и преимуществ использования полученных мембран для решения задач аналитической химии;

- разработка метода анализа реальных образцов природных вод с использованием новых улучшенных мембран.

Научная новизна работы. Впервые предложено использование армированных трековых мембран в анализе природных вод для фракционирования комплексных соединений металлов с макромолекулами.

Разработаны методы повышения производительности трековых мембран с использованием геометрической и химической модификации. Улучшены прочностные характеристики трековых мембран.

Получены результаты качественного и количественного анализа образцов природной речной и питьевой воды с применением разработанных мембран и методик.

Практическая ценность работы.

Предложен оригинальный метод непрерывной мембранной фильтрации, применение которого возможно как непосредственно на месте отбора проб, так и в лабораторных условиях. Кроме этого использование данного метода позволяет производить отбор и анализ фракций как после проведения разделения, так и непосредственно в режиме реального времени.

Проведено размерное фракционирование комплексных соединений металлов с макромолекулами в природных водах, получены результаты количественного определения выделенных фракций методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Разработаны трековые мембраны, с улучшенными свойствами поверхности, имеющие малый внутренний объем и низкую адсорбционную способность, а также повышенную прочность, что позволят расширить область их применения в анализе различных природных объектов.

На защиту выносятся следующие положения:

- Метод мембранного фракционирования компонентов природных вод с использованием модифицированных трековых мембран.
- Оригинальные способы и оборудование для химической, геометрической и механической модификации трековых мембран.
- Мембраны на основе полиэтилентерефталата со свойствами поверхности, измененными с использованием низкотемпературной плазмы, мембраны с асимметричными порами, с ковалентно связанным слоем термо-чувствительного полимера.
- Результаты изменения свойств и характеристик мембран в зависимости от способа их модификации.
- Результаты фракционирования и элементного анализа комплексных соединений металлов с макромолекулами, выделенных из природной и питьевой воды.

Вклад автора. Автор диссертации участвовал в планировании исследований, экспериментальных работах, обработке результатов и подготовке публикаций. Работа является обобщением результатов теоретических и экспериментальных исследований. Результаты, представленные в работе, получены лично автором либо при его непосредственном участии.

Апробация работы. Основные результаты доложены на российских и международных научных конференциях: Мембраны–2001, Москва; Аналитические приборы–2002, Санкт-Петербург; Экоаналитика–2003, Самара; 2nd Black Sea Basin

Conference on Analytical Chemistry–2003, Стамбул; International Congress on Analytical Science, 2006; Съезд аналитиков России, 2013, Москва; Конференция Мембраны-2013, Владимир; Всероссийская молодежная конференция «Химическая технология функциональных наноматериалов», Москва, 2015.

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 7 научных статьях (из них, отвечающих требованиям ВАК – 5) и 14 тезисах докладов на научных конференциях.

Объем и структура работы. Материал диссертации изложен на 145 страницах, содержит 40 рисунков и 12 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 154 наименования.

Основное содержание работы

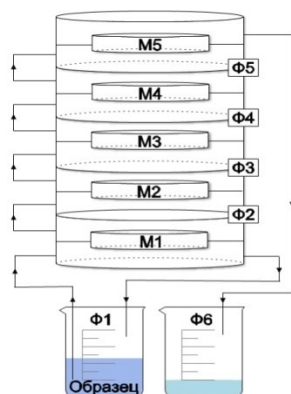
Литературный обзор посвящен проблемам определения форм элементов в природных водах и методам мембранного фракционирования частиц и других компонентов вод. Описаны известные системы мембранного разделения и концентрирования, указаны их достоинства и недостатки. Изложены основные принципы способа многоступенчатой фильтрации с тангенциальным потоком жидкости, его отличительные особенности, приборное оформление. Перечислены основные типы фильтрующих элементов. Описаны наиболее важные свойства существующих фильтров. Отмечены преимущества полимерных фильтров, полученных облучением заряженными частицами или электромагнитным излучением с последующим травлением химическими реагентами – так называемые трековые мембраны (ТМ). Изложена краткая история их создания, описаны способы модификации ТМ. На основании обзора имеющейся литературы определены основные направления и задачи исследования для разработки высокопроизводительного и селективного способа мембранного фракционирования макромолекул и частиц природных вод с использованием полученных модифицированных трековых мембран.

Мембраны и мембранные системы для анализа

Известно, что химические элементы в природных водах и других жидкостях находятся в различных физико-химических формах, разделение которых можно добиться за счет применения мембран с различным диаметром пор, позволяющих провести разделение веществ по размерам частиц, в виде которых они присутствуют в природных объектах.

Аналитической проблемой, с которой сталкиваются в методах не основанных на прямом физическом разделении, является сохранение реального равновесия анализируемого объекта. С этой точки зрения, непрерывная мембранная фильтрация является очень выигрышной технологией, применяемой, в том числе для мониторинга состояния природных водных объектов.

В основу наших исследований положен метод многоступенчатого фракционирования в режиме реального времени, разработанный в ГЕОХИ РАН Шкиневым В.М. и Спиваковым Б.Я. Для анализа полученных фракций применялась масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Суть метода заключается в разделении и концентрировании объема анализируемого образца по фракциям различного размера без изменения равновесного содержания компонентов с последующим детектированием на месте или в лаборатории. При этом объем каждой выделенной фракции не более 5-7 мл. Метод реализуется с использованием оригинальной многоступенчатой ячейки (рис. 1), позволяющей в отличие от аналогов проводить одновременно разделение и концентрирование компонентов в анализируемых объектах.



*Рис. 1. Схема многоступенчатой фильтрационной ячейки.
Ф – резервуар с фильтратом,
М – мембрана.*

Установка содержит ряд связанных между собой дисков, в которые помещаются мембраны диаметром 47 мм с порами, в диапазоне от 1 мкм (нижний фильтр) до 0.01 мкм (верхний фильтр). Общий внутренний объем установки и подводящих шлангов составляет 15 мл. Система включает резервуары для отбора проб и промывной жидкости.

Кроме этого, установка может использоваться для пробоподготовки анализируемых вод как на месте отбора проб в полевых условиях, так и в лаборатории непосредственно перед анализом.

Как было показано в литературном обзоре, в настоящее время производятся трековые мембраны с различными модификациями поровой структуры для всего

спектра процессов нано-, ультра- и микрофльтрации. Однако, эффективность использования трековых мембран в процессах мембранного разделения ограничено как свойствами структуры их пор, так и физико-химическими свойствами полимерной матрицы и свойствами поверхности их порового пространства. В связи с этим зачастую необходимо проводить предварительную подготовку мембран перед анализом, особенно вод при низких давлениях. Процесс подготовки гидрофобных мембран к работе обычно выглядит следующим образом. Фильтр помещается в фильтровальную ячейку фирмы "Миллипор", где через него под давлением пропускают водно-спиртовую смесь (в зависимости от материала и размера пор соотношение может меняться). В итоге получается мембрана, в которой все или большинство пор "открыты", не содержат воздушных пробок, что в свою очередь не создает препятствий течению жидкости. Но даже после такой подготовки стандартные трековые мембраны имеют тенденцию к уменьшению производительности в процессе фльтрации. Всё это в совокупности увеличивает время анализа.

Модификация ТМ

Плазмоинициированная прививка органических соединений – один из наиболее перспективных методов модификации ТМ. Для получения подобных мембран использовалась установка, находящаяся в Университете Монпелье II (Франция) (рис. 2).

Источником напряжения служил высокочастотный генератор (13,56 МГц). Установка позволяет проводить как плазменную обработку поверхности ионами аргона, кислорода, азота, или смесью этих газов, так и параллельную или последующую за плазменной обработкой прививку различных полимеров или мономеров. Для нанесения нелетучих соединений в лабораторную установку были внесены конструктивные изменения (рис. 2 Б, В).

Получение мембран с гидрофильной поверхностью.

Для получения высокопроизводительных гидрофильных мембран в качестве полимера модификатора был выбран N-изопропилакриламид (N-ИПААм), который представляет собой гидрофильный полимер и относится к разряду так называемых умных полимеров, конформация которых зависит от температуры, рН и других факторов. Это является перспективным для создания более производительных и селективных ТМ.

Изучены разные варианты нанесения модификатора на поверхность мембран. В качестве инициатора полимеризации использовали нанесение при помощи низкотемпературной плазмы.

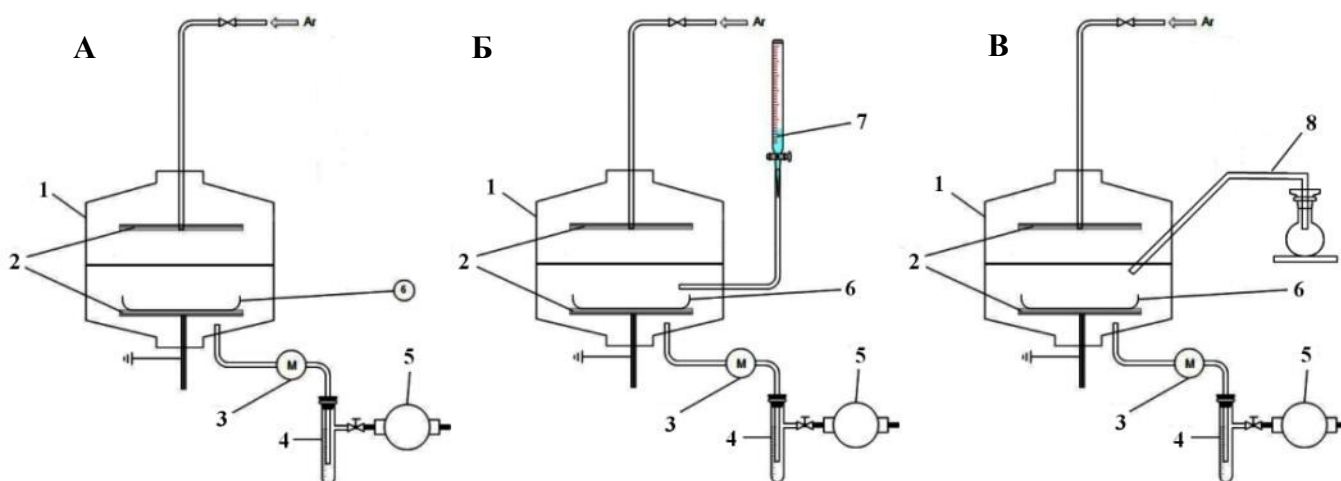


Рис. 2. Схемы плазменного реактора для нанесения: паров мономера (А), модификатора из раствора (Б), модификатора в кристаллическом состоянии (В).

1 – реактор, 2 – электроды, 3 – манометр, 4 – азотная ловушка, 5 – насос, 6 – чашка Петри, 7 – раствор N-ИПААм, 8 – кристаллический N-ИПААм.

При использовании водного раствора модификатора нанесение происходит только на поверхности мембраны, не затрагивая поровое пространство (по данным СЭМ). Данный факт можно объяснить тем, что даже после плазменной обработки гидрофильность ТМ недостаточна, для того чтобы раствор модификатора проник в поры.

В случае раствора с ацетоном модифицируется не только поверхность, но и поры. Это связано с тем, что поверхность мембраны представляет собой гидрофобный полимер, и модификатор в составе ацетонового раствора способен проникать вглубь фильтра.

В случае прямого плазменного нанесения, полимер модификатор, модифицирует помимо поверхности мембраны также и поровое пространство (рис. 3), это также связано с тем, что активация затрагивает не только поверхность, но и ближнюю к поверхности область пор. Следует отметить, что во всех случаях модификации подвергается только одна сторона мембраны.

Получение мембран с ассиметричными порами.

Для получения высокопроизводительных мембран на основе трековых, использовался метод "защитного слоя", при котором на одну сторону мембраны

наносится защитный слой полимера (рис. 2 А), инертного к раствору травления – 1Н,1Н,2Н-перфтор-1-октен (ПФО), а обратную сторону обрабатывали 1 М раствором гидроксида натрия (щелочное травление) для получения пор асимметричной формы. После удаления защитного слоя получалась селективная, высокопроизводительная мембрана.

Из выражения видно, что скорость потока через мембрану с асимметричными порами от селективного слоя выше, чем в случае цилиндрических пор.

$$\frac{Q_{con}}{Q_{cyl}} = \frac{3}{k}, \text{ где } k = \frac{r_1}{r_2} + \frac{(r_1)^2}{(r_2)^2} + \frac{(r_1)^3}{(r_2)^3},$$

где, r_1 , r_2 – радиус пор цилиндрической и "конической" формы; Q_{cyl} , Q_{con} – производительность цилиндрической и "конической" мембран.

В процессе тестовых испытаний выяснилось, что такие мембраны механически не прочны и требуют усиления прочностных характеристик, для этого использовалось термическое ламинирование (армирование) поверхности. Технология была опробована коллегами из Института кристаллографии, РАН для усиления прочностных характеристик полученных высокопористых, обладающих высокой производительностью, мембран. Их синтез включает следующие стадии: облучение пленок ионами Кг (флюенс от 10^8 до 2×10^9 см⁻², глубина проникновения ионов при вторичном облучении 16-20 мкм) с целью получения высокого числа пор на единицу поверхности ($n \sim 3.24.6 \times 10^{-8}$ см⁻²); сенсibiliзация, – "закрепление" нарушений, вызванных в полимерных пленках тяжелыми ионами, воздействием УФ-света (длина волны 290-320 нм); щелочное травление в растворе NaOH или KOH (с добавлением или без добавления спиртов и детергентов) на этом этапе формируются поры в полимерной матрице; последовательная отмывка пленки от щелочи растворами уксусной кислоты и дистиллированной воды; сушка пленки (удаление остатков воды).

Получение армированных ТМ.

Проблема удобства выполнения рутинной работы и дополнительного увеличения прочностных свойств, фильтрующих элементов на основе ТМ, может быть решена путем нанесения нетканого полимерного материала. В фильтрующих элементах ТМ выполняет – роль селективного мембранного слоя, а нетканый материал роль армирующего слоя, который и обеспечивает дополнительную

жесткость ТМ. В качестве армирующих подложек были использованы нетканые материалы из полипропилена (ПП) и полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с плотностью 20, 40 или 80 г/м² с нанесенной капельным способом клеевой массой. Соединение ТМ и армирующих подложек осуществляли методом термического ламинирования при температуре 90°C.

Прочностные показатели (напряжение на разрыв) мембран после армирования возросли в 2-4 раза. Установлено, что более целесообразно в качестве армирующего материала использовать нетканый ПЭТФ, так как в таком случае поверхность армированных мембран не претерпевает сжатия и коробления, связанного с термоусадкой материалов (Опытная партия мембран выпущена ИПАЗТ "Медипор лаборатория").

Исследование свойств мембран в зависимости от способа их модификации

В настоящей главе описаны изменения свойств поверхности полученных модифицированных мембран по сравнению с исходной ТМ.

Нанесение N-ИПААм. Ковалентная прививка N-ИПААм на поверхность мембраны подтверждена методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Сравнение со спектром исходной мембраны показало, что в спектре модифицированной мембраны появилась линия Ns с энергией связи 320 эВ, что говорит об образовании устойчивой связи углерод-азот.

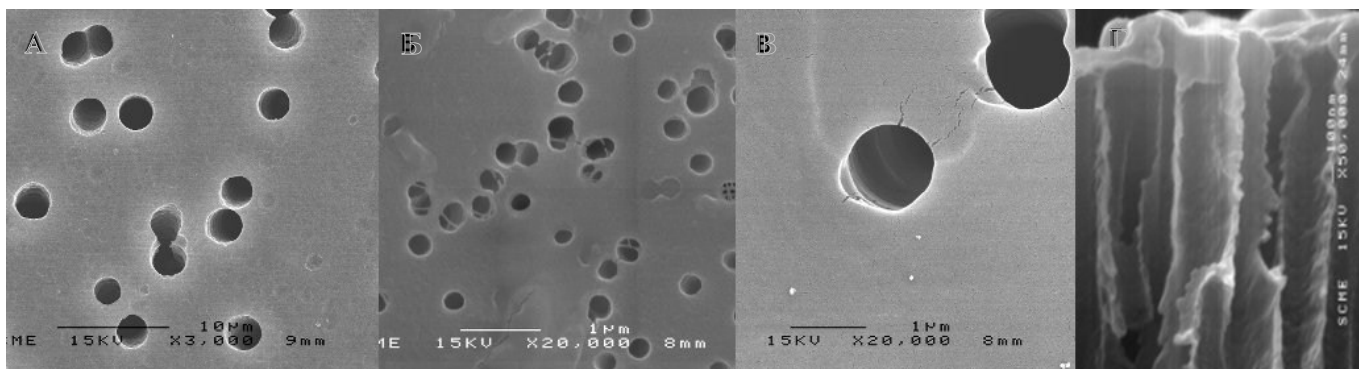


Рис. 3. Микрофотографии (А) исходной мембраны, (Б, В) модифицированной в плазме N-ИПААм мембраны, (Г) скола модифицированной мембраны

Подтверждением проникновения модификатора в поры так же является значительное увеличение производительности по воде с изменением температуры, чем ожидаемое при изменении гидрофильности поверхности мембраны и порового пространства, в сравнении с исходной (рис. 4). Следует также учитывать, что с

температурным изменением конформационного состояния модификатора изменяется заряд на поверхности и в поровом пространстве.

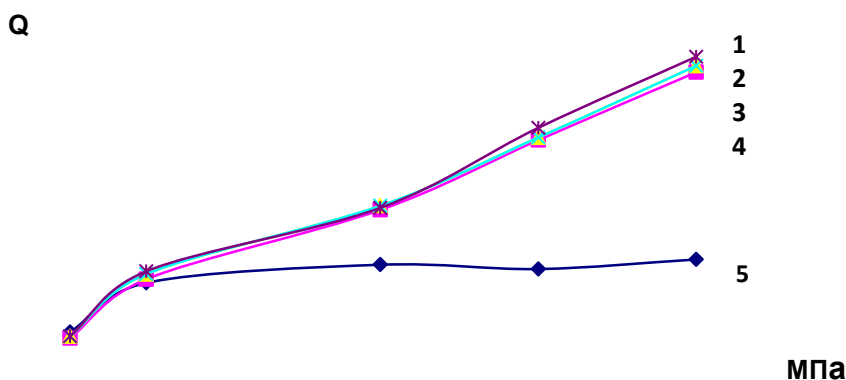


Рис. 4. Зависимость производительности ($Q \cdot 10^{-3}$, $\text{см}^3/\text{с}\cdot\text{см}^2$) от температуры (1- 298, 2 - 293, 3 - 288, 4 – 283 К) при различном давлении (p , МПа) для модифицированных (1,2,3,4) и исходной (5–278 К) мембран.

В рассматриваемом случае предполагалось, что количество пор в мембране на единице площади (пористость) не изменяется. Однако в действительности при высоких степенях прививки размер пор модифицированной мембраны уменьшается (это следует из данных электронной микроскопии), соответственно уменьшается и пористость, а производительность при этом изменяется незначительно.

Нанесение фторполимера. Для доказательства образования слоя защитного полимера применяли метод сканирующей электронной микроскопии (рис. 5).

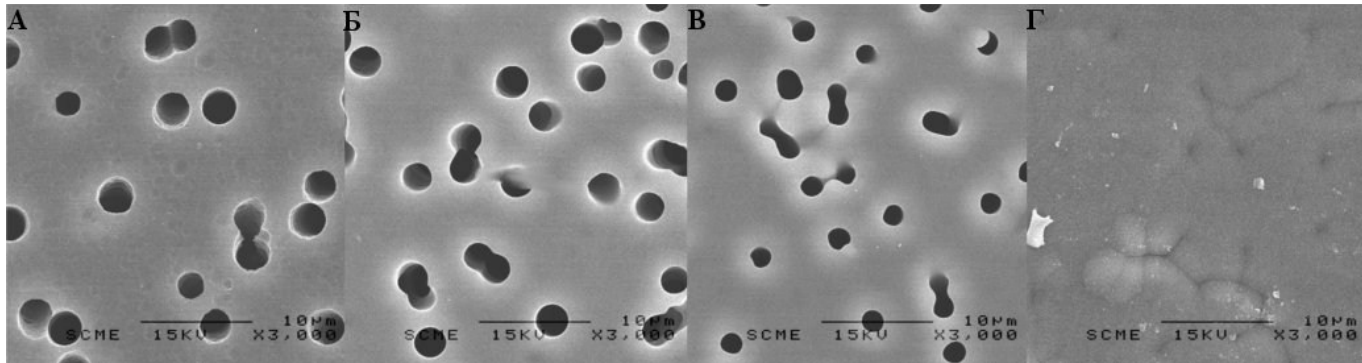


Рис. 5. Микрофотографии исходной и модифицированной ТМ. А – исходная мембрана; Б, В и Г – мембраны с нанесенным слоем защитного полимера после 5-, 10- и 20-минутной плазменной обработки, соответственно

На рис.5А представлена микрофотография поверхности исходной мембраны. После плазменной модификации в течение 5 мин (рис. 5Б) диаметр пор уменьшается с 3,2 мкм (исходная) до 2,5-3,0 мкм (модифицированная) из-за того, что фторполимер взаимодействует не только с поверхностью мембраны, но и с поверхностью пор. После 10 мин плазменной модификации (рис. 5В) мембрана практически полностью покрыта слоем полимера-модификатора, а через 20 мин – полностью (рис. 5Г).

Для геометрической модификации обратной стороны мембраны, последующего щелочного травления, использовали мембраны с 10-минутным нанесением защитного слоя фторполимера, как наиболее оптимальные.

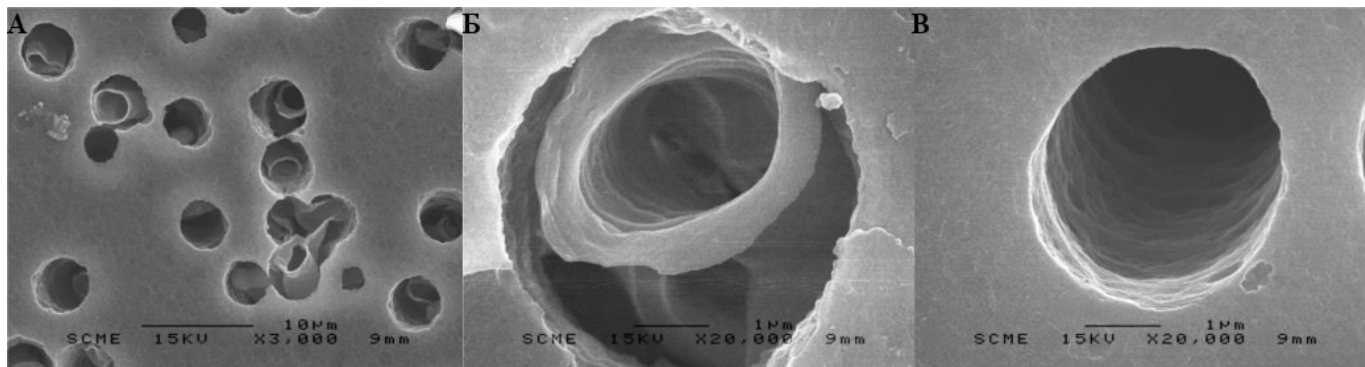


Рис. 6. Микрофотографии мембраны и отдельных пор после плазменного нанесения фторполимера и травления, обратная сторона А – общий вид; Б – отдельная пора и В – сторона селективного слоя мембраны после удаления защитного слоя.

На рис. 6В показана поверхность после модификации полимером в плазме. На рис. 6А и Б видны новообразования в порах, которые можно назвать микротрубками. При снятии защитного слоя микротрубки в основном удаляются, остаточные же трубки удаляются во время фильтрации. На рис. 6В показана селективная сторона мембраны. Диаметр поры, на рис. 6В, равен 3,15 мкм, что укладывается в среднее значение диаметра пор исходной мембраны ($3,20 \pm 0,15$ мкм). Таким образом, поры рабочей поверхности мембраны имеют такой же диаметр как и исходные. В то же время, на обратной селективной стороне размер пор после травления увеличился до 4,5 мкм (рис. 6А, Б). Исходя из этих данных, можно констатировать, что удалось создать мембрану с порами, которые имеют асимметричную форму.

Расчеты показывают, что увеличение диаметра пор одной из сторон модифицированной мембраны с 3,2 до 4,7 мкм обеспечивает прирост производительности в 2,2 раза. Экспериментально полученные результаты производительности асимметричных трековых мембран находятся в диапазоне 2,3-2,8 мл/с·см² (для исходных мембран – 1,0 мл/с·см²), что даже выше теоретически рассчитанных величин.

Для доказательства формирования фторполимера на поверхности использовали метод РФЭС. Были сняты спектры исходной и модифицированной поверхности.

Анализ структуры пика C 1s, проведенный при помощи программы XPS Peak Fitting Program (XPSPEAK), v. 4.1, показал наличие линий, соответствующих следующим группам: (1) –CF₃ (292); (2) –CF₂ (290); (3) C=O (286); (4) C–O–C (285); (5) C–O–C=O (284 эВ). Используя данную программу и литературные данные по ослаблению интенсивности O – 1s пика для модифицированной мембраны, можно оценить толщину защитного слоя фторполимера с помощью уравнения. Она оказалась равной 37 Å.

$$\frac{I_3}{I_1} = \exp - \frac{t}{(\lambda_i \sin \alpha)}, \quad \text{где} \quad \lambda_i = \frac{A_i}{E_{kin}^2} + B_i \sqrt{E_{kin}},$$

где I_3 и I_1 – интенсивности линий спектров модифицированной и исходной мембраны, соответственно; t – толщина слоя (Å), λ_i – длина свободного пробега электрона, α – угол нормали к поверхности, A_i и B_i – табличные коэффициенты.

Измерения контактного угла смачивания, исходной и модифицированной мембран показали, что значения возросли с 67,6 до 99,3° и с 25,8 до 89,4° для воды и дийодметана, соответственно. Следовательно, гидрофобность полученной мембраны в результате обработки выросла.

Исходя из данных РФЭС и анализа краевого угла смачивания, можно сделать вывод, что при нанесении фторсодержащего полимера в низкотемпературной плазме образуется защитный слой, ковалентно связанный с поверхностью исходной мембраны.

Селективность* полученных мембран. Для изучения селективности* мембран модифицированных в низкотемпературной плазме использовали порошки частиц стандартного размера, например BCR-166, а также сополимер стирола и дивинилбензола. Полученные данные показали, что селективность мембран с асимметричными порами практически не отличается от мембран с цилиндрическими порами и находится в пределах 95-97% для фильтров обоих типов. Таким образом, благодаря геометрической модификации нам удалось получить мембраны с большей производительностью без ухудшения их селективности.

Можно так-же сделать вывод, что для проведения фильтрации в активных органических средах, которые могут взаимодействовать с материалом ТМ, допустимо или желательно нанесение фторполимера в качестве защиты

* Селективность мембран – способность мембран избирательно пропускать через себя определенные компоненты пробы.

поверхности. В этом случае получается инертная гидрофобная мембрана с прогнозируемыми физико-химическими свойствами.

Армированные трековые мембраны (полученные методом термического ламинирования) были исследованы для уточнения их селективных, эксплуатационных и физико-химических свойств. Данные результатов исследований сведены в табл. 1.

Таблица 1.

Основные эксплуатационные параметры композитных фильтров

№	Диаметр пор, мкм	Параметры		
		Производительность мл/мин×см ² ×атм	Селективность по латексам, %	Прочность на разрыв, МПа
1	8	9000-10000	96	145
2	5	2800-3000	96	150
3	3	1200-1300	97	140
4	1	60-70	98	150
5	0.4	25-30	98	140
6	0.2	8-12	100	160
7	0.1	3-5	100	160
8	0.05	0.8-1.4	97	160

Как видно гидродинамические испытания композитных фильтрующих элементов с различными диаметрами пор показали, что после армирования трековые мембраны практически не изменили эксплуатационных параметров.

Проведены сравнительные испытания модифицированных мембран (табл. 2) для определения производительности, селективности и адсорбционных потерь модельных органических веществ (МОВ).

Таблица 2.

Результаты сравнительных испытаний мембран

Мембрана	Д пор, мкм	Производительность по воде, Q (мл/с×см ²)	Адсорбционные потери по родамину, А%	Селективность по латексам, А%
Исходная	0,2	0,2	49,5	98
ТМ + N-ИПААм	0,2	0,7	57,5	94
ТМ с коническими порами	0,2	0,5	48,2	99
Армированная ТМ	0,2	0,3	38,2	100

Для этого нами использовалась одноканальная установка, представляющая собой пару дисков, между которыми помещали исследуемые мембраны, что сделано в целях ускорения работ и возможности быстрой замены исследуемого материала.

Как видно из табл. 2, мембрана с нанесенным слоем смарт-полимера (N-ИПААм) стала в несколько раз более производительной, однако, возросли адсорбционные потери, а так же снизилась селективность.

По результатам предварительных испытаний армированная трековая мембрана наиболее полно отвечает требованиям по высокой селективности, производительности и низкой адсорбционной способности.

Использование армированных мембран при анализе вод

В качестве объекта исследования, для изучения практического применения полученных модифицированных мембран выбраны реальные образцы вод, реки Волга, Иваньковского водохранилища и вода, отобранная в левобережной и в правобережной, части города, ул. Тверская и ул. Мичурина, г. Дубна. Получены данные по содержанию элементов (табл.3).

Таблица 3.

Общее содержание (мкг/л) некоторых элементов в пробах

Элемент	Иваньковское водохранилище	Водозабор г. Дубна	Ул. Мичурина	Ул. Тверская
	Концентрация, мкг/л			
Na	7.3×10^3	4.8×10^3	6.9×10^3	9.6×10^3
Mg	14.4×10^3	4.8×10^3	14×10^3	9.7×10^3
K	2.3×10^3	1.9×10^3	2×10^3	2×10^3
Ca	56.2×10^3	41×10^3	6.5×10^3	44.6×10^3
Al	1.2×10^2	26	1.2×10^2	1.7×10^2
Fe	3.5×10^2	3.1×10^2	4×10^2	1.1×10^2
Mn	1.4×10^2	51	1.2×10^2	1.5×10^2
Sr	4.3×10^2	1.1×10^2	4.7×10^2	1.2×10^2
Zn	18	8	24	18
Pb	1	1	2	1
Cu	19	3	1	6
Ni	1	1	2	2
As	0.2	0.6	0.3	0.2
Mo	0.37	0.38	0.42	0.3
Cd	0.42	0.02	0.09	0.03
Sn	0.05	-	0.11	-
Sb	0.07	0.12	0.21	0.09
La	0.007	0.07	0.02	0.01
Ce	0.009	0.12	0.02	0.01
U	0.1	0.6	0.11	0.78

Элементный состав комплексов металлов с макромолекулами определяли согласно их распределению между фракциями различного размера, полученному после фильтрации вод через набор армированных мембран с размером пор 8,0; 1,0; 0,4; 0,1 и 0,05 мкм. Предполагалось, что микрочастицы содержатся во фракциях >8 мкм, 8 – 1 мкм, 1- 0,4 мкм, а более мелкие компоненты – во фракциях 0,4 – 0,1 мкм, 0,1 – 0,05 мкм, фракция <0,05 должна содержать малоразмерные соединения.

Содержание и формы микрокомпонентов в речной воде. Использование разработанного метода пробоподготовки с одновременным фракционированием позволяет доказать (рис. 7), что в водохранилище в основном преобладают микрокомпоненты. Если рассматривать фракционный состав р. Волга от водохранилища до водозабора г. Дубна, то следует отметить изменение состава в сторону увеличения размерных фракций. Например Cd, Mn, Tl в основном распределены по фракциям от 0,4 мкм и выше. Кроме того наблюдается снижение концентраций высокомолекулярных форм Fe, As, Al, Cu.

Сделано предположение, что изменение фракционного состава связано с тем, что во время водосброса с плотины происходит их седиментация в результате сорбции на взвешенных частицах неорганического и органического материала. Также возможно, что часть элементов оседает на дно вместе с взвешенным веществом при сбросе. Таким образом, осаждение металлов в районе водозабора благоприятно сказывается на качестве воды, поступающей на фильтровальную станцию, так как часть растворенных форм металлов, представляющих опасность, переходя в осажденную форму, не попадает в питьевую воду и удаляется на станции водоподготовки.

Содержание и формы микрокомпонентов в питьевой воде. Анализ питьевой воды г. Дубна проводили путем отбора проб воды в левобережной и в правобережной, части города, ул. Тверская и ул. Мичурина, соответственно, с последующим разделением и определением содержания металлов во фракциях различного размера (рис. 8).

Анализируя полученные данные по водопроводной воде, можно отметить увеличение не только общего количества металлов, но и их различных форм. Это может происходить не столько за счет изменения распределения форм металлов в исходных пробах речного происхождения, сколько за счет их обогащения при прохождении воды по проводящим сетям.

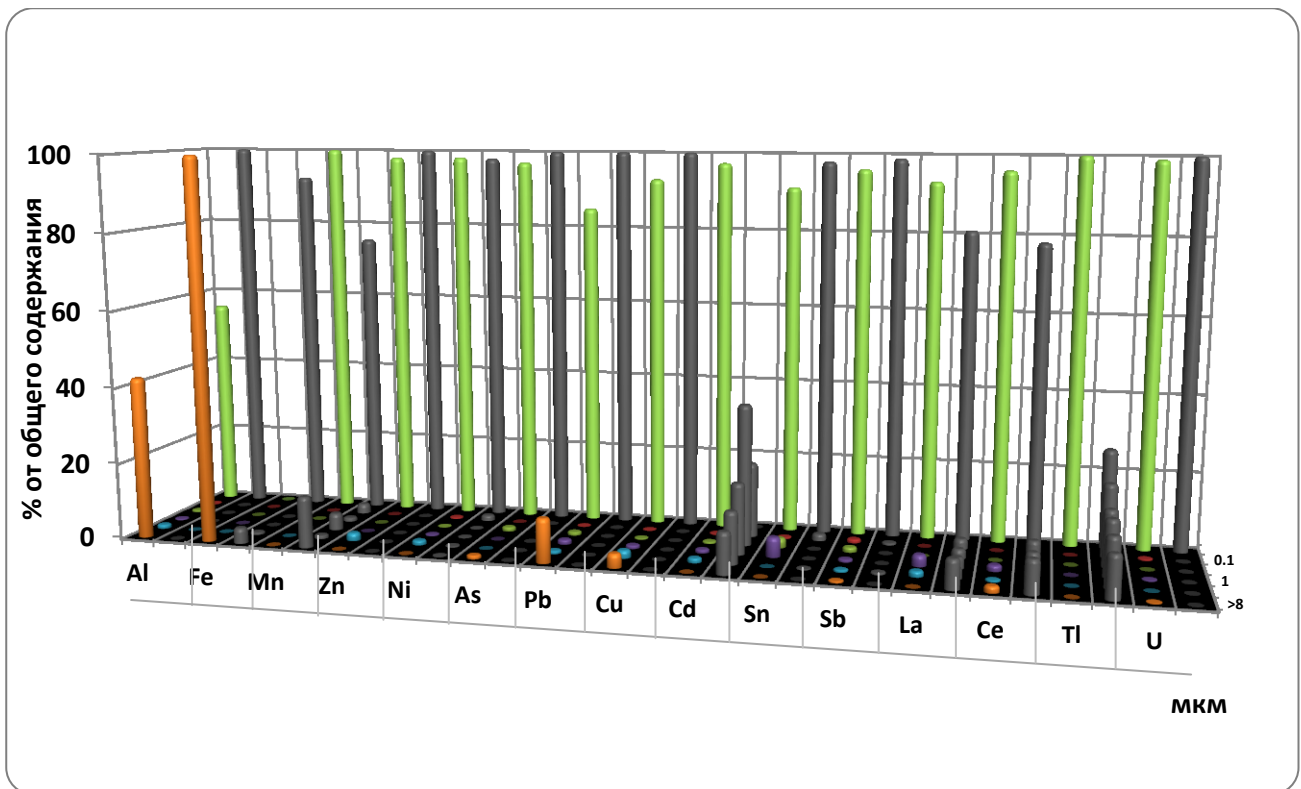


Рис. 7. Отношение содержания элемента во фракциях к общему содержанию элемента в пробе, Иваньковское водохранилище и водозабор г. Дубна (выделено серым цветом).

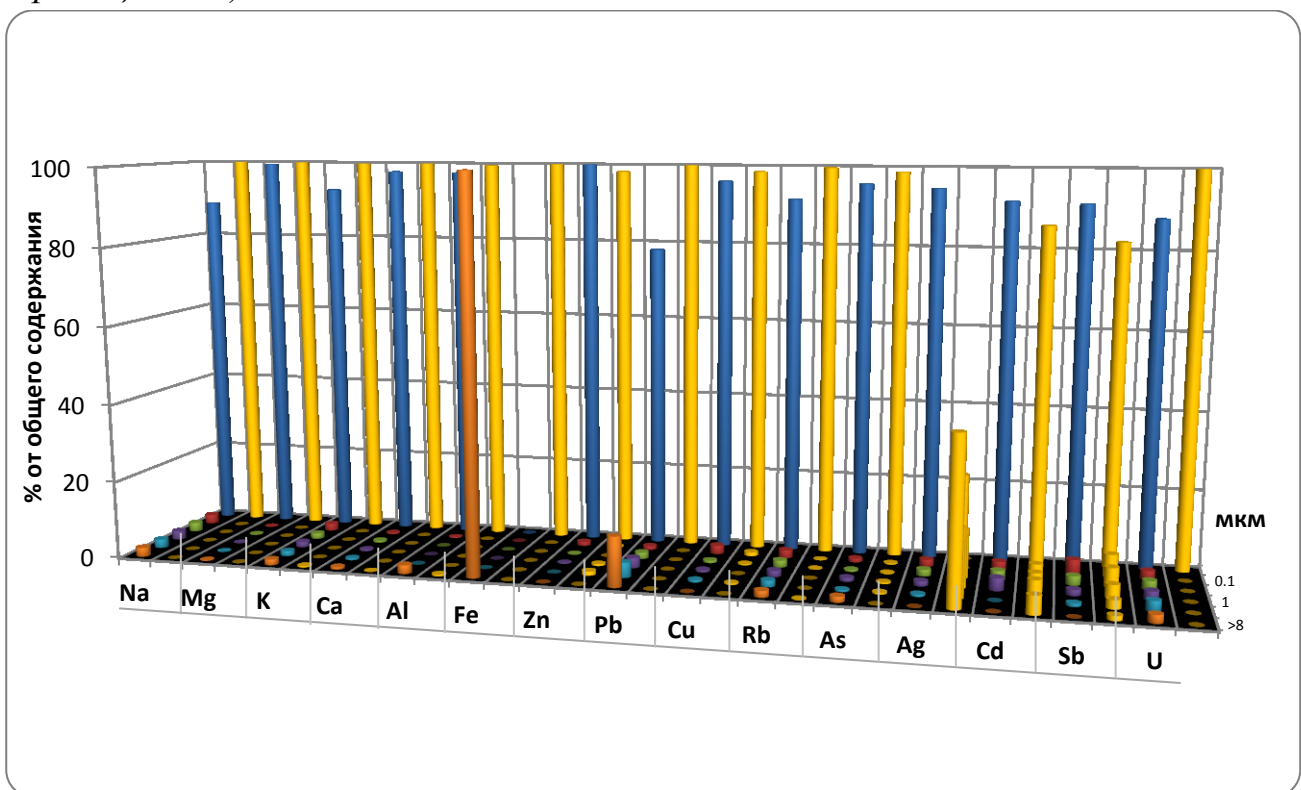


Рис. 8. Отношение содержания элемента во фракциях к общему содержанию элемента в пробе, питьевая вода ул. Тверская и ул. Мичурина (выделено оранжевым цветом).

Содержание и формы микрокомпонентов в воде рек Обь и Иртыш

Объектом исследования являлась речная вода, отбиравшаяся на территории Ханты-Мансийского АО в средней части и начале нижней части рек Обь и Иртыш.

Проводился анализ пяти проб воды, отобранных в различных местах рек: №1 – левый, №2 – правый берег реки Иртыш, №3 – Обь после слияния с Иртышом, №4 – левый и №5 – правый берег реки Обь. Определялся фракционный состав образцов в диапазоне (мкм): 8 – 1; 1 – 0,4; 0,4 – 0,1; 0,1 – 0,05.

Таблица 4

Общее содержание некоторых элементов пробах вод рек Обь, Иртыш (мкг/л)

Элемент	Иртыш №1	Иртыш №2	Обь №3	Обь №4	Обь №5
	Концентрация, мкг/л				
Na	12.9×10^3	1.3×10^3	7.6×10^3	7.5×10^3	6.5×10^3
Mg	8×10^3	8.1×10^3	5.9×10^3	6.2×10^3	5.3×10^3
K	1.3×10^3	1.3×10^3	9.8×10^2	1.1×10^3	9.2×10^2
Ca	2.7×10^3	27.6×10^3	25.9×10^3	26.9×10^3	25.1×10^3
Fe	1.3×10^3	5.8×10^2	5.3×10^2	8.8×10^2	5.6×10^2
Mn	1.2×10^2	27.7	42.5	86.1	60.7
Zn	11.7	3.0	45.2	29.3	2.6
Pb	0.9	0.35	0.67	1.0	0.27
Cd	0.02	0.04	0.03	0.32	0.02
Co	0.6	0.15	0.23	0.47	0.34
As	2.3	1.5	1.3	1.7	1.3
Hg	0.33	< ПО	0.75	0.73	< ПО
Zr	0.52	0.21	0.16	0.39	0.18
Y	0.65	0.24	0.21	0.36	0.24
La	0.77	0.21	0.19	0.35	0.22
Ce	1.8	0.39	0.38	0.84	0.51
Pr	0.2	0.05	0.05	0.09	0.06
Nd	0.78	0.25	0.19	0.37	0.24
Sm	0.18	0.05	0.05	0.09	0.06
Gd	0.18	0.05	0.05	0.09	0.06
Tl	0.005	0.003	0.001	0.002	0.001
U	0.98	0.85	0.58	0.62	0.5

В качестве фильтров использовались наборы ламинированных мембран. Особое внимание было уделено исследованиям по определению редких и рассеянных элементов.

Результаты фракционирования представлены в виде рисунков, где по оси ординат дается процентное содержание элемента во фракции по отношению к общему содержанию элемента в пробе.

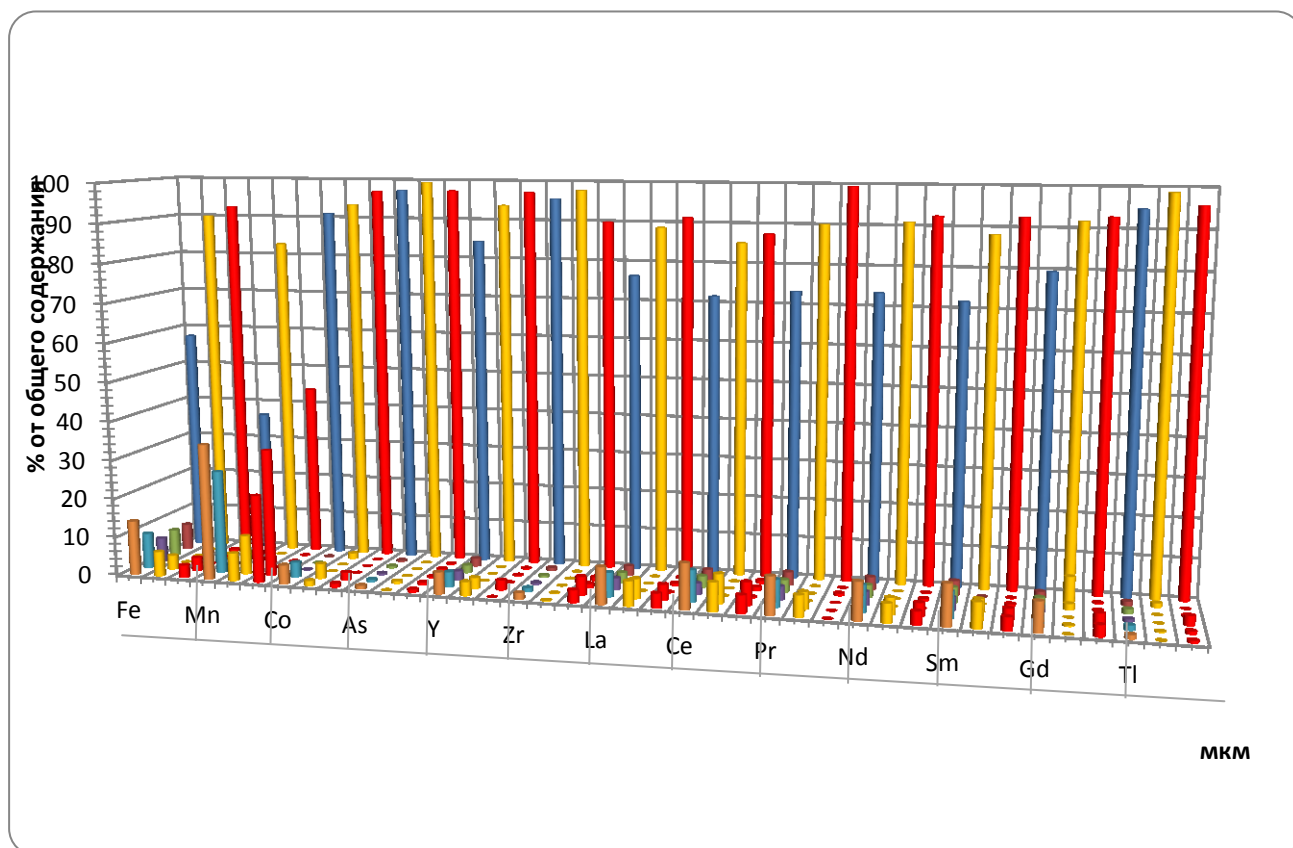


Рис. 9. Отношение содержания элемента во фракциях к общему содержанию элемента в пробе. Иртыш №1, Обь №3 (выделено желтым цветом) и Обь №5 (выделено красным цветом).

Из полученных данных следует, что распределение элементов между частицами различного размера имеет сложный характер, особенно для железа и марганца (рис. 9.). Предположительно эта неоднородность в распределении по фракциям связана, на наш взгляд, не с наличием техногенных источников, влияющих на их появление, а с геологическими особенностями региона.

Значительная часть элементов регистрируется во фракциях размером менее 0.45 мкм и мигрирует по рекам вместе с водными потоками.

Кроме этого было проведено совместное фракционирование с использованием армированных ТМ и полисульфоновых мембран фирмы Millipore.

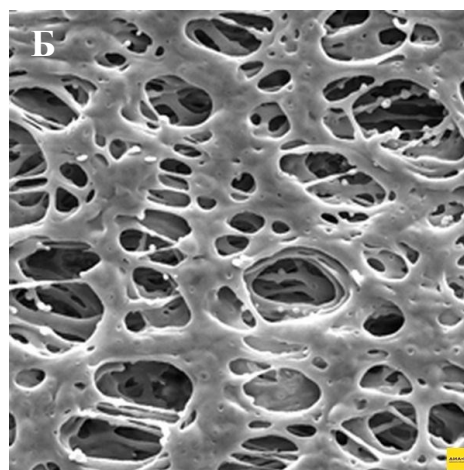
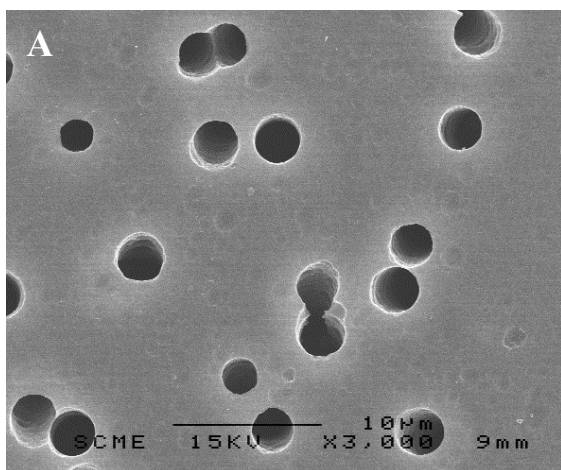


Рис.10. Микрофотографии трековой (А) и полисульфоновой (Б) мембран.

В качестве образца была использована проба №2, отобранная с правого берега реки Иртыш. Метод выполнения анализов был аналогичным для каждой из мембран. По окончании экспериментов было получено разделение элементов по фракциям различного размера, от 0,05 до 8 мкм (рис. 11).

Таблица 5.

Общее содержание некоторых элементов в пробах.

Элемент	Иртыш №2 (Millipore)	Иртыш №2 (ТМ)
	Концентрация, мкг/л	
Na	13.4×10^3	1.5×10^3
Mg	8.1×10^3	9.2×10^3
Fe	5.8×10^2	5.7×10^2
K	1.3×10^3	1.4×10^3
Ca	2.8×10^3	31.7×10^3
Mn	28	13
Zn	3	11
Pb	0.36	0.31
U	0.85	0.83
Co	0.15	0.08
As	2	2
Y	0.24	0.16
Zr	0.21	0.22
La	0.21	0.13
Ce	0.39	0.22
Nd	0.25	0.16
Sm	0.05	0.03
Li	5	5
Br	40	42
Rb	0.71	0.67
Sr	1.6×10^2	1.7×10^2
Sb	0.22	0.28

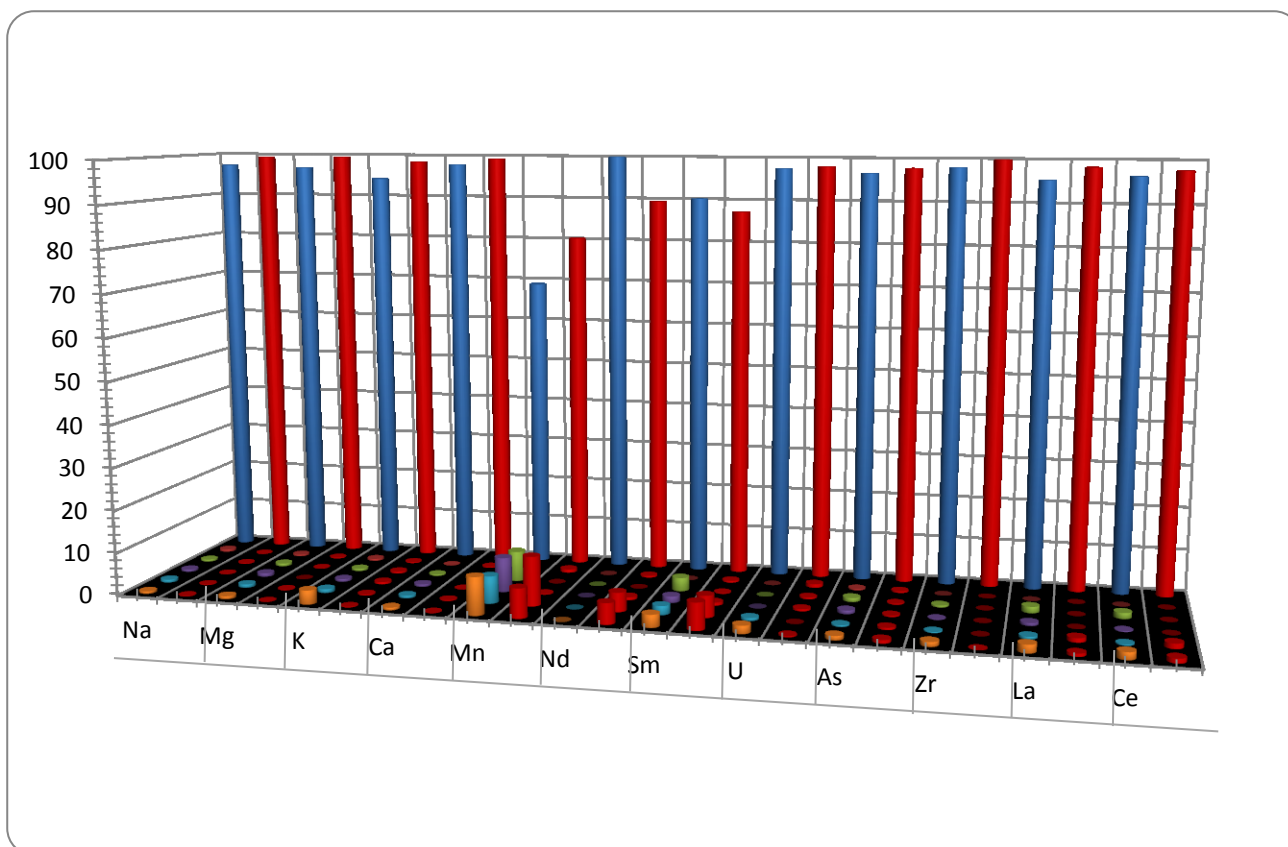


Рис. 11. Содержание элемента во фракции по отношению к общему содержанию элемента в пробе. Millipore, ТМ (выделено красным цветом).

Приведенные данные по сравнению двух типов мембран (армированные ТМ и мембраны Millipore), показывают возможность использования модифицированных мембран в процессах пробоподготовки и концентрирования. При этом армированная ТМ имеющая регулярную структуру пор и обладающая высокой селективностью, а также малыми адсорбционными потерями позволит описывать размерное распределение при фракционирования микрокомпонентов вод.

Выводы

1. Предложены способы получения новых типов трековых мембран с улучшенными свойствами путем химического, механического и «геометрического» модифицирования с целью их последующего использования для определения содержания и форм микрокомпонентов при анализе природных вод.
2. Получены новые мембраны с измененными свойствами поверхности на основе полиэтилентерефталата с использованием низкотемпературной плазмы: мембраны с ассиметричными порами, а так же с ковалентно связанным слоем

термо-чувствительного полимера, нанесенного из раствора и твердого вещества.

3. Установлено, что предложенные способы модификации, позволяют получить более производительные по сравнению с исходными мембраны. Производительность геометрически модифицированных мембран увеличилась в 2-2.5 раза, а химически модифицированных до 4 раз.
4. Для увеличения прочностных характеристик полученных мембран, применен способ их армирования с подложками из нетканых материалов: полипропилена и полиэтилентерефталата. Выявлено, что армированные мембраны характеризуются увеличенной в 2-2.5 раза механической прочностью, достигающей 88-100 МПа.
5. Разработан метод мембранного фракционирования компонентов природных вод с использованием трековых мембран с улучшенными свойствами, который не требует предварительной гидрофилизации мембран и обеспечивает сокращение времени подготовки оборудования с нескольких часов до 15 мин.
6. Разработанный метод фракционирования макромолекул и частиц с использованием армированных трековых мембран, впервые применен при анализе вод рек Волги, Иртыша и Оби, а также питьевой воды г. Дубна для изучения распределения металлов между частицами различного размера.

Список публикаций

Статьи

1. **Trofimov D.A., Shkinev V.M., Spivakov B.Ya.**, Modification of the surface and pores of poly(ethylene terephthalate) track membranes using N-isopropylacrylamide for improvement of membrane performances // *Mendeleev Communication*, (2017, 27, 1-3).
2. **Роговая И.В., Моржухина С.В., Шкинев В.М., Данилова Т.В., Трофимов Д.А., Ходаковский И.Л.**, Эколого-геохимические исследования форм нахождения тяжелых металлов в системе "верхний бьеф-нижний бьеф" Иваньковского водохранилища (г. Дубна). // *Труды кафедры химии, новых технологий и материалов университета Дубна*, 2014. В. 1, С. 147.
3. **Trofimov D.A., Shkinev V.M., Spivakov B.Ya., Schué F.**, Improvement of pore geometry and performances of poly(ethylene terephthalate) track membranes by a protective layer method using plasma-induced graft polymerization of 1H, 1H, 2H-

perfluoro-1-octene monomer. // Journal of Membrane Science, 2009. V. 326. I. 2. P. 265.

4. **Трофимов Д.А., Данилова Т.В., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Мchedlishvili Б.В.,** Плазменная модификация трековых мембран N-изопропилакриламидом. // Критические технологии. Мембраны. 2009. №3(43). С. 9.
5. **Шкинев В.М., Трофимов Д.А., Данилова Т.В., Роговая И. В., Моржухина С.В., Карандашев В.К., Спиваков Б.Я.** Армированные трековые мембраны в методах оценки качества природной и питьевой воды. // Журнал Аналитической Химии. 2008. Т.63. №4. С. 363.
6. **Митрофанова Н.В., Сергеев А.В., Хохлова Т.Д., Нечаев А.Н., Березкин В.В., Трофимов Д.А., Мchedlishvili Б.В.** Модифицированные трековые мембраны. II. Модификация трековых мембран водорастворимыми полимерами. // Сборник "Трековые мембраны: синтез, структура, свойства и применения" М. ИК РАН. 2004. С. 8.
7. **Нечаев А.Н., Апель П.Ю., Черкасов А.Н., Полоцкий А.Н., Первов Н.В., Трофимов Д.А., Сергеев А.В., Мchedlishvili Б.В.** Высокопроизводительные трековые ультрафильтрационные мембраны. // Критические технологии. Мембраны. 2003. № 4(20). С. 18.

Тезисы

1. **Шкинев В.М., Джераян Т.Г., Спиваков Б.Я., Нечаев А.Н., Трофимов Д.А.** Модифицированные мембранные материалы в аналитической химии. Всероссийская научная конференция. "Мембраны – 2001". 2-5 октября 2001. Москва. Тезисы докладов. С.82.
2. **Нечаев А.Н., Березкин В.В., Виленский А.И., Жданов Г.С., Карпухина Л.Г., Кудояров М.Ф., Митрофанова Н.В., Пронин В.А., Циганова Т.В., Трофимов Д.А., Мchedlishvili Б.В.,** Асимметричные трековые мембраны. Всероссийская научная конференция «Мембраны 2001». 2-5 октября 2001. Москва. Тезисы докладов. С. 76
3. **Березкин В.В., Нечаев А.Н., Трофимов Д.А., Хохлова Т.Д.,** Электроповерхностные и адсорбционные свойства трековых мембран из полиэтилентерефталата. Всероссийская научная конференция. "Мембраны – 2001". 2-5 октября 2001. Москва. Тезисы докладов. С.59.
4. **Нечаев А.Н., Хатайбе Е.В., Трофимов Д.А., Хохлова Т.Д.,** Сравнительный анализ адсорбционных потерь биологически активных веществ на микрофильтрационных мембранах. Всероссийская научная конференция. "Мембраны – 2001". 2-5 октября 2001. Москва. Тезисы докладов. С. 60.
5. **Шкинев В.М., Гомолицкий В.Н., Трофимов Д.А., Данилова Т.В., Спиваков Б.Я.** Оборудование для мембранного разделения и концентрирования в

- аналитической химии 1 Всероссийская конференция "Аналитические приборы". Санкт-Петербург. 18–21 июня. 2002. Тезисы докладов. СПб: Изд-во НИИХ СПбГУ. 2002. С. 28.
6. *Shkinev V.M., Trofimov D.A., Vanifatova N.G., Fedotov P.S., Spivakov B.Ya., Nechaev A.N., Mas A.* Complex methods for on-line fractionation in speciation analysis of metals in waters and soils. 2nd Black sea basin conference on analytical chemistry. Sile-Istanbul. Turkey. Sept. 14-17, 2003. Book of abstracts. P. 22.
 7. *Данилова Т.В., Степанец О.В., Трофимов Д.А., Шкинев В.М.* Непрерывное многостадийное мембранное фракционирование – инструмент для изучения распределения металлов между микрочастицами в речных и морских водах России. V Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика – 2003» с международным участием. Санкт-Петербург. 6-10 октября 2003 г. Тезисы докладов. С.192.
 8. *Джераян Т.Г., Трофимов Д.А., Шкинев В.М.* Комплексные мембранные и экстракционные методы разделения на основе водорастворимых полимеров. V Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика – 2003» с международным участием. Санкт-Петербург. 6-10 октября 2003 г. Тезисы докладов. С. 197.
 9. *Трофимов Д.А., Шкинев В.М., Данилова Т.В.* Армированные трековые мембраны для анализа природных вод Подмосковья. VI Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды. Экоаналитика – 2006, сентябрь 26-30, Тезисы докладов. Самара. 2006. С. 273.
 10. *Trofimov D.A., Shkinev V.M., Mas A., Schué F.* Geometrical and and chemical modification of track membranes for size fractionation and analysis of natural water components. ICAS – 2006. June 25-30, 2006. Moscow, Russia. P. 352.
 11. *Danilova T.V., Trofimov D.A., Shkineva E.V., Karandashev V.K., Rogovaya I.V., Osmachko M.P. et al.* Laminated track membranes for estimation of water quality of Volga river and drinking-water of Dubna city. ICAS – 2006. June 25-30. 2006. Moscow, Russia. Book of Abstracts. V. 1. P. 351.
 12. *Трофимов Д.А., Шкинев В.М.* Трековые мембраны в анализе вод. Второй съезд аналитиков России. сентябрь 23 – 27, Тезисы докладов. Москва. 2013. С. 52.
 13. *Трофимов Д.А., Шкинев В.М.* Плазменная модификация поверхности трековых мембран. Всероссийская научная конференция. Мембраны – 2013, октябрь 1 – 4, Тезисы докладов. Владимир. 2013. С. 14.
 14. *Трофимов Д.А., Дженлода Р.Х.* Трековые мембраны как основа для получения наноструктур методом низкотемпературной плазмы. Всероссийская конференция с международным участием «Химическая технология функциональных наноматериалов». ноябрь 26-27, Москва. 2015. С. 206.